

Une nouvelle méthode de transformation des aldéhydes  
aromatiques en  $\alpha$ -cétonitriles

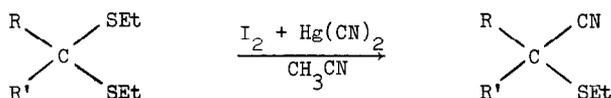
Francis POCHAT

(Laboratoire de Synthèse Organique)

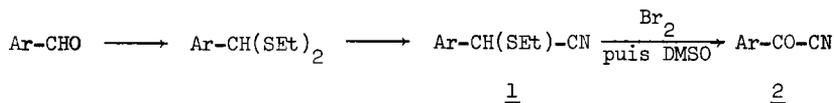
Université de Rennes I, Avenue du Général-Leclerc, 35031 RENNES-CEDEX, FRANCE.

(Received in France 18 July 1977; received in UK for publication 12 September 1977)

Dans une publication antérieure, nous avons montré que l'on pouvait très facilement transformer les dithioacétals des aldéhydes et des cétones en nitriles  $\alpha$ -thioéthers (1):



L'étude de l'action du brome sur les nitriles thioéthers dérivés d'aldéhydes aromatiques (R= Ar, R'= H) nous a conduit à mettre au point une nouvelle méthode de synthèse d' $\alpha$ -cétonitriles que l'on peut schématiser par la séquence :



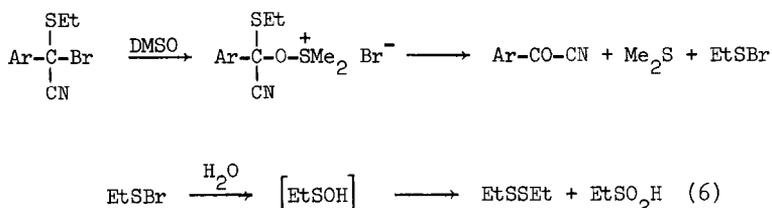
On sait qu'il n'existe qu'un nombre restreint de méthodes de préparation d' $\alpha$ -cétonitriles qui font le plus souvent appel à l'action d'un cyanure métallique sur un chlorure d'acide (2) ; les plus récentes utilisent CuCN au sein de CH<sub>3</sub>CN (3) ou NaCN en solution aqueuse en présence de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et d'un agent de transfert de phase (4), et elles ont l'inconvénient de ne pouvoir éviter la formation concomitante d'une quantité parfois importante de "dimère" R-C(CN)<sub>2</sub>-OCOR.

Dans tous les cas étudiés, exception faite des dérivés comportant un groupement MeO en para, l'action d'un léger excès de brome (1,15 mole/mole, 45 mn à 40° dans CCl<sub>4</sub><sup>\*</sup>), sur le nitrile 1 mène de façon quantitative au dérivé Ar-CBr(SEt)-CN. Ce composé, identifié par RMN, ne peut être distillé sans décomposition, mais il suffit de lui ajouter une petite quantité de diméthylsulfoxyde pour le transformer immédiatement, par une réaction exother-

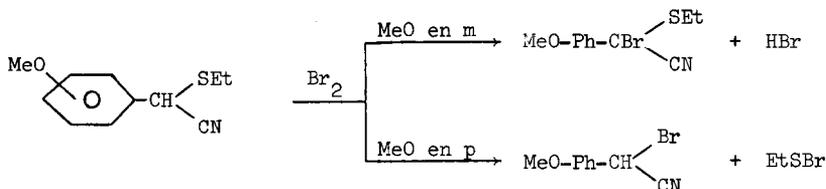
---

\* La réaction du dérivé *o*-chloré nécessite 1,55 mole de brome et un reflux de 2 heures.

mique, en cétonitrile 2<sup>\*</sup>. Nous avons pu mettre en évidence la formation, après dilution par l'eau, de Me<sub>2</sub>S et Et-S-S-Et : il s'agit d'une oxydation dont le mécanisme est très probablement analogue à celui proposé pour l'oxydation de Kornblum des esters α-halogénés (5)



Lorsque le noyau porte un substituant MeO en para (dérivés du *p*-méthoxy et du diméthoxy-3,4 benzaldéhyde), on observe lors de l'action du brome une substitution tout à fait différente avec élimination du groupement SEt sous forme de bromure de sulfényle.



Cette différence de comportement est probablement liée à l'effet mésomère donneur du groupement méthoxy. Les nitriles α-bromés formés, au cours de cette réaction instantanée à température ordinaire, peuvent être isolés avec des rendements de 75 à 84% par évaporation du solvant et recristallisation. On peut aussi, sans les purifier, les transformer en cétonitriles par chauffage pendant 15 mn à 80° avec du DMSO (10 ml pour 0,025 mole).

Signalons pour terminer que le nitrile α-thioéther dérivé du dichloro-2,6 benzaldéhyde ne réagit pas avec le brome même après un reflux de 2 heures de la solution dans CCl<sub>4</sub>.

\* Du point de vue pratique, le composé huileux Ar-CBr(SEt)-CN obtenu après évaporation de CCl<sub>4</sub>, est agité avec du DMSO sec (5 ml pour 0,025 mole) pendant 2 mn à température ordinaire puis 2 mn à 50-55°. La solution est versée dans un mélange d'eau glacée et d'éther. Après agitation et décantation, le cétonitrile isolé de la couche étherée est distillé ou recristallisé.

Le tableau I donne le rendement des préparations *en produits distillés ou recristallisés*.

TABLEAU I

R	R-Ph-CH(SET)-CN		R-Ph-CO-CN	
	F°C/mm Hg	Rdt %	F°C	Rdt %
H	100-101°/0,7	90	32-33	87
<i>p</i> -Me	101-102°/0,35	93	50-51	88
<i>o</i> -Cl	107-108°/0,65	92	41-41,5	70
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	F= 52,5-53,5 (a)	68	116-117	78
<i>m</i> -MeO	117-118°/0,3	87	31,5-32,5	90
<i>p</i> -MeO	118-119°/0,2	93	60,5-61	62 (b)
3,4-(MeO) <sub>2</sub>	150-151°/0,6	79	114-115	72 (c)
2,6-(Cl) <sub>2</sub>	135-136°/0,45	90		

(a) La solution hydroacétonique incolore d'une trace de ce composé, vire au violet par addition de base ; le virage est réversible.

(b) à partir de *p*-MeO-Ph-CHBr-CN F= 45,5-46°5 (hexane).

(c) à partir de 3,4-(MeO)<sub>2</sub>-Ph-CHBr-CN F= 77-78° (éther de pétrole + éther).

#### Remarques :

1°) Les réactions précédentes ne peuvent être généralisées aux dérivés *alkylés* R-CH(SET)-CN qui subissent une déshydrohalogénéation. Ces composés feront l'objet d'une étude ultérieure.

2°) L'action à température ordinaire dans CCl<sub>4</sub>, de MeOH ou de EtSH sur les dérivés Ar-CBr(SET)-CN permet un accès facile aux mono et aux dithioacétals, par exemple C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(SET)<sub>2</sub>-CN, E<sub>0,6</sub>= 115-117°, Rdt 65%.

#### Références

- 1 - F. POCHAT et E. LEVAS, *Tetrahedron Lett.*, 1491 (1976).
- 2 - Autres méthodes de préparation des α-cétonitriles : a partir de Ar-CO-CH<sub>2</sub>Br et ClNO, M.I. SHEVCHUK et al., *Zh. Org. Khim.*, 7 (5), 1004 (1971) ; action de Am-ONO sur un sel de phosphonium cétonique E. ZBIRAL et L. FENZ, *Monatsh Chem.*, 96, 1983 (1965) ;

- alkylation par  $\text{CO}(\text{CN})_2$ , O. ACHMATOWICZ, Roczniki Chem., 35, 813 (1961).
- 3 - J.F. NORMANT et C. PIECHUCKI, Bull. soc. chim. France, 2402 (1972).
  - 4 - K.E. KOENIG et W.P. WEBER, Tetrahedron Lett., 2278 (1974).
  - 5 - C. AGAMI, Bull. soc. chim. France, 1024 (1965).
  - 6 - A. SCHÖBERL et A. WAGNER, METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE, (Houben-Weyl), 9, 276 (1955). G. Thieme, STUTTGART.