

REDUCTION D'AZIDES EN AMINES PAR LE FORMIATE D'AMMONIUM PAR  
"TRANSFERT D'HYDROGENE CATALYSE" (CTH)

T. GARTISER, C. SELVE\* et J.-J. DELPUECH

Laboratoire de Chimie Physique Organique, ERA CNRS 222, Université de  
Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France.

Summary : The azides are reduced to amines in very good yields by "Catalytic  
Transfer Hydrogenation" (CTH) using ammonium formate.

La réduction des azides en amines (1) représente une voie importante  
pour l'accès aux amines primaires.

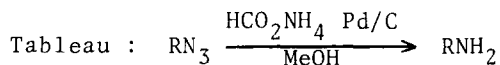
Dans le cadre de la mise au point de synthèses de tensio-actifs poly-  
fluorés monodisperses (2), nous avons besoin d'amino-1 polyoxyéthylène-  
alcools.

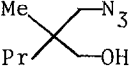
Le concept de "Transfert d'Hydrogène Catalysé" (CTH) a été introduit  
par Braude (3) ; cette technique est utilisée en chimie des peptides (4a-d).  
Nous montrons ici la possibilité d'utilisation de la CTH pour la réduction  
des alkylazides. Les "donneurs d'hydrogène" utilisés en CTH sont nombreux,  
le plus utilisé est le cyclohexène (5). Celui-ci donne dans la réduction des  
alkylazides des résultats disparates. Par contre le formiate d'ammonium nous  
a permis d'obtenir des résultats bien reproductibles.

Les alkylazides utilisés sont obtenus à partir des alkylchlorures cor-  
respondants en transfert de phase (6). Afin de comparer les réductions par  
CTH à celles effectuées par l'hydrogène, les deux réactions ont été réali-  
sées. L'ensemble des résultats est réuni dans le Tableau. Les microanalyses  
et les spectroscopies des amines préparées sont en accord avec la structure.

Le "Transfert d'Hydrogène Catalysé" avec le formiate d'ammonium comme  
donneur d'hydrogène permet effectivement de réduire les azides en amines.

La CTH évite l'utilisation d'un courant d'hydrogène, elle est de mise  
en oeuvre simple en permettant l'accès aux amines primaires avec des rende-  
ments (sur 0,1 mole de produit de départ) comparables à ceux obtenus par  
hydrogénation.



Azide	Rdt % en $\text{RNH}_2$		Azide	Rdt % en $\text{RNH}_2$	
	CTH <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> <sup>b</sup>		CTH <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> <sup>b</sup>
Hexyl N <sub>3</sub>	93	91	H(EO) <sub>6</sub> N <sub>3</sub> <sup>c</sup>	79	91
	92	89	Bzl(EO) <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>c,d</sup>	78	92
Azide-2-Octane	91	90	Bzl(EO) <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <sup>c,d</sup>	81	91
H(EO) <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>c</sup>	81	92	Bzl(EO) <sub>5</sub> N <sub>3</sub> <sup>c,d</sup>	76	90
H(EO) <sub>4</sub> N <sub>3</sub> <sup>c</sup>	78	94	Bzl(EO) <sub>6</sub> N <sub>3</sub> <sup>c,d</sup>	74	88
H(EO) <sub>5</sub> N <sub>3</sub> <sup>c</sup>	80	92			

- (a) Le donneur d'hydrogène est le formiate d'ammonium (4 équivalents). On travaille à température ambiante dans le méthanol (100 ml), le catalyseur est le palladium 5 % sur charbon (6 à 15 % en poids) 3 à 4h. de réaction.
- (b) Les réactions sont réalisées à température ambiante dans le méthanol (100 ml). Le catalyseur est le palladium 5 % sur charbon (8 à 10 % en poids) ; un courant d'hydrogène est maintenu pendant 10 à 15 h.
- (c) EO = OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>
- (d) Le groupe benzyl(Bzl) éther n'est pas affecté dans les conditions de réaction utilisées.

#### Bibliographie

- 1) E.J. Corey, K.C. Nicolaou, R.D. Balanson, Y. Machida, *Synthesis* 590 (1975) et réf. citées ; T. Sheradsky "The chemistry of the azido group" S. Patafi Ed. Interscience New York, chap. 6 (1971). F. Rolla, *J. Org. Chem.* 47-4327 (1982).
- 2) Résultats non publiés et C. Selve, B. Castro, P. Leempoel, G. Mathis, T. Gartiser, J.-J. Delpuech, *Tetrahedron* sous presse.
- 3) E.A. Braude, R.P. Linstead, P.W.D. Mitchell and K.R.H. Woolridge, *J. Chem. Soc.* 3544 et 3548 (1954).
- 4) a- G.M. Anantharamaiah, K.M. Sivanandaiah, *J. Chem. Soc. Perkin-I*-490 (1977). b- A.M. Felix, E.P. Heimer, T.J. Lambros, C.Tzougraki, J. Meienhofer, *J. Org. Chem.* 43, 4194 (1978) ; c- B. El Amin, G.M. Anantharamaiah, G.P. Royer, G.E. Means, *J. Org. Chem.* 44, 3442 (1972) ; d- M.K. Anwer, A.F. Spatola, *Tetrahedron Letters* 4369 (1981).
- 5) G. Brieger, T.J. Nestruck, *Chem. Rev.* 74, 567 (1974) ; T. Nishigushi, K. Tachi, K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.* 237 (1975).
- 6) J. Dockx, *Synthesis* 441 (1973) ; E.V. Dehmlow, *Angew. Chem.* 86, 187 (1974) ; W.P. Reeves, M.L. Bahr, *Synthesis* 823 (1976).

(Received in France 25 January 1983)