

ACTION DES ORGANOMETALLIQUES SUR LES IMIDATES α - β ETHYLENIQUES N-SUBSTITUES

M. L. EL EFRIT, B. HAJJEM, B. BACCAR

Laboratoire de Synthèse Organique - Faculté des Sciences
Campus Universitaire 1060 Tunis - Tunisie.

RESUME

Dans des conditions expérimentales usuelles, les organométalliques saturés, phényliques et allyliques réagissent facilement avec les imidates α - β éthyléniques pour conduire exclusivement et avec de bons rendements aux produits d'addition 1,4.

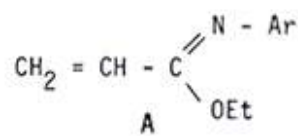
ABSTRACT

In the usual experimental conditions, reaction of saturated, phenylic and allylic organometallic compounds with α - β ethylenic imidates give exclusively the addition-1,4 products with good yields.

I. INTRODUCTION

L'importance synthétique des composés en C_3 comportant une insaturation en α d'un groupement fonctionnel carboné a incité un bon nombre de chercheurs à étudier leur réaction avec les organométalliques. L'addition de ces derniers réactifs aux aldéhydes, cétones, esters, nitrile... α - β insaturés (Réf. 1-12) conduit suivant la nature de l'organométallique utilisé et les conditions opératoires aux dérivés d'addition-1,2,-1,4 ou aux deux dérivés à la fois.

A notre connaissance, la seule étude similaire concernant les imidates α - β insaturés est due à EL JAZOULI et Col. (Réf. 13). Ces auteurs ont montré que les réactions à basses températures de lithiens d'alkyles et de réactifs de Grignard sur les thioimidates α - β insaturés conduit exclusivement aux produits d'addition 1-4. Dans ce travail, nous décrivons l'action de quelques organomagnésiens et lithiens ainsi que du bromure d'allyle zinc sur deux aryl propénylimidate d'éthyle A_1 et A_2 .



La structure de A laisse prévoir deux possibilités de réaction avec les organométalliques. L'addition-1,4 conduit à un iminoester saturé (I-a) et l'addition 1,2 fournit une amine secondaire propargylique (I-b) (schéma 1).

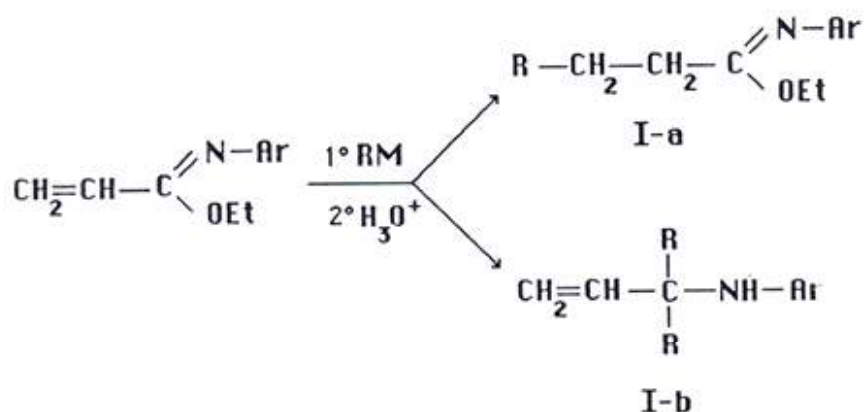


Schéma-1-

Expérimentalement, quelle que soit la nature des réactifs (magnésiens, lithiens ou zinciques), le rapport réactif - substrat et le temps de contact, on isole exclusivement l'imidate I-a. C'est là une bonne voie de synthèse d'immo-esters aliphatiques ; l'obtention de ces imidates par d'autres voies est très délicate (Réf. 14, 15, 16).

L'utilisation d'organométalliques dérivant de composés dihalogénés (dichloro-1,5 pentane, dichloro-1,6 hexane...) permet d'accéder aisément à des diimidates en C₉ et plus (schéma 2).

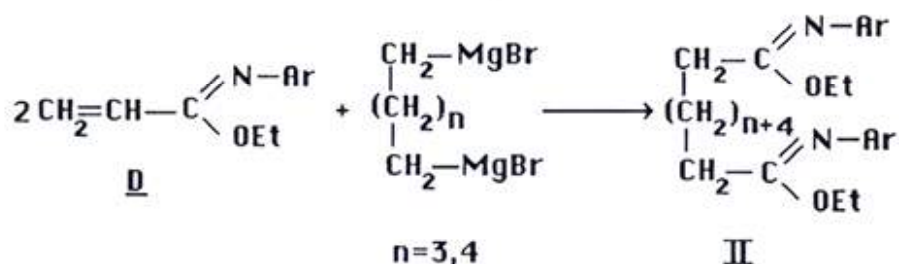


Schéma-2

, Outre l'intérêt qu'ils présentent en synthèse hétérocyclique (les composés II constituent d'excellents substrats pour l'obtention de ditriazoles, dioxadiazoles etc...) les diimidates peuvent être transformés en diesters, diamines etc..., matières premières entrant dans la fabrication de nombreux polymères.

Nous consignons dans le tableau 1 quelques données relatives aux imidates I-a et aux diimidates II obtenus dans ce travail.

TABLEAU -1-

	RX ou RX ₂	Métal	Ar	Rdt %*	T _{éb} °C	PmmHg
I.a.1	C ₂ H ₅ Br	Mg	C ₆ H ₅	58	62	0,2
I.a.2	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	Mg	C ₆ H ₅	56	152	15
I.a.3	C ₆ H ₅ Br	Mg	C ₆ H ₅	55	72	1,5
I.a.4	C ₆ H ₅ Br	Mg	<i>o</i> CH ₃ C ₆ H ₄	60	52	0,1
I.a.5	CH ₃ I	Li	C ₆ H ₅	65	120	15
I.a.6	<i>i</i> Pr Br	Li	C ₆ H ₅	60	174	18
I.a.7	CH ₃ I	Li	<i>o</i> CH ₃ C ₆ H ₄	58	122	15
I.a.8	CH ₂ CHCH ₂ Br	Zn	C ₆ H ₅	50	76	1
I.a.9	CH ₂ CHCH ₂ Br	Zn	<i>o</i> CH ₃ C ₆ H ₄	53	50	0,1
II.a	Br(CH ₂) ₆ Br	Mg	C ₆ H ₅	62	100	0,2
II.b	Br(CH ₂) ₅ Br	Mg	C ₆ H ₅	57	118	0,5

*Les rendements sont calculés par rapport à l'imidate de départ.

III. PARTIE EXPERIMENTALE

III-1. Identification des composés obtenus

Les spectres Infra-rouge ont été enregistrés en solution dans le chloroforme sur un appareil PERKIN-ELMER 681. Les nombres d'ondes sont donnés en cm⁻¹.

L'enregistrement des spectres de R.M.N du proton a été réalisé en utilisant comme solvant soit le CDCl₃, soit le CCl₄, sur un JEOL - 60MHz. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et comptés positivement par rapport au TMS pris comme référence interne.

III. 2. Action d'organométalliques sur les imidates éthyléniques α-β insaturés : synthèse d'imidates I-a

Le rapport substrat-réactif est calculé pour un rendement en organomagnésien, en organodimagnésien et en organozincique de l'ordre de 60 %.

Les organolithiens sont dosés avant utilisation par une solution d'alcool benzylique dans le toluène (Réf. 20).

III. 2-a Préparation des imidates α-β insaturés

Les imidates α-β éthyléniques (A) utilisés comme substrat ont été obtenus au laboratoire par référence à (Réf. 16) pour l'accès à l'orthoacrylate et, à (Réf. 17) et (Réf. 18) pour le passage de cet orthoester aux imidates (A).

III. 2-a.1 α-bromoorthopropionate d'éthyle

On ajoute, goutte à goutte, à 0°C et tout en agitant une mole (160 g) de brome à un mélange d'une mole (176 g) d'orthopropionate d'éthyle et d'une mole (79 g) de pyridine. L'addition terminée, on ajoute 200 ml d'éther anhydre et on

continue l'agitation pendant 10 mn. On filtre, on lave le précipité deux fois avec 50 ml d'éther puis on chasse le solvant. On distille le résidu sous vide. On recueille 164 g (Rdt = 64 %) d'un liquide qui passe à 90°C sous 18 mmHg.

III. 2-a-2. Orthoacrylate d'éthyle

Dans un ballon à deux tubulures et muni d'une agitation mécanique, on verse 0,05 mole (12,75 g) d' α -bromoorthopropionate d'éthyle puis on ajoute, par petites quantités 0,06 mole (6,7 g) de tertibutylate de potassium pulvérisé. L'addition de l'alcoolate terminée, on porte le mélange réactionnel lentement à 130°C. On le maintient deux heures à cette température. On extrait ensuite l'orthoester deux fois avec 100 ml d'éther. La solution est séchée sur $MgSO_4$ puis distillée sous vide (Rdt = 70 %, $Eb_{18} = 80^\circ C$).

III. 2-a-3. Imidates α - β éthyléniques

On chauffe à reflux durant trois heures environ un mélange de 0,12 mole d'orthoacrylate d'éthyle, 0,1 mole d'amine et quelques gouttes d'acide acétique glacial. Le mélange est ensuite distillé sous vide.

III. 2-b. Action d'organomagnésiens

A 1 g (0,04 mole) de magnésium en dispersion dans 5 ml d'éther anhydre on ajoute goutte à goutte, à la température ambiante et sous agitation 4,4 g (0,04 mole) de bromure d'éthyle dans 25 ml d'éther anhydre. A la solution d'organomagnésien ainsi obtenue (0,024 mole) sont additionnés, goutte à goutte et à 0°C, 4,37 g (0,025 mole) de N-phénylpropénate d'éthyle ($CH_2=CH-C(OEt)=N-C_6H_5$). L'addition terminée, le mélange réactionnel est maintenu durant deux heures à 0°C sous agitation puis hydrolysé à froid par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium.

La phase organique est extraite à l'éther, séchée sur $MgSO_4$ puis distillée. On recueille 2,85 g de N-phénylpentimidate d'éthyle I.a.1 ($Bu-C(OEt)=N-C_6H_5$) passant à 62°C sous 0,2 mmHg.

I.a.1 : $Eb_{0,2} = 62^\circ C$

IR($CHCl_3$) : $C=N = 1660$; $C=C = 1600$

RMN($CDCl_3$) : un triplet (3H) à 1,05 ; un multiplet (4H) centré à 1,2 ; un triplet (3H) à 1,3 ; un triplet (2H) à 2,1 ; un quadruplet (2H) à 4,15 ; un multiplet (5H) à 7,05.

I.a.2 : $Eb_{15} = 152^\circ C$

IR($CHCl_3$) : $C=N = 1665$; $C=C = 1600$

RMN($CDCl_3$) : un multiplet (4H) à 1 ; un triplet (3H) à 1,25 ; un triplet (2H) à 2,1 ; un quadruplet (2H) à 4,15 ; un multiplet (10H) à 7.

I.a.3 : $E_{b_{1,5}} = 72^{\circ}\text{C}$

IR(CHCl_3) : $\text{C}=\text{N} = 1660$; $\text{C}=\text{C} = 1600$

RMN(CCl_4) : Un triplet (2H) à 1 ; un triplet (3H) à 1,25 ;

un triplet (2H) à 2 ; un quadruplet (2H) à 4,15 ; un multiplet (10H) à 6,9.

I.a.4 : $E_{b_{0,1}} = 52^{\circ}\text{C}$

IR(CHCl_3) : $\text{C}=\text{N} = 1665$; $\text{C}=\text{C} = 1600$

RMN(CCl_4) : un triplet (2H) à 1,05 ; un triplet (3H) à 1,3 ; un triplet

(2H) à 1,9 ; un singulet (3H) à 2 ; un quadruplet (2H) à 4,2 ; un multiplet (9H) à 7.

III. 2. c. Action d'organolithiens

La réaction est conduite à 0°C pendant une heure. Le mode opératoire est le même que pour les deux autres types d'organométalliques.

I.a.5 : $E_{b_{15}} = 120^{\circ}\text{C}$

IR(CHCl_3) : $\text{C}=\text{N} = 1660$; $\text{C}=\text{C} = 1600$

RMN(CDCl_3) : un multiplet (2H) à 1 ; un triplet (3H) à 1,03 ;

un triplet (3H) à 1,3 ; un triplet (2H) à 2,06 ; un quadruplet (2H) à 4,2 ; un multiplet (5H) à 7.

I.a.6 : $E_{b_{18}} = 174^{\circ}\text{C}$

IR(CHCl_3) : $\text{C}=\text{N} = 1660$; $\text{C}=\text{C} = 1600$

RMN(CCl_4) : un multiplet (8H) vers 1 ; un triplet (2H) à 1,25 ; un

multiplet (1H) à 1,6 ; un triplet (2H) à 2 ; un quadruplet (2H) à 4,15 ; un multiplet (5H) à 6,9.

I.a.7 : $E_{b_{15}} = 122^{\circ}\text{C}$

IR(CHCl_3) : $\text{C}=\text{N} = 1660$; $\text{C}=\text{C} = 1600$

RMN(CCl_4) : un multiplet (5H) à 1,1 ; un triplet (3H) à 1,3 ; un singulet

(3H) à 2,1 ; un triplet (2H) à 2,1 ; un quadruplet (2H) à 4,25 ; un multiplet (4H) à 6,85.

III. 2. d. Action d'organozinciques

La préparation des organozinciques se fait de la même manière que celle des organomagnésiens. Après addition de l'imidate α - β éthylénique, le mélange réactionnel est chauffé à reflux du THF durant trois heures.

I.a.8 : $Eb_1 = 76^\circ C$

IR($CHCl_3$) : $C=N = 1660$; $C=C = 1600$ et 1605

RMN($CDCl_3$) : un triplet (3H) à 1,2 ; un triplet (2H) à 2,3 ; un multiplet (2H) à 3,7 ; un quadruplet (2H) à 4,25 ; un multiplet (1H) à 5,2 ; un multiplet (5H) à 7.

I.a.9 : $Eb_{0,1} = 50^\circ C$

IR($CHCl_3$) : $C=N = 1660$; $C=C = 1600$ et 1605

RMN(CCl_4) : un multiplet (2H) à 1,25 ; un triplet (3H) à 1,35 ; un singulet (3H) à 2,1 ; un triplet (2H) à 2,4 ; un multiplet (2H) à 3,65 ; un quadruplet (2H) à 4,3 ; un multiplet (2H) à 5,35 ; un multiplet (1H) à 5,95 ; un multiplet (4H) à 6,9.

III. 3. Action de dimagnésiens sur les imidates α - β éthyléniques : synthèse de diimidates

A 1,2 g (0,05 mole) de magnésium en dispersion dans 5 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte à $-70^\circ C$ et sous agitation 0,025 mole de dihalogénure d'alkyle dans 25 ml d'éther anhydre. Après dissolution totale du magnésium, on ajoute 5,25 g (0,03 mole) de N-arylpropénate d'éthyle. Les réactants sont laissés en contact durant douze heures à cette température puis le mélange réactionnel est ramené à $0^\circ C$ et hydrolysé par une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis distillée.

II.a. : $Eb_{0,2} = 100^\circ C$

IR($CHCl_3$) : $C=N = 1665$; $C=C = 1600$

RMN(CCl_4) : un triplet (6H) à 1,35 ; un multiplet (16H) centré à 1,5 ; un triplet (4H) à 2,1 ; un quadruplet (4H) à 4,2 ; un multiplet (10H) à 7.

II.b. : $Eb_{0,5} = 118^\circ C$

IR($CHCl_3$) : $C=N = 1665$; $C=C = 1600$

RMN($CDCl_3$) : un multiplet (14H) centré à 1,2 ; un multiplet (10H) centré à 1,3 ; un quadruplet (4H) à 2 ; un multiplet (10 H) à 6.

Soumis en octobre 1989
Accepté en octobre 1990

BIBLIOGRAPHIE

1. E. J. Corey et K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 1837.
2. E. J. Corey et J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 4318.
3. C. P. Casey, C. R. Cyr et A. Grant, *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 910.
4. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones et J. A. Taylor, *J. Chem. Soc., C*, 1969, 2173.
5. R. F. Heck et J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 2320.
6. C. Chuit, J. P. Foulon et J. F. Normant, *Tetrahedron*, 1981, 37, 1385.
7. C. Chuit, J. P. Foulon et J. F. Normant, *Tetrahedron*, 1980, 36, 2305.

8. H. O. House et J. M. Wilkins, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 2443.
9. H. O. House et W. F. Fischer, *J. Org. Chem.*, 1969, 34, 3615.
10. S. H. Liu, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 3209.
11. H. Felkin, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 1433.
12. Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2318.
13. M. El Jazouli, S. Masson, A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. France*, 1988, 5, 875.
14. H. Brederbeck, G. Simchen, W. Kantlehner, *Chem. Ber.* 1971, 104, 924.
15. J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, *J. Chem. Soc.*, 1947, 96.
16. E. Schmidt, *Chem. Ber.* 1914, 47, 2545.
17. H. Stetter et W. Uerdingen, *Synthesis*, 1973, 207.
18. L. Claisen, *Ann. Chem.*, 1895, 287, 360.
19. R. M. Roberts et R. H. De Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 2411.
20. S. C. Watson, J. F. Eastham ; *J. organométal. Chem.*, 1967, 9, 156.