

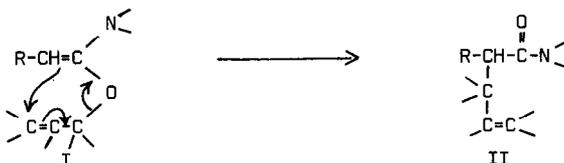
Synthèse d'amides  $\beta$  alléniques par transposition des adduits formés lors de la réaction des alcools propargyliques sur les ynamines.

Jacqueline Ficini, Nicole Lombroso-Bader\*, Joseph Pouliquen

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse - 8, rue Cuvier - Paris (5e)  
\*Laboratoire de Chimie Générale I (RMN) - Faculté des Sciences - 51-Reims

(Received in France 16 May 1968; received in UK for publication 1 July 1968)

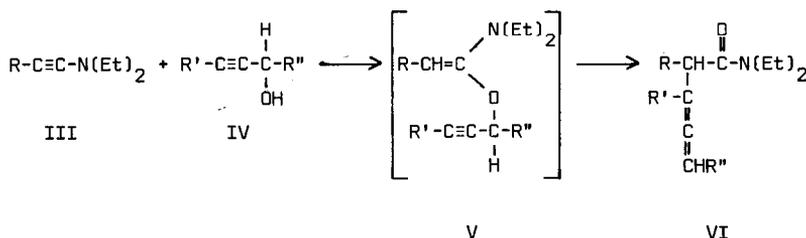
L'un de nous a montré (1) que l'amino-acétal de cétène I, formé au cours de l'addition des alcools allyliques sur les ynamines, peut évoluer par transposition de type Claisen, vers les amides  $\gamma$ - $\delta$  éthyléniques II :



La facilité de cette transposition comparée à celle des éthers de vinyle et d'allyle (2) permettait de penser qu'on pouvait utiliser avec profit le réarrangement des adduits de type I dans le cas général d'alcools présentant en  $\beta$ , différents types d'insaturation.

Notre choix s'est porté, tout d'abord, sur les alcools propargyliques, et nous montrons ici, que leur réaction avec les ynamines est une voie d'accès simple aux amides  $\beta$  alléniques.

En effet, comme dans le cas des alcools allyliques, l'adduit du type V n'est pas isolé mais se transpose, *in situ*, dans les conditions de la réaction, en amides  $\beta$ - $\gamma$  alléniques VI avec de bons rendements (on sait que les éthers de vinyle et de propargyle conduisent aux cétones ou aldéhydes alléniques par chauffage selon les cas à 100°-200° (3,4)).



Les alcools propargyliques primaires IV ( $R''=H$ ) sont suffisamment acides pour s'additionner sans catalyseur sur les ynamines III (5) à l'ébullition du benzène et la réaction est terminée en 5 heures ; la présence d'une quantité catalytique de  $BF_3$  accélère néanmoins la réaction, et les rendements sont analogues.

Le butyne-1, ol-2, alcool secondaire, ne d'additionne qu'à  $120^\circ$  sur les ynamines, et la réaction est terminée en 15 heures. L'introduction d'une quantité catalytique de  $BF_3$  permet d'opérer à  $80^\circ$ , et plus rapidement (4 heures). Contrairement à ce que nous avons observé dans le cas des alcools allyliques secondaires, la présence du catalyseur acide, n'oriente pas la réaction vers un mécanisme d'élimination  $\beta$ . La transposition attendue a lieu normalement, et le rendement en amide  $\beta$  allénique est comparable à celui qui est obtenu sans catalyse acide.

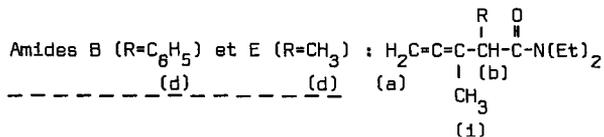
D'une façon générale, la transposition de l'adduit V suit rapidement l'introduction de l'alcool, car la bande allénique apparaît en I.R. ( $1960-1970\text{ cm}^{-1}$ ) dès les premiers temps de l'addition.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant I :

Amides VI $R''CH=C=C-CH-C-N(Et)_2$						
$\begin{matrix} O \\   \\ R'R \end{matrix}$						
	A	B	C	D	E	F
	$R=C_6H_5, R'=H$ $R''=H$	$R=C_6H_5, R'=CH_3$ $R''=H$	$R=C_6H_5, R'=H$ $R''=CH_3$	$R=CH_3, R'=H$ $R''=H$	$R=CH_3, R'=CH_3$ $R''=H$	$R=CH_3, R'=H$ $R''=CH_3$
E ou F	$E_{0,1} 82^\circ$	$E_{0,1} 108^\circ$ $F=63^\circ$	$E_{0,1} 100^\circ$	$E_{10} 102^\circ$	$E_5 110^\circ$	$E_5 84^\circ$
$n_D^{25}$	1,5365		1,5358	1,4780	1,4793	1,4786
Rdt	$BF_3$	85 %	65 %	60 %		
	sans $BF_3$	85 %	80 %	75 %	70 %	60 %

Les analyses élémentaires de ces amides  $\beta$  alléniques sont correctes, leur structure a été confirmée par RMN\*. Dans tous les composés étudiés, on a mis en évidence l'existence de deux groupements éthyle non équivalents, due à un empêchement de rotation autour de la liaison C-N de l'amide.

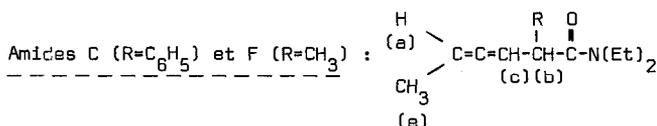
\* L'ensemble des spectres a été enregistré à 60 MHz (Varian A 60) ; certaines attributions ont été précisées ou confirmées à l'aide d'enregistrements à 100 MHz (Varian HA 100) et en utilisant la technique de la double irradiation. Les composés ont été étudiés à l'état pur et en solution dans  $CCl_4$  à trois concentrations. Les déplacements chimiques, donnés en ppm, sont relatifs aux extrapolations à dilution infinie. On a utilisé le TMS en référence interne et les spectres ont été calibrés par la technique des bandes latérales. Les constantes de couplage sont données en Herz.



Les valeurs relatives des déplacements chimiques et des constantes de couplage permettent d'utiliser une approximation du 1er ordre pour interpréter ces spectres. On a déterminé les paramètres suivants :

	$\delta_a$	$\delta_b$	$\delta_i$	$\delta_d$	$J_{ab}$	$J_{ai}$	$J_{bd}$
B	4,53	4,26	1,66	7,19	2,05	3,1	
E	4,58		1,62	1,17	1,9	3,15	6,8

Les protons alléniques (a) sont apparemment équivalents en dépit de l'existence d'un carbone asymétrique (6,7) :  $\text{CH}_3\text{(i)}$  et  $\text{H(b)}$  donnent des triplets ( $^5J_{ai}=3,15$  Hz et  $^5J_{ab}=2,05$  Hz). Ces valeurs de constantes de couplage sont en bon accord avec les valeurs de  $^5J$  données dans la littérature, dans le cas de composés alléniques (8 à 17). Par ailleurs, l'irradiation de  $\text{CH}_3\text{(i)}$  ne donne qu'un seul doublet pour les hydrogènes alléniques  $\text{H(a)}$ . Les positions et les intensités des raies du pic des protons alléniques (a) confirme les valeurs de  $J_{ab}$  et  $J_{ai}$ .

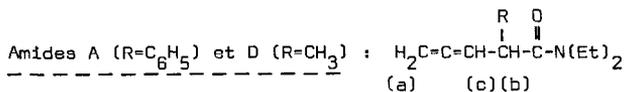


La multiplicité du pic du méthyle  $\text{CH}_3\text{(e)}$  montre l'existence d'un mélange de deux diastéréoisomères. Pour l'amide C,  $\text{CH}_3\text{(e)}$  présente en effet 5 raies à 60 MHz et 7 raies à 100 MHz, ce qui conduit aux deux valeurs de  $\delta_{\text{CH}_3\text{(e)}}$  1,606 et 1,567 ppm.

On a déterminé par ailleurs, pour ce composé, les paramètres suivants :

	$\delta_a$	$\delta_b$	$\delta_c$	$J_{ab}$	$J_{ae}$	$J_{ec}$	$J_{bc}$
C	5,05	4,27	5,54	1,4	6,9	3,1	7,9

La mauvaise résolution du pic du méthyle  $\text{CH}_3\text{(e)}$  et le fait que  $\text{H(b)}$  se trouve dans le massif des hydrogènes méthyléniques des groupes éthyle, ne permet pas l'analyse du spectre de F.

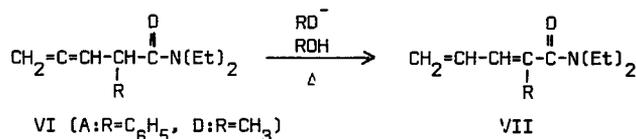


La multiplicité des pics des protons (a) et (c) (8 raies pour chacun des pics à 100 MHz) met en évidence la non équivalence des protons alléniques (a). On a pour l'amide A :

	$\delta_a$	$\delta_b$	$\delta_c$	$J_{ab}$	$J_{ac}$	$J_{bc}$
A	4,65	4,30	5,63	1,65	6,5 - 7	8,6

Une analyse complète d'un spectre AA'BC serait toutefois nécessaire pour déterminer avec précision  $J_{ac}$ .

Les amides  $\beta$  alléniques VI sont stables à la température ambiante ; elles se polymérisent néanmoins par chauffage au dessus de 200°. On peut les isomériser à chaud, par catalyse basique, en amides biéthyléniques conjuguées du type VII :



Cette isomérisation est beaucoup plus lente que celle des cétones (4) ou des acides (18)  $\beta$  alléniques, l'amide (D), par exemple, est totalement isomérisée en N,N diéthyl-méthyl-2, pentadiène 2-4 amide, ( $E_b_{D,1}$  71°,  $n_D^{27}=1,4848$ ), après 36 heures de chauffage à 80°, en présence de tBuOK dans l'alcool tertiobutylique, additionné d'hexaméthyl-phosphotriamide (rendement 45 %). La présence d'un groupe phényle augmente naturellement la vitesse de l'isomérisation, c'est ainsi que l'amide allénique (A) conduit en 2 heures à 60 % de N,N diéthyl, phényl-2, pentadiène 2-4 amide ( $E_b_{D,05}$  91°,  $n_D^{28}=1,5527$ ) par action du méthylate de sodium à l'ébullition du méthanol additionné de diméthyl sulfoxyde.

#### Bibliographie

- 1) J. Ficini, et C. Barbara - Tetrahedron Letters, **52**, 6425 (1966).
- 2) Voir Revues d'Ensemble : - D. Stanley Tarbell - Organic Reactions - Vol. II p. 2 (John Wiley and sons) (1962).  
- P. de Payo - Molecular Rearrangements - Vol. I p. 655 - Interscience Publisher (1963).
- 3) C. Hurd et M. Pollack - J. Am. Chem. Soc., **53**, 1068 (1931) ; E.R.H. Jones, J.D. Loder et M.C. Whitting - Proc. Chem. Soc., 180 (1960) ; D.K. Black et S.R. Lander - Proc. Chem. Soc. - 183 (1963), et J. Chem. Soc., 6784 (1965) ; S. Julia, M. Julia et P. Graffin - Bull. Soc. Chim., 3218 (1964) ; P. Cresson - C.R. Acad. Sci., **261**, 1707 (1965) ; R. Gardi, R. Vitali et P.P. Castelli - Tetrahedron Letters, **27**, 3203 (1966) ; J. Legras (Thèse de Doctorat, Marseille, 1966) ; P. Cresson et L. Lacour - C.R. Acad. Sciences, **262**, 1157 (1966) ; P. Cresson et M. Atlani - C.R. Acad. Sciences, **265**, 942 (1967) ; G.P. Kugatova-Shemyakina, V.I. Maimind et D.A. Kazlauskas - Izvestiya Akademik Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya No 10 p. 1799-1803 (1963).
- 4) G. Saucy et R. Marbet - Chimia, **14**, 362 (1960), - Helv. Chim. Acta, **50**, 1158 (1967).
- 5) a) J. Ficini et C. Barbara - Bull. Soc. Chim., 2767 (1965).  
b) H.G. Viehe - Revue d'Ensemble - Ang. Chem. Int. Ed., **6**, 767 (1967).
- 6) P.M. Nair et J.D. Roberts - J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4565 (1967).
- 7) M.L. Martin, R. Mantione et G.J. Martin - Tetrahedron Letters, **36**, 3185 (1965).
- 8) E.I. Sydner et J.D. Roberts - J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1582 (1962).
- 9) R.K. Kullnig et F.C. Nachod - J. Phys. Chem., **67**, 1361 (1963).
- 10) E. Vincent, L. Pujol et J. Metzger - Ann. Fac. Sci. Marseille, **35**, 3 (1964).
- 11) D. Koster et A. Danti - J. Phys. Chem., **69**, 486 (1965).
- 12) J.H. Van Boom, P.P. Montijn, L. Braundsmas et J.F. Arens - Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, **84**, 31 (1965).
- 13) E.L. Allred, D.N. Grant et W. Goodlett - J. Amer. Chem. Soc., **87**, 673 (1965).
- 14) M. Bertrand et M. Santelli - C.R. Acad. Sci., **262**, 1601 (1966).
- 15) M.P. Simonnin et G. Pourcelot - C.R. Acad. Sci., **262**, 1279 (1966).
- 16) N. Lumbroso-Bader, E. Michel et C. Troyanowsky - Bull. Soc. Chim., **190** (1967).
- 17) R. Mantione, M.L. Martin, G.J. Martin et H. Normant - Bull. Soc. Chim., 2912 (1967).
- 18) K.J. Crowley - J. Am. Chem. Soc., **85**, 1210 (1963).