

PREPARATION DU BUTYNE-2(D<sub>6</sub>) PAR ISOMERISATION  
ET ECHANGE DU BUTYNE-1 ; DOSAGES ISOTOPIQUES

J. SAUSSEY, J.C. LAVALLEY, A. JANIN et A. VALLET

Laboratoire de Spectrochimie  
U.E.R. de Sciences  
Université de Caen  
14032 CAEN CEDEX - FRANCE

Received July 28, 1976

SUMMARY

*A convenient method for the synthesis of perdeuterated 2-butyne has been elaborated. By shaking 1-butyne at 180°C for 3 days with a base (LiOD in D<sub>2</sub>O) it has been shown, together with isomerization of the hydrocarbon with migration of the triple bond, there was hydrogen exchange. Four exchanges gave CD<sub>3</sub>C≡CCD<sub>3</sub>, with high isotopic purity (τ = 99,5 %). Results of an experiment under lower temperature confirmed the mechanism. Different methods of isotopic analysis have been used, in particular <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR and analytical gas chromatography.*

KEY WORDS:

- deuterated butynes
- 2-butyne(D<sub>6</sub>) preparation
- isotopic exchange
- alkynes isomerization
- isotopic analysis

INTRODUCTION

La détermination, par spectroscopie infrarouge, de la nature des espèces adsorbées données par les composés acétyléniques sur oxyde de zinc (1) nécessitait l'emploi de butyne-2(D<sub>6</sub>). Ce composé a déjà fait l'objet de mesures spectroscopiques (2) mais aucune méthode de préparation ne semble avoir été publiée. Nous rapportons ci-dessous une méthode simple et relativement peu onéreuse d'obtention de CD<sub>3</sub>C≡CCD<sub>3</sub> ainsi que les diverses méthodes de dosage isotopique utilisées.

### CHOIX DE LA METHODE

Une méthode de synthèse classique pouvait être envisagée : préparation du propyne perdeutérié par hydrolyse du carbure de magnésium  $C_3Mg_2$  par l'eau lourde (3,4) suivie de l'alcoylation par  $ICD_3$  du dérivé sodé (4) ou lithié (5) de ce propyne.

Cette méthode, dont chacune des deux étapes a été utilisée pour préparer le butyne-2 ( $D_3$ -1,1,1) (5, 6), est assez onéreuse et nous lui avons préféré une méthode basée sur l'isomérisation des composés acétyléniques.

Depuis les travaux de FAVORSKII (7), on sait que le passage d'un alcyne-1 à l'alcyne-2 isomère se produit sous l'action d'un agent basique comme la potasse alcoolique (8). On obtient en fait un mélange d'hydrocarbures en équilibre, très riche en alcyne-2, cet isomère étant thermodynamiquement le plus stable (9). Le mécanisme de l'isomérisation proposé faisant appel à l'arrachement d'un proton par la base et évolution du carbanion obtenu (10), on peut penser qu'en milieu basique deutérié l'isomérisation s'accompagne d'une réaction d'échange  $H \rightarrow D$  conduisant à l'alcyne-2 deutérié isomère. L'application de cette réaction nous a permis d'obtenir, après 4 échanges successifs, du butyne-2 perdeutérié ( $\tau = 99,5 \%$ ), en utilisant comme agent basique LiOD dans  $D_2O$  ( $\tau = 99,83 \%$ ).

### MODE OPERATOIRE ET RESULTATS

L'isomérisation est conduite dans un autoclave avec agitation, la température étant maintenue à  $180^\circ C$  (\*) pendant trois jours de façon à atteindre une composition du mélange d'hydrocarbures voisine de celle prévue à l'équilibre thermodynamique. Nous avons employé 60 g d'eau lourde pour 13,5 g de butyne-1 soit une proportion de 4 atomes de deutérium pour 1 atome d'hydrogène. LiOD est préparé in situ en ajoutant environ 0,5 g de lithium à l'eau lourde employée. Les produits formés sont récupérés par condensation sur un doigt froid et réutilisés, le cas échéant, pour l'échange suivant. Le rendement en mélange d'hydrocarbures est de 75 % pour chaque étape "échange-isomérisation", la composition du mélange, déterminée par chromatographie en phase gazeuse étant :

butyne-2	94 %
butadiène-1,2	4,5 %
butyne-1	1,5 %

Après le dernier échange, le butyne-2 est séparé de ses isomères par chromatographie préparative en phase gazeuse. Sa pureté isotopique dépend du nombre d'échanges effectués. Nous rapportons ci-dessous la composition isotopique, mesurée par spectrométrie de masse, du butyne-2 obtenu après trois et quatre échanges :

---

(\*) L'élévation de la température d'échange conduit à la formation de butanones-2

	3 échanges	4 échanges
Butyne-2 (D <sub>4</sub> )	2 %	-
Butyne-2 (D <sub>5</sub> )	8 %	3 %
Butyne-2 (D <sub>6</sub> )	90 %	97 %

Il apparaît donc qu'après 4 échanges le butyne-2(D<sub>6</sub>) obtenu (rendement : 25 % par rapport au butyne-1 de départ) a un taux de deutériation voisin de 99,5 %.

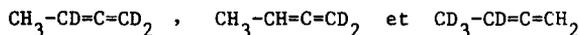
#### PROCESSUS REACTIONNEL

Des résultats semblables à ceux rapportés ci-dessus sont obtenus lorsque le composé de départ employé est le butyne-2. Dans ce cas, quel que soit l'état d'avancement de la réaction, la répartition des butynes-2 deutériés formés doit être statistique. Par contre ceci n'est certainement pas vérifié au début de la réaction "isomérisation-échange" du butyne-1. Aussi, pour ce composé, avons nous étudié la composition isotopique des différents produits isomères présents au début de la réaction, c'est-à-dire hors des conditions d'équilibre. Pour cela nous avons opéré à une température plus basse (150°C) et arrêté la réaction au bout de 30 heures, temps au bout duquel le butyne-2 formé constitue environ la moitié du mélange d'hydrocarbures.

Les résultats des diverses méthodes d'analyse isotopique sont les suivants :

- Le butyne-1 se trouve presque exclusivement sous forme  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CD}$  (résultat obtenu par RMN, par référence à une étude précédente (11)). Le spectre infrarouge du composé à l'état gaz ne présente pas par ailleurs vers 2190 et 2150  $\text{cm}^{-1}$  de bandes attribuables à  $\nu(\underline{\text{CDH}}_2)$  et  $\nu(\underline{\text{CDH}})$  (12), ce qui confirme le résultat obtenu par RMN.

- Il est difficile de déterminer la composition isotopique du butadiène-1,2, ce composé n'étant présent qu'en petite quantité dans le mélange. L'analyse du spectre de RMN du proton montre cependant l'existence des trois formes suivantes :



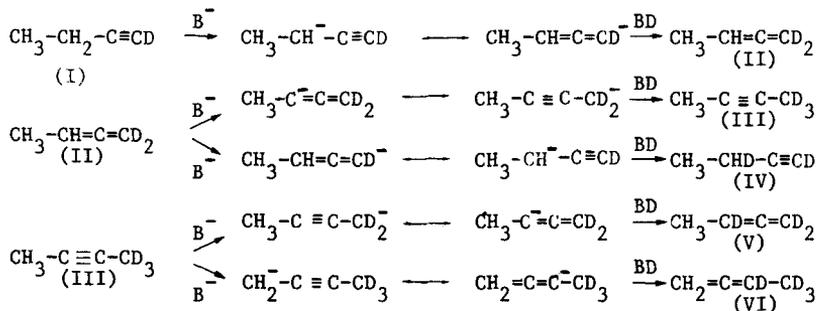
- La spectrométrie de masse fournit pour le butyne-2 la composition suivante :

Butyne-2 (D <sub>3</sub> )	65 %
Butyne-2 (D <sub>2</sub> )	20 %
Butyne-2 (D <sub>4</sub> )	8 %

les butynes-2(D<sub>1</sub>), (D<sub>5</sub>) et (D<sub>6</sub>) également présents sont en proportion presque égale (~ 2 %). L'analyse par chromatographie analytique en phase gazeuse confirme d'ailleurs la prédominance du butyne-2 (D<sub>3</sub>). Le spectre infrarouge de ces buty-

nes, en phase gaz, est très voisin de celui obtenu pour  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CD}_3$  (6) en particulier dans les régions d'absorption des vibrations  $\nu(\text{CH}_3)$  et  $\nu(\text{CD}_3)$  ; il apparaît donc que le butyne-2 se trouve principalement sous la forme  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CD}_3$ .

La présence de ces divers composés peut être expliquée si on applique le mécanisme d'isomérisation proposé par JACOBS et Col. (10) (arrachement d'un proton par la base et évolution du carbanion ainsi formé) avec au préalable échange isotopique  $\equiv\text{C-H} \rightarrow \equiv\text{C-D}$  :

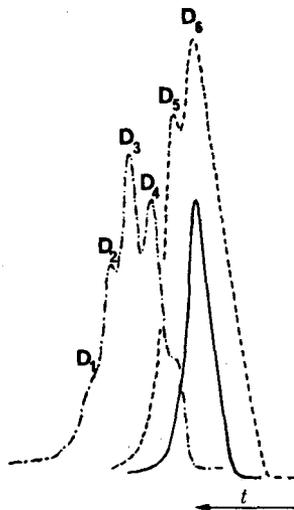


Les composés (I), (II), (III), (V) et (VI) ayant été mis en évidence, on peut conclure que l'échange isotopique procède du même mécanisme que l'isomérisation. L'absence du composé (IV) indique que les équilibres sont fortement déplacés vers la formation des butynes-2.

#### DOSAGES ISOTOPIQUES

Conjointement à la spectrométrie de masse, nous avons utilisé les méthodes suivantes d'analyse isotopique des divers produits deutériés :

- Chromatographie analytique en phase gazeuse (Perkin Elmer 154D à ionisation de flamme ; colonne capillaire de 100 mètres ; phase stationnaire : squalane. Température de colonne :  $-25^\circ\text{C}$ . Temps de rétention : de l'ordre de 90 mn).



**FIGURE 1** - Chromatogrammes des butynes-2 formés :

1er échange (--- · · · · ·)

2e échange (· · · · · · · · · · ·)

3e échange (—————)

t = temps de rétention

Sur la figure 1 sont représentés quelques chromatogrammes des butynes-2 formés après le premier, second et troisième échange. Le chromatogramme permet de connaître la répartition isotopique des différents butynes-2 deutériés présents, les composés les plus deutériés ayant le plus faible temps de rétention. Cette méthode est pratique car elle ne nécessite aucune purification du mélange d'hydrocarbures. Elle s'applique très bien aux butynes-2 ; par contre divers essais ont montré qu'elle ne pouvait s'appliquer aux butynes-1 : dans les conditions opératoires utilisées les butynes-1 deutériés ont le même temps de rétention.

- R.M.N. du proton (Bruker Spectrospin HFX 90)

Les spectres de certains butynes-2 deutériés formés (par exemple  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CHD}_2$  ;  $\text{HCD}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{D}$ ) ne pouvant pas être analysés au premier ordre, la méthode a surtout été utilisée pour déterminer la composition isotopique des butadiènes-1,2 et des butynes-1 présents dans le mélange d'hydrocarbures. Nous avons représenté figure 2 le massif correspondant aux protons du groupement méthyle des butadiènes-1,2 deutériés obtenus avec une température d'isomérisation-échange de 150°C, durée 30 h. (massif A). Par suite de quantités trop faibles, le butadiène-1,2 n'a pu être complètement purifié par chromatographie, aussi le massif B est-il dû en partie aux protons des butynes-2 restants.

L'analyse du massif A montre clairement la présence des composés  $\text{CH}_3\text{-CD=C=CD}_2$ : 1 et  $\text{CH}_3\text{-CH=C=CD}_2$ : 2 ainsi que de  $\text{CH}_3\text{-CH=C=CHD}$ : 3 mais en quantité plus faible. Les spectres théoriques reportés sur la figure ont été déterminés en utilisant les valeurs des couplages  $J_{\text{HH}}$  de la littérature (13) et en supposant nuls les effets isotopiques secondaires directs ou indirects sur ces constantes

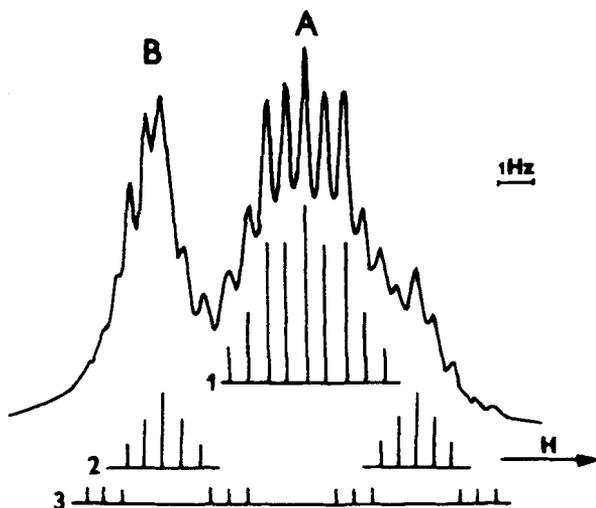


FIGURE 2 - Spectres de R.M.N. à 90 MHz des protons du groupement méthyle des butadiènes-1,2 ( $\delta \text{ A} = 1,6$ ) p.p.m. du T.M.S. utilisé en référence interne)

de couplage (11). La superposition des spectres théoriques et expérimental fait apparaître l'existence d'un effet isotopique vicinal sur les constantes d'écran en résonance du proton :  $[\sigma_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{CD}=\text{C}=\text{CD}_2) - \sigma_{\text{H}}(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CD}_2)] 10^6 = 0,006$  soit une valeur un peu plus faible que celle observée pour d'autres composés (11).

Au proton en  $\beta$  du groupement méthyle correspond un massif (centré à  $\delta = 5,05$  p.p.m.) constitué par un quartet de quintuplets dû au composé  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CD}_2$ . Par contre un massif (centré à  $\delta = 4,55$  p.p.m.) dû aux protons du groupement méthylène, est peu résolu. Son intensité relative (moitié de celle correspondant au massif du proton  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CD}_2$ ) et le manque de structure dans la partie centrale indiquent la présence de l'espèce  $\text{CD}_3-\text{CD}=\text{C}=\text{CH}_2$  en plus de celle de  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CHD}$  notée précédemment.

- R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  (Bruker Spectrospin, W.P. 60)

Le spectre du  $^{13}\text{C}$  (groupement méthyle) du mélange des divers butynes-2 deutériés obtenus après la première réaction d'isomérisation-échange est représenté figure 3. L'effet isotopique observé sur les constantes d'écran permet de mettre en évidence les différents groupements méthyles deutériés présents. Cet effet est additif ; pour une substitution  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  il est environ égal à  $[\sigma_{^{13}\text{C}}(\text{D}) - \sigma_{^{13}\text{C}}(\text{H})] 10^6 = 0,22$ , soit une valeur proche de celle obtenue pour d'autres composés (14). On observe  $^1J_{^{13}\text{C}\text{D}} \sim 20$  Hz. Par suite de l'effet Overhauser, l'intensité des pics correspondant aux différents groupements méthyle présents ne rend malheureusement pas compte de la proportion relative de ces différents groupements (15).

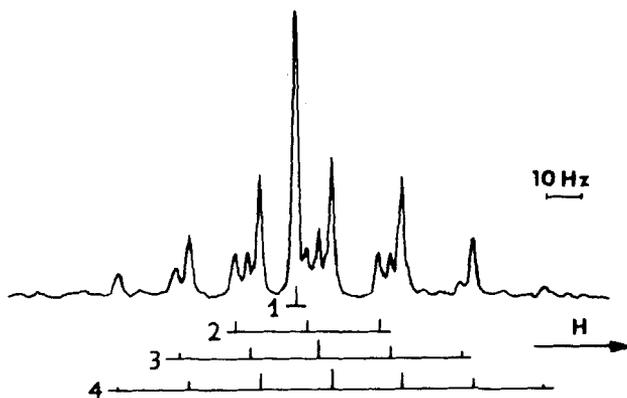


FIGURE 3 - Spectre de R.M.N. à 15,08 MHz des  $^{13}\text{C}$  (groupement méthyle) des différents butynes-2 présents après le premier échange à 180°C.

(1 : groupement  $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  ; 2 :  $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{D}$  ; 3 :  $\equiv\text{C}-\text{CHD}_2$  ; 4 :  $\equiv\text{C}-\text{CD}_3$ )

Découplage large bande à 60 MHz. Massif 4 centré à  $\delta = 2,85$  p.p.m. du T.M.S.)

- Spectroscopie infrarouge. L'étude des spectres de  $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CCD}_3$  et de  $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$  est actuellement en cours. Les résultats montrent que les vibrations de valence des deux groupements méthyle ne sont pas couplées et qu'au nombre d'ondes  $\nu(\text{CHD}_2)$  correspond une bande à  $2950,2\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CCHD}_2$  gaz présent comme impureté isotopique dans le composé  $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{CCD}_3$  analysé (6).

#### REFERENCES

- 1 - J. SAUSSEY, J.C. LAVALLEY et N. SHEPPARD - J. Chim. Phys. : à paraître.
- 2 - P.N. PRASAD et R. KOPELMAN - Chem. Phys. Lett. : 20, 513 (1973).
- 3 - L.C. LEITCH et R. RENAUD - Can. J. Chem. : 30, 79 (1952).
- 4 - J.C. LAVALLEY, A. JANIN et R. ROMANET - Proceedings of the Second International Conference on Methods of preparing and storing labelled Compounds, Brussels (1966) : p. 631.
- 5 - G.M. WHITESIDES et W.J. EHMANN - J. Amer. Chem. Soc. : 91, 3800 (1969).
- 6 - A paraître.
- 7 - A. FAVORSKII - J. Prakt. Chem. : 37, 382 (1888).
- 8 - W. SMADJA - Ann. Chim. : 10, 105 (1965).
- 9 - B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET - Bull. Soc. Chim. France : 805 (1962).
- 10 - T.L. JACOBS, R. AKAWIE et R.G. COOPER - J. Amer. Chem. Soc. : 73, 1273 (1951).
- 11 - J.C. LAVALLEY - Thèse, Caen (1969).
- 12 - J.C. LAVALLEY et R. ROMANET - J. Chim. Phys. : 69, 1431 (1972).  
J. SAUSSEY, J. LAMOTTE et J.C. LAVALLEY - Spectrochim. Acta. : 32 A, 763 (1976).
- 13 - D.F. KOSTER et A. DANTI - J. Phys. Chem. : 69, 486 (1965).
- 14 - D. DODDRELL et I. BURFITT - Aust. J. Chem. : 25, 2239 (1972).
- 15 - B. THIAULT et M. MESSERMAN - Org. Magn. Resonance : 8, 28 (1976).