

LES CAHIERS DE CHIMIE ORGANIQUE
POUR LES ÉTUDIANTS DE PRÉPA,
DES LICENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

Cahiers disponibles sur
www.orgapoly.com

CAHIER 5
FONCTIONS CHIMIQUES
ET MECANISMES RÉACTIONNELS
« LES AMINES »

Hatem BEN ROMDHANE
Professeur
Université de Tunis El Manar
Faculté des Sciences de Tunis

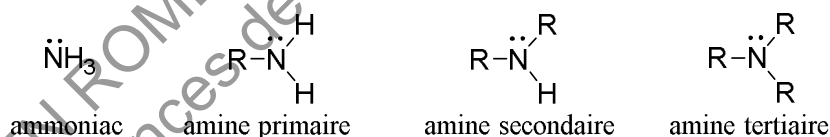
Edition 2018 - 2019



I – Méthodes de préparation des amines

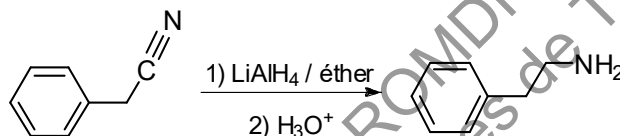
I.1. Introduction

La réaction de l'ammoniac avec un halogénure d'alkyle conduit à la formation d'une amine primaire. L'amine primaire formée peut réagir à son tour avec l'halogénure d'alkyle pour donner une amine disubstituée (secondaire). Cette dernière peut réagir une troisième fois pour conduire à une amine trisubstituée (tertiaire). Il s'en suit que l'alkylation de l'ammoniac conduit à un mélange d'amines.



I.2. Réduction des nitriles

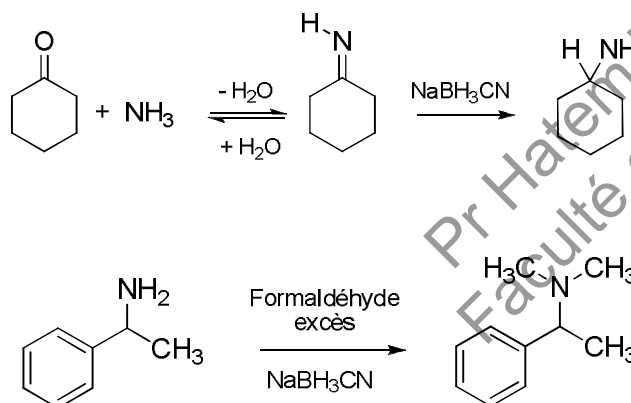
Les dérivés d'acides peuvent être réduits en amines. Les nitriles par exemple donnent par réduction par LiAlH₄ des amines primaires.



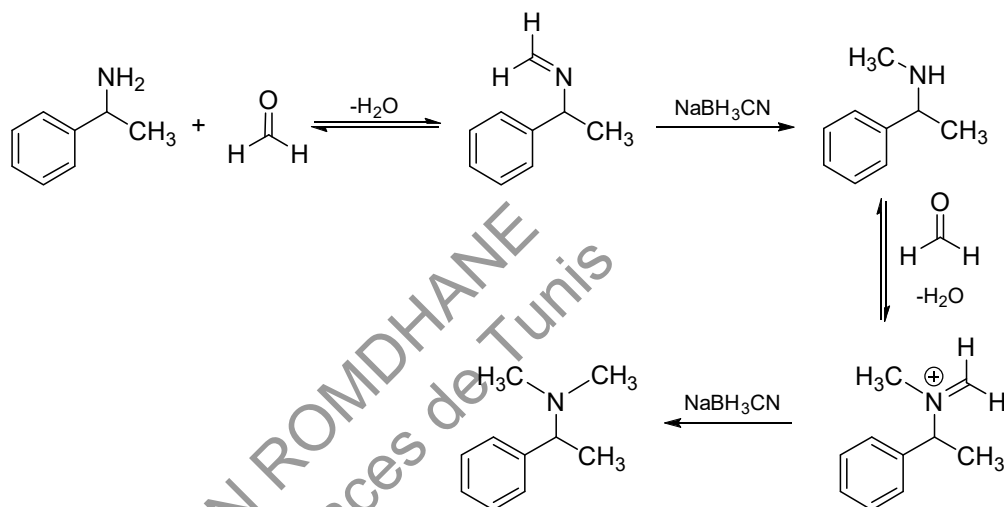
I.3. Réduction des imines

Une autre méthode permettant l'obtention d'amines est appelée "amination réductrice" qui comprend plusieurs étapes. La première étape est une condensation d'amines primaires, secondaires ou d'ammoniac (NH₃) avec des composés carbonyles aboutissant à des imines. Ces imines peuvent par la suite être réduites soit par hydrogénation catalytique ou par des hydrures. Le cyanoborohydrure de sodium NaBH₃CN (ou Na⁺, BH₃CN) est très efficace dans ce cas.

Exemples :



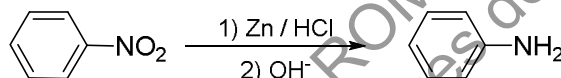
Cette réaction se fait en plusieurs étapes:



I.4. Réduction des dérivés nitrés

La réduction des dérivés nitrés aromatiques peut avoir lieu soit avec l'hydrogène en présence de catalyseur (Ni, Pt ou Pd) ou avec le fer, l'étain ou le zinc en présence d'un acide minéral.

Exemple :



En fait, l'agent réducteur dans ce cas est l'hydrogène naissant dans le milieu et qui est issu de la réduction des protons acides par le zinc.

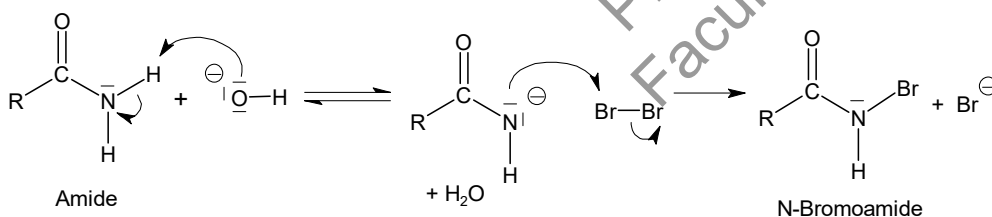
I.5. Dégradation d'Hoffman

C'est une méthode de conversion des amides en amines ayant un atome de carbone de moins (d'où le nom dégradation). La réaction globale d'un amide avec le brome en présence de trois équivalents de base s'écrit de la façon suivante:

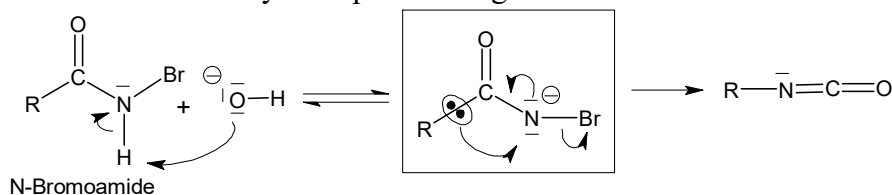


Les étapes de cette dégradation sont les suivantes:

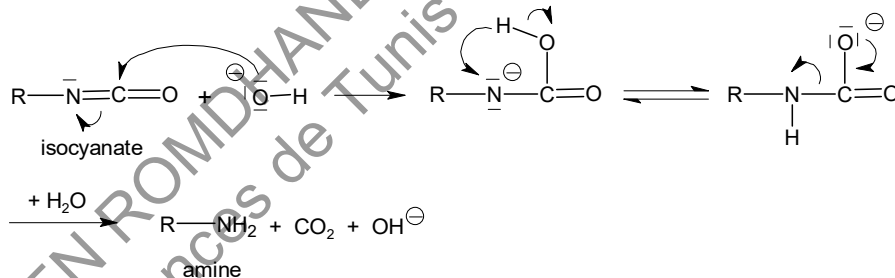
1 - Formation d'une N-bromoamide:



2 - la N-bromoamide donne un isocyanate par réarrangement

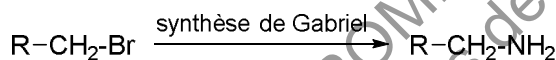


3 - Hydrolyse suivie d'une décarboxylation de l'isocyanate pour obtenir l'amine



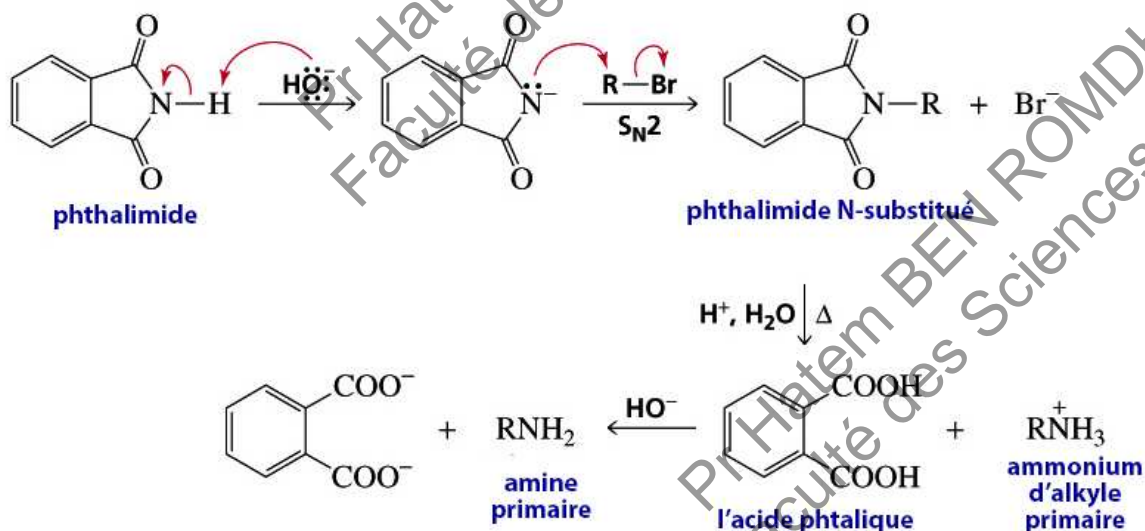
I.6. Synthèse de Gabriel

La synthèse de Gabriel permettant la transformation des halogénures d'alkyle en amines primaires passe intermédiairement par l'hydrolyse d'une imide.



L'avantage de cette synthèse est de permettre cette transformation sans la formation de produits aminés secondaires et tertiaires.

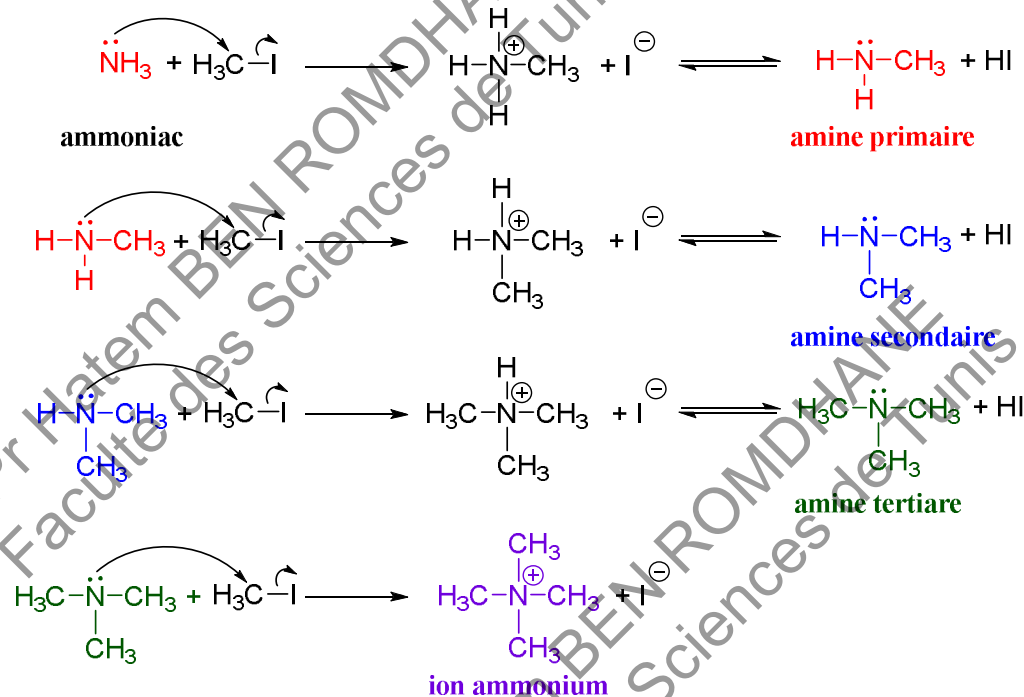
Mécanisme :



II – Réactivité des amines

II.1. Perméthylation

Les amines primaires, secondaires et tertiaires réagissent de la même manière que l'ammoniac sur les dérivés halogénés. Avec l'iodure de méthyle, l'alkylation de l'ammoniac peut conduire à un mélange d'amines jusqu'à l'obtention d'un ammonium quaternaire.



II.2. Élimination d'Hoffman

C'est une élimination anti-Zaitsev du type E2 au cours de laquelle le groupement partant est un ammonium quaternaire et l'alcène majoritairement obtenu est le moins substitué.

