

## L'ADDITION DES ORGANOMAGNESIENS ALIPHATIQUES SATURES SUR LES TRIPLES LIAISONS DISUBSTITUEES NON CONJUGUEES

### I. CAS DES ALCOXY-1 AMINO-4 BUTYNES-2

R. MORNET et L. GOUIN

*Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Faculté des Sciences, 490-15 Angers Cedex (France)*

(Reçu le 25 juillet 1974)

#### Summary

Alkylmagnesium bromides add readily to the triple bond of 1-alkoxy-4-amino-2-butyne, to give, usually, an ethylenic aminoether and an allenic amine. The reaction is probably activated by the complementary effects of the alkoxy and amino substituents.

#### Résumé

Les bromures d'alkylmagnésium s'additionnent facilement sur la triple liaison des alcoxy-1 amino-4 butynes-2. La réaction n'est pas univoque, et on obtient généralement deux produits: un aminoéther éthylénique trisubstitué et une amine allénique. L'activation de la réaction est attribuable à des effets complémentaires des substituants alcoxy et amino.

---

#### Introduction

Les liaisons multiples carbone-carbone non conjuguées ont été longtemps considérées comme peu réactives vis-à-vis de la plupart des organométalliques. Plusieurs travaux récents montrent que, dans beaucoup de cas, une réaction est possible [1], en particulier lorsque certaines fonctions, par exemple les fonctions alcool, amine ou éther, sont situées dans la même molécule, au voisinage de l'insaturation.

On notera cependant, que mise à part leur addition sur l'éthylène [2, 3], les organomagnésiens aliphatiques saturés n'ont pas, à notre connaissance, été impliqués dans de telles réactions.

Le présent travail montre que certains de ces magnésiens sont particulièrement réactifs vis-à-vis de la triple liaison des alcoxy-1 amino-4 butynes-2\*.

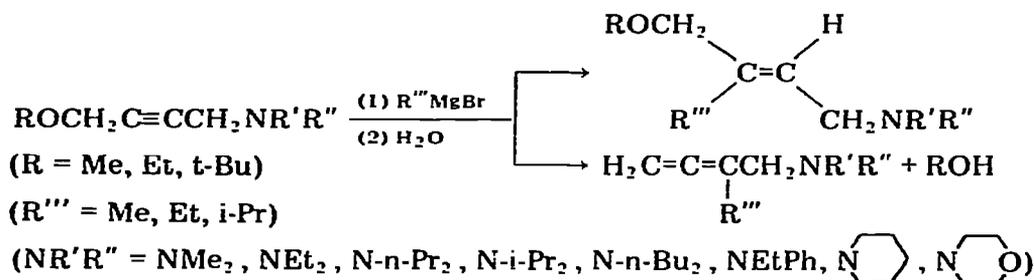
---

\* Toutes les amines que nous avons étudiées sont des amines tertiaires. Le terme "amino" sera employé, d'une manière générale, pour nommer les groupements suivants: dialkylamino, pipéridino, morpholino, phényléthylamino.

## Action des bromures d'alkylmagnésium sur les alcoxy-1 amino-4 butynes-2. Conditions réactionnelles générales et produits obtenus

Dans une publication préliminaire [4], nous avons décrit l'action du bromure d'éthylmagnésium sur certains alcoxy-1 amino-4 butynes-2. La réaction a été étendue aux bromures de méthyl- et d'isopropyl-magnésium, et à une gamme plus variée de ces aminoéthers acétyléniques.

On observe généralement, après hydrolyse du milieu réactionnel, la formation de deux produits, isolés par distillation, résultant de la fixation du groupement alkyle du magnésien sur l'un ou l'autre des atomes de carbone acétyléniques: une amine allénique et un aminoéther éthylénique correspondant à l'addition du magnésien sur la triple liaison:

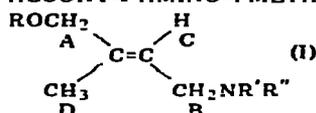


La réaction n'étant complète qu'après 48 h de reflux, lorsque l'on utilise l'éther-oxyde d'éthyle comme solvant, elle a été conduite, dans le cas général, à 80°, dans l'éther-oxyde de butyle. Une quantité de magnésien double de celle théoriquement nécessaire d'après le bilan réactionnel, est utilisée.

Mkryan et coll. [5] ont étudié la réaction de certains alcoxy-1 amino-4 butynes-2 avec les bromures de méthyl-, d'éthyl- et de n-propyl-magnésium, dans des conditions similaires, mais n'ont signalé que l'obtention des amines alléniques correspondantes.

TABLEAU 1

### ALCOXY-1 AMINO-4 METHYL-2 BUTENES-2 (E) <sup>a</sup>



No.	R	NR'R''	Formule brute	Eb (°C/mm)	n <sub>D</sub> <sup>f</sup>	Rdt. (%)	Spectres RMN <sup>b</sup> δ (ppm)			
							A(s)	B(d)	C(m)	D(s)
I-1a	Me	NMe <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ON	55/12	1.4390 <sup>23</sup>	11	3.75	2.85	5.45	1.63
I-1b	Me	NEt <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ON	81/12	1.4455 <sup>25</sup>	10	3.73	3.03	5.45	1.63
I-1c	Me	N-n-Pr <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ON	101/10	1.4470 <sup>22</sup>	22	3.73	3.03	5.45	1.63
I-1e	Me	N-n-Bu <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> ON	126/12	1.4475 <sup>27</sup>	30	3.73	3.02	5.45	1.63
I-2b	Et	NEt <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ON	92/12	1.4455 <sup>20</sup>	14	3.78	3.02	5.45	1.65
I-2c	Et	N-n-Pr <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ON	114/13	1.4424 <sup>28</sup>	11	3.77	3.01	5.43	1.64
I-2e	Et	N-n-Bu <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> ON	135/13	1.4447 <sup>23</sup>	13	3.78	3.01	5.43	1.65
I-2g	Et		C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N	135/13	1.4700 <sup>25</sup>	13	3.80	2.93	5.43	1.65

<sup>a</sup> Les produits I-1f (R = Me, NR'R'' = ) , I-1g (R = Me, NR'R'' = ) , I-2a (R = Et, NR'R'' = NMe<sub>2</sub>) et I-2f (R = Et, NR'R'' = ) , ont été obtenus à l'état de traces. <sup>b</sup> s: singulet; d: doublet; m: multiplet.  $J_{CD} = 1.3 \pm 0.1$  Hz.

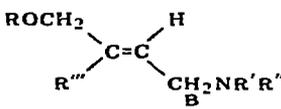
**Produits d'addition: alcoxy-1 amino-4 alkyl-2 butènes-2 (E)**

Ces produits (I-III) sont des liquides incolores, stables à la distillation.

La configuration *E* de la double liaison a été établie [6] en étudiant l'effet, en RMN, du complexe paramagnétique  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  sur une série de ces produits, ou de composés de même structure dans lesquels la fonction éther-oxyde est remplacée par d'autres fonctions basiques.

La présence de l'isomère de configuration *Z* n'a, dans aucun des produits d'addition, pu être soupçonnée, ni par CPV, ni par RMN.

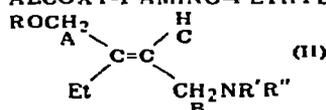
Les rendements et certaines constantes physiques de ces produits éthyléniques sont rassemblés dans les Tableaux 1-3. Les spectres RMN mettent en évidence des variations appréciables de déplacement chimique des protons B suivant la nature du groupement amino  $\text{NR}'\text{R}''$ :

	$\text{NR}'\text{R}''$	$\delta(\text{CH}_2(\text{B}))$ (ppm)
 <p>(I-III)</p>	$\text{NMe}_2$	$2.87 \pm 0.02$
	$\text{N(alkyle)}_2$ : alkyle $\neq$ Me ou i-Pr	$3.05 \pm 0.05$
	$\text{N-i-Pr}_2$	3.10
		2.90
		$2.94 \pm 0.01$

De telles variations de déplacement chimique ont déjà été rencontrées pour des groupements  $\text{CH}_2\text{NR}'\text{R}''$  liés à une triple liaison [7], ou à une fonction

TABLEAU 2

ALCOXY-1 AMINO-4 ETHYL-2 BUTENES-2 (E) <sup>a</sup>

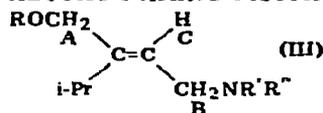


No.	R	$\text{NR}'\text{R}''$	Formule brute	$E_b$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ )	$n_D^{20}$	Rdt. (%)	Spectres RMN <sup>b</sup> $\delta$ (ppm)		
							A(d)	B(d)	C(t)
II-1a	Me	$\text{NMe}_2$	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}$	64-65/9	1.4426 <sup>21</sup>	28	3.78	2.88	5.40
II-1b	Me	$\text{NEt}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}$	90/12	1.4490 <sup>21</sup>	40	3.78	3.05	5.42
II-1c	Me	$\text{N-n-Pr}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{ON}$	118/13	1.4472 <sup>24</sup>	43	3.78	3.05	5.42
II-1e	Me	$\text{N-n-Bu}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{ON}$	132-133/9	1.4515 <sup>22</sup>	33	3.78	3.05	5.40
II-1f	Me		$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}$	110/10	1.4722 <sup>22</sup>	20	3.77	2.90	5.40
II-1g	Me		$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$	121-122/9	1.4740 <sup>21</sup>	18	3.78	2.95	5.40
II-2a	Et	$\text{NMe}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$	74/9	1.4408 <sup>22</sup>	36	3.83	2.87	5.40
II-2b	Et	$\text{NEt}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ON}$	108-109/16	1.4490 <sup>21</sup>	45	3.82	3.03	5.40
II-2c	Et	$\text{N-n-Pr}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{ON}$	133-134/19	1.4453 <sup>26</sup>	55	3.82	3.03	5.40
II-2d	Et	$\text{N-i-Pr}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{ON}$	124/16	1.4500 <sup>22</sup>	22	3.80	3.10	5.33
II-2e	Et	$\text{N-n-Bu}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{ON}$	139/10	1.4504 <sup>21</sup>	46	3.83	3.03	5.40
II-2f	Et		$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{ON}$	123/10	1.4708 <sup>21</sup>	49	3.83	2.90	5.40
II-2g	Et		$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$	128-129/9	1.4710 <sup>21</sup>	30	3.83	2.93	5.38
II-3b	t-Bu	$\text{NEt}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{ON}$	118-119/13	1.4473 <sup>22</sup>	31	3.75	3.03	5.38

<sup>a</sup> Le produit II-1h (R = Me,  $\text{NR}'\text{R}'' = \text{NEtPh}$ ) a été obtenu à l'état de traces. <sup>b</sup>  $J_{\text{AC}} = 1.0 \pm 0.2$  Hz; d: doublet; t: triplet.

TABLEAU 3

## ALCOXY-1 AMINO-4 ISOPROPYL-2 BUTENES-2 (E)



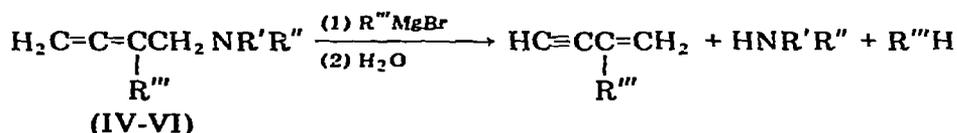
No.	R	NR'R''	Formule brute	Eb (°C/mm)	$n_D^{20}$	Rdt. (%)	Spectres RMN <sup>a</sup> $\delta$ (ppm)		
							A(d)	B(d)	C(t)
III-1a	Me	NMe <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ON	80/12	1.4442 <sup>24</sup>	18	3.82	2.88	5.40
III-1c	Me	N-n-Pr <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> ON	122/16	1.4504 <sup>20</sup>	24	3.82	3.07	5.41
III-1e	Me	N-n-Bu <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ON	151-153/20	1.4530 <sup>20</sup>	30	3.82	3.05	5.40
III-2a	Et	NMe <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> ON	88/13	1.4435 <sup>22</sup>	15	3.87	2.88	5.38
III-2b	Et	NEt <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> ON	105/12	1.4465 <sup>25</sup>	36	3.85	3.07	5.40
III-2c	Et	N-n-Pr <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> ON	122/10	1.4470 <sup>25</sup>	33	3.85	3.07	5.40

<sup>a</sup>  $J_{AC} = 0.9 \pm 0.1$  Hz; d: doublet; t: triplet.

allénique [8] dans le cas des amines alléniques décrites ci-dessous. Cet effet semble donc attribuable principalement à des influences différentes des groupes NR'R'', selon leur nature.

## Amino-4 alkyl-3 butadiènes-1,2

Les rendements en ces composés (IV-VI) sont inférieurs aux rendements prévisibles d'après ceux de la réaction concurrentielle d'addition. Les amino-4 alkyl-3 butadiènes-1,2 peuvent en effet réagir, dans le milieu réactionnel, avec le bromure d'alkylmagnésium en excès, pour conduire à des alkyl-2 butène-1 ynes-3:



Ces énynes sont détectables dans la plupart des produits de réaction des bromures de méthyl- et d'éthyl-magnésium avec les alcoxy-1 amino-4 butynes-2. Nous avons montré en outre que le bis(n-propylamino)-4 éthyl-3 butadiène-1,2 (V-c), mis en présence de bromure d'éthylmagnésium, dans les conditions réactionnelles utilisées lors de sa préparation, conduit presque quantitativement à l'éthyl-2 butène-1 yne-3.

Le degré de pureté des amino-4 alkyl-3 butadiènes-1,2, après rectification, est généralement voisin de 90% (CPV). La plupart d'entr'eux sont souillés par un ou deux produits non identifiés, de temps de rétention très voisins de celui du produit principal. Malgré cette faible pureté, les résultats des analyses centésimales sont très satisfaisants, ce qui laisse supposer que nous isolons un mélange d'isomères. Nous avons noté par ailleurs un jaunissement très rapide de ces produits après distillation.

Les spectres IR des amino-4 alkyl-3 butadiènes-1,2 présentent les bandes d'absorption caractéristiques des allènes terminaux:  $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C}) \approx 1955$ ;  $\delta(=\text{CH}_2)$  845; harmonique [9] vers 1680  $\text{cm}^{-1}$ .

Leurs spectres RMN [8] sont conformes à leurs formules. Les impuretés

signalées précédemment sont repérées par la présence, dans le spectre de certains produits, d'un triplet ( $J \approx 1.6$  Hz;  $\delta \approx 3.4$  ppm).

### Influence de divers facteurs sur les rendements des produits de la réaction des bromures d'alkylmagnésium sur les alcoxy-1 amino-4 butynes-2

#### Nature du bromure d'alkylmagnésium

Les meilleurs rendements, tant en produit éthylénique d'addition qu'en allène, sont obtenus avec le bromure d'éthylmagnésium. Avec les bromures de méthyl- et d'isopropyl-magnésium, on observe la formation de goudrons (MeMgBr), ou d'un produit secondaire de haut point d'ébullition (i-PrMgBr), qui limitent les rendements en produits principaux.

#### Nature des substituants alcoxy et amino

Compte tenu des réactions parasites que nous avons signalées, les rendements indiqués (Tableaux 1 à 6) ne donnent qu'une idée imprécise des quantités réelles des produits formés. Dans le cas le moins défavorable de la réaction du bromure d'éthylmagnésium (Tableaux 2 et 5), on peut cependant mettre en évidence ou comparer les influences de certains substituants sur l'orientation de la réaction:

(a) orientation en faveur de la formation d'allène: NR'R'' = NEtPh (apparemment exclusive) et  $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$

(b) augmentation relative du rendement en produit éthylénique d'addition lorsque l'on remplace RO = MeO par EtO, et NR'R'' = NMe<sub>2</sub> par NEt<sub>2</sub>, N-n-Pr<sub>2</sub> ou N-n-Bu<sub>2</sub>.

#### Température de la réaction

Dans le domaine de température 40-80°, il ne semble pas que les rende-

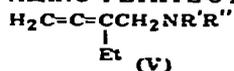
TABLEAU 4  
AMINO-4 METHYL-3 BUTADIENES-1,2<sup>a</sup>  
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{CCH}_2\text{NR}'\text{R}''$   
(IV)

No.	NR'R''	Formule brute	Eb. (°C/mm)	Rdt. <sup>b</sup> (%)		Analyse trouvé (calculé) (%)		
						C	H	N
IV-b <sup>c</sup>	NEt <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N	42/12	10	0	77.46 (77.64)	12.27 (12.31)	9.86 (10.06)
IV-c	N-n-Pr <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N	72-73/12	15	8	78.83 (78.97)	12.40 (12.64)	8.35 (8.37)
IV-e	N-n-Bu <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N	104-105/13	16	11	79.94 (79.93)	12.70 (12.90)	7.24 (7.17)
IV-f		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N	79/16	13	13	79.25 (79.41)	11.49 (11.33)	9.38 (9.26)
IV-g		C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO	78-79/12	15	15	70.68 (70.56)	9.86 (9.87)	9.15 (9.14)

<sup>a</sup> Le produit IV-a (NR'R'' = NMe<sub>2</sub>) n'a pu être isolé (Rdt. ≠ 0%). <sup>b</sup> Rendements obtenus à partir: 1ère colonne, des méthoxy-1 amino-4 butynes-2; 2ème colonne, des éthoxy-1 amino-4 butynes-2. <sup>c</sup> Litt. [5] Eb. = 39-40/10 mm;  $n_D^{20}$  1.4485.

TABLEAU 5

## AMINO-4 ETHYL-3 BUTADIENES-1,2



No.	NR'R''	Formule brute	Eb. (°C/mm)	Rdt. <sup>a</sup> (%)		Analyse trouvé (calculé) (%)		
						C	H	N
V-a <sup>b</sup>	NMe <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N	35/15	25	27	76.82 (76.74)	12.18 (12.08)	11.05 (11.19)
V-b <sup>b</sup>	NEt <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N	59-60/12	23	15	78.27 (78.37)	12.75 (12.50)	9.12 (9.14)
V-c	N-n-Pr <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N	77-78/9	21	10	79.48 (79.57)	12.79 (12.83)	7.73 (7.96)
V-d	N-i-Pr <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N	79/13		21	79.65 (79.57)	12.73 (12.83)	7.84 (7.96)
V-e	N-n-Bu <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N	106/10	34	0	80.11 (80.31)	12.85 (13.00)	6.92 (6.69)
V-f <sup>c</sup>		C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N	85-86/11	37	7	79.93 (79.93)	11.59 (11.59)	8.56 (8.47)
V-g		C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO	85/9	42	43	71.80 (71.81)	10.46 (10.25)	8.40 (8.37)
V-h	NEtPh	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N	137/11	79		83.35 (83.53)	9.71 (9.51)	7.06 (6.96)

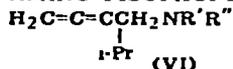
<sup>a</sup> Rendements obtenus à partir: 1ère colonne, des méthoxy-1 amino-4 butynes-2; 2ème colonne, des éthoxy-1 amino-4 butynes-2; V-b, rendement à partir du tertio-butoxy-1 diéthylamino-4 butyne-2: 31%.

<sup>b</sup> Litt. [5]: V-a, Eb = 137-139°/680 mm; V-b, Eb = 55-56°/10 mm. <sup>c</sup> Produit trouvé particulièrement impur d'après la CPV (pureté ~ 50%)

ments en produits d'addition soient sensiblement modifiés [8]. Cependant, lors de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le méthoxy-1 pipéridino-4 butyne-2 à 80°, on observe la formation d'une quantité non négligeable d'un produit parasite qui n'est pas obtenu à 40°.

TABLEAU 6

## AMINO-4 ISOPROPYL-3 BUTADIENES-1,2



No.	NR'R''	Formule brute	Eb. (°C/mm)	Rdt. <sup>a</sup> (%)		Analyse trouvé (calculé) (%)		
						C	H	N
VI-a	NMe <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N	38/12	0	34	77.35 (77.63)	12.38 (12.31)	10.00 (10.06)
VI-b	NEt <sub>2</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N	66-67/13		29	79.05 (78.97)	12.51 (12.64)	8.33 (8.37)
VI-c	N-n-Pr <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N	94-95/17	21	20	79.96 (79.95)	13.04 (12.89)	7.24 (7.17)
VI-e	N-n-Bu <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N	116-117/14	20		80.62 (80.65)	13.10 (13.08)	6.34 (6.27)

<sup>a</sup> Rendements obtenus à partir: 1ère colonne, des méthoxy-1 amino-4 butynes-2, 2ème colonne, des éthoxy-1 amino-4 butynes-2.

### Nature du solvant

Les éther-oxydes (de butyle ou d'éthyle), ainsi que le benzène, constituent de bons solvants pour cette réaction. Les rendements obtenus à l'aide de ces solvants sont comparables, bien que le benzène soit plus favorable que les éther-oxydes à la formation du produit d'addition lorsque le substituant amino est volumineux [8] ( $\text{NR}'\text{R}'' = \text{N-n-Bu}_2$  ou  $\text{N-i-Pr}_2$ ).

Si on utilise le THF, on observe une dégradation du produit de départ et on isole au mieux de petites quantités des amines alléniques attendues. L'addition de HMPT au milieu réactionnel, initialement dans l'éther-oxyde de butyle, nous a conduit à des résultats aussi peu encourageants.

### Rapports des quantités de réactifs

Une augmentation de l'excès de magnésien par rapport à l'acétylénique ( $> 2/1$ ) modifie peu les rendements de la réaction, sauf lorsque le composé acétylénique de départ comporte un substituant amino volumineux [8] ( $\text{NR}'\text{R}'' = \text{N-n-Bu}_2$  par exemple).

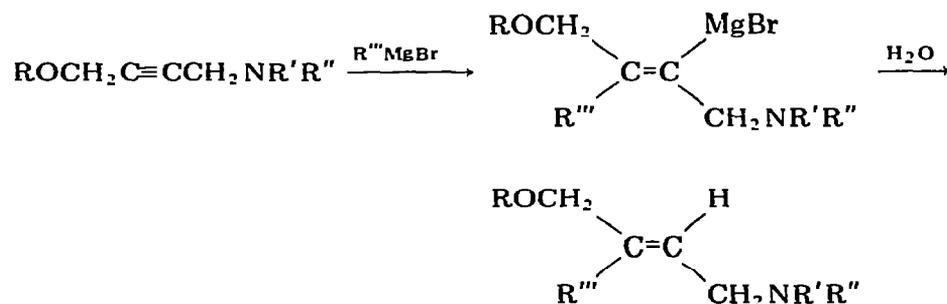
### Pureté du magnésium

L'utilisation de magnésium de haut degré de pureté, à la place du magnésium commercial employé généralement pour la genèse des bromures d'alkylmagnésium, ne nous a pas permis de noter une modification sensible de la réaction.

### Mécanisme de la réaction des bromures d'alkylmagnésium avec les alcoxy-1 amino-4 butynes-2

#### Mise en évidence de la formation d'un magnésien vinylique

L'obtention des produits éthyléniques I-III, par addition d'eau dans le milieu réactionnel des bromures d'alkylmagnésium avec les alcoxy-1 amino-4 butynes-2, laissait supposer la formation de magnésiens vinyliques:



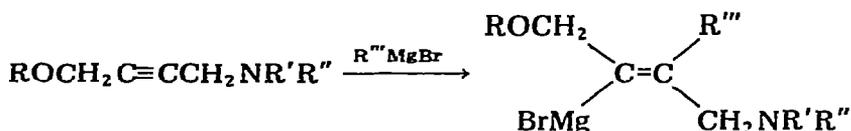
La deutérololyse du magnésien hypothétique formé à partir du bromure d'éthylmagnésium et du méthoxy-1 diméthylamino-4 butyne-2, a conduit à un produit (II-1b) deutérié à la place du proton éthylénique, ce qui nous semble une preuve de l'existence d'un tel magnésien. Malheureusement, l'action de composés carbonylés (acétone, formol) n'a pas permis actuellement d'obtenir des alcools correspondants.

La configuration de la double liaison, dans les magnésiens vinyliques et dans leur produit d'hydrolyse, étant vraisemblablement la même [10], nous en dé-

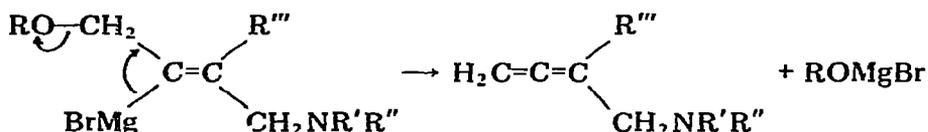
duisons que la formation de ces magnésiens s'effectue par un mécanisme de *trans*-addition.

### *Processus de formation des amino-4 alkyl-3 butadiènes-1,2*

L'analogie des effets électroniques, et des propriétés complexantes vis-à-vis des magnésiens, des groupements alcoxy et amino tertiaires, nous suggère que l'attaque de la triple liaison par les bromures d'alkylmagnésium doit s'effectuer de la même façon qu'elle qu'en soit l'orientation. On devrait donc obtenir un second magnésien vinylique.



Mais ce magnésien serait instable et conduirait à la formation de l'amine allénique.

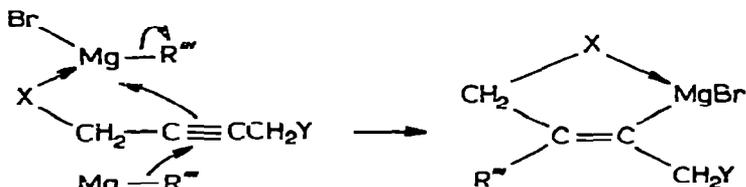


Ce processus nous semble plus probable qu'un mécanisme radicalaire tel que celui proposé par Mkryan et coll. [11] pour expliquer la formation d'éthers alléniques par action de magnésiens aliphatiques sur des dialcoxy-1,4 butynes-2.

### *Mécanisme de l'addition des bromures d'alkylmagnésium sur la triple liaison des alcoxy-1 amino-4 butynes-2*

On admet le plus souvent que les réactions d'addition d'organométalliques sur des insaturations comportant dans leur voisinage une fonction basique, sont activées par assistance électrophile d'une molécule d'organométallique associée à cette fonction basique [1, 12-14]. La préférence accordée pour ces réactions à l'utilisation de solvants peu basiques, ce qui est le cas dans la réaction que nous avons étudiée, constitue l'un des arguments les plus importants en faveur de cette hypothèse.

Compte tenu de la stéréochimie des produits obtenus, le mécanisme de la réaction des bromures d'alkylmagnésium sur les alcoxy-1 amino-4 butynes-2 pourrait donc être décrit par le schéma suivant:



(X ou Y = RO ou NR'R'')

Cependant, les monoamines et monoéthers  $\alpha$ -acétyléniques sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des bromures d'alkylmagnésium que les alcoxy-1 amino-4 butynes-2 [8]. La relative facilité de la réaction dans le cas de ces derniers composés ne peut donc s'expliquer que par des activations complémentaires des deux fonctions basiques. Si l'activation induite par le substituant X peut s'expliquer par le schéma ci-dessus, le mode d'intervention de la deuxième fonction semble plus difficile à déterminer.

## Conclusions

Les bromures d'alkylmagnésium s'additionnent assez facilement sur la triple liaison des alcoxy-1 amino-4 butynes-2. On obtient des amines alléniques et des composés éthyléniques trisubstitués bifonctionnels de structure unique.

La réactivité de la triple liaison ne peut s'expliquer que par la conjugaison d'effets d'activation causés par les deux fonctions basiques, éther-oxyde et amine tertiaire, présentes dans la molécule. L'étude de l'influence d'autres fonctions basiques est actuellement en cours et permettra peut-être de préciser la nature de ces effets d'activation.

## Partie expérimentale

### *Spectres et analyses*

Microanalyses: Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. (Thiais). Les produits d'addition I-III ont fourni des résultats analytiques correspondant à leur formule à plus ou moins 0.3%. Spectres RMN: Appareil Varian T 60 (Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers). Produits étudiés en solution dans  $\text{CCl}_4$  (50% en volume). Les déplacements chimiques sont repérés par rapport à la raie du TMS en référence interne (spectres analysés au 1er ordre). Spectres IR: Appareil Beckman IR 5A. Echantillons: films de produits purs. Chromatographie en phase vapeur: Appareil Carlo Erba Fractovap GI 450 (détecteur à ionisation de flamme; gaz vecteur: azote; phase stationnaire: Carbowax ou Carbowax-potasse, sur Chromosorb).

### *Synthèses des matières premières*

La synthèse des alcoxy-1 amino-4 butynes-2 a été effectuée par réaction de Mannich à partir des alcoxy-3 propynes [7].

### *Préparation des bromures d'alkylmagnésium*

Les magnésiens des bromures de méthyle, d'éthyle et d'isopropyle sont préparés à partir de magnésium (Fluka) (99.8%) en général dans l'éther-oxyde de butyle ou d'éthyle, sous atmosphère d'azote. On n'utilise pas d'initiateur de réaction et on veille à ce que tout le magnésium soit consommé en ajoutant au besoin un léger excès d'halogénure d'alkyle.

*Solution benzénique.* On part de la solution magnésienne dans l'éther-oxyde d'éthyle. Ce solvant est distillé avec une colonne Vigreux courte, et remplacé au fur et à mesure par le benzène. L'opération est poursuivie jusqu'à ce que le distillat atteigne le point d'ébullition du benzène (par cette méthode, l'éther-oxyde d'éthyle n'est pas totalement éliminé de la solution).

**Condensation des bromures d'alkylmagnésium avec les alcoxy-1 amino-4 butynes-2**  
**Phase réactionnelle**

A 400 ml de solution magnésienne préparée à partir de 0.4 mole de magnésium, on ajoute rapidement, à température ambiante, 0.2 mole d'alcoxy-1 amino-4 butyne-2. La solution s'échauffe légèrement et on observe dans la plupart des cas, la formation d'un abondant précipité. Le mélange est ensuite porté à la température désirée pendant la durée nécessaire à la disparition du produit de départ (contrôlée par CPV): 4 h 30 au maximum à 80°, dans le benzène ou l'éther-oxyde de butyle et au moins 40 h à 40° dans les éther-oxydes d'éthyle ou de butyle.

**Isolement des produits**

Le milieu réactionnel est refroidi dans la glace et on y verse 250 ml de solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. (a) Solvant éther-oxyde d'éthyle: La couche aqueuse est extraite avec ce solvant et les couches organiques sont jointes. (b) Solvants benzène ou éther-oxyde de butyle: Les composés basiques sont extraits de la phase organique à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 20%, puis relargués de la phase aqueuse après alcalinisation de celle-ci par une solution de soude, et extraits à l'éther-oxyde d'éthyle.

Les solutions obtenues dans les deux cas sont séchées sur sulfate de sodium et le solvant évaporé. Le résidu est distillé sous pression réduite.

Les deux produits généralement obtenus sont séparés par rectification à l'aide d'une colonne à bande tournante (Normag 30 plateaux théoriques).

**Problèmes particuliers**

Les *alkyl-2 butène-1 ynes-3* obtenus par action des bromures de méthyl- et d'éthyl-magnésium en excès sur les amino-1 alkyl-3 butadiènes-1,2 formés dans la réaction, sont détectés, lorsque la réaction est effectuée dans l'éther-oxyde de butyle, dans les têtes de distillation de ce solvant. Ces énynes sont caractérisés par leurs spectres IR et RMN. IR:  $\nu(=CH_2)$  3100,  $\delta(=CH_2)$  900 et 1810,  $\nu(C=C)$  1610,  $\nu(\equiv C-H)$  3280 et  $\nu(C\equiv C)$  2095  $cm^{-1}$ . RMN: Méthyl-2 butène-1 yne-3: spectre connu [15]. Ethyl-2 butène-1 yne-3:  $H_2C=C(CH_2CH_3)C\equiv CH$ :  $\delta_A \approx 5.25$  ppm (multiplet),  $\delta_B \approx 2.8$  ppm (singulet) et  $\delta_C \approx 2.15$  ppm (multiplet).

Ce dernier produit a été obtenu à l'état pur (Rdt. = 80%) par action du bromure d'éthylmagnésium sur le bis(n-propylamino)-4 éthyl-3 butadiène-1,2, en suivant les conditions réactionnelles utilisées avec les alcoxy-1 amino-4 butynes-2 (solvant  $Bu_2O$ ).

**Le bromure d'isopropylmagnésium.** Lors des réactions avec le bromure d'isopropylmagnésium, l'isopropyl-2 butène-1 yne-3 n'est pas caractérisé. Par contre on obtient un produit parasite, dont le point d'ébullition est sensiblement plus élevé que celui du produit éthylénique d'addition, et qui comporte vraisemblablement une fonction éthylénique conjuguée (IR:  $\nu(C=C)$  1620  $cm^{-1}$ ).

**Deutérolyse du magnésien vinylique** obtenu à partir du méthoxy-1 diéthylamino-4 butyne-2 et du bromure d'éthylmagnésium: avant d'ajouter la solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, le milieu réactionnel est traité par 10 ml d'oxyde de deutérium et laissé sous agitation pendant une heure.

La deutériation du produit d'addition (II-1b) est mise en évidence par RMN

(disparition du signal du proton éthylénique et transformation du doublet correspondant au groupement =CCH<sub>2</sub>N en singulet).

*Magnésium de haute pureté.* Nous avons préparé du bromure d'éthylmagnésium avec du magnésium de pureté "nucléaire" dont l'analyse était la suivante: Al, Ti < 50; Zn < 40; Cu, Fe, Mn, Si, Pb, Sn < 20; Cr, Ni < 10 ppm.

Ce magnésien a réagi avec l'éthoxy-1 diméthylamino-4 butyne-2, en conduisant aux mêmes produits que le magnésien préparé avec le métal habituel.

## Bibliographie

- 1 B. Mauze, C. Nivert et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) 69 et réf. citées.
- 2 L.H. Shepherd, Brevet U.S. 3597488 (1971), *Chem. Abstr.*, **75** (1971) 88751.
- 3 H. Lehmkuhl et D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, **34** (1972) 1.
- 4 R. Mornet et L. Gouin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270** (1970) 1315.
- 5 G.M. Mkryan, S.M. Gasparyan et N.K. Melkonyan, *Zh. Org. Khim.*, **7** (1971) 27.
- 6 R. Mornet, L. Gouin et G. Bouet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **279** (1974) 229.
- 7 R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 206.
- 8 R. Mornet, Thèse, Université Paris VI, 1973.
- 9 K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden Day, San Francisco, 1962, p. 28.
- 10 F.W. von Rein et H.G. Richey, Jr., *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3777.
- 11 G.M. Mkryan, S.M. Gasparyan, E.A. Avetisyan et Sh.L. Mndzhoyan, *Zh. Org. Khim.*, **3** (1967) 808.
- 12 H.G. Richey et F.W. von Rein, *J. Organometal. Chem.*, **20** (1969) P 32; H.G. Richey, W.F. Erickson et A.S. Heyn, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2183.
- 13 M. Cherest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 875.
- 14 J.J. Eisch et J.H. Merkle, *J. Organometal. Chem.*, **20** (1969) P 27.
- 15 High Resolution NMR Spectra Catalog, Varian Associates, 1962, p. 99.