

SUR LA REDUCTION DES BASES DE SCHIFF PAR LE BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM
EN PRESENCE DE BROMURE DE NICKEL

Jacques Thomas

Université Paris - Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay (France)

Laboratoire de Chimie Organométallique

(Received in France 2 October 1974; received in UK for publication 3 February 1975)

La réduction des bases de Schiff $R_1R_2C = NR_3$ peut s'effectuer de différentes façons ^{1,2,3}. La méthode que nous proposons permet de réduire quantitativement, dans des conditions très douces, certaines bases de Schiff, sous l'action d'un réactif de Grignard, même d'un type habituellement peu réducteur (Et-MgX), en présence de NiBr₂. Cette méthode présente l'avantage sur une méthode récemment décrite ³, d'éviter le passage par un hydrosilane.

Nous avons d'abord constaté qu'en présence de quantités relativement peu élevées de NiBr₂, la N-benzylidèneaniline réagit très rapidement avec Et-MgBr ou Et₂Mg pour conduire de façon pratiquement univoque à la N-benzylaniline. Si la réaction est conduite avec un organozincique "usuel", l'évolution est totalement différente, comme le montrent les principaux résultats rassemblés dans le Tableau I.

TABLEAU I - EVOLUTION DE LA REACTION ENTRE LA N-BENZYLIDENEANILINE ET DIFFERENTS ORGANOMETALLIQUES EN PRESENCE DE NiBr₂

1 : PhCH = NPh

2 : PhCH-NPh
|
Et

3 : PhCH₂-NPh

Et-MgBr ^a				Et ₂ Mg ^a				"Et ₂ Zn + 2 MgBr ₂ " ^a			
x ^b / % ^c	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	x ^b / % ^c	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	x ^b / % ^c	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
0	96	4	0	0	74	26	0	0	75	25	0
0,05	80	3,5	16,5	0,05	66	20	14				
0,1	0	2	98	0,1	55	5	40	0,5	84	15	traces
0,25	0	2	98	0,25	0	2	98				
0,5	0	2	98	0,5	0	2	98	1	89	9	2
PhCH = NPh 0,25 M Et - MgBr 0,5 M t : 20°C temps de réaction : 30 min.				PhCH = NPh 0,1 M Et ₂ Mg 0,1 M t : 20°C temps de réaction : 30 min.				PhCH = NPh 0,5 M Zincique "usuel" 0,5 M t : 40°C temps de réaction : 1 h.			

a) 2 liaisons carbone-métal pour 1 double liaison C = N

b) x = nombre de moles de NiBr₂ par mole de N-benzylidèneaniline

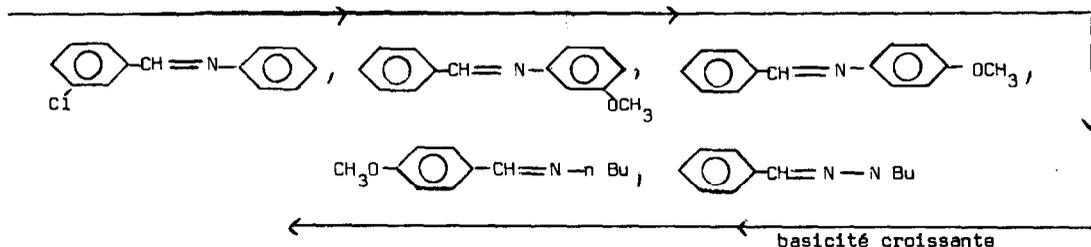
c) rendements obtenus par dosages en C P V

Nous avons aussi effectué des essais avec le bromure de méthylmagnésium dans des conditions opératoires variées. Dans tous les cas, le rendement en produit de réduction est constant et très faible (4% environ); nous attribuons ces résultats à des impuretés contenues dans le bromure de méthyle initial.

Les organométalliques qui dérivent du groupe organique éthyle sont connus pour réagir avec la double liaison $C=N$ en ne conduisant qu'à la réaction d'addition ^{4,5,6,7}.

La présence de $NiBr_2$ rend donc possible la réduction d'une base de Schiff par un organomagnésien nécessairement porteur d'un hydrogène en β .

Ce résultat est à rapprocher des divers travaux effectués ces dernières années qui traduisent les propriétés fortement réductrices de ces organomagnésiens activés par des sels de Ni^{II} ^{8,9}. Nous avons tenté d'étendre la réaction aux bases de Schiff suivantes :



Seules les deux premières, c'est-à-dire les moins basiques, sont réduites quantitativement à partir du système $Et-MgBr, NiBr_2$. Les autres, quel que soit le système: $Et-MgBr, NiBr_2$ ou $iPr-MgBr, NiBr_2$, ne conduisent, dans les mêmes conditions opératoires, qu'à des traces d'addition et de réduction, la base de Schiff étant retrouvée presque intégralement inattaquée, bien que le magnésien d'isopropyle soit en principe très réducteur.

La réaction dépend donc essentiellement de la force de la base de Schiff:

la réduction semble pouvoir être réalisée avec des bases de Schiff de basicité \leq à celle de la N-benzylidèneaniline, donc des aniles essentiellement.

Nous avons alors conduit la réaction préparativement avec des aniles satisfaisant à la condition précédente. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II, (voir page suivante).

Nous remarquerons que la réduction a pu être réalisée avec la N-cyclohexylidèneaniline, base de Schiff "énolisable" ne conduisant qu'à l'"énolisation" avec un organomagnésien saturé ¹⁰. La connaissance de sa structure ¹¹ laisse entrevoir une basicité inférieure ou égale à celle de la N-benzylidèneaniline, permettant alors de prévoir le succès de la réduction.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, nous envisageons la formation des espèces 4 et 5, en accord avec certains travaux ^{12,13} (mécanisme que nous trouverons à la page suivante, à la suite du Tableau II). Il rend compte de nos résultats :

- Les traces d'addition qui subsistent avec les aniles non "énolisables", et l'"énolisation" observée avec l'anile "énolisable", le complexe 5 en étant responsable ⁷.

- L'inhibition de la réaction avec les bases de Schiff suffisamment basiques avec lesquelles le complexe 6 serait plus stable. L'intermédiaire réactionnel 5 très instable se décomposerait avant d'avoir eu le temps de réagir. De plus, ce dernier pouvant prendre naissance tant à partir du magnésien d'éthyle que du magnésien d'isopropyle, l'inhibition observée avec le système Et-MgBr, NiBr₂ entraîne un résultat analogue avec le système iPr-MgBr, NiBr₂.

Signalons que l'instabilité de 5 se manifeste notamment lorsque l'introduction est directe (sol. de PhCH = NPh ajoutée au mélange initial Et-MgBr + NiBr₂), la réduction n'étant alors pas quantitative; d'où la nécessité de procéder par introduction inverse.

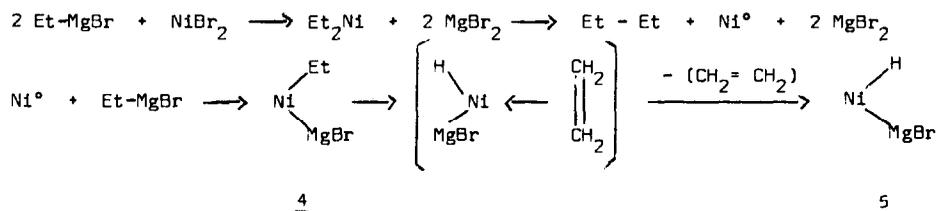
Des travaux sont en cours pour valider ce mécanisme ainsi que pour étendre la réaction aux bases de Schiff en général et à d'autres fonctions; la sélectivité pouvant également être exploitée.

La structure des composés obtenus est en accord avec les spectres IR et RMN.

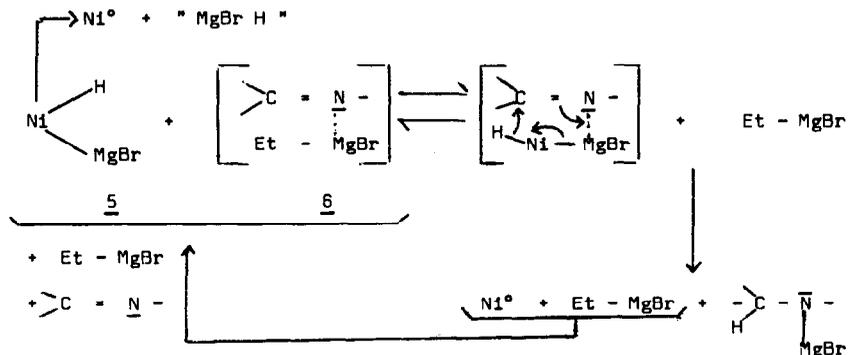
TABLEAU II - REDUCTION DES ANILES PAR Et-MgBr EN PRESENCE DE NiBr₂

Anile	Produit obtenu	Produit d'ébullition	% ^a
		126°C/1mm	78
		155°C/1mm	88
		136°C/0,5mm	82
		98°C/1mm	52

a) rendements en produit distillé



A partir de l'espèce 5 nous proposons le cycle suivant permettant de la régénérer :



BIBLIOGRAPHIE

1. S. PATAI, "The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond", Interscience Publishers, 1970
2. H. ALPER, *J. Org. Chem.*, 37, 3972 (1972)
3. I. OJIMA et T. KOGURE, *Tetrahedron Letters*, 27, 2475 (1973)
4. K.N. CAMPBELL, C.H. HELBIG, M.P. FLORKOWSKI et B.K. CAMPBELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3868 (1948)
5. R.E. DESSY et R.M. SALINGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3530 (1961)
6. J. THOMAS, E. HENRY-BASCH et P. FREON, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 267, 176 (1968)
7. J. THOMAS, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse)
8. H. FELKIN et G. SWIERCZEWSKI, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 266, 1611 (1968)
C. CHUIT, H. FELKIN, C. FRAJERMAN, G. ROUSSI et G. SWIERCZEWSKI, *Chem. Comm.* 1604 (1968)
9. R.J.P. CORRIU et B. MEUNIER, *J. Organometal. Chem.*, 60, 31 (1973)
R.J.P. CORRIU et B. MEUNIER, *Chem. Comm.*, 164 (1973)
10. G. STORK et S.R. DOWD, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2178 (1963)
11. H. SAITO et K. NUKADA, *Tetrahedron*, 22, 3313 (1966)
12. H. FELKIN et G. SWIERCZEWSKI, *Tetrahedron Letters*, 15, 1433 (1972)
13. E. COLOMER, R.J.P. CORRIU et B. MEUNIER, *J. Organometal. Chem.*, 71, 197 (1974)
F.H. CARRE et R.J.P. CORRIU, *J. Organometal. Chem.*, 74, 49 (1974)