

DIMERISATION DES  $\alpha$ -CYANOESTERS PAR LE DIACETATE D'IODOSOBENZENE.

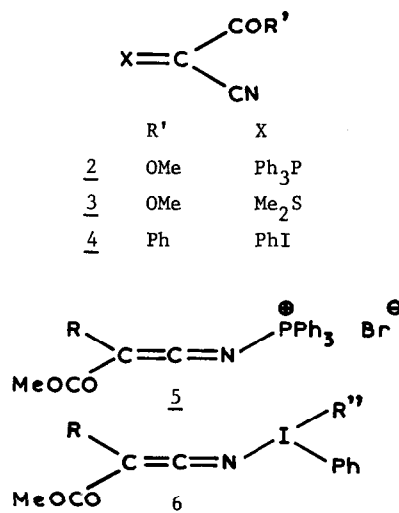
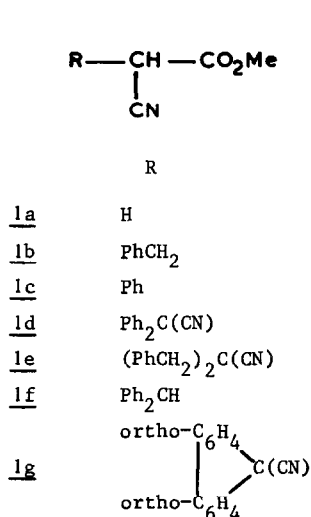
Anne Seveno, Georges Morel, André Foucaud et Evelyne Marchand

Groupe de Recherches de Chimie Structurale associé au CNRS,  
Université de Rennes, FRANCE.

(Received in France 16 May 1977; received in UK for publication 24 July 1977)

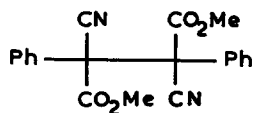
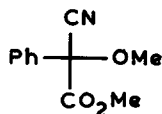
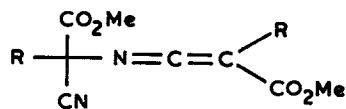
Les préparations des ylures stabilisés du phosphore, du soufre et de l'iode présentent une grande analogie. Ainsi, l'ylure 2 est obtenu par action de  $\text{Cl}_2\text{PPh}_3$  sur le cyanacétate de méthyle 1a, en présence de  $\text{NEt}_3$  <sup>(1)</sup>. Nous avons isolé l'ylure 3 en traitant l'anion de 1a par le chlorure de succinimidodiméthylsulfonium, préparé selon Vilsmaier <sup>(2)</sup>. De même, les composés comportant un méthylène  $\alpha, \alpha'$ -dicarboxylé sont transformés en ylures d'iodonium par certains dérivés de l'iode trivalent et en particulier par  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  dans une solution alcoolique de potasse <sup>(3)(4)</sup>.

Avec les anions dérivés des esters 1b - 1e, le dibromotriphénylphosphorane donne des sels de céténiminylphosphonium 5 <sup>(5)</sup>, utilisables en synthèse <sup>(6)</sup>. Il est donc intéressant d'étudier l'action de  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  sur quelques carbocations de même type : selon la nature de R, un nouvel ylure d'iodonium stabilisé par un nitrile ou un céténimine 6 ( $\text{R}'' = \text{OAc}$ ) analogue à 5 peuvent en effet être attendus.



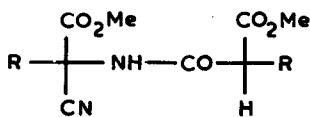
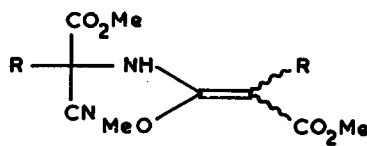
Dans un mélange  $\text{MeOH-KOH}$ ,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  réagit à froid avec l'ester 1a mais il se forme uniquement des produits résinifiés. Par contre, à partir de l' $\alpha$ -cyanoacétophénone, on isole un ylure cristallisé 4 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2153 \text{ cm}^{-1}$ ) qui se décompose rapidement à la température ambiante.

Les composés 1b - 1f ont été traités par  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , soit dans  $\text{MeOH}$  à  $20^\circ$ , soit dans  $\text{MeOH-KOH}$  à  $0^\circ$ . 1b est entièrement récupéré. 1c donne les diesters 7, l'éther 8 et divers oligomères dûs aux couplages faisant intervenir la position en para du groupe phényle (7). En présence d'un demi-équivalent de  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ , les céténimines 9d (85 %), 9e (70 %) et 9f (20 %) sont obtenus après 3 h de réaction.

789

En solution dans  $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$  (20 %) et en l'absence de base, 1d est lentement transformé en céténimine 9d par le diacétate d'iodosobenzène mais son sel de sodium (préalablement préparé et isolé) conduit à un mélange de 9d (15 %) et d'amide 10d (40 %). Dans les mêmes conditions (10 h de réaction à la température ambiante), l'ester 1g donne très peu de 9g et 45 % d'éther vinylique 11g (un isomère). Ce dernier ne résulte pas du céténimine 9g. En effet, dans  $\text{MeOH}$  ou dans une solution aqueuse de soude, 9g se décompose en ester 1g : 11g ou 10g n'est pas observé.

9d et 9e sont nettement plus stables dans le méthanol, une ébullition (2 h) étant nécessaire pour les transformer en éthers d'énol 11 (isomères E et Z). 9d est décomposé en ester 1d dans le toluène à reflux.

1011

Ces composés sont identifiés par IR, RMN et spectrographie de masse. En particulier, les céténimines 9 se caractérisent par une bande intense  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  vers  $2025 \text{ cm}^{-1}$  (12).

#### Mécanisme de l'oxydation des $\alpha$ -cyanoesters par $\text{PhI}(\text{OAc})_2$

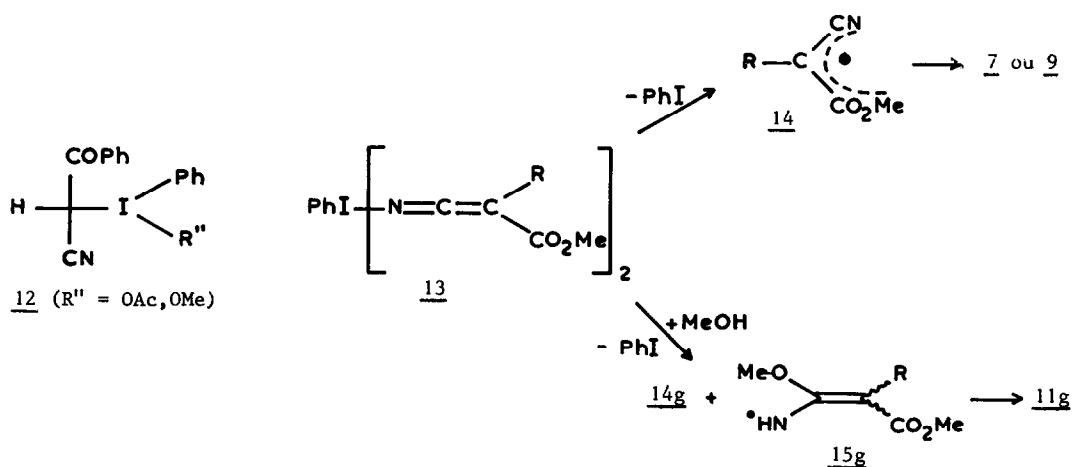
La substitution des groupes acétoxy de  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  par un ou deux groupes azide a récemment été mise en évidence par Zbiral (8). En ajoutant deux équivalents de  $\text{MeOH}$  à une solution de  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  dans  $\text{CDCl}_3$ , nous avons également observé l'échange des ligands  $\text{OAc}$ . A l'échelle de la RMN, cet échange est lent à  $-60^\circ$ .



Par suite, les esters 1 présentant un hydrogène suffisamment acide, ou les anions qui en dérivent, peuvent substituer les groupes OAc ou OMe fixés sur l'atome d'iode. Avec l' $\alpha$ -cyanoacétophénone, le complexe d'iodonium 12 ainsi obtenu se stabilise par élimination de AcOH ou MeOH pour donner l'ylure 4.

Avec les esters 1c - 1g, nos observations, et plus spécialement la synthèse de 11g, s'expliquent en considérant la formation des intermédiaires 6 ( $R'' = \text{OAc}, \text{OMe}$ ) ou 13. Cette intervention de l'atome d'azote du groupe nitrile résulte probablement des interactions stériques dûes à R, qui rendent difficile la formation de la liaison carbone-iode. Ces arguments stériques ont déjà été invoqués pour expliquer l'obtention de 5 <sup>(9)</sup>. La rupture homolytique de la liaison azote-iode, généralement rapide <sup>(10)</sup>, donne des radicaux 14 dont le comportement dépend de la nature de R. Lorsque  $R = \text{Ph}$ , il est connu que 14, fortement stabilisé, se dimérise et s'oligomérisse essentiellement par des couplages carbone-carbone <sup>(7)</sup>. L'éther 8 pourrait provenir du piégeage de 14c par MeO' résultant de la décomposition de 6,  $R'' = \text{OMe}$ . Dans les autres cas, la dimérisation de 14 conduit aux céténimines 9. Des couplages analogues, orientés par la répartition de spin, sont observés avec les radicaux dérivés de l'ester mésitylcyanacétique <sup>(7)</sup> et de la thermolyse des azobisnitriles <sup>(11)</sup>.

Lorsque 13 est suffisamment stable et électrophile, il peut additionner MeOH avant de se décomposer. C'est le cas de 13g qui évolue en radicaux 14 et 15 dont le couplage conduit à 11g.



Dans leur première phase, les réactions des esters 1 avec  $\text{Br}_2\text{PPh}_3$  et avec  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  présentent donc une grande analogie.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L. HORNER et H. OEDIGER, Chem. Ber., 91, 437 (1958).
- 2 - E. VILSMAIER et W. SPRUGEL, Ann. Chem., 747, 151 (1971).
- 3 - O. NEILANDS, Zh. Org. Khim., 1, 1858 (1965).  
O. NEILANDS et B. KARELE, Zh. Org. Khim., 1, 1854 (1965) ; 2, 488 (1966) ; 7, 1611 (1971).
- 4 - O. NEILANDS et D. NEIMANIS, Zh. Org. Khim., 6, 2509 (1970).  
K. FRIEDRICH et W. AMANN, Tetrahedron Letters, 3689 (1973).
- 5 - F. TEXIER, E. MARCHAND et A. FOUCAUD, C.R. Acad. Sci., 281C, 51 (1975).
- 6 - M. SVILARICH-SOENEN, M.F. POMMERET-CHASLE et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 820 (1975).
- 7 - H.A.P. DE JONGH, C.R.H.I De JONGE et W.J. MIJS, J. Org. Chem. 36, 3160 (1971) ;  
H.A.P. DE JONGH, C.R.H.I De JONGE, H.J.M. SINNIGE, W.J. De KLEIN, W.G.B. HUYSMANS,  
W.J. MIJS, W.J. VAN DEN HOEK et J. SMIDT, J. Org. Chem., 37, 1960 (1972).
- 8 - J. EHRENFREUND et E. ZBIRAL, Tetrahedron, 28, 1697 (1972) ; Ann. Chem., 7, 290 (1973).  
F. CECH et E. ZBIRAL, Tetrahedron, 31, 605 (1975).
- 9 - M.F. POMMERET-CHASLE, F. TONNARD, M. HASSAIRI et A. FOUCAUD, Tetrahedron, 29, 4219 (1973).
- 10 - W.D. JOHNSON et N.V. RIGGS, Aust. J. Chem., 17, 787 (1964).  
L.K. DYALL et J.E. KEMP, Aust. J. Chem., 20, 1625 (1967).  
L.K. DYALL, J.O.M. EVANS et J.E. KEMP, Aust. J. Chem., 21, 409 (1968).
- 11 - C.H.S. WU, G.S. HAMMOND et J.M. WRIGHT, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5386 (1960).  
G.S. HAMMOND, C.H.S. WU, O.D. TRAPP, J. WARKENTIN et R.T. KEYS, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5394 (1960).  
G.S. HAMMOND et H.P. WAITS, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1911 (1964).
- 12 - Ces composés sont généralement cristallisés et présentent des analyses centésimales correctes.