

HYDROBORATION D'AMINES INSATUREES

III - REACTIONS ANORMALES D'HYDROBORATION-ALKYLATION D'AMINES

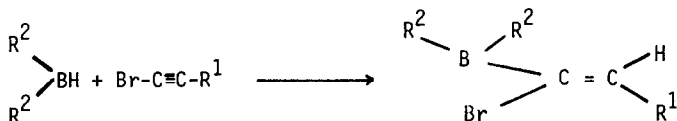
PROPARGYLIQUES BROMEES

J. L. TORREGROSA, M. BABOULENE, V. SPEZIALE et A. LATTES<sup>+</sup>

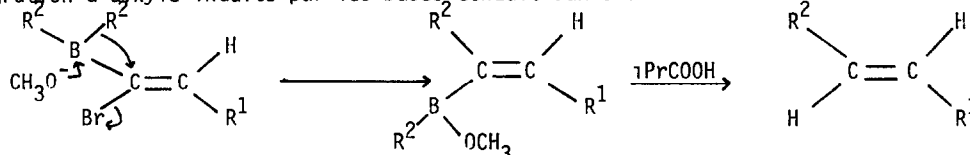
Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique  
 et Photochimique - ERA au CNRS n° 264, Université Paul Sabatier -  
 31062 Toulouse Cedex, France

Abstract By hydroboration-alkylation of brominated propargylamines, we obtain brominated ethylenic amines and not the expected ethylenic amines with thelylalkylboranes. The thelyl group shows, in all cases, an anomalous high migratory aptitude.

La réaction d'hydroboration de bromo-1 alcynes-1, à partir de dialkylboranes, est régio et stéréosélective (1), elle s'effectue par fixation du bore sur le carbone porteur du brome




et la migration d'alkyle induite par les bases conduit aux oléfines trans



Cette méthode est la seule voie d'accès à des oléfines de configuration trans unique par hydroboration-alkylation. On sait, en effet, que cette même réaction appliquée aux alcynes vrais ou substitués par un alkyle à la place du brome, conduit toujours aux oléfines cis(2).

Nous avons montré précédemment que la présence d'une fonction amine sur une chaîne insaturée pouvait modifier la régiosélectivité (3) et la stéréosélectivité (4) de l'hydroboration. En effet, elle intervient sur la polarisation de la triple liaison (orientation Markovnikov de l'addition de l'atome de bore) et nous a conduit à envisager à côté de la cis addition normale l'existence d'une addition globalement trans. Il était donc intéressant d'examiner l'évolution de ces processus dans le cas d'amines acétyléniques bromées.

Pour cela nous avons retenu deux composés

- le diméthylamino-3 bromo-1 propyne-1  $(CH_3)_2N-CH_2-C \equiv CBr$  1
- et le pipéridino-3 bromo-1 propyne-1 -CH<sub>2</sub>-C≡CBr 2

Choisis à partir de nos précédentes observations comme étant représentatifs des amines bromées du fait de la nature des groupements liés à l'atome d'azote et des différences de basicité qui en résultent.

Les thexylalkylboranes ont été utilisés comme réactifs, car il est connu que le groupe thexyle a une très faible aptitude à la migration . en général nulle, dans de rares cas de 2 à 7% du total (5).

Curieusement, avec les ammes acétyléniques bromées, deux anomalies apparaissent .

- ce ne sont pas les ammes éthyléniques attendues qui sont formées, mais des ammes éthyléniques bromées,

- le groupe thexyle migre parfois préférentiellement à l'autre groupe alkyle du réactif.

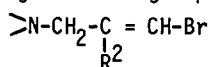
Le tableau I rassemble les résultats obtenus dans les différents essais.

Tableau I

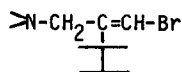
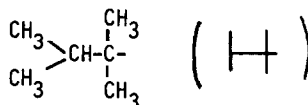
Produits obtenus lors de l'hydroboration-alkylation des ammes propargyliques bromées

Amnes	R <sup>2</sup> HB-H	Rdt. total %	Forme I		Forme II	
	R <sup>2</sup>		amine n°	%	%	amine n°
<u>1</u>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	100		0	80*	<u>3</u>
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_3- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	95	<u>4</u>	40	60	<u>5</u>
	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	95		0	100	<u>6</u>
	norbornyle-	95	<u>7</u>	45	55	<u>8</u>
<u>2</u>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	90	<u>9</u>	100	0	
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_3- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	90	<u>10</u>	90	10	<u>11</u>

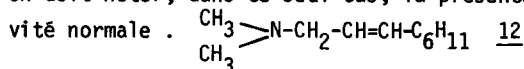
Forme I : migration du groupe alkyle R<sup>2</sup>



Forme II . migration du groupe thexyle .



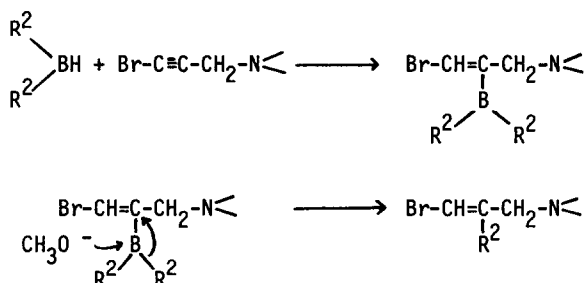
\*on doit noter, dans ce seul cas, la présence de 20% du produit de régiosélectivité normale .



L'analyse des produits de la réaction par différentes méthodes, spectrographie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse, RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C à haut champ, confirment les structures proposées (6).

L'obtention d'amines éthyléniques bromées peut s'expliquer facilement à partir de nos hypothèses précédentes concernant le changement de régiosélectivité de l'hydroboration d'amnes insaturées (2,3).

L'effet attracteur de l'atome d'azote coordonné au bore oriente l'addition du bore sur le carbone interne et non sur le carbone externe du système insaturé. La déboronobromation par le méthylate de sodium ne peut alors avoir lieu et l'halogène est ainsi conservé dans la molécule.

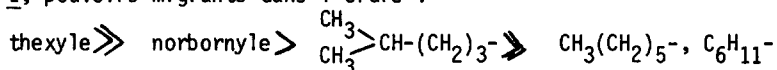


Cette hypothèse a pu être vérifiée grâce à l'étude des spectres de RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) des organovinylboranes intermédiaires (7).

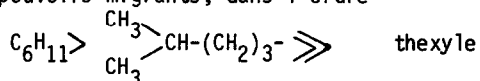
On voit, que dans ces conditions, il peut être inutile d'envisager une étape de protonolyse pour terminer la réaction. En effet, nous avons pu vérifier qu'un simple passage du vinylborane en milieu basique permet de faire migrer l'un des substituants du bore et entraîne la rupture de la liaison C-B donnant directement l'amme insaturée bromée.

Reste à expliquer la migration anormale du groupe thexyle, observée dans plusieurs cas. L'examen du tableau I nous permet de distinguer deux séquences différentes suivant la nature de l'amme utilisée

amme 1, pouvoirs migrants dans l'ordre .



amme 2, pouvoirs migrants, dans l'ordre



Pour l'amme 2, cette séquence est dans l'ordre attendu, ce qui indique que la fonction amme n'intervient pas pour modifier les propriétés des boranes intermédiaires. Cela suppose que si la coordination  $\text{N} \rightarrow \text{B}$  intervient pour inverser la régiosélectivité - soit à partir de l'état initial complexé, soit dans l'état de transition - elle n'est plus aussi facile dans le vinyl borane. Des raisons stériques, azacycloboranes à quatre chaînons trop encombrés pour se former, suffisent à expliquer ce comportement.

Pour l'amme 1, la séquence est inversée : le thexyle présentant des propriétés anormales. Cette anomalie est vraisemblablement la conséquence de deux effets, sans doute liés .

- coordination de l'azote et du bore, intra ou intermoléculairement, dans le vinylborane, coordination rendue possible par des contraintes stériques moins grandes qu'avec la pipéridine ;
- état de transition précoce dans l'alkylation, où l'influence de la stabilité des groupes alkyles sous forme d'anions est moins importante que dans le cas des alcynes non amnés.

Quoi qu'il en soit, les deux observations principales rapportées ici, relatives à la

régiosélectivité et aux aptitudes à la migration de groupes alkyles, montrent l'intérêt de l'étude mécanistique de l'hydroboration des ammes insaturées, dont les applications synthétiques sont également très variées

#### REFERENCES

- (1) E. Negishi, J.J. Katz, H.C. Brown, *Synthesis*, 1972, 555
- (2) H.C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, John Wiley and Sons, 1975
- (3) M. Baboulène, J.L. Torregrosa, V. Spéziiale, A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1980, 565
- (4) J.L. Torregrosa, M. Baboulène, V. Spéziiale, A. Lattes, *Tetrahedron*, sous presse
- (5) E. Negishi, H.C. Brown, *Synthesis*, 1974, 77
- (6) A titre d'exemple, nous citerons le cas du pipéridino-3 cyclohexyl-2 bromo-1 propène-1 9. Le spectre de masse montre le pic moléculaire 285 correspondant bien à la masse moléculaire de l'amme éthylénique bromée ; le pic 98, de plus forte intensité, relatif au fragment pipéridino méthyle, le pic 79 et les deux pics isotopiques  $p + 1$  et  $p + 2$ , caractéristiques du brome.  
Le spectre de RMN  $^1\text{H}$ , réalisé à 250 MHz, permet de mettre en évidence le proton éthylénique (singulet à  $\delta = 5,28$  ppm) et la fixation du groupe cyclohexyle sur le carbone interne en  $\alpha$  de l'atome d'azote (singulet à  $\delta = 3,3$  ppm dû aux protons du groupement  $\text{CH}_2$ )
- (7) Par exemple, le spectre de RMN du borane intermédiaire conduisant à la formation de 9, pipéridino-3 (hexylcyclohexylborane)-2 bromo-1 propène-1, montre l'existence de deux singulets à 5,3 et 3,4 ppm, attribués respectivement au proton éthylénique et aux protons du groupement méthylène de la chaîne insaturée. Ceci confirme la structure correspondant à la fixation du bore sur le carbone interne du système acétylénique  
Dans ce même composé intermédiaire, une liaison donneur-accepteur entre l'azote et le bore a été mise en évidence à partir de l'étude du spectre de RMN du bore.

(Received in France 8 April 1982)