

OBTENTION D'AMINES PRIMAIRES  
PAR ACTION D'ORGANO-MAGNÉSIENS SUR L'ACETOXIME

Gérard ALVERNHE et André LAURENT

Département de chimie organique  
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I  
43, Bd du 11 Novembre 1918 69-VILLEURBANNE (France)

(Received in France 1 February 1972; received in UK for publication 7 February 1972)

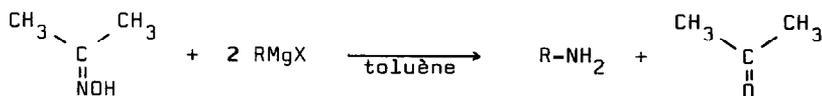
Il est connu (1) que l'action des organo-magnésiens sur les oximes conduit à la formation d'aziridines lorsque la réaction est effectuée en solution dans le toluène :



Dans le cadre de notre étude de cette réaction, nous avons été amenés à préciser les produits formés par action des organo-magnésiens sur l'oxime de l'acétone. En effet, les résultats de la littérature sont peu concordants : par action du bromure de butyl-magnésium, COMPTON (2) obtient un composé dont l'analyse est en accord avec la formule de la butyl-2 méthyl-2 aziridine attendue. Par contre, BROIS (3) signale qu'il n'a pu synthétiser d'aziridines à partir de l'acétoxime.

RESULTATS

L'action d'un organo-magnésien RMgX (solvant toluène) sur l'acétoxime conduit toujours à la formation de l'amine RNH<sub>2</sub> :



L'amine RNH<sub>2</sub> est isolée aussi bien à partir d'un organo-magnésien aliphatique que d'un organo-magnésien aromatique (4) (tableau I).

La première étape étant le remplacement du proton hydroxylique par le groupe -MgX, on peut augmenter le rendement en amine par rapport à l'organo-magnésien RMgX en faisant réagir, d'abord une molécule de bromure d'éthyl-magnésium sur l'oxime, puis une mole de RMgX. Les rendements obtenus

nature de R	RNH <sub>2</sub> : Rdt/RX
 Y = H = p. Cl = p. Me = p. MeO = o. MeO	35 20 31 12 18
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	25
cyclohexyle	12

Tableau I

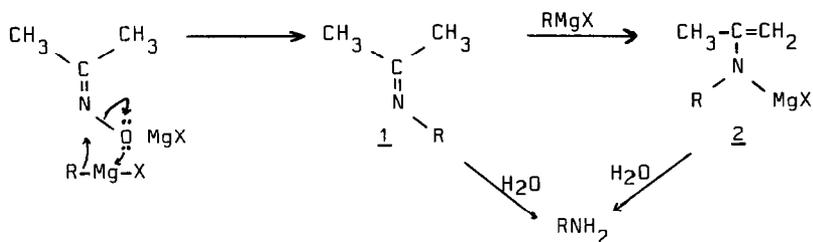
dans ces conditions à partir de trois halogénures sont rapportés dans le tableau II.

nature de R	RNH <sub>2</sub> : Rdt/RX
 Y = H = p. Me	62 70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	48

Tableau II

### DISCUSSION

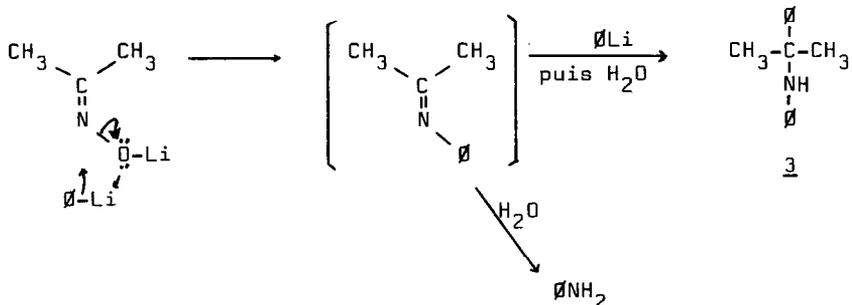
L'hypothèse la plus vraisemblable pour le mécanisme de cette réaction consiste à admettre que l'amine provient de l'hydrolyse de l'imine 1 intermédiaire :



Ceci est confirmé par les expériences suivantes :

- l'augmentation du rapport  $\text{RMgX}/\text{oxime}$  de 2 à 3 laisse la quantité d'amine  $\text{RNH}_2$  formée pratiquement inchangée. En effet, l'utilisation de 2 et 3 moles de bromure de butyl-magnésium par mole d'acétoxime donne lieu respectivement à la formation de 1,1 et de 2 moles de butane. Ces résultats s'expliquent en considérant l'isomérisation de l'imine 1 en énamine 2 par action de la troisième mole d'organo-magnésien (5).

- par ailleurs, il est connu que les organo-lithiens s'additionnent sur les imines, même si celles-ci possèdent des hydrogènes énolisables (6). L'action du phényl-lithium sur l'acétoxime doit donc permettre d'isoler l'amine secondaire 3 résultant de l'addition de l'organo-lithien sur l'imine intermédiaire. C'est effectivement ce que nous observons : par action de trois moles



de phényl-lithium sur une mole d'acétoxime, nous obtenons un mélange formé de 80% de 3 et de 20% d'aniline.

CONCLUSION

L'action d'organo-magnésiens sur l'oxime de l'acétone ne donne pas lieu à la formation d'une aziridine mais d'une imine. Cette évolution de la réaction est vraisemblablement liée à l'absence de mobilité des hydrogènes des groupes méthyles de cette oxime.

REFERENCES

- 1 - a) K.N. CAMPBELL et J.F. McKENNA, J. Org. Chem., 4, 198, (1939).  
K.N. CAMPBELL, B.K. CAMPBELL et E.P. CHAPUT, J. Org. Chem., 8, 99, (1943).  
K.N. CAMPBELL, B.K. CAMPBELL, J.F. McKENNA et E.P. CHAPUT, J. Org. Chem., 8, 103, (1943).  
K.N. CAMPBELL, B.K. CAMPBELL, L.G. HESS et I.J. SCHAFFNER, J. Org. Chem., 9, 184, (1944).  
  
b) G. ALVERNHE et A. LAURENT, Bull. Soc. Chim., 3003, (1970).
- 2 - H.R. HENZE et W.D. COMPTON, J. Org. Chem., 22, 1036, (1957).
- 3 - G.L. CLOSS et S.J. BROIS, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6068, (1960).
- 4 - Les amines obtenues ont été comparées à des échantillons authentiques; leurs caractéristiques spectrales et leurs analyses centésimales sont conformes.
- 5 - G. STORK et S.R. DOWD, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2178, (1963).
- 6 - J. HUET, Bull. Soc. Chim., 960, (1964).