

ALKYLAMINOMETHYLATION D'ORGANOMAGNESIENS.

Emmanuel YANKEP et Henriette KAPNANG,

Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences,

BP.812 - Yaoundé, République du Cameroun.

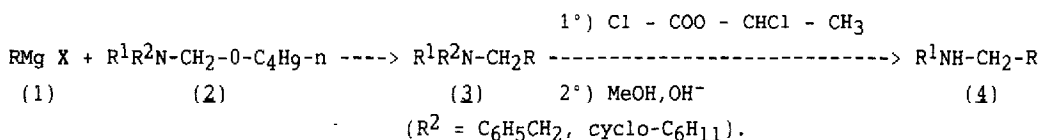
Georges CHARLES*,

Département de Biologie Appliquée, I.U.T 17026 La Rochelle (France).

ABSTRACTS : The organomagnesium compound RMgX is converted, in two steps, into the secondary amine R-CH₂-NH-R¹ (R¹=CH₃ or alkyl).

A notre connaissance, peu de méthodes générales d'alkylaminométhylation d'organométalliques ont été signalées. Cependant, récemment, MIGINIAC et Coll.^{1,2,3} ont publié, en particulier, une méthode de méthylaminométhylation² d'organozinciques dérivant d'halogénures α-insaturés en deux étapes ainsi qu'une méthode d'alkylaminométhylation^{1,3} d'organoaluminiques, magnésiens et zinciques variés, en deux étapes. Dans la première méthode², les auteurs ont utilisé comme synthon le N-chlorométhyl N-méthylformamide et dans la seconde^{1,3} des gem-aminoéthers N-silylés.

Nous rapportons, dans cette note, une nouvelle méthode de méthylaminométhylation et d'alkylaminométhylation d'organomagnésiens comportant essentiellement les étapes suivantes :



La synthèse de l'amine (3) par action d'un gem-aminoéther (2) (facile à obtenir⁴ à partir d'une amine secondaire et du paraformaldehyde) sur un organomagnésien (1) est une réaction bien documentée⁴⁻⁶. Le succès de la seconde étape dépend du choix judicieux du synthon (2) et du chloroformiate. En effet, l'étape cruciale de la synthèse est l'élimination sélective du radical R² de l'amine tertiaire (3) par action d'un chloroformiate⁷. Afin d'éviter les réactions d'élimination concurrentes, nous avons choisi R²=benzyl ou cyclohexyl (tableau) compte tenu des résultats antérieurs selon lesquels les groupements benzyle, allyle et cyclohexyle sont les plus faciles⁷⁻⁹ à éliminer. D'autre part, l'utilisation du chloroformiate d'α-chloroéthyle⁷ est déterminante du fait que le carbamate intermédiaire est facilement décomposé en amine secondaire par méthanolyse suivie d'une alcalinisation.

En conclusion, notre méthode, facile à mettre en oeuvre, permet de réaliser avec de bons rendements, aussi bien la méthylaminométhylation (tableau, réaction a-c, g et h) que l'alkylaminométhylation (tableau, réaction d-f) d'organomagnésiens simples.

Tableau

R ²	R ¹	R	X	Amine tertiaire (3)		Amine secondaire (4)		Réaction
				Eb(°C)/mmHg	Rdt (%)	Eb(°C)/mmHg	Rdt (%)	
C ₆ H ₅ -CH ₂	CF ₃	n-C ₈ H ₁₇	Br	192/26	80	105/26	80	a ¹⁰
		C ₆ H ₅ -CH ₂	Cl	192-195/27	80	101/26	66	b ¹⁰
		Cyclo-C ₆ H ₁₁	Cl	168-169/24	78	75/27	68	c ¹⁰
	n-C ₆ H ₁₃	CH ₂ -CH-CH ₂	Br	138/5	80	72/8	82	d ¹⁰
		Cyclo-C ₆ H ₁₁	Cl	176/5	77	138/14	77	e ¹⁰
		C ₆ H ₅ -CH ₂	Cl	206/8	96	138/6	66	f ¹⁰
Cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	Cyclo-C ₆ H ₁₁	Cl	159/8	74	75/27	64	g ¹¹
		n-C ₅ H ₁₁	Br	153/40	78	135/760	65	h ¹¹

Remerciements

Notre gratitude s'adresse au Centre de Recherche du Bouchet (S.N.P.E) pour la fourniture gracieuse du chloroformiate d' α -chloroéthyle.

Références :

- 1 - G.COURTOIS, D.MESNARD, B.DUGUE et L.MIGINIAC, *Bull. Soc. Chim. France*, **II**, 93-98 (1987) et références citées.
- 2 - G. COURTOIS, D.MESNARD, J.R MAHOUNGOU et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. Chim. France*, **II** 449-453 (1986).
- 3 - G. COURTOIS et L.MIGINIAC, *J. Organometal. Chem.*, **340**,127-141 (1988).
- 4 - J.P. MASON and M. ZIEF, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1450-1452 (1940).
- 5 - G.COURTOIS, M. HARAMA et L. MIGINIAC, *J. Organometal. Chem.*, **198**,1-14 (1980).
- 6 - G.COURTOIS et P. MIGINIAC, *Bull. Soc. Chim. France*, **II**, 148-152 (1983).
- 7 - R.A. OLOFSON, J.T. MARTZ, J.P. SENET, M. PITEAU and T. MALFROOT, *J. Org. Chem.*, **49**, 2081-2082 (1984) et références citées.
- 8 - H. KAPNANG et G. CHARLES, *Tetrahedron Letters*, **24**, 3233-3236 (1983).
- 9 - E. YANKEP et G. CHARLES, *Tetrahedron Letters*, **28**, 427-430 (1987).
- 10- On ajoute lentement une solution d'un éq. de (3) dans le dichloro-1,2 éthane à une solution dans le dichloro-1,2 éthane de 4 éq. de chloroformiate. On chauffe à reflux (30mn à 1h), laisse revenir à la température ambiante et ajoute 50 ml de méthanol (Réaction exothermique). Après alcalisation (NaOH 1N), le produit est extrait et purifié par distillation.
- 11- On chauffe à reflux un mélange de 0,05 mol de (3) et 30ml de chloroformiate pendant 4 h en éliminant au fur et à mesure, par distillation, le cyclohexène formé⁸. On isole le produit en opérant comme ci-dessus. Les rendements ne sont pas optimisés.