

ADDITION CONJUGUEE D'ORGANOMAGNESIENS α -INSATURES
AUX AMIDES α -ETHYLENIQUES N,N-DISUBSTITUES

G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC

Laboratoire de Chimie des Organométalliques. Groupe de Recherches de Chimie Organique. Université de Poitiers, 86-POITIERS, France.

(Received in France 21 July 1971; received in UK for publication 26 July 1971)

On sait que les organomagnésiens allyliques ne donnent pas d'addition 1-4 lors de leur action sur les esters α -éthyléniques (1, 2, 4), les cétones α -éthyléniques (3, 4, 5), les aldéhydes α -éthyléniques (5), et ce, même en présence de sels cuivreux (1, 2, 3).

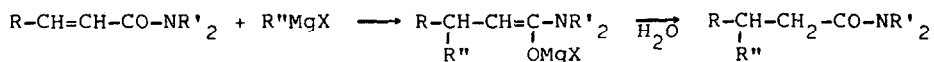
De même les organoaluminiques et organozinciques dérivant des bromures de propargyle ou d'allyle donnent uniquement les alcools résultant d'une addition 1-2 lors de leur action sur un aldéhyde $R-C\equiv C-CHO$ (6).

Par contre, le complexe $(CH_2=CH-CH_2)_2CuLi$ donne le produit d'addition 1-4 lors de son action sur la cyclohexène-2 one et le produit d'addition 1-2 lors de son action sur la triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one (16).

Il a été récemment montré que les organométalliques α -insaturés s'additionnaient en 1-4 aux composés carbonylés α -éthyléniques convenablement substitués, tels les alcoylidène-malonates diéthyliques (7) (8) (9) et les alcoylidène-cyanacétates d'éthyle (10).

Dans l'espoir de trouver un nouveau type de composé carbonylé α -insaturé donnant lieu avec les organométalliques α -insaturés à une addition 1-4, nous avons étudié les amides α -éthyléniques N,N-disubstitués.

L'action des organométalliques sur les amides α -éthyléniques N,N-disubstitués n'a été que rarement étudiée. Les organomagnésiens saturés (11), phényliques (11) (12) et vinyliques (13) conduisent à l'amide saturé qui correspond à une addition 1-4 :

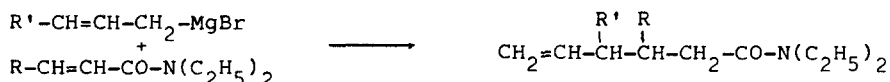


Avec l'iodure de méthyl-magnésium, on obtient à côté d'une petite quantité de cétone correspondant à une addition 1-2, des produits lourds qui proviennent de l'addition de l'énolate formé par addition 1-4, sur une deuxième molécule d'amide α -éthylénique (11).

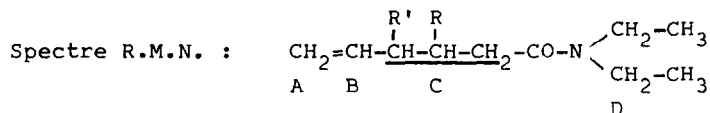
Avec le phényl-lithium et l'amide $C_6H_5-CH=CH-CO-NR'_2$, on obtient un amide saturé (addition 1-4) quand $R' = -\text{cyclohexyle}$ et une cétone α -éthylénique (addition 1-2) quand $R' = -CH_3$ (12).

Dans l'éther, nous avons observé que l'organomagnésien dérivant d'un halogénure $R'-CH=CH-CH_2Br$ conduit avec de bons rendements, en présence d'un amide α -éthylénique N,N-disubstitué, à l'amide qui correspond à une addition 1-4.

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la cétone diéthylénique qui proviendrait d'une addition 1-2. La réaction se fait avec transposition allylique totale au niveau de l'organomagnésien : aucun produit ayant la structure $R'-CH=CH-CH_2-CH(R)-CH_2-CO-N(C_2H_5)_2$ n'a pu être décelé.



R	R'	Eb°C/mm Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	Rdt %
CH ₃	H	122/15	1,4585	0,892	50
CH ₃	CH ₃	136/18	1,4596	0,8895	85
CH ₃	C ₂ H ₅	139/15	1,4605	0,889	80
C ₂ H ₅	H	132,5/15	1,4621	0,890	50
C ₂ H ₅	CH ₃	140,5/15	1,4628	0,889	85
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	148/15	1,4625	0,889	80

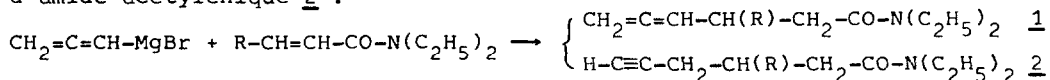


A : δ (ppm) = 4,7-5,1, m, (2 H) B : δ = 5,4-6, m, (1 H)

C : δ = 1,9-2,2, m, (4 H ; 5 H quand $R' = H$) D : δ = 3,25-3,35, q, (4 H)

On note que pour $R' = H$, il se forme une quantité importante de produits indistillables.

Le magnésien du bromure de propargyle préparé dans l'éther selon (14) s'additionne également en 1-4 aux amides α -éthyléniques N,N-disubstitués. La réaction se fait essentiellement sans transposition au niveau de l'organométallique : on obtient surtout l'amide allénique 1 à côté d'un peu d'amide acétylénique 2 :



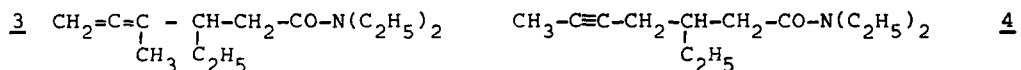
Ces deux isomères sont difficilement séparables :

R	Rdt %	<u>1</u>	<u>2</u>
CH ₃	50	83 %	17 %
C ₂ H ₅	60	87 %	13 %

Dans chaque cas la proportion des deux isomères a été évaluée par chromatographie en phase gazeuse puis confirmée par étude du spectre R.M.N. du mélange (pour 1 : $\delta = 4,5-4,75$ pour =CH₂ et $\delta = 4,9-5,3$ pour =CH). Le spectre infra-rouge du mélange présente une bande d'absorption intense à 1950 cm⁻¹ (allénique) alors que les bandes à 2110 et 3310 cm⁻¹ (acétylénique monosubstitué) sont très faibles.

Rappelons, à titre de comparaison, que le produit d'addition 1-4 obtenu dans l'action d'un dérivé métallique du bromure de propargyle sur un alcoylidène-malonate diéthylique est uniquement acétylénique (8) ; à partir d'un alcoylidène-cyanacétate d'éthyle on obtient à peu près autant de produit allénique que de produit acétylénique (10).

Le magnésien du bromo-1 butyne-2 préparé dans l'éther réagit avec l'amide C₂H₅-CH=CH-CO-N(C₂H₅)₂ pour donner avec un rendement de 50 % le produit d'addition 1-4 allénique 3 ; celui-ci renferme 5 % d'un composé ayant, en chromatographie en phase gazeuse, un temps de rétention plus élevé sur colonne SE 30. Il s'agit vraisemblablement de l'isomère acétylénique 4 :



Le composé allénique 3 a été obtenu pur lors d'un fractionnement ultérieur :

$$\underline{3} \quad \text{Eb}^\circ\text{C/mm Hg} : 141/15 \quad n_D^{20} = 1,480 \quad d_4^{20} = 0,916$$

Nous étudions actuellement l'influence des conditions opératoires sur le pourcentage d'amide allénique obtenu à partir d'organométalliques dérivant d'halogénures α -acétyléniques.

Notons enfin que l'emploi d'organozinciques α -insaturés préparés au sein du T.H.F. selon GAUDEMAR (15) conduit aux amides correspondant à une addition 1-4 avec de très faibles rendements : on récupère la plus grande partie de l'amide α -éthylénique introduit (17).

A la lumière de ces résultats ainsi que de ceux obtenus en utilisant les alcoylidène-malonates diéthyliques (7) (8) (9) et les alcoylidène-cyana-

cétates d'éthyle (10), il se confirme que les organométalliques α -insaturés sont capables de s'additionner en 1-4 sur certains systèmes carbonylés α -éthyléniques, alors que les résultats obtenus jusqu'ici dans le cas de systèmes conjugués simples semblaient indiquer qu'ils étaient uniquement susceptibles de donner des réactions d'addition 1-2.

Bibliographie

- (1) J. MUNCH-PETERSEN, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 471, (1966)
- (2) J. MUNCH-PETERSEN, P. MØLLER JØRGENSEN et S. REFN,
Acta Chem. Scand., 1955, 13, (1959)
- (3) L. MANDELL et J.M. BRODMANN, J. org. Chem., 591, 31, (1966)
- (4) W.G. YOUNG et J.D. ROBERTS, J. amer. chem. Soc., 649, 68, (1946)
- (5) A. VIOLA, E.J. IORIO, K.K. CHEN, G.M. GLOVER, U. NAYAK et
P.J. KOCIENSKI, J. amer. chem. Soc., 3462, 89, (1967)
- (6) M. GAUDEMAR et S. TRAVERS, C.R. Acad. Sci. Paris, 139, C, 262, (1966)
- (7) G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 1617 (1970)
G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC, Société Chimique de France, Orsay,
sept. 1970, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 82, 11 b, (1970)
- (8) J.L. MOREAU, Y. FRANGIN et M. GAUDEMAR,
Bull. Soc. Chim. Fr., p. 4511, (1970)
- (9) G.A. HOLMBERG et R. SJOHOLM, Acta Chem. Scand., 3490, 24, (1970)
- (10) G. DAVIAUD, M. MASSY-BARBOT et Ph. MIGINIAC,
C.R. Acad. Sci. Paris, 969, C, 272, (1971)
- (11) M.S. KHARASCH et O. REINMUTH, "Grignard reactions of non-metallic
substances", Prentice Hall, New-York, p. 875 (1954)
S.T. IOFFE et A.N. NESMEYANOV, "The organic compounds of Mg, Ca, Sr
and Ba", North Holland, Amsterdam, p. 399 (1967)
- (12) G. GILBERT et B.F. AYCOCK, J. org. Chem., 1013, 22, (1957)
- (13) Th. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 2423, (1961)
- (14) M. GAUDEMAR, Ann. Chim., 161, [13], 1, (1956)
- (15) M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 974, (1962)
- (16) H.O. HOUSE et W.F. FISCHER, J. org. Chem., 3615, 34, (1969)
- (17) Les analyses élémentaires et spectres I.R. des composés décrits sont
en accord avec leur structure.