

SYSTEMES DE STRECKER ET APPARENTES - VII¹

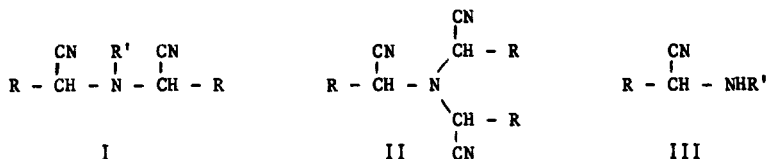
Etude stéréochimique des α -aminodinitriles, produits secondaires de la synthèse selon Strecker des α -aminonitriles.

M. BEJAUD,^{a)} L. MION et A. COMMEYRAS*

ERA n°555 "Intermédiaires réactionnels et mécanismes de réactions"
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon
34060 Montpellier Cédex-France

(Received in France 16 May 1975; received in UK for publication 14 July 1975)

La formation des α -aminodinitrile (I) et α -aminotrinitrile (II) comme produits secondaires de l' α -aminonitrile (III) lors de l'action d'un aldéhyde sur une solution aqueuse d'amine



R' = H ou alcoyle

primaire ou d'ammoniac et de cyanure alcalin ou d'acide cyanhydrique a été suggérée il y a fort longtemps², mais n'a donné lieu à aucune étude particulière. Poursuivant notre investigation des systèmes de Strecker, nous avons été naturellement amenés à nous intéresser à cette réaction et nous présentons ici des résultats relatifs à la stéréochimie des produits obtenus.

Nous nous sommes limités jusqu'à présent, pour des commodités d'analyse, au cas où l'aldéhyde est l'acétaldéhyde. Ainsi, lorsqu'on le fait réagir sur une solution aqueuse de cyanure de sodium et de méthylamine ou d'ammoniac, à un pH compris entre 6,5 et 8,5 on note, dans le spectre de RMN de la solution, à côté des doublets caractéristiques des méthyles de la cyanhydrine et de l' α -aminonitrile, deux doublets de glissements chimiques intermédiaires (δ vl.8). Les intensités de ces différents signaux sont fonctions du pH du mélange réactionnel. Le fait que ces deux doublets apparaissent dans les deux cas démontre que l'un deux ne peut pas être attribué à l' α -aminotrinitrile. Puisque au contraire, ils apparaissent et évoluent dans le temps avec des rapports d'intensités identiques ceci suggère qu'ils appartiennent à des diastéréoisomères.

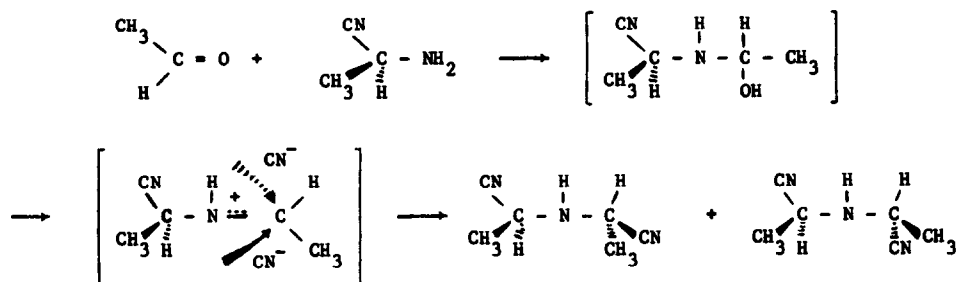
L'isolement des espèces ainsi mises en évidence, a pu être réalisé en extrayant le mélange à l'éther. On obtient ainsi des huiles qu'il est aisé de purifier par distillation. Leurs spectres IR et de masse sont en accord avec les structures aminodinitriles (I : R' = CH₃ et R' = H). On note en effet en IR les fréquences caractéristiques des groupes CN (ν_{CCl_4} 2240 cm⁻¹) et N-CH₃ (ν_{CCl_4} 2810 cm⁻¹) pour I (R' = CH₃) et CN (ν_{CCl_4} 2240 cm⁻¹) et N-H (ν_{CCl_4} 3320 cm⁻¹) pour I (R' = H). Leurs spectres de RMN présentent effectivement un dédoublement de leurs signaux : deux doublets pour CH₃ et 2 quadruplets pour C-H.

Par traitement à l'éther de pétrole du composé dérivant de l'ammoniac, il nous a été possible de le séparer en deux fractions, l'une bien cristallisée (F = 62°C), l'autre liquide à température ambiante (Eb_{0,3} = 103°C) qui correspondent toutes deux, d'après leurs propriétés spectroscopiques à la structure I (R' = H) et dont les spectres de RMN ne diffèrent que légèrement par les glissements chimiques des différents signaux (1 Hz à 60 MHz), ceux du dérivé cris-

tallisé étant légèrement plus blindés. Ceci nous a amené à conclure que le produit brut résultant de la réaction est donc bien un mélange 50/50 des deux diastéréoisomères threo et meso et que, dans les conditions opératoires utilisées, l' α -aminotrinitrile n'est pas formé dans le milieu comme cela avait été suggéré.

L'identification des diastéréoisomères a été réalisée en tentant sur chacune des fractions, cristallisée et liquide, un dédoublement en énantiomères optiquement actifs. Par l'intermédiaire de l'acide camphosulfonique dans l'alcool, nous avons pu obtenir deux composés actifs sur la lumière polarisée à partir du seul isomère cristallisé qui possède donc la configuration relative threo.

Par corrélation avec le nitrile de l'alanine dont la configuration absolue est connue³ il nous a été possible de déterminer celle de l' α -aminodinitrile. Il paraissait raisonnable en effet, d'envisager pour la formation de ce composé le même mécanisme que celui que nous avons proposé pour celle des α -aminonitriles tertiaires⁴ et envisagé d'étendre aux dérivés secondaires¹ et qui doit conduire, d'après les équations suivantes à des quantités égales des deux diastéréoisomères :



En condensant le nitrile (-) de la L-alanine de configuration absolue S³, avec la cyanhydrine correspondante, génératrice d'acétaldéhyde et d'ion CN⁻, dans des conditions non racémisantes (alcool absolu à reflux), nous avons effectivement obtenu un mélange des deux diastéréoisomères du dinitrile, à partir duquel nous avons pu isoler l'isomère threo qui présente une activité gauche sur la lumière polarisée. L'isomère threo (-) a donc la configuration S S du nitrile de départ.

Dans le cas où l'amine utilisée est la méthylamine, la séparation des deux diastéréoisomères n'a pas pu être réalisée.

a) Ce mémoire constitue une partie de la thèse de Doctorat d'état de Mme BEJAUD, enregistrée au C.N.R.S. sous le n° AO 11 411.

Remerciements : Ce travail est subventionné par la D.G.R.S.T. n° 7270471C et l'Alimentation Equilibrée de Commeny que nous remercions.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹M. BEJAUD, L. MION et A. COMMEYRAS, Partie VI, mémoire soumis au Bull. Soc. chim. France
- ²D.T. MOWRY, Chem. Rev. 42, 236 (1948) et références citées
- ³H. REIHLEN, E. WEINBRENNER, G.V. HESSLING, Ann. Chem. 494, 144 (1932)
- ⁴J. TAILLADES et A. COMMEYRAS, Tetrahedron, 30, 2493 (1974)