

ACTION DES CHLORURES D'ACIDES CARBOXYLIQUES

SUR LES DIAMINO-1,2 ETHYLENES

Lucette Duhamel, Pierre Duhamel et G. Plé

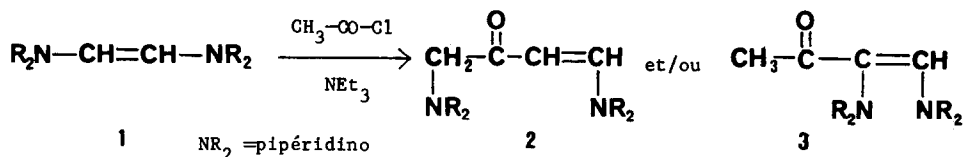
Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen

76130 - Mont-Saint-Aignan

(Received in France 17 October 1973; received in UK for publication 23 November 1973)

L'action du phosgène sur les diamino-1,2 éthylènes a été étudiée par A. Halleux et H.G. Viehe (1). Après l'action des cétènes sur les diamino-1,2 éthylènes **1** (2), nous comparons celle de différents chlorures d'acides carboxyliques, en présence ou non de triéthylamine.

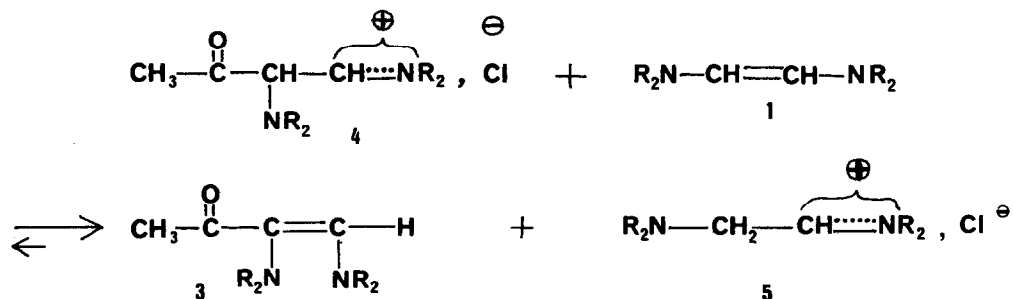
Le chlorure d'acétyle conduit, soit à l'énaminocétone **2**, soit à l'ènediamine acylée **3**, soit au mélange de **2** et **3**, selon que l'addition de cet agent a lieu après (conditions A), avant (conditions B), ou sans (conditions C) addition de triéthylamine (tableau I) :



D'après ces résultats (tableau I), il semble que, dans les conditions A, la triéthylamine réagisse plus vite que l'ènediamine **1**, sur le chlorure d'acétyle, pour former du cétène. Le résultat obtenu, formation unique de la β -énaminocétone **2**, est identique à celui obtenu par action du cétène sur **1** (2).

La formation de l'ènediamine acylée **3** doit résulter, au contraire, d'une acylation directe ($\mathbf{1} + \text{CH}_3-\text{CO}-\text{Cl} \rightarrow \mathbf{4} \xrightarrow{-\text{HCl}} \mathbf{3}$ (3)), comme permet de l'envisager l'expérience C. Dans ces conditions, après addition du chlorure d'acétyle à la solution étherée d'ènediamine, et un contact d'une demi-heure, on sépare la phase liquide de la phase solide apparue. On constate que la phase liquide renferme uniquement l'ènediamine acylée **3**. Quant au précipité représenté par la formule **5** (4), traité par la triéthylamine, il conduit exclusivement à l'ènediamine **1**.

Contrairement à la triéthylamine, l'ènediamine **1** est donc insuffisamment basique pour transformer le chlorure d'acide en cétène, mais suffisamment basique pour arracher un proton au cation iminium d'acylation directe **4**, dès sa formation :



Les résultats obtenus dans les conditions B s'expliquent par la formation initiale de l'ènediamine acylée **3**, accompagnée d'un équivalent de chlorure **5**, inerte vis-à-vis du chlorure d'acétyle. L'addition de triéthylamine à ce mélange libère l'ènediamine **1** à partir de **5**, et transforme le chlorure d'acétyle, qui n'a pas réagi, en cétène, d'où le mélange obtenu **2 + 3**.

TABLEAU I

ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE SUR LE DIPIPERIDINO-1,2 ÉTHYLENE **1**

Conditions *	%	%	Rendement global ** %
A	0	100	78
B	45	55	70
C	100	0	62

* A : Action du chlorure d'acide sur le mélange ènediamine-triéthylamine : à 0,02 M de **1** et 0,02 M de NEt_3 dans 80 ml d'éther anhydre, on ajoute 0,02 M de chlorure d'acide dans 20 ml d'éther anhydre, à 0°C et sous azote.

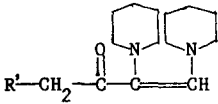
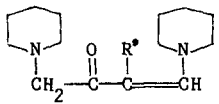
B : mêmes quantités, mais addition, en premier, du chlorure d'acide.

C : Action du chlorure d'acide sur l'ènediamine, sans addition de triéthylamine : à 0,02 M de **1** dans 80 ml d'éther anhydre, on ajoute 0,01 M de chlorure d'acide dans 20 ml d'éther anhydre, sous azote.

** Tous les rendements sont calculés par rapport au dipipéridino-1,2 éthylène **1**, sauf dans les conditions C, où il est exprimé par rapport au chlorure d'acétyle.

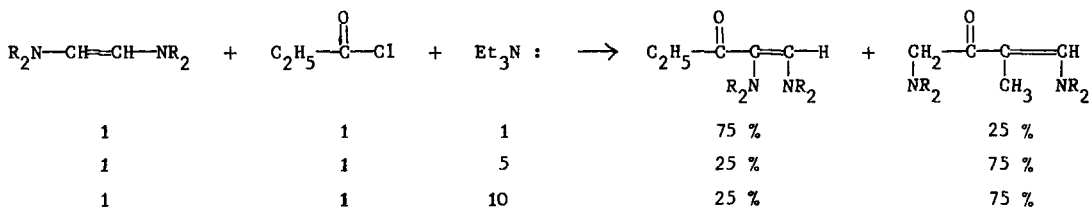
Les chlorures d'acides monosubstitués $R^1-CH_2-CO-Cl$ ($R^1 = CH_3, C_2H_5$) utilisés selon les conditions A ou B conduisent à un mélange des deux formes (tableau II).

TABLEAU II ACTION DES CHLORURES D'ACIDES MONOSUBSTITUÉS, $R^1-CH_2-CO-Cl$, SUR LE DIPIPERIDINO-1,2 ETHYLENE 1

R^1	Conditions*			Rdt global %
CH_3	A	75 %	25 %	72
CH_3	B	70 %	30 %	68
C_2H_5	A	80 %	20 %	68
C_2H_5	B	75 %	25 %	72

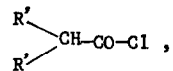
* voir tableau I.

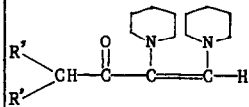
En prenant comme exemple le chlorure de propionyle, nous avons constaté que son utilisation, en l'absence de triéthylamine (conditions C), conduisait au même résultat que dans le cas du chlorure d'acétyle (formation unique du produit d'acylation directe, $C_2H_5-CO-C(NR_2)=CH-NR_2$). Nous avons remarqué, en outre, en opérant selon les conditions A, que les proportions des produits de la réaction peuvent être inversées en augmentant la quantité de triéthylamine; cette dernière observation semble indiquer que le mécanisme céténique est favorisé, en présence de quantités plus importantes de cette base.



Les chlorures d'acides bisubstitués, enfin, quelques soient les conditions A ou B, conduisent aux mêmes résultats que les cétènes correspondants (2). Il y a formation univoque d'ènediamines acylées (tableau III).

TABLEAU III

ACTION DES CHLORURES D'ACIDES DISUBSTITUES,
SUR LE DIPIPERIDINO-1,2 ETHYLENE I

R'	Conditions *		Rdt %
CH ₃	A	Produit unique	75
CH ₃	B	"	76
C ₆ H ₅	A	"	78
C ₆ H ₅	B	"	82

* voir tableau I.

Les caractéristiques physiques et spectrales des produits isolés mentionnés dans cet article sont décrites dans ce numéro (publications précédente et suivante).

N O T E S

- (1) A. HALLEUX et H.G. VIEHE, J. Chem. Soc. 1970, 881.
- (2) G. PLE, Thèse ès Sciences Physiques, Rouen 1972;
L. DUHAMEL, P. DUHAMEL et G. PLE, Tetrahedron Letters 1973 (communication précédente).
- (3) Une acylation directe analogue a été signalée dans le cas des énamines :
T. INUKAÏ et R. YOSHIZAWA, J. Org. Chem. 1967, 32, 404;
S. HÜNIG et H. HOCH, Chem. Ber. 1972, 105, 2197 et 2216.
- (4) La structure **5** représentée est justifiée par la réaction suivante :

