

SUBSTITUTION ET ELIMINATION PAR LES MAGNESIENS DES ENAMINES POLYCHLOREES.
 SYNTHÈSE D'UNE CHLORO-YNAMINE : $\text{Cl-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

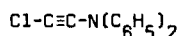
Jacqueline Ficini, Claude Barbara, Susan Colodny et Annie Duréault.

Laboratoire de Chimie Organique C.P.E.M., 8, rue Cuvier Paris (5e).

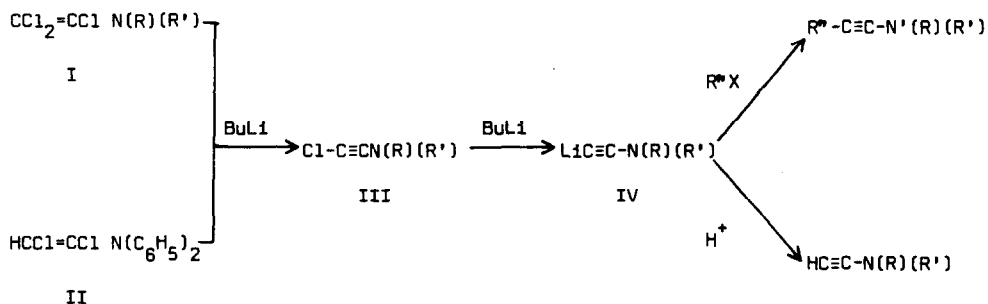
(Received in France 4 November 1967)

Les essais d'obtention d'ynamines dans lesquelles le carbone acétylénique, en β de l'azote, est substitué par un chlore, semblent être restés jusqu'alors sans succès. En effet, ce n'est pas la chloro-ynamine correspondante, mais le β chloro-aminal de cetène qui est engendré par réaction de la NN diéthylamine avec le dichloroacétylène (1) et la formation d'une bromo-ynamine, par réaction de PCl_5 sur le bromo-acétamide, récemment signalées dans la littérature (2), a été par la suite mise en doute (3).

Nous décrivons ici la première synthèse d'un représentant de cette intéressante classe de dérivés acétyléniques, di-hétéro substitués : la NN diphenyl-amino 1-chloro-2 acétylène :



Nous avons postulé la présence de tels intermédiaires (4), dans la réaction du butyllithium sur les énamines di et tri-chlorées I et II (5), qui constitue une méthode de synthèse des ynamines :

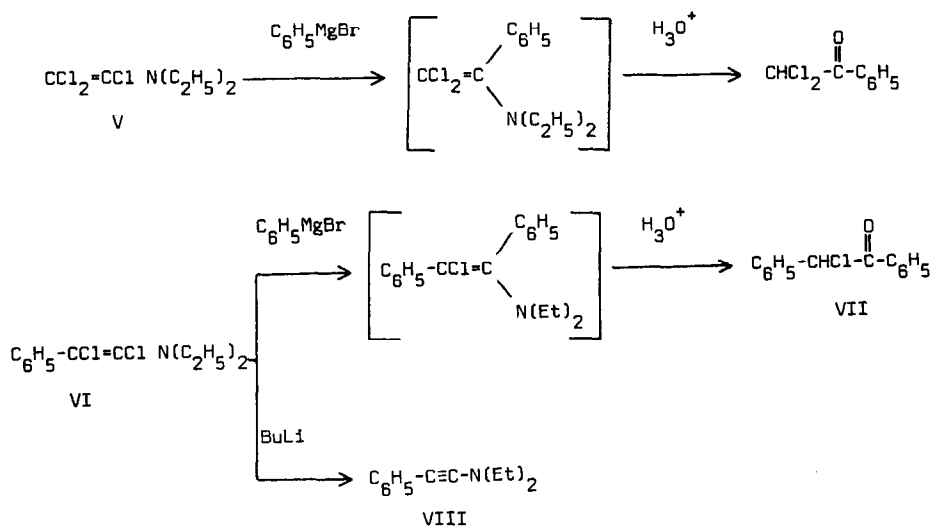


En effet, l'amino-acétylure de lithium IV, précurseur des ynamines, devait être formé par réaction d'échange chlore-lithium sur les chloro-ynamines III, elles-mêmes engendrées dans une première étape, par réaction d'élimination initiée par ce même réactif.

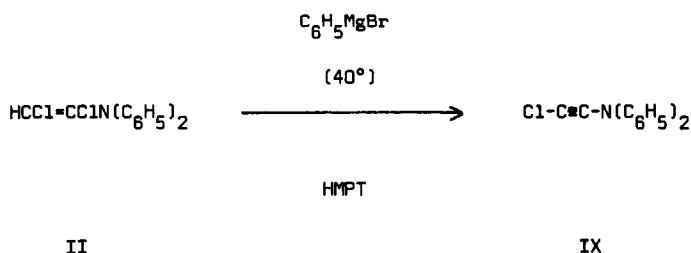
On sait que les lithiens donnent aisément l'échange halogène-métal (6), (échange d'autant plus favorisé ici : III \longrightarrow IV, qu'il conduit à un anion acétylénique), alors que les magnésiens ne le permettent que très rarement et réagissent plutôt par une réaction globale de substitution (7). Or, les substitutions de chlores acétyléniques par les magnésiens sont rares (7 e, f) et l'on pouvait donc espérer s'arrêter au stade des chloro-ynamines III en s'adressant à ces réactifs, s'ils étaient toutefois capables d'accomplir au préalable, la première réaction d'élimination (I et II \longrightarrow III).

Il fallait pour cela qu'ils puissent attaquer, soit un chlore, dans le cas du dérivé I, soit un hydrogène dans le cas du dérivé II, sans se substituer à l'un des halogènes. Les halogènes ici sont vinyliques, mais la présence de l'azote sur la double liaison confère une certaine mobilité à l'halogène qui lui est adjacent, favorisant ainsi la substitution. Cette substitution a intégralement lieu, par exemple, sur l'adduit du dichloro-acétylène et de la NN diéthylamine en présence de bromure de phényl-magnésium (1 a).

Nous observons également une telle substitution, par réaction de ce magnésien avec les énamines chlorées V et VI dialcylées à l'azote, particulièrement réactives. L'énamine V (0,1 mole), est additionnée sur le bromure de phényl-magnésium (0,1 mole), à l'ébullition de l'éther. Après hydrolyse acide, on isole 90 % de dichloro acétophénone (E_{0,05} 60° Litt (8)). Le bromure de phényl-magnésium (0,05 mole) réagit également sur l'énamine VI (0,05 mole), pour donner dans les mêmes conditions opératoires 90 % de phényl-chlorobenzyl cétone VII (F = 65° Litt (9)), dérivant d'une réaction de substitution du magnésien, alors que le butyllithium conduit à 85 % du NN diéthyl amino-phénylacétylène VIII, selon une réaction d'élimination.



Les réactions de substitution précédentes sont négligeables dans le cas de l'énamine II où la double liaison est trisubstituée. En effet, la présence des noyaux benzéniques sur l'atome d'azote de l'énamine II, abaisse suffisamment la réactivité de l'halogène vinylique pour nous permettre d'atteindre le but que nous nous proposons. Par addition d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) solvant aprotique très dissociant (10) le magnésien devient suffisamment basique pour arracher le proton vinylique de l'énamine II en éliminant Cl^- .



C'est ainsi qu'une solution de l'énamine II (0,076 mole) dans l'éther est introduite dans 0,1 mole de bromure de phénylmagnésium additionné de 0,12 mole de HMPT. Le milieu réactionnel est maintenu 2 heures à 40° et après décomposition par une solution glacée de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, on isole à côté de 35 % d'énamine IV récupérée, 42 % de $\text{ClC}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($F = 105^\circ$ (hexane), I.R. $\sqrt{\text{cm}^{-1}}$ 2220 cm^{-1} , analyse correcte).

Cette ynamine, qui se présente sous forme de cristaux blancs, est suffisamment stable pour être manipulée facilement.

Elle présente, néanmoins, une intéressante réactivité dont l'étude est actuellement en cours.

Bibliographie

- 1) a) E. Ott, G. Dittus, H. Weissenburger . Ber. dtsh. Chem. Ges., 76, 84 (1943)
b) V. Wolf, F. Kowitz . Lieb. Ann., 628, 33 (1960)
- 2) Y. Ismur, V.I. Ivanik . J. Gen. Chem. USSR 33, 1853 (1963)
- 3) H.G. Viehe . Ang. Chem. Int. Ed. 6, 767 (1967)
- 4) J. Ficinì, C. Barbare . Bull. Soc. Chim., 871 (1964) et 2787 (1965)
- 5) A.J. Speziale, L.R. Smith . J. Am. Chem. Soc., 84, 1868 (1962)
- 6) R.G. Jones, H. Gilman, Revue d'ensemble des réactions d'échange d'halogène-métal, Organic reactions, Vol. 6, p. 339 (John Wiley and Sons - New-York (1951)).
- 7) a) M.S. Kharasch, C.F. Fuchs . J. Org. Chem., 10, 292 (1945)
b) V. Franzen . Chem. Ber., 87, 1148 (1954)
c) H.K. Black, D.H.S. Horn, B.C.L. Weedon . J. Chem. Soc., 1704 (1954)
d) M.S. Kharasch, D. Reinmuth . Grignard reactions of non metallic substances, p. 1054 Prentice-Hall . New-York (1954)
e) E. Ott, W. Bossaller. Ber. dtsh. Chem. Ges., 76,88 (1943)
f) H.G. Viehe . Chem. Ber., 92, 3064 (1959)
g) H. Normant, J. Villieras . Compt Rend., 260, 4535 (1965)
- 8) J.G. Aston, J.D. Newkirk, D.M. Jenkins, Julian Dorsky . Org. Synth. coll. Vol. III p. 538 John Wiley and Sons . New-York (1955)
- 9) A.M. Ward, Org. Synth. coll. Vol. II p. 159 . John Wiley and Sons . New-York (1943)
- 10) a) J. Normant . Bull. Soc. Chim. 1888 (1963)
b) T. Cuvigny, H. Normant . Bull. Soc. Chim., 2000 (1964)
c) H. Normant, T. Cuvigny . Bull. Soc. Chim. 1866, 1872, 1881 (1965)
d) A. Luttringhaus, H.W. Dirksen, Angew. Chem., 34, 280 (1964)