Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 70 (1968-1970)
Heft: 326

Artikel: Sur la stéréochimie de l'hydrogénolyse benzylique de la liaison C-N
Autor: Dahn, H. / Garbarino, J.-A.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-276248

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Sur la stéréochimie de l'hydrogénolyse benzylique de la liaison C-N

PAR

H. DAHN et J.-A. GARBARINO
Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne

Lors d'une réaction d'hydrogénolyse, un composé benzylique Ph–CR_2–X est transformé en hydrocarbure Ph–CR_2H et HX, avec scission de la liaison C–X.

Pour connaître le mécanisme de cette réaction, on en a étudié la stéréochimie ; ce travail a été effectué pour l'hydrogénolyse des liaisons C–Cl, C–O et C–S, surtout par les travaux de BONNER et de MITSUI [1]. On constate que, pour la plupart des cas, le catalyseur le plus actif, le palladium, provoque une inversion de la configuration de l'atome de carbone.

Pour le seul cas le plus important d'hydrogénolyse, celui de la liaison C–N, le problème n'est pas encore résolu. BONNER et ZDERIC (1956) n'ont pas réussi à scinder un composé optiquement actif, le (+)2-amino-2-phényl-propionate d'éthyle, en présence de nickel ; MITSUI [2] (1964) a constaté la racémisation presque complète de ce même composé lors d'une hydrogénolyse en présence de palladium.

Sachant que les benzylamines tertiaires sont plus faciles à scinder que les primaires (DAHN et SOLMS, 1952), nous avons choisi comme substrat l'acide 2-diméthylamino-2-phényl-propionique (I), connu sous ses formes optiquement actives par les travaux de MCKENZIE et CLOUGH (1912) et de CRAM, GASTON et JÄGER (1961).

L'hydrogénolyse de I par le palladium dans l'alcool a fourni l'acide hydratropique (II) avec un rendement de 82 %. Partant de I dextrogyre $\left([\alpha]_D^{25} = +96{,}1° \pm 0{,}8°\right.$ (c = 1,95, eau), c'est-à-dire pureté optique = 100 % : MCKENZIE et CLOUGH, 1912), l'acide hydratropique, isolé et purifié par distillation, montrait $[\alpha]_D^{25} = +66{,}9° \pm 0{,}5°$ (c = 3,19, éthanol), ce qui correspond à une pureté optique de 82 %, si l'on se

[1] Pour une bibliographie complète de ces travaux, voir J. A. GARBARINO, thèse, Lausanne 1966.

[2] Travail non résumé dans les *Chemical Abstracts*.

base sur les valeurs de rotation spécifique publiées pour II (RAPER, 1923). Pour mieux purifier le produit (+)II, nous l'avons transformé en amide, que nous avons à son tour purifié par cristallisations successives. L'hydratropamide, isolé à 39 % de rendement, montra $[\alpha]_D^{25}$ + 58,3° ±1,6° (c = 1,07, chloroforme), c'est-à-dire 98 % de pureté optique, par rapport à la meilleure valeur de rotation spécifique publiée (MISLOW et HEFFLER, 1952). Etant donné que la pureté optique ne peut normalement pas augmenter lors d'opérations de purification chimique, nous en concluons que l'acide hydratropique ci-dessus n'était pas chimiquement pur et que l'hydrogénolyse de (+)I a lieu pratiquement sans racémisation.

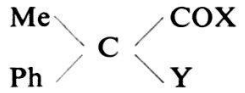
Pour déterminer si la transformation de (+)I en (+)II correspond à une inversion ou à une rétention de la configuration, il faut connaître la configuration des deux composés. Celle de II est connue (ARCUS et KENYON, 1939 ; BERNSTEIN et WHITMORE, 1939) : l'acide dextrogyre (+)II est de configuration S, selon la convention proposée par CAHN, INGOLD et PRELOG (1956). Par contre, la configuration de I n'était pas connue avec certitude. CRAM, GASTON et JÄGER (1961) ont essayé de l'établir par comparaison optique de plusieurs dérivés de I avec ceux de l'acide atrolactique, en appliquant la règle de déplacement optique de FREUDENBERG. Leurs résultats contiennent des anomalies qui en empêchent une interprétation sans ambiguïté.

Pour établir la configuration de I en appliquant la règle de FREUDENBERG, nous avons préparé une nouvelle série de dérivés de l'acide 2-amino-2-phényl-propionique. Dans le tableau, les rotations molaires obtenues pour ces composés sont comparées avec les valeurs des dérivés correspondants de l'acide R(−)atrolactique (R(−)III). On constate que la croissance des valeurs, dans ces deux séries, est opposée (à l'exception du dérivé N-benzoylé) et l'on peut donc conclure que les configurations des deux acides sont aussi opposées, ce qui revient à dire que l'acide (+)I possède la configuration S.

Pour vérifier ce résultat, nous avons comparé la *courbe de dispersion rotatoire* du R(+)O-méthyl-atrolactate de méthyle publiée par KUHN et BILLER (1935) avec la courbe correspondante de notre (−)2-diméthylamino-2-phényl-propionate de méthyle (ester méthylique de (+)I). Tous les deux, dans l'ultraviolet, ne montrent que l'absorption caractéristique du groupe phényle. Notre substance présente un effet Cotton négatif avec un pic à 245 nm, l'ester R(+) de KUHN et BILLER un effet Cotton positif avec le pic à 245 nm (dans les deux cas, la position zéro n'est pas accessible à la mesure à cause de la forte absorption par le chromophore phényle). Ce résultat nous permet de déduire que les deux composés étudiés sont de configuration opposée, donc l'ester lévogyre correspondant à (+)I, ainsi que (+)I lui-même, possèdent la configuration S.

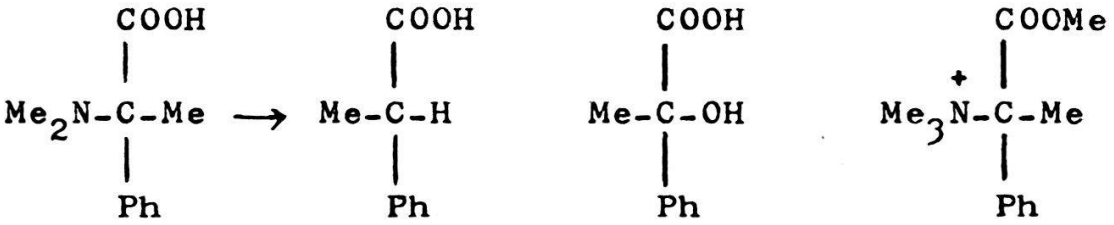
TABLEAU

Rotations moléculaires des dérivés de l'acide R(−)atrolactique (R(−)III) et de l'acide (+)2-amino-2-phényl-propionique



X	Y		R(—)III $[M]_{578}$	(+)2-amino-2-phényl-propionique $[M]_{589}$
OH	OH	NH_2	−86°	+118°
OEt	OBz	NHBz	−67°	−75°
OEt	OH	NH_2	−59°	+59°
OEt	OAc	NHAc	−40°	+39,5°
OMe	OH	NH_2	−29°	+13°
NH_2	OH	NH_2	+9°	+11°
OMe	OMe	NMe_2	+100°	−78°

SCHÉMA DES FORMULES



S(+)I S(+)II R(-)III S(+)IV

En résumé, nous constatons que, lors de l'hydrogénolyse, c'est l'acide S(+)I qui fournit S(+)II. Pour interpréter ce résultat, il faut se rappeler la signification exacte des symboles R et S dans la nomenclature de CAHN, INGOLD et PRELOG, par exemple, en utilisant des formules de projection de FISCHER (voir formules). On remarque que, en échangeant NR^2 contre H, tout en maintenant la configuration absolue, on introduit un changement dans la séquence des groupes fixés au C asymétrique et, par conséquent, on change le symbole (R en S). Autrement dit, l'hydrogénation de S–I, pour donner S–II, comprend une *inversion de configuration*. Ce résultat correspond bien aux inversions observées lors des hydrogénolyses des liaisons C–O, etc., citées ci-dessus.

Pour compléter ce résultat, nous avons soumis à l'hydrogénolyse deux dérivés de I. L'ester méthylique de I, S(−), a donné l'hydratropate

de méthyle, S(+), mais avec 45 % de pureté optique seulement. L'inversion a donc été accompagnée d'une forte racémisation. — Le sel d'ammonium quaternaire, S(+)IV, obtenu par méthylation de l'ester ci-dessus, a donné un produit d'hydrogénolyse (hydratropate de méthyle) complètement racémisé.

Nous remercions le Dr F. Burkhardt, de la maison F. Hoffmann-La Roche & Co AG, à Bâle, pour la mesure de la dispersion rotatoire.

BIBLIOGRAPHIE

ARCUS, C. L. et KENYON, J., 1939. — *J. Chem. Soc.* 916.
BERNSTEIN, H. I. et WHITMORE, F. C., 1939. — *J. Am. chem. Soc. 61*, 1324.
BONNER, W. A. et ZDERIC, J. A., 1956. — *J. Am. chem. Soc. 78*, 3218.
CAHN, R. S., INGOLD, C. K. et PRELOG, V., 1956. — *Experientia 12*, 81.
CRAM, D. J., GASTON, L. K. et JÄGER, H., 1961. — *J. Am. Soc. 83*, 2183.
DAHN, H. et SOLMS, U., 1952. — *Helv. Chim. Acta 35*, 1162.
KUHN, W. et BILLER, H., 1935. — *Z. physik. Chem. 29*B, 1.
MCKENZIE, A. et CLOUGH, G. W., 1912. — *J. Chem. Soc. 101*, 390.
MISLOW, K. et HEFFLER, M., 1952. — *J. Am. chem. Soc. 74*, 3668.
MITSUI, S., 1964. — *Shokubai 6*, 406.
RAPER, H. S., 1932. — *J. Chem. Soc. 123*, 2557.

Manuscrit reçu le 28 octobre 1967.