

STEREOCHIMIE DE LA FORMATION DES ENAMINES A PARTIR DES AMINALS

Lucette DUHAMEL, Pierre DUHAMEL et Patrice SIRET

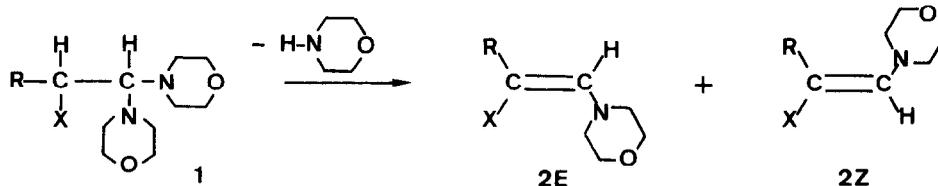
Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Rouen

76 - Mont-Saint-Aignan, France

(Received in France 21 July 1972; received in UK for publication 25 July 1972)

Bien que de nombreuses synthèses d'énamines soient décrites, le mécanisme de leur formation à partir des aldéhydes et des cétones a été peu étudié. Quelques aminals, intermédiaires possibles mais non nécessaires, ont été isolés, mais la géométrie des énamines qu'ils peuvent engendrer n'a pas été précisée (1).

Nous avons préparé 5 aminals 1_{a-e} par action de la morpholine sur les aldéhydes correspondants; nous avons étudié à l'aide de la RMN leur transformation en énamines 2E et 2Z :



Dans la publications précédente (2), nous avons déterminé les signaux respectifs des isomères géométriques formés. Nous avons aussi mis en évidence (3) l'existence d'un équilibre

$\mathbf{2E} \rightleftharpoons \mathbf{2Z}$; la vitesse avec laquelle il s'établit varie avec la nature du solvant :

(ν CDCl_3 > ν C_6D_6 > ν NEt_3), mais sa position n'en dépend pratiquement pas.

Par distillation des aminals 1, nous avons recueilli des énamines 2 dont la composition est très différente de celle de l'état d'équilibre (c.f. tableau); ces premiers résultats nous ont incités à examiner avec plus de précision cette réaction par décomposition dans les solvants.

La formation des énamines a été étudiée à 37°C, dans le tube de RMN, l'aminal étant en solution dans CDCl_3 , C_6D_6 ou NEt_3 (4). La composition du produit cinétique a pu être déterminée, (c.f. tableau) car l'élimination $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$ est plus rapide que l'isomérisation $\mathbf{2E} \rightleftharpoons \mathbf{2Z}$ (5).

T A B L E A U : $\frac{2Z}{2Z + 2E} \%$

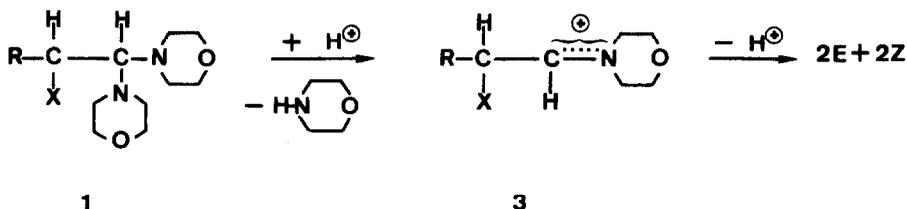
	R	X	Equilibre** à 37°C	Décomposition de 1 t = 0**	Distillation de 1
2_a	C ₆ H ₅	CH ₃	16	80	64 *
2_b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	41	100	85 *
2_c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	88	100	100
2_d	C ₆ H ₅	H	0	0	0
2_e	C ₂ H ₅	H	0	0	0

* pourcentages donnés à titre indicatif, car difficilement reproductibles.

** solvants CCl₃; CCl₄ ou NEt₃.

Nous avons représenté, sur le graphique de la figure 1, l'évolution de 1_a, dissous dans CCl₃, en fonction du temps. L'énamine 2_aZ, majoritaire au début (2_aZ/2_aE = 80/20 pour t = 0), reste prédominante pendant 5 à 6 heures, puis devient minoritaire et atteint une concentration stationnaire (2_aZ/2_aE = 16/84 à l'équilibre). Avec les termes 1_b et 1_c, le produit cinétique est constitué par l'isomère 2Z uniquement, tandis qu'à partir des aminaux 1_d et 1_e, nous n'avons caractérisé que l'isomère 2E.

La vitesse de décomposition de l'aminal dépend du solvant : $\nu\text{-CCl}_3 > \nu\text{-C}_6\text{D}_6 \gg \nu\text{-NEt}_3$. Nous avons déterminé que dans CCl₃, la réaction était d'ordre 1 par rapport à l'aminal : $d[1]/dt = k[1]$. Ces observations incitent à proposer un mécanisme comprenant une étape lente : la formation de l'immonium 3 (6), suivie d'une étape rapide : la déprotonation de 3.



En accord avec ce schéma, nous avons constaté que le chlorure de l'immonium 3_a, préparé selon BÖHME (7), conduit dans NEt₃ à la formation rapide des énamines 2_aE et 2_aZ dans un rapport (80/20) qui correspond à la composition du produit cinétique obtenu à partir de 1_a dans ce solvant.

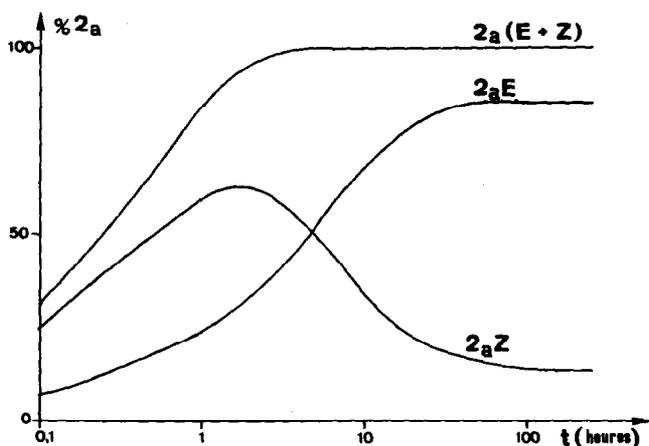
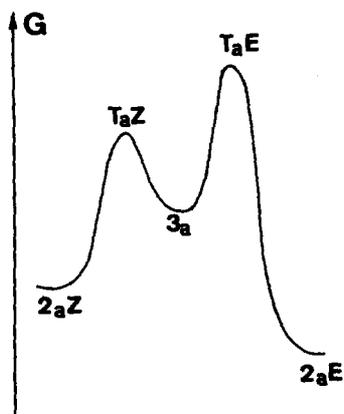
fig. 1 : cinétique de la décomposition $1_a \rightarrow 2_a$ dans $CDCl_3$ 

fig. 2

Après examen des modèles moléculaires, on peut interpréter la stéréochimie de ces réactions, si on admet que pour les états de transition, c'est la conjugaison avec la fonction immonium qui l'emporte, et pour les énamines finales, celle avec le phényle, lorsqu'elle est possible. On retrouve pour les états de transition TE et TZ un schéma analogue (fig. 3) à celui adopté pour l'énolisation, dans lequel la liaison C-H qui se rompt est perpendiculaire au plan σ_2 de l'immonium et de la double liaison qui se forme.

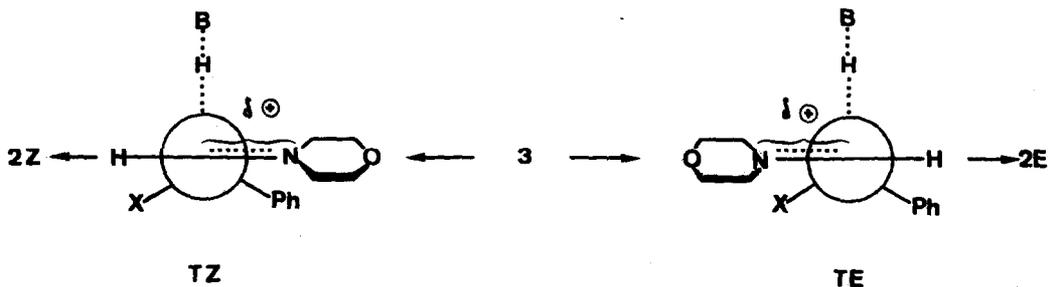


fig. 3 : B désigne une base aminée, toujours présente dans le milieu réactionnel (aminal, énamine, morpholine).

La composition du produit cinétique de l'élimination $1_a \rightarrow 2_a$ ($X = CH_3$) indique que T_aZ est favorisé aux dépens de T_aE , cette observation est confirmée par l'étude des modèles

moléculaires, qui montre que le phényle, dans un plan perpendiculaire à l'immonium, est moins encombrant vis-à-vis de celui-ci que le méthyle. Dans l'énamine finale, au contraire, c'est l'isomère **2E** qui est prédominant, car il permet une meilleure coplanarité de la double liaison avec le phényle. Le diagramme énergétique (fig. 2) illustre les résultats obtenus à partir de l'immonium **3_a**, qui conduit à un produit cinétique différent du produit thermodynamique.

Au contraire, pour les décompositions de **1_c**, **1_d** et **1_e**, les produits cinétiques et thermodynamiques ont des compositions voisines. Pour **1_c** ($X = C_6H_{11}$), l'encombrement est tel que la conjugaison avec l'azote devient le seul facteur de stabilisation possible, à la fois pour les états de transition et les produits finaux (**T_cZ** et **2_cZ** favorisés). Pour **1_d** ($X = H$), les structures **T_dE** et **2_dE** présentent un maximum de stabilisation, puisqu'à la fois le phényle et l'immonium peuvent être coplanaires.

Des études analogues sur des amines substituées en α par un hétéroatome sont en voie d'achèvement.

R E F E R E N C E S

- 1) A. Gilbert COOK, *Enamines*, Marcel DEKKER, New York 1969.
- 2) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, S. COMBRISON et P. SIRET, *Tetrahedron Letters* 1972, ce numéro.
- 3) L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et P. SIRET, Communication orale, Journées Parisiennes de la Soc. Chim. de France, 4 Mars 1972, et résultats non publiés.
- 4) Le % de **1** décomposé a été déterminé à partir des signaux vinyliques **2E** et **2Z**, et par rapport à ceux du groupement phényle ou à celui d'une référence interne (furanne, CH_2Cl_2 ...).
- 5) Pour **2_d** et **2_e**, nous n'avons pas étudié l'équilibre **2E** \rightleftharpoons **2Z**. Il est donc possible que, pour ces termes, l'isomérisation soit plus rapide que la décomposition; cette éventualité est toutefois peu probable, car J. SAUER et H. PRAHL (*Chem. Ber.* 1969, **102**, 1917) ont montré que l'isomérisation était relativement lente pour des termes de structure voisine : les propenylamines.
- 6) **3** se forme par fixation de proton présent dans le milieu et départ d'amine; on peut encore envisager dans NET_3 sa formation par départ d'ion amidure NR_2^- .
- 7) H. BÖHME et K. HARTKE, *Chem. Ber.* 1960, **93**, 1305.