

COUPLAGE DES HALOGENO-1 ALCYNES AVEC LES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.  
UTILISATION DES CHLORO-1 ALCYNES, ROLE DE L'AMINE, INFLUENCE DE LA DILUTION.

J.-L. PHILIPPE, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
11, rue Pierre et Marie Curie, Paris Ve

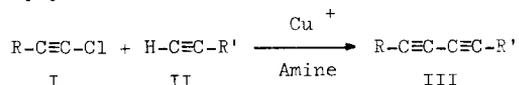
(Received in France 26 March 1970; received in UK for publication 6 April 1970)

La génèse des composés polyac tyl niques conjugués, par couplage des bromo-1 alcynes avec les acétyléniques vrais, a été bien étudiée et largement utilisée en synthèse ; l'emploi des isologues iodés a été seulement signalé, rien n'étant décrit avec les dérivés chlorés (1) (2) (3).

Aucune étude de mécanisme n'a encore été publiée. Dans l'intention d'aborder celle-ci sous l'angle cinétique, nous avons été amenés à réexaminer préalablement quelques uns des facteurs qui gouvernent ce type de transformation, notamment la possibilité d'utiliser les chloro-1 alcynes, le rôle de l'amine et l'influence de la dilution.

Utilisation des chloro-1 alcynes

Les chloro-1 alcynes I se prêtent au couplage avec les acétyléniques vrais II pour former les diac tyl niques conjugués III.



Les caractéristiques de la réaction (proportions et nature de l'amine, quantité de sels cuivreux...) sont, dans une large mesure, analogues à celles qui ont été décrites pour les isologues bromés de I. Il convient d'insister sur les différences fondamentales suivantes :

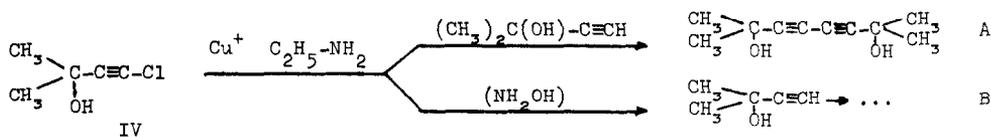
- les chloro-1 alcynes sont peu réactifs, les temps de réaction variant de quelques heures à quelques jours à température ambiante (10 mn à 1 h pour les dérivés bromés correspondants).
- le spectre de réactivité en fonction du radical R' est largement ouvert. Si les acétyléniques vrais hydrophiles (méthylbutynol) réagissent bien, les carbures (phénylacétylène) sont relativement inertes et nécessitent impérativement l'emploi de bons solvants de leurs dérivés cuivreux (D.M.S.O., H.M.P.T., morpholine...).
- les chloro-1 alcynes sont très peu oxydants et peuvent être, sans inconvénients, introduits en totalité au début de la réaction (les dérivés bromés, beaucoup plus oxydants, ne peuvent être ajoutés que lentement et dilués).

Tableau I

I	R	II	R' (a)	Amine (b)	Solvant	temps (h)	III Rdt % (d)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)-		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)-		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	méthanol-eau (c)	2 1/2	70
"		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )C(OH)-		"	"	24	60
"		 (OH)-		"	"	24	55
"		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		"	"	24	traces
"		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		"	H.M.P.T.	24	40
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)		nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NH <sub>2</sub>	méthanol-eau (c)	24	30
"		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		"	"	48	0
"		"		HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	éthanolamine	17	30

(a) : composés I et II en quantités molaires égales-(b) : 1,8 moles/mole ; sel cuivreux : 10 % de la stoechiométrie - (c) mélange eau méthanol 6:5 - (d) : rendements observés dans les conditions réactionnelles types utilisées, susceptibles d'améliorations.

A partir du chlorométhylbutynol IV, les vitesses de couplage avec le méthylbutynol (réaction A) et de réduction du chloré IV par les sels cuivreux (réaction B) ont été déterminées en examinant la vitesse de minéralisation du chlore ainsi que celle de l'oxydation des sels cuivreux par titrage à l'hydroxylamine (4).



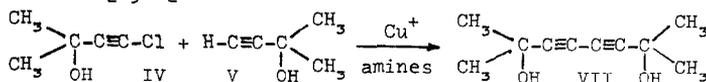
Le rapport des vitesses de réaction A/B est d'environ 80/1.

Il apparaît ainsi que les chloro-1 alcynes sont des réactifs peu intéressants en synthèse, mais qu'ils se prêtent bien aux études cinétiques.

#### Rôle de l'amine

Il a été attribué à l'amine un double rôle, celui de neutralisant vis-à-vis de l'hydracide formé et celui de ligand de l'atome de cuivre (1).

Ces rôles peuvent être séparés dans une large mesure en utilisant conjointement une amine tertiaire encombrée [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N] basique mais peu apte à jouer le rôle de ligand et une amine primaire (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), par exemple, pouvant remplir cette dernière fonction.



Amines nature - proportions (en moles/mole IV)		Solvant	Durée (h)	VII Rdt %
$(C_2H_5)_3N$ : 2,8	-	méthanol	2 h	0
$(C_2H_5)_3N$ : 2,8	$C_2H_5NH_2$ : 0,7	méthanol-eau	"	7,5 %
$(C_2H_5)_3N$ : 2,8	$C_2H_5NH_2$ : 2,8	"	"	23 %

- IV et V en solution 0,8 M -  $Cu^+$  : 2,5 % de la quantité stoechiométrique.

Cette remarque ouvre la possibilité d'examiner d'autres ligands de l'atome de cuivre que les amines dans ce type de réaction.

#### Influence de la dilution

Il a été montré que la dilution diminue très rapidement la vitesse du couplage (1)(3).

L'étude de la dilution a été reprise avec le couple bromométhylbutynol VI et méthylbutynol V.

Tableau II

Concentration V et VI	Amines nature - concentration		Temps	VII Rdt % *
0,1 M	$C_2H_5-NH_2$	0,2 M	15 mn	90
0,02 M	"	0,04 M	15 mn	<5
"	"	"	15 h	95
0,0065 M	"	0,5 M	2h15	75
"	"	0,12 M	2h15	35
"	"	"	3h15	50
"	"	0,012 M	18 h	0
"	"	0,07 M	2h15	0
"	$C_2H_5-NH_2$ } $(C_2H_5)_3N$ }	0,07 M 1 M	2h15	6

\* Rendements estimés en produits isolés.

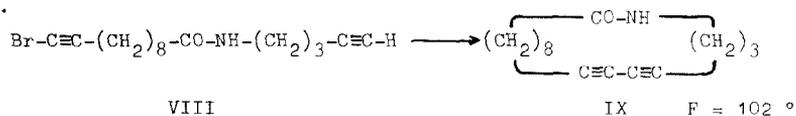
$Cu^+$  : 5 % de la quantité stoechiométrique - Solvant : eau - Température : 25 °.

Ces résultats montrent le rôle essentiel de l'amine comme ligand et suggèrent que la diminution de vitesse observée avec la dilution a pour origine principale la dissociation de complexes cuivreux aminés.

Couplage en haute dilution - Cycles polyacétyléniques

Ces résultats conduisent à penser, contrairement aux idées antérieures (3), que la réaction de couplage peut être conduite dans des conditions de haute dilution. Ces conditions sont à rapprocher de celles de la méthode d'Eglinton qui jusqu'à présent était la seule méthode de couplage applicable en haute dilution pour la formation de composés cycliques (3)(5). Le couplage d'Eglinton s'effectue en effet au sein de la pyridine ou dans des solutions concentrées en cette amine bien complexante.

Les conditions de haute dilution ont été appliquées au (butyn-3 yl) bromo-11 undecyn-10 amide VIII.



Le composé cyclique IX, antérieurement décrit (6) se forme, avec un rendement de 40 %, en produit isolé, dans les conditions suivantes : solution aqueuse 1 litre,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$  : 1 mole,  $\text{Cu}^+$  : 10 % de la quantité stoechiométrique, température : 20 °, amide VIII :  $10^{-3}$  mole introduit en 1 heure en solution alcoolique, durée totale : 4 h.

REFERENCES

- 1 - W. CHODKIEWICZ, Annales de Chimie, 2, 819, (1957)
- 2 - T.E. RUTLEDGE, Acetylenic Compounds (I), Reinhold, New York, 1968
- 3 - H.G. VIEHE, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York, 1969
- 4 - Résultats cinétiques non publiés
- 5 - G. EGLINTON, W. Mc CRAE, Advances in Organic Chemistry, 4, 225, (1963)
- 6 - R. Le GOUZ de SAINT SEINE, Thèse 3ème Cycle, Paris, 1961