

ACTION D'ORGANOMAGNESIEN SUR L'OXIME DU CAMPBRE :
FORMATION DE NITRILE

Par Réfaat CHAABOUNI et André LAURENT

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I, Dép. de Chimie Organique
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69 - VILLEURBANNE (France)

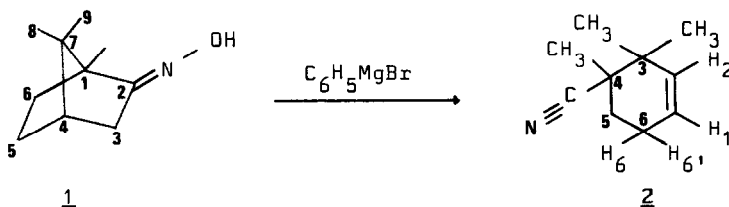
(Received in France 8 February 1973; received in UK for publication 10 February 1973)

L'action d'organomagnésien sur les oximes (solvant toluène) conduit à la formation d'aziridine (1) ou d'amine selon le substrat étudié (2). Avec l'oxime du camphre 1, nous avons observé un déroulement différent de la réaction. Par action de trois moles de bromure de phénylmagnésium par mole d'oxime (solvant toluène), on isole après hydrolyse et distillation un nitrile (Rdt : 27%) dont nous décrivons la structure et proposons un mode de formation. Ce nitrile n'est pas l' α -campholénitrile obtenu par réaction de Beckmann (3), par photolyse ou thermolyse (4) de l'oxime du camphre.

Identification du nitrile 2

L'analyse centésimale et le spectre de masse conduisent à la formule brute $C_{10}H_{15}N$. Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques de la fonction nitrile ($\nu_{C\equiv N}$ à 2240) et d'une insaturation éthylénique ($\nu_{=C-H}$ à 3025 et $\nu_{C=C}$ à 1655). Le spectre de RMN (60 MHz, CCl_4) comprend dans la région des champs forts trois singulets ($\delta=1, 1,2$ et $1,3$ ppm), caractéristiques de trois groupes méthyle. Entre 1,6 et 2,4 ppm se trouve un massif attribuable à deux hydrogènes éthyléniques. Le spectre de masse montre deux pics principaux, l'un à m/e 82 (qui est le pic de base) et l'autre à m/e 67 (76%). Le pic de masse se trouvant à m/e 149, les deux pics principaux résultent d'un réarrangement du type "Rétro-Diels".

L'ensemble de ces données permet d'attribuer à ce nitrile la structure du triméthyl-3,3,4 cyano-4 cyclohexène-2.



L'étude du spectre RMN à 100 MHz (solvant C_6D_6) permet de clarifier la zone de résonance des hydrogènes éthyléniques : le proton H_2 résonne à $\delta=5,19$ ppm (2 triplets) et le proton H_1 à $\delta=5,43$ ppm (2 triplets dédoublés). L'analyse en

premier ordre permet d'atteindre les valeurs des constantes de couplage :

$${}^3J_{H_2H_1} = 10,2\text{Hz} ; \quad {}^4J_{H_2H_6} = {}^4J_{H_2H_6'} \neq 1,8\text{ Hz}$$

$${}^3J_{H_1H_6} = {}^3J_{H_1H_6'} = 3\text{ Hz} \quad \text{et} \quad {}^4J_{H_1H_5\text{éq}} \neq 0,9\text{ Hz}$$

Cette structure 2 a été confirmée à l'aide des données spectrales du nitrile deutérié 3 obtenu à partir de l'oxime du camphre C_3d_2 (schéma I). Le camphre C_3d_2 a été préparé selon la méthode de DJERASSI et WEINBERG (5). Le nitrile obtenu a été identifié au triméthyl-3,3,4 cyano-4 cyclohexène-1 d, 3 au vu de ses caractéristiques spectrales : le pic de base du spectre de masse est situé à m/e 83 (réarrangement du type "Rétro-Diels") ; le spectre RMN (100 MHz, C_6D_6) montre un massif mal résolu centré à $\delta=5,12$ ppm correspondant à un proton éthylénique. Par "irradiation" du deuteron (6), ce signal apparaît sous forme d'un triplet ($J \neq 1,8$ Hz). Les valeurs du déplacement chimique et de la constante de couplage permettent de fixer l'hydrogène éthylénique sur le carbone C-2 (7).

Etude du mode de formation du triméthyl-3,3,4 cyano-4 cyclohexène 2

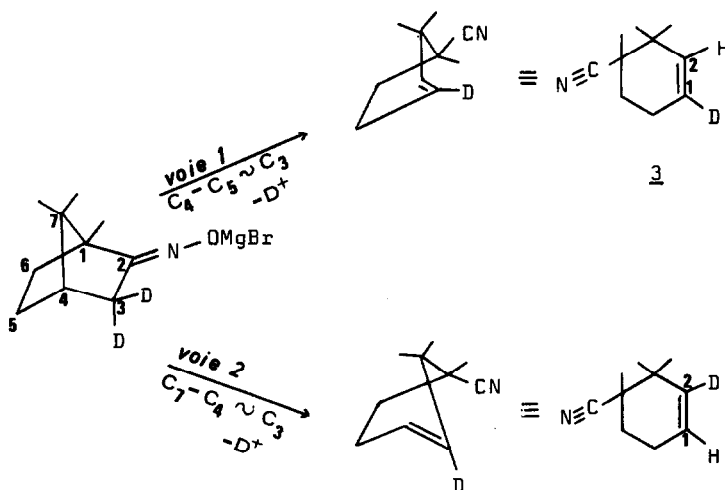


Schéma I

La formation du triméthyl-3,3,4 cyano-4 cyclohexène 2 ne peut résulter que de la coupure de la liaison C_2-C_3 . Signalons que la formation de l' α -campholénitrile, précédemment cité, résulte d'une rupture de la liaison C_1-C_2 .

C'est à notre connaissance, la première fois que la rupture de la liaison C_2-C_3 est constatée au cours d'une réaction effectuée sur l'oxime du camphre. La formation du cycle cyclohexénique peut provenir de la migration sur le carbone 3, soit de la liaison C_4-C_5 suivie de la perte d'un proton (schéma I, voie 1), soit

de la liaison C_4-C_7 suivie de la perte d'un proton (voie 2).

Comme le montre le schéma I, l'utilisation de l'oxime dideutériée sur le carbone 3 permet de choisir entre ces deux hypothèses. En effet, la voie 1 conduit à la formation du nitrile deutérié sur le carbone C_1 alors que le second processus conduit au nitrile deutérié sur le carbone C_2 . L'obtention du nitrile $\underline{3}$ C_1 -D permet donc de conclure en faveur de la rupture de la liaison C_4-C_5 (voie 1).

Pour expliquer la formation de $\underline{2}$, on peut envisager deux hypothèses :

1°) On peut concevoir que la réaction est produite par la formation d'une liaison de coordination entre le groupe $-OMgBr$ et une mole d'organomagnésien (ou de $MgBr_2$). Cette coordination, affaiblissant la liaison azote-oxygène, induit la coupure de la liaison C_2-C_3 et la migration de la liaison C_4-C_5 (schéma II).

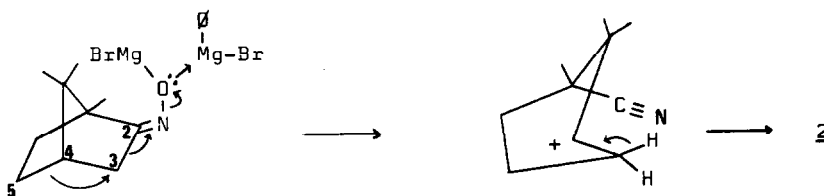


Schéma II

Selon ce mécanisme, la "force motrice" de cette réaction serait comparable à celle admise pour la transposition de Beckmann, qui conduit à l' α -campholénonitrile et non à $\underline{2}$.

2°) Par action de $LiAlH_4$ sur l'oxime du camphre $\underline{1}$, KITAHONOKI et coll. (8) ont isolé de faibles quantités d'aziridine exo, dont la formation met en évidence la possibilité d'arrachement de l'hydrogène exo lié au carbone 3. Il est donc possible que dans les conditions de notre réaction, l'hydrogène exo plus mobile que l'endo (9) soit arraché. Il en résulterait alors la formation d'un carbanion (schéma III) susceptible d'induire la rupture de la liaison C_4-C_5 . Un argument en faveur de la formation de ce carbanion est l'augmentation du rendement en nitrile avec le rapport $\emptyset MgBr$ /oxime.

Lorsque ce rapport prend successivement les valeurs 1, 2 et 3, le rendement en nitrile augmente de 0 à 14 et 27%. Ce qui est en accord avec le dernier mécanisme qui nécessite 2 moles de $\emptyset MgBr$ par mole d'oxime.

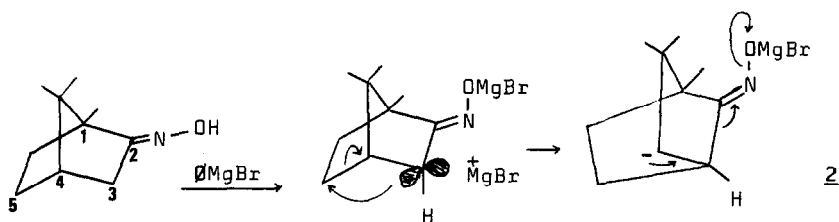
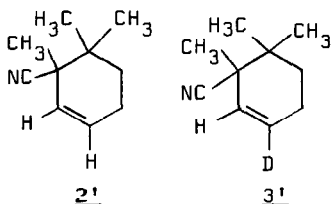


Schéma III

Références et notes

- 1 - a) A. LAURENT et A. MULLER, *Tetrahedron letters*, 759 (1969)
 b) G. ALVERNHE et A. LAURENT, *Bull. Soc. chim.*, 3003 (1970)
 c) G. ALVERNHE et A. LAURENT, *Tetrahedron letters*, 1913 (1971)
- 2 - G. ALVERNHE et A. LAURENT, *Tetrahedron letters*, 1007 (1972)
- 3 - a) J.L. SIMONSEN et L.N. OWEN, *the Terpenes*, Cambridge University Press, 2ème éd., vol. 2, (1949), 437
 b) M. NAZIR, *Pakistan J. Sc. Ind. Res.*, 10, 13 (1967)
- 4 - T. SATO et H. OBASE, *Tetrahedron letters*, 1633 (1967)
- 5 - D.S. WEINBERG et C. DJERASSI, *J. org. chem.*, 31, 115 (1966)
- 6 - Nous remercions M. le Professeur BODOT et le service de RMN de l'Université de Provence pour l'enregistrement du spectre avec irradiation de deuteron.
- 7 - Les structures isomères 2' et 3' compatibles avec certaines données spectrales précédentes sont à rejeter car elles ne sont pas en accord avec les "Rétro-Diels" attendus. Par ailleurs, il y a un pic métastable à 54,7 dans le spectre du composé non deutérié, et à 55,7 dans celui du composé deutérié. Ces pics métastables sont reliés aux pics m/e 67 et 82 d'une part, et aux pics 68 et 83 d'autre part. Cela explique l'intensité importante du pic 68 dans le spectre du composé deutérié (perte d'un CH₃ à partir de l'ion m/e 83).



- 8 - K. KITAHONOKI, Y. TAKANO et H. TAKAHASHI, *Tetrahedron*, 24, 4605 (1968).
- 9 - A.F. THOMAS et B. WILLALM, *Tetrahedron letters*, 1309 (1965).