

SUR L'ADDITION DE HCl A LA TRIPLE LIAISON -C≡C- D'AMINES

TERTIAIRES α -ACETYLENIQUES PAR L'INTERMEDIAIRE DE L'ANION HCl_2^-

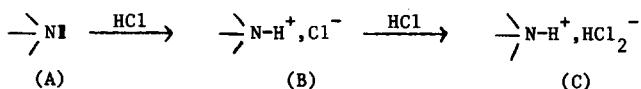
Jack COUSSEAU et Lucien GOUIN

(Laboratoire de Chimie Organique - Institut de Recherches

Scientifiques et Techniques, Université d'Angers, 49045 - ANGERS-CEDEX)

(Received in France 27 June 1974; received in UK for publication 2 July 1974)

Nous avons indiqué récemment (1, 2) comment des amines tertiaires (A) se transforment aisément sous l'action de chlorure d'hydrogène gazeux en chlorydrates (B) puis en hydrogénodichlorures d'ammonium correspondants (C) selon le schéma réactionnel :



la structure de ces derniers composés (C) étant tirée de leurs spectres RQN^{35}Cl et RMN^1H .

Lorsque les amines tertiaires (A) possèdent une fonction acétylénique, soit la série $\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$ où $n \geq 1$, les hydrogénodichlorures (C) qui en dérivent peuvent être considérés comme les intermédiaires réactionnels de l'addition de HCl à la triple liaison -C≡C-.

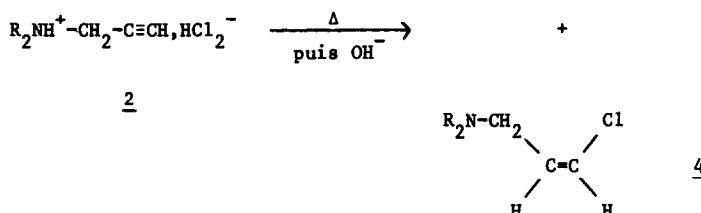
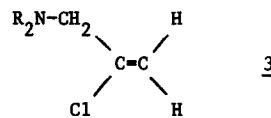
Nous rappelons ici les résultats les plus significatifs relevés à partir d'une série d'amines propargyliques $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ (n=1). Une prochaine publication détaillée paraîtra sur ce sujet (3). L'addition de HCl à la triple liaison -C≡C- de ces amines se réalise aisément par simple chauffage des hydrogénodichlorures correspondants $\text{R}_2\text{NH}^+-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, HCl_2^- , que l'on opère en présence ou non d'un solvant. Les caractères principaux de cette réaction sont les suivants :

- les rendements en produits d'addition sont élevés, alors que la température atteinte lors du chauffage reste modérée et que la durée de ce chauffage est faible (voir Tableau I)

- l'addition est stéréospécifique TRANS : on obtient un mélange des deux

amines chloro-éthyléniques 3 et 4, dont la structure est prouvée par l'examen de leurs spectres RMN.

On peut ainsi retenir le schéma général :



A titre d'exemple, nous indiquons dans le Tableau I les résultats obtenus sans solvant à partir du di-nPropylamino-1 propyne-2 1a (R = n-C₃H₇)

Tableau I

Température (°C)	Durée (h)	Taux d'addition (%)	Proportions relatives (%)	
			<u>3a</u>	<u>4a</u>
65	24	61	38	62
70	24	69	33	67
75	26,5	73	37	63
80	9	74	35	65
90	5,5	65	36	64
95	6	68	35	65
105	6	85	35	65

Si nous effectuons cette réaction en présence d'un solvant dipolaire aprotique, catégorie de solvants dans lesquels la stabilité de l'anion HCl_2^- est bien établie (4), la stéréochimie de l'addition n'est pas modifiée, comme l'indiquent les résultats du Tableau II provenant de l'amine 1a.

Tableau II

Solvant *	Température (°C)	Durée (h)	Taux d'addition (%)	Proportions relatives (%)	
				<u>3a</u>	<u>4a</u>
Chloroforme	50	50	néglig.	-	-

Acétonitrile	80	42	50	36	64
Nitrobenzène	80	42	73	31	69
(Sans solvant)	80	9	74	35	65

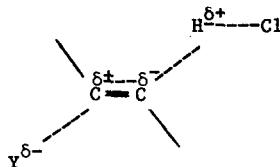
Nitrobenzène	100	30	90	33	67

* (Les hydrogénodichlorures d'ammonium 2 sont dissous à 1 M/litre dans ces divers solvants)

On remarque toutefois que la vitesse d'addition est sensiblement diminuée si l'on utilise un solvant à caractère basique comme l'acétonitrile. Ce ralentissement est à imputer à une compétition pour fixer HCl entre la triple liaison $-\text{C}\equiv\text{C}-$ du substrat acétylénique 2 et la triple liaison $-\text{C}\equiv\text{N}$ de l'acétonitrile (5, 6), ces deux entités étant sensibles aux réactifs électrophiles.

D'autre part, des travaux récents (7, 8) ont montré que dans l'addition électrophile de HCl à une triple liaison $-\text{C}\equiv\text{C}-$ un catalyseur comme $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ou HgCl_2 joue un rôle activant parce qu'il apporte par lui-même ou par complexation des entités

Y^- (telles que Cl^- ou HgCl_3^-) de plus grand pouvoir nucléophile que l'élément Cl issu de HCl ; la stéréospécificité TRANS de l'addition est alors reliée (7) à la formation d'un état de transition :



En accord avec ces données, les résultats de nos expériences, réalisées sans catalyseur, nous permettent de proposer que l'anion HCl_2^- joue un double rôle dans ce processus d'addition : à la fois comme source de HCl et comme nucléophile, ce qui rend compte de la facilité de cette addition et de sa stéréospécificité.

En raison de l'intérêt présenté par l'anion HCl_2^- , nous cherchons dans nos travaux en cours à étendre le champ d'action de ce réactif à diverses réactions d'addition et de substitution. On peut d'ailleurs rapprocher de cette question d'autres travaux de synthèse (9,10) où interviennent des systèmes 1 amine, n HF avec $n > 1$.

REFERENCES

- (1) J. COUSSEAU et L. GOUIN, C.R. Acad. Sci., 1973, t. 277, 351
- (2) J. COUSSEAU, L. GOUIN, L.V. JONES, G. JUGIE et J.A.S. SMITH, J. Chem. Soc., Faraday II, 1973, 69, 1821
- (3) J. COUSSEAU et L. GOUIN, Bull. Soc. Chim. (en préparation)
- (4) J.F. COETZEE, Prog. Phys. Org. Chem., 1967, 4, 45
- (5) G.J. JANZ et S.S. DANYLUK, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 3850
- (6) G. SIMCHEN et G. ENTENMANN, Angew. chem. internat. Edit., 1973, 12 (2), 119
- (7) R.C. FAHEY et D.J. LEE, J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 2780 ; ibid. 1968, 90, 2124
- (8) R. GELIN et D. PIGASSE, Bull. Soc. Chim., 1971, 1840
- (9) G. ARANDA, J. JULLIEN et J.A. MARTIN, Bull. Soc. Chim., 1965, 1890 ; ibid. 1966, 2850
- (10) G.A. OLAH, M. NOJIMA et I. KEREKES, *Synthesis*, 1973, 779