

EPOXYNITRILES (II) : ACTION DIFFÉRENTE DES COMPOSÉS DE GRIGNARD ET DES ORGANOMAGNÉSIENS SYMÉTRIQUES.

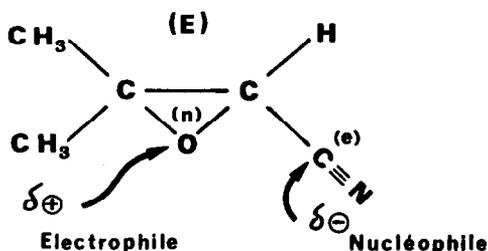
Jean Cantacuzène, Danièle Ricard et Monique Thézé

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure*, 24, rue Lhomond, Paris.

(Received 25 January, 1967)

Le but de cette note est de montrer que les composés de Grignard "RMgX" se distinguent, avec une netteté surprenante et non encore signalée, des composés organomagnésiens symétriques R-Mg-R, dans leur action vis à vis de l'époxytrile (E).

Nous avons déjà attiré l'attention (1) sur le fait qu'un époxytrile de type (E) possédait deux centres d'attaque primaire bien précis*



- L'oxygène époxydique (n), nettement basique, attaqué par les électrophiles
- Le carbone de la fonction nitrile (e) fortement électrophile, attaqué par les nucléophiles

Il est possible dans la série des réactifs magnésiens de passer d'un réactif de type électrophile, MgBr₂, à un composé de type nucléophile, R₂Mg, et par conséquent d'attaquer soit le pont époxyde, soit le groupe nitrile de (E). On peut prévoir que RMgX, possédera simultanément des propriétés électrophiles et nucléophiles.

MgBr₂ (préparé par action du brome sur le magnésium dans l'éther) conduit à côté d'époxytrile (E) n'ayant pas réagi (20 %), à un mélange de bromocyanhydrine (CH₃)₂CBr-CHOH-CN 4, et de bromoisobutanal (CH₃)₂CBr-CHO 2, dans un rapport de 5 à 1 environ : cette faible quantité d'aldéhyde bromé est due à une décomposition partielle de cyanhydrine, avec perte de HCN.

* Ainsi l'eau acidulée fournit avec (E) une α hydroxycyanhydrine tandis que l'eau basique conduit à un époxyamide. La même distinction s'observe avec le méthanol : préparation soit de α méthoxycyanhydrine (en présence de H⁺), soit d'époxyimidoéther (en présence de CH₃O⁻).

* Laboratoire de Mécanismes Réactionnels, associé au CNRS

$(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ (préparé par précipitation du bromure de magnésium au moyen du dioxanne, d'une solution de Grignard CH_3MgBr dans l'éther) conduit, à côté d'une faible proportion d'époxytrifluorure (E) n'ayant pas réagi (5 %), uniquement à l'époxycétone $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \text{CO} - \text{CH}_3$ 10*

$\Phi_2\text{Mg}$, (également préparé par précipitation du bromure d'une solution de Grignard ΦMgBr) conduit, si on évite la présence d'oxygène, qui oxyde une partie du réactif en phénol, à côté d'époxytrifluorure (E) de départ (15 %), essentiellement à l'époxycétone $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \end{array} \text{CO} - \Phi$ 5 qui s'obtient avec un rendement de 65 %*. Mais on obtient aussi dans cette réaction environ 20 % de phényl méthyl carbinol dont la présence ne peut s'interpréter simplement.

" CH_3MgBr " (préparé par action de CH_3Br sur le magnésium dans l'éther) conduit à un mélange riche en isobutanal $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CHO}$ 1, et l'on peut estimer à 60 % la proportion d'époxytrifluorure transformé en isobutanal*. On retrouve à côté, les produits bromés 2 et 4 (20 %) et quelques pour cent d'époxycétone 10. Quelques produits hydroxylés lourds (20 %), dus sans doute aux réactions classiques mais complexes des époxydes sur les solutions de Grignard (3) ont été repérés. La production d'aldéhyde à partir d'époxycétones lors de l'action d'une solution de Grignard, est connue (4).

En ne considérant que le bilan de la réaction, à l'isobutanal obtenu doit correspondre une molécule contenant le groupe nitrile : il s'agit de l'acétonitrile CH_3CN (7) qui du fait de sa grande solubilité dans l'eau est difficilement isolable. La perte du nitrile de synthèse dans l'eau d'hydrolyse peut être évitée en employant comme organomagnésien $\Phi\text{-Mg-Br}$, qui conduit à un nitrile $\Phi\text{-CN}$ non soluble dans l'eau.

$\Phi\text{-MgBr}$, préparé comme son homologue méthylé, fournit le mélange suivant: ΦCN 75 % ; $\Phi\text{CO}\Phi$: 5 % isobutanal 1 : 70 % ; époxycétone 5 : 5 % ; bromoisobutanal 2 et cyanhydrine 4 : 10 % ; époxytrifluorure de départ 3 % . Par addition inverse de (E) dans la solution de Grignard, qui est donc en excès au début de la réaction, le rendement en benzophénone augmente (22 %) et celui en benzonitrile diminue (40 %) ; il est donc permis de penser que le nitrile RCN existe avant l'hydrolyse et conduit donc ici, en partie à la benzophénone ; mais RCN étant complexé en solution par les composés du magnésium (3), il n'est pas distillable.

L'action simultanée de $\Phi_2\text{Mg}^*$ et MgBr_2 ajoutés en proportions égales et à des débits comparables à une solution de (E) conduit pratiquement au même mélange final que celui obtenu avec une solution de Grignard authentique.

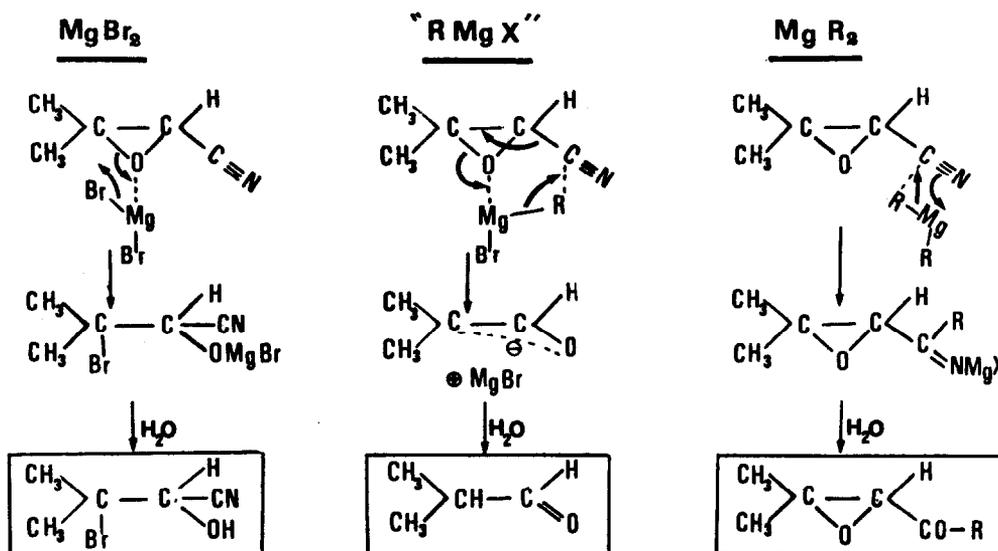
Donc vis à vis de notre réactif (E), et dans les conditions habituelles d'utilisation des réactifs magnésiens, la solution authentique de Grignard "RMgX" et le mélange $\text{R}_2\text{Mg} + \text{MgBr}_2$, conduisent au même résultat, différent de celui obtenu avec R_2Mg d'une part et MgBr_2 d'autre part.

* Il s'agit là d'une excellente méthode de préparation de ces produits, non encore décrite (2).

* En raison de sa solubilité dans l'eau, l'isobutanal n'est pas intégralement récupéré dans la phase étherée. Une expérience directe de solubilité avec un étalon interne non soluble dans l'eau permet d'estimer par chromatographie la proportion perdue dans l'eau et d'effectuer, pour l'isobutanal des corrections approximatives,

* La solution de $\Phi_2\text{Mg}$ exempte de dioxanne est ici obtenue suivant une méthode déjà décrite pour $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ (6).

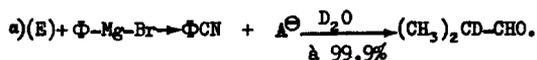
Nous proposons donc sur la figure I les schémas réactionnels simplifiés suivants* :



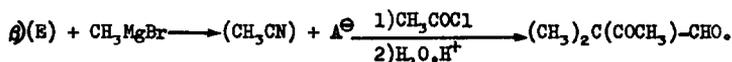
REFERENCES

- (1) J. Cantacuzène et D. Ricard, *Tetrahedron Letters*, **20**, 2237 (1966)
- (2) J.L. Pierre, *Ann. chim.*, **1**, 159 (1966)
- (3) M. Poctivas et B. Tchoubar, *C.R. Acad. Sci.*, **205**, 287 (1937)
- (4) E.P. Kohler, N.K. Richtmayer et W.R. Hester, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 205 (1931)
- (5) S.J. Storf, Polytechnic Institute of Brooklyn, *Ph.D. Thesis* (1960) University Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan
- (6) A. Kirrmann, M. Vallino et J.F. Fauvarque, *Bull. Soc. Chim. France* 1408 (1963)
- (7) P. Delbaere, *Bull. Soc. Chim. Belge*, **51**, 1 (1942).

* Nous suggérons l'intervention d'un énolate d'aldéhyde A^{\ominus} $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}^{\ominus}\text{Mg}^{\oplus}$, plutôt que celle d'un magnésien d'époxyde (7). Nous apportons les preuves suivantes pour étayer cette hypothèse.



90 % de l'isobutanal obtenu est deutéré sur le carbone indiqué ci-dessus (dosage RMN) et le magnésien d'époxyde aurait fourni un isobutanal marqué pour moitié sur le carbone indiqué et pour moitié sur le carbone aldéhydique.



L'aldéhyde β cétonique, résultant d'une C-acylation de A^{\ominus} , ne s'obtient que si on verse le chlorure d'acide dans A^{\ominus} , puis le complexe formé dans $\text{H}_2\text{O, H}^{\oplus}$; c'est en effet un produit très fragile. Isolé à l'état de pureté, il est aisé à identifier par ses spectres R.M.N., I.R. et U.V.

FIGURE II : CHROMATOGRAMMES

