

EPOXYNITRILES (XI). REACTION AVEC LES DERIVES DU LITHIUM

Jean-Michel Normant

C.E.R.C O.A. - C.N.R.S. 2 rue Henri Dunant 94320 THIAIS

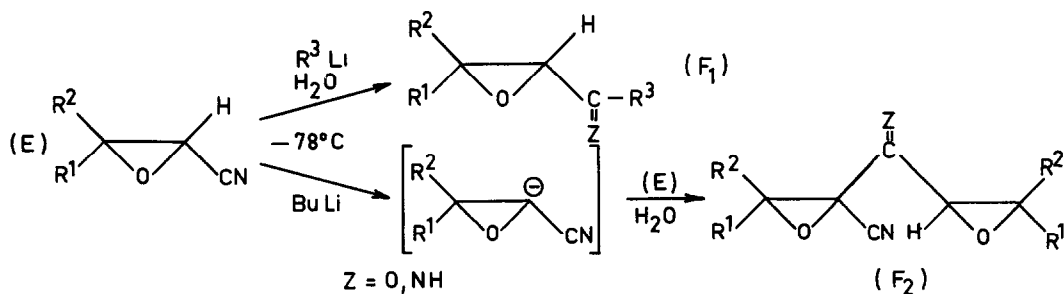
(Received in France 11 September 1973; received in UK for publication 14 September 1973)

Nous avons déjà décrit l'action des organomagnésiens sur les époxydinitriles du type (E), (1), (2). Nous avons pu montrer que l'attaque a toujours lieu sur la fonction nitrile. Deux cas peuvent se présenter : ou bien on est conduit à un époxyde fonctionnel, ou bien le complexe formé subit une réaction de clivage type Darzens (on obtient alors un nitrile de synthèse et le dérivé carbonylé).

Nous montrons maintenant qu'il est possible, en employant les dérivés du lithium à basse température -78°C , d'orienter la réaction vers la formation d'époxydes fonctionnels. Selon la "basicité" de l'organolithien on obtient deux types de produits :

- les lithiens "peu" basiques (par exemple LiCH_2CN , LiPh , $\text{LiCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ dont les anions ont une charge délocalisée par mésomérie) réagissent uniquement sur la fonction nitrile et conduisent à un époxyde fonctionnel (F_1).

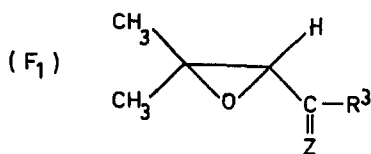
- les lithiens "très" basiques (par exemple LiBu , LiCH_2Cl_2 , $\text{LiCH}=\text{CH}_2$) attaquent l'hydrogène en α du groupe CN, forment un carbanion qui réagit sur une deuxième molécule d'époxydinitrile pour conduire à un diépoxyde fonctionnel (F_2).


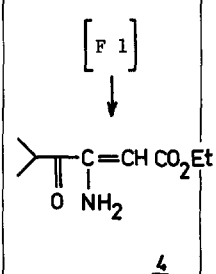




Série (F_1)

L'emploi des lithiens, pour la formation d'époxydes fonctionnels, est plus avantageux que celui des magnésiens : on évite les réactions parasites et on peut accéder à des composés polyfonctionnels originaux. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I.

Tableau I



R ³	Produit formé	Rdt	Eb ou F	δ R.M.N.	I.R. cm ⁻¹	S.M. m/e	Rem.
CH ₃	Z=O <u>1</u>	80%	E/15 52°C	(b) 1,20 (s, 3H) 1,37 (s, 3H) 2,11 (s, 3H) 3,33 (s, 1H)	1714 1726		
C ₆ H ₅	Z=O <u>2</u>	70%	F=56°C	(b) 1,15 (s, 3H) 1,50 (s, 3H) 3,88 (s, 1H) 7,60 (m, 5H)	1675 1706		(3) 1*
CH ₂ CN	Z=NH <u>3</u>	70%	F=69°C	(a) 0,86 (s, 3H) 0,9 (s, 3H) 2,7 (s, 1H) 3,7 (s, 1H) 4,5 (2H)	3500 3400 2200 1625	M 138 80% M-CH ₃ 123 37% M-CH ₂ CO 95 59% M-  67 63%	2*
CH ₂ CO ₂ Et	 <u>4</u>	35%	Eb/0,5 80-85°C	(b) 1,15; 7Hz(d, 6H) 1,82; 7Hz(t, 3H) 3,20; 7Hz(sept, 1H) 4,10; 7Hz(quad, 2H) 5,25; (s, 1H) 6,50 (2H)	3500 3365 1700 1685 1620	M 185 33% M-CH ₂ CO 142 59% M-  114 100% M-  86 90%	3*

a) C₆D₆ Forme (A)b) CCl₄

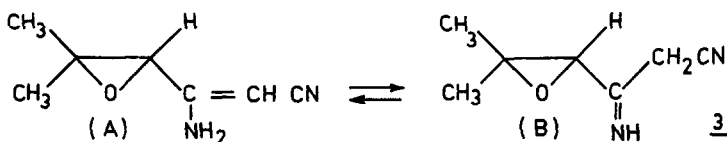
a)b) Référence interne TMS

I.R. effectués dans CCl₄Substrat (E) R¹=R²=CH₃ Solvant T.H.F.

Remarques :

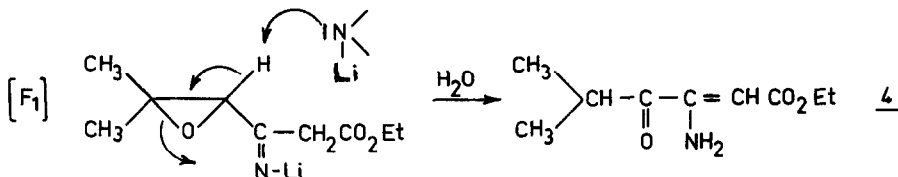
1.* Par hydrolyse non acide, il est possible d'isoler avec un rendement de l'ordre de 80% l'imine correspondant à la fonction cétone.

2.* L'époxyimine peut exister sous deux formes tautomères (A) énamine et (B) imine.



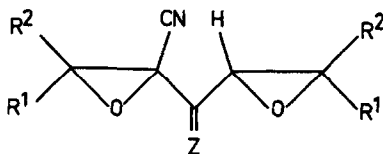
L'équilibre (A) \rightleftharpoons (B) est suffisamment lent pour être observé par R.M.N.. Dans le benzène on a uniquement la forme (A); après 2 heures on obtient (A) 70%, (B) 30%. Dans le chloroforme on a immédiatement (A) 80%, (B) 20%. Dans le DMSO, après 2 heures, on arrive à 50% de (A). Par traitement de 3 en milieu acide on obtient 5 ($Z=0$) à 50% sous forme d'énol dans CCl_4 .

3.* $[\text{F}_1]$ ne peut être isolé : le lithien est préparé à l'aide de l'hexaméthylidisilazyllithium (4) ; la réaction n'étant pas totale, il reste de la base dans le milieu et $[\text{F}_1]$ subit une déprotonation qui, suivie d'hydrolyse, conduit au composé indiqué. Sa structure a pu être précisée par R.M.N. . Dans CCl_4 il y a 12% de forme imine.

Série (F₂)

Si le caractère "basique" du lithien est très prononcé il y a formation d'un carbanion époxyimnitrile stable stériquement à -78°C (5), mais très réactif. Il n'est pas possible de l'utiliser en synthèse ; il y a dimérisation et l'on est conduit à des structures de type (F₂). Les résultats sont regroupés dans le tableau II.

Tableau II



R ³	R ¹	R ²	Rdt	F° C	δ	R.M.N.	I.R. cm ⁻¹	S.M. m/e		Prod.		
nC ₄ H ₉	C ₆ H ₅	CH ₃	70%	122		1,3(s, 3H)	3240	M	318	3,4%	Z=NH	
						1,8(s, 3H)	2240	M-CH ₃	303	3,4%		
						3,75(s, 1H)	1650	M-CHO	289	5,8%		
						7,4(m, 10H)		M-CH ₃ CO	275	4,9%		
						9,85(1H)		C ₆ H ₅ CN ⁺	103	100 %		
											<u>6</u>	
nC ₄ H ₉	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	80%	163	(a)	2,91(s, 1H)	3250	M	442	1,18%	Z=NH	
						7,3(m, 20H)	2240	M-C ₆ H ₅ CO	337	12,8%		
						8,9(1H)	1645	M-(C ₆ H ₅) ₂ CO	259	100 %		
								C ₆ H ₅ CO ⁺	105	46 %		
											<u>7</u>	
nC ₄ H ₉ CH ₂ Cl CHCl ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃	15% 60% 60% 70%	64	(b)	1,35(s, 3H)	1750	M	195	0,04%	Z=O	
						1,42(s, 3H)		M-CH ₃	180	0,2%		
						1,55(s, 3H)		M-(CH ₃) ₂ CO	137	5,9%		
						1,75(s, 3H)		CH ₃ CO ⁺	43	100 %		
											<u>8</u>	

a) CCl₄b) CDCl₃

a)b) Référence interne TMS

I.R. effectués dans CCl₄

Substrat (E)

Solvant T.H.F.

Références

- (1) J. Cantacuzène et A. Keramat, *Bull. Soc. Chim. France*, 4540, (1968)
- (2) J. M. Normant et J. Cantacuzène, *Tetrahedron Letters*, 2405, (1971)
- (3) J. Cantacuzène, D. Ricard et M. Thézé, *Tetrahedron Letters*, 1365, (1967)
M. Thézé, DES, Paris, (1967) (Diplôme d'Etudes Supérieures)
- (4) M. W. Rathke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 3222, (1970)
- (5) H. M. Walborsky and J. M. Motes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 2445, (1970)
- (6) Les analyses élémentaires sont en accord avec les formules proposées. La marge d'erreur acceptée est $\pm 0,2\%$ pour C, H, N.