

50376
1970
N° d'ordre
114

50.376
1970
114

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la
FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE
pour obtenir
le titre de Docteur Troisième Cycle

Guy RICART

Licencié es Sciences



REDUCTION CHIMIQUE DE L'OXIME
DE L'ALDEHYDE CROTONIQUE

Membres du Jury : MM. GLACET, Président
LANDAIS, Examineur
BASSERY, Examineur

Soutenu le 17 Octobre 1970

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURCANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISSELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIOUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. Le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

.../...

.../...

M. LIEBAEFT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLEP François	Biologie Animale
M. SCHULTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DEPCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

.../...

.../...

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
M ^{lle} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M ^{me} LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique

.../...

.../...

M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORLAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Phychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEQUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN Justin Nicole	Mathématiques

-:-:-:-

A mon maître,

Le professeur C. GLACET.

A mes parents,

A ma femme.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique I de la Faculté des Sciences de Lille.

Je tiens à rendre hommage à Monsieur le Professeur Charles GLACET qui m'a guidé de ses précieux conseils et m'a fait profiter de sa grande expérience.

Daniel COUTURIER qui m'a fait bénéficier de sa compétence pour mener à bien ce travail. Je lui en exprime ici ma gratitude.

Je remercie également messieurs LANDAIS et BASSEPY, d'avoir bien voulu juger ce travail en participant au jury.

I N T R O D U C T I O N .

Au cours de ce travail nous nous sommes proposés d'étudier la réduction par voie chimique de l'oxime de l'aldéhyde crotonique selon deux modes différents :

- En premier lieu par l'alcool et le sodium.
- En second lieu par l'hydrure double d'aluminium et de lithium.

Ceci nous a amené à préparer des quantités importantes de cette oxime, dont nous avons recherché les meilleures conditions de préparation.

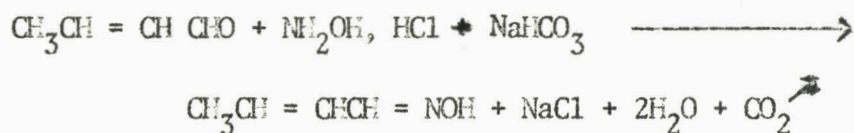
PARTIE THEORIQUE.

- 0 - 0 - 0 - 0 -

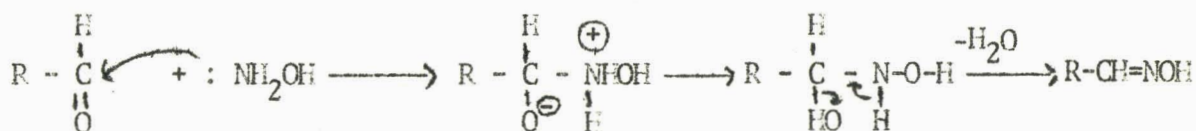
CHAPITRE I

I - SYNTHÈSE DE L'OXIME .

Equation :



Mécanisme :

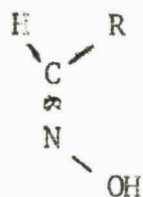


avec $\text{R} = \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$

Stéréochimie :

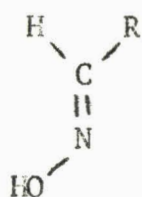
L'oxime existe sous deux formes géométriques différentes

I et II.



I

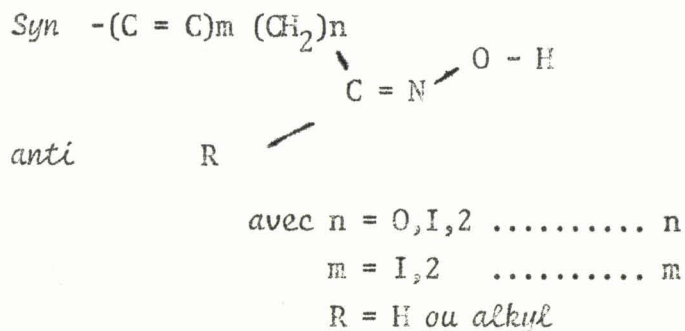
forme syn
 $F = 121^\circ \text{C}$



II

forme anti
 $F = 2,5 - 3^\circ \text{C}$

En attribuant la forme *syn* à l'oxime ayant la configuration I, nous exprimons le fait que le groupement hydroxyle et le radical R sont en *cis* par rapport à la double liaison carbone-azote. Donc la référence est le radical R contenant la double liaison carbone-carbone. Cette convention est aussi celle qui est adoptée par Wiemann et ses collaborateurs (31). Dans un cadre plus général nous aurons :

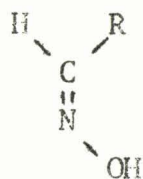


Dans tous ces exemples, nous pourrions nommer les deux configurations de chacune de ces oximes sans être obligé de préciser à chaque fois la référence (cette précision sera nécessaire dans le cas où $R =$ radical alcényl ou si on a à la fois $m = 0$ et $R =$ alkyl)

Remarques :

La littérature adopte souvent pour référence des termes *syn* et *anti*, l'hydrogène de l'aldéhyde de départ.

Il n'est pas rare non plus de trouver les termes α et β : ainsi I est la forme β et II la forme α donc la littérature :



forme β ou
forme anti H



forme α ou
forme syn H

CHAPITRE 2

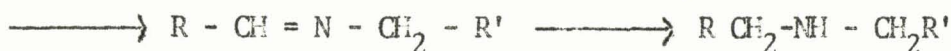
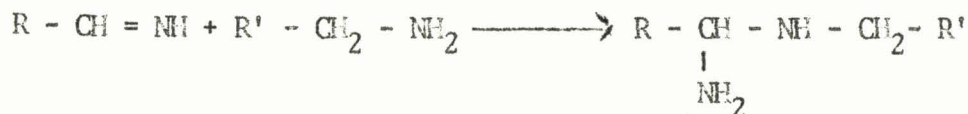
II - REDUCTION.

A - PAR L'ALCOOL ET LE SODIUM.

En étudiant la réduction par l'alcool et le sodium de la crotonaldoxime, nous nous proposons de déterminer les proportions de butylamine et de crotylamine, puis de rechercher quels sont les facteurs qui favorisent la formation de l'une ou de l'autre de ces amines. Dans les conditions où nous opérons la crotylamine n'est pas hydrogénée ; la formation de butylamine ne s'effectue donc pas par l'intermédiaire de la crotylamine.

En réalité la réaction est complexe et fournit cinq produits organiques principaux : la crotylamine, la butylamine, la dicrotylamine, la crotylbutylamine et la dibutylamine.

La présence de quantités importantes d'amines secondaires nous a surpris. Si l'on admet que les bases secondaires se forment suivant le mécanisme proposé par Von Braün (2), Winans et Adkins (4) :



mécanisme qui suppose l'addition d'une amine non tertiaire à une imine cette réaction devrait être défavorisée en milieu basique (C₂H₅ - ONa).

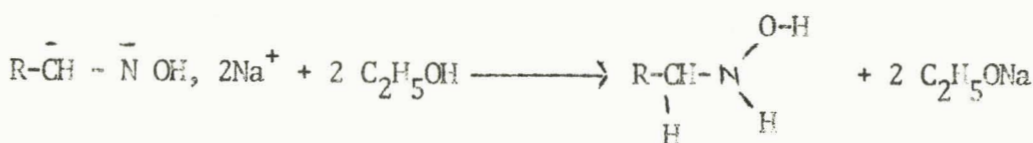
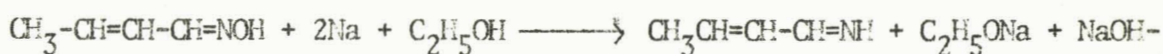
Il semble donc que la quantité importante d'éthanol facilite cette addition catalysée par les acides ; on constate d'ailleurs que lorsque l'on ajoute l'oxime en solution alcoolique au sodium baignant dans un volume de cyclohexane double de celui de l'alcool, le rapport du nombre de molécules d'amines secondaires au nombre de molécules d'amines primaires passe de 0,8 à 0,06.

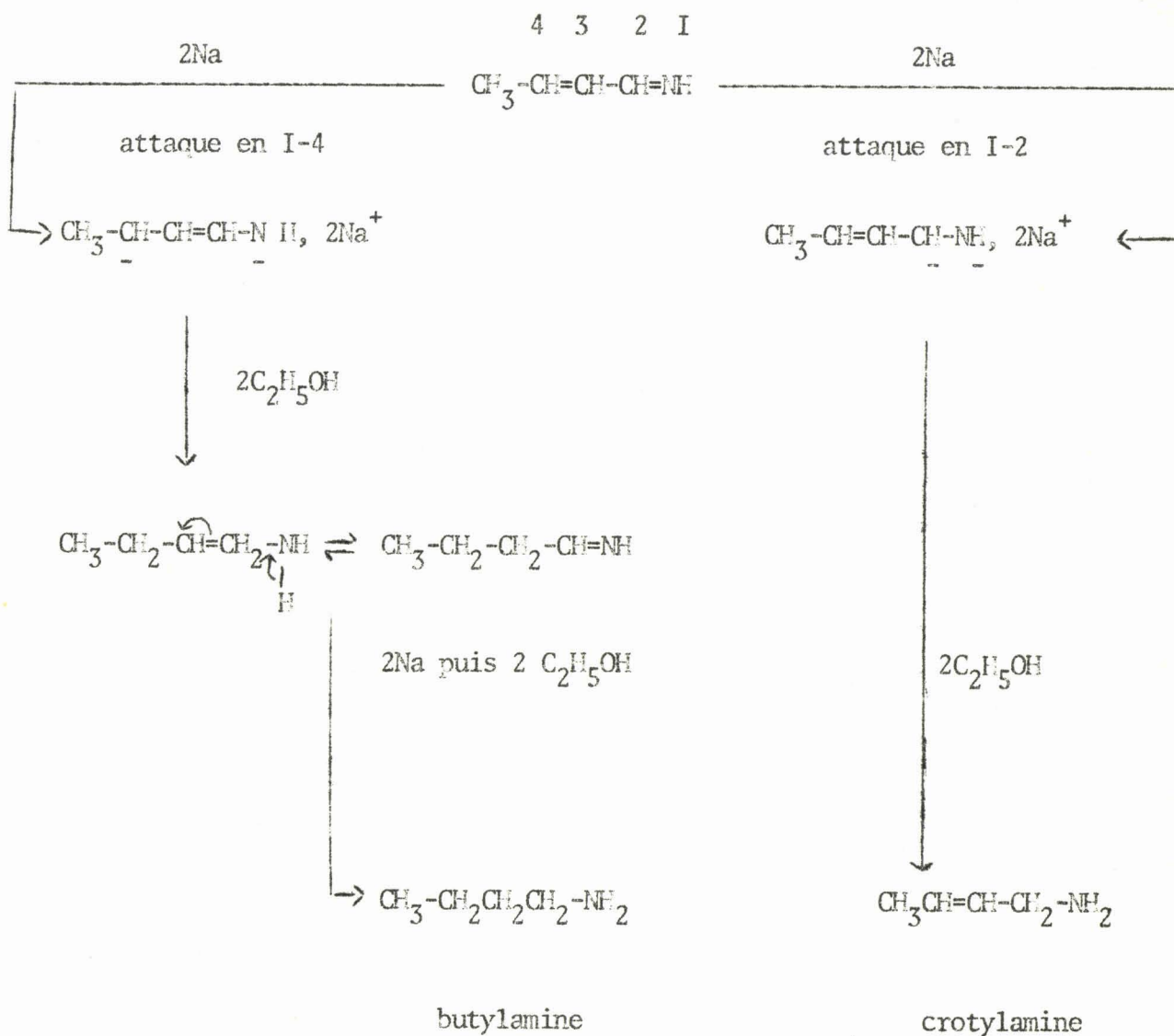
La proportion d'amines secondaires augmente considérablement lorsque la réduction est effectuée plus lentement dans l'alcool entre 40 et 50° C ; le rapport précédemment cité passe de 0,8 à 3,4. Il est probable que la réduction plus lente de l'imine favorise la formation de la diamine geminée.

D'autre part la quantité d'ammoniac, est très supérieure à celle qui résulte de la formation d'amine secondaire ; la réaction s'accompagne donc d'une hydrogénéolyse importante de la fonction azotée ; on constate d'ailleurs que les amines recueillies ne représentent que 65 % de l'oxime transformée.

Interprétation des résultats :

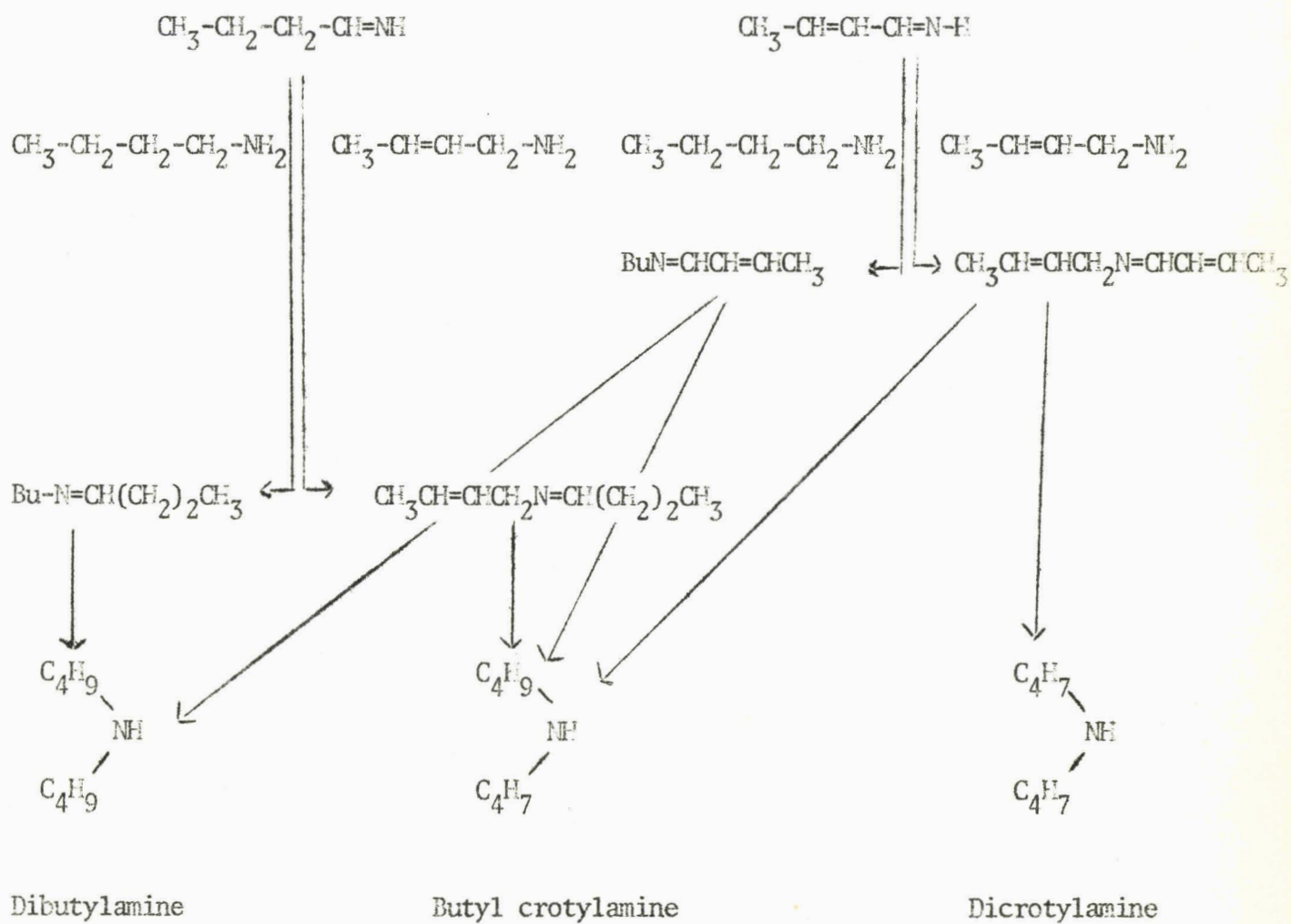
I) Produits légers.





2) Produits lourds.

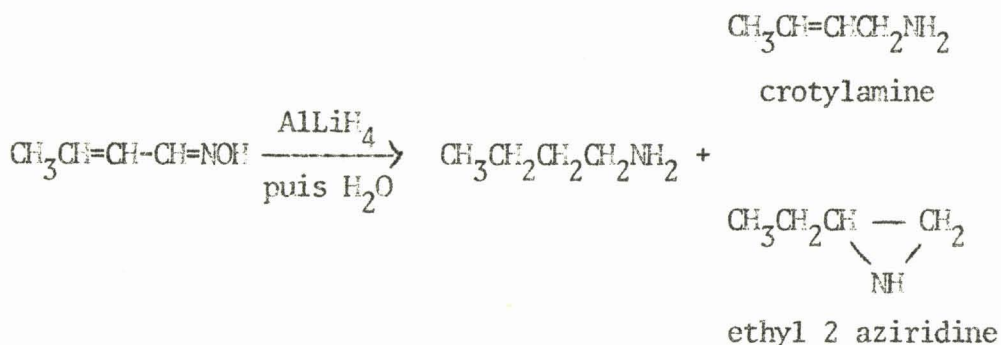
Les deux amines formées peuvent se condenser sur les imines intermédiaires selon le mécanisme cité précédemment et proposé par Von Braun (2), Winans et Adkins (4)



REDUCTION

B - PAR L'HYDRURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE LITHIUM.

Ce mode de réduction fournit la butylamine en très faible quantité, la crotylamine et l'éthyl 2 aziridine en quantité plus importante. Ceci s'écrit :

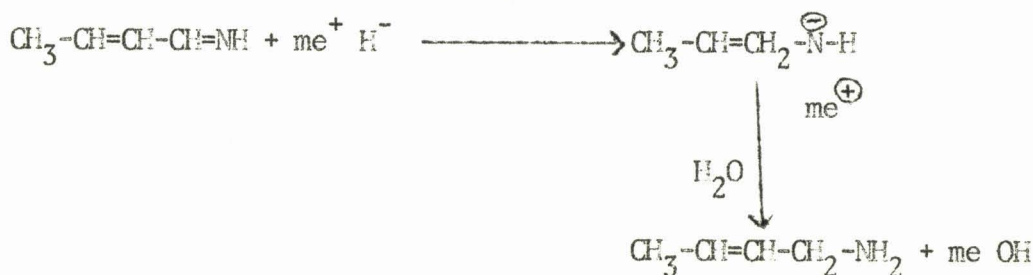


Mécanismes possibles :



Avec meH = 1/4 ALLiH₄

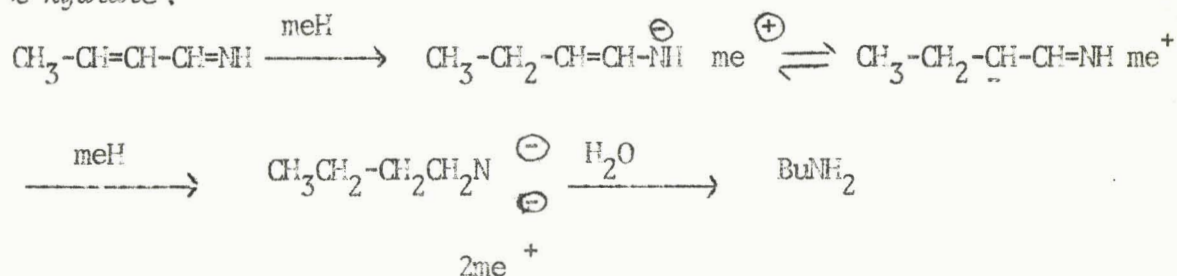
I) Formation de la crotylamine :



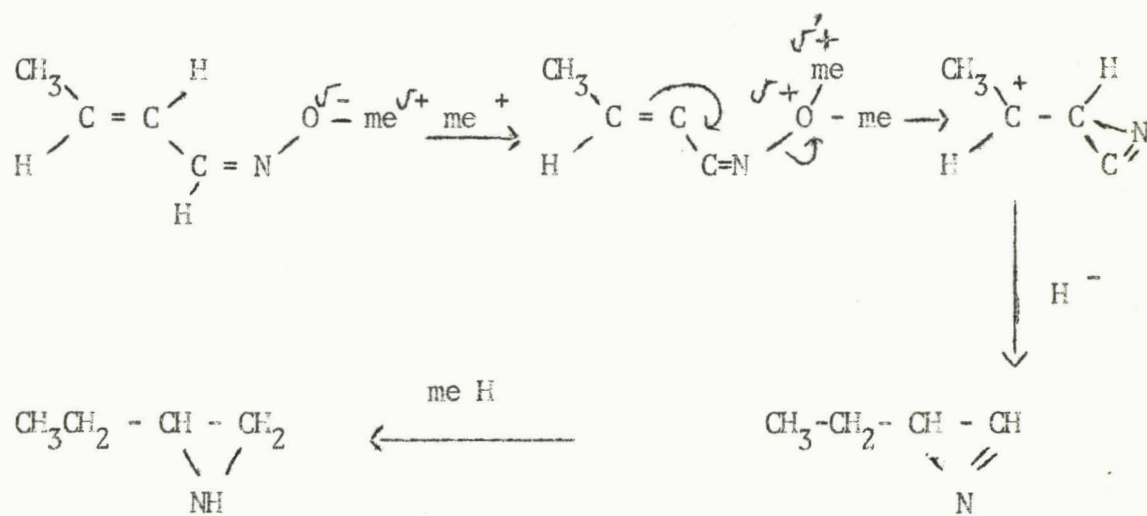
2) Formation de la butylamine :

Résulterait de l'attaque en I-4 de l'imine par

l'hydrure :



3) Formation de l'aziridine :



Ethyl 2 aziridine

Ethyl 2 azirine

La réduction de la crotonaldoxime par l'hydrure double d'aluminium et de lithium en solution dans l'éther a été effectuée par D.Y. Curtin et S.M. Gerber (15) qui ont obtenu la crotylamine, mais ne mentionnent pas la formation d'ethyl-2 aziridine.

La formation d'aziridines par action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium a été signalée à propos de deux aryl vinyl cétoximes : $\text{Ph C} : \text{NOH CH} = \text{CH}_2$ (24) et de $\text{Ph C} : \text{NOH CH} : \text{CH Ph}$ (30) pour les benzyl aldcoximes et cétoximes : $\text{Ar CH}_2 \text{CH} (: \text{NOH})$, $\text{ArCH}_2 \text{C} : \text{NOH R}'$, $\text{Ar CH C} : \text{NOH R}'$, pour les aryl cétoximes : $\text{Ar C} : \text{NOH R}'$ (29) (25). Nos résultats prouvent que la présence du noyau phényl n'est pas indispensable.

PARTIE EXPERIMENTALE .

- 0 - 0 - 0 - 0 -

CHAPITRE I.

REACTION D'OXIMATION .

Cette réaction a été menée de deux façons différentes.

A - EN MILIEU DILUE ET A pH = 4-5

B - EN MILIEU CONCENTRE ET A pH = 7

A - EN MILIEU DILUE ET A pH = 4-5

a) Réaction :

Dans un ballon tricol, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome, est placée une solution aqueuse de 83,5 g (1,2 mole) de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 250 cc d'eau et quelques gouttes de bleu de bromophénol. Le ballon plonge dans un bain refroidi à -5° . L'acide chlorhydrique libre étant neutralisé, on additionne goutte à goutte et en même temps 70 g de crotonaldéhyde (1 mole) fraîchement distillé ($E_{b_{751}} = 102^{\circ} C$; $n_D^{20} = 1,4373$) et une solution saturée de $NaHCO_3$ (soit 84 g dans environ 1160 cc d'eau) en agitant très vivement. L'addition est réglée de telle façon que l'acide libéré soit tout de suite neutralisé. La vitesse d'introduction sera limitée pour que la température du mélange réactionnel ne dépasse pas $0^{\circ} C$, car cette réaction est très exothermique. L'oxime syn précipite en flocons dans le milieu.

L'addition de l'aldéhyde dure environ une heure et après avoir ajouté une solution de 14 g de CO_3K_2 dans 50 cc d'eau le mélange

réactionnel est laissé à l'agitation pendant une demi-heure. La solution aqueuse d'oxime est filtrée à froid. On sépare ainsi l'oxime syn de la phase aqueuse contenant l'oxime anti.

b) Purification : Oxime syn.

Le précipité est lavé à l'eau, puis dissous dans le minimum d'éther. La solution étherée d'oxime débarrassée des impuretés insolubles est séchée sur SO_4Na_2 . Après évaporation de l'éther 15 g d'oxime syn sont isolés (F = 120° C litt. F = 121° C). (1) (9) (14) (27)

Remarques :

1) Un lavage incomplet du précipité donne un produit qui fond à une température inférieure à 120° C, car il contient des traces d'oxime anti (litt. F = 2,5 - 3° C).

2) Il est possible de sécher l'oxime sous vide en présence d'anhydride phosphorique par exemple ; mais ce mode de séchage provoque de petites pertes par sublimation. Le vide sulfurique est à éviter car il provoque une résinification intense.

3) L'oxime se sublime à 70° C sous 20 mm et donne des cristaux parfaitement purs (F = 121° C).

Oxime anti :

Le filtrat est saturé en NaCl ; une huile baignée de cristaux est séparée par décantation. La phase aqueuse est épuisée par 600 cm³ d'éther (4 extractions). Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur SO_4Na_2 . On filtre chasse l'éther ; il reste une huile partiellement cristallisée que l'on filtre : on recueille ainsi 5 g de cristaux. L'huile est soumise à la rectification par distillation en présence d'un peu de CO_3K_2 et d'hydroquinone. Son point d'ébullition est de 43° C sous 1,7 mm (litt. $\text{Eb}_7 = 43^\circ \text{C}$. selon (9) (14) $\text{Eb}_{10} = 65 - 66^\circ \text{C}$ selon (27)) - voir fig. I.

On recueille 54 g d'oxime anti en partie cristallisée ;
il se forme 3 à 4 g de résines.

Remarque :

L'oxime anti est très sensible au milieu acide : 11 g d'oxi-
me mis à distiller avec une goutte d' H_2SO_4 donne 7,43 g de résines. En
présence d'un peu de CO_3K_2 + hydroquinone, l'oxime résiste parfaitement
à la distillation.

c) Bilan :

On obtient 20 g de syn et 54 g d'anti soit un rendement de
87 % en poids. Le meilleur rendement indiqué dans la littérature (14) est
de : 12,5 g d'oxime syn et 50 g d'oxime anti soit 73 %. La difficulté
pour nous a été d'obtenir des résultats reproductibles, du fait de la grande
instabilité de cette oxime. Il est à noter que la forme anti évolue vers la
forme syn et que selon les conditions de réaction, la quantité d'anti par
rapport à la syn peuvent varier. Ainsi, si l'on abandonne en l'agitant le
mélange réactionnel dans le bain refroidi à $-10^\circ C$ une partie de l'eau
et l'oxime se prennent en masse, formant un eutectique ayant un point de
congélation de $-5^\circ C$. Par filtration, on élimine l'eau petit à petit et
on isole de cette manière 36 g d'oxime syn.

B - EN MILIEU CONCENTRE ET A pH = 7

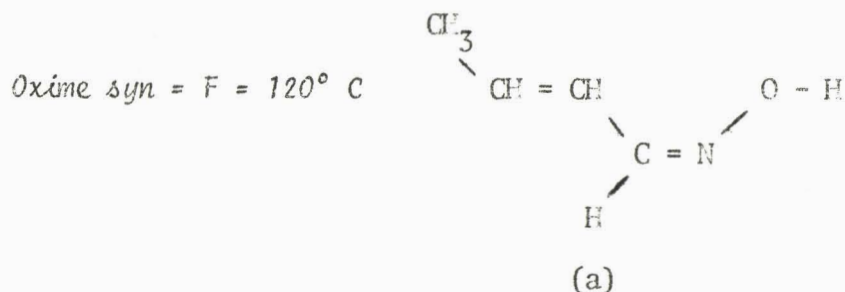
1 mole d'aldéhyde - 1,2 mole de NH_2OH , HCl dans 300 cm^3
d'eau - 0,6 mole de CO_3K_2 dans 250 cm^3 d'eau.

On opère comme précédemment la différence étant que l'on
déplace tout l'hydroxylamine de son sel avant d'ajouter l'aldéhyde.

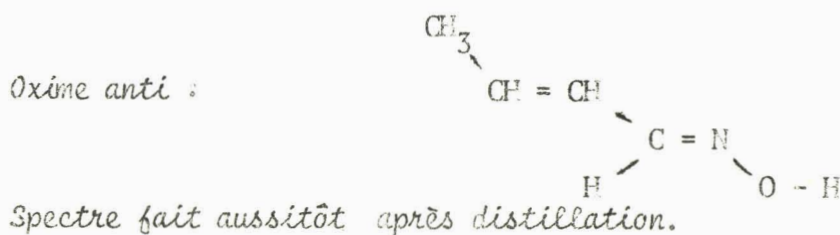
Bilan :

72 g d'oxime (Rdt = 85 %) dont 18 g d'oxime syn.

d) Spectres de R.M.N. des deux oximes.



δ en ppm	Intensité	Correspondance	Aspect
9,56	1	H de OH	Singulet
5,8 - 7,3	3	2H vinyliques + 1H (a)	Multiplet
1,82 et 1,92	3	H du CH ₃	Doublet



δ en ppm	Intensité	Correspondance	Aspect
11,4	1	H de OH	Singulet
7,61 et 7,77	0,7	H (a)	Doublet
5,80 - 6,30	2	H vinyliques	Multiplet
1,74 et 1,85	3	H de CH ₃	Doublet

Comparaison des deux spectres :

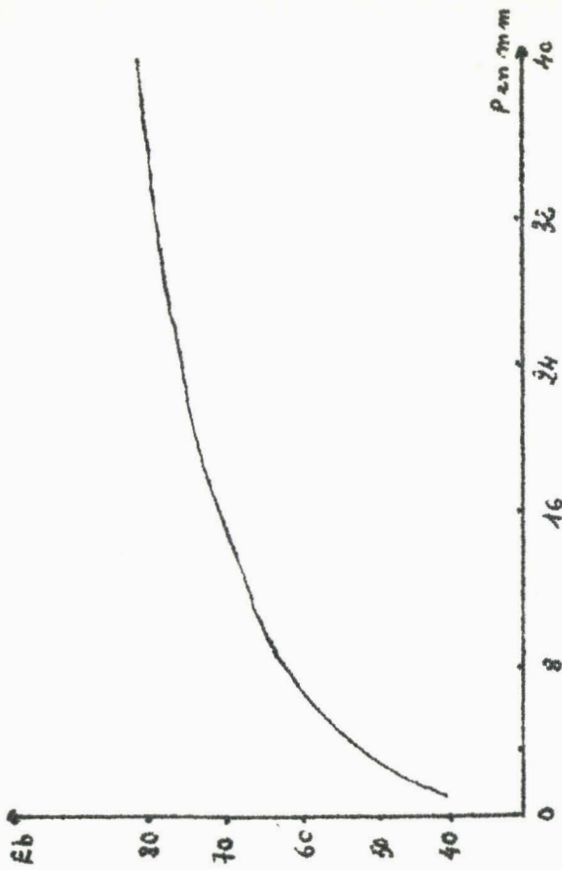
	Région 7,60 - 7,77 S	Région 6,60 - 7,20
1er Spectre	néant	multiplet
2ème Spectre	doublet	résidu

Interprétation :

- Le spectre de R.M.N. permet de déduire à partir de la courbe d'intégration la quantité d'oxime syn dissoute dans l'oxime anti, soit environ 30 %.

- On observe quand on passe de l'isomère syn à l'isomère anti une différence du glissement chimique du proton (a) d'environ 0,70 ppm due à l'effet anisotropique du groupement NOH qui intervient dans le déblindage du proton (a) qui se trouve dans son voisinage. Le proton vinylique porté par le carbone 2 subit le même effet (21). Il est donc possible par R.M.N. de différencier l'oxime anti de l'oxime syn.

Fig. 1. POINT D'ÉBULLITION DE L'OXYME FORME ANTI
EN FONCTION DE LA PRESSION.



P en mm	T°
1	39
2	45
3	48,4
4	52
4,5	53,5
5	55,5
5,5	57
7	59,5
8	61,5
11	66-67
23	74
39	80



P en mm de Hg

CHAPITRE 2.

REDUCTION DE LA CROTONALDOXIME PAR Na/C₂H₅OH

La réduction a été faite de trois façons :

A - ON AJOUTE LE SODIUM A LA SOLUTION ALCOOLIQUE D'OXIME.

B - ON AJOUTE AU FUR ET A MESURE LA SOLUTION ALCOOLIQUE D'OXIME A LA TOTALITE DU SODIUM BAIGNANT DANS LE CYCLOHEXANE.

C - ON AJOUTE PEU A PEU LA SOLUTION ALCOOLIQUE D'OXIME, A LA TOTALITE DU SODIUM BAIGNANT DANS LE BENZENE, MAIS ON DISTILLE LA SOLUTION ALCOOLIQUE D'AMINE AU FUR ET A MESURE DE SA FORMATION.

A - SODIUM AJOUTE A LA SOLUTION ALCOOLIQUE D'OXIME .

a) Réduction :

On opère à reflux de l'alcool. Dans un ballon tricol de 3 litres, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'un puissant réfrigérant suivi de deux barboteurs de Cloez montés en opposition, sont introduits 1150 cm³ d'alcool absolu et quelques morceaux de sodium. 42,5 g (0,5 mole) d'oxime sont alors ajoutés à l'alcool. Puis le sodium est introduit par petits morceaux de telle façon qu'il soit toujours en excès. Pendant la réduction on note un dégagement d'ammoniaque que l'on piège dans les barboteurs à l'état de chlorure d'ammonium. Dès que tout le sodium est ajouté (115g)

on chauffe s'il y a lieu jusqu'à disparition complète du métal. Après refroidissement, l'alcoolate formé est décomposé par addition d'eau. La solution alcoolique d'amine distillée est salifiée au fur et à mesure par de l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate obtenu après distillation de l'alcool est repris par le minimum d'eau. Cette solution de sel est débarrassée de ses impuretés non basiques par lavage à l'éther. Les amines déplacées de leurs sels par un excès de potasse sont séparées par décantation, les eaux-mères épuisées par l'éther. Phase étherée et amines décantées sont rassemblées et mises à sécher pendant une nuit sur potasse. Après avoir chassé le solvant le mélange d'amines est rectifié par distillation.

b) Identification des différents produits basiques :

1) Ammoniac :

Après concentration sous vide du contenu des barboteurs et séchage, on isole 11,61 g de chlorhydrate. Ce sel réagit positivement avec le réactif de Nesker et son spectre de rayon X coïncide avec celui d'un échantillon authentique de NH_4Cl .

La quantité exacte d'ammoniac libérée est déterminée par dosage au cobaltinitrite de sodium (8), dosage basé sur le principe suivant : l'ion NH_4^+ est précipité par une solution de cobaltinitrite de sodium sous forme de cobaltinitrite double d'ammonium et de sodium :



Le précipité est ensuite décomposé par la soude et la quantité d' NH_3 dégagée est dosée par acidimétrie.

Calcul : 100 g de ce sel contiennent 93 g de NH_4Cl , donc 0,202 mole d'oxime sur la demi mole de départ s'est transformée en NH_3 .

2) Amines :

Le mélange d'amines donne en chromatographie sept pics dont cinq ont été identifiés. Les caractéristiques de la colonne employée tout au long de ce travail sont :

Phase stationnaire : Carbowax 20 M + 7 % de KOH.

Support : chromosorb D - longueur 7 m - diamètre 7 mm.

Par distillation on sépare les produits en trois fractions :

Première fraction : $Eb_{760} = 78^{\circ} \text{ C à } 84^{\circ} \text{ C (7,74 g)}$

Deuxième fraction : $Eb_{760} = 84^{\circ} \text{ C à } 125^{\circ} \text{ C (0,77 g)}$

Troisième fraction : $Eb_{760} = 125^{\circ} \text{ C à } 154^{\circ} \text{ C (11,12 g)}$

Etude de la première fraction : Identification.

Elle contient essentiellement deux produits s'identifiant en chromatographie l'un à la butylamine, l'autre à la crotylamine. La séparation en chromatographie préparative (T° colonne = 90° C - débit d' $\text{N}_2 = 160 \text{ cm}^3/\text{mn}$) nous a permis de caractériser ces deux amines :

1) Butylamine :



$Eb_{762} = 78,1^{\circ} \text{ C}$ (au mettler) ; litt. $Eb_{760} = 77,8 - 78,2^{\circ} \text{ C}$. (11)

$n_D^{20} = 1,4020$; litt. $n_D^{20} = 1,4009$ (10)

Picrate (du benzène) : $F = 144^{\circ} \text{ C}$ inchangé avec celui d'un échantillon authentique ; litt. $F = 145^{\circ} \text{ C}$ (19).

Son spectre infrarouge coïncide avec celui d'un échantillon de structure certaine :

Position du pic en cm^{-1}	en M	Correspondance	Conclusion
3367	2,97	Vibration symétrique d'élongation de la liaison NH	cette amine est primaire
3279	3,05	Vibration asymétrique d'élongation de la liaison NH	

2) Trans crotylamine :



M = 71 g

$E_{b760} = 84^\circ \text{C}$

$n_D^{26} = 1,4290$

Dosage par $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: N % calc. : 19,71 ; tr. : 19,67.

Picrate (de l'alcool) : F = $157^\circ,5$ inchangé avec celui d'un échantillon authentique.

Spectre infrarouge : coïncide exactement avec celui d'une crotylamine préparée par réduction de la crotonaldoxime par AlLiH_4 .

Teneur en crotylamine :

0,5603 g de ce mélange hydrogéné sur NiR dans le butanol consomme $114,19 \text{ cm}^3$ d'hydrogène. Un passage en chromatographie montre que la crotylamine a disparu au profit de la butylamine. Le picrate à partir d'un défaut d'acide picrique - 10 % du produit de réduction est bien celui de la butylamine.

Rendement par rapport à l'acide picrique = 80 %.

F = $144^\circ,5 \text{ C}$, inchangé en mélange avec un échantillon authentique.

Dosage par $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: N % aminé : calc. : 4,63 ; tr. : 4,62.

L'indice d'hydrogène montre que cet échantillon contient 64,5 % en poids de crotylamine ; ce qui fait qu'à partir de 0,5 mole d'oxime, il s'est formé 0,071 mole de crotylamine et 0,037 mole de butylamine. On retrouve les mêmes proportions par chromatographie analytique.

Etude de la seconde fraction :

Elle contient de la butylamine, de la crotylamine et en plus grande quantité les produits non identifiés correspondants aux pics 2 et 4, ce pic 4 étant un composé insaturé car il disparaît par hydrogénation catalytique et se transforme en pic 2.

Etude de la troisième fraction : Identification.

Elle contient essentiellement de la N,N' butyl, crotylamine et de la N,N' dibutylamine et très peu de N,N' dicrotylamine. Plusieurs fractions lourdes, de différentes réductions, rassemblées et séparées par chromatographie préparative nous ont permis d'identifier ces trois produits.

1) N,N' Dibutylamine :



$Eb_{755} = 158^{\circ},3$, *lit.* $Eb_{760} = 159 - 160^{\circ} \text{ C. (11)}$, $Eb_{761} = 159^{\circ} \text{ C. (10)}$

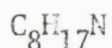
$n_D^{20} = 1,4180$, *lit.* $n_D^{20} = 1,4177. (10)$

Dosage par $HClO_4/CH_3CO_2H$: N % calc. : 10,85 ; tr. : 10,79.

Picrate : F = $62,5^{\circ} \text{ C}$ inchangé en mélange avec un échantillon de structure certaine. (3)

Son spectre infrarouge coïncide avec celui d'un échantillon authentique de dibutylamine.

2) Butyl, Crotylamine :



$$M = 127 \text{ g}$$

$Eb_{755} = 162,1^\circ \text{ C}$ (mettler) , litt. $Eb_{760} = 154-156^\circ \text{ C}$. (18)

$$n_D^{20} = 1,4354.$$

Dosage par $HClO_4/CH_3CO_2H$: H % calc. : 11,01 ; tr. : 11,06.

Indice d'hydrogène : 0,2317 g d'amine sont hydrogénés sur 0,7 g de MÉR dans 10 cm^3 d'alcool éthylique : Fig. 2.

Temps	:	1	3	6	9	12	15	18
en mn	0 :	21	30	45	80	140	180	440
V fixé	0 :	3,44	9,06	17,58	23,75	28,28	32,44	34,80
en cm^3	:	35,89	37,25	38,46	40,10	41,01	41,06	41,18
Vitesse	:	3,44	2,81	2,84	2,06	1,51	1,39	0,80
en cm^3/mn	:	0,36	0,15	0,08	0,04	0,015	0,001	0,0004

calc. : 176,17 ; tr. : 176,95.

Spectre infrarouge :

Position des raies		Correspondances	Conclusion
en cm^{-1}	en		
1660	6,04	Vibration d'élongation de la liaison C = C	Liaison éthylique
964	10,37	Vibration de déformation de la liaison C - H oléfine trans hors du plan de la liaison double C = C	
1290	7,75	Vibration de déformation dans le plan de la liaison oléfinique trans	
2775 à 2990	3,60 à 3,40	Bandes de valence des groupements CH_3 et CH_2	
1360 à 1380	7,35 à 7,25	Vibrations de déformation symétrique des groupements méthyle	
1435 à 1460	6,96 à 6,85	Vibrations de déformation asymétrique des CH_3 et Vibration de scissoring des CH_2 Vibration d'élongation des liaisons CH éthyléniques	
3250	3,08	Vibration d'élongation de la liaison NH que l'on retrouve dans le spectre de di(BuNH_2) à 3275 cm^{-1}	
1710	5,85	Non identifiée	
1305 1234 1215 1120 895	7,68 8,1 8,23 8,95 11,2	Bandes d'absorption que l'on retrouve approximativement dans le spectre de la di(BuNH_2).	

Spectre de R.M.N. de la Butyl crotylamine

δ en ppm	Aspect	Intensité	Correspondance	Structure
5,48	Quadruplet	2	Protons vinyliques	$\begin{matrix} -C=C- \\ \quad \\ H \quad H \end{matrix}$
3,10	Doublet	2	Protons du CH_2 en α d'une insaturation et lié à un azote	$-C=C-CH_2-N<$
2,50	Doublet	2	Proton du CH_2 adjacent au $-NH$ et adjacent à un autre CH_2	$\begin{matrix} \backslash \\ -C-CH_2-N< \\ / \end{matrix}$
1,63	Doublet	3	Protons d'un CH_3 en α d'une insaturation	$CH_3-C=C-$
0,75 à 1,5		8		$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-C \\ CH_3-C=C-C \end{matrix} \begin{matrix} \backslash \\ N- \\ / \end{matrix}$

3) *N,N'* Dicrotylamine :

Dosage par $HClO_4 / CH_3CO_2H$: calc. : 11,18 ; tr. : 11,25

Indice d'hydrogène : 0,2081 de produit sont hydrogéné sur 0,1 g de M_IR dans l'alcool éthylique. (fig. 3)

Temps en h.	0	0,66	4,5	15	35	61	229	433	478
V fixé en cm^3		2,3	12,5	26,6	38,9	43	62,9	77,9	80,3
Vitesse en cm^3/h		3,48	2,65	1,34	0,61	0,16	0,11	0,06	0,04

Calc. : 358,6 ; tr. : 359,8

Spectre infrarouge .

Position des raies en cm^{-1} en μ		Correspondance
1667	6	Vibration d'élongation de la liaison C = C (voir spectre de la butylcrotylamine.)
2875 à 2970	3,48 à 3,38	Bande de valence des groupements CH_3 et CH_2
1375	7,28	Vibration de déformation symétrique de C-H de CH_3
1465 à 1438	6,83 à 6,96	Vibration de déformation (scissoring) de C-H de CH_2 et Vibration de déformation asymétrique de C-H de CH_3
1720	5,82	Non identifiée (voir spectre de la butylcrotylamine)
3310	3,03	Vibration d'élongation de la liaison N-H

La très faible quantité de ce produit ne nous permet pas d'approfondir son identification.

Hydrogénation catalytique d'un mélange de ces trois amines :

La réduction se fait sur NiR dans l'alcool. Un passage en chromatographie montre que la butylcrotylamine et la dicrotylamine ont disparu au profit d'un composé qui s'identifie à la dibutylamine. Le produit de réduction placé en solution benzénique par distillation azéotropique, donne avec un défaut d'acide picrique (10 %) un picrate qui précipite par refroidissement lent et addition de cyclohexane.

Rendement : 77 %

F = 62,3° C inchangé en mélange avec un picrate de dibutylamine authentique.

Teneur en Butylcrotylamine :

60 % en poids, ce qui fait qu'à partir de 0,5 mole d'oxime il s'est formé 0,040 mole de dibutylamine et 0,047 mole de butylcrotylamine.

c) Bilan de la réaction :

	Oxime de départ	Oxime transformée	NH ₃	BuNH ₂	C ₄ H ₇ NH	(C ₄ H ₇) ₂ NH	(C ₄ H ₉) ₂ NH	C ₄ H ₉ NH C ₄ H ₇
En mole	0,5	0,442	0,202	0,037	0,071	0	0,040	0,047
% molaire		88,4	40,4	7,4	14,2	0	8	9,4
Bilan	0,397 atome d'N ₂ récupéré sur 0,442 transformé dont : 0,108 (21,6 %) à l'état d'amine légère 0,087 (17,44 %) à l'état d'amine lourde							

On opère à la température de 40 - 50° C :

Le ballon est refroidi et le sodium introduit moins rapidement.

	Oxime de départ	Oxime transformée	NH ₃	BuNH ₂	C ₄ H ₇ NH	(C ₄ H ₇) ₂ NH	(C ₄ H ₉) ₂ NH	C ₄ H ₉ NH C ₄ H ₇
En mole	0,5		0,144	0,018	0,021	0,054	0,014	0,064
% molaire				3,6	4,2	10,8	2,8	12,8
Bilan	0,171 atome d'N ₂ à l'état aminé sur 0,5 au départ dont : 0,039 (7,8 %) à l'état d'amine légère 0,132 (26,4 %) à l'état d'amine lourde							

Le fait caractéristique de cette réaction menée à basse température est la formation prédominante de produits lourds et en particulier la formation de la dicrotylamine que l'on ne trouve pas dans l'expérience précédente.

B - ON AJOUTE GOUTTE A GOUTTE LA SOLUTION ALCOOLIQUE D'OXIME A LA TOTALITE DU SODIUM RAUCINANT DANS LE CYCLOHEXANE.

Proportions :

Oxime : 0,5 mole

Sodium : 7,5 atomes soit 172,5 g dans 160 cc de cyclohexane

Alcool : 900 cc

	Oxime de départ	$C_4H_9NF_2$	$C_4H_7NH_2$	$(C_4H_9)_2NH$	$\begin{array}{l} C_4H_9 \backslash \\ NH \\ / \\ C_4H_7 \end{array}$
en mole	0,5	0,191	0,042	0,005	0,011
% molaire		38,20	8,40	I	2
Bilan	0,249 mole d'amine : 0,233 (46,6 %) à l'état d'amine légère 0,016 (3,2 %) à l'état d'amine lourde.				

Cette méthode fournit donc une proportion importante de butylamine par rapport à la crotylamine et peu de produits lourds.

C - REDUCTION EFFECTUEE DANS L'ALCOOL, ON DISTILLE LA SOLUTION ALCOOLIQUE D'AMINE AU COURS DE LA REACTION.

Proportions :

Oxime : 0,5 mole dans 1 l. d'alcool absolu

Sodium : 4,5 atomes soit 103,5 g dans 250 cm³ de benzène.

	Oxime de départ	Butylamine	Crotylamine
en mole	0,5	0,046	0,026
% molaire		9,2	5,2
Bilan	0,072 atomes d'azote à l'état aminé (14,41 %)		

par cette méthode nous n'obtenons pas de produits lourds.

Remarque :

Il a été vérifié que la crotylamine n'était pas réduite par Na/C₂H₅OH.

cm³/mn.

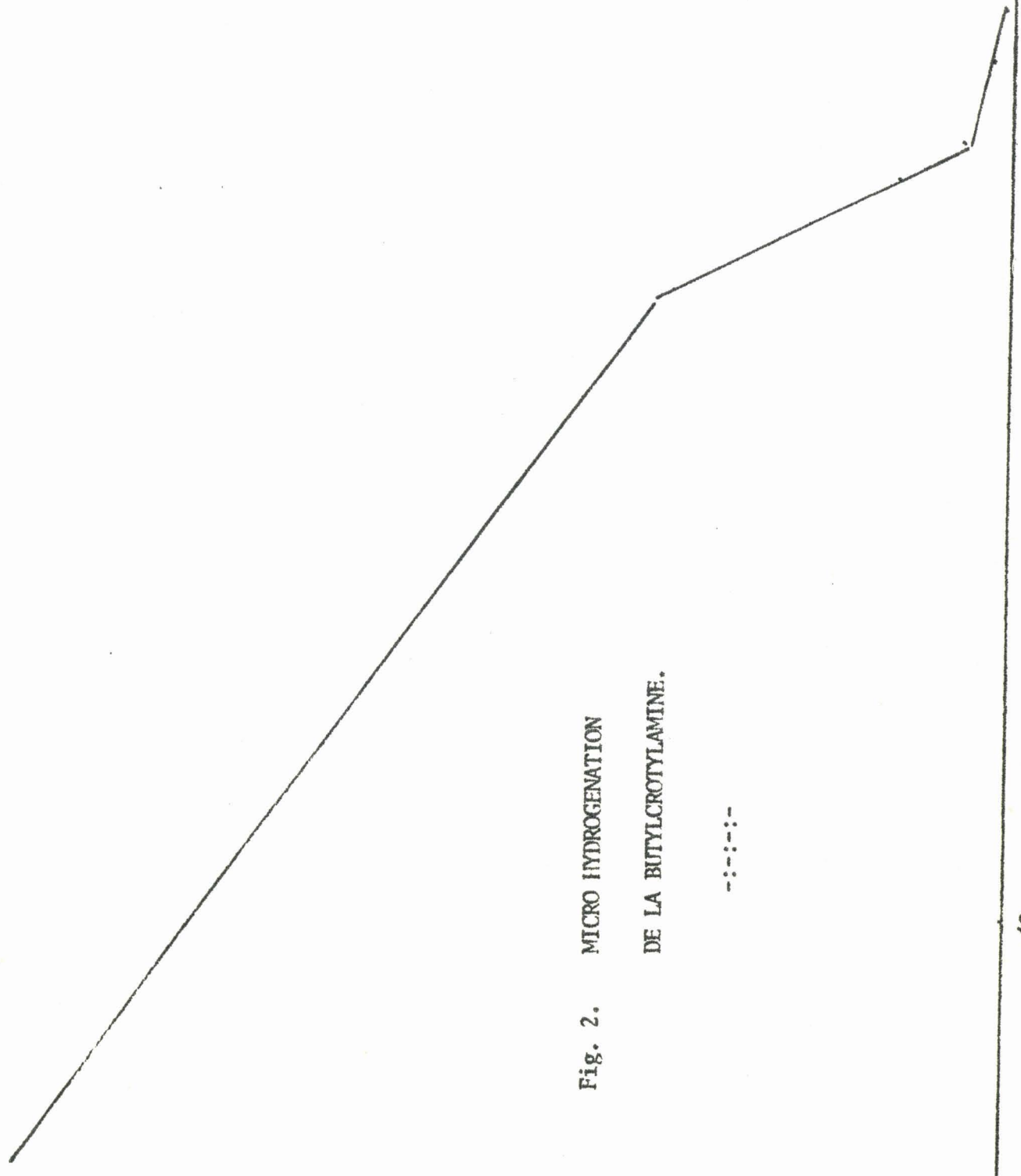


Fig. 2. MICRO HYDROGENATION
DE LA BUTYLCROTYLAMINE.



10

V fixé en cm³

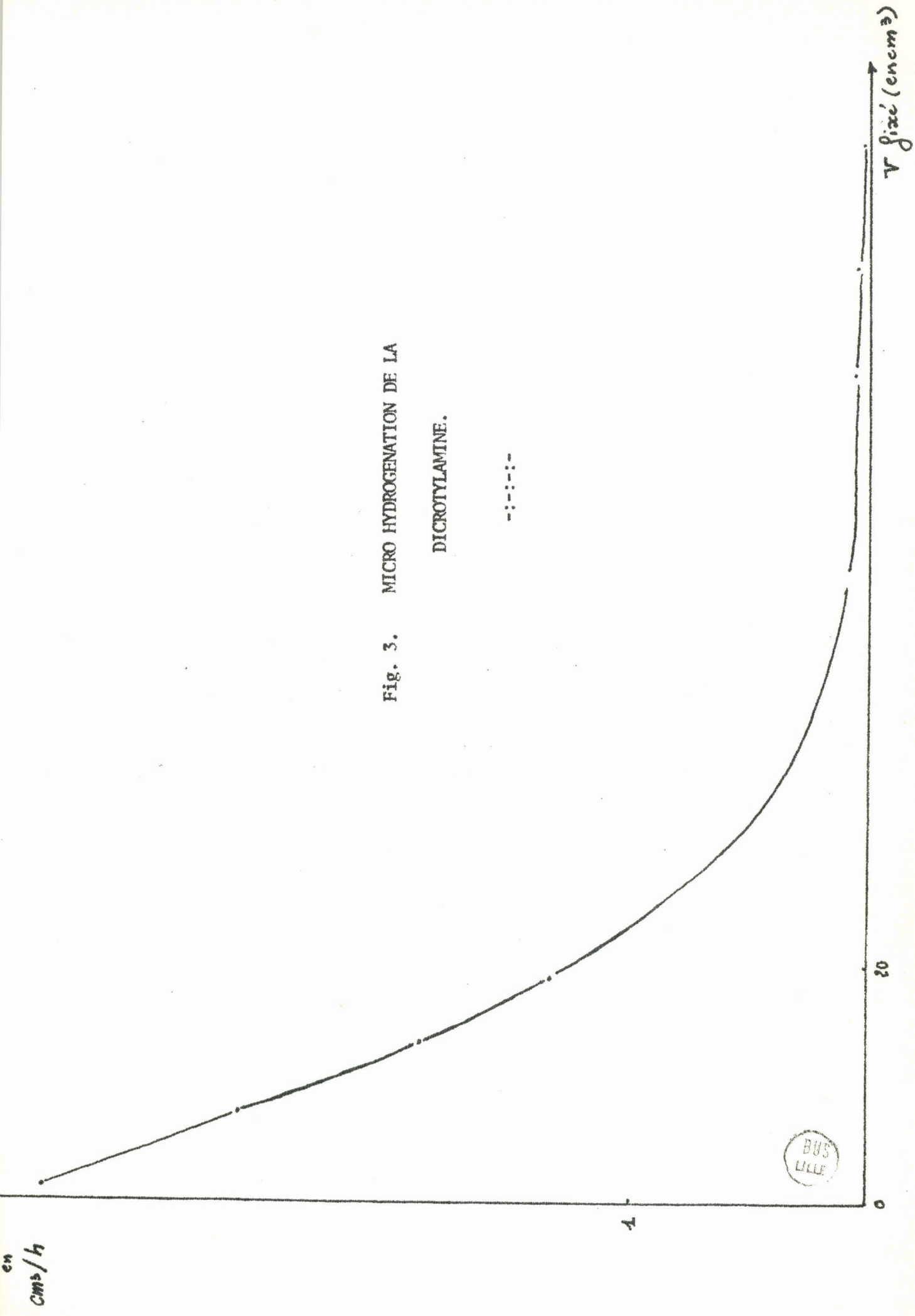


Fig. 3. MICRO HYDROGENATION DE LA
 DICROTYLAMINE.

—•—•—•—

BUS
LILLE

CHAPITRE 3

REDUCTION DE LA CROTONALDOXIME PAR

L'HYDRURE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE LITHIUM .

A - MANIPULATION : REDUCTION DANS LE TETRAHYDROFURANNE A REFLUX.

a) Proportions des réactifs :

	quantités		dilution
	en poids	en moles	
AlLiH ₄	76 g	2	1 g dans 15 cm ³ de THF
oxime	85 g	1	1 g dans 6 cm ³ de THF

b) Mode opératoire :

La solution d'oxime dans le tétrahydrofuranne est additionnée goutte à goutte à une suspension bouillante d'hydrure double d'aluminium et de lithium. L'addition terminée, on laisse à reflux du solvant pendant deux heures, puis on chasse le maximum de tétrahydrofuranne pour cela on opère sous un vide tel que la température du bain soit de l'ordre de 45-50° C. Le tétrahydrofuranne ainsi récupéré pourra être utilisé pour

une manipulation ultérieure car la chromatographie ne décèle aucune impureté

$$(n_D^{21} = 1,4072 \text{ litt. } n_D^{21} = 1,4076)$$

Le résidu repris par un volume d'éther sec est hydrolysé avec 160 cm^3 d'eau en refroidissant fortement. Le précipité formé est éliminé par filtration et bien lavé à l'éther. La solution étherée est séchée et la distillation fournit un mélange de bases dosées par chromatographie.

c) Séparation des produits par chromatographie analytique ou préparative en phase vapeur.

Les caractéristique de la colonne sont :

Phase stationnaire : Carbowax 20 II / KOH

Longueur : 7 m

Diamètre : 7 mm

Support : Chromosorb D

Débit d'azote : $160 \text{ cm}^3 / \text{min}$

T° colonne : 87° C

L'ordre d'élution est : butylamine, crotylamine, éthyl 2 aziridine.

Proportions : $\frac{\text{aziridine}}{\text{amines primaires}} = 4,60$.

d) Obtention de l'éthyle aziridine :

A la solution étherée d'amines, préalablement séchée sur potasse, on additionne un petit excès d'aldéhyde salicylique de manière à bloquer la crotylamine à l'état d'imine. Le tout est mis à sécher sur sulfate de sodium, et par distillation on isole l'éthyl-2 aziridine.

e) Séparation de la crotylamine par hydrolyse acide de l'imine :

1) Proportions :

Imine	HCl concentré	Eau
175 g (1 mole)	160 cm^3	160 cm^3

Les spectres Raman et infrarouge sont identiques à ceux d'un échantillon commercial.

R.M.N. Toutes les raies sont comprises entre (δ en ppm) 0,8 - 2, donc pas de protons vinyliques.

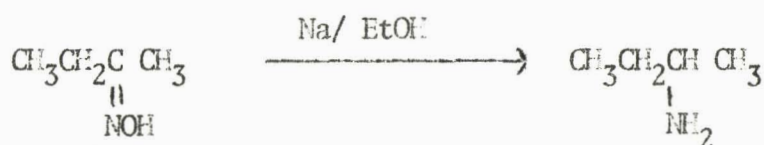
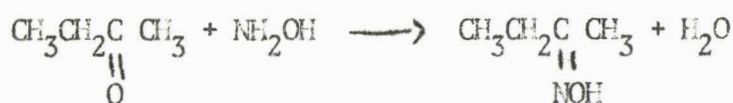
Indice d'hydrogène : Calc. : 315,51 ; tr. : 319,52

Catalyseur : NiR

Solvant : Alcool éthylique. (fig. 6)

La chromatographie en phase vapeur du produit de réduction montre - par comparaison avec des échantillons authentiques - que ce mélange est constitué de 90 % d'amino-2 butane et de 10 % de butylamine ; cette dernière est caractérisée par son picrate F = 121,4° C (N % basique calc. : 4,63 ; tr. : 4,64).

- Synthèse de 1'amino-2 butane :



Réaction d'oximation :

A une solution aqueuse d'hydroxylamine (obtenue par déplacement de son chlorhydrate par une solution saturée de carbonate de sodium) on ajoute la butanone goutte à goutte et en agitant énergiquement. On agite encore pendant 5 à 6 h après la fin de l'addition. Après le traitement habituel on isole l'oxime par distillation avec un rendement de 92 % soit 40 g.

Constantes : Eb_{47,5} = 81° C , litt. Eb₇₆₀ = 152 - 153° C

$n_D^{20,6} = 1,4424$, litt. $n_D^{20} = 1,4410$ (7)

Indice d'hydrogène : Calc. : 515,26 ; tr. 515,75

Proportions :

	en moles	en poids	
butanone	0,5	36 g	
NH ₂ OH, HCl	0,6	42 g	dans 120 cm ³ d'eau
Na ₂ CO ₃	0,3	32 g	dans 80 cm ³ d'eau

Réduction par l'alcool et le sodium :

On opère comme la réduction de l'oxime de l'aldéhyde crotonique:

méthode A.

On obtient 62 % d' amino-2 butane.

Eb₇₆₂ = 63° C , litt. Eb₇₆₄ = 63,5° C

n_D²⁰ = 1,3939 , litt. n_D²⁰ = 1,3932 (10).

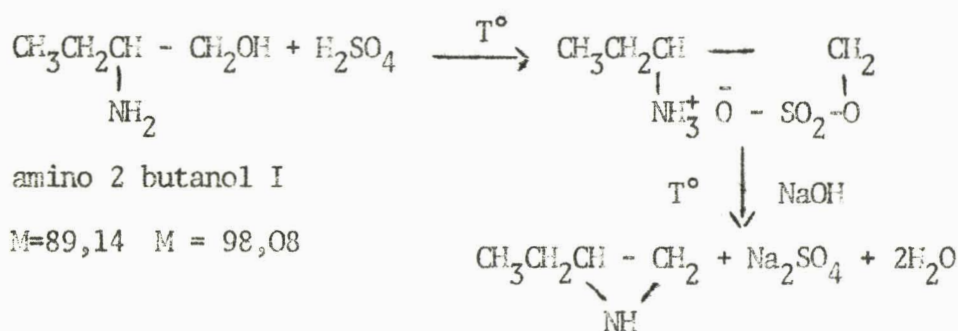
Picrate :

N % basique : Calc. : 4,63 ; tr. 4,63.

F(de l'alcool) = 129° C ; litt. F = 129 - 130° C (5).

- Synthèse de l'éthyl-2 aziridine par décomposition
alcaline du sulfate acide de l' amino-2 butanol-1.

Réaction :



Proportions :

	en moles	en poids	
amino-2 butanol-1	0,5	44,5	dissous dans 44,5 cc d'eau
H ₂ SO ₄ (d = 1,83)	0,5	51 g	en solution dans 51 cc ou 28,3 cc d'eau

Manipulation :

Dans un réacteur contenant 28,3 cc d'acide sulfurique concentré ($d = 1,83$) en solution dans 51 cm³ d'eau et plongeant dans un bain d'eau froide, on introduit par l'intermédiaire d'une ampoule à brome une solution de 44,5 g d'amino alcool dans 44,5 cc d'eau. On chasse la majeure partie de l'eau à la pression atmosphérique jusqu'à formation d'un liquide visqueux de couleur marron (on chauffe au bain d'huile et on agite vigoureusement lors de la distillation de l'eau). A ce moment on élimine l'eau sous le vide maximum de la trompe à eau, le résidu cristallise. Le solide est broyé, et porté à 200° C sous vide pendant une heure et demie.

Décomposition alcaline de l'ester sulfurique : au solide précédent est ajoutée une solution froide de soude (65 g de NaOH dans 160 cc d'eau). On chauffe progressivement tout en agitant. On obtient une solution marron foncé. Quand la température du bain d'huile atteint 150 - 155° C la solution commence à bouillir. La solution aqueuse d'épamine est recueillie dans un récepteur contenant quelques grains de potasse. Après avoir chassé environ 120 cc de solution, on arrête l'entraînement.

L'épamine, séparée par décantation de la phase aqueuse saturée en potasse, est mise à sécher sur potasse pendant 48 heures et en chambre froide (-12° C).

Après distillation en présence de potasse et d'hydroquinone on obtient 31,80 g d'éthyl-2 aziridine, soit un rendement de 89,5 % (selon Giffin D. Jones 46 %) (6)

$Eb_{744} = 90^{\circ} C$, litt. $Eb_{744} = 88 - 89^{\circ} C$.

$n_D^{25} = 1,4165$, litt. $n_D^{25} = 1,4165 - 6$.

échantillon commercial : $n_D^{25} = 1,4178$.

Picrate : du toluène

A 9 g d'acide picrique en solution dans 100 cc de toluène, refroidi à 0° C on ajoute goutte à goutte 3 g d'épamino-1,2 butane dans 15 cc de toluène. On isole par filtration 11,6 g de picrate. $F_{inst.} = 106^{\circ} C$, inchangé en mélange avec le picrate d'un échantillon commercial. (17)

Infrarouge : 3260 cm^{-1} (N-H), coïncide avec celui de l'épamine synthétisée par réduction de l'oxime crotonique par AlLiH_4 . Il en va de même pour le spectre Raman.

Chromatographie . Même temps de rétention que pour la précédente.

2) Crotylamine ou amino-1 butène-2 : $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{NH}_2$

$\text{Eb}_{760} = 84,5^\circ \text{ C} ; n_D^{26} = 1,4290$

Litt. $\text{Eb}_{760} = 84-85^\circ ; n_D^{26} = 1,4290$ (16)

$\text{Eb}_{760} = 83,5-84,5^\circ ; n_D^{20} = 1,4113$ (15)

$\text{Eb}_{760} = 83-84^\circ ; n_D^{26} = 1,4263$ (13)

Dosage par $\text{HClO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}$: Calc. : 19,71 ; tr. : 19,12

Picrate : Rendement : 70 %.

F mettler = 157,1 - 157,3° (de l'alcool) *Litt.* : F = 156,5 - 157,5° (15)

N % basique : Calc. : 4,66 ; tr. 4,68.

Infrarouge : Vibration symétrique d'élongation de N-H : 3390 cm^{-1} (2,95 μ).

(16) Vibration asymétrique d'élongation de N-H : 3310 cm^{-1} (3,02 μ).

R.M.N

en ppm	Intensité	Correspondance	Structure
5,50	2	Protons vinyliques	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} = \text{C}- \end{array}$
3,12	2	Protons du gpt CH_2	$-\text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} <$
1,63	3	Protons du gpt CH_3	$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} -$
1,33	2	Protons de NH_2	

Indice d'hydrogène : Calc. : 315,51 ; tr. : 315,58 (fig. 5)

Picrate du produit de réduction : F 144° C, inchangé en mélange avec un échantillon authentique.

3) Butylamine :

Identifié par son picrate F = 143° C

Inchangé en mélange.

C- ETUDE DE LA REACTION


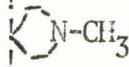
1) Influence de la stéréochimie de l'oxime :

	Solvant	T° de réaction	Ethyl 2 aziridine	Crotylamine	Dutylamine
Oxime syn	éther	35° C	46 %	23 %	3 %
Oxime anti	éther	35° C	25 %	51 %	3 %

2) Influence de la nature du solvant :

Oxime : forme syn

Température de réaction : 35° C

Solvant	Et ₂ O (fig4)	THF		Et ₃ N	
rapp Aziridine/amines	1,7	7,2	2	1,65	1,3

3) Influence de la température :

Oxime : forme syn

solvant : THF

Température de réaction	Rapport Epamine/amines primaires	Rdt en aziridine + crotylamine récupérée	Quantité de produits lourds pour 100 g d'oxime
66° C	4,60	55-59 %	2 g
35° C	7,20	35,5 %	7,2 g
0° C	10	25 %	16,75 g

4) Influence de la quantité d'hydrure :

Solvant employé : éther sec.

Température de réaction : 35° C.

Diverses réductions d'une oxime anti, comme d'une oxime syn avec successivement 1,2 - 2 - 3 - 4 moles d'hydrure pour une mole d'oxime montrent que la quantité d'aziridine formée par rapport à celle de la crotylamine demeure pratiquement inchangée. Il en va de même pour le rendement global en amines : nous avons adoptés la proportion 2 moles d'hydrure pour une mole d'oxime.

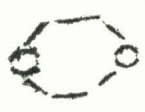
Conclusion :

Donc les facteurs influençant la formation d'aziridine sont :

- La formation de l'oxime : forme syn favorable, ceci est confirmé par (28)

- La nature du solvant : Sachant que le tétrahydrofuranne est plus basique que l'éther il était logique de penser que des solvants comme la triéthylamine ou la N-méthyl piperidine favoriseraient la formation d'aziridine : ceci n'étant pas vérifié on peut conclure que le solvant n'intervient pas par sa basicité.

Ce n'est pas non plus une question de solubilité du réducteur dans le solvant puisqu'à 25° C les solubilités (g dans 100 g de solvant) sont :

Et ₂ O	TiF	
35-40	13	0,1

- La température de réaction : A basse température on a formation prépondérante de l'aziridine mais le rendement global de la réaction est faible.

A température élevée, la proportion d'aziridine est plus faible mais le rendement global s'améliore.

D - ETUDE DE L'ACTION DE L'ALDEHYDE SALICYLIQUE.1) Action sur l'épamino 1-2 butane :Proportions :

	en poids	en moles
aldéhyde	1,60	0,013
aziridine	3,35	0,047

Mode opératoire :

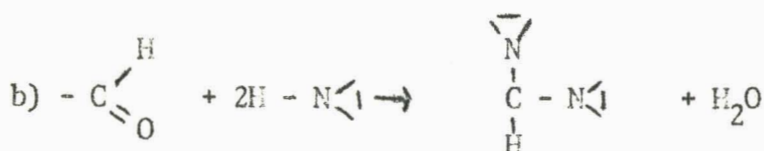
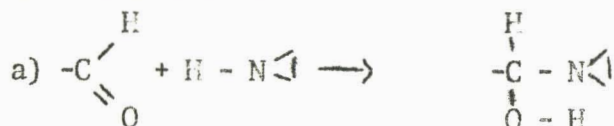
L'aldéhyde salicylique est additionné goutte à goutte à l'éthyl-2 aziridine refroidie dans un bain d'eau froide. La réaction est exothermique et instantanée.

L'addition terminée on agite pendant 10 mn, distille à la pression atmosphérique et on complète l'élimination de l'épamino-1,2 butane du milieu réactionnel en tirant sous vide maximum de la trompe à eau en intercalant un piège.

Bilan :

	Eb ₇₆₂	poids	moles
Fraction recueillie à la pression atmosphérique	89-90° C	1,50	
Piège		0,17	

deux réactions sont possibles :



modes de réaction	Quantité théorique d'aziridine consommée		Quantité d'eau formée	
	en moles	en poids	en moles	en poids
a	0,013	0,923 g	0	0
b ou b'	0,026	1,846 g	0,013	0,234 g

Or du bilan de la réaction on déduit :

épanine consommée = 3,35 Quantité mise au départ
 - 1,50 fraction distillée
 - 0,17 piège
 + 0,23 eau formée.

1,91 g
1,846 g (quantité théorique)

on peut donc admettre que c'est la réaction b ou b' qui a lieu.

2) Action sur un mélange connu d'épamino-1,2 butane et de crotylamine.

Proportions :

	en poids	en moles
Ethyl-2 aziridine	3,80	0,053
Crotylamine	1,75	0,024
Aldéhyde salicylique	3,01	0,024

Mode opératoire :

Comme précédemment.

Bilan :

	Eb ₁₅₉	n _D ²⁰	poids	moles
Fraction distillée	53° C	1,4150	3,80	
Piège			0,29	
Résidu dans le ballon			4,25	

$$\text{eau formée} = \frac{18 \times 1,75}{71} = 0,43 \text{ g}$$

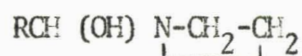
$$\begin{array}{r} \text{épineurine récupérée} = 3,80 \\ + 0,29 \\ + 0,43 \\ \hline 3,66 \text{ g} \end{array} \quad 3,80 \text{ g mis au départ}$$

3) Interprétation de la réaction :

A - D'après la littérature il faut distinguer, pour la réaction des aziridines avec les aldéhydes, les aldéhydes aliphatiques et les aldéhydes aromatiques ; ces derniers réagissant différemment selon qu'ils comportent un groupement fortement électro donneur ou électroattracteur en ortho ou para.

1) Aldéhydes aliphatiques :

La réaction donne l'aminohydrine (hydroxy-1 alkyl)-1 aziridine

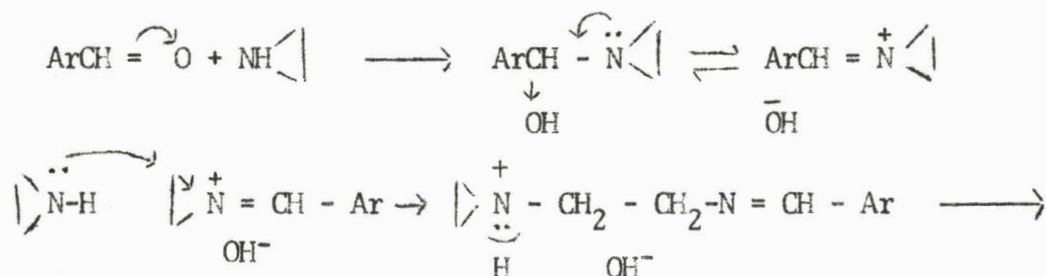


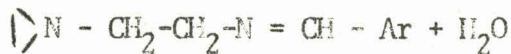
2) Aldéhydes aromatiques et hétérocycliques.

a) Benzaldéhyde et furfural

- Réaction à -60°C : on obtient l'aminohydrine avec un rendement quantitatif (23).

- Réaction à température ordinaire : dans ces conditions on constate qu'il y a disparition de deux moles d'aziridine pour une mole d'aldéhyde. On a cru qu'il y avait formation d'une gemdiazidines $\text{ArCH}(\text{N-CH}_2\text{-CH}_2)_2$ (12) mais en fait la réaction procède par une ouverture de cycle pour donner $\text{ArCH} : \text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2$ (20) (22) (26).





a') Homologues ayant un groupement électrodonneur en para ou en position 5 pour le furfural. On a aussi addition de deux molécules d'aziridine pour une molécule d'aldéhyde.

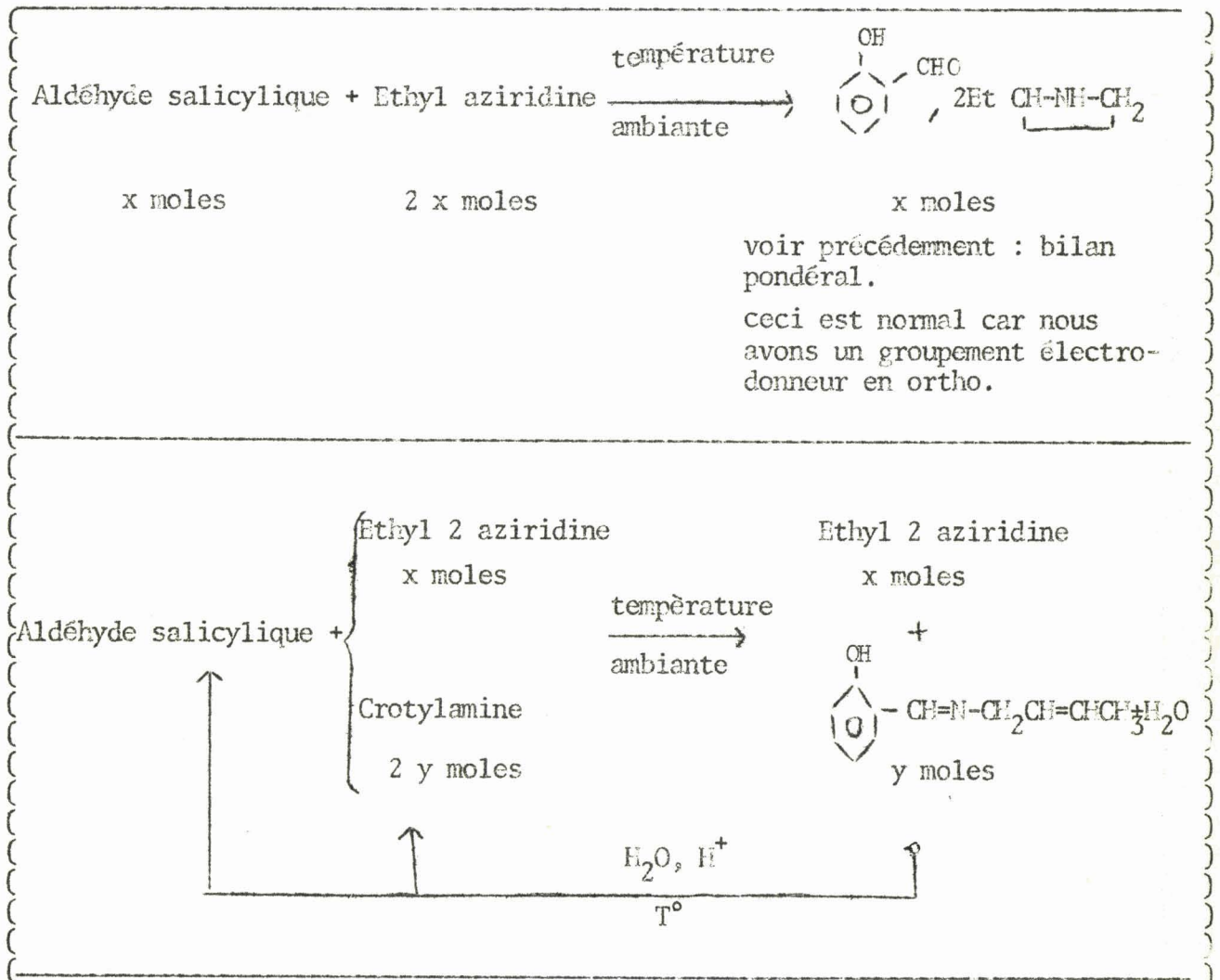
(20)

b) Homologues avec substituants électroattracteur :

ex. p-nitrobenzaldéhyde, nitro 5 furfural.

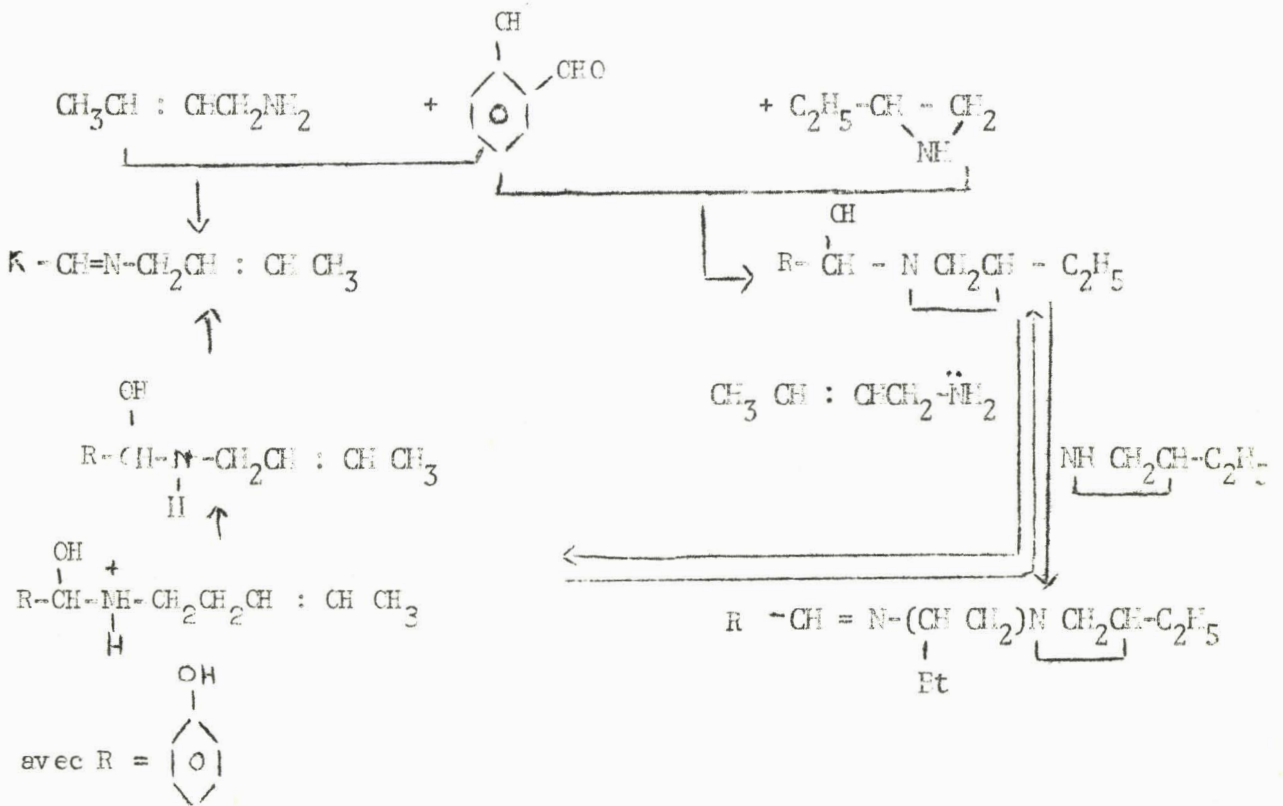
Dans ce cas nous avons une addition monomoléculaire (20) (22).

B - Discussion sur l'application au cas étudié.

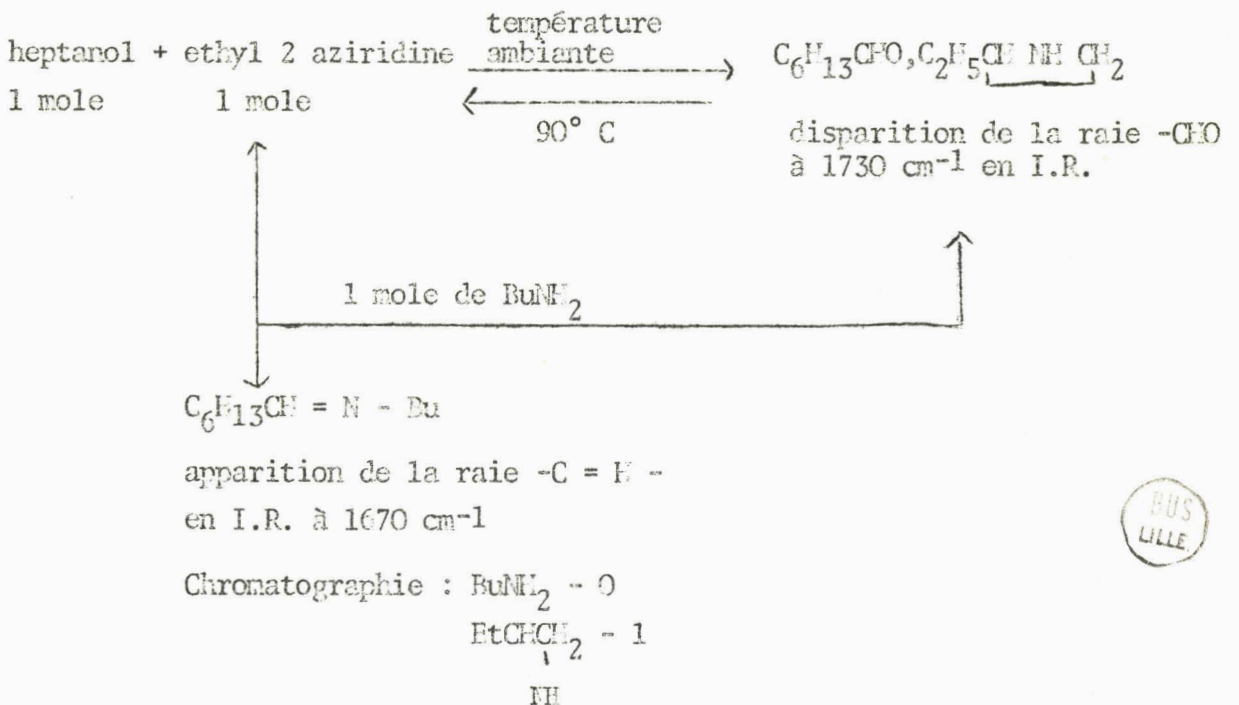


La réaction de la crotylamine est donc plus facile que celle de l'éthyle-2 aziridine qui est moins basique. En réalité la formation de l'imine à partir de la crotylamine n'est probablement pas sélective en ce

qui concerne l'étape initiale. L'imine de la crotylamine peut se former directement à partir de l'amine, mais aussi par aminolyse de l'aldéhydate d'aziridine, ce qui prouve que (1) est plus rapide que (2)

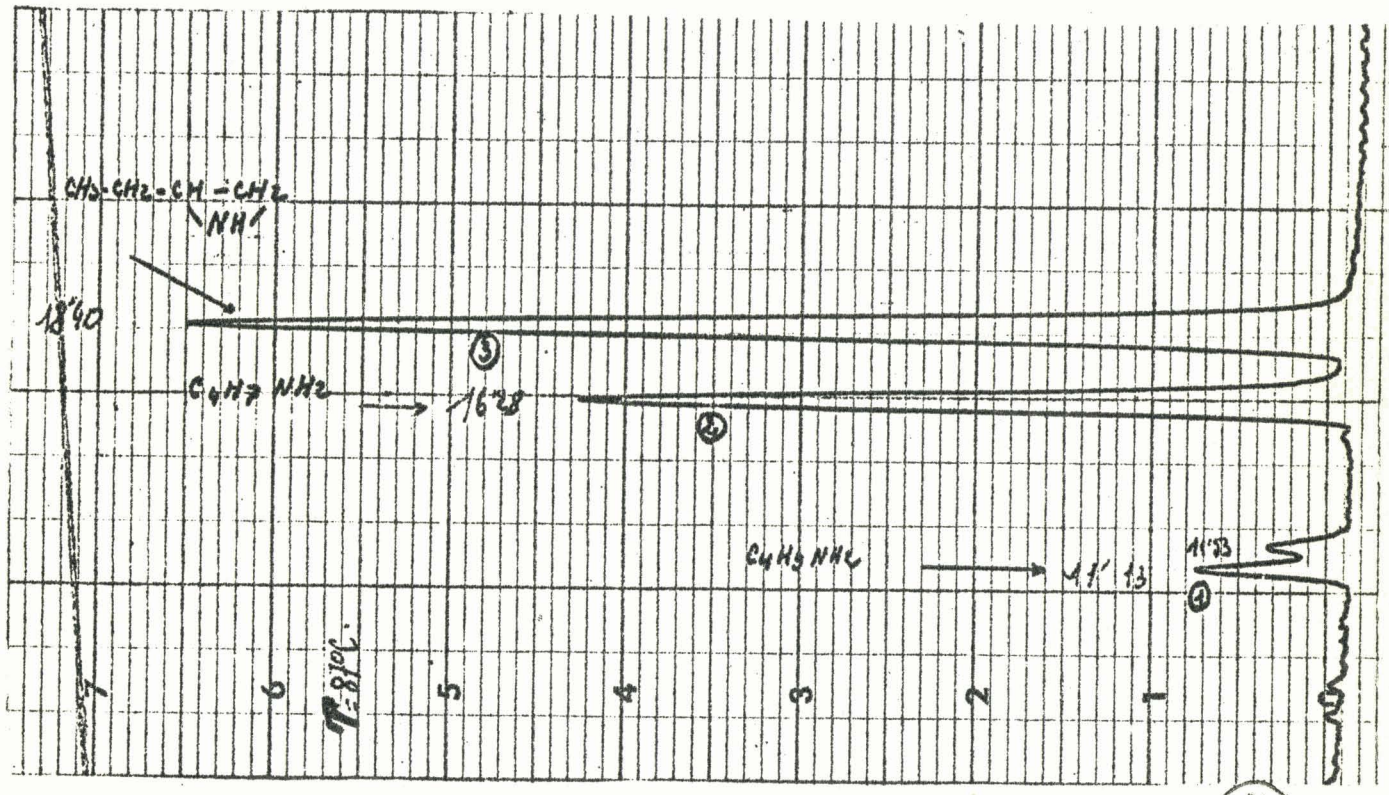


Ceci a été vérifié comme suit :



PRODUIT DE REDUCTION
 PAR ALLIAGE DE L'OXINE
 FORME SYN DANS L'ETHER

Fig. 4.



Vitesse en
 cm^3/mn

Fig. 5 MICROHYDROGENATION
DE LA CROTYLAMINE

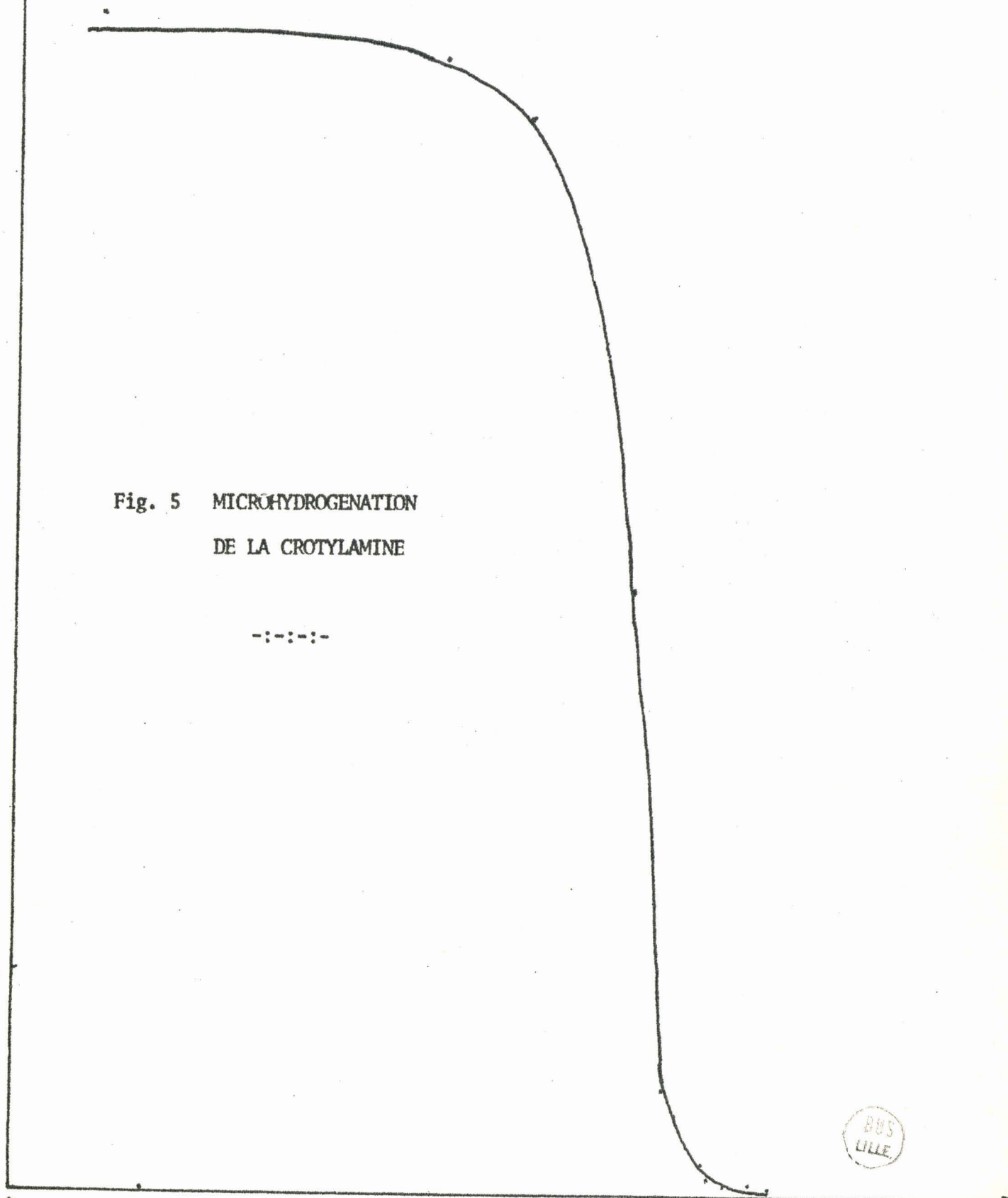
-:-:-:-

1

0 20

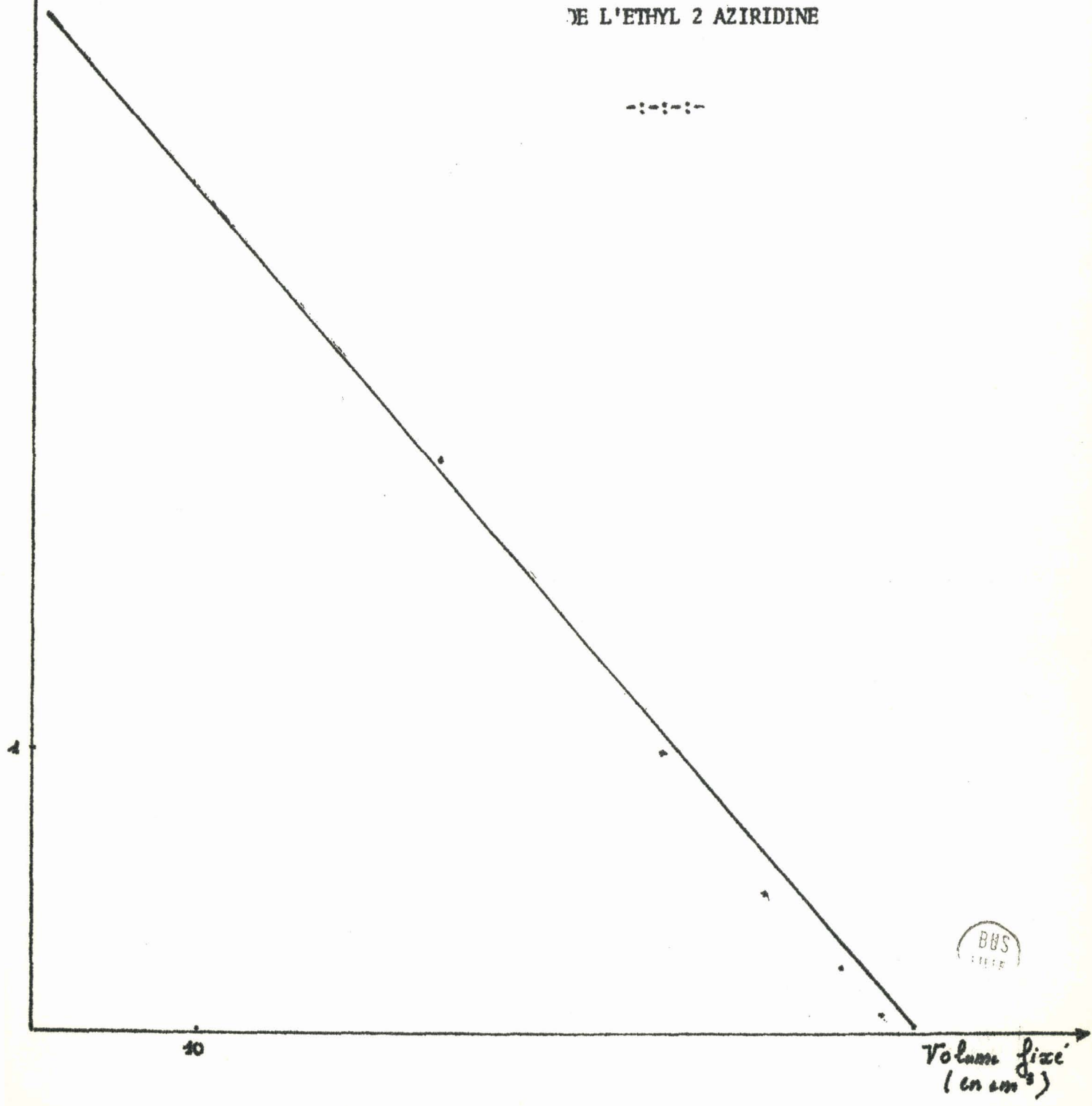


T_{fixe} (en cm^3)



Vitesse en
 cm^3/mn

Fig. 6 . MICROHYDROGENATION
DE L'ETHYL 2 AZIRIDINE



B I B L I O G R A P H I E.

=====

- 1) T. Schindler
Monatshefte für Chemie. 1891, 12, 410.
- 2) J. Von Braün
Ber. dtsch. Chem. Ges. 1923, 56, 1938.
- 3) A. Skita, F. Keil
Monatshefte für Chemie. 1929, 53-54, 759.
- 4) C.F. Winans et H. Adkins
J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 308.
- 5) J. Kraeger, M. Schwarcz
J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 2513.
- 6) Giffin D. Jones
J. Org. Chem. 1944, 9, 484 - 99.
- 7) R. Tiollais
Thèse, Paris. 1944, 22.
- 8) C. D. Wagner, R.M. Brown, E. D. Peters.
J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 2609-2614.
- 9) M. Gouge.
C.R. 1947, 225, 637.
- 10) A. I. Vogel
J. Chem. Soc. London. 1948, 1829-1831.
- 11) B. A. Arbusow, L. M. Gushawina
C.R. de l'Acad. des Sciences de l'URSS. 1948, 61, 66
- 12) A. Dornow, W. Schacht
Chem. Ber. 1949, 82, 464.
- 13) J. D. Roberts, R. M. Mazur.
J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 2509.

- 14) M. Gouge
Ann. de Ch. 1951, 6, 700.
- 15) D. Y. Curtin, S. M. Gerber
J. Am. Chim. Soc. 1952, 74, 4054.
- 16) E.M. Ettliger, J.E. Hodgkins.
J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 1835.
- 17) L. B. Clapps, E.A. Rick, W.B. Moniz, V.B. Schutz.
J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 5116.
- 18) Berthold Rudiger.
Chem. Ber. 1957, 90, 2743 - 2747.
- 19) D. Véron.
Thèse, Lille, 1960, 31.
- 20) M. Lidaks, S. Hillers.
Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis. 1961, 7, 49.
C.A. 57, 12404.
- 21) G. Slomp, W.J. Wechter.
Chem. and Ind. 1962, 41-46.
- 22) S. Hillers, M. Lidaks.
Puti Sintezai Isyskeniya Protivoopukholevykh Preparatov.
1962, 193 C.A. 58, 4531.
- 23) R.G. Kostyanovskii et V.F. Bystrov.
Bull. Acad. Sci. URSS. 1963, 151.
- 24) M.Y. Shandala, M.D. Salomon, E.S. Waight.
J. Chem. Soc. 1965, 892.
- 25) K. Kitahanoki, K. Kotena, Y. Matsukawa, S. Migazoki, T. Okada,
H. Tokahashi, Y. Takano.
Tetrahedron Letters. 1965, 16, 1059-1065.
- 26) Y. Oshiro, K. Yamamoto, S. Komori.
Yuri Gosu Kagaku Kyokaishi. 1966, 24, 945-9.
C.A. 66, 37706.
- 27) B. Untherhalt
Arch. Pharm. 1966, 299, (3), 274-278.
- 28) K. Kotera, T. Okada, S. Miyazoki.
Tetrahedron Letters. 1967, 9, 841-844.
- 29) K. Kotera, S. Miyazaki, H. Takahashi, Tokada, K. Kitahanoki.
Tetrahedron 1968, 24, 3681-96.

- 30) K. Kotera, Y. Matsukawa, H. Takahashi, T. Okada, K. Kitahonoki.
Tetrahedron 1968, 24, 6177-6182.
- 31) Z.W. Wolkowski, N. Thoai, J. Wiemann.
Tetrahedron Letters 1970, 1, 93-96.

TABLE DES MATIERES.

	Pages
INTRODUCTION .	1
PARTIE THEORIQUE.	2
Chapitre 1. Synthèse de l'oxime.	3
Chapitre 2. Réduction.	5
PARTIE EXPERIMENTALE.	11
Chapitre 1. Réaction d'oximation	12
Chapitre 2. Réduction de la crotonaldoxime par $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	17
Chapitre 3. Réduction de la crotonaldoxime par l'hydrure double d'aluminium et de lithium.	29
BIBLIOGRAPHIE.	42

