# Nº 182. — Sur l'emploi d'une β-aminoéthylation dans la préparation de la tryptamine,

## par Robert Bucourt et Michel Vignau.

Une voie de β-aminoéthylation a été réalisée par condensation d'un organométallique peu basique sur l'éthylène-imine. Ainsi, le dérivé magnésien de l'indole permet d'accéder directement à la tryptamine, avec un rendement de l'ordre de 50 %.

La condensation de dérivés organométalliques sur l'oxyde d'éthylène représente une méthode importante de  $\beta$ -hydroxy éthylation (1). L'analogie structurale entre l'oxyde d'éthylène et l'éthylène-imine suggérait la possibilité de  $\beta$ -amino éthylation des noyaux aromatiques suivant le schéma  $\alpha$ . Toutefois, la présence de l'hydrogène labile sur l'azote de l'imine pouvait jouer un rôle important par suite de l'équilibre b.

a) 
$$ArM + H_2C - CH_2 \longrightarrow Ar - CH_2 - CH_2NH_2$$

$$H$$
b) 
$$ArM + H_2C - CH_2 \longrightarrow ArH + H_2C - CH_2$$

$$H$$

Selon nos essais, lorsque l'on met en œuvre un magnésien très basique comme le bromure de phényl-magnésium, l'éthylène-imine est entièrement salifiée et l'hydrocarbure formé est dépourvu de toute propriété nucléophile. Un excès de réactif magnésien ne paraît pas attaquer le sel métallique de l'éthylène-imine, probablement par suite de la répulsion des charges négatives au carbone et à l'azote.

Par contre, l'emploi de magnésien moins basique, comme celui de l'indole, ne conduit pas à un déplacement total de l'équilibre b. Le magnésien indolique réagit alors sur l'éthylène-imine libre avec formation de tryptamine.

La réversibilité de l'équilibre b a été confirmée par les résultats comparables que nous avons obtenus en partant d'indole et du N-magnésien de l'éthylène-imine. Enfin, il est possible d'interdire l'échange b en remplaçant l'hydrogène mobile par un radical méthyle. La β-méthyl-amino éthylation s'effectue alors, même avec le bromure de phényl-magnésium, mais le rendement est très faible. La méthylation à l'azote pourrait ainsi provoquer une forte diminution de la sensibilité aux attaques nucléophiles du cycle aziridinique.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Tryptamine.

A la solution éthérée de 15,6 g (0,13 mole) de bromure de méthyl-magnésium, on ajoute une solution de 15.3 g d'indole (0,13 mole) dans le même solvant, puis 5,6 g d'éthylène-imine en xylène anhydre. On élimine complètement l'éther en distillant et en ajoutant du xylène puis on maintient au ressux jusqu'à prise en masse. On décompose par l'eau, à froid, acidise jusqu'à pH 1 par HCl concentré et sépare le chlorhydrate de tryptamine dont on libère la base par la soude aqueuse. Rdt=9,6 g (46 %). F = 116° [F litt. = 115° (2)].

## (Phényl-éthyl) méthylamine.

A une solution éthérée de 8,15 g (0,045 mole) de bromure de phényl-magnésium, on ajoute 2,56 g (0,045 mole) de N-méthyl éthylène-imine (3). Après évaporation de l'éther et chauffage pendant 2 h au reflux du xylène, on hydrolyse et sépare la (phényléthyl) méthylamine par distillation. Rdt = 0,2 g (4 %), Eb=170-210° [Eb litt. = 205° (4)]. Le chlorhydrate fond à 152-155° [F litt.=157° (5)].

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) N. G. GAYLORD et E. I. BECKER, Chem. Rev., 1951, 49, 413.
- (2) R. A. ABRAMOVITCH et D. SHAPIRO, J. chem. Soc., 1956, p. 4589.
- (3) S. SEARLES, M. TAMRES, F. BLOCK et L. A. QUARTERMAN, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4917.
  - (4) K. KINDLER, Ann. Pharm., 1927, 265, 389.
- (5) J. M. GULLAND et C. J. VIRDEN, J. chem. Soc., 1929, p. 1791.

Bull. Soc. Chim. France 1190-91 (1961)