

Preliminary communication

Synthèses d'amides α,β -acétyléniques à partir d'alcynes α -siliciés

PAUL BOURGEOIS, GEORGES MERAULT et RAYMOND CALAS

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain
 associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I - 33405 Talence (France)*

(Reçu le 18 juillet 1973)

Certaines méthodes de synthèse des amides font appel aux chlorures de carbamyle. Il s'agit surtout de condensations avec des dérivés organométalliques¹ et de réactions de substitution de type Friedel et Crafts².

Et ce qui concerne le premier type de réaction on trouve peu d'exemples concernant les acétylures. L'action du phényléthyne lithium sur le chlorure de *N,N*-diméthylcarbamyle a été cependant étudiée (Cattaneo *et al.*³), toutefois l'amide acétylénique n'est isolé qu'avec un faible rendement.

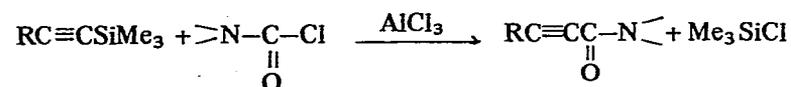
Dans le cadre des réactions de substitution en série acétylénique, l'utilisation, comme substrat, d'alcynes α -siliciés, s'est déjà montrée particulièrement intéressante.

Birkofer⁴, puis Walton *et al.*⁵ ont montré que ces composés réagissaient avec des chlorures d'acides associés au chlorure d'aluminium, pour donner avec de bons rendements les cétones α, β -acétyléniques correspondantes.

Ce comportement des alcynes α -siliciés laissait supposer que des réactifs tels que les chlorures de carbamyle complexés avec du chlorure d'aluminium pourraient permettre de réaliser la synthèse d'amides acétyléniques.

En effet lorsque l'on fait réagir ces composés dans le chlorure de méthylène comme solvant, on obtient, après hydrolyse, des amides α,β -acétyléniques avec des rendements de 60% environ.

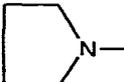
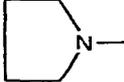
L'équation de la réaction est la suivante:



Nous avons rassemblé les principaux résultats dans le Tableau 1

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES DES AMIDES DE TYPE $RC\equiv C-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-N<$

$>N-$	R	Éb. (°C/mm)	Rdt. (%)	$\nu (C\equiv C) (cm^{-1})$	$\nu (C=O) (cm^{-1})$	n_D^{20}
	n-C ₄ H ₉	130/0.1	55	2230	1635	1.5019
	n-C ₆ H ₁₃	135/0.1	60	2225	1630	1.4961
	n-C ₄ H ₉	135/0.1	60	2220	1630	1.5045
	n-C ₅ H ₁₁	140/0.1	55	2220	1620	1.5013
	n-C ₅ H ₁₁	120/0.1	65	2220	1620	1.4740

Les microanalyses ainsi que les spectres de masse des amides obtenus sont en accord avec les formules proposées.

Partie expérimentale

Dans un ballon à 4 tubulures muni d'une agitation mécanique, d'une gaine thermométrique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne de chlorure de calcium, nous introduisons 200 ml de chlorure de méthylène et 27 g (0.2 mole) de chlorure d'aluminium. Au mélange refroidi à 2° environ, on introduit, goutte à goutte, un mélange de 0.2 mole du dérivé acétylénique et de 0.2 mole du chlorure de carbamyle (ces derniers composés ont été obtenus par la méthode de Birkofer *et al.*⁶ qui évite notamment l'utilisation de phosgène). Après addition on porte au reflux le contenu du ballon (temp. 40° environ) pendant 24 h. Le mélange est versé dans de l'eau et extrait au chlorure de méthylène. Après séchage et évaporation du solvant on recueille par distillation l'amide α,β -acétylénique.

CONCLUSION

Ces résultats préliminaires laissent supposer que ce type de réaction pourra être généralisé et qu'elle constituera une bonne méthode de synthèse des amides acétyléniques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Wegler et H. Binder, *Arch. Pharm.*, 275 (1937) 506.
- 2 G.A. Olah, *Friedel-Crafts and related reactions. Vol. III, part. 2*, Wiley, 1964, p. 1262-1269.
- 3 A. Cattaneo, G. Gelmi et H. Zévio, *Farmaco, (Pavia), Ed. Sci.*; 16 (1961) 711; *Chem. Abstr.*, 57 (1962) 5879e.
- 4 L. Birkofer, A. Ritter et H. Uhlenbrauck, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3280.
- 5 D.R.M. Walton et F. Waugh, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 45.
- 6 L. Birkofer et K. Krebs, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 885.