

SUR LES ZINCIQUES ISSUS DES α -BROMONITRILES

I. PRÉPARATION, STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ AVEC LES ALDÉHYDES, LES CÉTONES ET LES ALCOYLIDÈNES MALONATES D'ÉTHYLE

NICOLE GOASDOUÉ et MARCEL GAUDEMAR

Université de Paris VI, Laboratoire de Synthèse Organométallique, 11, Quai Saint-Bernard, Paris 5ème (France)

(Reçu le 15 décembre 1971)

SUMMARY

Organozinc compounds derived from α -bromonitriles are readily prepared in solution in tetrahydrofuran (THF) and exist in the C metallated form. They condense normally with aldehydes and saturated ketones. A number of new β -hydroxynitriles are described. The addition of conjugated unsaturated ketones results in the formation of β -hydroxynitriles or ketonitriles, depending on the nature of the initial bromonitrile. The stereochemistry of the reaction of benzaldehyde with zinc- α -bromonitrile is not influenced by the nature of the solvent. Condensation with diethylmalonate alkylidenes leads to the expected 1,4-addition products.

RÉSUMÉ

Les organozinciques issus d' α -bromonitriles se préparent bien dans le tétrahydrofuranne (THF) et existent sous forme C métallée. Ils se condensent normalement avec les aldéhydes et cétones saturés. Quelques β -hydroxynitriles nouveaux sont décrits. L'addition des cétones insaturées, conjuguées, conduit soit à des β -hydroxynitriles, soit à des cétonitriles suivant la nature du bromonitrile de départ. La stéréochimie de la réaction benzaldéhyde-zincique d' α -bromonitrile n'est pas influencée par la nature du solvant. La condensation avec les alcoylidènes-malonates de diéthyle conduit aux produits d'addition-1,4 attendus.

INTRODUCTION

La réaction de Reformatsky, qui consistait initialement à chauffer un dérivé carbonylé avec un α -bromoester en présence de zinc dans le benzène, a donné lieu, depuis, à de très larges développements.

Vul'fson et Vinograd^{1,2} ont signalé que la condensation entre dérivés carbonylés et nitriles α -bromés, dans les conditions classiques de la réaction de Reformatsky, conduisait à des β -hydroxynitriles. D'autre part Canceill et Jacques^{3,4} ont étudié la stéréochimie de la réaction: benzaldéhyde-nitriles α -bromés, en présence de zinc dans le benzène à l'ébullition.

La littérature ne mentionne, par contre, aucune référence relative à la préparation du complexe bromozincique intermédiaire.

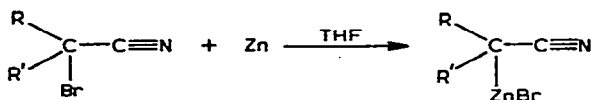
Une étude systématique à partir des α -bromoesters et α -bromamides⁵⁻¹¹ a déjà montré l'intérêt que présentait la décomposition de la synthèse de Reformatsky en deux étapes fondamentales. En conséquence, nous avons vérifié que cette méthode était applicable aux α -bromonitriles¹² et le présent mémoire précise la préparation des organozinciques correspondants.

L'étude par spectrographie infrarouge des solutions organozinciques permet d'avancer que le complexe intermédiaire se présente sous forme C métallée quelque soit le solvant. Cette hypothèse est corroborée, dans le cas du zincique de l' α -bromoacétonitrile, au moyen de l'étude par RMN de la solution.

Nous étudions, par ailleurs, la réactivité de ces organométalliques vis-à-vis des aldéhydes, des cétones et des alcoylidènes malonates d'éthyle.

(I) PRÉPARATION DES ZINCIQUES ISSUS D' α -BROMONITRILES

La préparation est aussi aisée que celle des réactifs de Grignard à condition de bien choisir le solvant et la température : dans l'éther le métal ne s'attaque pas ; dans le méthylal et le benzène l'attaque, très difficile, conduit à des produits indéterminés. Par contre, la réaction est à peu près stœchiométrique, si l'on opère vers 20° au sein du THF :



La consommation du métal en quantité théorique et l'absence de queues de distillation après hydrolyse et traitements usuels, prouvent, d'une part que dans nos conditions opératoires la réaction de Würtz est pratiquement inexistante, et que, d'autre part, le métallique ne réagit pas sur lui-même.

Nous avons ainsi préparé les zinciques de l' α -bromoacétonitrile, α -bromopropionitrile, α -bromobutyronitrile, isobutyronitrile et isovaléronitrile.

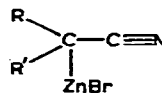
(II) DOSAGES DES ORGANOZINCIQUES

Les organozinciques cités précédemment sont testés par dosages iodométriques¹³.

TABLEAU 1

DOSAGES IODOMÉTRIQUES DES ORGANOZINCIQUES

R	R'	Rdt. (% en métallique)
H	CH ₃	75
H	C ₂ H ₅	84
H	CH(CH ₃) ₂	76
CH ₃	CH ₃	80

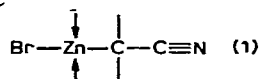


Compte tenu d'une hydrolyse partielle difficile à éviter au cours des prélèvements ces organométalliques sont obtenus avec de bons rendements (Tableau 1).

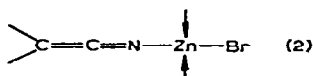
(III) ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES ORGANOMÉTALLIQUES

Nous pouvons envisager pour ces organozinciques, à priori, deux structures possibles :

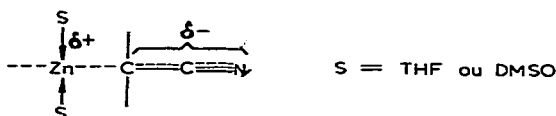
soit un dérivé C métallé



soit un ène-iminate



Dans une note précédente¹² nous avons montré que l'étude par spectrographie infrarouge des solutions organométalliques nous permettait de proposer pour ces derniers, une structure C métallée quelque soit le solvant :



Rappelons que les résultats relatifs à l'infrarouge, résumés dans le Tableau 2, ne sont guère compatibles avec une structure de type ène-iminate (2). En effet, dans ce cas, on attendrait une absorption intense au voisinage de $1900\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$ sachant que les cétènes imines de type $\text{R}'\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{R}''$ absorbent très fortement^{14,15} vers 2000 cm^{-1} et que le di-lithien de l'acétonitrile $\text{Li}_2\text{C}_2\text{HN}$, sous la forme $\text{H}(\text{Li})\text{C}=\text{C}=\text{NLi}$, absorbe¹⁶ vers 1820 cm^{-1} .

TABLEAU 2

ÉTUDE INFRAROUGE

R	R'	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (cm^{-1})	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \diagup \\ \text{R}' \\ \\ \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \diagup \\ \text{R}' \\ \\ \text{ZnBr} \end{array}$	Dans le THF + 50% DMSO ^a $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (cm^{-1})
			Dans le THF $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (cm^{-1})		
H	H	2258		2228	2190
H	CH ₃	2253		2216	2180
H	C ₂ H ₅	2248		2212	2178
H	CH(CH ₃) ₂	2244		2210	2180
CH ₃	CH ₃	2244		2204	2174

^a Le mélange THF + 50% DMSO signifie que le métallique est préalablement préparé dans le THF et que 50% de DMSO sont alors ajoutés à la solution.

L'étude par RMN du zincique du bromoacétonitrile $\text{BrZn}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ confirme les résultats de la spectrographie infrarouge. En effet, le spectre de RMN de ce métallique en solution présente un singulet attribuable aux protons du groupe CH_2 .

Le déplacement chimique de ce groupe se situe à $1.33 \cdot 10^{-6}$ dans le THF (réf. ext. : TMS dans THF) et à $0.75 \cdot 10^{-6}$ dans un mélange THF-DMSO en parties égales (réf. ext. : TMS dans un mélange 1/1 THF-DMSO).

Ces déplacements ne sont guère compatibles avec une structure ène-iminante (2) sachant que le bromure d'allényl zinc $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHZnBr}$ présente dans le THF, un signal¹⁷ attribuable aux protons $=\text{CH}_2$ vers $4.5 \cdot 10^{-6}$.

(IV) ADDITION SUR LES DÉRIVÉS CARBONYLES

Les métalliques décrits précédemment se comportent comme des réactifs de Grignard vis-à-vis des aldéhydes et des cétones et conduisent après hydrolyse aux β -hydroxynitriles correspondants.

Nous avons refait certaines condensations en une seule étape, déjà décrites dans la littérature et nous avons constaté que les rendements en β -hydroxynitriles, obtenus par la technique en deux temps ou en un temps sont à peu près comparables. Nous avons, par ailleurs, condensé des dérivés carbonylés conduisant à des β -hydroxynitriles non décrits à notre connaissance ou n'ayant pu être isolés purs par les auteurs cités précédemment. Notons dans le Tableau 5 que le zincique de l' α -bromoacétonitrile semble moins réactif que ses homologues (voir Résultats Expérimentaux).

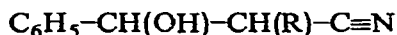
Nous avons également signalé¹⁸ que les zinciques issus d' α -bromonitriles présentaient vis-à-vis des cétones éthyléniques la même dualité de réaction qu'avec les α -bromoesters¹⁹.

Nous remarquons dans les Tableaux 6, 7 et 8, que la condensation avec les cétones éthyléniques conduit toujours aux β -hydroxynitriles (addition-1,2). Par contre (Tableau 9), la condensation de ces mêmes cétones éthyléniques avec l'organozincique α,α -disubstitué conduit aux deux types d'addition possibles : 1,2 correspondant à la formation des β -hydroxynitriles ou 1,4 correspondant au β -cétonitrile (A).

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Dubois et coll.¹⁹ ; ces derniers n'observent l'addition 1,4 que dans le cas de la condensation avec un zincique de bromoester α,α -disubstitué et de plus avec des cétones conjuguées possédant un noyau aromatique. Dans le cas de cétones comportant un groupe méthyle en α de la fonction carbonyle ces auteurs signalent que l'addition-1,4 n'a pas lieu.

(V) STÉRÉOCHIMIE DE LA RÉACTION EN FONCTION DU SOLVANT

La stéréochimie de la réaction entre les nitriles α -bromés $\text{R}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{N}$ et le benzaldéhyde (méthode en un temps dans le benzène) a déjà été étudiée par Canceill et Jacques^{3,4}. Ces auteurs ont déterminé les configurations des deux diastéréoisomères



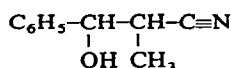
et ont observé une prédominance de composé *erythro* si $\text{R}=\text{Me}$ et *thréo* si $\text{R}=\text{t}$ -

butyle. Ce résultat se retrouve d'ailleurs pour les β -hydroxyesters et amides correspondants.

Gaudemar et Gaudemar²⁰ ont déjà étudié l'influence du solvant et de la température sur la stéréochimie de la réaction de Reformatsky à partir des α -bromoesters; ils ont constaté qu'un solvant comme le DMSO modifie la stéréochimie de la réaction dans le sens de la formation d'une plus grande quantité de l'isomère *érythro*. Ce résultat est attribué par les auteurs à un changement de structure du métallique dans un solvant plus basique.

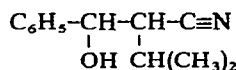
Dans notre cas, c'est-à-dire celui des zinciques d' α -bromonitriles, le solvant n'a guère d'influence sur le pourcentage des diastéréoisomères obtenus. En effet, que l'on opère dans le THF ou un mélange THF-DMSO, le pourcentage des isomères *thréo* et *érythro* reste le même. Notons de plus, que la stéréochimie de la réaction ne paraît pas être influencée par la nature du métal (Tableaux 3 et 4).

TABLEAU 3



Métal	Solvant	Méthode	Érythro (%)	Thréo (%)
Zn	benzène ^a	^b	57	43
Zn	THF	^c	66	34
Zn	THF, DMSO	^c	62	38
Mg	THF	^d	58	42

TABLEAU 4

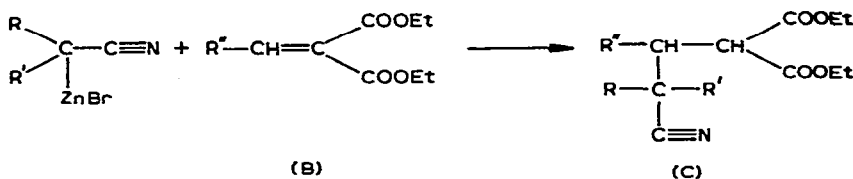


Métal	Solvant	Méthode	Érythro (%)	Thréo (%)
Zn	benzène ^a	^b	46	54
Zn	THF	^c	56	44
Zn	THF, DMSO	^c	54	46

^a Réf. 4: Tableau 3, *érythro* 57%, *thréo* 43%; Tableau 4, *érythro* 45%, *thréo* 55%. ^b Méthode en 1 temps. ^c Méthode en 2 temps. ^d Méthode en 1 temps à 20°.

(VI) ADDITION SUR LES ALCOYLIDÈNES-MALONATES D'ÉTHYLE

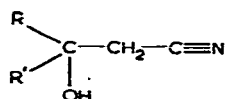
Dans la précédente note¹⁸ nous avons déjà signalé que les zinciques issus d' α -bromonitriles se comportent comme des réactifs de Reformatsky vis-à-vis des alcoylidènes-malonates (B) et qu'ils donnent avec de bons rendements le produit d'addition-1,4 (C).



Le Tableau 10 (résultats expérimentaux) résume diverses condensations avec les alcoylidènes malonates de diéthyle.

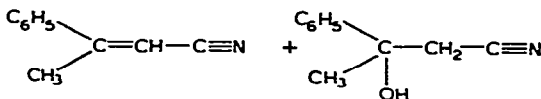
(VII) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (voir les Tableaux 5-10)

TABLEAU 5



R et R'	Rdt. ^a (%)	pÉb. (°C/mmHg)	n _D ²²	d ₄ ²²	Analyses trouvée (calc.) (%)		
					C	H	N
C ₃ H ₇ , H	30	117/13	1.435	0.944	64.09 (63.68)	10.01 (9.80)	12.51 (12.39)
C ₆ H ₅ , H ^b	32	137/0.15	^d	^d	73.38 (73.45)	6.21 (6.16)	9.65 (9.52)
CH ₃ , (CH ₃) ₂ CH	42	110/13	1.449	0.959	65.93 (66.10)	10.22 (10.30)	11.21 (11.01)
C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅	54	85/0.6	1.447	0.958	65.77 (66.10)	10.54 (10.30)	10.78 (11.01)
CH ₃ , C ₆ H ₅ ^c	50	115/0.09	pF = 52°		74.43 (74.51)	6.83 (6.88)	8.66 (8.69)

^a Les rendements sont calculés par rapport aux composés carbonyles de départ. ^b Réf. 2: rdt.: 47%; pÉb. = 147-151°/4 mmHg. ^c Réf. 2:



non séparés. ^d Trop visqueux.

(VIII) PARTIE EXPÉRIMENTALE

Zinc

Le zinc utilisé est formé de tournures de faible épaisseur obtenues à partir d'un lingot de zinc électrolytique. Ce zinc est préalablement attaqué par le bromoacétate d'éthyle dans le méthylal, lavé à l'eau acidulée, à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, puis rincé plusieurs fois à l'acétone et à l'éther et séché à l'étuve pendant 12 h.

Solvants, matières premières

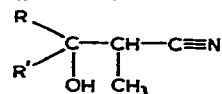
Après séchage préalable sur chlorure de calcium, le THF est bidistillé et conservé sur fils de sodium.

Les α-bromonitriles sont préparés par déshydratation des α-bromoamides correspondants selon la méthode de Vul'fson^{1,2}.

Les alcoylidènes malonates d'éthyle sont préparés selon la méthode de Cope et coll.²¹.

(suite à la p. 25)

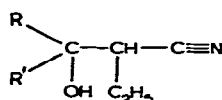
TABLEAU 6



R et R'	Rdt. (%)	pÉb. (°C/mmHg)	n _D ²²	d ₄ ²²	Analyses trouvée (calc.) (%)			
					C	H	N	Cl
H, CH ₃	58	100/12	1.429	0.963	60.39 (60.58)	9.32 (9.15)	14.27 (14.13)	
H, C ₆ H ₅ ^a	83	137/0.4	1.526	1.073	74.78 (74.51)	6.86 (6.88)	8.51 (8.69)	
CH ₃ , C ₆ H ₅ ^b	70	111/0.1	1.529	^c	75.55 (75.40)	7.58 (7.48)	8.08 (7.99)	
H, CCl ₃	85	100/0.03	20° < pF < 25°		29.81 (29.66)	3.14 (2.99)	7.02 (6.91)	52.46 (52.53)
CH ₃ , (CH ₃) ₂ C=CH	95	90/0.02	1.465	0.947	70.63 (70.55)	9.82 (9.87)	9.08 (9.14)	
C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ -CH=CH	50	pF = 121° (recristallisé dans cyclohexane)			82.12 (82.10)	6.52 (6.51)	5.27 (5.32)	

^a Réf. 2: pÉb. = 144°/4 mmHg rdt. = 82%. ^b Réf. 2: pÉb. = 136°/4 mmHg rdt. = 77%. ^c Trop visqueux.

TABLEAU 7




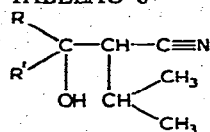

R et R'	Rdt. (%)	pÉb. (°C/mmHg)	n _D ²²	d ₄ ²²	Analyses trouvée (calc.) (%)			
					C	H	N	Cl
C ₃ H ₇ , H	66	92/0.3	1.442	0.925	67.94 (68.04)	10.84 (10.71)	10.10 (9.92)	
CH ₃ , C ₂ H ₅	57	65/0.05	1.446	0.938	67.95 (68.04)	10.84 (10.71)	10.04 (9.92)	
CH ₃ , H	60	108/13	1.435	0.946	63.49 (63.68)	9.75 (9.80)	12.51 (12.39)	
C ₆ H ₅ , H	83	135/0.25	1.524	1.060	75.36 (75.40)	7.23 (7.48)	8.21 (7.99)	
C ₆ H ₅ , CH ₃	77	111/0.03	pF = 53°		76.32 (76.15)	7.88 (7.99)	7.28 (7.40)	
CCl ₃ , H	82	106/0.03	pF ≈ 30°		33.52 (33.28)	3.76 (3.72)	6.50 (6.47)	49.01 (49.13)
 , H	81	115/0.05	1.488	1.100	65.50 (65.44)	6.78 (6.71)	8.56 (8.48)	
H, CH ₃ -CH=CH	61	127/12	1.457	0.948	69.15 (69.03)	9.54 (9.41)	10.19 (10.06)	
CH ₃ , (CH ₃) ₂ C=CH	85	78/0.005	1.466	0.928	71.95 (71.81)	10.31 (10.25)	8.45 (8.38)	
CH ₃ , C ₆ H ₅ -CH=CH	74	pF = 80° (recristallisé dans CCl ₄)			78.15 (78.10)	7.90 (7.96)	6.61 (6.51)	
C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ -CH=CH	53	pF = 139° (recristallisé dans CCl ₄)			82.15 (82.28)	7.01 (6.91)	5.08 (5.05)	

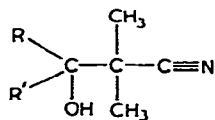
TABLEAU 8




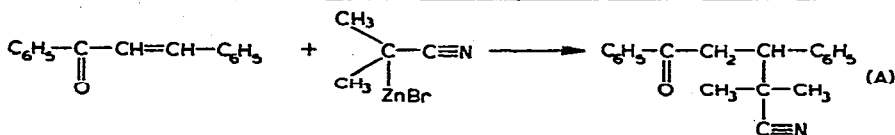
R et R'	Rdt. (%)	pÉb. (°C/mmHg)	n _D ²²	d ₄ ²²	Analyses trouvé (calc.) (%)			
					C	H	N	Cl
H, CH ₃	77	112/12	1.440	0.939	65.94 (66.10)	10.22 (10.30)	11.14 (11.01)	
C ₆ H ₅ , H	80	114/0.02	1.520	"	75.94 (76.15)	7.83 (7.99)	7.66 (7.40)	
H, CCl ₃	78	110/0.01	pF=57°		36.65 (36.47)	4.41 (4.37)	6.11 (6.08)	45.80 (46.14)
H, 	71	107/0.03	1.486	1.071	73.75 (73.59)	7.97 (8.03)	8.64 (8.58)	
H, CH ₃ -CH=CH	83	132/10	1.490	0.938	70.74 (70.55)	9.88 (9.87)	9.28 (9.14)	
CH ₃ , (CH ₃) ₂ C=CH	67	85/0.005	pF=49°		72.98 (72.88)	10.50 (10.57)	7.81 (7.73)	
C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅ -CH=CH	50	pF=167° (recristallisation: CCl ₄)			82.47 (82.44)	7.20 (7.26)	4.85 (4.81)	

^a Trop visqueux.

TABLEAU 9

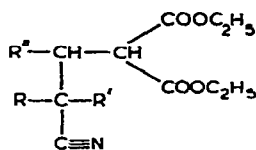


R et R'	Rdt. (%)	pÉb. (°C/mmHg)	n _D ²²	d ₄ ²²	Analyses trouvé (calc.) (%)			
					C	H	N	Cl
C ₃ H ₇ , H	87	88/0.5	1.439	0.922	67.41 [†] (68.04)	10.96 (10.71)	9.70 (9.92)	
CH ₃ , C ₂ H ₅	74	72/0.2	1.447	0.946	67.83 (68.04)	10.80 (10.71)	9.99 (9.92)	
CCl ₃	80	pF=105° (recristallisé dans CCl ₄)			33.36 (33.28)	3.80 (3.72)	6.52 (6.47)	49.01 (49.13)
 , H	90	95/0.01	1.485	1.097	65.38 (65.44)	6.75 (6.71)	8.58 (8.48)	
H, CH ₃ -CH=CH	83	116/12	1.454	0.930	69.20 (69.03)	9.50 (9.41)	9.97 (10.06)	
CH ₃ , (CH ₃) ₂ C=CH	85	76/0.01	1.466	0.937	71.63 (71.81)	10.21 (10.25)	8.56 (8.38)	
CH ₃ , C ₆ H ₅ -CH=CH	62	pF=61° (recristallisé dans essence et CCl ₄)			78.25 (78.10)	8.02 (7.96)	6.54 (6.51)	



Rdt. = 66%; pF = 104° (recristallisé dans cyclohexane); calc. : C 82.28, H 6.91, N 5.05; trouvé: C 82.22, H 7.00, N 5.01.

TABLEAU 10



R et R'	R''	Rdt. ^a (%)	pÉb. (°C/mmHg)	n _D ²²	d ₄ ²²	Analyses trouvée (calc.) (%)		
						C	H	N
H, CH ₃	CH ₃	70	92/0.02	1.439	1.046	59.65 (59.73)	8.05 (7.94)	6.40 (5.81)
H, C ₂ H ₅	CH ₃	67	115/0.10	1.440	1.033	61.01 (61.15)	8.30 (8.29)	5.61 (5.49)
H, CH(CH ₃) ₂	CH ₃	55	110/0.05	1.444	1.024	62.53 (62.43)	8.40 (8.61)	5.20 (5.20)
CH ₃ , CH ₃	CH ₃	77	103/0.03	1.443	1.090	61.25 (61.15)	8.29 (8.29)	5.58 (5.49)
H, CH ₃	C ₂ H ₅	58	110/0.07	1.444	1.040	61.10 (61.15)	8.29 (8.29)	5.32 (5.49)
H, C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	50	110/0.04	1.445	1.023	62.55 (62.43)	8.66 (8.61)	5.32 (5.20)
H, CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	47	125/0.01	1.448	1.016	63.42 (63.58)	8.75 (8.89)	4.99 (4.94)
CH ₃ , CH ₃	C ₂ H ₅	67	113/0.04	1.447	1.032	62.53 (62.43)	8.42 (8.61)	5.32 (5.20)
H, CH ₃	CH(CH ₃) ₂	43	96/0.01	1.448	1.028	62.61 (62.43)	8.53 (8.61)	5.28 (5.20)
H, C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂	53	102/0.005	1.449	1.019	63.38 (63.58)	9.00 (8.89)	5.12 (4.94)
H, CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	71	110/0.02	1.451	1.014	64.50 (64.62)	9.20 (9.15)	4.75 (4.71)
CH ₃ , CH ₃	CH(CH ₃) ₂	81	108/0.01	1.452	1.028	63.46 (63.58)	8.85 (8.89)	4.91 (4.94)
H, CH ₃	C ₆ H ₅	38	135/0.03	1.494	1.092	67.35 (67.31)	7.01 (6.98)	4.58 (4.62)
H, C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	36	138/0.04	1.493	1.081	68.25 (68.12)	7.28 (7.31)	4.47 (4.41)
H, CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	81	136/0.02	1.493	1.071	68.94 (68.86)	7.55 (7.60)	4.27 (4.23)
CH ₃ , CH ₃	C ₆ H ₅	85	145/0.03	1.496	1.086	68.34 (68.12)	7.21 (7.31)	4.46 (4.41)

^a Les rendements sont calculés par rapport à l'alcoylidène-malonate de départ.

Spectrographie

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Hitachi Epi G-2 étalonné suivant les tables de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 et Perkin-Elmer R-12.

Dosages

(a) Les dosages iodométriques sont effectués en présence d'un excès d'iode pour éviter la réaction secondaire de duplication et l'iode en excès est dosé par le thiosulfate de sodium.

(b) Le pourcentage des diastéréoisomères est déterminé par RMN selon la méthode de Canceill et Jacques^{3,4}.

Zinciques

La préparation des zinciques est effectuée à partir de 0.125 mole d' α -bromonitrile, 8.2 g (0.125 at-g) de zinc, et de 75 ml de THF anhydre. Le zinc est recouvert par une petite quantité de solvant. Après addition de quelques ml d' α -bromonitrile le milieu est porté à ébullition. La réaction démarre de façon vigoureuse. Le milieu est alors refroidi vers 20° et le mélange solvant-bromonitrile est introduit en une heure environ, en maintenant la température vers 20–25°.

*Condensations**(a) Dérivés carbonylés*

Les condensations sont effectuées vers 5° (sauf pour le zincique de l' α -bromoacétonitrile¹²) par addition de 0.10 mole de dérivé carbonylé dilué dans un volume égal de solvant. L'agitation est poursuivie jusqu'à disparition de la vibration IR caractéristique du dérivé carbonylé.

(b) Alcoylidènes-malonates d'éthyle

0.10 Mole d'alcoylidène-malonate d'éthyle est ajoutée au zincique d' α -bromonitrile à température ambiante. Le contact est prolongé jusqu'à ce que l'on ne note plus d'évolution des vibrations IR caractéristiques de l'alcoylidène-malonate (bande forte vers 1715–1720 cm^{-1} et moyenne vers 1635–1640 cm^{-1}) et du milieu réactionnel après condensation (bande forte ou moyenne vers 1628 cm^{-1}).

Après traitements usuels et séchage sur MgSO_4 , les produits organiques sont distillés ou recristallisés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. S. Vul'fon et L. Kh. Vinograd, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 106 (1956) 669.
- 2 N. S. Vul'fon et L. Kh. Vinograd, *Zh. Obsch. Khim.*, 29 (1959) 245, 1147 et 2690.
- 3 J. Canceill et J. Jacques, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 268 (1969) 239.
- 4 J. Canceill et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1970) 2180.
- 5 J. Cure et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 262 (1966) 213.
- 6 J. Cure et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 264 (1967) 97.
- 7 J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8 (1968) 3244.
- 8 J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7 (1969) 2471.
- 9 F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 266 (1968) 403.
- 10 M. Gaudemar et M. Martin, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 267 (1968) 1053.
- 11 F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1969) 2088.
- 12 N. Goasdoué et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 269 (1969) 861.
- 13 A. Job et R. Reich, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 33 (1923) 1415.
- 14 C. L. Stevens et J. C. French, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4398.
- 15 C. L. Stevens et J. C. French, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 658.

- 16 G. A. Garnowicz et R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1714.
 - 17 R. Couffignal, Thèse Paris 1971.
 - 18 N. Goasdoue et M. Gaudemar, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) C9.
 - 19 J. C. Dubois, J. P. Guette et M. B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3008.
 - 20 F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3065.
 - 21 A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wyckoff et E. Hardenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3452.
- J. Organometal. Chem.*, 39 (1972)