

REACTION D'AMINOMERCURATION IX : APPLICATION DE L'HÉTÉROCYCLISATION
D'AMINES ÉTHYLIENNIQUES A DES SUBSTRATS PARTICULIERS

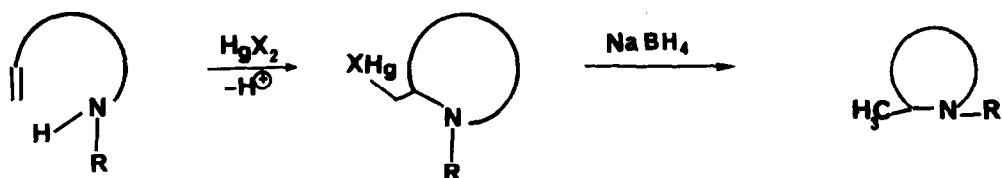
par J. PERIE, J.P. LAVAL, J. ROUSSEL* et A. LATTES**

Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels E.R.A. n° 264

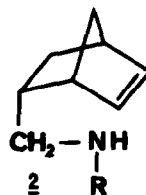
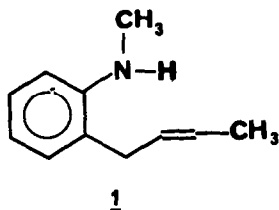
Université Paul Sabatier 31 - TOULOUSE

(Received in France 12 October 1971; received in UK for publication 14 October 1971)

Dans un précédent travail (1), nous avons donné le principe d'une méthode d'hétérocyclisation par aminomercuration intramoléculaire : l'action d'un sel mercurique sur une amine éthylénique à chaîne carbonée suffisamment longue conduit à un hétérocycle azoté par l'intermédiaire d'un mercurique cyclique :



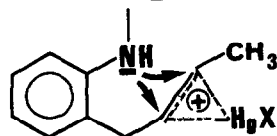
L'étude des différents facteurs de cette réaction a récemment été publiée (2). Nous décrivons dans cet article les résultats obtenus à partir de substrats plus complexes :

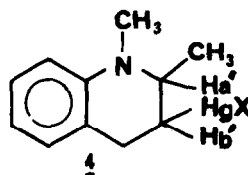
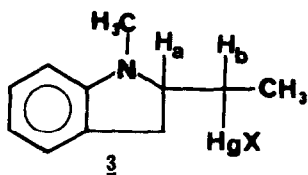


a) Hétérocyclisation de 1

Alors qu'une amine éthylénique N arylée étudiée précédemment (1), ne donne pas de cyclisation (probablement en raison de la trop faible nucléophilie de l'azote) cet effet est compensé par la conformation qu'impose le noyau aromatique dans le cas de **1**. Ce produit obtenu par une méthode déjà décrite (3), conduit par l'intermédiaire des deux mercuriques à 5 et 6 chaînons **3** et **4** (cas unique dans les séries étudiées) aux deux hétérocycles indoline et tétrahydroquinoléine (Rdt. global = 70 %) ; la présence de ces deux isomères est par ailleurs confirmée par les deux couplages observés.: $^3J(\text{Hg}-\text{CH}_3) = 272 \text{ Hz}$ pour **3** et $^4J(\text{Hg}-\text{CH}_3) = 19 \text{ Hz}$ pour **4**.

Ces deux mercuriques **3** et **4** résultent de l'attaque sur l'un ou l'autre atome de carbone du mercurinium intermédiaire par l'azote.





Leurs proportions dosées par l'intégration des signaux méthyle en RMN, dépendent de l'anion du sel mercurique et du solvant ; les résultats obtenus apparaissent dans le tableau suivant :

Sel mercurique	Solvant	% cycle à 5	% cycle à 6	Rdt.global de la cyclisation
Hg(OAc) ₂	pyridine	71	29	71
	H ₂ O	32	68	58
HgCl ₂	acétone	14	86	60
	H ₂ O	55	45	67

Hétérocyclisation de 1

Effet du sel mercurique et du solvant.

Ces résultats montrent l'intérêt que l'on peut tirer du point de vue synthétique des conditions employées : l'un ou l'autre hétérocycle pouvant être obtenu préférentiellement. Nous avons d'autre part constaté que le rapport cycle à 5/cycle à 6 variait peu entre le stade mercurique et les produits de réduction -étape (II)- malgré l'isomérisation précédemment observée (4).

b) Hétérocyclisation de 2

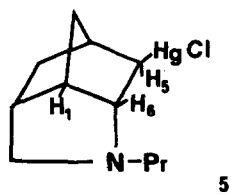
Le composé 2 est préparé à partir de l'ester (5) réduit en alcool par LiAlH₄ (Rdt=75%)



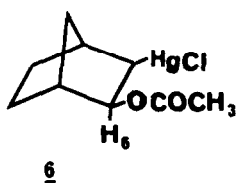
puis transformé en dérivé bromé par action de PBr₃ dans la pyridine suivant (6) ; Rdt.= 46 %. L'amine 2 est ensuite obtenue par action de la propylamine sur le dérivé bromé (7) ; Rdt=70 %.

La mesure de la constante de couplage entre l'atome de mercure et le proton H₆ dans le

mercurique intermédiaire 5 permet de déterminer les positions relatives de l'azote et du mercure.

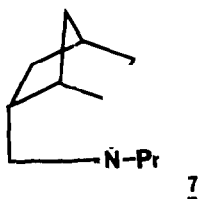


En effet, la comparaison de cette constante $-J(\text{Hg}-\text{H}_6) = 264 \text{ Hz}$ à celle de l'oxymercure équivalent 6 $-J(\text{Hg}-\text{H}_6) = 88 \text{ Hz}$ dans lequel ces deux atomes sont en trans, montre que Hg et H_6 sont cis dans 5 et donc que la cyclisation se fait dans ce cas suivant un processus trans.



L'isomère 5 est par ailleurs unique : ceci est établi par l'étude du signal H_6 (doublet $J = 4,5 \text{ Hz}$ à 4 ppm, dû au couplage avec H_1 , son couplage avec H_5 étant à peu près nul (8) ; réduit d'autre part en singulet (ainsi que son satellite) par irradiation de H_1 .

La réduction par NaBH_4 en milieu basique de 5, conduit à l'amine correspondante 7 :



purifiée par chromatographie en phase gazeuse préparative (colonne UCON POLAR, 30 pieds, température 120° , débit de gaz vecteur 120 ml/minute) et identifiée par son spectre de RMN et analyse ; $n_D^{25} = 1,4890$.

L'étude des deux substrats particuliers 1 et 2 complète donc celle de l'hétérocyclisation par aminomercuration intramoléculaire :

- en montrant pour la première fois la possibilité d'obtention des deux hétérocycles organomercuriques par amination de l'un ou l'autre des deux carbones de la double liaison (amine 1) ;

- en confirmant à partir de l'amine 2, la stéréospécificité de l'aminomercuration intramoléculaire qui est un processus de trans addition.

REFERENCES

(*) Laboratoire de chimie physique II, Université Paul Sabatier, TOULOUSE.

(**) A qui doivent être demandés les tirés à part.

(1) J.J. PERIE, J.P. LAVAL, A. LATTES, C.R. Acad. Sci., 1971, 272, 1141.

(2) J.J. PERIE, J.P. LAVAL, J. ROUSSEL, A. LATTES, Tetrahedron (sous presse).

(3) M. RIVIERE, Thèse Toulouse 1970.

(4) J.J. PERIE, A. LATTES, Bull.Soc.chim., 1971, 1378.

(5) F. JENSEN, H. GRESHAM, J.amer.chem.Soc., 1954, 74, 609.

(6) F. LAFORCE, J.amer.chem.Soc., 1948, 70, 3707.

(7) J.M. SURZUR, P. TORDO, L. STELLA, Bull.Soc.chim., 1970, 111.

(8) F. JENSEN, J. MILLER, Tetrahedron Letters, 1966, 40, 4861.