

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

II. CAS DES DIAMINO-1,4 BUTYNES-2*

R. MORNET et L. GOUIN

Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Faculté des Sciences, 49045 Angers Cédex (France)

(Reçu le 25 juillet 1974)

Summary

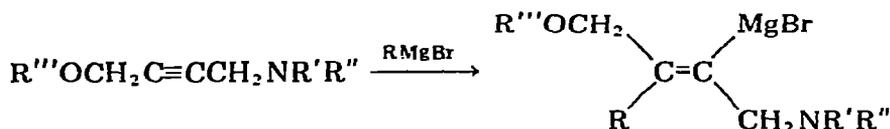
Alkylmagnesium bromides add to the triple bond of 1,4-diamino-2-butyne in weakly basic solvents. The regioselectivity of the reaction is dependent on the nature of the two amino substituents.

Résumé

Les bromures d'alkylmagnésium s'additionnent sur la triple liaison des diamino-1,4 butynes-2, dans des solvants peu basiques. La régiosélectivité de la réaction dépend des natures respectives des deux substituants amino.

Introduction

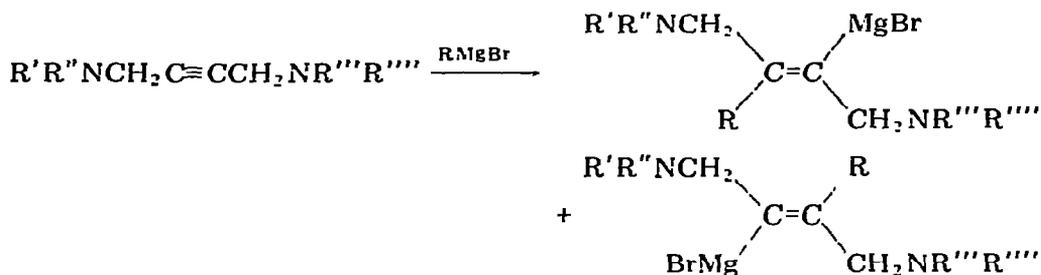
Dans une précédente publication [1], nous avons décrit l'addition des bromures d'alkylmagnésium sur la triple liaison des alcoxy-1 amino-4 butynes-2. Il se forme dans cette réaction un magnésien vinylique stable, lorsque l'atome de magnésium est lié au carbone acétylénique voisin de la fonction amine:



L'éventualité d'une réaction semblable avec les diamino-1,4 butynes-2, nous

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

permettait donc d'espérer la formation de deux magnésiens vinyliques stables:

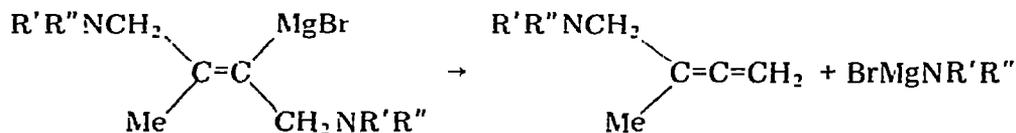


Nous décrivons dans ce mémoire les conditions de cette réaction, et les effets de certains substituants amino sur sa régiosélectivité.

Conditions réactionnelles de l'addition des bromures d'alkylmagnésium sur la triple liaison des diamino-1,4 butynes-2

La réaction d'addition des bromures d'éthyl- et d'isopropyl-magnésium sur la triple liaison des diamino-1,4 butynes-2, est complète au bout d'une vingtaine d'heures, vers 60-65°, en solution benzénique, avec un rapport magnésien/acétylénique voisin de 2/1.

Une réaction complète de ces diamines acétyléniques n'a jamais été observée avec le bromure de méthylmagnésium, dans ces conditions, et nous avons alors noté la formation d'amino-4 méthyl-3 butadiènes-1,2, qui traduit vraisemblablement la décomposition du magnésien vinylique formé.

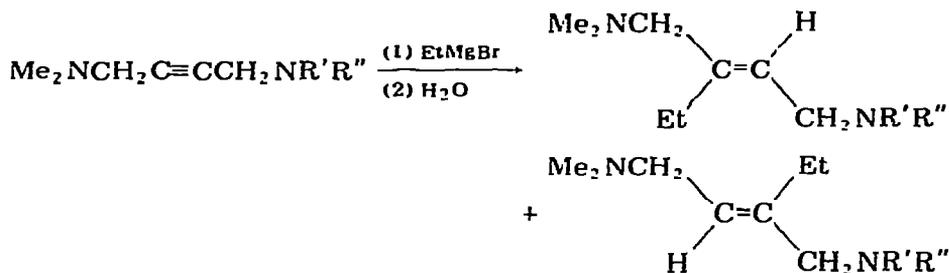


La réaction des bromures d'alkylmagnésium avec les diamino-1,4 butynes-2 est moins rapide lorsqu'elle est effectuée en solution dans l'éther-oxyde de butyle qu'en solution benzénique. La température d'ébullition de l'éther-oxyde d'éthyle est trop basse pour envisager l'emploi régulier de ce solvant (taux de réaction inférieur à 10% après 20 h à reflux). Lorsque l'on opère dans le THF, on observe la formation, parmi d'autres produits de dégradation non identifiés, d'amino-4 alkyl-3 butadiènes-1,2, et le composé acétylénique de départ est rarement totalement consommé.

La réactivité du bromure d'alkylmagnésium ne semble pas affectée par les impuretés du magnésium utilisé lors de sa préparation. Un rendement identique (73%) en produit d'addition (I) est en effet obtenu à partir du bis(diméthyl-amino)-1,4 butyne-2, et du bromure d'éthylmagnésium préparé tantôt avec du magnésium commercial et tantôt avec du magnésium de pureté "nucléaire" [1].

La réactivité de la triple liaison des diamino-1,4 butynes-2 vis-à-vis des bromures d'alkylmagnésium, semble donc présenter des caractéristiques comparables à celle des alcoxy-1 amino-4 butynes-2 [1]. Elle est cependant plus faible, ce qui apparaît nettement en comparant les vitesses de réaction de ces deux séries de composés acétyléniques en solution dans l'éther-oxyde d'éthyle.

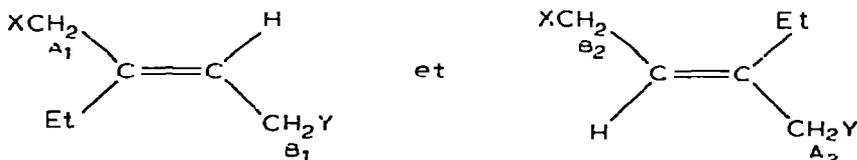
L'hydrolyse des magnésiens vinyliques formés a fourni, dans tous les cas, un mélange des deux diamines éthyléniques attendues, avec de bons rendements (63 à 88%).



La configuration *E* supposée de la double liaison de ces diamines a été vérifiée pour certaines d'entr'elles [2].

Compte tenu des bons rendements observés, la détermination des proportions des deux diamines éthyléniques formées constitue une méthode simple d'accès à la régiosélectivité de l'addition du magnésien aliphatique sur la triple liaison. A défaut de pouvoir en séparer les constituants, nous avons dosé par RMN, ces mélanges de diamines.

Dosage par RMN des mélanges de diamines éthyléniques. Dans chaque mélange étudié, les deux diamines possèdent les formules générales respectives:



Les déplacements chimiques des protons notés A₁, A₂, B₁ et B₂ sont indiqués dans les Tableaux 2 et 3. L'attribution des signaux a été possible d'une part en considérant leur multiplicité, et d'autre part en tenant compte des remarques suivantes:

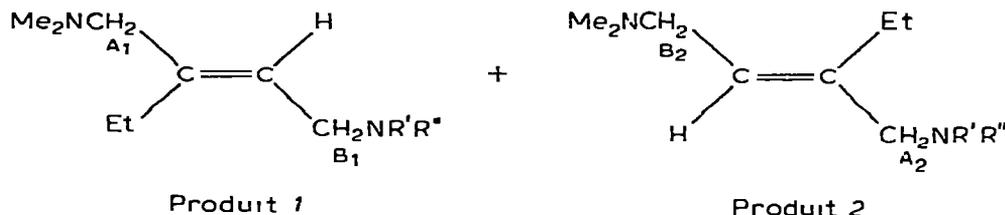
(a) les déplacements chimiques de protons de groupements —CH₂—NR'R'' liés à une insaturation, varient en fonction de la nature de NR'R'' [1, 3, 4]. En particulier, pour des protons situés dans le même environnement que les protons B₁ et B₂, avec X = NMe₂, N $\text{\textcircled{C}}$ ou N $\text{\textcircled{C}}$ O et Y = N dialkyle (avec alkyle ≠ Me), nous avons noté [1] que $\delta(\text{CH}_2\text{Y}) - \delta(\text{CH}_2\text{X}) > 0.1 \times 10^{-6}$.

(b) lorsque X et Y sont identiques (Tableau 1), on observe: $\delta(\text{CH}_2(\text{B})) - \delta(\text{CH}_2(\text{A})) \geq 0.1 \times 10^{-6}$. Cette différence est attribuable à l'effet de blindage du substituant alkyle (R) sur les protons A.

Les quatre signaux restent proches et à cause de la multiplicité de ceux correspondant aux protons B₁ et B₂, se chevauchent partiellement. La deutérolyse des magnésiens vinyliques conduit à des diamines éthyléniques deutériées sur le carbone éthylénique, dans lesquelles les signaux des protons B₁ et B₂ sont réduits à des singulets, et ceux des protons A₁ et B₁ sont alors séparés des deux autres. Ces mélanges de diamines deutériées peuvent donc être dosés facilement par intégration des signaux des protons A₁, B₁ (distincts) et A₂ + B₂ (partiellement superposés).

TABLEAU 2

MELANGES OBTENUS A PARTIR DES DIALKYLAMINO-1 DIMETHYLAMINO-4 BUTYNES-2 ET DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM



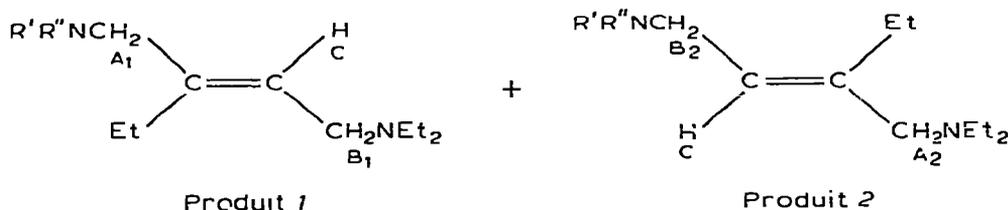
No.	NR'R''	Rdt. (%)	Fraction molaire I ^a	Eb. (°C/mm)	Formule brute	RMN (δ × 10 ⁶)			
						A ₁ (s)	B ₁ (d)	B ₂ (d)	A ₂ (s)
V	NEt ₂	63	0.6	103-104/16	C ₁₂ H ₂₆ N ₂	2.75	3.02	2.83	2.90
VI	N-n-Pr ₂	78	0.65	125-126/14	C ₁₄ H ₃₀ N ₂	2.75	3.01	2.83	2.88
VII	N-i-Pr ₂	87	0.7 ^b	118-120/14	C ₁₄ H ₃₀ N ₂	2.72	3.08	2.85	2.98
VIII	N-n-Bu ₂	88	0.65	148-151/18	C ₁₆ H ₃₄ N ₂	2.75	3.01	2.87	2.88

^a Déterminée par dosage RMN des mélanges de diamines deutérées correspondants. ^b Mélange dosable en CPV.

Influence de la nature des substituants amino sur la régiosélectivité de la réaction. Les résultats des dosages de mélanges de diamines éthyléniques (Tableaux 2 et 3) montrent que les substituants morpholino et diméthylamino sont plus favorables que les autres substituants étudiés, à la fixation du groupement éthyle du magnésien sur le carbone acétylénique qui leur est le plus proche.

TABLEAU 3

MELANGES OBTENUS A PARTIR DES PIPERIDINO-1 ET MORPHOLINO-1 DIETHYLAMINO-4 BUTYNES-2 ET DU BROMURE D'ETHYLMAGNESIUM



No.	NR'R''	Rdt. (%)	Fraction molaire I ^a	Eb. (°C/mm)	Formule brute	RMN ^b (δ × 10 ⁶)			
						A ₁ (s)	B ₁ (d)	B ₂ (d)	A ₂ (s)
IX		78	0.58	144-145/12	C ₁₅ H ₃₀ N ₂	2.77	3.02	2.89	2.89
X		69	0.7	144-145/11	C ₁₄ H ₂₈ ON ₂	2.83	3.03	2.93	2.90

^a Déterminée par dosage RMN des mélanges de composés deutérés correspondants.

Nous avons ainsi une confirmation de la tendance affichée par ces deux substituants lors de la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur les alcoxy-1 amino-4 butynes-2 [1]. Les propriétés des substituants pipéridino et diisopropyl-amino qui n'apparaisaient pas clairement lors de cette première étude, sont ici précisées, et on remarque qu'elles sont voisines de celles des substituants dialkylamino (sauf $\text{NR}'\text{R}'' = \text{NMe}_2$).

Conclusions

L'étude de la réaction d'addition des bromures d'alkylmagnésium sur la triple liaison des diamino-1,4 butynes-2 nous conduit à des conclusions analogues à celles que nous avons formulées lors de l'étude des alcoxy-1 amino-4 butynes-2 [1]: en particulier, la réaction est stéréospécifique (*trans*-addition) et favorisée par les solvants peu basiques.

La présente étude, qui n'apporte malheureusement pas d'éléments d'information nouveaux susceptibles d'éclaircir le mécanisme de cette réaction d'addition, a cependant permis de mieux préciser les influences des substituants amino sur la régiosélectivité de l'attaque de la triple liaison par les magnésiens.

Partie expérimentale

Spectres et analyses

Conditions identiques à celles décrites précédemment [1]. Les produits ou mélanges de produits isomères d'addition ont fourni des résultats analytiques correspondant à leur formule à 0.2% près au maximum.

Synthèse des diamino-1,4 butynes-2

La préparation de ces composés a été décrite dans une publication récente [4].

Action des bromures d'alkylmagnésium sur les diamino-1,4 butynes-2

La méthode est comparable à celle utilisée pour les aminoéthers acétyléniques [1]. La réaction est conduite le plus souvent dans le benzène, vers 60-65° et le chauffage est maintenu 20 h. Le procédé d'isolement est le même que pour les aminoéthers éthyléniques. Dans certains cas, la formation d'une petite quantité d'amine allénique est mise en évidence par l'analyse des têtes de distillation des produits de réaction (spectre IR et CPV). Les rendements en produits d'addition sont calculés à partir des quantités de produits rectifiés.

Bibliographie

- 1 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) 57.
- 2 R. Mornet, L. Gouin et G. Bouet, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **279** (1974) 229.
- 3 R. Mornet, *Thèse, Université Paris VI*, 1973.
- 4 R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 206.