

6a R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> ,     δH = 6,38(d) et 6,47(d) ,     J = 2,4 Hz

6b R = Ph ,     δH = 6,67(s)

Signalons que l'on isole aussi, à côté du tosylate de morpholine attendu, 35 à 50 % de tosylmorpholide.

On voit que les composés 2 et 3 ont en commun le fait qu'ils fixent deux molécules de morpholine dont l'une en position 3. Il faut toutefois noter que le site de fixation de la seconde molécule d'amine est différent, respectivement en 1 et en 5, et que la réactivité du premier dérivé est nettement supérieure à celle du second. Par contre, les tosylates 1 et 2 réagissent dans les mêmes conditions. De plus, ils acquièrent chacun un reste aminé en 1.

On constate donc que si le comportement des produits étudiés varie avec le nombre de triples liaisons, il dépend surtout du degré de substitution de la fonction acétylénique située en α du groupe sulfonate d'énol. D'un autre côté, le reste tosyloxy, lié à un carbone sp<sub>2</sub>, lui-même substitué par un radical alkynyle fortement attracteur (4), est ici un mauvais groupe partant (5), surtout dans un milieu peu polaire. Il semble donc raisonnable d'admettre que les transformations ne passent pas par un mécanisme S<sub>N</sub>1' ou S<sub>N</sub>i' qui impliquent une ionisation préalable de la liaison C-X.

Nous avons pu également exclure l'éventualité d'une élimination-addition dans le cas des composés 1. En effet, les tosylates 1a cis et trans fournissent chacun, avec un excès de morpholine N-deutériée, une énamine 6a dont le taux de deutérioration est plus élevé en 1 qu'en 6, (voir tableau). De plus, la quantité de deutérium incorporée sur le carbone vinylique 2 varie avec la configuration du tosylate de départ. Ces résultats, compte tenu du fait que l'énamine ne subit pas d'échange isotopique dans les conditions de sa préparation et, qu'en présence d'eau lourde dans la pyridine, l'hydrogène en 1 du composé 1a cis s'échange plus rapidement que celui en 6, semblent difficilement compatibles avec la formation intermédiaire de triacétylène résultant d'un départ d'acide sulfonique. En effet, le composé obtenu devrait être également deutérié en

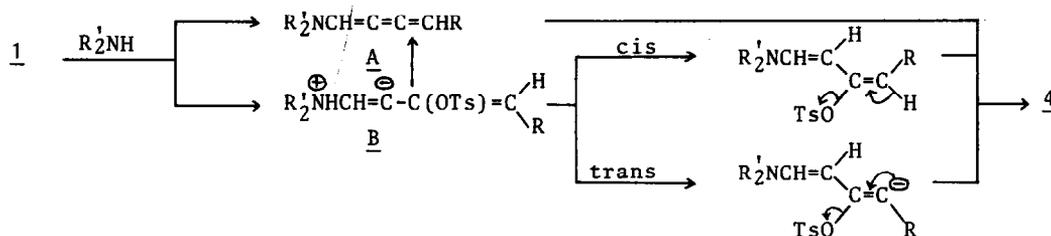
1 et en 6. En outre, le taux de deutériation en 2 devrait être le même avec 1a et 1b.

Réactif	Produit	% deutérium (calculé par RMN) en		
		1	2	6
<u>1a</u> cis	<u>4a</u>	80	75	60
<u>1a</u> trans	<u>4a</u>	75	40	55
<u>2</u> cis	<u>5</u>	90	75	-
<u>2</u> trans	<u>5</u>	90	80	-

Ces différents résultats nous ont conduits à envisager, pour les dérivés 1, les deux mécanismes réactionnels suivants :

1) substitution  $S_N2'$  en une ou deux étapes (5,6) avec formation stéréosélective des aminocumulènes A cis et trans, suivie d'une prototropie qui serait intramoléculaire (7) pour l'isomère issu du tosylate trans.

2) formation stéréosélective des zwitterions B cis et trans en 3,4 qui évolueraient différemment suivant leur configuration. L'isomère cis se protonerait puis subirait une cis élimination. Pour le trans, il y aurait transfert sur le carbone 2 de l'hydrogène vinylique en 4, puis départ d'un anion tosylate. Ces hypothèses sont résumées dans le schéma ci-dessous.



Notons que l'obtention d'un isomère 4 unique ne peut guère nous renseigner sur la stéréochimie des différentes étapes car rien ne permet d'exclure la formation de l'énamine cis et son isomérisation ultérieure.

En ce qui concerne les tosylates 2 cis et trans, leur traitement par

la morpholine N-deutériée montre que le taux d'incorporation de deutérium en position 2 est le même pour les deux isomères (voir tableau). Nous avons pu constater que cette deutérioration ne provient pas d'un échange isotopique sur le produit final.

Ces résultats ne permettent pas de choisir entre les différents mécanismes possibles. On est toutefois tenté de supposer que la réaction débute ici par un processus identique à celui proposé pour les composés 1. On peut en effet admettre qu'une attaque sur un site autre que le carbone acétylénique terminal nécessiterait, comme dans le cas des dérivés 3, des conditions plus dures.

Signalons enfin que l'étude du mécanisme de la transformation des tosylates 3 est également en cours. Mais on peut d'ores et déjà noter que la présence de sel de morpholinium et de tosylmorpholide parmi les produits finaux conduit à envisager l'existence d'au moins deux réactions parallèles dont l'une se situerait au niveau de l'atome de soufre du reste sulfonate (8). Il n'est cependant pas certain que les deux processus participent à la formation de la phénylènediamine 6.

#### Notes et références

- (1) Ces composés ont fourni des résultats analytiques corrects à 0,2 % près.
- (2) Liquide peu stable. Le rendement a été calculé par RMN.
- (3)  $\delta$  en ppm par rapport au TMS interne dans  $\text{CDCl}_3$ .
- (4) J.DALE, Chemistry of Acetylenes, H.G.VIEHE Ed., M.DEKKER, New-York, 70 (1970)  
M.CHARTON, J. Org. Chem., 29, 1222, (1964)
- (5) F.G. BORDWELL, Acc. Chem. Res., 3, 281, (1970)
- (6) P.B.D. de la MARE et C.A. VERNON, J. Chem. Soc. B, 1699, (1971)
- (7) D.S. CRAM, Surv. Progr. Chem., 4, 46, (1968)
- (8) N. FRYDMAN, R. BIXON, M. SPRECHER et Y. MAZUR, Chem. Comm., 1044, (1969)