

STEREOCHIMIE DE LA CYCLISATION DU DIBROMO-1,3 BUTANE ET DU DIBROMO-1,2 PROPANE  
SUR LES SELS METALLIQUES DU PHENYLACETONITRILE

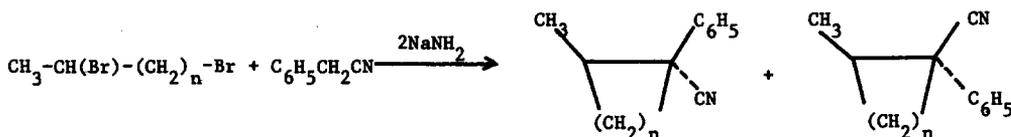
J. Ranfaing, B. Calas, J.M. Fabre et L. Giral

Laboratoire de Chimie Structurale Organique

Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon,  
34060 MONTPELLIER CEDEX

(Received in France 27 February 1974; received in UK for publication 5 March 1974)

Nous avons précédemment montré (1) que la cyclisation  $\alpha'$  diastéréogène (6) du dibromo-1,4 pentane I sur les sels alcalins du phénylacétonitrile était une réaction synstéréosélective (2) dans les milieux de faible constante diélectrique ( $C_6H_6$ , THF, tBuOH, etc). C'est en effet le nitrile II A dans lequel les groupements méthyle et phényle sont en cis qui se forme de manière très largement prépondérante. Par contre dans des solvants plus dissociants (DMSO, DMF, HMPT) on isole des quantités sensiblement égales de II A et de II B.



n = 3 I

n = 3 II A

n = 3 II B

n = 2 III

n = 2 IV A

n = 2 IV B

n = 1 V

n = 1 VI A

n = 1 VI B

Afin d'examiner la généralité d'un tel comportement stéréochimique nous avons été amené à condenser le dibromo-1,3 butane III et le dibromo-1,2 propane V sur le phénylacétonitrile sodé dans différents milieux. Le dosage des diastéréoisomères formés dans ces deux cyclisations a été effectué par RMN en intégrant les signaux liés au méthyle. Les protons de ce groupement résonnent dans la structure A à des champs plus élevés que dans la structure B (1, 3). Les pourcentages respectifs des isomères A et B sont reportés sur les tableaux 1 et 2.

Tableau 1. - Cyclisation du dibromo-1,3 butane III sur le dérivé sodé du phénylacétonitrile (4).

Solvant	T(°C)	Temps de réaction (h)	Rendement (%)	IV A : IV B
Hexane	60	10	0	0 : 0
Benzène	80	2	72	86 : 14
Benzène	60	5	75	86 : 14
Benzène	60	2	68	86 : 14
Toluène	60	2	58	74 : 26
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	35	5	42	87 : 13
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	35	15	51	86 : 14
THF	60	5	48	70 : 30
tBuOH	60	5	0	0 : 0
HMPT	60	5	66	50 : 50
DMF	60	5	50	47 : 53
DMSO	60	5	56	49 : 51

Une équilibration donnant des proportions différentes des nitriles IV A, IV B et VI A, VI B en fonction du milieu ne peut être invoquée ici. Des mélanges de nitriles IV A et IV B ainsi que VI A et VI B provenant de réactions dans l'HMPT ont été traités par l'amidure de sodium en suspension dans le toluène, nous les avons retrouvés peu ou pas modifiés. De plus la température et le temps de réaction n'ont que très peu d'influence sur la composition des mélanges isolés.

Il ressort des valeurs notées sur le tableau 1 que III et I se comportent vis-à-vis du phénylacétonitrile sodé de la même manière. Ces deux dérivés halogénés doivent réagir à travers des intermédiaires identiques. Le mécanisme précédemment proposé pour expliciter la stéréochimie observé lors de la cyclisation de I peut donc être appliqué au cas de III (1).

V conduit préférentiellement à l'isomère VI B et ce quelque soit les conditions utilisées (tableau 2). La stéréochimie de la réaction est dans ce cas peu influencée par le milieu, il est toutefois à noter que les solvants à faible constante diélectrique comme le benzène, le toluène et l'éther diéthylique favorisent quelque peu la formation de VI A.

En ne tenant compte que de critères stériques simples l'obtention majoritaire de VI B est tout à fait satisfaisante. La cyclisation donne le produit dans lequel les interactions non liantes sont les plus faibles.

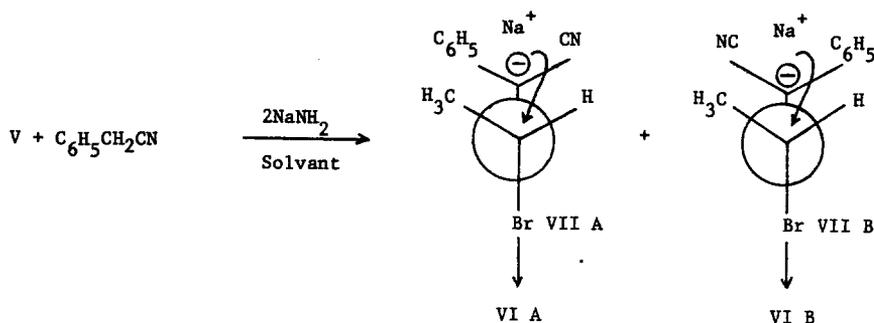
Tableau 2. - Cyclisation du dibromo-1,2 propane V sur le phénylacétonitrile sodé

(4).

Solvant	T(°C)	Temps de réaction (h)	Rendement (%)	VI A : VI B
Hexane	25	5	0	0 : 0
Benzène	25	5	30	38 : 62
Benzène	80	6	37	37 : 63
Benzène	80	15	40	37 : 63
Toluène	25	5	55	38 : 62
Toluène	80	5	74	38 : 62
Toluène	110	5	80	39 : 61
Toluène	110	9	80	40 : 60
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	-25	2	27	30 : 70
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	0,5	38	32 : 68
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	2	47	32 : 68
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	5	61	31 : 69
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	25	17	65	29 : 71
THF	25	5	13	25 : 75
tBuOH	80	5	0	0 : 0
DMF	25	5	10	20 : 80
DMF	80	9	10	20 : 80
DMF	110	5	13	20 : 80
HMPT	25	5	40	19 : 81
HMPT	80	5	40	20 : 80
HMPT†	80	9	38	19 : 81
HMPT	110	5	31	20 : 80
HMPT	110	9	31	20 : 80
DMSO	25	5	11	26 : 74
DMSO	80	5	8	24 : 76
DMSO	110	5	9	24 : 76

Cependant le comportement de V est totalement différent de celui du dibromo-1,4 pentane I et du dibromo-1,3 butane III. L'interprétation donnée en série cyclopentanique (1) et cyclobutanique ne peut donc être appliquée en série cyclopropanique. Il faut admettre la formation de deux anions diastéréoisomères VII A et VII B qui se cyclisent très rapidement ; le produit réactionnel reflèterait leurs proportions en fonction du milieu (5).

En effet, dans VII A une interaction importante entre les groupes méthyle et phényle déstabilise cet anion au profit de VII B. VI B est ainsi prépondérant.



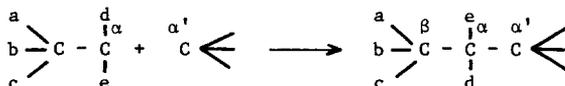
Pour Schlosser (2) les condensations  $\alpha\alpha'$  diastéréogènes (6) conduisent au composé le plus encombré. Or, parmi les 3 cyclisations que nous avons pu étudier jusqu'à présent l'action de V sur le phénylacétonitrile sodé n'obéit pas à un tel principe. Il ressort donc de ce travail que la synstéréosélectivité ne peut être considérée comme un phénomène général lors des réactions  $\alpha\alpha'$  diastéréogènes.

#### REFERENCES ET NOTES

- (1) J.M. Fabre, B. Calas et L. Giral, Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 4285.
- (2) M. Schlosser, Bull. Soc. chim. France, 1971, p. 453.
- (3) J. Ranfaing, B. Calas et L. Giral, Bull. Soc. chim. France, à paraître.
- (4) La technique de cyclisation est décrite dans la référence (1)
- (5) C.C. Tung, A.J. Speziale et H.W. Frazier, J. org. chem., 1963, 28, 1514.
- (6) Les réactions  $\alpha\alpha'$  diastéréogènes conduisent à un couple de diastéréoisomères, les deux centres de chiralité se trouvent au centre de la liaison carbone - carbone créée.



Elles se distinguent des réactions  $\alpha\beta$  diastéréogènes dans lesquelles les deux centres de chiralité sont placés du même côté de la liaison carbone - carbone nouvellement formé.



Pour plus de détail voir référence 2.