

**ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES IMIDATES
N-ACYLES, N-CYANES ET N-ETHOXYCARBONYLES**

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

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire
1060 TUNIS - TUNISIE

RESUME :

L'action des organomagnésiens sur les imidates N-acylés, N-éthoxycarbonylés et N-cyanés conduit, avec de bons rendements, à des amides à carbone tertiaire, ou à des amines N-cyanées.

I. INTRODUCTION :

L'action des organomagnésiens sur les formimidates N-alkylés, N-arylés et N-sulfonés a été décrite dans la littérature (1) (2) (3.a) (3.b) (4). Elle conduit en général à la formation d'amines suivant le schéma I.

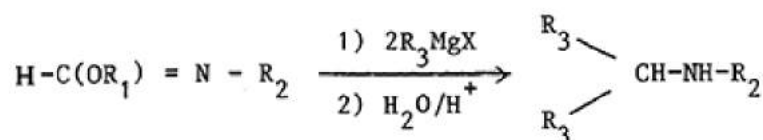
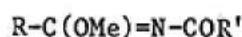


Schéma I

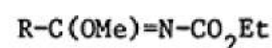
Disposant d'une série d'iminoesters N-acylés 1, N-cyanés 2 et N-éthoxycarbonylés 3, nous nous sommes proposés d'étudier leur comportement vis-à-vis de quelques organomagnésiens.



1



2



3

II. SYNTHÈSE :

Comparés aux formimidates N-arylés et N-alkylés déjà étudiés, les imidates du type 1, 2 et 3 présentent quelques particularités :

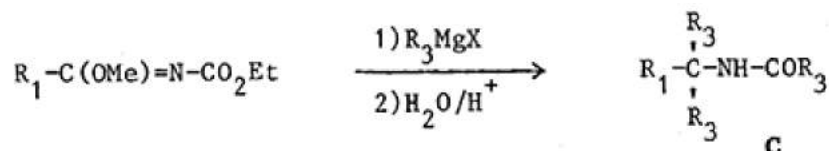
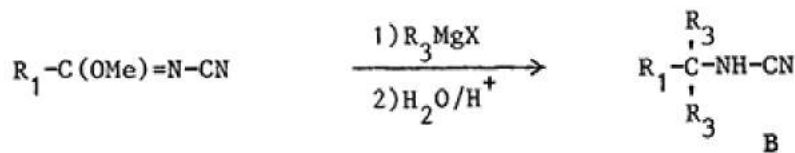
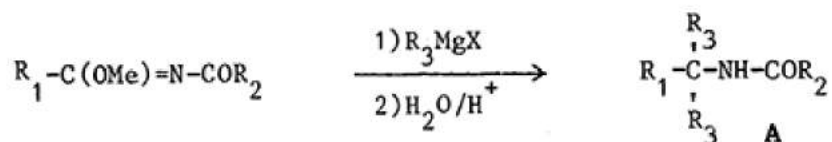
- leurs carbones imidiques sont plus encombrés (remplacement de H par ϕ , $i\text{Pr}$, ...) et plus électrophiles (effet électroattracteur des groupements COR, CN et CO₂Et).

- ils comportent deux sites électrophiles sensibles aux attaques nucléophiles des carbanions issus des organomagnésiens : carbone imidique et carbones des motifs COR, CO₂Et et CN.

Opposés aux organomagnésiens les imidates 1, 2 et 3 peuvent donc, à priori, donner plusieurs produits selon les proportions de réactifs mis en présence.

Les résultats expérimentaux montrent que, quelle que soit la stoechiométrie de la réaction, il se fait, pour les trois types d'imidates 1, 2, 3 une double attaque de la partie nucléophile du magnésien sur le carbone imidique. Par contre, des trois substituants de l'azote (COR, CN, CO₂Et), seul le motif CO₂Et réagit avec l'organomagnésien. Les produits obtenus sont des amides à carbone tertiaire (A et C) et des amines N-cyanées (B).

L'action des organomagnésiens sur les imidates N-acylés et N-éthoxycarbonylés constitue donc une excellente voie d'accès aux amides A et C, connus pour leurs nombreuses applications dans



	R ₁	R ₃	Y
A ₁	φ	Et	COMe
A ₂	φCH ₂	φ	COMe
A ₃	φ	φCH ₂	COMe
A ₄	φ	φCH ₂	COEt
A ₅	iPr	φ	COMe
B ₁	φ	φCH ₂	CN
C ₁	φ	Et	COEt
C ₂	pMeφ	Et	COEt
C ₃	φCH ₂	φ	COφ
C ₄	φ	φCH ₂	COCH ₂ φ
C ₅	pMeφ	φCH ₂	COCH ₂ φ
C ₆	pMeφ	Me	COMe
C ₇	φCH ₂	Et	COEt
C ₈	φ	Me	COMe
C ₉	φCH ₂	φCH ₂	COCH ₂ φ
B ₂	Me	Et	CN
B ₃	Me	Me	CN



TABLEAU I

le domaine des herbicides (5) (6) (7), des insecticides (8) (9) (10), des bactéricides (11) (12), des fongicides (13) (14) etc... Nous avons consigné dans le tableau I les produits obtenus.

L'identification de ces produits s'est faite grâce à l'analyse de leurs spectres Infra-rouge et de R.M.N. du proton.

L'analyse centésimale des composés obtenus confirme les structures proposées.

III. PARTIE EXPERIMENTALE :

III.1. Identification des composés obtenus :

Tous les spectres Infra-rouge ont été enregistrés en solution soit dans le chloroforme soit dans le tétrachlorure de carbone 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 est fait dans le $CDCl_3$ ou dans le CCl_4 , sur un Jeol 60 MHz et un Bruker WH90/SD. les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

Les analyses centésimales ont été effectuées au centre de microanalyse de l'Université de Paris VI.

III. 2. Action des organomagnésiens sur les imidates N-acylés, N-cyanés et N-éthoxycarbonylés

La réaction est générale et donne de bons rendements quels que soient les radicaux R₁, R₂, R₃. Le mode opératoire est à peu près le même pour les trois types de substrats 1, 2 et 3.

A titre d'exemple, nous décrivons la méthode de préparation du composé C₁ :

A 2,4 g (0,1 mole) de magnésium en dispersion dans 5 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte, à la température ambiante et sous agitation 10,9 g (0,1 mole) de bromure d'éthyle dans 25 ml d'éther anhydre ; à la solution d'organomagnésien ainsi obtenue (0,75 mole) sont additionnés goutte à goutte et à 0°C, 5,42g (0,025 mole) de benzimidate de méthyle N-éthoxycarbonylé dans 35 ml de tétrahydrofurane anhydre. L'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel sous agitation pendant 3 heures puis on l'hydrolyse par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium à 0°C. On extrait à l'éther. On recueille la phase organique que l'on sèche sur MgSO₄. On chasse le solvant et on obtient 4,5 g (Rdt : 82%) d'amide ϕ -C(Et)₂-NH-COEt qu'on recristallise dans l'heptane.

C₁ : P°C = 73

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3445$; $\nu_{C=O} = 1680$

¹HN(CDCl₃) : un multiplet (5H) centré à 7,13 ; deux quadruplets (6H) vers 2 ; un triplet (6H) à 0,63 ; un triplet (3H) à 1,03 ; un multiplet (1H) à 6,13.

Analyse centésimale : C₁₄H₂₁NO

	IC	IH	IN
cal.	76,67	9,65	6,38
Tr.	75,45	9,46	6,78

C₂ : P°C = 85

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3445$; $\nu_{C=O} = 1675$

¹HN(CDCl₃) : un multiplet (4H) centré à 7,08 ; deux quadruplets (6H) vers 2,06 ; un triplet (6H) à 0,65 ; un triplet (3H) à 1,06 ; un singulet (3H) à 2,30 ; un multiplet (1H) à 5,97.

Analyse centésimale : C₁₅H₂₃NO

	IC	IH	IN
cal.	77,20	9,93	6,00
Tr.	77,18	9,96	6,05

C₃ : P°C = 105

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3460$; $\nu_{C=O} = 1675$

¹HN(CDCl₃) : un multiplet (20H) centré à 7,24 ; un singulet (2H) à 4,05 ; un multiplet (1H) à 6,66.

C₄ : P°C = 153

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3360$; $\nu_{CIN} = 2220$

¹HN(CDCl₃) : Un multiplet (15H) centré à 7,15 ; un singulet (4H) à 3,34 ; un multiplet (1H) à 3,78.

Analyse centésimale : C₂₇H₂₃NO

	IC	IH	IN
Cal.	85,91	6,14	3,71
Tr.	84,75	6,60	4,02

Analyse centésimale :

	IC	IH	IN
Cal.	84,61	6,41	6,97
Tr.	84,10	6,42	9,28

C₄ : P°C = 181

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3400$; $\nu_{C=O} = 1680$

¹HN(CDCl₃) : Un multiplet (20H) centré à 7,13 ; un singulet (4H) à 3,51 ; un singulet (2H) à 2,16 ; un multiplet (1H) à 6,54.

C₅ : P°C = 135

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3415$; $\nu_{C=O} = 1680$

¹HN(CDCl₃) : Un multiplet (19H) centré à 7 ; un singulet (6H) à 2,16 ; un singulet (3H) à 2,31 ; un multiplet (1H) à 5,36.

C₆ : P°C = 140

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3450$; $\nu_{C=O} = 1680$

¹HN(CDCl₃) : Un multiplet (4H) centré à 7,34 ; un singulet (6H) à 1,65 ; un singulet (3H) à 1,92 ; un singulet (3H) à 2,31 ; un multiplet (1H) à 6,02.

C₇ : P°C = 78

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3440$; $\nu_{C=O} = 1670$

¹HN(CDCl₃) : Un multiplet (5H) centré à 7,25 ; un quadruplet (4H) à 1,74 ; un quadruplet (2H) à 2,11 ; un triplet (6H) à 0,87 ; un triplet (3H) à 1,12 ; un singulet (2H) à 3,04 ; un multiplet (1H) à 4,54.

C₈ : P°C = 51

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3450$; $\nu_{C=O} = 1680$

¹HN(CDCl₃) : Un multiplet (5H) centré à 7,32 ; un singulet (6H) à 1,64 ; un singulet (3H) à 1,88 ; un multiplet (1H) à 6,12.

C₉ : P°C = 105

IR(CHCl₃) : $\nu_{NH} = 3410$; $\nu_{C=O} = 1670$

¹HN(CDCl₃) : Un multiplet (20H) centré à 7,16 ; un singulet (2H) à 3,45 ; un singulet (2H) à 3,1 ; un multiplet (1H) à 5,2.

A₁ : T^c = 86
 IR(CHCl₃) : ν_{NH} = 3440 ; ν_{C=O} = 1675
 RMN(CDCl₃) : Un multiplet (5H) centré à 7,20 ; un quadruplet (4H) à 1,97 ; un triplet (6H) à 0,70 ; un singulet (3H) à 2,00 ; un multiplet (1H) à 5,63.

A₂ : T^c = 182
 IR(CHCl₃) : ν_{NH} = 3440 ; ν_{C=O} = 1680
 RMN(CDCl₃) : Un multiplet (15H) centré à 7,24 ; un singulet (2H) à 2 ; un singulet (3H) à 1,23 ; un multiplet (1H) à 6,66.

A₃ : T^c = 58
 IR(CHCl₃) : ν_{NH} = 3430 ; ν_{C=O} = 1675
 RMN(CDCl₃) : Un multiplet (15H) centré à 7,14 ; un singulet (4H) à 3,49 ; un singulet (3H) à 1,90 ; un multiplet (1H) à 5,49.

A₄ : T^c = 94
 IR(CHCl₃) : ν_{NH} = 3440 ; ν_{C=O} = 1690
 RMN(CDCl₃) : Un multiplet (15H) centré à 7,16 ; un quadruplet (2H) à 2,18 ; un triplet (3H) à 1,11 ; un singulet (4H) à 3,53 ; un multiplet (1H) à 5,44.

A₅ : T^c = 120
 IR(CHCl₃) : ν_{NH} = 3420 ; ν_{C=O} = 1670
 RMN(CDCl₃) : Un multiplet (10H) à 7,14 ; un septuplet (1H) à 1,08 ; un doublet (6H) à 0,88 ; un singulet (3H) à 2,85 ; un multiplet (1H) à 6,66.

B₂ : E_b 15mmHg T^c = 160
 IR(CHCl₃) : ν_{NH} = 3390 ; ν_{C=O} = 2220
 RMN(CDCl₃) : Un singulet (3H) à 1,15 ; un quadruplet (4H) à 1,55 ; un triplet (6H) à 0,89 ; un multiplet (1H) à 5,11.

B₃ : E_b 15mmHg T^c = 118
 IR(CHCl₃) : ν_{NH} = 3395 ; ν_{C=O} = 2215

Soumis en Septembre 1985
 Accepté en Octobre 1985

BIBLIOGRAPHIE

1. L.I.SMITH, J. NICHOLS ; J. Org. Chem. 6, 489 (1941).
2. H. STETTER, D. THEISEN ; Chem. Ber. 102, 1641 (1969).
3. a - J. PORNET, L. MIGINIAC ; Tetrahedron Lett. 15, 967 (1971).
 b - J. PORNET, L. MIGINIAC ; C.R. Acad. Sci., Paris 271, 381 (1970).
4. J. HAGEDORN, K.E. LICHTTEL ; Angew. Chem., Int. Ed., 4, 702 (1965).
5. IDEMITSU KOSAN Co. Ltd. JpN KOKAI TOKKYO KOHO ; JP. 59, 101, 446. Chem. Abstr. 102 24294 (1985).
6. SUNITOMO. CHEMICAL Co. Ltd. JpN KOKAI TOKKYO KOHO ; JP. 81, 152, 447 - Chem. Abstr. 96, 122450 (1982).
7. O. KIRINO, S. MASHIMOTO ; Ger. Offen. 2,945, 837. Chem. Abstr. 93, 20498 (1980).
8. SUMITOMO. CHEMICAL Co.Ltd. JpN KOKAI TOKKYO KOHO ; JP. 81, 26, 853 - Chem. Abstr. 95, 186 902 (1981).
9. V.M. GAVRYUSHINA, YU. A. NAUMOV ; Khim. Sredstva zahch. Rast. 1975, 5, 82-6.
10. J.R. NORELL, U.S. PATENT ; 3, 846, 492 - Chem. Abstr. 82, 111623 (1975).
11. SUMITOMO CHEMICAL Co. Ltd. JpN KOKAI TOKKYO KOHO ; JP. 58, 29, 751 - Chem. Abstr. 99 38237 (1983).
12. UNITED STATES DEPARTEMENT OF AGRICULTURE - U.S. PATENT ; Appl. 18, 084 - Chem. Abstr. 92, 22288 (1980).
13. SUMITOMO CHEMICAL Co. Ltd. JpN KOKAI TOKKYO KOHO. PP. 57, 188, 551 - Chem. Abstr. 160447 (1983).
14. J.R. NORRELL. (PHILLIPS PETROLEUM Co.). PATENT, 3, 822, 313. Chem. Abstr. 81, 104789 (1974).