

## REACTIVITE DES PROPARGYL- ET ALLENYL-BORONATES DE DIBUTYLE VIS-A-VIS DES DERIVES CARBONYLES

### II\*. GENERALISATION ET ETUDE DES DIVERS FACTEURS REACTIONNELS

EDITH FAVRE et MARCEL GAUDEMAR

*Université de Paris VI, Laboratoire de Synthèse Organométallique,  
Bâtiment F, 11, Quai Saint-Bernard, 75230 - Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 6 mars 1974)

#### Summary

Ketones react with dibutyl allenylboronate to give borates. Except acetone, acetophenone and cyclohexanone which give only acetylenic compounds, condensation of all ketones studied results in the formation of a mixture of acetylenic and allenic borates, the ratio of which depends on the bulkiness of the ketone, the proportions of reactants used and the temperature and solvent. These condensations are under kinetic control and the allenic product has an unrearranged structure.

#### Résumé

L'allényl-boronate de dibutyle réagit avec les cétones avec formation de borates correspondants. Mis à part l'acétone, l'acétophénone et la cyclohexanone qui conduisent aux seuls produits de transposition, nous obtenons un mélange de borates acétylénique et allénique. Le taux d'allénique varie en fonction de l'encombrement stérique, du rapport cétone/boronate, de la température, du solvant.

Ces condensations paraissent être sous contrôle cinétique et le composé allénique résulte d'une rétention de structure et non d'une prototropie.

---

#### Introduction

Nous avons montré dans un article précédent [1] que les dérivés carbonylés s'additionnaient aux boronates pour conduire aux borates, puis aux alcools correspondants; dans tous les cas étudiés nous avons observé une transposition

---

\* Pour partie I voir p. 297.

TABLEAU 1  
 PRODUITS OBTENUS LORS DE LA REACTION DE  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHB}(\text{OBu})_2$  SUR LES DERIVES CARBONYLES

Dérivés carbonyles	Borates dissymétriques	% dans le mélange	Borates symétriques	% dans le mélange	Alcools	% dans le mélange
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$					$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	(IX) 100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$					$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{CC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	(X) 100
Cyclohexanone					$\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{-cyclo-C}_6\text{H}_{10}$   OH	(XI) 100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$					$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	(XII) 100
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OB} \diagdown$	(I) 100				



totale. En était-il de même à partir des homologues de l'acétone?

Plusieurs essais ont révélé la présence d'un borate allénique à côté du produit acétylénique normalement attendu. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de divers facteurs réactionnels sur les pourcentages allénique-acétylénique obtenus.

De plus il nous restait à déterminer la nature du composé allénique, ce dernier pouvant provenir d'une rétention de structure au niveau de l'ester de départ, ou d'un phénomène de prototropie.

Notre travail a été mené à partir de l'allényl boronate de dibutyle; dans la plupart des exemples envisagés, nous nous sommes arrêtés au stade du borate dissymétrique, "résultat direct" de l'addition, non isolable dans la majorité des réactions analogues issues d'organométalliques classiques.

### Influence du dérivé carbonylé

#### (a) Effet stérique

Quel que soit l'exemple considéré les aldéhydes sont très réactifs et donnent uniquement le produit de transposition. Avec les cétones les condensations doivent être faites en autoclave maintenu entre 150 et 200°; en outre, mis à part l'acétone, l'acétophénone et la cyclohexanone qui conduisent aux seuls borates acétyléniques, toutes les cétones étudiées engendrent un mélange de composés propargylique et allénique qui peut être dosé sur le spectre de RMN.

Les résultats rassemblés dans le Tableau 1 appellent deux remarques:

(1°) le passage au borate symétrique, ou à l'alcool, ne modifie pas le pourcentage du composé allénique initial, ce qui nous a permis de nous arrêter au stade du borate dissymétrique dans la suite de notre travail.

(2°) le taux d'allénique croît avec l'encombrement au niveau du carbonyle. Ce phénomène a déjà été observé au cours de réactions analogues réalisées avec les organozinciques [2]. Notons que les taux correspondants à la diéthyl cétone résultent d'une moyenne calculée sur un très grand nombre d'essais différant de moins de 10%.

#### (b) Rapport cétone/boronate

Il est curieux de noter que le pourcentage allénique-acétylénique varie légèrement en fonction de l'excès de cétone mis en oeuvre. Nos essais ont été réalisés à partir de la diéthyl cétone et nos résultats résumés dans le Tableau 2 montrent qu'un excès de dérivé carbonylé favorise la formation du composé allénique. Bernaim avait déjà remarqué un fait analogue, mais à propos de réactions de nature très différente [3].

TABLEAU 2

POURCENTAGES ALLENIQUE-ACETYLENIQUE OBTENUS LORS DE LA REACTION DE  $\text{Et}_2\text{CO}$  AVEC  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}$  EN FONCTION DE L'EXCES DE CETONE

Taux cétone/boronate	% allénique obtenu
1	47
1.5	57
2	59

TABLEAU 3

POURCENTAGE ALLENIQUE—ACÉTYLENIQUE OBTENUS LORS DE LA RÉACTION DE  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHB}(\text{OBu})_2$  AVEC LES CÉTONES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Cétone	T (°C)	% allénique obtenu	Essais	Temps de réaction (h)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	150	63	1	2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	250	32	2	0.25
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	150	40	3	2
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	200	0	4	2

### Influence du temps de réaction

Nous avons vérifié, en additionnant la diéthyl cétone sur l'allényl boronate de dibutyle, que le temps réactionnel n'influencait pas nos résultats: nous obtenons le même taux d'allénique en 2 h ou en 7 h. De plus le mélange de borates, isolé, dosé, puis remis à l'autoclave pendant 5 h n'évolue pas.

### Influence de la température

Ce facteur affecte profondément le pourcentage allénique—acétylénique du borate obtenu. Nos essais ont été menés à partir de la diéthyl cétone et de l'acétone et sont résumés dans le Tableau 3. Les expériences (1) (3) et (4) sont réalisées en introduisant l'ampoule scellée contenant les réactifs dans l'autoclave; ce dernier est alors chauffé régulièrement et maintenu à la température indiquée. Dans l'essai (2) l'autoclave est préalablement chauffé à 250°; les produits sont donc placés immédiatement dans les conditions de réaction.

### Influence du milieu

L'étude de l'effet de solvant a été conduite à partir de la diéthyl cétone, cette dernière étant introduite en excès (40%) dans l'allényl boronate de dibutyle. Nos résultats sont groupés dans le Tableau 4 et appellent deux remarques:

(1°) Fait inhabituel lors des réactions analogues opposant organométalliques classiques et dérivés carbonylés, le pourcentage acétylénique—allénique est profondément affecté par le solvant. En effet les condensations menées à partir des zinciques, bien qu'elles soient les plus sensibles à l'influence du solvant, ne font apparaître au mieux que des différences de l'ordre de 15%.

TABLEAU 4

INFLUENCE DU SOLVANT DANS LA RÉACTION DE  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHB}(\text{OBu})_2$  AVEC  $\text{>C}=\text{O}$  A 200°

Solvants	% $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OB}$	Temps de réaction (h)
Sans solvant	59	2
Benzène	62	2
Ether	63	2
Méthylal	34	6
DME	37	2
THF	20	4
DMSO	0	2

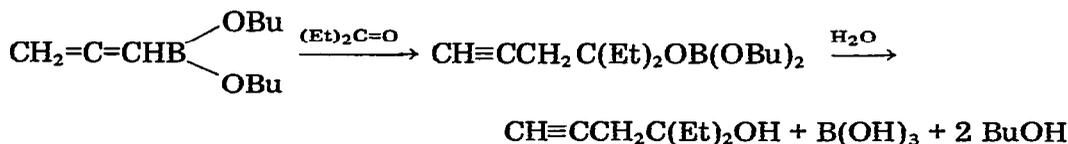
<sup>a</sup> Les rendements en produits bruts sont quantitatifs.

(2°) Le taux d'allénique semble décroître avec la basicité du solvant, phénomène inverse de celui observé dans le cas des zinciques [2]. D'autre part, les spectres IR ne montrent aucun abaissement de la vibration  $\nu_{as}(C=C=C)$ , qu'ils soient enregistrés à partir du boronate pur, ou que ce dernier soit en solution dans les divers solvants étudiés.

Ceci ne doit pas surprendre. En effet, dans le cas des esters boroniques, il existe une assistance nucléophile importante apportée par les oxygènes des deux groupements butoxy ainsi que par la liaison allénique en  $\alpha$  du bore. Ces deux contributions sont, l'une visible en RMN (déplacement chimique des protons du groupe  $OCH_2$ ) et l'autre visible en IR (abaissement sensible de la vibration  $\nu_{as}(C=C=C)$  boronate par rapport à la vibration ou  $\nu_{as}(C=C=C)$  borate [4]).

Parmi les différents solvants étudiés, nous nous sommes plus particulièrement attachés au DMSO et nous avons cherché à différencier son action aussi bien sur le boronate de départ que sur les produits de la condensation.

Par hydrolyse du borate nous n'obtenons que l'alcool acétylénique avec un rendement convenable:



Compte tenu du fait que l'hydrolyse est lente et incomplète, et que l'alcool butylique se sépare mal de l'alcool acétylénique, nous pouvons éliminer l'hypothèse d'une perte éventuelle du borate allénique.

Le DMSO n'isomérise pas l'allényl-boronate de dibutyle, car ces deux composés placés dans les conditions de nos essais, sont récupérés inaltérés.

Le DMSO n'isomérise pas, non plus, le borate allénique  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHC}(\text{Et})_2\text{OB}(\text{OBu})_2$  car, toujours dans les conditions de nos essais, ce dernier n'évolue pas en présence de ce solvant rajouté à postériori. Si le chauffage est prolongé on observe une dismutation, avec formation de borate de butyle et de borate allénique qui se polymérise.

Les mêmes observations ont été faites sur des essais conduits sans solvants montrant, ainsi, que les résultats ne dépendent pas d'une isomérisation du borate ou du boronate.

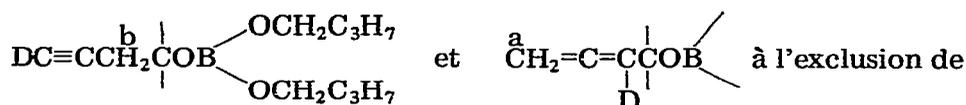
Enfin, il a été montré [5,6] que certains organométalliques pouvaient s'isomériser en présence de cétones encombrées ou de chloral. Ce n'est pas le cas de l'allényl-boronate de dibutyle car, chauffé à  $200^\circ$  dans l'autoclave pendant plusieurs heures en présence de di-*t*-butyle acétone, il ne s'isomériser pas. De plus, nous avons vérifié que des mélanges différents de borate acétylénique et allénique ne se modifient pas en présence d'un excès de cétone ou de boronate.

Ce qui précède permet de supposer que les condensations en jeu sont sous contrôle cinétique, ce que nous avons vérifié en suivant le pourcentage des borates acétyléniques et alléniques en fonction de l'avancement de la réaction; ce pourcentage reste constant.

## Nature du borate allénique

Quelle est la nature du borate allénique? Sommes nous en présence d'une rétention de structure au niveau du boronate, ou bien existe-t-il un phénomène de prototropie affectant le borate acétylénique préalablement formé? Pour résoudre ce problème nous avons préparé l'allényl boronate de dibutyle deutérié. Le spectre de RMN nous a permis de lui attribuer la structure  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{D})\text{B}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7)_2$ . En effet le système  $\text{AB}_2$  correspondant au composé  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHB}$  se réduit en un système  $\text{A}_2$  et nous observons un singulet vers 4.45 ppm région des protons alléniques.

L'ester deutérié opposé à la diéthyl cétone dans les conditions habituelles conduit au mélange de borates:



$\text{CHD}=\text{C}=\text{CH}\overset{\text{D}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{OB}$  qui se déduirait du premier composé par prototropie.

Les spectres de RMN montrent deux singulets l'un vers 4.7 ppm attribuable aux protons alléniques ( $\text{H}_a$ ), l'autre vers 2.45 ppm relatif aux protons ( $\text{H}_b$ ). Le massif  $\text{O}-\text{CH}_2$  n'est évidemment pas affecté et, d'autre part, aucun couplage avec le deutérium n'a pu être mis en évidence.

Le borate acétylénique provient d'une transposition propargylique alors que le borate allénique est du à une rétention de structure au niveau du boronate. Notons enfin que la présence de deutérium ne modifie en rien les pourcentages acétylénique—allénique obtenus.

## Conclusion

Il ressort de cette étude, comme de la précédente [1], que les aldéhydes et les cétones peu encombrées conduisent à une transposition totale. Ce résultat est compatible avec un mécanisme  $\text{S}_{\text{E}}'2$  ou  $\text{S}_{\text{E}}'i$ . Nous pensons qu'un mécanisme  $\text{S}_{\text{E}}'i$  est plus probable car il rend mieux compte de l'importance, sur cette réaction, de l'encombrement stérique.

Dans le cas des cétones, mis à part l'acétone, l'acétophénone et la cyclohexanone nous observons à côté du produit de transposition attendu un certain pourcentage de rétention qui peut s'expliquer par une réaction de substitution de type  $\text{S}_{\text{E}}2$  ouvert ou fermé. On serait très tenté, de par l'existence de la lacune sur le bore, de supposer plus plausible un processus  $\text{S}_{\text{E}}2$  fermé. Mais les spectres IR du mélange cétone—boronate ne montrant aucune modification tant pour la vibration  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C}=\text{C})$  que pour celle relative à  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , nous n'avons pu mettre en évidence la formation du complexe  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{B}$ . Il ne nous est donc pas possible de choisir entre ces deux voies.

Ce travail nous a permis de montrer en outre, que les aldéhydes et les cétones se condensent avec les allényl- et propargyl-boronates de dibutyle et conduisent aux borates et aux alcools correspondants. Les dérivés carbonyles peu encombrés s'additionnent avec transposition totale. Les cétones conduisent à un mélange de borates acétyléniques et alléniques, le composé allénique résultant d'une rétention de structure, et non d'une prototropie. De plus nous avons établi que ces réactions sont sous contrôle cinétique.

## Partie expérimentale

### Préparation des alcools

Les préparations sont réalisées selon les méthodes décrites dans le précédent article [1]; elles sont effectuées à partir de 0.08 mole de boronate, les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5. Si la condensation de la diéthyl cétone sur l'allényl boronate de dibutyle est réalisée à l'autoclave à 150° (2h) en l'absence de solvant on obtient après hydrolyse un mélange d'alcools acétylénique et al-lénique:  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  et  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHC}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Eb. 60°/12 mm Hg; Rdt. 60%).

### Préparation des borates

Elles sont réalisées dans l'autoclave à 200° sans solvant, les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.

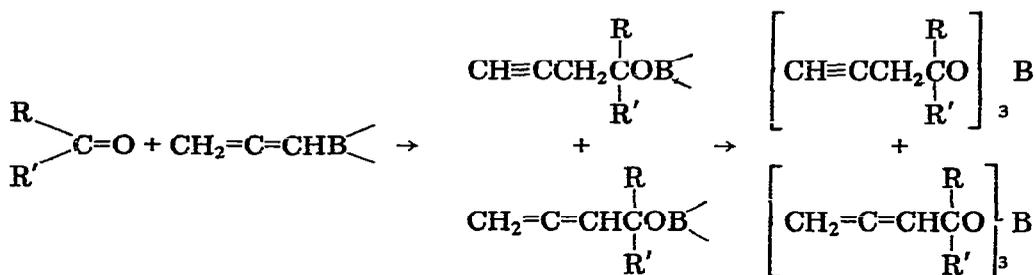
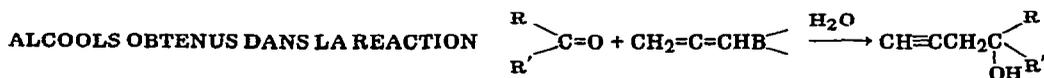


TABLEAU 5



R	R'	Eb. (°C/mm)	Rdt. (%)	Conditions expérimentales
H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	87/66	50	48 h
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	117/12	72	3 h
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		46/0.05	68	12 h
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63/0.05	44	95 h
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60/12	60	2 h

à 40° dans l'éther  
à l'autoclave en présence de DMSO à 150°

TABLEAU 6

## BORATES OBTENUS

R	R'	Eb. (°C/mm)	Temps réactionnel (h)
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85/0.1	7
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	102/0.1	7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98/0.1	7
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C		14

### *Influence du solvant*

L'influence du solvant a été étudiée à l'autoclave; les essais sont effectués à partir de 0.03 mole de boronate. Le solvant et l'excès de dérivé carbonylé sont éliminés sous vide; on isole le mélange de borate dissymétrique acétylénique et allénique:  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OB}$  et  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OB}$ .

### *Mise en évidence du contrôle cinétique de la réaction*

(a) *Non isomérisation des borates au cours de la réaction.* Nous avons condensé l'allényl boronate de dibutyle sur la diéthyl cétone dans l'autoclave en l'absence de solvant en stoppant la réaction en son début. Nous avons isolé, par élimination du dérivé carbonylé en excès, un mélange de borate dissymétrique et de boronate restant non séparable par distillation. Un dosage par RMN n'a pu nous donner que le pourcentage allénique total, les déplacements chimiques des signaux relatifs aux protons alléniques du borate et du boronate étant très voisins. Nous avons dosé l'ester qui n'avait pas réagi par spectrographie IR, la fréquence caractérisant ( $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ ) relative au borate étant distincte de celle relative au boronate.

A cet effet nous avons tracé pour chaque composé une courbe d'étalonnage de l'absorption en fonction de la concentration, en dosant des échantillons à diverses dilutions ce qui nous a permis de mesurer le rapport boronate/borate dans le produit de la condensation incomplète. Connaissant le pourcentage allénique total nous en avons déduit immédiatement le pourcentage cherché de borate allénique. Les résultats suivants montrent qu'il n'y a pas d'isomérisation des borates en cours de réaction: % de borate allénique dans la réaction complète: 58% (borate dissymétrique) et 59% (borate symétrique); % de borate allénique en cours de réaction: 61% (borate dissymétrique).

(b) *Non équilibration des borates acétyléniques et alléniques à posteriori.* Nous avons mis des mélanges de borates contenant des rapports acétylénique—allénique différents en présence soit de cétone, soit de boronate dans les conditions expérimentales habituelles. Les dosages effectués sur chacun de ces échantillons avant et après chauffage ne montrent aucune variation sensible (Tableau 7).

TABLEAU 7

INFLUENCE DE LA CÉTONE OU DU BROMIDE SUR LE MÉLANGE DE BORATES

	% de borate allénique dans les mélanges	
	avant chauffage	après chauffage
Mélange Ia + Ib + boronate	42 <sup>a</sup>	37 <sup>a</sup>
Mélange IIa + IIb + Et <sub>2</sub> CO	40	39
Mélange IIIa + IIIb + Et <sub>2</sub> CO	24	22

<sup>a</sup> % allénique global (boronate + borate).

### **Bibliographie**

- 1 E Favre et M. Gaudemar, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 297.
- 2 J.L. Moreau et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 2175.
- 3 J. Benaim, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 262 (1966) 937.
- 4 E. Favre et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3724.
- 5 G. Guillermin, Thèse Paris, 1971.
- 6 M. Lequan et G. Guillermin, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 153.