

N-TOSYL IMINOETHERS ET IMINOCARBONATES D'ALKYLE : SYNTHONS D'AMINES PRIMAIRES
 A STRUCTURE RAMIFIEE

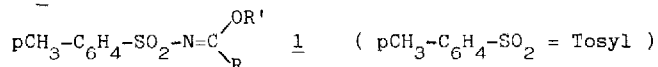
Francois BARBOT

Laboratoire de Chimie des Organométalliques associé au CNRS, Université de Poitiers,
 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 POITIERS, France.

Summary : Allylic organometallics react with N-tosyl iminoethers and N-tosyl iminocarbonates to produce sulfonamides which give the title amino compounds by reaction with sodium in liquid ammonia.

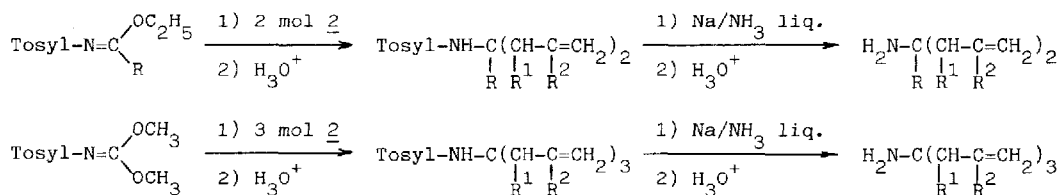
La synthèse d'amines par action d'un organométallique sur une imine a été souvent réalisée (1) et il a été récemment montré que pour obtenir des amines primaires, il était possible d'utiliser des N-triméthylsilyl imines (2). Cependant, ces derniers composés sont relativement peu stables en série aliphatique et très souvent non isolables (2). De plus, à notre connaissance, il n'a été préparé jusqu'ici que des aldimines N-triméthylsilylées, ce qui ne peut conduire qu'à des amines primaires à groupement secondaire du type >CH-NH_2 .

Nous décrivons ici les premiers résultats obtenus lors de l'action d'organométalliques allyliques sur des composés 1 :



Les produits 1 sont aisément préparés (3) par action du p-toluènesulfonamide sur les ortho-esters et les orthocarbonates d'alkyle (Rdt = 92-95%).

Comme dans l'action d'organométalliques sur les N-aryl iminoéthers (4) et les N-aryl iminocarbonates d'alkyle (5), les organométalliques allyliques $\underline{2}$ $\text{R}^1\text{CH}=\text{C}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{M}$ agissent facilement sur les composés 1 pour conduire par processus d'addition-élimination à des sulfonamides substitués; ces derniers, traités par le sodium au sein de l'ammoniac liquide (6), libèrent les amines primaires à groupe secondaire ou tertiaire (tableau) :



Les sulfonamides intermédiaires bruts ont été identifiés par leurs spectres de RMN et utilisés tels quels pour la réaction suivante; les rendements en amines primaires sont donnés par rapport aux dérivés 1 et n'ont pas été optimisés (7).

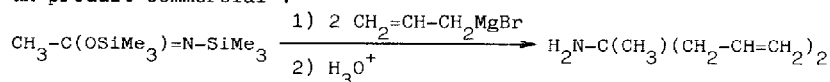
Tableau

: R	: R'	: R ¹	: R ²	: M	: Amine	: Rdt%:Eb°C/Torr:	n ₂₀ ^D	:
: H	: C ₂ H ₅	: H	: H	: Al _{2/3} Br	: H ₂ N-CH(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂	: 54 : 39/20	: 1,4500	:
: H	: C ₂ H ₅	: H	: CH ₃	: MgCl	: H ₂ N-CH(CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂) ₂	: 40 : 68/20	: 1,4556	:
: H	: C ₂ H ₅	: CH ₃	: H	: Al _{2/3} Br	: H ₂ N-CH(CH(CH ₃)-CH=CH ₂) ₂	: 54 : 61/20	: 1,4530	:
: CH ₃	: C ₂ H ₅	: H	: H	: Al _{2/3} Br	: H ₂ N-C(CH ₃)(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂ (8)	: 60 : 50/21	: 1,4501	:
: CH ₃	: C ₂ H ₅	: H	: CH ₃	: MgCl	: H ₂ N-C(CH ₃)(CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂) ₂	: 44 : 80/21	: 1,4612	:
: OCH ₃	: CH ₃	: H	: H	: MgBr	: H ₂ N-C(CH ₂ -CH=CH ₂) ₃	: 48 : 80/20	: 1,4724	:
: OCH ₃	: CH ₃	: H	: CH ₃	: MgCl	: H ₂ N-C(CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂) ₃	: 39 : 62/0,05	: 1,4812	:

La suite réactionnelle étudiée dans ce travail constitue donc une méthode commode pour préparer des amines primaires à structure ramifiée. D'autres applications concernant l'utilisation du groupement p-toluènesulfonyl comme groupe protecteur de la fonction imine vraie sont en cours d'étude. Tous les composés nouveaux présentent des spectres IR, ¹H RMN et de masse en accord avec leur structure.

Bibliographie

- (1) L. MIGINIAC et B. MAUZE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, p. 3832 et références citées.
- (2) G. CAINELLI, D. GIACOMINI, M. PANUNZIO, G. MARTELLI et G. SPUNTA, Tetrahedron Lett., 1987, 28, 5369 et références citées.
- (3) B. LOEV et M.F. KORMANDY, Can. J. Chem., 1964, 42, 176; R.F. MEYER, J. Org. Chem., 1963, 28, 2902.
- (4) J. PORNET et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci., [C], 1970, 271, 381.
- (5) J. PORNET et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci., [C], 1971, 273, 1763; Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, p. 989.
- (6) R.C. ROEMMELE et H. RAPOPORT, J. Org. Chem., 1988, 53, 2367 et références citées.
- (7) Mode opératoire type : à 0,10 mol de bromure d'allyl'aluminium (préparé au sein de l'éther) on additionne goutte à goutte, à 5°C, une solution étherée de 0,04 mol d'iminoéther 1 (R = CH₃, R' = C₂H₅), puis on chauffe au reflux pendant 5 heures. Le sulfonamide solide, obtenu après hydrolyse et lavages usuels, est mis en solution dans 300 ml d'ammoniac liquide, puis traité par addition de petits morceaux de sodium jusqu'à l'obtention d'une coloration bleue persistante (2,9 g). Après addition de chlorure d'ammonium, évaporation de l'ammoniac, hydrolyse du milieu réactionnel et traitements usuels, l'amine est isolée par distillation.
- (8) En ce qui concerne cette amine, il semblait plus simple de considérer la réaction suivante, qui met en jeu un produit commercial :



mais le rendement en amine s'est révélé inférieur à 10% et cette voie a été abandonnée.

(Received in France 22 August 1988)