

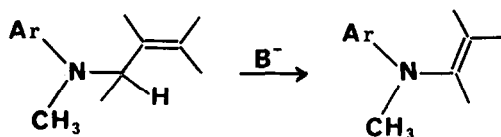
TRANSPOSITION D'AMINES β,γ -ETHYLIENIQUES VII
 PROTOTROPIE ET TRANSPOSITION TYPE CLAISEN D'AMINES CYCLIQUES

par G. de SAQUI-SANNES, Mlle M. RIVIERE et A. LATTES[†]
 Université Paul Sabatier, E.R.A. au C.N.R.S. n° 264, 118, route de Narbonne
 31077 TOULOUSE (FRANCE)

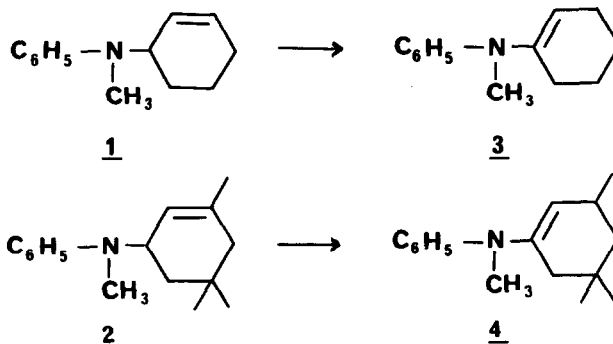
(Received in France 24 April 1974; received in UK for publication 2 May 1974)

Différentes études concernant la stéréochimie des réactions de prototropie d'amines β,γ -éthyléniques nous ont amenés à penser que le mécanisme de cette isomérisation suppose un transfert intramoléculaire du proton comme dans beaucoup de réactions du même ordre à partir de motifs allyliques. La voie la plus probable de ce transfert met en jeu un cryptocarbanion dont l'existence n'a jamais pu être démontrée directement. Des considérations théoriques nous ont permis récemment de montrer que l'isomère obtenu possède la géométrie du carbanion le plus stable (1).

Dans la totalité des amines β,γ -éthyléniques acycliques que nous avons examinées, la rapidité de la réaction de prototropie est telle que la disparition de l'amine est immédiatement accompagnée de l'apparition de l'énamine sans qu'il soit possible de piéger le carbanion :



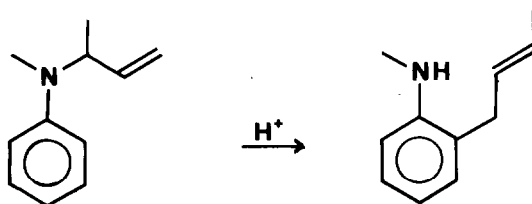
Cette rapidité doit être liée en partie à la mobilité conformationnelle du système ouvert qui se plie aisément aux contraintes stéréoélectroniques du processus de réarrangement : toute limitation à cette mobilité doit rendre plus difficile ce processus.



Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé les amines β,γ -éthyléniques cycliques 1 et 2 dont les exigences géométriques et conformationnelles sont susceptibles de permettre l'observation du carbanion.

L'utilisation de ces substances modèles a également un autre avantage en relation avec un problème différent lié, cette fois, à la réaction de réarrangement en milieu acide. Alors que la transposition de Claisen des amines aromatiques allyliques n'a pas lieu, ou très difficilement, nous avons pu réaliser de telles transpositions très simplement en présence d'acide chlorhydrique (2).

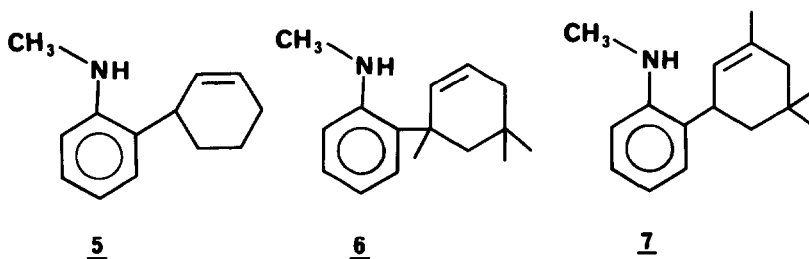
Une des conditions de la réaction est que le carbone de la chaîne éthylénique en α de l'azote soit tertiaire, condition que remplissent intrinsèquement les amines cycléniques.



Là encore le mécanisme peut être multiple :

- soit un processus concerté (autorisé par les règles de symétrie);
- soit un processus en deux étapes avec, par exemple, intervention d'un état de transition hétérolytique et réarrangement d'une paire d'ions.

La géométrie des amines cycléniques ne permet pas d'envisager facilement un processus par transfert concerté et si la transposition a lieu, elle doit s'effectuer par le deuxième mécanisme. L'amine 1 peut ainsi permettre de vérifier s'il y a ou non réarrangement en 5 et l'amine 2, par la distribution dissymétrique de ses substituants, de marquer les produits transposés (6 et 7) dont un seul (6) proviendrait d'un transfert concerté :



Prototropie en milieu basique :

Les amines 1 et 2 ont été préparées par action des chlorures éthyléniques correspondants sur la N-méthylaniline (3).

Les réactions de transposition sont effectuées en solution dans le HMPT avec comme agent basique l'amidure de sodium. Le déroulement est suivi par R.M.N. sur des prises d'essais effectuées à intervalles réguliers.

Composé n° 1 : La figure 1 montre les trois étapes du processus.

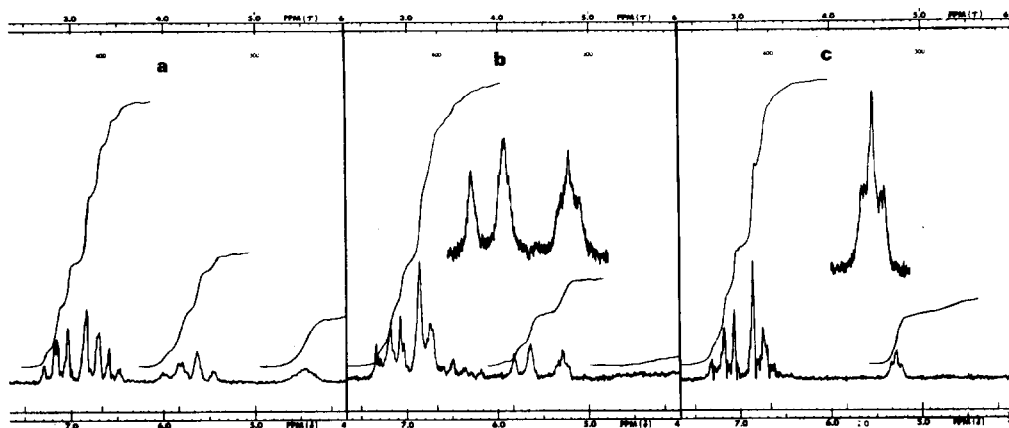
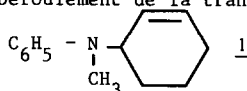


Figure 1 - Déroulement de la transposition de



(Varian A 60 ; solvant HMPT ; référence TMS)

On constate ainsi que le signal du proton porté par le carbone en α de l'azote ($\delta = 4,4$ ppm, fig. 1a) de l'amine 1 a complètement disparu après 10 heures (fig. 1b). L'apparition du signal du proton éthylénique de l'énamine 3 ($\delta = 5,3$ ppm) montre que la réaction a bien lieu, mais l'intégration indique qu'il s'est formé seulement 50% de 3 lors de la disparition totale de 1 (fig. 1b).

Par contre un signal nouveau est apparu (δ compris entre 5,6 et 5,9 ppm) qui n'appartient ni à l'amine 1 ni à l'énamine 3 (fig. 1b). Ce dernier signal disparaît peu à peu tandis qu'augmente la quantité d'énamine.

Trois jours après le début du traitement on obtient l'énamine 3 pure (fig. 1c).

Cette chronologie des événements montre que si l'arrachement du proton allylique est relativement rapide, la formation de l'énamine est très lente puisque l'on a pu déceler en R.M.N. le spectre d'un composé intermédiaire (fig. 1b).

Composé n° 2 : Les mêmes phénomènes sont observés avec cependant une cinétique ralentie. Ainsi, alors que la disparition du proton allylique est totale seulement après 3 jours, la quantité d'énamine formée est encore extrêmement faible 10 jours après le début de l'expérience.

Dans les deux cas considérés ici, l'observation en R.M.N. du spectre d'une entité intermédiaire montre qu'il ne s'agit pas d'un transfert protonique intramoléculaire et confirme le passage par un carbanion.

Transposition en milieu acide

L'action de l'acide chlorhydrique en milieu éthanol-eau, à reflux pendant 12 heures, provoque le réarrangement des amines 1 et 2. Les excellents rendements (de l'ordre de 90%) confirment l'intérêt de cette méthode.

L'examen des spectres de R.M.N. des produits obtenus montre, à partir de l'amine 1, la formation d'un composé répondant à la formule 5, par contre il exclue la structure 6 pour le produit provenant de 2 qui comporte le même motif cyclénique que l'amine 2 elle-même. Cela peut s'expliquer soit par la formation de 7, soit par celle de l'isomère para substitué qui pourrait résulter d'un double transfert concerté.

Afin de choisir entre les deux possibilités, valables également pour le composé 5, nous avons examiné l'effet des sels d'Europium (Eufod 3) sur les modifications des spectres de R.M.N. Les protons aromatiques, qui forment à l'origine deux massifs correspondant chacun à 2 protons, évoluent de façon à donner des signaux nettement dissymétriques. Le fait que seul l'un des protons est nettement déplacé confirme la structure ortho 5 et 7 des produits de réarrangement.

Cette observation d'une transposition en ortho sans réarrangement du motif éthylénique exclue dans ce cas un caractère concerté.

+

+ +

L'utilisation d'amines cycléniques à structures suffisamment rigides a permis de montrer que des processus non concertés peuvent intervenir dans les réactions de réarrangement d'amines β,γ -éthyléniques soit sous l'action des bases, soit sous l'action des acides. Les conditions expérimentales étant voisines de celles mises en jeu avec les amines acycliques, à côté de la participation d'un mécanisme intramoléculaire de transfert du proton (prototropie) et cyclique de réarrangement en ortho (amino Claisen), on peut raisonnablement penser que de tels processus interviennent de façon générale.

BIBLIOGRAPHIE

+ Ce travail a été réalisé en partie (amino Claisen) grâce à une subvention de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (contrat 73.7.1718) que nous remercions.

- (1) - M. PELISSIER, Ph. de LOTH, M. RIVIERE et A. LATTES, J. Chim. phys. sous presse.
- (2) - M. RIVIERE, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse, 1970
- (3) - V.L. TWEEDIE et J.C. ALLABASHI, J. Org. Chem., 1961, 26, 3676