

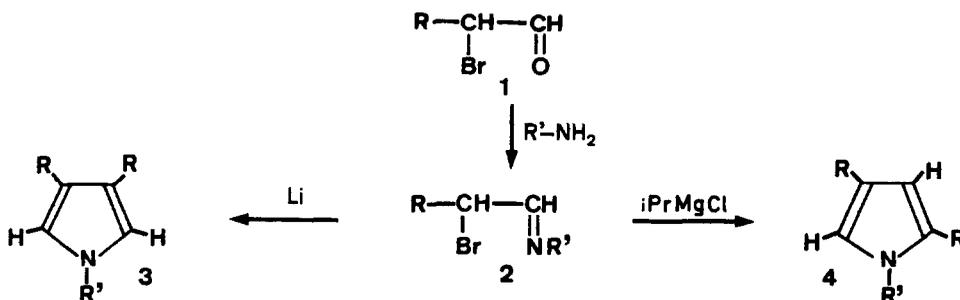
## ACTION DES METAUX ET DES ORGANOMETALLIQUES SUR LES $\alpha$ -BROMOALDIMINES. NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX PYRROLES.

Pierre Duhamel, Lucette Duhamel et Jean-Yves Valnot

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen,  
76130 - Mont-Saint-Aignan, France,

(Received in France 1 March 1973; received in UK for publication 8 March 1973)

Nous avons montré récemment que l'action des amines primaires sur les aldéhydes  $\alpha$ -chlorés et  $\alpha$ -bromés conduisait aux aldimes  $\alpha$ -halogénées correspondantes (1, 2). Nous en avons commencé l'étude (3) et nous décrivons une propriété chimique nouvelle. Les imines  $\alpha$ -bromées **2** permettent, en une seule étape, d'accéder aux pyrroles **3** ou **4**, trisubstitués, soit en 1, 3, 4, soit en 1, 2, 4.



Elles réagissent vivement avec le lithium. Lorsque la réaction est effectuée dans l'éther à  $-70^{\circ}\text{C}$ , on isole, à côté des produits légers, le pyrrole **3** accompagné d'isomère **4**, dont la proportion est négligeable lorsque  $\text{R}^1 = \text{tBu}$  (tableau I).

Le composé **3a** a été comparé au tertio-butyl-1 diéthyl-3,4 pyrrole authentique, obtenu selon LEFFINGWELL (4) par ébullition du tertio-butylimino-1 butane, en présence de  $\text{MnO}_2$  préparé selon ATTENBURROW (5). Les deux échantillons ont été purifiés par chromatographie gazeuse préparative, puis identifiés par leurs temps de rétention en chromatographie gazeuse et leurs constantes physiques.

TABLEAU I



Action de Li sur R-CHBr-CH=N-R'

	R	R'	Eb°C/mmHg	3 / 4	Rdt % <sup>*</sup>	R M N H <sub>a</sub> <sup>**</sup>
3a	Et	tBu	57/0,25	95/5	32	6,37
3b	"	Et	53-4/0,8	90/10	28	6,35
3c	"	Ph-CH <sub>2</sub>	118-20/0,8	60/40	20	6,3

\* calculé par rapport à l'aldéhyde bromé 1 (6), et après simple distillation.  
(pureté du mélange 3 + 4 : 85 à 95 %).

\*\* R 12 Perkin Elmer, CCl<sub>4</sub>, TMS, δ ppm.

Les pyrroles trisubstitués 4 ont été obtenus en faisant réagir, dans l'éther à + 10°C, deux moles de chlorure d'isopropylmagnésium sur une mole d'imine α-bromée 2. On remarque la présence d'une quantité d'isomères symétriques 3, qui n'excède pas 5%. Tous les composés trisubstitués (tableau II) ont été purifiés, pour l'analyse et les déterminations physiques, par chromatographie gazeuse préparative ou par distillation à la bande tournante.

TABLEAU. II



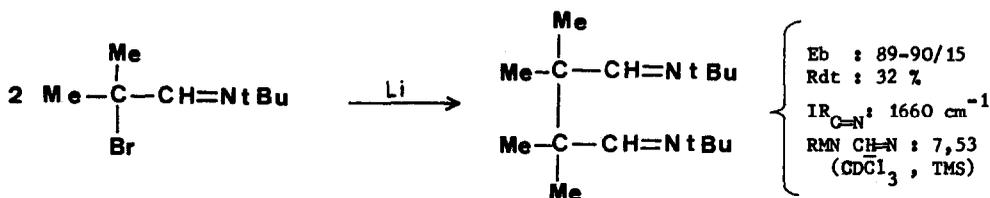
Action de iPrMgCl sur R-CHBr-CH=N-R'

	R	R'	Eb°C/mmHg	Rdt % <sup>*</sup>	I R	cm <sup>-1</sup>	R M N H <sub>a</sub> <sup>**</sup>	H <sub>b</sub> <sup>**</sup>
4a	Et	tBu	61-2/0,3	46	1505	780	5,7	6,37
4d	nPr	Et	62-3/0,8	51	1505	780	5,72	6,31
4e	"	iPr	64/0,15	58	1510	780	5,57	6,29
4f	"	Ph-CH <sub>2</sub>	118/0,25	36	1505 -	1495 - 780	5,79	6,28
4g	"	H	72-4/0,4		3400 -	1580 - 1505	5,81	6,4
						790		

\* , \*\* : voir tableau I.



Cette proposition est étayée par le fait qu'une di-imine est effectivement isolée lorsque la ramification rend impossible la cyclisation en pyrrole.



Des expériences sont actuellement en cours pour développer ces premiers résultats.

#### NOTES

- 1) J.Y. VALNOT, Thèse de 3ème cycle Rouen Mai 1971.
- 2) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J.Y. VALNOT, C.R.Acad.Sci. 1970, 271C, 1471.
- 3) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL, J.C. LE GAL et J.Y. VALNOT, Bull.Soc.Chim. 1972, 3222.
- 4) J.C. LEFFINGWELL, Chem.Abst. 1969, 41, 912896, FR I, 544602.
- 5) J. ATTENBURROW, J.Chem.Soc. 1952, 1104.
- 6) La plupart des imines  $\alpha$ -bromées **2** (1,2) sont isolables. Toutefois, d'un point de vue pratique, nous avons, en général, utilisé la solution étherée brute résultant de la condensation de l'amine primaire sur l'aldéhyde  $\alpha$ -bromé, en présence de tamis.
- 7) H. FISCHER, Org.Synthesis, Col.Vol. II, 202.
- 8) Les conditions opératoires indiquées par A.H. CORWIN et R. KRIEBLE, J.Amer.Chem.Soc. 1941, 63, 1829, conduisent au dipropyl-2,4 carbethoxy-3 pyrrole (Eb. : 137/0,35). Nous avons augmenté la température et la durée du chauffage pour obtenir **4g**.
- 9) Ce carbanion pouvant être analogue, dans le cas du magnésium, à celui de G. STORK et S. DOWD, J.Amer.Chem.Soc. 1963, 85, 2179, et, dans le cas du lithium, à celui de G. WITTIG et H. REIFF, Angew.Chem. I. Ed. 1968, 7 ; T. CUVIGNY, H. NORMANT, Bull.Soc.Chim.1970, 3976.
- 10) L.A. PAQUETTE, Principles of modern heterocyclic chemistry, W.A. BENJAMIN, New York 1968, 109.