

CONDENSATION DES HALOGENURES PROPARGYLIQUES ET ALLYLIQUES
AVEC LES ACETYLENIQUES VRAIS,
EN PRESENCE DE SEL CUIVREUX.

Par MM. A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie organique
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

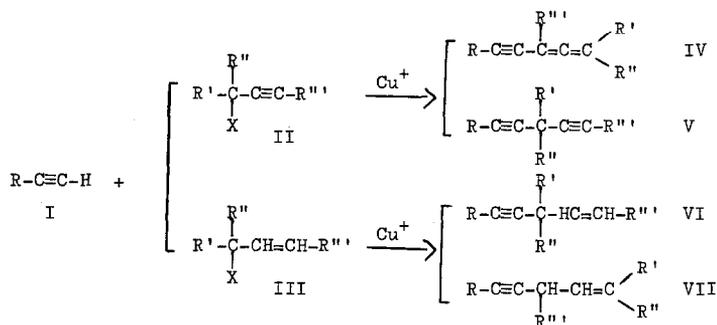
(Received 15 April 1965)

Les acétyléniques vrais I, par l'intermédiaire de leurs dérivés cuivreux, se condensent avec les halogénures ou les tosylates de type propargylique II ou allylique III. La réaction est menée par introduction de l'halogénure dans une solution aqueuse (avec ou sans solvant additionnel), renfermant un sel cuivreux et une base. La condensation, rapide, a lieu à température ambiante, avec un net effet thermique (1). Il en résulte l'obtention :

- avec les propargyliques : suivant les cas, d'un allène-yne conjugué IV ou d'un β -diyne V.

- avec les allyliques, de deux β -ène-yne isomères VI et VII

Il convient de remarquer que la formation des composés IV et VII s'accompagne d'une inversion de structure.



Différents auteurs (2), (3), (4) ont étudié certains aspects de ces réactions. Des α -allène-yne ont été récemment obtenus (5) à partir des bromoallènes.

ETUDE DES FACTEURS DE LA REACTION

- Sel cuivreux

Le chlorure cuivreux est employé en quantité catalytique, de 1 à 2 % de la stoechiométrie. Des quantités allant jusqu'à 20 % sont sans grande influence sur le rendement. Pour maintenir le cuivre à l'état cuivreux il est nécessaire d'ajouter de faibles quantités de chlorhydrate d'hydroxylamine.

- Solvants

Pour les alcynes porteurs de fonctions hydrophiles, on opère en milieu aqueux. Pour d'autres, il est parfois indispensable d'ajouter un tiers solvant (solvant hydroxylé, diméthylsulfoxyde...). Ceci permet d'assurer la solubilité du dérivé cuivreux, et sa formation rapide en présence d'un large excès d'alcyne. L'halogénure doit être introduit en solution organique (éther ou carbure), de façon telle que sa concentration à chaque instant soit faible.

- Rôle de la base

La réaction libère un hydracide, une base est donc nécessaire pour le neutraliser au fur et à mesure de sa formation. La base joue aussi un rôle important dans la formation du complexe cuivreux intermédiaire. Les bases minérales ne conduisent pas à des transformations aisées (températures et temps de réaction élevés (2)). Les bases azotées n'ont pas cet inconvénient, leur emploi pour la formation d'intermédiaires cuivreux a déjà été étudié (6). Une étude systématique a permis de constater qu'en général, les rendements sont les plus élevés avec les amines primaires et décroissent rapidement lorsqu'on passe aux secondaires, puis aux tertiaires.



Base	temps en mn	Rdt %	Base	temps en mn	Rdt %
NaOH	180	traces	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	30	60
NH_4OH	30	75	NH_2OH^*	60	60
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	60	30	CH_3N 	30	50
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	60	10	N 	60	traces
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	60	traces			

* 20 % de la stoechiométrie - addition lente de soude.

L'ammoniaque, l'hydroxylamine et certaines amines primaires (isopropylamine, tertiobutylamine...) se prêtent bien à la réaction. L'hydroxylamine étant une base trop faible pour être employée seule, il est nécessaire de procéder à une addition continue de soude. L'hydroxylamine peut alors être employée en faible quantité. La N-méthylmorpholine, bien que tertiaire, conduit aussi à des rendements élevés.

La nature de l'amine à utiliser est aussi conditionnée par celle du composé II ou III. Pour les halogénures de propargyle et d'allyle, l'ammoniaque est l'agent le plus pratique.

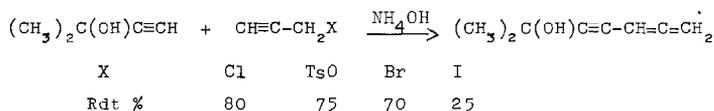
Par contre pour leurs dérivés substitués il est en général à déconseiller. L'amine doit toujours être employée en léger excès (15 à 25 %).

Produits formés	Halogénure	Rendement de la condensation %			
		NH ₄ OH	NH ₂ OH	(CH ₃) ₃ CNH ₂	CH ₃ N 
R [*] -CH=C=CH ₂	ClCH ₂ -C≡CH	80	60	60	50
R [*] -CH ₂ -CH=CH-CH ₃ R [*] -CH(CH ₃)-CH=CH ₂	CH ₃ -CH=CH-CH ₂ Br	0	70	70	45
R [*] -CH=C=C(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂ C(Cl)C≡CH	0	70	70	70

* R = (CH₃)₂C(OH)C≡C-

- Nature du composé α insaturé II ou III

D'une façon générale les rendements sont meilleurs pour les chlorures et les tosylates que pour les bromures et les iodures, tout au moins en série propargylique. Les tosylates, formés en milieu basique, présentent en outre l'intérêt de fournir des produits de départ d'une pureté mieux déterminée que celle des halogénures correspondants.



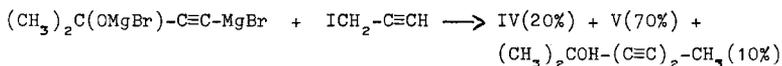
Le squelette carboné de l'halogénure influe beaucoup sur la nature des produits formés. Les halogénures propargyliques conduisent à un produit pratiquement unique IV ou V, tandis que les allyliques fournissent toujours le mélange des deux isomères VI et VII en proportions voisines.

Les dérivés du type R'R''C(X)-C≡CH engendrent des allènes-ynes conjugués IV avec inversion totale de structure. Il faut noter que ces halogénures possédant un hydrogène acétylénique peuvent conduire à des produits secondaires. Ceci peut être évité par l'emploi d'un excès (25 %) d'acétylénique vrai I antagoniste et une grande dilution de l'halogénure.

Les dérivés II substitués sur la triple liaison ($R'' = CH_3..$) conduisent aux β -diynes V avec rétention de structure et formation seulement de traces d'allénique.

Pour les composés allyliques III, les substituants sur la double liaison n'ont pas la même importance. C'est ainsi que $CH_3-CH(Cl)-CH=CH_2$ et $CH_3-CH=CH-CH_2Br$ donnent sensiblement les mêmes proportions des deux isomères VI et VII.

La préparation d'un certain nombre de β -diynes comme produits de référence s'est avérée nécessaire au cours de cette étude. Ils ont été obtenus par réaction d'halogénures propargyliques sur les magnésiens acétyléniques. Pour l'introduction du radical propargyle lui-même, l'emploi de l'iodure est préférable. L'addition de pyridine accroît notablement la vitesse de réaction. Le β -diyne est séparé par chromatographie en phase gazeuse.

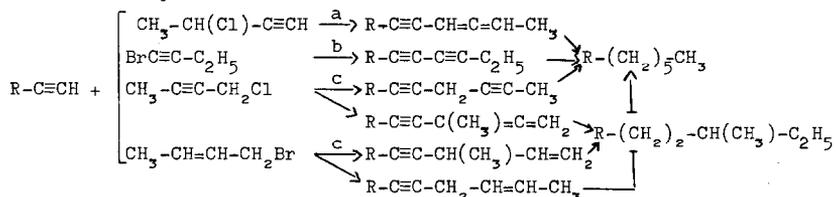


De telles synthèses ont été récemment développées (7), (8)

(9).

ETABLISSEMENT DE LA STRUCTURE DES PRODUITS FORMES

La structure des produits formés a été établie par spectrographie IR et de RMN. Une corrélation chimique peut être également faite pour les composés de même condensation en carbone, comme le montre l'exemple suivant.



$R = (CH_3)_2C(OH)$ $\begin{cases} a & \text{en présence d'ammoniaque} \\ b & \text{doublement de Cadiot-Chodkiewicz en présence d'éthylamine} \\ c & \text{en présence de tertiobutylamine} \end{cases}$

Le tableau suivant groupe un certain nombre de produits obtenus. La plupart ont été préparés à partir d'alcynols, très réactifs dans ces conditions.

Alcyne I R	Halogénure					Produits formés			
	type	R'	R''	R'''	X Amine	type	Propor- tions %	Rdt%	Eb/mm Hg
	II	H	H	H	Cl NH ₄ OH	IV	95*	60	70/2
CH ₂ OH-	III	H	H	H	Br NH ₄ OH	VI	100	70	70/20
	III	H	H	CH ₃	Br (CH ₃) ₃ CNH ₂	VI VII	60 40	60	80/20
	II	H	H	H	Cl NH ₄ OH	IV	95	75	60/2
	II	H	H	CH ₃	Cl (CH ₃) ₃ CNH ₂	V	95	40	90/2
(CH ₃) ₂ CH(OH)-	II	CH ₃	H	H	Cl NH ₄ OH	IV	100	50	80/2
	III	H	H	H	Cl NH ₄ OH	VI	100	60	50/20
	III	H	H	CH ₃	Br (CH ₃) ₃ CNH ₂	VI VII	55 45	70	75/20
	II	H	H	H	Cl NH ₄ OH	IV	95	80	65/2
	II	CH ₃	H	H	Cl NH ₄ OH	IV	100	60	80/2
(CH ₃) ₂ C(OH)-	II	H	H	CH ₃	Cl (CH ₃) ₃ CNH ₂	V	100	60	85/2
	II	CH ₃	CH ₃	H	Cl (CH ₃) ₃ CNH ₂	IV	100	60	80/1
	III	H	H	CH ₃	Br (CH ₃) ₃ CNH ₂	VI VII	55 45	70	85/20
(CH ₃)(C ₂ H ₅)C(OH)-	II	CH ₃	C ₂ H ₅	H	Cl (CH ₃) ₃ CNH ₂	IV	100	70	90/1
CH ₂ =C(CH ₃)-	II	H	H	H	Cl NH ₄ OH	IV	~100	**	
 -	II	H	H	H	Cl NH ₄ OH	IV	~100	**	

* proportions déterminées par chromatographie en phase vapeur et dosage chimique.

** analyse par chromatographie en phase gazeuse, sans détermination de rendement global.

REFERENCES

- 1) A. SEVIN, Bull. Soc. Chim. (1964), 441
- 2) a) P. KURTZ, Ann.Chim. (1962), 658, 6
b) D.B.P. BAYER, n°775723 (1955) et n° 1045389 (1957)
- 3) a) J. COLONGE et R. FALCOTET, C.R. (1956), 242, 1484
b) J. COLONGE et R. FALCOTET, Bull.Soc.Chim. (1957), 1166
- 4) E.R.H. JONES, Communication privée.
- 5) C.S.L. BAKER, P.D. LANDOR, S.R. LANDOR, Proceedings (Nov.1963), 34
- 6) a) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, C.R. (1956) 241, 1055
b) W. CHODKIEWICZ, Ann.Chim. (1957), II, 819
- 7) D. VAN DER STEEN, H.J.J. PABON, D.A. VAN DORP, Rec. Trav.Chim.
Pays-Bas (1963), 82, 1015
- 8) A.A. KRAEVSKII, N.V. FEDOROVA, S.A. ZOTOVA, I.K. SARYCHEVA,
N.A. PREOBRAZHENSKII, Zh.Obshch.Khim. (1964), 34, 2, 552
- 9) L. MIGINIAC-GROIZELEAU, Bull.Soc.Chim. (1963), 1449