

HYDROBORATION D'AMINES INSATUREES—II

RÉGIO ET STÉRÉOSÉLECTIVITÉ DE L'HYDROBORATION-ALKYLATION D'AMINES ACÉTYLÉNIQUES

J. L. TORREGROSA, M. BABOULENE, V. SPEZIALE et A. LATTES*

Laboratoire Interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique, Equipe de Recherche associée au CNRS 264, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

(Received in France 6 November 1981)

Abstract—The hydroboration reaction of acetylenic amines $R^1R^2N-CH(R^3)-C\equiv C-R^4$ was studied. We report the first results of a study of the reactivity of dialkylborane R_2BH towards these amines which allow us to propose a new method for the synthesis of differently substituted β -ethylenic amines. The regioselectivity and the stereoselectivity of this reaction are examined and allow us to set out the possibility of a *trans* hydroboration.

La réaction d'hydroboration de systèmes insaturés développée par Brown *et al.*¹ a connu de nombreuses applications en synthèse organique. Ainsi un groupement

>BH s'additionne très facilement sur un dérivé hydrocarboné insaturé permettant d'obtenir un (des) organoborane(s) susceptible(s) de conduire à différents types de réaction: oxydation, amination, couplage, etc. . .

Cette réaction a été par contre peu étudiée dans le cadre de systèmes aminés insaturés. Seuls quelques travaux relatifs à des amines éthyléniques sont mentionnés dans la littérature.² Nous nous sommes intéressés pour cette raison à de tels systèmes. Dans une première étape nous avons examiné l'hydroboration d'amines allyliques, montré l'influence de l'agent d'hydroboration sur cette réaction et étudié la structure des organoboranes obtenus ainsi que leur réactivité.³ Nous avons envisagé ensuite une étude similaire sur des amines propargyliques. Nous en rapportons ici les premiers résultats relatifs à la réactivité de dialkylboranes vis à vis de ces amines, nous permettant de proposer une nouvelle voie d'accès à des amines β -éthyléniques diversement substituées. C'est le premier exemple, à notre connaissance, de réaction d'hydroboration d'amines acétyléniques.

Les agents d'hydroboration classiques: diborane (B_2H_6), diméthylsulfure borane (BMS), catécholborane (CB), borabicyclo [3,3,1] nonane (BBN) réagissent difficilement ou pas du tout sur les amines acétyléniques⁴

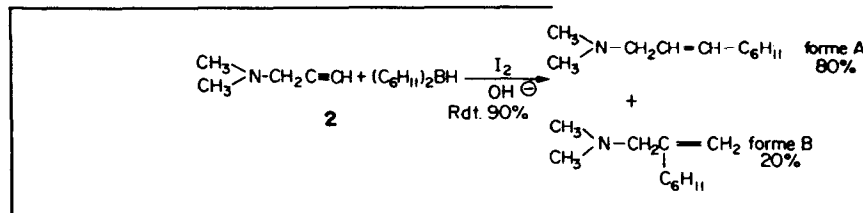
d'hydroboration s'additionnent très facilement sur des dérivés hydrocarbonés acétyléniques permettant d'obtenir les organoboranes vinyliques correspondants qui, traités en milieu basique par une solution d'iode, conduisent à des alcènes substitués.^{5,6}

Un seul des deux groupements alkyles du dialkylborane est utilisé, ce qui diminue l'intérêt de cette synthèse. De plus, la préparation des dialkylboranes symétriques n'est pas systématique car la réaction, qui nécessite deux équivalents d'oléfine pour un seul de diborane, peut se bloquer au stade de monoalkylborane RBH_2 , ou alors évoluer vers la forme trialkylborane R_3B selon la nature de l'alcène et en fonction de la température et du temps de contact.^{7,8}

L'addition du bore sur la triple liaison n'est pas sélective. Elle peut se faire sur l'un et/ou l'autre des deux carbones *sp* dans des proportions variables et conduit donc, dans la plupart des cas, à un mélange de composés isomères.

Ceci a pu être mis en évidence dans de nombreux cas à partir des structures des cétones obtenues après oxydation des organoboranes intermédiaires par de l'eau oxygénée en milieu basique.^{9,10}

Nos premiers essais effectués sur un dérivé, la *N,N*-diméthylpropargylamine 2 en utilisant le dicyclohexylborane (DCB) se sont avérés positifs. Ils ont conduit, après traitement par une solution d'iode en milieu basique, à un mélange d'amines éthyléniques isomères A et B dans les proportions 80/20:



du type:



alors qu'ils s'additionnent normalement sur les hydrocarbures acétyléniques non fonctionnalisés.¹

Ce n'est pas le cas, par contre, de dialkylboranes du type R_2BH . Brown a montré que ces derniers agents

Il nous a semblé intéressant de déterminer les facteurs pouvant modifier l'orientation de cette réaction. Pour cela nous avons successivement étudié:

- (1) L'influence de l'atome d'azote, pour mettre à profit l'affinité connue de l'atome de bore pour les hétéroatomes possédant un doublet libre,
- (2) L'encombrement stérique de la triple liaison,
- (3) L'influence des substituants sur l'atome de bore en partant de dialkylboranes de différents types.

Tableau 1. Effets des substituants de l'atome d'azote

Amine de départ	% Rdt.	% Forme A	% Forme B
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ <u>1</u>	85	100	0
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ <u>2</u>	90	80	20
$\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ <u>3</u>	90	65	35
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ <u>4</u>	85	10	90

Forme A : $\text{>N}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{11}$; Forme B : $\text{>N}-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_{11}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$

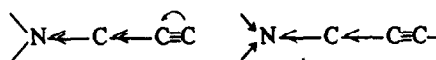
Pourcentages déterminés par CPV et RMN ^1H .

Influence des substituants de l'atome d'azote

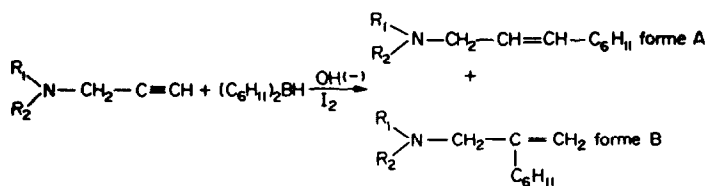
Afin d'examiner l'influence de la nature des substituants de l'atome d'azote sur les proportions d'amines éthyléniques isomères formées au cours de cette réaction, nous nous sommes intéressés à plusieurs amines propargyliques dans lesquelles nous avons fait varier la nature des groupements R^1 et R^2 portés par l'atome d'azote.

La réaction n'est pas sélective et conduit, avec de très bons rendements, à deux formes isomères A et B d'amines éthyléniques dans des proportions variables.

bore sur l'avant dernier carbone de la chaîne, ce qui va en sens inverse de la polarisation que l'on attendrait de la triple liaison par la seule considération des effets inductifs de la fonction amine:



En effet, dans l'éventualité de l'intervention de tels facteurs les effets donneurs des substituants sur l'azote devraient limiter la délocalisation électronique. L'orien-



Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Nous remarquons que les pourcentages des deux formes A et B d'amines éthyléniques *dependent fortement de la nature des substituants sur l'atome d'azote*. Ainsi, l'amine 1 conduit uniquement à la forme A tandis que l'amine 4, au contraire, permet d'obtenir essentiellement l'isomère B.

Par contre, le remplacement d'un substituant phényle dans l'amine 1 par un groupement méthyle (amine 2) permet d'obtenir 20% de forme B.

Nous constatons que l'orientation de la réaction vers la forme B va dans le sens de l'augmentation de la basicité de l'atome d'azote puisque nous avons dans l'ordre décroissant de basicité:

pipéridino > diméthyl > phénylméthyl

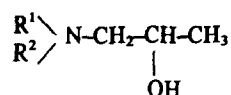
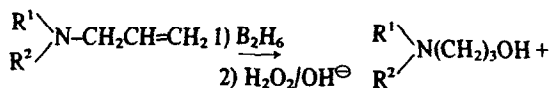
4 2 1

forme B 90% forme B 20% forme B 0%

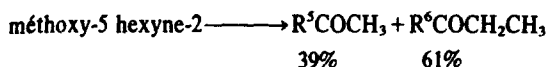
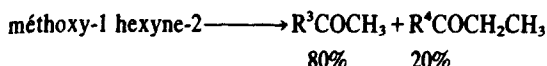
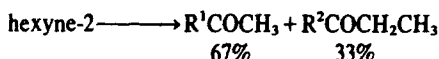
Plus l'amine est basique, plus elle favorise la fixation du

tation de la réaction pour les différentes amines, et plus particulièrement pour les exemples 2 et 3, semble suivre davantage la facilité de complexation intermoléculaire de l'atome d'azote par le bore (composé du type amine-borane) que l'ordre des pKa. Il s'agit ici apparemment davantage de l'ordre de basicité de Lewis vis à vis du réactif d'hydroboration que de la basicité de Brønsted.

Cette influence de la basicité de l'azote a déjà été observée lors de nos précédents travaux³ où nous avons montré l'importance de la nature des substituants de l'hétéroatome dans la formation d'alcools isomères lors de la réaction d'hydroboration d'amines allyliques:



Nos résultats sont, par ailleurs, à rapprocher d'une étude de Kabalka⁹ sur le rôle de l'effet inductif d'un groupement méthoxy lors de la réaction d'hydroboration-oxydation de méthoxyhexynes-2. Cet auteur montre, qu'en modifiant la position du groupement méthoxy dans la chaîne insaturée, la réaction s'oriente vers la formation de cétones isomères dans des proportions variables:



Ceci met bien en évidence l'importance sur l'orientation de la réaction de la présence d'un hétéroatome dans une chaîne insaturée.

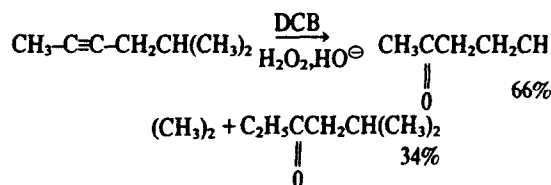
Influence de l'environnement de la triple liaison

Nous avons choisi pour cette étude des N,N-diméthyl et N,N-diéthylpropargylamines dans lesquelles nous avons fait varier l'environnement des carbones de la triple liaison.

L'agent d'hydroboration utilisé est, dans tous les cas, le dicyclohexylborane (DCB). Les résultats sont ressemblés dans le Tableau 2.

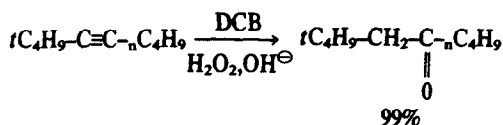
Nous constatons que la présence d'un groupement méthyle peu encombrant sur le carbone terminal (amine 5) n'est pas très significatif par rapport à un hydrogène (amine 2) puisque nous obtenons sensiblement les mêmes proportions d'oléfines isomères A et B.

L'addition du bore peut se faire sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la triple liaison. Ceci est conforme à l'étude de Slayden¹¹ sur la régiosélectivité de la réaction d'hydroboration—oxydation du méthyl-5 hexyne-2:



Par contre l'influence d'un groupement très encombrant sur le carbone terminal (amine 7) est très nette puisque la réaction est orientée uniquement vers la forme B, l'atome de bore se fixant alors sur le carbone sp le moins

encombré. Ce résultat est en accord avec les travaux de Zweifel *et al.*¹⁰ relatifs à la réaction d'hydroboration-oxydation d'alcynes non aminés:



La présence d'un groupement phényle sur le carbone terminal (amine 6) n'entraîne pas de modifications très importantes dans les proportions d'oléfines isomères par rapport à un groupement méthyle (CH_3 : A/B = 75/25 et C_6H_5 : A/B = 65/35).

L'encombrement stérique du groupement phényle est certainement limité par son effet électronique qui aurait pour conséquence de modifier la polarisation de la triple liaison permettant ainsi la fixation de l'atome de bore sur les deux carbones sp. Zweifel *et al.*¹⁰ avaient d'ailleurs observé un même résultat lors de l'hydroboration-oxydation d'hexyne-2 et de phényl-1 propyne.

Cas particulier de l'amine 8

L'amine 8 conduit préférentiellement à la forme B d'oléfine isomère (65%) ce qui implique que l'atome de bore se fixe sur le carbone sp le plus encombré. Ceci est en contradiction avec tous les résultats précédents. Cette anomalie est à rapprocher de celle observée lors de notre étude de l'influence de la basicité de l'atome d'azote sur la réaction d'hydroboration et se rapportant à l'amine 3. Là encore l'une des hypothèses que l'on peut retenir concerne la plus ou moins grande facilité de complexation de l'amine avec le borane. Nous reprendrons plus loin la discussion de ce problème.

Influence du réactif d'hydroboration

Nous nous sommes intéressés à trois amines acétyléniques (2, 6, 7) sur lesquelles nous avons fait réagir certains des dialkylboranes symétriques suivants:

dicyclohexylborane: DCB: $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{BH}$

diméthylcyclohexylborane: DMeCB [Trans Me-2- C_6H_{10}] $_2\text{BH}$

disiamylborane Sia₂BH: $[(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHCH}_3]_2\text{BH}$

diisopinocampénylborane: IPC₂BH:  $_2\text{BH}$

dithexylborane: DTB: $[(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{BH}$

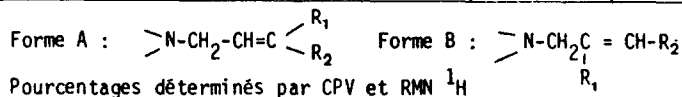
Tableau 2. Influence de l'encombrement stérique de la triple liaison

Amine de départ	% Rdt.	% Forme A	% Forme B	
$(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	2	90	80	20
$(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	5	65	75	25
$(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$	6	90	65	35
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	3	90	65	35
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-tBu}$	7	85	0	100
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-CH(CH}_3\text{)-C}\equiv\text{CH}$	8	82	35	65

Forme A $\text{>N-CH(R)}_1\text{CH=C}< \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{matrix}$; Forme B : $\text{>N-CH(R)}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})=\text{CH-}$
 Pourcentages déterminés par CPV et RMN ¹H.

Tableau 3. Influence des substituants de l'atome de bore

Amines	Dialkylboranes	Rdt. %	% Forme A	% Forme B
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \underline{2} \end{array}$	DCB	90	80	20
	DMeCB	90	100	0
	Sia ₂ BH	95	85	15
	IPC ₂ BH	40	100	0
	DTB	95	100	0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \underline{6} \end{array}$	DCB	90	65	35
	Sia ₂ BH	90	85	15
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{tBu} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \underline{7} \end{array}$	DCB	85	0	100
	Sia ₂ BH	85	0	100
	IPC ₂ BH	30	25	75



Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3.

Nous constatons que dans le cas d'une amine propargylique vraie nous pouvons orienter la réaction de synthèse en oléfines vers l'obtention unique de la forme A (addition sur le carbone sp le plus éloigné de l'azote) par l'utilisation de dialkylboranes symétriques présentant sur l'atome de bore des groupements ayant un encombrement stérique plus important que celui des groupements cyclohexyles. Ainsi l'amine 2 qui conduit normalement avec le DCB à 80% de forme A permet d'obtenir uniquement cette forme A avec des agents d'hydroboration volumineux tels que le DTB, l'IPC₂BH ou même le DMeCB.

Sia₂BH conduit par contre à un mélange d'oléfinis isomères dans des proportions voisines de celles obtenues avec le DCB. Ceci est dû vraisemblablement à un encombrement stérique sensiblement analogue de ces deux agents d'hydroboration, résultat confirmé par la littérature.¹¹

Au contraire, une amine propargylique présentant un groupement encombrant, par exemple un groupement tertibutyle (amine 7) sur le carbone terminal, donne uniquement la forme B (voir étude précédente Tableau 2). Ce résultat n'est pas modifié par réaction avec des dialkylboranes relativement encombrants tels que le Sia₂BH. Par contre la présence des deux formes isomères d'oléfinis avec prédominance de la forme B (75%) dans le cas de l'IPC₂BH laisse supposer qu'au-delà d'un certain encombrement dû la triple liaison et à l'agent d'hydroboration, il y a compétition, ce qui rend de nouveau disponible dans une certaine mesure le carbone terminal et permet la fixation de l'atome de bore.

Cas particulier de l'amine 6

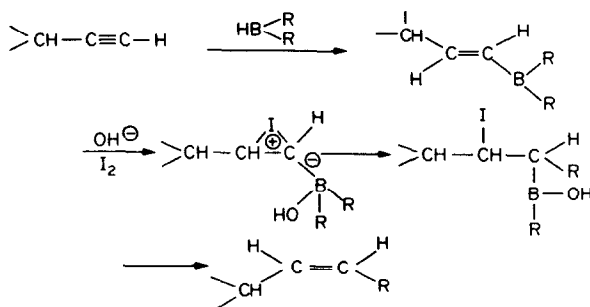
L'amine 6 qui possède un groupement phényle sur le carbone terminal est un cas particulier car ici il y a superposition de l'effet électronique et de l'effet stérique de ce substituant (voir étude précédente). L'effet stérique de ce dernier étant moins sensible que son effet électronique, les deux carbonos sp sont alors disponibles et l'attaque du dialkylborane est probablement régie par l'encombrement stérique des substituants portés par l'atome de bore. Ainsi le DCB conduit à 65% de forme A alors que le Sia₂BH permet d'obtenir 85% de cette même forme, la chaîne alkylée de ce dernier agent d'hydroboration étant légèrement plus encombrante.

Etude stéréochimique

En raison de l'analogie constatée dans cette réaction entre les dérivés acétyléniques hydrocarbonés et les amines propargyliques, nous envisage un mécanisme analogue à celui proposé par Zweifel pour les composés non aminés.⁵

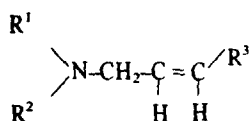
D'une façon générale, l'addition du bore conduit à un trans vinylborane (cis-addition) qui, traité par la soude et l'iode, évolue vers la formation d'un ion iodonium. Celui-ci permet le transfert d'un des deux substituants du bore sur le carbone porteur du bore. La libre rotation autour de la liaison sp³ ainsi formée permet à l'iode et au bore de se positionner favorablement pour obtenir une trans élimination donnant dès lors une cis-oléfine dans le cas des acétyléniques vrais:

La migration d'un groupement alkyle du bore vers le carbone situé en α dans des α-haloorganoboranes^{12,13} et la déboronohalogénéation de β-haloorganoboranes¹⁴⁻¹⁷



sont, en effet, bien connues pour obéir à ce mécanisme.

L'application de ce schéma aux amines propargyliques nous conduit donc, en dehors de tout effet spécifique de l'hétéroatome, à envisager la formation d'amines cis:



La détermination de la stéréochimie de la réaction sur différentes amines montre qu'en fait, dans ces cas, le problème est plus complexe. Le tableau IV rapporte les résultats observés chaque fois que la détermination de la stéréochimie a pu être possible.

On peut voir sur ce tableau qu'il existe des cas où l'amine *trans* apparaît (amine 1). Elle peut être prédominante dans le mélange (amines 5 et 8) et même exclusive (amine 4).

Il n'existe pas d'exemple de formation de composés ayant cette stéréochimie lors des réactions correspondantes à partir des hydrocarbures acétyléniques. Les

dérivés *trans* sont par contre observés lors du traitement du borane éthylénique par BrCN.¹⁸

En l'absence actuellement de déterminations stéréochimiques sur les aminoboranes éthyléniques eux-mêmes, nous nous bornerons à discuter quelques hypothèses à partir des résultats globaux de la succession de réactions: hydroboration et transfert de groupe.

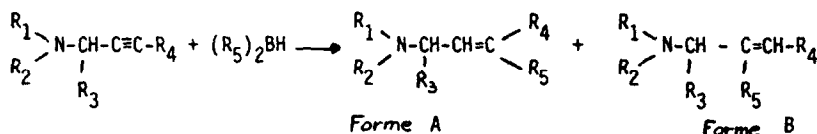
DISCUSSION

Nos résultats montrent qu'à côté de l'influence des effets stériques de la triple liaison sur l'orientation de la réaction, orientation comparable à celle observée sur des dérivés acétyléniques non aminés, la fonction amine intervient non seulement sur la polarisation de la triple liaison (orientation de l'addition) mais également sur la stéréochimie des oléfines obtenues.

Régiosélectivité

Nous avons déjà signalé³ la formation de complexes acide-base de Lewis lors de l'hydroboration d'amines éthyléniques. La quaternisation de l'azote se traduit par un effet inductif attracteur qui va polariser fortement la triple liaison dans le cas des composés acétyléniques et qui se traduira par la formation d'oléfines B:

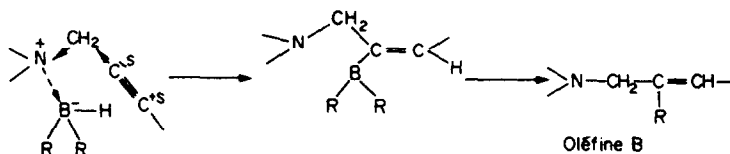
Tableau 4. Stéréochimie de la réaction



Amine n°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Forme A			Forme B
						Rdt. %	cis	trans	Rdt. %
<u>1</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	100	55	45	0
<u>2</u>	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	80	100	0	20
<u>3</u>	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₁₁	65	100	0	35
<u>4</u>	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ -		H	H	C ₆ H ₁₁	10	0	100	90
<u>5</u>	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₁₁	75	27	73	25*
<u>6</u>	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	65*			35*
<u>7</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	tBu	C ₆ H ₁₁	0			100 (cis/trans = 50/50)
<u>8</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₆ H ₁₁	35	36	64	65
<u>2</u>	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃ -C ₆ H ₁₀	100	100	0	0
<u>2</u>	CH ₃	CH ₃	H	H	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	85	100	0	15
<u>7</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	tBu	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	0			100*
<u>6</u>	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -	85*			15*
<u>2</u>	CH ₃	CH ₃	H	H	α pinane	100	100		0
<u>7</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	tBu	α pinane	25*			75*
<u>2</u>	CH ₃	CH ₃	H	H	t-hexyl	100	100	0	0

*Dans tous les cas un seul isomère géométrique est observé. Il n'a pas été possible de déterminer ici la nature de celui-ci, à l'inverse du cas où les deux isomères coexistent ce qui permet une détermination relative par étude de déblindage du proton CH=C.

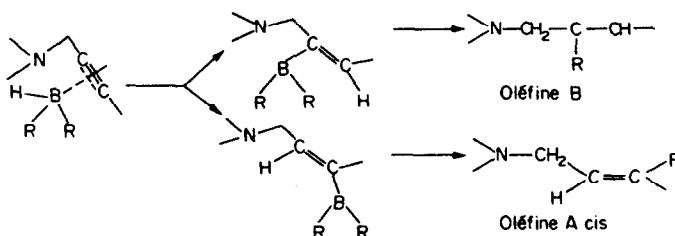
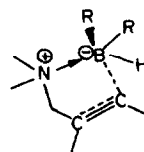
La stéréochimie *cis-trans* est définie par la position du groupement aminé par rapport au groupe entrant-provenant du bore.



Suivant la nature des substituants portés par l'azote cette complexation est plus ou moins forte et un équilibre peut exister entre forme complexée et non complexée. Sur la forme libre, l'orientation est alors seulement déterminée par les effets inductifs des deux groupes fixés sur la triple liaison et les effets stériques.

Avec les amines acétyléniques vraies, cela doit se traduire par la formation très largement prédominante, sinon exclusive de l'amine A. Dans les amines acétyléniques substituées c'est la compétition entre les deux groupes qui dirige cette orientation et des mélanges de A et de B doivent être obtenus.

Dès lors la stéréochimie de l'addition peut être influencée par l'état d'avancement de la réaction, c'est-à-dire la position de l'état de transition: L'état de transition conduisant à la forme A sera fortement stabilisé par une telle complexation car conduisant à un système cyclique à 5 chaînons:



Stéréosélectivité

La complexation peut également intervenir au cours du processus réactionnel, dans l'état de transition. Il est légitime de penser que, le borane approchant de la triple liaison au cours du processus d'addition, l'azote puisse intervenir en se complexant avec le bore stabilisant ainsi l'état de transition:

Ici l'addition *cis* n'est plus possible en raison de la formation de ce cycle et l'amine éthylénique A de *trans* addition doit apparaître.

Si une telle hypothèse se confirmait, il s'agirait de la première hydroboration *trans*. Ceci demande bien sûr des vérifications complémentaires en particulier la détermination directe de la stéréochimie de l'amino-borane éthylénique. Mais cette éventualité peut être justifiée ici par une plus grande labilité ionique de la liaison B-H conduisant à un hydrure H^{\ominus} libre.

L'état de transition conduisant à la forme B est cer-

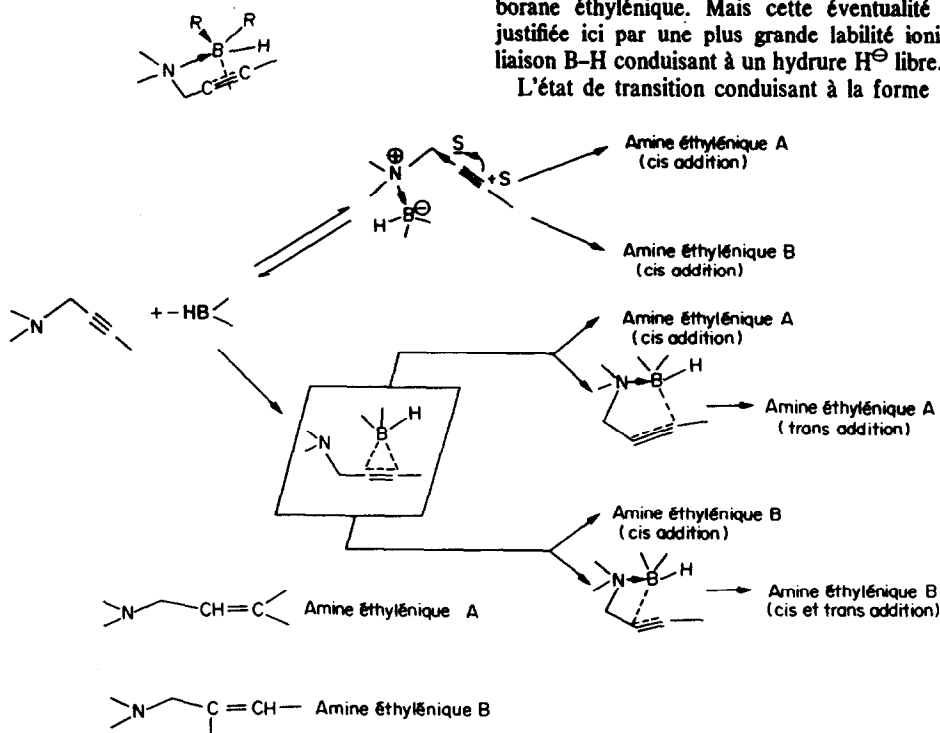
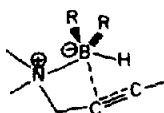


Schéma 1.

tainement moins stabilisé car le cycle intermédiaire n'a que 4 chaînons:



Dans ce cas la *cis* addition est encore possible et il est vraisemblable que les deux stéréochimies pourront être retrouvées.

Le Schéma I résume l'ensemble de ces remarques.

Le mécanisme que nous proposons repose donc sur la double possibilité de complexation $N \rightarrow B$: à l'état initial et dans l'état de transition. Une telle stabilisation de l'état de transition doit se traduire par une accélération de la vitesse de réaction. Nous avons pu constater, d'une façon générale, que cette vitesse est plus grande qu'avec les composés acétyléniques non aminés.

La combinaison de ces deux facteurs permet de rationaliser nos résultats:—la proportion croissante d'amines *B* à partir des acétyléniques 1, 2, 3, 4 suit bien l'ordre de complexation à l'état initial; —l'utilisation de réactifs d'hydroboration encombrés limite la complexation et diminue la formation d'amine *B* (cas de l'amine 2, avec le DMeCB, l'IPC₂BH et le DTB);—cette complexation doit vraisemblablement être la cause des différences observées entre les amines 3 et 8. Malgré son plus grand encombrement cette dernière, sans doute en raison de l'effet inductif du CH₃ en α de l'azote, doit davantage se complexer que l'amine 3, d'où l'augmentation de la forme *B*. Cette influence de la complexation se retrouve d'ailleurs sur la stéréochimie puisque avec l'amine 8, on obtient un rapport d'amine *A cis/trans* = 36/64 alors que l'amine 3 donne la forme *A* de configuration exclusivement *cis*.

De façon générale d'ailleurs, la stéréochimie confirme les résultats de la régiosélectivité: chaque fois que la forme *B* augmente, preuve de la facilité de complexation avec le groupe amino, la forme *trans* de l'amine *A* augmente également (en raison de la complexation dans l'état de transition).

Ainsi par exemple l'amine 4, donne: 90% de forme *B* et 10% de forme *A* qui correspondent à 100% de configuration *trans*.

CONCLUSION

L'étude de l'hydroboration de composés aminés acétyléniques nous a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres électroniques et stériques sur l'orientation de cette réaction.

Si l'action de ces derniers s'est révélée comparable à celle observée dans les nombreux exemples connus d'hydroboration d'alcènes et d'alcynes, l'effet de l'atome d'azote nous a conduit à envisager, à côté de la *cis*-addition normale, la possibilité d'une *trans* addition du bore sur la triple liaison.

Le rôle de l'azote est donc apparu comme très important dans l'orientation de l'addition du bore sur l'un ou l'autre des deux carbones *sp* avec possibilité d'accéder aux oléfines isomères *cis* ou *et trans*. Les potentialités synthétiques de cette nouvelle réaction ainsi que les problèmes mécanistiques qu'elle soulève, justifient les développements que nous pensons lui donner.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatogrammes en phase vapeur ont été réalisés au moyen d'un appareil Intersmat 16 CF 112 sur colonne analytique SE 30 à 5% de 3 mètres. Certains composés ont été purifiés sur un appareil Carlo Erba par chromatographie préparative sur colonne SE 30 à 10%, de 2 mètres.

Les spectres IR ont été enregistrés sous forme de film à l'aide des spectrographes Beckman IR.20A et Perkin Elmer 683. Les spectres de RMN ont été effectués à l'aide des appareils Varian T 60 et Cameca 250 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au TMS pris comme référence interne. La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s: singulet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet.

Synthèse des amines acétyléniques

Certaines sont commerciales comme la *N,N*-diméthylamino-3 propyne-1 2 les autres ont été préparées selon différents procédés. Ainsi la *N,N*-diéthylamino-5 diméthyl-2,2 pentyne-3 7 et la *N,N*-diméthylamino-3 phényl-1 propyne-1 6 ont été synthétisées selon une réaction de Mannich modifiée par Mornet et Gouin,¹⁹ par action sur un dérivé acétylénique d'une amine secondaire en présence de formol. La *N,N*-diméthylamino-4 butyne-2 5 a été obtenue selon la méthode de Marszack²⁰ par action de l'iode de méthyle sur le dérivé sodé de l'aminoacétylénique correspondant. Enfin la *N,N*-diéthylamino-3 butyne-1 8, la pipéridino-3 propyne-1 4, la (*N*-méthyl, *N*-phényl) amino-3 propyne-1 1 et la *N,N*-diéthylamino-3 propyne-1 3 ont été obtenues par substitution nucléophile d'une amine secondaire sur le chlorure ou le bromure de l'acétylénique correspondant en présence de carbonate de sodium.

La structure des différentes amines acétyléniques a été vérifiée par l'étude de leurs spectres de RMN et IR et leur pureté contrôlée par CPV.

N,N-diéthylamino-5 diméthyl-2,2 pentyne-3 7. Eb/8 = 75°, Rdt.: 75%. IR: ν cm⁻¹ = 2250 (-C≡C-) (très faible); RMN: (CDCl₃) δ ppm: 1,1 (t, 6H, CH₃); 1,2 (s, 9H, CH₃); 2,5 (q, 4H, CH₂); 3,4 (s, 2H, CH₂).

N,N-diméthylamino-3 phényl-1 propyne-1 6. Eb/8 = 118-120°, Rdt. = 85%. IR: ν cm⁻¹: 1600 (Ar); RMN: (CDCl₃) δ ppm: 2,3 (s, 6H, CH₃); 3,4 (s, 2H, CH₂); 7, 3 (m, 5H, Ar).

N,N-diméthylamino-4 butyne-2 5. Eb/760: 58°. Rdt. 30%. RMN: (CDCl₃) δ ppm: 1,8 (t, 3H, CH₃); 2,3 (s, 6H, CH₂); 3,2 (q, 2H, CH₂).

N,N-diéthylamino-3 butyne-1 8. Eb/760 = 68°, Rdt. 30%. IR: ν cm⁻¹: 3300 (-C≡CH); RMN: (CDCl₃) δ ppm: 1,1 (d, 3H, CH₃); 1,3 (t, 6H, CH₃); 2,1 (d, 1H, CH); 2,5 (q, 4H, CH₂); 3,7 (q, déd, 1H, CH).

Pipéridino-3 propyne-1 4. Eb/3 = 37°, Rdt. = 50%. IR: ν cm⁻¹ = 3300 (-C≡CH); RMN: (CDCl₃) δ ppm: 1,5 (m, 6H, CH₂); 2,2 (t, 1H, CH); 2,6 (m, 4H, CH₂); 3,3 (d, 2H, CH₂).

(*N*-méthyl, *N*-phényl) amino-3 propyne-1 1. Eb/13: 108-110°, Rdt. 85%. IR: ν cm⁻¹: 3300 (-C≡CH), 1600 (Ar); RMN: (CDCl₃) δ ppm: 2,1 (t, 1H, CH); 2,9 (s, 3H, CH₃); 4,0 (d, 2H, CH₂); 7,0 (m, 5H, Ar).

N,N-diéthylamino-3 propyne 3. Eb/760: 95°, Rdt. 80%. IR: ν cm⁻¹: 3305 (-C≡CH), 2200 (-C≡C-); RMN: (CDCl₃) δ ppm: 1,1 (t, 6H, CH₃); 2,2 (t, 1H, CH); 2,6 (q, 4H, CH₂); 3,5 (d, 2H, CH₂).

Synthèse des dialkylboranes

Les différents dialkylboranes utilisés: le disiamylborane, le diisopinocampylborane, le dicyclohexylborane, le ditexylborane ont été obtenus selon les méthodes décrites par Brown *et al.*^{1,21}

Synthèse d'amines β éthyléniques

La méthode suivante est générale et s'applique à toutes les amines acétyléniques et à tous les agents d'hydroboration du type symétrique R₂BH. A 0,01 mole de dialkylborane fraîchement préparé sous azote, on ajoute à l'air ambiant, 0,01 mole d'amine acétylénique dans 10 cm³ de THF anhydre. On laisse agiter une heure et demie pour les amines acétyléniques vraies et deux heures et demie pour les dérivés substitués. On ajoute 6 cm³ de soude 6 *M* puis 0,01 mole d'iode dans 5 cm³ de THF. On

observe une décoloration rapide du milieu réactionnel. On laisse agiter une demi-heure. On extrait au pentane après avoir ajouté un volume égal au milieu réactionnel puis on sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, la présence d'un produit secondaire solide plus ou moins soluble dans le milieu nécessite pour l'éliminer une chromatographie sur colonne de silice (type 30-70 mesh ASTM, éluant: CHCl_3 pur). La fraction ainsi obtenue conduit par distillation ou par CPV préparative aux amines β éthyléniques correspondantes. Leur structure est vérifiée par l'étude des spectres de RMN et IR, leur pureté est contrôlée par CPV.

N,N-diméthylamino-3 cyclohexyl-1 propène-1 *cis* 9. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,2 (m, 6H, CH_2), 1,6 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,2 (s, 6H, CH_3); 3,1 (d, 2H, CH_2); 5,4 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 7$ Hz).

N,N-diméthylamino-3 cyclohexyl-2 propène-1 10. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,2 (m, 6H, CH_2); 1,6 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,3 (s, 6H, CH_3); 2,8 (s, 2H, CH_2); 4,9 (s déd., 2H, CH_2).

N,N-diméthylamino-4 cyclohexyl-2 butène-2 *trans* 11. IR: ν cm^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,25 (m, 6H, CH_2); 1,65 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,05 (s, 3H, CH_3); 2,15 (s, 6H, CH_3); 2,9 (d, 2H, CH_2); 5,3 (t, 1H, CH).

N,N-diméthylamino-4 cyclohexyl-2 butène-2 *cis* 12. IR: ν cm^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,25 (m, 6H, CH_2); 1,65 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,05 (s, 3H, CH_3); 2,2 (s, 6H, CH_3); 3,15 (d, 2H, CH_2); 5,1 (t, 1H, CH).

N,N-diméthylamino-4 cyclohexyl-3 butène-2 13. IR: ν cm^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,25 (m, 6H, CH_2); 1,65 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,05 (d, 3H, CH_3); 2,1 (s, 6H, CH_3); 2,8 (s, 2H, CH_2); 5,35 (q, 1H, CH).

N,N-diéthylamino-3 cyclohexyl-1 butène-1 *cis* 14. IR: ν cm^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,0 (q, 3H, CH_3); 1,1 (t, 6H, CH_2); 1,3 (m, 6H, CH_2); 1,7 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,5 (q, 4H, CH_2); 3,2 (m, 1H, CH); 6,15 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 7,5$ Hz).

N,N-diéthylamino-3 cyclohexyl-1 butène-1 *trans* 15. IR: ν cm^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,0 (q, 3H, CH_3); 1,1 (t, 6H, CH_2); 1,3 (m, 6H, CH_2); 1,7 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,5 (q, 4H, CH_2); 3,2 (m, 1H, CH); 6,05 (m, 1H, CH); 6,45 (m, 1H, CH, $J = 14$ Hz).

N,N-diéthylamino-3 cyclohexyl-2 butène-1 16. IR: ν cm^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,0 (q, 3H, CH_3); 1,1 (t, 6H, CH_2); 1,3 (m, 6H, CH_2); 1,7 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,5 (q, 4H, CH_2); 3,5 (q, 1H, CH); 5,25 (m, 2H, CH_2).

Pipéridino-3 cyclohexyl-1 propène-1 *trans* 17. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,4 (m, 17 H, CH_2 , CH); 2,4 (m, 4H, CH_2); 3,7 (t, 2H, CH_2); 6,3 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 14$ Hz).

Pipéridino-3 cyclohexyl-2 propène-1 18. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,4 (m, 17 H, CH_2 , CH); 2,4 (m, 4H, CH_2 -N); 3,2 (s, 2H, CH_2); 5,4 (s déd., 2H, CH_2).

N,N-diméthylamino-3 phényl-1 cyclohexyl-1 propène-1 19. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1600 (Ar); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,2 (m, 6H, CH_2); 1,65 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,1 (s, 6H, CH_3); 2,95 (d, 2H, CH_2); 7,2 (m, 6H, CH, Ar).

N,N-diméthylamino-3 phényl-1 cyclohexyl-2 propène-1 20. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1600 (Ar); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,2 (m, 6H, CH_2); 1,65 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,25 (s, 6H, CH_3); 3,1 (s, 2H, CH_2); 6,5 (s, 1H, CH); 7,2 (m, 5H, Ar).

N,N-diéthylamino-1 diméthyl-4,4 cyclohexyl-2 pentène-2 *cis*

21. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,1 (t, 6H, CH_3); 1,2 (s, 9H, CH_3); 1,25 (m, 6H, CH_2); 1,7 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,5 (q, 4H, CH_2); 3,15 (s, 2H, CH_2); 5,25 (s, 1H, $\text{CH}=\text{}$).

N,N-diéthylamino-1 diméthyl-4,4 cyclohexyl-2 pentène-2 *trans*

22. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,1 (t, 6H, CH_3); 1,2 (s, 9H, CH_3); 1,25 (m, 6H, CH_2); 1,7 (m, 5H, CH_2 , CH); 2,5 (q, 4H, CH_2); 3,15 (s, 2H, CH_2); 5,4 (s, 1H, $\text{CH}=\text{}$).

(*N*-méthyl, *N*-phényl)-amino-3 cyclohexyl-1 propène-1 *cis*

23. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1600 (Ar); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,2 (m, 6H, CH_2); 1,7 (m, 5H, CH_2 , CH); 1,9 (s, 3H, CH_3); 2,95 (d, 2H, CH_2); 3,95 (d, 1H, CH, $J = 4$ Hz); 5,25 (m, 1H, CH); 6,95 (m, 5H, Ar).

(*N*-méthyl, *N*-phényl)-amino-3 cyclohexyl-1 propène-1 *trans*

24. IR: ν cm^{-1} : 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1600 (Ar); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,2 (m, 6H, CH_2); 1,7 (m, 5H, CH_2 , CH); 1,95 (s, 3H, CH_3); 3,1 (d, 2H, CH_2); 4,05 (d, 1H, CH, $J = 9$ Hz); 5,35 (m, 1H, CH); 6,95 (m, 5H, Ar).

N,N-diméthylamino-3 (méthyl-2 cyclohexyl)-1 propène-1 *cis*

25. IR: ν cm^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 0,9 (d, 3H, CH_3); 1,2 (m, 6H, CH_2); 1,7 (m, 4H, CH_2 , CH); 2,25 (s, 6H, CH_3); 3,0 (d, 2H, CH_2); 5,3 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 7$ Hz).

N,N-diméthylamino-1 diméthyl-4,5 hexène-2 *cis* 26. IR: ν

cm^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 0,9 (m, 9H, CH_3); 1,1 (m, 2H, CH); 2,25 (s, 6H, CH_3); 3,4 (d, 2H, CH_2); 5,5 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 7$ Hz).

N,N-diméthylaminométhyl-2 diméthyl-3,4 pentène-1 27. IR: ν

cm^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 0,9 (m, 9H, CH_3); 1,5 (m, 2H, CH); 2,2 (s, 6H, CH_3); 3,0 (s, 2H, CH_2); 4,9 (s déd., 2H, CH_2).

N,N-diéthylaminométhyl-4 tétraméthyl-2,2,5,6 heptène-3

28. IR: ν cm^{-1} : 1630 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 0,9 (m, 9H, CH_3); 1,05 (t, 6H, CH_3); 1,1 (s, 9H, CH_3); 1,15 (m, 2H, CH); 2,9 (q, 4H, CH_2); 3,6 (s, 2H, CH_2); 5,65 (s, 1H, CH).

N,N-diméthylamino-3 isopinocampy 1-1 propène-1 *cis*

29. IR: ν cm^{-1} : 1620 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,1 (d, 6H, CH_3); 1,3 (d, 3H, CH_3); 1,9 (m, 8H, CH_2 , CH); 2,3 (s, 6H, CH_3); 3,1 (d, 2H, CH_2); 2,8 (q, 1H, CH); 5,55 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 7,5$ Hz).

N,N-diéthylamino-1 diméthyl-4,4 isopinocampy 1-3 pentène-2

30. IR: ν cm^{-1} : 1630 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,1 (t, 6H, CH_3); 1,2 (m, 18 H, CH_3 , CH_2 , CH); 1,9 (m, 8H, CH_2 , CH); 2,6 (q, 4H, CH_2); 3,55 (d, 2H, CH_2); 6,7 (t, 1H, CH).

N,N-diéthylamino-1 diméthyl-4,4 isopinocampy 1-2 pentène-

2 31. IR: ν cm^{-1} : 1630 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 1,1 (t, 6H, CH_3); 1,2 (m, 18 H, CH_3 , CH_2 , CH); 1,9 (m, 8H, CH_2 , CH); 2,6 (q, 4H, CH_2); 3,5 (s, 2H, CH_2); 5,9 (s, 1H, CH).

N,N-diméthylamino-1 phényl-3 diméthyl-4,5 hexène-2 32. IR: ν

cm^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 0,9 (m, 9H, CH_3); 1,1 (m, 2H, CH); 2,35 (s, 6H, CH_3); 3,85 (d, 2H, CH_2); 7,4 (t, 2H, CH_2); 7,5 (m, 5H, Ar).

N,N-diméthylamino méthyl-2 diméthyl-3,4 phényl-1 pentène-1

33. IR: ν cm^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 0,9 (m, 9H, CH_3); 1,1 (m, 2H, CH); 2,4 (s, 6H, CH_3); 3,95 (s, 2H, CH_2); 6,85 (s, 1H, CH); 7,5 (m, 5H, Ar).

N,N-diméthylamino-1 triméthyl-4,4,5 hexène-1 *cis* 34. IR: ν

cm^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{C}$); RMN (CDCl_3) δ ppm: 0,9 (d, 6H, CH_3); 1,1 (s, 6H, CH_3); 1,6 (m, 1H, CH); 2,2 (s, 6H, CH_3); 3,2 (d, 2H, CH_2); 5,5 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 3$ Hz).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹H. C. Brown, *Organic syntheses via Boranes*. Wiley, New York (1975).
- ²Z. Polivka et M. Ferles, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **34**, 3009 (1969); ³Z. Polivka et M. Ferles, *Ibid.* **35**, 1131 et 1147 (1970); ⁴R. Chaabouni, A. Laurent et B. Marquet, *Tetrahedron* **877** (1980); ⁵J. J. Barieux et J. Goré, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1649 (1971).
- ⁶M. Baboulène, J. L. Torregrosa, V. Spéziale et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 565 (1980).
- ⁷Travaux en cours.
- ⁸G. Zweifel, H. Arzoumanian et C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3652 (1967).
- ⁹G. Zweifel, R. P. Fisher, J. T. Snow et C. C. Whitney, *Ibid.* **93**, 6309 (1971).
- ¹⁰H. C. Brown et A. W. Moerikofer, *Ibid.* **84**, 1478 (1962).
- ¹¹G. Zweifel, N. R. Ayyangar et H. C. Brown, *J. Chem. Soc.* **85**, 2072 (1963).
- ¹²G. W. Kabalka et S. Slayden, *J. Organometal. Chem.* **93**, 33 (1975).
- ¹³G. Zweifel, G. M. Clark et N. L. Polston, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3395 (1971).
- ¹⁴S. W. Slayden, *J. Org. Chem.* **45**, 2908 (1980).
- ¹⁵D. S. Matteson et R. W. H. Mah, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2599 (1963).
- ¹⁶G. Köbrich et M. R. Merkle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 74 (1967).
- ¹⁷B. M. Mikhaïlov et P. Aronovich, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk* **927** (1961).
- ¹⁸D. S. Matteson et K. Peacock, *J. Org. Chem.* **28**, 369 (1963).
- ¹⁹W. G. Woods et I. S. Bengelsdorf, *Ibid.* **31**, 2769 (1966).
- ²⁰D. S. Matteson et J. D. Liedtke, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1526 (1965).
- ²¹G. Zweifel, R. P. Fisher, J. T. Snow et C. C. Whitney, *Ibid.* **94**, 6560 (1972).
- ²²R. Mornet et L. Gouin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 206 (1974).
- ²³I. Marszack, *Ibid.* 441 (1952).
- ²⁴E. Negishi, J. J. Katz et H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4025 (1972).