

OLIGOMERISATION DES YNAMINES SUR LES
COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION.

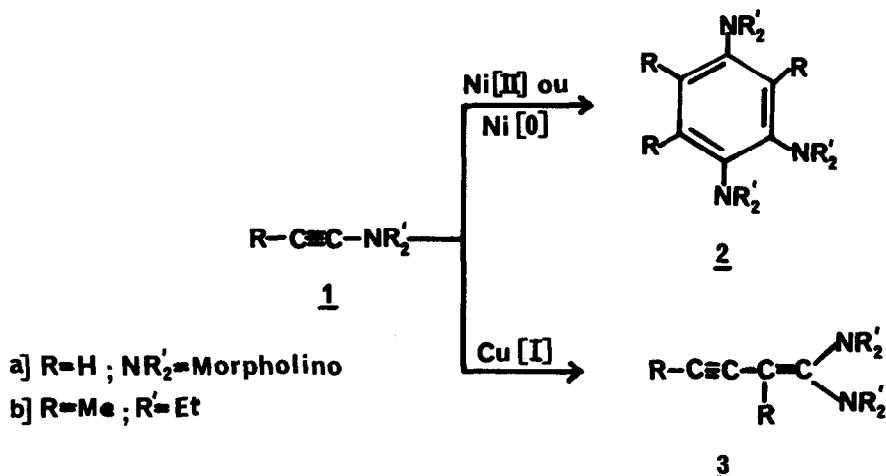
Jacqueline Ficini, Jean d'Angelo, Samir Falou.

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Université Pierre et Marie Curie
8, rue Cuvier - 75005 PARIS.

(Received in France 10 March 1977; received in UK for publication 28 March 1977)

L'oligomérisation des acétyléniques catalysée par les métaux de transition est un domaine en plein développement (1). Nous décrivons ici nos premiers résultats concernant l'oligomérisation des ynamines (2) et montrons que ces amines acétyléniques très particulières se trimérisent ($1 \longrightarrow 2$) sur les dérivés du Nickel [Ni(II) ou Ni(0)] tandis qu'elles se dimérisent ($1b \longrightarrow 3b$) sur les dérivés du cuivre [Cu(I)].



La cyclotrimérisation des ynamines en présence des catalyseurs au Nickel a lieu aussi bien avec les ynamines non substituées qu'avec les ynamines substituées. Elle conduit, régiosélectivement, à un seul type d'aromatique, les benzènes non symétriques 2 quelle que soit la nature du catalyseur au Nickel utilisé Ni(II) ou Ni(0) (voir tableau I).

TABLEAU I

	Conditions opératoires	Catalyseur (0,1 Mole par Mole de <u>1</u>)			
			Rdt %	E (Kugelrohr) ou F	RMN
					¹ H ¹³ C
<u>1a</u> R = H NR'2 = morpho- lino	MeCN, 50° 3 h	Ni(CO) ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	30	F 129° (Ether- hexane)	6,75 (m, 1H) 6,40 (m, 2H) 3,75 (m, 12H) 3,10 (m, 12H) <u>CH</u> 67,59-67,04 50,66-50,29
<u>1b</u> R = Me R' = Et	MeCN, 80°: 2 h 1 h 4 h	Ni(CO) ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ NiCl ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ Ni(Ac ac) ₂	50 45 45	E 0,005 120° " " "	3,05 (m, 12H) 2,1 (s, 9H) 1,0 (t, 18H) <u>CH</u> 48,20-48,06-47,88 <u>CH</u> ₃ benzéniques : 16,88-16,52-16,02 <u>CH</u> ₃ de <u>CH</u> ₃ - <u>CH</u> ₂ - 15,02-14,93-14,65

La structure des dérivés benzéniques 2 est établie à partir des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ¹H (3) et du carbone ¹³C (4). Ces spectres sont, en effet, caractéristiques de benzènes non symétriques puisque l'on observe, en particulier, que les signaux correspondant aux six carbones aromatiques ont, dans les spectres ¹³C, des déplacements chimiques différents.

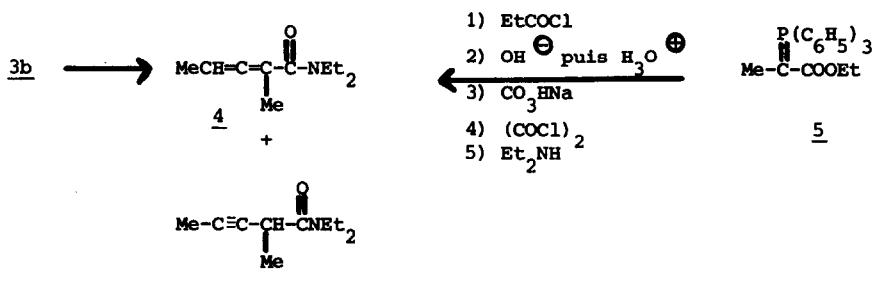
Par rapport aux résultats obtenus jusqu'alors et concernant l'oligomérisation des acétyléniques par les catalyseurs au Nickel (1), l'originalité des ynamines réside surtout dans le fait que la trimérisation qui est régiosélective, est aussi le seul processus observé quelle que soit la nature du catalyseur au Nickel utilisé (1a).

L'originalité du comportement des ynamines, par rapport à celui des acétyléniques décrits jusqu'alors, se manifeste encore plus nettement lors de leur réaction avec les sels cuivreux. En effet, à notre connaissance (1) aucun exemple de dimérisation linéaire n'est décrit avec les acétyléniques disubstitués, or, les ynamines substituées, comme par exemple 1b, se dimérisent aisément en aminal de cétène 3b, en présence des ions cuivreux (voir tableau II). Avec les ynamines non substituées, par exemple 1a, on assiste, par contre, à une polymérisation.

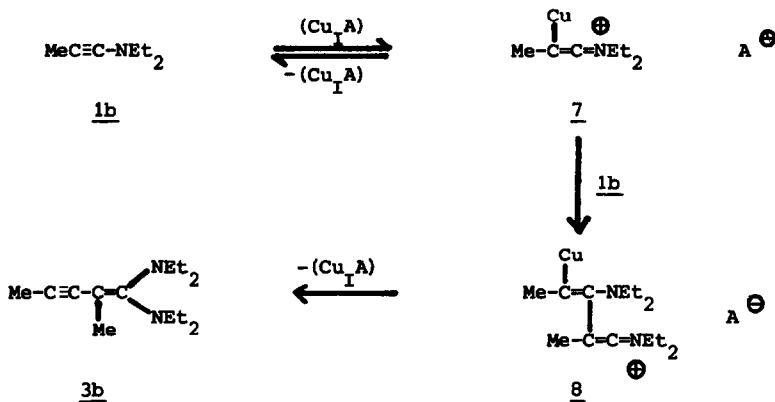
TABLEAU II

<u>MeC≡C-NET₂</u> <u>1b</u>	Conditions opératoires	Catalyseur	<u>MeC≡C-C=C</u> <u>3b</u>	<u>Me</u>
			Rdt %	E
	MeCN, 16 h, 25°	CuCl 0,1 Mole par Mole de <u>1</u>	60	E _{0,05} 80°C
	C ₆ H ₆ , 1 h, 25°	CuBF ₄ 0,5 Mole par Mole de <u>1</u>	50	"

L'enchaînement de l'aminal de cétène 3b est suggéré par l'examen des spectres IR [(film) : 2205, 1590 cm⁻¹], de RMN [(CCl₄) : 3,0 (m, 8H), 1,9 (s, 3H), 1,55 (s, 3H), 1,0 (t, 12H)] et de Masse [M⁺ = 222] ; il est établi par hydrolyse (H₂O/EtOH, 80°, 2 h) (5) en amide 4 : [E_{0,005} 70° ; Rdt 90 % ; IR (film) : 1970, 1660, 1630 cm⁻¹ ; RMN (CCl₄) : 4,85-5,45 (m, 1H)] accompagnée de 30 % d'amide 6 (évaluation RMN). Ce mélange est identique (IR, RMN) à un échantillon authentique préparé à partir de 5, selon (6).



La dimérisation du N,N diéthylamino-propyne 1b en aminal 3b peut être rationalisée en admettant une catalyse électrophile des sels cuivreux. En effet, l'attaque nucléophile de l'ynamine sur l'ion cuivreux pourrait conduire à un cétène-immonium tel que 7, qui réagirait in situ avec une deuxième molécule d'ynamine pour engendrer l'intermédiaire 8, précurseur de l'aminal de cétène 3b par expulsion de l'ion cuivreux et transfert du groupe diéthylamino.



Le processus conduisant à un intermédiaire tel que 8 a des précédents dans les additions des ynamines avec certains électrophiles. C'est ainsi, par exemple, que sont interprétés les résultats obtenus lors de la protonation des ynamines par les acides forts (7,8) ou lors de l'acroylation des ynamines par l'iode de méthyle (8). L'évolution de l'intermédiaire 8 est, par contre, différente des cas observés jusqu'alors, puisqu'ici, cet intermédiaire est un organométallique qui se neutralise par β élimination. Les organométalliques en β d'un azote sont généralement stables (9), mais ici le départ de l'amine est assisté par l'appel d'électrons que provoque l'ion cétène-immonium voisin sur lequel se transfère le groupe partant aminé conduisant à l'aminal de cétène 3b et régénérant dans le même temps le catalyseur au cuivre.

Les travaux se poursuivent avec d'autres ynamines et d'autres métaux de transition pour étudier la généralité de ces oligomérisations.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Pour des revues récentes sur l'oligomérisation des acétyléniques, voir par exemple : a) P.W. JOLLY, G. WILKE - *Organic Chemistry of Nickel*, vol II, p. 94 - Academic Press, New York (1975) ; b) L.P. YUR'EVA - *Russian Chem. Reviews* - 43 (1), 48 (1974) ; c) S. OTSUKA, A. NAKAMURA - *Advances in Organometallic Chemistry* - 14, 245 (1976).
 - 2) Pour une revue récente sur les ynamines, voir : J. FICINI - *Tetrahedron Report* - 32, 1449 (1976).
 - 3) Tous les spectres de RMN de ^1H décrits ici sont pris sur un appareil Varian T60 (CCl_4 , référence interne : TMS), sauf celui de la : Cameca 250 MHz pour lequel nous remercions le Dr. LALLEMAND, Ecole Normale Supérieure, Paris.
 - 4) Spectromètre BRUKER WP 80 20,115 MHz (CDCl_3) - Nous remercions M. J.P. GENET et Mlle O. CONVERT (Université Pierre et Marie Curie) pour ces déterminations.
 - 5) L'hydrolyse a lieu à pH neutre, mais n'a pas lieu à pH acide.
 - 6) H.J. BESTMANN, H. HARTUNG - *Angew. Chem.* - 75, 297 (1963).
 - 7) J. FICINI, C. BARBARA - *Tetrahedron Letters* - 6425 (1966).
 - 8) H.G. VIEHE, R. BUIJLE, R. FUKS, R. MERENYI, J.M.F. OTH - *Angew. Chem. Int. Ed.* - 53, 77 (1967).
 - 9) J. FICINI, H. NORMANT, C. SARRADE-LOUCHEUR - *Bull. Soc. Chim.* - 1219 (1962).
E.J. COREY, D.E. CANE, L. LIBIT - *J. Amer. Chem. Soc.* - 93, 7016 (1971).