

EFFET DE SOLVANTS SUR LA REACTION DU
BISTOSYLATE DU PHENYL-2 PROPANEDIOL-1,3 AVEC LES CYANURES ALCALINS

J. SEYDEN-PENNE et A. LOUPY

Groupe de Recherches n° 12 - C.N.R.S.
2 à 8, rue Henri Dunant - 94 - THIAIS (FRANCE)

(Received in France 1 October 1968; received in UK for publication 31 October 1968)

Lors de la réaction d'un bistosylate à structure néopentylique avec les cyanures alcalins (1) nous avons montré que dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) il se formait exclusivement le produit de γ -élimination tandis que dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) on obtenait également le produit de substitution.

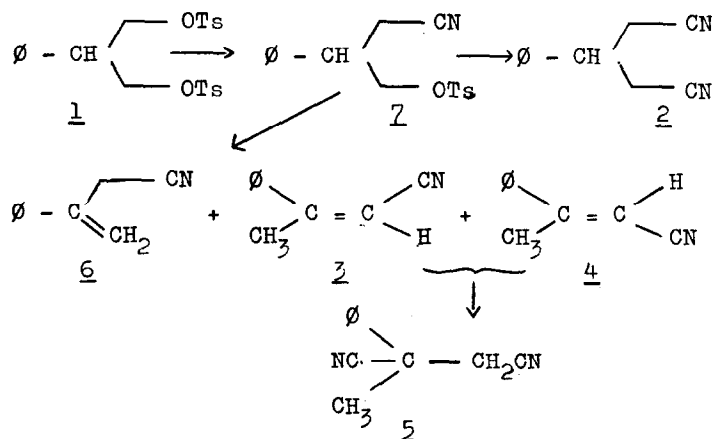
Nous étudions ici cette réaction avec le dérivé 1 présentant un proton benzylique tertiaire qui permet également une β -élimination et avons cherché si, en dépit d'un bilan énergétique a priori peu favorable, nous pouvions orienter la réaction vers la γ -élimination.

Lors de nos essais, nous n'avons jamais obtenu de phényl-2 cyclopropane-carbonitrile et avons seulement isolé du mélange réactionnel le phényl-3gluta-ronitrile-2, les β -méthylcinnamonitriles cis 3 et trans 4 et le phényl-2 méthyl-2 succinonitrile 5 qui ont été isolés par CPV préparative et caractérisés par IR et RMN par comparaison avec les produits authentiques (2,3,4). Leur dosage respectif a été effectué sur le produit brut de la réaction par RMN dans CCl_4 (2 partie B_4 d'un système AB_4 à $\delta=2,7$ ppm ; 3 et 4 doublets à 2,25 et 2,45 ; 5 singulet à 1,87).

Processus réactionnel : Il peut s'interpréter selon le schéma A.

- Le premier stade de la réaction est une SN_2 et non une β -élimination : par chromatographie sur plaque préparative nous n'avons pas caractérisé de tosylate éthylénique $C_6H_5C(CH_2OTs)=CH_2$ en cours de réaction et avons isolé 7.

- La seconde étape consiste, dans tous les cas, en une β -élimination et une SN_2 compétitives : le nitrile 6 que nous avons synthétisé selon (5) et également caractérisé en cours de réaction s'isomérise en 3 et 4 (3) qui additionnent HCN pour conduire uniquement à 5 dans les conditions où nous opérons.

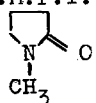


Effet du solvant sur la $\text{S}_{\text{N}}2$ et la β -élimination compétitives

Nous portons dans le tableau I le bilan de nos expériences :

T A B L E A U I

Réaction de 1 en solution 0,15M avec 4 moles de cyanure alcalin pendant 1h à 100°

Solvant	NaCN			KCN		
	moles% de <u>2</u>	moles% de <u>3</u> + <u>4</u>	moles% de <u>2</u>	moles% de <u>2</u>	moles% de <u>3</u> + <u>4</u>	moles% de <u>2</u>
H.M.P.T.	32	8 68	60	28	67 72	5
	35	13 65	52	31	64 69	5
D.M.F.	42	36 58	22	38	52 62	10
D.M.S.O.	48	10 52	42	36	18 64	46
Ethanol*	47	49 53	4	42	56 58	2

* temps de réaction : avec NaCN : 9h - avec KCN : 20h

- en passant de H.M.P.T. à la N-méthylpyrrolidone, au D.M.F. puis au D.M.S.O., c'est-à-dire dans le sens des constantes diélectriques croissantes, la proportion d'élimination diminue par rapport à la substitution, quel que soit le cation : le réactif est donc plus nucléophile vis-à-vis de l'hydrogène

que vis-à-vis du carbone dans H.M.P.T. par rapport aux autres solvants ; ces résultats vont dans le même sens que ceux que nous avons observés pour des SN_2 et des γ -éliminations compétitives (1) ; ils sont à l'inverse de ce que GOUTAREL et collaborateurs (6) ont décrit pour le même type de réactions compétitives avec NaN_3 en série stéroïde, bien que ce dernier anion soit moins nucléophile vis-à-vis du carbone que l'ion CN^- en milieu aprotique (7). Des études en cours permettront d'attribuer ce phénomène au réactif ou au substrat.

Rôle du cation

- La disparition des tosylates de départ 1 et intermédiaire 7 est complète en milieu aprotique en 10 mn avec NaCN et en 30 mn avec KCN. NaCN donne un peu plus de SN_2 que KCN dans un même solvant. Au bout d'1h, la proportion de dinitrile 5 est peu élevée avec KCN en milieu amidé tandis qu'elle est importante avec NaCN (voir tableau I). Nous pensons que cette différence de comportement est due à la formation de paires d'ions plus importantes pour KCN que pour NaCN où Na^+ est plus solvaté : la C-nucléophilie d'un anion est d'autant plus grande par rapport à sa H-nucléophilie qu'il est moins associé (8). Quant à l'influence de ce phénomène sur les additions 1-4, elle est actuellement en cours d'étude.

Nous remercions Mademoiselle TCHOUBAR et Monsieur WELVART pour de fructueuses discussions au sujet de ce travail.

B I B L I O G R A P H I E

1. J. SEYDEN-PENNE , M.C. ROUX-SCHMITT et C. GIBERT
C.R. Acad. Sci. (C) 264, 1977 (1967) et résultats inédits
2. G.P. SCHIEMENZ et H. ENGELHARD - Chem. Ber. 95, 195 (1962)
3. G. DESCOTES et P. LACONCHE
Bull. Soc. Chim. France 2149 (1968) et références citées
4. H. LEMOAL, A. FOUCAUD, R. CARRIE, J. HAMELIN et C. SEVELLEC
Bull. Soc. Chim. France 579 (1964)
5. ROHM et HAAS - Brevet français 1.451.005
Chem. Abstr. 67, 2917 m (1967)
6. R. GOUTAREL et coll. - Bull. Soc. Chim. France 701 et 2100 (1967)
7. A.J. PARKER
Advances in Physical Organic Chemistry - V. GOLD ed. - Academic Press N-Y.
1967 t. 5 pp 216 et 220
8. J.F. NORMANT et H. DESHAYES
Bull. Soc. Chim. France 2455 (1967) et références citées