

ACTION DES HALOGENES SUR LES ENAMINES ET ENAMINES β -HALOGENEES

VOIE D'ACCES AUX ENAMINES β -HALOGENEES

ET AUX ALDEHYDES α,α -DIHALOGENES

Lucette Duhamel, Pierre Duhamel et Jean-Marie Poirier

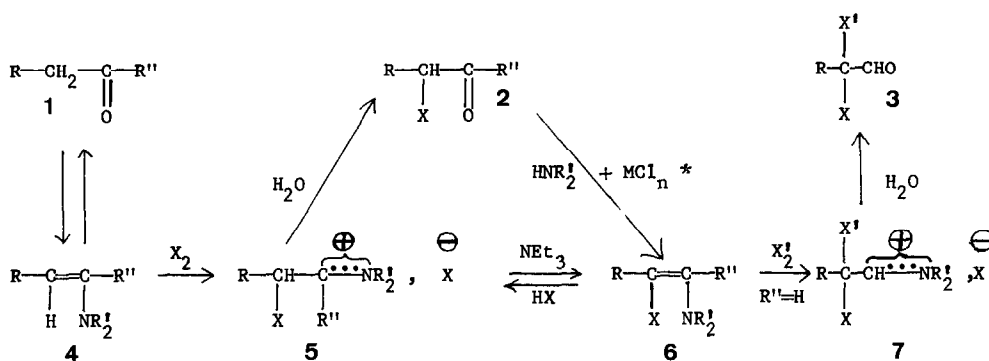
Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen

76130 - Mont-Saint-Aignan, France

(Received in France 7 September 1973; received in UK for publication 13 September 1973)

Les énamines réagissent avec les halogènes pour donner des sels d' α -halo-immoniums **5**. La condensation, sur ces sels, de nombreux nucléophiles tels que l'eau (1,2), l'hydroxyde de sodium (2, 3, 5e), les alcoolates (4, 5e), les thiolates (5f), les amines primaires et secondaires (3, 4, 5b - e) et les magnésiens (6), a été étudiée.

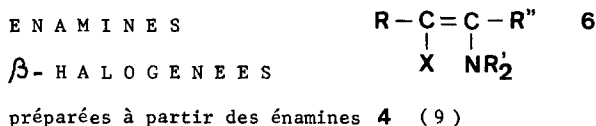
Nous avons constaté que les sels d' α -halo-immoniums **5** pouvaient être également obtenus par action des halogénures d'hydrogène sur les énamines β -halogénées **6** (5b, 5d). Cette réaction est réversible : par action de la triéthylamine, les sels d'immoniums **5** sont transformés en énamines β -halogénées **6** (5b, 5d, 7)



* $MCl_n = AsCl_3, SbCl_3, BiCl_3, FeCl_3$ et $TiCl_4$ (8, 5a - c).

Cette propriété nous a permis de mettre au point une méthode très simple de préparation des énamines β -halogénées, à partir des énamines (tableau I), empruntant la voie $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$. Les énamines β -halogénées ont été préparées antérieurement à partir des composés carbonylés α -halogénés (8, 5a - c).

TABLEAU I



R	R''	NR ₂ '	X	Eb°C ou (F°C)	I R * $\nu_{C=C} \text{ cm}^{-1}$	R M N * δ_{C-H}	Rdt %
Et	H	NEt ₂	Cl	37/1	1662	5,75 (s)	55
H	tBu	NC ₄ H ₈ O	Cl	(95)	1620	5,80 (s)	50
H	tBu	NC ₄ H ₈ O	Br	(90)	1610	5,96 (s)	48

* I R : Infracord Perkin Elmer 237; film ou nujol (solides).

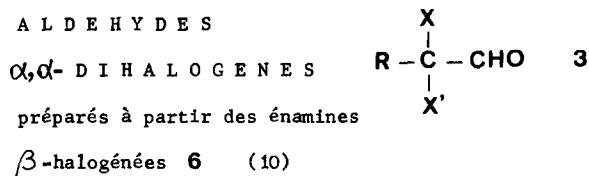
R M N : R 12 Perkin Elmer 60 Mc; solvant : CDCl₃; TMS.

Les énamines β -halogénées **6** sont elles-mêmes très réactives vis-à-vis des halogènes. L'addition d'une molécule de chlore ou de brome, les transforme en sels d'immoniums α,α -dihalogénés **7**, dont l'hydrolyse conduit aux dérivés carbonylés α,α -dihalogénés **3**, dans lesquels X' peut être, ou non, différent de X. De plus, cette nouvelle voie d'accès aux composés **3** est précieuse en ce qui concerne les aldéhydes. En effet, si la synthèse directe des aldéhydes α -monohalogénés **2**, à partir des aldéhydes **1**, est bien connue, la préparation des aldéhydes α,α -dihalogénés, à partir des monohalogénés, présente quelques difficultés lorsque $X = X' = Cl$; on observe toujours la présence d'aldéhyde monochloré en quantité non négligeable ($> 30\%$).

La préparation que nous proposons (réactions $6 \rightarrow 7 \rightarrow 3$) présente l'intérêt de permettre l'obtention d'aldéhydes dihalogénés purs, non souillés d'aldéhyde monohalogéné.

Les caractéristiques des aldéhydes α,α -dihalogénés obtenus sont réunies dans le tableau II.

TABLEAU II



ENAMINES β -HALOGENEES DE DEPART (R''=H)			ALDEHYDES α,α -DIHALOGENES				
R	X	NR'' ₂	X'	Eb°C ou (F°C)	Rdt %	I R * $\nu_{\text{C=O}}$ cm ⁻¹	RMN * $\delta_{\text{C-H}}$ (CDCl ₃)
C ₂ H ₅	Cl	N(C ₂ H ₅) ₂	Cl	52/85	48	1745	9,35 (s)
"	"	"	Br	65/60	25	1740	9,35 (s)
n ^o C ₅ H ₁₁	Cl	NC ₄ H ₉ O	Cl	75/13	50	1750	9,32 (s)
(CH ₃) ₃ C	Cl	NC ₄ H ₉ O	Cl	(112)	60	1750	9,48 (s)
"	"	"	Br	(138)	66	1745	9,42 (s)
"	Br	NC ₅ H ₁₀	Br	(152)	88	1740	9,40 (s)

* voir tableau I.

NOTES

- (1) R.L. PEDERSEN, J.L. JOHNSON, R.P. HOLYSZ et A.C. OTT, J.Amer.Chem.Soc. 1957, 79, 1115.
- (2) R. TIOLLAIS, Bull.Soc.Chim.Fr. 1964, 1205.
- (3) A. HAÏDER, Thèse de 3ème cycle, Rouen 1973.
- (4) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL, C. COLLET et A. HAÏDER, C.R.Acad.Sci. 1971, 273C, 1461.
- (5) a - P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J.M. POIRIER, C.R.Acad.Sci. 1970, 270C, 957.

- (5) b - J.M. POIRIER, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rouen 1971.
 c - L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et J.M. POIRIER, Bull.Soc.Chim.Fr. 1972, 221.
 d - P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J.M. POIRIER, C.R.Acad.Sci. 1972, 274C, 411.
 e - L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, C. COLLET, A. HAÏDER et J.M. POIRIER, Tetrahedron Letters 1972, 4773.

f - J.M. POIRIER, résultats inédits.

- (6) A. KIRRMANN, E. ELKIK et P. VAUDESCAL, C.R.Acad.Sci. 1966, 262, 1268.

- (7) Des énamines β -halogénées $\text{Ar}-\text{CX}=\overset{\text{Ar}}{\text{C}}-\text{NHR}'$ (H. AHLBRECHT et M.T. REINER, Tetrahedron Letters 1971, 4901), ou des imines α -halogénées $\text{R}-\text{CHX}-\text{CH}=\text{NR}'$ (J.Y. VALNOT, résultats inédits) ont également été préparées à partir de sels d'immoniums α -halogénés correspondants.

- (8) H.G. VIEHE, communication personnelle.

- (9) A 0,02 M d'énamine **4**, en solution dans 200 ml d'éther anhydre, on ajoute, à -40°C , 0,022 M de chlore dilué par un courant d'azote (ou à -60°C , 0,022 M de brome en solution dans 50 ml d'éther). Après contrôle, par chromatographie gazeuse, de la fin de la réaction, on ajoute entre -30°C et -40°C , 0,02 M de triéthylamine dans 50 ml d'éther. Après filtration, on évapore l'éther, puis distille ou cristallise **6**.

- (10) On opère comme précédemment. L'addition du chlore sur l'énamine β -halogénée **6** (0,02 M) est effectuée à -20°C , celle du brome à -60°C . On ajoute la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le précipité formé (1,5 ml). Après décantation, on sèche sur MgSO_4 , puis sur tamis moléculaire 4 Å (le séchage est difficile pour $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). On isole **3** par distillation ou cristallisation.