

SELS D'α-DI-IMMONIUM.

ACTION DES REACTIFS NUCLEOPHILES . ACCES AUX YNEDIAMINES .

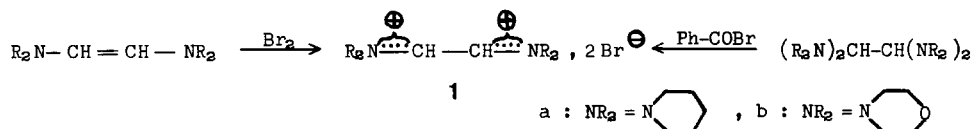
Lucette Duhamel, Pierre Duhamel et Gérard Plé

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Rouen

76-Mont-Saint-Aignan, France

(Received in France 1 December 1971; received in UK for publication 6 December 1971)

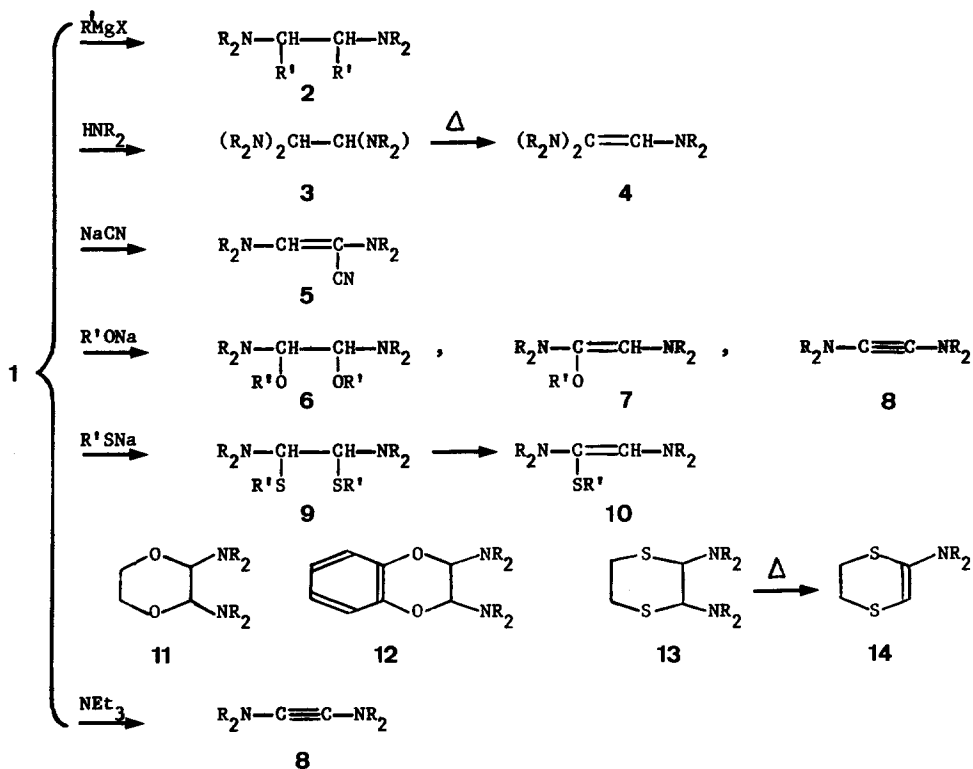
L'oxydation du dipipéridino-1,2 éthylène et du dimorpholino-1,2 éthylène, par le brome, conduit aux dibromures de di-immonium **1a** et **1b** (1) (2) (3). Nous avons également préparé **1b** par action du bromure de benzoyle sur le tétramorpholino-1,1,2,2 éthane (4) ; cette synthèse a été indépendamment mise au point par H. Böhme, G. Auterhoff et W. Höver (5), qui utilisent le bromure d'acétyle (6) :



Ces sels sont cristallisés et stables. Nous avons étudié leur réactivité vis-à-vis de différents nucléophiles. Plusieurs réactions peuvent être envisagées, correspondant globalement à une di-substitution, une monosubstitution avec élimination, et une di-élimination. Nous avons effectivement observé ces trois types de réactions, soit séparément, soit simultanément.

Nous avons déjà signalé les réactions de di-substitution observées avec les magnésiens et les amines secondaires, qui conduisent respectivement à des diamines **2a** et **2b** et aux tétraminoéthanes **3a** et **3b**, ainsi que l'obtention des diaminoacrylonitriles **5a** et **5b**, par action du cyanure de sodium (1) (2).

Nous avons plus particulièrement étudié l'action de différents alcoolates et thiolates. Les réactions ont été réalisées avec les sels de sodium, le plus souvent en solution dans les alcools ou thiols correspondants. Avec les alcoolates les moins volumineux ($R'ONa < C_4H_9ONa$ tableau I), on isole uniquement le produit de di-substitution **6**, mais, lorsque l'encombrement de l'alcoolate augmente, son pourcentage diminue au profit des dérivés insaturés **7** et **8** (7). La formation d'ynediamine **8** devient prépondérante avec les tertiobutylate et tertioamylate très encombrés.



Avec le méthane et l'éthanethiolate de sodium, on caractérise exclusivement les composés d'addition **9**. Les dérivés di(méthylthio) (**9**, $\text{SR}' = \text{SCH}_3$) sont stables à la distillation, tandis que les di(éthylthio) (**9**, $\text{SR}' = \text{SC}_2\text{H}_5$) se transforment en **10** avec perte d'hydro-sulfure d'éthyle.

Des composés cycliques peuvent être obtenus avec les dialcoolates et les dithio-lates : les diaminodioxannes **11a** et **11b** avec le sel de sodium du glycol, les diaminobenzo-dioxènes **12a** et **12b**, avec le dérivé sodé du pyrocatechol, et les diaminodithianes **13a** et **13b** avec l'éthanedithiolate de sodium. **11a** et **11b** résistent à la distillation, tandis que **13a** et **13b** sont transformés en aminodithiènes - **14a** et **14b** avec élimination d'amine. **11b** a été obtenu récemment par Kliegman (8), par une voie indépendante, en addition-nant du glyoxal au mélange de morpholine et d'éthylèneglycol. Selon ce procédé qui donne des rendements moins élevés, nous avons également préparé pour comparaison **11b**, **12b** et **13b**. Ils sont identiques aux échantillons obtenus à partir des sels de di-immonium.

T A B L E A U I

Action des alcoolates R'ONa sur 1a

R'	Me	Et	nPr	iPr	nBu	sBu	tBu	tAm
% 6	100	100	100	100	79*	81*	15*	0*
% 7					13*	12*	25*	30*
% 8					8*	7*	60*	70*
Rdt % global	89	74	84	78	75	88	83	48

* Les pourcentages sont déterminés par chromatographie gazeuse et confirmés par RMN.

T A B L E A U II

N°	R'	Eb °C/ mmHg (F°C)	**** Rdt %	** Isomérisation	N°	Eb °C/ mmHg (F°C)	**** Rdt %	** Isomérisation
6a	Me	108/0,5 (72)	89	42/58	8a	85/0,2	32	
6a	Et	115/0,4 (46)	74	38/62	8b	108/1 (72)	44	
6a	nPr	120/0,4	84	42/58	11a	128/0,5 (32)	87	
6a	iPr	130/0,3 (67)	78		11b*	135/0,5 (124)	89	
6a	Me ₂ N-(CH ₂) ₂	165/0,6	83		12a	(102)	81	
6a	MeO-(CH ₂) ₂	132/0,6	67	40/60	12b	(168)	86	
6b	Me	145/0,5 (154)	89	37/63	13b	(122)	72	45/55
6b	Me ₂ N-(CH ₂) ₂ *	(148)	79		14a***	145/0,7	64	
7a	tAm***	155/0,7	14		14b***	145/0,5	87	
9a	Me	85/0,03	67	46/54				
10a	Et***	134/1	83	22/78				

* déjà décrit (8)

** % d'isomères méso-thréo ou cis-trans déterminé par RMN et CPV

*** IR, ν C=C cm⁻¹: 7a = 1670 ; 10a, 14a et 14b = 1620

**** Kofler

***** rendements en produits isolés

Enfin, deux ynediamines, le dipipéridinoacétylène **8a**, déjà signalé dans l'action des alcoolates, et le dimorpholinoacétylène **8b**, ont été obtenues dans de meilleures conditions par action de la triéthylamine sur **1a** et **1b**. Elles ont été caractérisées principalement par leurs spectres de RMN, qui ne présentent que les massifs des cycles aminés, et leur hydrolyse en aminoamides. Quelques ynediamines ont été préparées récemment par H.G. Viehe, par une méthode différente (9). Les ynediamines **8a** et **8b** sont nouvelles.

Les principales caractéristiques des produits décrits sont rassemblées dans le tableau II.

D'autres études sont en cours.

BIBLIOGRAPHIE :

- 1) G. Plé, Thèse 3ème cycle, ROUEN 1969
- 2) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Plé, C.R. Acad. Sci., 1970, 271C, 751
- 3) P. Duhamel, L. Duhamel et G. Plé, Bull. Soc. Chim., 1971, sous presse
- 4) P. Ferruti, J. Chem. Soc., C, 1968, 2.721
- 5) H. Böhme, G. Auterhoff et W. Höver, Chem. Ber., 1971, 104, 3.350
- 6) Nous avons préparé un dichlorure de di-immonium par action du chlorure de benzoyle ou d'acétyle sur le tétramorpholino-1,1,2,2 éthane. Pour les synthèses, nous avons préféré utiliser le dibromure, plus stable.
- 7) Nous n'avons pas vérifié si **7** provient de la réaction directe de l'alcoolate sur **1** ou, soit d'une décomposition de **6** avec libération d'alcool, soit d'une addition d'alcool sur **8**.
- 8) J.M. Kliegman et R.K. Barnes, J. of Heterocyclic Chemistry, 1970, 7, 1.153
- 9) S.Y. Delavarenne et H.G. Viehe, Chem. Ber., 1970, 103, 1.198 et 1.209, et H.G. ~~VIEHE~~ et M. Reinstein, Angew. Chem. Internat. Ed, 1964, 3, 506