

Tableau I

Pourcentages de cétone et d'amine obtenus par action de $R^1-C\equiv N$ sur 3 RMgX
(solvant : toluène)

$R^1-C\equiv N$	RMgBr	$R^1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	$R^1-\overset{\overset{R}{\mid}}{C}-NH_2$	
$R^1 =$	R =	%	%	Réf.
∅	CH ₃	60	40	(5)
∅	C ₂ H ₅	40	60	(6)
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(8)	25	(7)
CH ₃	∅	90	10	(5)

Nous avons étudié le mode de formation de l'amine primaire en faisant varier les conditions de la réaction entre le benzonitrile et le bromure d'éthyl-magnésium. Lors de l'addition du benzonitrile sur le réactif de Grignard, le rendement en amine 2 est abaissé de 60 à 20% lorsque le rapport molaire EtMgBr/∅CN est diminué de 3 à 2. Pour mettre en évidence le rôle des trois moles de EtMgBr, nous avons effectué la réaction inverse, c'est à dire ajouté goutte à goutte une, deux ou trois moles de EtMgBr à une mole de benzonitrile (les deux réactifs étant en solution dans le toluène). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

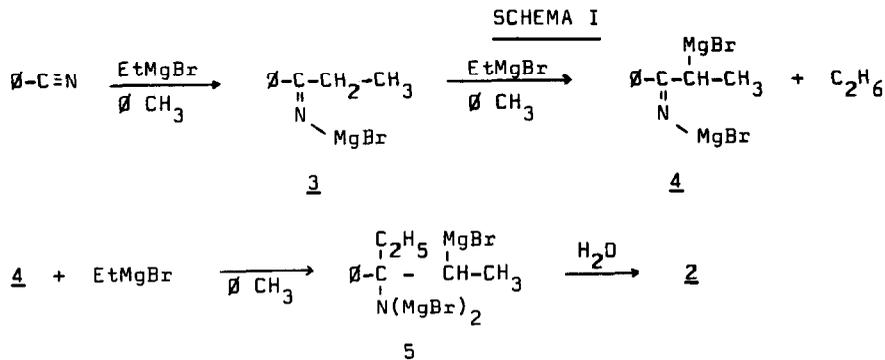
Tableau II

Addition de EtMgBr sur ∅-C≡N (solvant toluène)(9). Influence du rapport EtMgBr/∅CN

Rapport molaire EtMgBr/∅CN	Nbre de moles d'éthane dégagées	rdt en nbre de moles par mole de ∅CN	
		$\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Et$ <u>1</u>	$\overset{\overset{Et}{\mid}}{C}-Et$ \mid NH ₂ <u>2</u>
1	0	0,65	0
2	0,8	0,65	0
3	0,8	0,40	0,40

Par addition d'une ou de deux moles de EtMgBr à une mole de R-CN , il ne se forme pas d'amine 2. L'addition de la deuxième mole de EtMgBr entraîne le dégagement de 0,8 mole d'éthane. La formation de cet alcane ne peut s'expliquer que par l'arrachement d'un hydrogène lié au carbone α de l'iminomagnésien 3 (schéma I).

L'amine ne se forme donc que par addition de la troisième mole de EtMgBr sur 4 ($4 \rightarrow 5 \rightarrow 2$).



La formation de l'intermédiaire bis-magnésien 4 précède donc bien celle de l'amine 2. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec la propriété bien connue qu'ont les organomagnésiens d'arracher l'hydrogène fixé sur le carbone en α d'une imine (10, 1b).

Références et notes

- 1 - a) A.A. SCALA et E.I. BECKER, J. Org. Chem., **30**, 3491 (1965).
 b) T. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 4990 (1968).
 c) J. RABESIAKA, Bull. Soc. chim., 1440 (1970).
- 2 - a) H.M. WOODBURN et L.B. LATHROUM, J. Org. Chem., **19**, 285 (1954).
 b) B.B. ALLEN et H.R. HENZE, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1790 (1939).
 c) H.R. HENZE et Th.R. THOMPSON, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1422 (1943).
 d) H.R. HENZE, B.B. ALLEN et W.B. LESLIE, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 87 (1943).
 e) H.R. HENZE et L.R. SWETT, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4918 (1951).
 f) Ch.E. REHBERG et H.R. HENZE, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2785 (1941).
- 3 - Le réactif de Grignard est préparé dans l'éther. Après addition de toluène, on élimine l'éther. La structure du réactif de Grignard ainsi préparé n'est pas connue ; sa grande réactivité est vraisemblablement liée à l'absence de solvation.
 L'addition du nitrile est effectuée au reflux du toluène. Le reflux est maintenu 3 heures après addition.
- 4 - a) A. RONDOU, Bull. Soc. chim. Belges, **31**, 231 (1922)
 b) A. KIRRMANN et J. RABESIAKA, Bull. Soc. chim., 4908 (1968)

