

ACYLATION NUCLEOPHILE DES SELS D'IMMONIUM

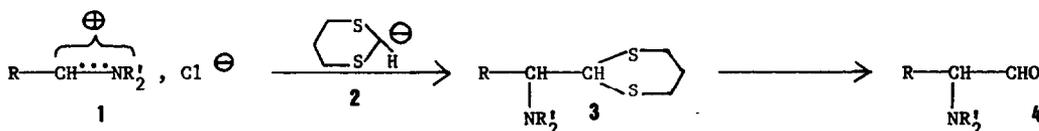
Pierre DUHAMEL, Lucette DUHAMEL et Nicole MANCELLE,

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Rouen

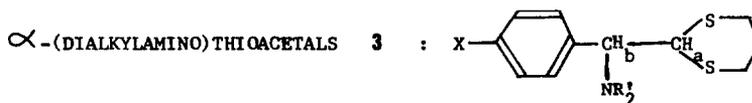
76 - Mont-Saint-Aignan, France

(Received in France 14 June 1972; received in UK for publication 16 June 1972)

Les sels d'immonium réagissent avec des agents nucléophiles variés (H^- , R^- , CN^- , CH_2N_2 , RS^- , RO^- ...) (1). L'action du lithio-2 dithiane-1,3 (2) n'était pas connue. Elle nous a permis de réaliser leur acylation nucléophile. Les α -aminothioacétals **3**, ainsi préparés (tableau suivant) ont été hydrolysés en α -aminoaldéhydes **4**



Les chlorures d'immonium **1**, déjà décrits pour la plupart (3) ont été obtenus selon BÖHME (3) par action du chlorure d'acétyle sur les amines correspondants, et le carbanion **2** a été préparé par la méthode de COREY et SEEBACH (2). Les condensations ont été effectuées à $-40^\circ C$ (4).



N°	X	NR ₂	Rdt %	R M N *			F **
				H _a	H _b	J _{ab} H _z	
3a	H	pipéridino	51	3,65	4,75	9,5	135°C
3b	H	morpholino	51	3,55	4,65	8,0	121°C
3c	NMe ₂	pipéridino	81	3,55	4,70	9,5	127°C
3d	NMe ₂	morpholino	80	3,45	4,65	8,0	144°C
3e (5)			40	3,60	4,70	9,5	195°C

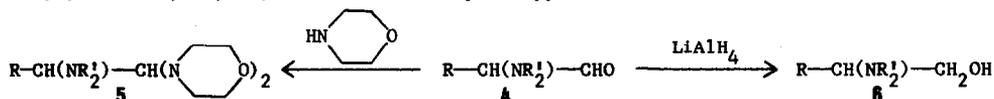
* R 12 Perkin-Elmer 60 Mcycles, δ ppm, $CDCl_3$, TMS.

** Point de fusion pris au banc Köfler et cité à titre indicatif.

Avec des sels d'immonium possédant un hydrogène en α (6), la condensation n'a pas abouti : nous avons observé une élimination avec formation d'énamine et de dithiane-1,3.

Pour libérer la fonction aldéhyde des aminothioacétals **3**, nous avons essayé trois méthodes récemment décrites (7) (8) (9). Les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus en utilisant la chloramine T (9) : 10 mmoles de thioacétal **3** et 5 g de chloramine T sont agités dans 120 ml de méthanol à 90 %, à 20°C, jusqu'à formation d'une solution homogène; l'alcool est éliminé, le résidu est dissous dans 80 ml d'une solution chlorhydrique à 20 %, et laissé plusieurs jours à 0°C; après extraction au chloroforme, la solution est rendue basique et l'aldéhyde **4** est extrait à l'éther.

Les aminoaldéhydes **4**, peu stables en général (9), ont été transformés directement en triamines-1,1,2 **5** (**5a**, **5b**, **5c**, Rdt : 30 à 40 % par rapport à **3**) ou en aminoalcool **6** (**6d**, Rdt 50%).



L'acylation des sels d'immonium permet donc d'envisager, par l'intermédiaire des aldéhydes α -aminés, l'accès aux fonctions azotées complexes : telles qu'aminals α -aminés et ènediamines-1,2 (10).

REFERENCES

- 1) A. COOK, Enamines, M. Dekker, New York 1969.
- 2) D. SEEBACH, Synthesis, 1969, 17.
- 3) H. BÖHME et G. AUTERHOFF, Chem. Ber. 1971, 104, 2013; id. et W. HÖVER, Chem. Ber. 1971, 104, 3350.
- 4) Une solution de 45 mmoles de lithio-2 dithiane-1,3 (fraîchement préparée à partir d'une solution étherée 1,5 M de nBuLi et d'une solution 0,5 M de dithiane-1,3 dans le THF) est ajoutée sous azote à -40°C, en 20 mn, à 26 mmoles de chlorure d'immonium **1** en suspension dans 150 ml d'éther. On laisse 15 h. à -30°C, puis un jour à 20°C avant d'isoler les produits.
- 5) obtenu par action de **2** sur , 2 Cl⁻, préparé selon (3).
- 6) : R R CH-CH⁺(NR₂)⁺, Cl⁻ : R = R = Me, NR₂ = NMe₂ et R = Et, R = H, NR₂ = NC₅H₁₀.
- 7) E. VEDEJS et P.L. FUCHS, J. Org. Chem. 1971, 36, 366.
- 8) E.J. COREY et B.W. ERICKSON, J. Org. Chem. 1971, 36, 3553.
- 9) W.F.J. HUURDEMAN, H. WYNBERG et D.W. EMERSON, Tetrahedron Letters 1971, 3449.
- 10) A. KIRRMANN, L. DUHAMEL et P. DUHAMEL, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 1732.