

ADDITIONS D' α -CHLORONITRILES SUR LES OLEFINES PAR CATALYSE REDOX *

MARC JULIA*, GEORGETTE LE THUILLIER et LUCIEN SAUSSINE

Laboratoire de Chimie E \ S 21 rue Lhomond 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 1er août 1978)

Summary

α -Chloronitriles are shown to add to α -olefins and conjugated dienes, with ferrous chloride or preferably cuprous chloride in the presence of 2,2-bipyridyl or 1,10-phenanthroline as catalysts

Résumé

Les α -chloronitriles s'additionnent sur les α -oléfines et les diènes conjugués. Cette réaction est catalysée par le chlorure ferreux ou mieux le chlorure cuivreux en présence de bipyridyle-2,2' ou de phénanthroline-1,10

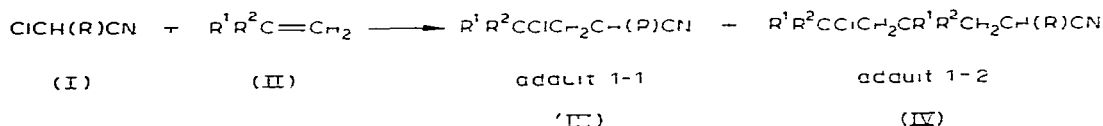
L'addition radicalaire de composés polyhalogénés, comme le tétrachlorure de carbone, sur les oléfines est classique [1]. Les défauts principaux de cette réaction sont la formation de mélanges de télomères et la mise en jeu d'une liaison C—H au lieu de C—Cl, dans le cas du chloroforme par exemple. La catalyse redox permet d'éviter ces inconvénients [2]. Les principaux catalyseurs utilisés sont des sels de cuivre et de fer en présence d'amines. Des complexes de certains métaux de transition ont aussi été utilisés [3]. Ces réactions sont efficaces avec les composés du type CCl_3X . Elles ont pu être étendues au dichloracétonitrile avec le chlorure cuivreux dans l'acétonitrile [4] et au dichloracétate de méthyle avec le dichlorotris(triphényl phosphine)ruthénium(II) [3b]. L'acide dichloracétique a été additionné sur le butadiène [5].

Pour les dérivés monohalogénés, si les dérivés monobromacétiques s'additionnent aisément sur les oléfines [6], il n'en est pas de même pour les dérivés monochloracétiques. Il a été signalé [7] que le monochloracétonitrile s'additionnait sur les oléfines en présence de chlorure ferreux ou cuivreux dans l'acétonitrile. Cependant, en utilisant les conditions indiquées, nous n'avons observé qu'une très faible addition.

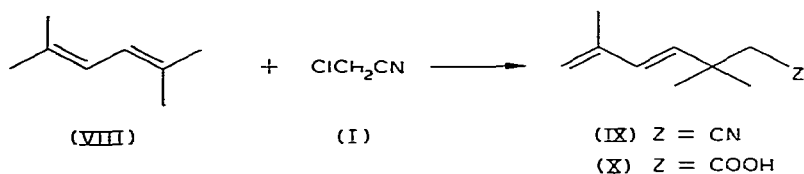
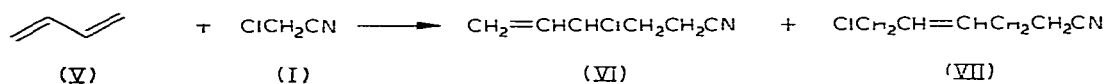
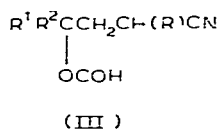
* Dédié au Professeur Henri Normant à l'occasion de son 72ème anniversaire le 25 juin 1979

Saegusa [8] réalise l'addition du chloracétonitrile sur l'acrylonitrile ou l'acrylate de méthyle en présence d'oxyde cuivreux et de t-butyl isonitrile, ce qui conduit directement au cyclopropane. Cette réaction n'a lieu que sur les oléfines appauvries en électrons. L'extension de la catalyse redox aux dérivés monochlorés présente cependant un intérêt évident en synthèse.

Une influence très forte du solvant et des ligands du cuivre avait été remarquée dans la cyclisation d'halogénures benzylques [9]. Ceci nous a incités à étudier en détail l'influence de ces facteurs sur l'addition du chloracétonitrile sur les oléfines.



R ¹	R ²	R
a Ph	H	H
b n-C ₃ H ₇	H	H
c n-C ₈ H ₁₇	H	H
d CN	H	H
e Ph	H	C ^t H ₃
f CH ₃	CH ₃	CH ₃



Dans l'acétonitrile, la présence simultanée du chlorure cuivreux et du bipyridyle-2,2' est indispensable pour une catalyse efficace. Le rapport Bipy/CuCl doit être au moins égal à 1, mais peut atteindre 10 sans dommages. La réaction sans ligand s'effectue un peu mieux dans le cas du DMF. L'acétonitrile et le benzène semblent les solvants les mieux adaptés. Dans le DMF, on observe à côté du chloronitrile attendu (III) une certaine quantité du formyloxy nitrile. La formation de ce composé fait penser à l'attaque du solvant par un carbo-cation. Celui-ci proviendrait de l'oxydation du radical provenant de l'étape d'addition. On sait en effet [10a] que le bipyridyle (ou la phénanthroline) favorise con-

TABLEAU 1

EFFET DU RAPPORT $\text{CuCl}/\text{Bipy}^a$ ET DU SOLVANT SUR L'ADDITION DU CHLORACETONITRILE SUR LE STYRENE

ClCH_2CN (mmol)	Styrene (mmol)	CuCl (mmol)	Ligand (mmol Bipy)	Solvant 25 cm^3	Durée (h)	$T(^{\circ}\text{C})$	Adduit 1-1 (Ret %) ^b
5	5	0.5	0	CH_3CN	5	130	0
5	5	0	0.5	CH_3CN	5	130	0
5	5	0.25	0.125	CH_3CN	5	130	IIIa 36
5	5	0.25	0.25	CH_3CN	5	130	IIIa 100
5	5	0.25	0.5	CH_3CN	5	130	IIIa 100
5	5	0.25	0.75	CH_3CN	5	130	IIIa 100
5	5	0.25	2.5	CH_3CN	5	130	IIIa 93
5	5	5	0	CH_3CN	72	90	IIIa 1
5	5	5	0	DMF	5	90	IIIa 5 + IIIa 11
5	5	5	5	DMF	5	90	IIIa 63 + IIIa 5
5	5	0.25	0.25	DMF	18	90	IIIa 24 + IIIa 2
5	5	0.25	0.25	DMF	5	130	IIIa 45
5	5	0.25	0.25	HMPT	5	130	IIIa 45
5	5	0.25	0.25	DME	5	130	IIIa 45
5	5	0.25	0.25	Benzene	5	130	IIIa 98
5	5	0.05	0.05	CH_3CN^c	5	130	IIIa 8
5	5	0.05	Phen	CH_3CN^c	5	130	IIIa 45
			0.05				

^a Bipy = bipyridyl-2,2' ^b Calcule par rapport au chloronitrile mis en réaction ^c 12.5 cm^3

sidérablement le transfert d'électrons à partir d'ions cuivriques aux dépens du transfert de ligand

Dans le cas du DMF, DME, HMPT, la présence de précipité vert à la fin de la réaction montre qu'il y a destruction du catalyseur

Essais avec d'autres ligands

La plupart des essais ont été faits dans le cas du styrène avec des quantités catalytiques de chlorure cuivreux (5% en mol) et de ligand (5% en mol) dans les conditions qui donnent 100% de rendement avec le bipyridyle-2,2' (ClCH_2CN et styrène 5 mmol, CH_3CN 25 cm^3 , 130°C , 5 h) (ligne 4, Tableau 1). La phénanthroline-1,10 a le même effet que le bipyridyle-2,2'. Nous n'avons pas observé d'addition avec la triphénylphosphine, le bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane, l'éthylène diamine, la *N,N*-tétraméthyléthylène diamine, l'éthanolamine, le sel tétrasodique de l'EDTA, le sel de sodium du dithiocarbamate d'éthyle, l'acétyl-acétone, le dibenzoyl méthane, le *t*-butyl isonitrile (avec $\text{L}/\text{Cu} = 1$ ou 3), le cyclo octadiène-1,5, la quinoléine, l'acide salicylique, l'acide ascorbique, la thiourée, le biuret et le chlorhydrate de triéthylamine [2a]. De même, avec CuCl stoéchiométrique et le triéthylphosphite (un équivalent ou 4%, 90°C , 16 h et plus), ainsi qu'avec l'imidazole (un équivalent, 90°C , 16 h)

Autres oléfines

L'examen de quelques autres oléfines, Tableau 2, montre que la réaction n'est pas limitée au styrène. Les oléfines aliphatiques réagissent un peu moins efficace-

TABLEAU 2

EFFET DU RAPPORT CuCl/Bipy ET DU SOLVANT SUR L'ADDITION DU CHLORACÉTONITRILE SUR QUELQUES OLÉFINES

ClCHRCN (mmol)	Olefine (mmol)	CuCl (mmol)	bipy (mmol)	CH ₃ CN (cm ³)	Durée (h)	T (°C)	Produit (Rdt %) ^c
<i>R = H</i>							
5	Styrène 5	0.5	0	25	5	130	0
5	Styrène 5	0.25	0.25	25	5	130	IIIa 100
50	Pentène-1 50	5	0	7.5	16	120	IIIb 2
50	Pentène-1 50	5	5	7.5	16	120	IIIb 54
2.5	Decène-1 2.5	0.25	0	12.5	18	130	IIIc 0
2.5	Decène-1 2.5	0.25	0.25	12.5	18	130	IIIc 60
5	Acrylonitrile 10	0.5	0.5	25	19	130	IIId 40
							IVd 15
50	Butadiène 60	5	5	7.5	16	120	VI 12
							VII 62
5	C ₆ H ₁₀ ^b 20	0.5	0.5	1	17	120	IX 29
5	C ₆ H ₁₄ 20	0.5	0.5	1	66	80	IX 15
20	C ₈ H ₁₄ 5	0.5	0.5	1	66	80	IX 12
5	C ₆ H ₁₄ 40	5	5	10	17	90	IX 34
5	C ₆ H ₁₄ 40	5	10	10	17	90	IX 38
5	C ₆ H ₁₄ 40	5	5	10	66	90	IX 54
<i>R = CH₃</i>							
5	Styrène 5	0.25	0.25	25	5	130	IIIe 93
10	Isobutène 15	0.25	0.5	12.5	5	130	IIIe 55

^a Calculé sur le chloronitrile mis en réaction ^b C₈H₁₄ = diméthyle-2,5-hexadiène-2,4

ment. La réaction sur le butadiène a fourni un mélange des deux isomères allyliques (VI et VII) du chloro-4(-6) hexène-5(-4) nitrile avec un bon rendement

Autres chloronitriles

Un essai d'addition du chloro-2 propionitrile sur le styrène et un sur l'isobutène ont montré que la réaction n'était pas limitée au chloracétonitrile (Tableau 2). L'influence des ligands sur des réactions catalysées par des sels de cuivre a été déjà mise en évidence [8,10]. En particulier, il a été montré [10d] que les halogénures benzyliques sont efficacement dimérisés dans l'acétonitrile par le chlorure cuivreux en présence d'éthylène diamine, diéthylène triamine, thiéthylène tétramine, acétylacétone, EDTA, par contre, aucune dimérisation n'est observée en présence d'éthanolamine, pyridine, bipyridyle-2,2', phénanthroline-1,10 ou triphényl phosphine. Par contre, en présence de quantités stoechiométriques de chlorure cuivreux et de bipyridyle-2,2' dans l'acétonitrile, le chloracétonitrile est efficacement transformé en succinonitrile; avec un rapport Bipy/CuCl = 2, la réaction est plus rapide.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3. On y voit aussi que l'addition de l'oléfine à un tel milieu accélère la transformation du chloronitrile et que l'addition l'emporte largement sur la dimérisation. Le résultat est le même dans le DMF, mais moins marqué. Il est clair que cette réaction parasite consomme du catalyseur et, avec les oléfines moins réactives que le styrène, il est bon d'employer une plus grande proportion de catalyseur

TABLEAU 3

CICH ₂ CN (mmol)	Oléfine (mmol)	CuCl (mmol)	Ligand (mmol)	Solvant (cm ³)	Durée (h)	T (°C)	CICH ₂ CN transformé (%)	CICH ₂ CN dimérisé (%)	III _d (Rdt %) ^a
5	0	5	Bipy, 5	CH ₃ CN, 12,5	4	100	55	45	
5	0	5	Bipy, 10	CH ₃ CN, 12,5	4	100	70	70	
5	0	5	<i>b</i>	CH ₃ CN, 12,5	4	100	12	12	
5	Styrene, 5	5	Bipy, 5	CH ₃ CN, 12,5	4	100	90	10	80
2,5	Styrene, 2,5	2,5	Bipy, 2,5	DMF, 6	2	110	90	20	65

^a Calculé sur le chloronitrile mis en réaction ^b Conditions de [10d]

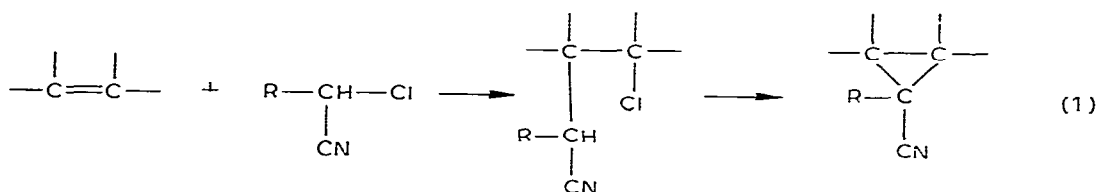
Sels de fer

Quelques essais ont été faits pour voir si les sels de fer, éventuellement avec des ligands convenables, catalysaient aussi l'addition du chloroacétonitrile sur les oléfines. Le Tableau 4 rassemble les résultats obtenus. On voit que le chlorure ferreux seul dans l'acétonitrile est pratiquement inactif. L'addition de bipyridyle 2,2' le rend capable de provoquer la réaction désirée. L'efficacité est toutefois inférieure à celle du chlorure cuivreux avec le même ligand.

Conclusion

La réaction d'addition des α -chloronitriles sur les oléfines en catalyse redox avec le chlorure cuivreux et, dans une moindre mesure, avec le chlorure ferreux, devient efficace en présence de ligands comme le bipyridyle-2,2' ou la phénanthroline-1,10. On obtient alors des adduits-1,1 (γ -chloronitriles) avec des conversions et des rendements très élevés.

Compte tenu de la grande facilité de cyclisation des γ -chloronitriles en nitriles cyclopropaniques, on voit que ceci constitue une manière de "cyclopropaner" une double liaison simple (voir même suivant, où le chrysanthémate de méthyle a été obtenu à partir du chloroacétate de méthyle [14]). Cette opération peut être réalisée en une étape avec le diazo-acétonitrile (au lieu de 2 étapes, ici), mais ce réactif n'est pas sans danger.



Le rôle considérable exercé par les ligands du cuivre sera discuté dans un prochain article.

TABLEAU 4

ClCH ₂ CN (mmol)	Oléfine (mmol)	FeCl ₂ (mmol)	Bipy (mmol)	CH ₃ CN (cm ³)	Durée (h)	T(°C)	Produit	Rdt ^a
16 6	Décène-1 16 6	1 33 ^b	0	2 5	18	120	IIIc	3
16 6	Décène-1, 16 6	1 33	1 33	2 5	18	120	IIIc	35
47	Pentène-1 50	4 ^b	0	7 5	18	120	IIIb	4
47	Pentène-1, 50	4	4	7 5	18	120	IIIb	27
17	Styrène, 17	0 68 ^c	0	8	5	130	IIIa	0
17	Styrène 17	0 68 ^c	0 68	8	5	130	IIIa	25

^a Calculé sur le chloronitrile mis en réaction. ^b Soit 0 08 mol par mole de nitrile. ^c Soit 0 04 mol par mole de nitrile.

Partie Expérimentale

Tous les solvants utilisés sont distillés sur un réactif approprié. Les chromatographies sur couches minces (CCM) ou sur couches épaisses (CCE) de silice (pF 254, Merck) sont faites, sauf indications contraires, avec le mélange éluant cyclohexane/chlorure de méthylène/acétate d'éthyle (50/45/5 en volumes). Les points de fusion et les points d'ébullition ne sont pas corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central du C. N. R. S. Tous les composés nouveaux décrits ont fourni des résultats analytiques correspondant à leur formule à $\pm 0,3\%$. Seule la formule brute est indiquée.

Les mesures physiques ont été faites sur les appareils suivants: Perkin—Elmer 267 (IR), Varian A60 et EM360 (TMN), Bruker 90 MHz ^1H et ^{13}C , Cameca 250 MHz ^1H Perkin—Elmer F30 (CPV), Beckman DK 2 A (UV), Varian MAT CH 7 (spectre de masse), Varian MAT III (couplage CPV—masse).

Les spectres de RMN sont pris en solution dans CCl_4 ou CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm (par rapport au TMS, $\delta = 0$ ppm), et les constantes de couplage (J) en cps. La description des spectres utilise les abréviations suivantes: s, singulet, d, doublet, t, triplet, m, multiplet.

Addition du chloracétonitrile sur le styrène dans l'acétonitrile

Phényl-4 chloro-4 butyronitrile (IIIa). Une solution de 377 mg (5 mmol) de chloracétonitrile (Ia), 520 mg (5 mmol) de styrène, 25 mg (0,25 mmol) de CuCl , 39 mg (0,25 mmol) de bipyridyle dans 25 cm^3 de CH_3CN est chauffée en tube scellé pendant 5 h à 130°C . La majorité de l'acétonitrile est ensuite évaporée. Après addition d' HCl N , on extrait avec CH_2Cl_2 , lave à l'eau et sèche sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, on obtient une huile incolore par purification par CCE: 900 mg (100%). IR (cm^{-1}): 2250 $\nu(\text{CN})$. RMN (CDCl_3): 2,2 à 2,7 (m, 4 H), 4,8 à 5,1 (m, 1 H), 7,35 (s, 5 H). $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN} = 179,5$. Masse m/e 179—181.

Addition du chloracétonitrile sur le styrène dans le DMF

Formyloxy-4 phényl-4 butyronitrile (III'). A une solution de 495 mg (5 mmol) de bipyridyle dans 25 cm^3 de DMF, on ajoute 520 mg (5 mmol) de styrène et 377 mg (5 mmol) de chloracétonitrile (Ia). Après 5 h à 90°C sous azote, on évapore une partie du DMF sous vide, puis ajoute HCl N , extrait avec CH_2Cl_2 et sèche sur MgSO_4 . CCM: 2 taches. On isole 2 produits par CCE: 564 mg (63%) de phényl-4 chloro-4 butyronitrile, et 50 mg (5%) de phényl-4 formyloxy-4 butyronitrile. IR (cm^{-1}): 2250 (CN), 1720, 1170 (formiate). RMN (CDCl_3): 2,2 à 2,8 (m, 4 H), 5,8 à 6,1 (m, 1 H), 7,35 (s, 5 H), 8,11 (s, 1 H). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = 189$. Masse m/e 189.

Réaction du chloro-2 propionitrile sur le styrène

Méthyl-2 phényl-4 chloro-4 butyronitrile (IIIe). Le mode opératoire est le même que pour le chloracétonitrile. A partir de 450 mg (5 mmol) de chloro-2 propionitrile (Ie), on obtient 888 mg (93%) d'huile après purification par CCE. IR (cm^{-1}): 2250 (CN). RMN (250 MHz): 2 doublets J 7 Hz centrés à 1,34 et 1,4 ppm (3 H); 2,1 à 2,6 (m, 2 H); 3 à 3,3 (m, 1 H), 4,9 à 5,15 (m, 1 H), 7,4 (s, 5 H). $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN} = 193,5$. Masse m/e 193—195.

Dimérisation du chloroacétonitrile

Les réactions sont effectuées en tube scellé comme pour les réactions d'addition sur les oléfines, puis la plupart de l'acétonitrile est distillé, le mélange est repris dans l'éther et filtré sur floisil. Après évaporation de l'éther le mélange est dosé par RMN avec étalon interne ($\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$). Le succinonitrile a été isolé par CCM. RMN (CDCl_3) 2.8 ppm. Il est identique au produit authentique.

Réaction du chloroacétonitrile sur le pentène-1

Chloro-3 cyano-1 hexane (IIIb). 0.5 g de CuCl (5 mmol) et 0.78 g (5 mmol) de bipyridyle sont placés dans un tube sous azote. On introduit ensuite 5 cm^3 de CH_3CN , puis 3.2 cm^3 de chloroacétonitrile (50 mmol), 5.5 cm^3 (50 mmol) de pentène-1 et 2.5 cm^3 de CH_3CN pour mouiller les parois. Le tube est ensuite refroidi, puis scellé sous vide, placé dans une enceinte métallique, et chauffé 16 h à 120°C dans un bain d'huile. Après ouverture du tube, on distille le pentène qui n'a pas réagi, puis l'acétonitrile qui entraîne un peu de chloroacétonitrile, et enfin le chloroacétonitrile 1.3 g (35%). Le produit d'addition est distillé sous vide. Eb. 112–114°C/24 mmHg, 4 g (55%). IR (cm^{-1}) 2250 (CN). RMN (CDCl_3), 90 MHz. 0.78 à 1.10 (m, 3 H), 1.16 à 2.4 (m, 6 H), 2.44 à 2.73 (m, 2 H), 3.78 à 4.1 (m, 1 H). $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NCl}$ = 145.5. Masse *m/e* 145–147.

Réaction du chloroacétonitrile sur le décène-1 (IIIc)

0.47 cm^3 (2.5 mmol) de décène-1, 0.16 cm^3 (2.5 mmol) de ClCH_2CN , 25 mg (0.25 mmol) de CuCl et 39 mg (0.25 mmol) de bipyridyle dans 12.5 cm^3 de CH_3CN sont chauffés en tube scellé pendant 18 h à 130°C. Après traitement, on isole 355 mg d'huile qui, purifiée par CCE, donne 323 mg de produit d'addition. IR (cm^{-1}) 2250 (CN). RMN (CDCl_3): 0.8 à 1 (m, 3 H), 1.1 à 2.3 (m, 16 H), 2.4 à 2.75 (m, 2 H); 3.65 à 4.25 (m, 1 H). $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClN}$ = 215.5. Masse *m/e* 215–217.

Réaction du chloroacétonitrile sur l'acrylonitrile

0.377 g (5 mmol) de chloroacétonitrile, 0.66 cm^3 (10 mmol) d'acrylonitrile, 50 mg (0.5 mmol) de CuCl et 78 mg (0.5 mmol) de bipyridyle en solution dans 25 cm^3 de CH_3CN sont chauffés 19 h à 130°C. Après extraction, on obtient 760 mg de brut. On sépare par chromatographie sur plaque préparative deux produits: 260 mg de chloro-2 glutaronitrile (adduit-1,1) (40%) et 140 mg d'adduit-1,2 (15%). Chloro-2 glutaronitrile (IIIId) IR (cm^{-1}) 2250 (CN). RMN 90 MHz (CDCl_3): 2.15 à 2.8 (m, 4 H); 4.6 (t, 6.26, 1 H). $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClN}_2$ = 128.5. Masse *m/e* 129–131. Produit d'addition-1,2 (IVd) IR (cm^{-1}) 2250 (CN). RMN 90 MHz (CDCl_3): 1.82 à 2.8 (m, 6 H), 2.8 à 3.2 (m, 1 H), 4.65 (m, 1 H). $\text{C}_5\text{H}_8\text{ClN}_3$ = 181.5. Masse *m/e* 182–184.

Réaction du chloro-2 propionitrile sur l'isobutène

Diméthyl-2,4 chloro-4 pentane nitrile (IIIIf) 895 mg (10 mmol) de chloro-2 propionitrile, 50 mg (0.5 mmol) de CuCl et 78 mg (0.5 mol) de bipyridyle sont dissous dans 12.5 cm^3 de CH_3CN sous azote. Après refroidissement, on ajoute 1.5 cm^3 d'isobutène liquide (15 mmol environ). Le tube est ensuite scellé sous vide et chauffé 5 h à 130°C. Après extraction, on obtient 800 mg d'huile (55%) unique en CCM et CPV colonne CWAX, 20 M, 5%, 3 m, 140°C. IR (cm^{-1}) 2240 (CN). RMN (CDCl_3) 250 MHz. 1.43 (d, 7, 3 H), 1.67 (s, 3 H); 1.73 (s, 3 H),

1 82 a 2 26 (m, 2 H) 2 9 à 3 05 (m 1 H) C-H₁₂ClN = 145 5 Masse *m/e* 146—148

Réaction du chloracétonitrile sur le butadiène

500 mg (5 mmol) de CuCl, 780 mg (5 mmol) de bipyridyle, (7 5 cm³) de CH₃CN, (3 2 cm³) de ClCH₂CN et 5 5 cm³ (60 mmol) de butadiène sont chauffés 16 h à 120°C en tube scellé. Après filtration du précipité vert, on évapore l'acétonitrile qui entraîne le chloracétonitrile restant, puis distille le résidu sous vide. Deux fractions (1) Eb 62°C/0 3 mmHg, 3 75 g et (2) Eb 80—90°C/0 3 mmHg 1 05 g. CPV colonne CWAX, 20 M, 5% 3 m, 150°C. Fraction 1 VI, 19%, VII, 81% (*cis* + *trans* 15—85%). Fraction 2 VI, 5%, VII, 95% (*cis* + *trans* 15—85%). Les deux isomères VI et VII sont séparés par chromatographie sur colonne de silice (éluant C₆H₁₂, CH₂Cl₂ 50/50).

Chloro-4 hexène-5 nitrile (VI) IR (cm⁻¹) 2240 (CN) RMN (CDCl₃) 2 05 à 2 65 (m, 4 H), 4 45 (m, 1 H), 5 2 à 6 1 (m, 3 H) C₆H₈ClN = 129 5 Masse *m/e* 129—131

Chloro-6 hexène-4 nitrile (VII) IR (cm⁻¹) 2250 (CN), 1665, 965 (HC=CH-*trans*), 755 (CH=CH-*cis*), faible) RMN (CDCl₃) 2 43 (m 4 H) 4 1 (m, 2 H), 5 81 (m, 2 H) RMN ¹³C ref TMS 17 2, 27 9, 44 3, 118 6, 129, 130 3

On note la présence à 128 4 et 129 9 ppm de 2 pics peu intenses correspondant aux 2 carbones *sp*² de la double liaison de l'isomère *cis*. On sait [11] qu'en général les carbones *sp*² d'une double liaison *cis* résonnent à champ légèrement plus fort que ceux de l'isomère *trans*. Par intégration, on trouve environ 15% d'isomère *cis*, ce qui correspond au résultat obtenu par CPV C₆H₈ClN = 129 5 Masse *m/e* 129—131

Réaction du chloracétonitrile sur le diméthyl-2,5 hexadiène-2,4

Triméthyl-3,3,6 heptadiène-4,6 nitrile (IX) Les quantités de réactifs, la température et la durée des essais sont indiqués dans le Tableau 2. Le chloronitrile I et le diène VIII sont ajoutés à la solution du chlorure cuivrique et du bipyridyle dans l'acétonitrile sous azote. Après traitement comme ci-dessus, le nitrile d'addition (IX) a été isolé par chromatographie sur couche épaisse. IR (cm⁻¹) 2240 (CN), 1610, 970 (HC=CH), 890 (CH₂=C) UV (EtOH) λ_{max} 228 nm, ε 17 500, épaulements à 222 nm, ε 15 000 et 234 nm ε 12 300. RMN (CDCl₃) 1 23 (s, 6 H), 1 83 (s, 3 H), 2 35 (s, 2 H), 5 (s, 2 H), 5 57 (d, 16, 1 H), 6 2 (d, 16, 1 H) C₁₀H₁₃N = 149 Masse *m/e* 149

Hydrolyse du diène nitrile (IX) en acide triméthyl-3,3,6 heptadiène-4,6 oïque (X)

Elle est effectuée selon [13]. 300 mg (2 mmol) de diène nitrile sont ajoutés à 350 mg (6.3 mmol) de potasse dissous dans 4 cm³ d'éthylène glycol et chauffés une nuit à reflux. Le mélange est versé dans l'eau, extrait au chloroforme, puis acidifié par HCl 2N et extrait au chloroforme, lavé à l'eau, séché sur MgSO₄. On obtient 250 mg d'huile. IR (cm⁻¹): 1700 (CO), 890 (CH₂=C) UV (EtOH) λ_{max} 228 nm, ε 19 000; épaulements à 224 nm, ε 17 500 et 237 nm, ε 13 500. RMN (CDCl₃) 1 2 (s, 6 H), 1 82 (s, 3 H), 2 35 (s, 2 H), 4 95 (s, 2 H), 5.7 (d, 16, 1 H), 6 2 (d, 16, 1 H), 11 55 (s, 1 H)

Ester de *p*-phényl-phénacyle (F 65°C) sans dépression avec l'authentique

Réactions catalysées par FeCl₂

Elles sont réalisées suivant la même technique que celles avec CuCl₂. FeCl₂ utilisé est le composé anhydre préparé à partir de FeCl₃ anhydre et de chlorobenzène sec selon [12]

Remerciements

Nous remercions ici encore le C N R S (LA No 32) et la D G R S T qui ont rendu possible ce travail

Références

- 1 C Walling *Free Radicals in Solution*, Wiley, New York, 1957, p 247
- 2 (a) M Assher et D Vofsi *J Chem Soc* (1961) 2261 (1963) 1887 3921 *J Chem Soc B* (1968) 947 A Or M Assher et D. Vofsi *J Chem. Soc Perkin Trans II* (1973) 1000 (b) J K Kochi *Free Radicals* vol 1 p 664 Wiley, New York, 1973 (c) R K Freidlina E C Chukovskaya *Synthesis* (1974) 447 (d) F Minisci *Acc Chem Res* 8 (1975) 165
- 3 (a) T Suzuki et J Tsuji *J Org Chem* 35 (1970) 2982 J Tsuji et Y Mori *Tetrahedron* 29 (1973) 827 (b) H. Matsumoto T Nakaido et Y Nagai *J Org Chem* 41 (1976) 396
- 4 S. Murai et S Tsutsumi *J Org Chem* 31 (1966) 3000
- 5 I L Mador et J A Scheben U S P 3 338 960, 1967 *Nat Dist Chem Abstr* 68 (1968) 21543v
- 6 G Sosnowski *Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry*, MacMillan, New York, 1964, p 47
- 7 H W Moore F F Rust et H S Klein *Br Fr* 1 409 516 (Shell) *Chem Abstr* 64 (1966) 3365h
- 8 T. Saegusa et Y Ito *Synthesis* (1975) 291
- 9 M Julia B Mansour et D Mansour *Tetrahedron Letter* (1976) 3443
- 10 (a) J K Kochi *J. Amer. Chem Soc* 84 (1962) 3271 (b) C L Jenkins et J K Kochi *ibid* 94 (1972) 843, 856 (c) R G R Bacon et H A O Hill *Quart Rev* 19 (1965) 95 et ref citees (d) K Wada et H Hashimoto *Bull Soc. Chim Japan* 41 (1968) 3001 K Onuma J Yamashita et H Hashimoto *ibid* 43 (1970) 836 T Tawaki et H Hashimoto *ibid* 45 (1972) 3130 K Onuma J Yamashita et H Hashimoto *ibid* , 46 (1973) 333 (e) T Shirafi, Y Yamamoto et H Nozaki, *ibid* 44 (1971) 1994 H Nozaki T Shirafugi et Y Yamamoto, *Tetrahedron* 25 (1968) 3461 Y Kitagawa K Oshima H Yamamoto et H Nozaki, *Tetrahedron Lett* , (1975) 1859 (f) T Cohen et J G Tirpak *Tetrahedron Lett* (1975) 143 T Cohen et I Crsteanu *J Org Chem* (1975) 3649 A H Lervin M J Zovko W H Rosewater et T. Cohen *Chem. Commun* , (1967) 80
- 11 J B Stothers, *Carbon 13 NMR Spectroscopy* Academic Press London, 1972, p 406
- 12 M Fieser et L F Fieser, *Reagents for Organic Synthesis* vol 3 Wiley-Interscience New York p 145
- 13 M Julia S Julia et B Cochet, *Bull Soc Chim Fr* (1964) 1484
- 14 M Julia G Le Thuillier et L. Saussine *J. Organometal Chem* 177 (1979) 221