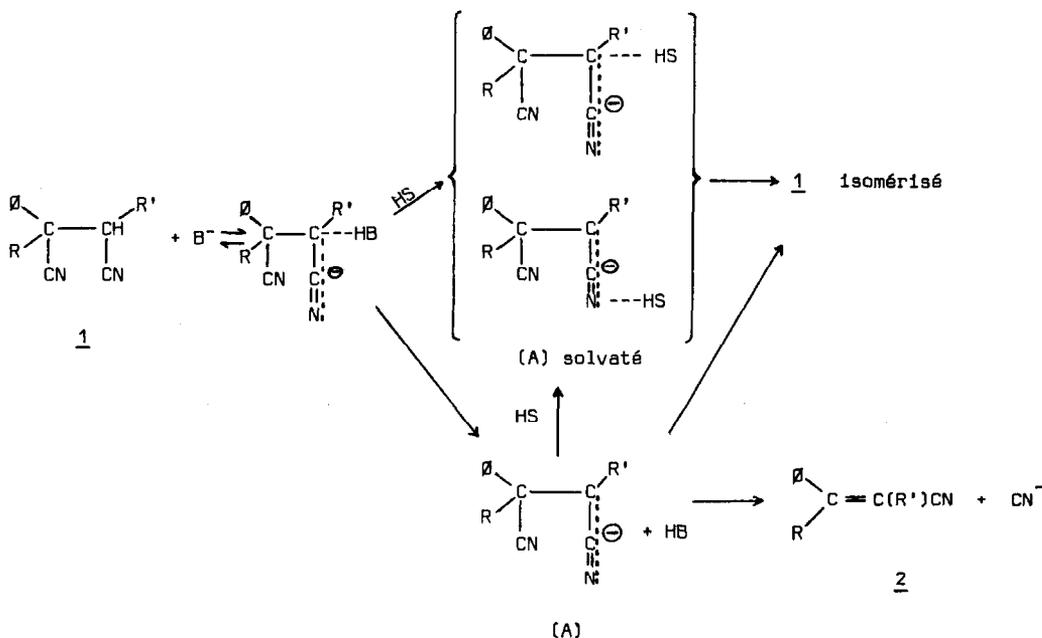


DECYANURATION DES SUCCINONITRILES TRISUBSTITUES. CONFIGURATIONS Z ET E
DES CINNAMONITRILES α,β -DIALCOYLES OBTENUS.

R. SEUX, G. MOREL et A. FOUCAUD
Groupe de recherches de physicochimie structurale
Université de Rennes, B.P. 25 A, Rennes, FRANCE.

(Received in France 4 February 1972; received in UK for publication 7 February 1972)

Nous avons signalé la décyanuration des succinonitriles 1, à la température ambiante, dans un solvant aprotique, en présence de KOH et d'une faible quantité de tertiobutanol (1). Cette réaction conduit quantitativement aux cinnamonitriles α,β -dialcoylés 2. Quelques oléfines de ce type ont déjà été préparées, soit par enlèvement d'un groupe alcoxycarbonyle d'un α -cyano ester β -éthylénique (2), soit par déshydratation d'un nitrile β -hydroxylé (3), mais leur stéréochimie n'a pas été étudiée. Une décyanuration analogue, lorsque R = C₆H₅ et R' = H, a été observée dans le tertiobutanol, en présence de tertiobutylate de potassium (4).



La décyanuration, qui procède par l'intermédiaire de l'anion (A), est notablement ralentie et peut être totalement inhibée par addition d'un solvant HS suffisamment acide (H₂O, CH₃OH ...). L'isomérisation des dinitriles est toutefois toujours observée : le mélange des diastéréoisomères 1 récupérés correspond à l'équilibre thermodynamique (5). On peut penser

qu'une partie de l'anion (A) est solvatée par HS puis donne le succinonitrile 1 épimérisé. La concentration en carbanion non solvaté peut ainsi devenir très faible et, par suite, la vitesse de décyanuration devient négligeable.

La décyanuration des succinonitriles 1 n'est jamais constatée en présence de K_2CO_3 , bien que leur isomérisation soit encore possible dans les solvants de forte constante diélectrique (HMPT et DMSO par exemple) (5). Par contre, cette décyanuration est observée dans l'hexamétapol, en présence de KOH. Dans un milieu aprotique, la vitesse de protonation du carbanion A dépend, en effet, de la nature de la base B^- .

La vitesse de décyanuration de l'anion (A) reste donc toujours très inférieure à celle de sa protonation lorsque HS ou HB est suffisamment acide. La formation de l'éthylénique 2 dépend de ces vitesses relatives. L'halogénéation du carbanion (A) par un tétrahalométhane est également très ralentie par addition d'une petite quantité d'eau ou de méthanol (1).

Les nitriles 2 s'isomérisent dans le milieu réactionnel et chaque succinonitrile diastéréoisomère 1 donne le même mélange d'isomères géométriques 2, qui sont séparés par chromatographie en couche mince sur gel de silice. Leurs structures E et Z sont déterminées par l'étude des spectres de R.M.N. de leurs complexes avec le tris-(dipivalométhano) Europium ($Eu(DPM)_3$).

Il a été montré que $Eu(DPM)_3$ peut se complexer avec un hétéroatome (oxygène ou azote), dans certains composés. Cette complexation se traduit généralement en R.M.N. par de forts déplacements paramagnétiques Δ dont l'importance dépend des distances R entre l'ion métallique et les protons considérés et des angles internucléaires θ , dans le complexe (6)(7), lorsque le terme de pseudo contact est seul à intervenir :

$$\Delta = k (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{1}{R^3}$$

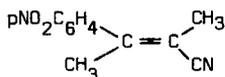
Les déplacements paramagnétiques induits par $Eu(DPM)_3$ pour les CH_3 (ou CH_2) fixés sur les carbones éthyléniques d'un isomère 2 sont représentés dans le tableau par Δ (pour R) et par Δ' (pour R'). Ces valeurs dépendent des concentrations en oléfine et en sel d'euporium, et des constantes de complexation qui ne sont pas nécessairement identiques pour les deux isomères. Nous constatons toutefois que le rapport $\rho = \Delta/\Delta'$ ne dépend plus de ces concentrations mais uniquement de la nature de l'isomère.

La valeur du rapport ρ_E/ρ_Z peut être calculée en estimant les distances R et les angles θ , pour chaque isomère, à l'aide des modèles de Dreiding, et en admettant que le métal est placé sur l'axe du groupe $-C \equiv N$, à une distance de $3,0 \text{ \AA}$ de l'azote (valeur déjà proposée pour les distances europium-oxygène) (7)(12). On considère que Δ' est identique pour E et Z. Ce rapport ρ_E/ρ_Z est égal à 1,8 pour les composés (2, R = CH_3), quel que soit R'. Le calcul montre donc que ρ_E est supérieur à ρ_Z et que le terme $(1/R^3)$ doit être plus important que le terme $(3 \cos^2 \theta - 1)$. Les structures E et Z des cinnamonitriles peuvent être ainsi attribuées (tableau).

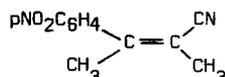
Lorsque R = R' = CH_3 , l'identification des deux méthyles résulte de l'examen des spectres de R.M.N. des nitriles 2 deutériés sur le carbone en α du CN. Ces éthyléniques ont été obtenus par décyanuration des succinonitriles (1, R = CH_3 , R' = CD_3) déjà préparés, (1).

La mesure des moments dipolaires des oléfines 3, préparées par nitration des isomères 2 E et 2 Z correspondants, nous a permis de confirmer ces structures. On peut, en effet, prévoir

un moment d'environ 7 D pour l'isomère 3 Z et d'environ 0,5 D pour l'isomère 3 E (8). Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec ces prévisions. Elles ont été obtenues par la méthode de Guggenheim (8a) (dioxanne, 20° C).



3 E, $\mu = 1,0 \pm 0,1$ D



3 Z, $\mu = 6,54 \pm 0,02$ D

Les hypothèses émises précédemment sont donc correctes et les déplacements induits par $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ sont utilisables pour déterminer simplement les configurations E et Z des cinnamitriles.

Spectres de RMN des cinnamitriles 2 et 3

R	CH ₃		CH ₃		C ₂ H ₅		C ₂ H ₅		CH ₃		
	CH ₃		ØCH ₂		CH ₃		ØCH ₂		CH ₃		
R'											
isomère	<u>2</u> E	<u>2</u> Z	<u>2</u> E	<u>2</u> Z	<u>2</u> E	<u>2</u> Z	<u>2</u> E	<u>2</u> Z	<u>3</u> E	<u>3</u> Z	
% à l'équilibre	65	35	73	27	74	26	81	19	-	-	
CDCl ₃	R*	2,36	2,14	2,38	2,23	2,75	2,53	2,77	2,54	2,41	2,20
	R'*	1,83	2,04	3,43	3,70	1,78	2,05	3,40	3,72	1,87	2,10
	⁵ J	1,4	0,9	1,1	**	1,0	**	**	**	1,6	1,1
CCl ₄ ρ = $\frac{\Delta}{\Delta^*}$	1,12	0,68	1,04	0,62	1,28	0,63	1,22	0,61	-	-	

* δ des CH₃ ou CH₂ directement fixés sur les carbones sp²

** ⁵J trop faible, ne peut être mesuré.

Ces résultats nous permettent d'attribuer la structure 2 E à l'isomère obtenu de façon prépondérante dans la décyanuration (le plus stable). L'examen des spectres de R.M.N. des oléfines 2 révèle également un couplage homoallylique ⁵J entre les CH₃ (ou CH₂) des groupes alcoyles R et R' (tableau). L'isomère le plus abondant présente toujours un ⁵J supérieur à celui de l'autre isomère, ce qui est bien en accord avec les couplages observés dans plusieurs butènes-2 diversément substitués (⁵J trans > ⁵J cis) (9). Cependant, les exceptions à cette règle (10) rendent difficile l'utilisation de cette seule méthode pour l'attribution des structures E ou Z.

Les déplacements chimiques observés pour les protons de R et de R' dans les deux isomères, peuvent s'expliquer si l'on admet conformation gauche du phényle, imposée par l'encombrement stérique du substituant R. Par suite, les protons du groupe R' résonnent à des

champs plus élevés dans l'isomère 2 E (où ils sont en cis du phényle) que dans l'isomère 2 Z (où ils sont en trans), contrairement aux protons du groupe R (en cis du nitrile dans 2 E et en trans dans 2 Z). Des effets analogues ont été constatés lorsque R' = H (11). Cette conformation, adoptée par le groupe phényle, minimise les interactions entre C₆H₅ et R' dans l'isomère E, qui est le plus stable.

Références

1. G. MOREL, R. SEUX et A. FOUCAUD, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1031.
2. W.E. HUGH et G.A.R. KON, *J. chem. Soc.*, 1930, p. 775.
G. MOREL, *C.R. Acad. Sci.*, 1964, 259, 1146.
3. C. IVANOV et Y. ANGHELOVA, *C.R. Acad. Bulg. Sci.*, 1966, p. 730.
4. J. LE LUDEC, D. DANION et R. CARRIE, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3895.
5. G. MOREL et A. FOUCAUD, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 1744.
6. C.C. HINCKLEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 5160.
J.K.M. SANDERS et D.H. WILLIAMS, *J. amer. chem. Soc.*, 1971, 93, 641.
P.H. MAZZOCCHI, H.J. TAMBURIN et G.R. MILLER, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1819.
J.W. DE HAAN et L.J.M. VAN DE VEN, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2703.
7. R. CAPLE et S.C. KUO, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4413.
8. a) C.P. SMYTH "Dielectric Behaviour and Structure"; Mc Graw Hill Book Co, New-York 1955.
b) A.L. Mc CLELLAN "Tables of Experimental Dipole Moments", W.H. Freeman, San Francisco, 1963.
9. R.R. FRASER, *Can. J. Chem.*, 1960, 38, 549.
J.H. RICHARDS et W.F. BEACH, *J. Org. chem.*, 1961, 26, 623.
W.E. PARHAM et J.F. DOOLEY, *J. Org. chem.*, 1968, 33, 1476.
H.G. HECHT et B.L. VICTOR, *J. amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 3333.
M. BARFIELD et B. CHAKRABARTI, *Chem. Rev.*, 1969, 69, 757.
M. RIVIERE et A. LATTES, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4563.
10. S. STERNHELL, *Quart. Rev.*, 1969, 23, 236.
11. G. BOULARAND et R. VESSIERE, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1706.
G. DESCOTES et P. LACONCHE, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 2149.
G. JONES et R.F. MAISEY, *Chem. Comm.*, 1968, p. 543.
12. R.R. FRASER et Y.Y. WIGFIELD, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1471.