

MECANISME DE L'HOMOLOGATION DIRECTE D'ACETYLENIQUES EN ALLENES

Houda Fillion,¹ Daniel André et Jean-Louis Luche

Laboratoire de Chimie Organique - CERMO

Université Scientifique et Médicale - 38041 Grenoble, France

Summary : Homologation of a terminal acetylene to an allene is easily accomplished in a "one-flask" process, via a Mannich base which is transformed to the desired allene by a 1-5 hydrogen shift.

Nous avons fait état récemment^{2,3} d'une nouvelle réaction permettant d'obtenir en une seule étape un allène à partir d'un acétylénique terminal 1 par traitement de celui-ci avec le formaldéhyde et la di-isopropylamine 2a en présence de CuBr. Les rendements étant en général satisfaisants et le processus global beaucoup plus rapide que les méthodes de Galantay⁴ ou Landor,⁵ cette réaction présente un intérêt certain en synthèse. Aussi avons-nous cherché à élucider son mécanisme.

Au cours de la 1ère étape, une base de Mannich 3 se forme quantitativement et rapidement (<15 min). Celle-ci peut être isolée et remise dans les conditions opératoires (0,33 équiv. CuBr, reflux du dioxanne) de façon à obtenir l'allène cherché 4. Il est également possible d'effectuer la transformation en une seule étape, sans isoler la base de Mannich intermédiaire, en poursuivant le reflux jusqu'à disparition (C.C.M.) de celle-ci. L'addition au milieu réactionnel d'azobis-isobutyronitrile, de peroxyde de benzoyle, ou d' α -méthylstyrène ne modifie ni la nature du produit formé, ni la vitesse de la réaction. Celle-ci n'a pas lieu en absence de bromure de cuivre, mais le rôle de celui-ci n'est pas simple puisque Cu⁰, Cu^I et Cu^{II} sont détectés au terme du processus. La réaction effectuée sur 3a dans le perdeutériodioxanne, a fourni l'allène attendu 4a totalement dépourvu de deutérium. Le transfert d'hydrogène peut donc être intramoléculaire selon un schéma de mécanisme présentant une certaine analogie avec des exemples décrits dans la littérature, en particulier la pyrolyse d'éthers éthoxyacétyléniques en cétènes.⁶ Cette hypothèse a pu être confirmée de la façon suivante.

1°) La base de Mannich 3b obtenue à partir de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ne donne lieu à aucune réaction. Outre l'encombrement stérique, l'absence d'hydrogène en α de l'atome d'azote, devrait être responsable de cette inertie.

2°) La di-isopropylamine mono-deutérée 2b est obtenue par réduction (LiAlD₄, dans l'éther à reflux) de l'imine 5. La réaction entre 2b, 1a et le formaldéhyde dans les conditions habituelles conduit au produit attendu 3c.⁷

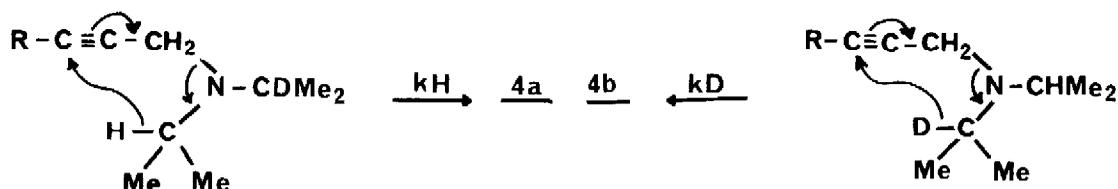
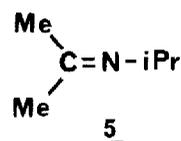
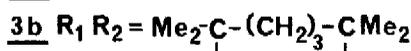
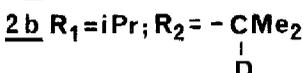
Cette base de Mannich 3c, en présence de 0,33 équiv. CuBr, et au reflux du dioxanne, est transformée quantitativement en un mélange d'allène hydrogéné 4a (80%) et deutéré 4b (20%) selon les dosages effectués par RMN et S.M.

Bien que la formation du sous-produit attendu, l'imine 5, n'ait pu être démontrée, l'incorporation du deutérium dans 4 confirme l'hypothèse de la migration 1-5 d'hydrogène. La compétition entre l'hydrogène et le deutérium donne lieu à un effet isotopique primaire kH/kD = 4.

Cette valeur est indicatrice d'une certaine dissymétrie dans l'état de transition.⁸ Celui-ci est plus proche de l'état initial que de l'état final en ce qui concerne la rupture de la liaison C-H (C-D, plus lente) et la formation de la nouvelle liaison C-H (ou C-D).

Une extension de cette réaction d'homologation aux aldéhydes de types divers est actuellement en cours, en vue d'obtenir des allènes disubstitués.

Nous remercions le Dr A.E. Greene pour d'utiles échanges de vues et M. C. Bosso (C.E.R.M.A.V. Grenoble) pour la réalisation des spectres de masse.



Références

- (1) Nouvelle adresse : Laboratoire de Chimie Organique, UER de Pharmacie, Rue du Professeur La-guesse, 59045 Lille Cedex, France.
- (2) P. Crabbé, D. André and H. Fillion, *Tetrahedron Letters*, 893 (1979).
- (3) P. Crabbé, H. Fillion, D. André and J.L. Luche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 859 (1979).
- (4) E. Galantay, I. Bacso and R.V. Coombs, *Synthesis*, 344 (1974).
- (5) J.S. Cowie, P.D. Landor and S.R. Landor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 541 (1969), *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 720 (1973).
- (6) J. Nieuwenhuis and J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 77, 761 (1958).
- (7) I.R. v C-D (faible) 2190 et 2080 cm^{-1} ; RMN ($CDCl_3$) 4,2 (1H, m, -CHOH-), 3,4 (2H, d, J = 1 Hz, $\equiv C-CH_2-N$), 3,2 (1H, m, $CH(CH_3)_2$), 1,1 (6H, d, J = 6 Hz, $-CH(CH_3)_2$), 1,1 (6H, s, $CD(CH_3)_2$), 2-0,5 ppm (m, C_5H_{11}), spectre de masse : 240 (M^+), 226, 225 (100%).
- (8) H. Kwart and M.C. Latimore, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3770 (1971).

(Received in France 20 December 1979)