

NITROXYDES LXXIII : OXYDATION D'AMINES SECONDAIRES ET TERTIAIRES PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU BASIQUE

Rose-Marie DUPEYRE et André RASSAT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Equipe de Recherche n° 20 associée au C.N.R.S.,
Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, B.P. 85,
Centre de Tri, F.38041 Grenoble Cedex, France.

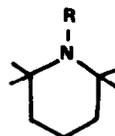
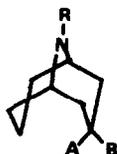
(Received in France 7 January 1975; received in UK for publication 22 April 1975)

On obtient souvent les radicaux nitroxydes ¹ par oxydation des amines secondaires par des peracides ^{2,3} ou par l'eau oxygénée en présence d'acide phosphotungstique ⁴⁻⁷ ou par oxydation des hydroxylamines ^{1,2}.

Cependant, des amines tertiaires, soit N-méthylées, soit N-benzylées, sont souvent plus faciles à obtenir que les amines secondaires correspondantes. Il est donc intéressant d'avoir une méthode directe pour transformer une amine tertiaire en radical nitroxyde.

Une méthode de ce type existe : l'oxydation d'amines tertiaires par l'eau oxygénée en présence de pertungstate, conduit aux nitroxydes correspondants ^{8,9}.

Nous rapportons ici une nouvelle méthode d'oxydation d'amines tertiaires et d'amines secondaires en radical nitroxyde.



1 A = B = H

2 A = OH; B = H

3 AB = O

4

5

6

a) R = CH₃

b) R = H

c) R = O

d) R = CH₂C₆H₅

Si, selon Ciamician et Silber ¹⁰⁻¹³, on traite 0,5 g (0,0036 mole) de N-méthyl-granatanine 1a (R = CH₃) en solution dans 30 ml d'eau, en présence de 1,2 g (0,03 mole) de soude en pastille, par une solution de 2,4 g (0,015 mole) de permanganate de potassium dans 80 ml d'eau pendant 48 heures, on obtient 0,4 g d'amine secondaire nor-granatanine 1b (R = H), F = 55°C

(litt.¹⁴, hydrate F=50°C-60°C). Si on laisse la réaction se poursuivre à température ordinaire, on observe un signal en R.P.E. qui augmente et devient stable après 7 jours de réaction. Après filtration du bioxyde de manganèse formé et extraction au chlorure de méthylène, on isole 0,3 g de 1c (R=O) (Rdt.60%), F=144°C (litt.¹⁵ : 129-133°C). De même, les amines 1d et 5d (R=CH₂C₆H₅) conduisent à 1c, F=144°C (Rdt.61%), 5c, F=150°C¹⁶ (Rdt.54%). Pour prouver que l'amine correspondante est un intermédiaire, nous avons vérifié que son oxydation dans les mêmes conditions conduit aussi au radical nitroxyde : - Si on traite 0,8 g (0,006 mole) de nor-granatanine 1b (R=H) en solution dans 50 ml d'eau en présence de 1 g (0,02 mole) de soude en pastille, par une solution de 1,9 g (0,012 mole) de permanganate de potassium dans 100 ml d'eau pendant 3 jours, on obtient, après filtration du bioxyde de manganèse et extraction au chlorure de méthylène, 0,4 g de radical 1c (R=O) (Rdt.50%). - De même, 4b, 5b, 6b conduisent aux radicaux nitroxydes correspondants : 4c F=174°¹⁶ Rdt.61% ; 5c F=150°¹⁶ Rdt.60% ; 6c F=39°C^{17,18} F=39°C Rdt.60%. Dans cette dernière méthode d'oxydation, les rendements sont toujours très supérieurs aux rendements obtenus par l'oxydation à l'eau oxygénée en présence d'acide phosphotungstique¹⁸. Par contre, si l'amine tertiaire possède une autre fonction, comme par exemple le granatanol 3a 2a (R=CH₃), cette méthode d'oxydation conduit à un mélange d'amines secondaires, nor-granatanol 3a 2b (R=H) et nor-pseudopelletierine 3b (R=H), F=123°C (litt.¹² F=102°C).

Références

- 1 A.R. Forrester, J.M. Hay et R.H. Thomson, "Organic Chemistry of Stable Free Radicals", Academic Press, New York, N.Y., 1968.
- 2 G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 3283 (1965).
- 3 K. Tokumaru, H. Sakuragi et O. Simamura, *Tetrahedron Letters*, 52, 3945 (1964).
- 4 O.L. Lebedev et S.N. Kazarnovskii, *Tr.Po.Khim. i Khim.Tekh.*, 2, 649 (1959).
- 5 M.B. Neiman, E.G. Rozantsev et Yu.Mamedova, *Nature*, 196, 472 (1962).
- 6 R. Brière, H. Lemaire et A. Rassat, *Tetrahedron Letters*, 1775 (1964).
- 7 R.M. Dupeyre, H. Lemaire et A. Rassat, *Tetrahedron Letters*, 1781 (1964).
- 8 W.D. Sholle, L.A. Krinitskaya et E.G. Rozantsev, *Izv.Akad.Nauk.SSSR,Ser.Khim.*, 1, 149 (1969).
- 9 R.M. Dupeyre, et A. Rassat, *Tetrahedron Letters*, 29, 2699 (1973) ; R.M. Dupeyre, A. Rassat et J. Ronzaud, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 6559 (1974).
- 10 G. Ciamician et P. Silber, *Ber.*, 27, 2850 (1894).
- 11 K. Alder et M.A. Dortmann, *Ber.*, 86, 1544 (1953).
- 12 K. Alder, H. Betzing, R. Kuth et M.A. Dortman, *Justus Liebig, Ann.Chem.*, 620, 73 (1959).
- 13 C.L. Zirkle, F.R. Gerns, A.M. Pavloff et A. Burger, *J. Org. Chem.*, 26, 395 (1961).
- 14 G. Ciamician et P. Silber, *Gazz. Chim. Ital.*, 24, 350 (1894).
- 15 G.D. Mendenhall et K.U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 6395 (1973).
- 16 R.M. Dupeyre et A. Rassat (*à paraître*).
- 17 E.G. Rozantsev et M.B. Neiman, *Tetrahedron*, 20, 131 (1964).
- 18 R. Brière, H. Lemaire et A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. France*, 3273 (1965).