

A noter qu'au cours d'essais préliminaires :

- nous avons pu également réaliser la bromation avec de bons rendements, *toujours au sein de CH₃CN*, par action du perbromure de pyridinium ou de CuBr₂. La chloration dans les mêmes conditions par CuCl₂ est plus difficile (Rdt 44 % après 6 h de reflux dans le cas de R = Me),

- par contre, nous n'avons pu observer d'halogénéation homolytique par action sur 1 de la N-bromosuccinimide dans CCl₄ en présence de peroxyde.

Du point de vue pratique les composés 2 sont obtenus en chauffant au reflux une solution de 1 et de brome (1,3 mole/mole de 1) dans CCl₄ pendant 70 mn (R = aromatique) ou dans CH₃CN sec pendant 35 mn (R = aliphatique). Dans ce dernier cas la majeure partie du sel d'iminium formé se dépose à l'état solide dans le réfrigérant. Selon le cas on distille directement (CCl₄) ou traite au préalable par l'eau (CH₃CN). Les dérivés 2 sont obtenus sous forme d'un mélange, en proportions différentes, d'isomères Z et E, dont la structure a été confirmée par RMN et IR ($\nu_{C=N}$ 2211 à 2220 cm⁻¹ ; $\nu_{C=C}$ 1545 à 1572 cm⁻¹).

Le tableau I donne les rendements en produits distillés.

TABLEAU I

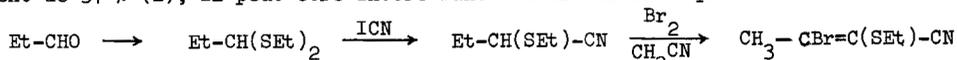


R	Rdt %	Eb°C/mm Hg
Ph	91	121-124/0,4
<i>o</i> -Cl-Ph (a)	87	130-132/0,4
<i>p</i> -MeO-Ph (b)	95	160-163/0,4
Me (c)	81	99-104/8
Et	82	86- 91/2
<i>iso</i> -Pr	85	92- 97/3
<i>n</i> -Bu	80	88- 93/0,6

a) L'isomère majoritaire cristallise, F(MeOH) = 38,5-39,5° ; *o*-Cl-Ph-CH=C(SET)-CN non décrit, a été préparé par condensation de *o*-Cl-Ph-CHO avec CH₂(SET)-CN (2) Rdt 83 %, Eb_{1,2}=132-134°.

b) l'isomère prédominant cristallise F(MeOH) = 58-59°.

c) dans ce cas, étant donné que CH₂-CH=C(SET)-CN n'est préparé à partir de CH₃CHO qu'avec un rendement de 37 % (2), il peut être intéressant d'utiliser la séquence



La préparation du nitrile α -thioéther a déjà été décrite (4). Sa bromation est réalisable en une seule étape par reflux dans CH₃CN (35 mn avec 2,8 moles de brome/mole, Rdt 82 %).

CÉTONES α -THIOETHERS R-CO-CH(SET)-CN 4

Par l'intermédiaire des éthers R-C(OMe)=C(SET)-CN 3 (méthode A)

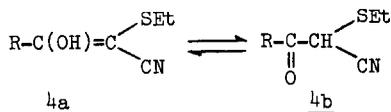
Cette méthode générale, utilisable quelle que soit la nature de R, consiste à hydrolyser les éthers d'énols 3. Ces éthers sont facilement obtenus par action d'un excès d'une solution méthanolique de MeONa (reflux 10 à 30 mn sauf dans le cas de R = *o*-chlorophényle qui nécessite un reflux de 3 heures avec un large excès de MeONa, 3 moles/mole). Le mélange des éthers 3, Z et E (en proportions voisines dans tous les cas) est hydrolysé à l'ébullition (reflux 15 mn, 24 h dans le cas de R = *o*-chlorophényle) par un mélange de HCl 6 N et d'acide acétique.

Par action directe de KOH sur 2 (méthode B)

Cette méthode n'est utilisable qu'en série aromatique, les dérivés aliphatiques se résinifiant dans ces conditions. Dans une solution à 10 % de 2 dans le DMSO, refroidie dans la glace, on verse sous agitation la solution aqueuse de KOH à 40 % (2 cm³ par g de 2) puis agite une nuit à température ordinaire, verse dans l'eau, extrait à l'éther les impuretés non acides, puis précipite par acidification.

Le tableau II donne les rendements en cétones par rapport aux dérivés bromés 2.

TABLEAU II



R	Rdt %		Eb °C/mm Hg
	méthode A	méthode B	
Ph	66	73	144-145/0,75
<i>o</i> -Cl-Ph	38	47	F(CCl ₄) = 84-85 (éno1)
<i>p</i> -MeO-Ph	64	67	172-174/0,55 (a)
Me	68		89- 90,5/3
Et	72		99-100/3
<i>iso</i> -Pr	69		86- 88/1,5
<i>n</i> -Bu	75		99-100/1

a) la distillation s'accompagne de la formation d'un peu de *p*-MeO-Ph-CO-CH₂-CN, F = 130-132° (CHCl₃) déjà décrit (5).

Les spectres IR et de RMN montrent qu'en général les cétones obtenues sont un mélange des deux formes énolique et cétonique ; il est possible de les purifier par dissolution dans une solution aqueuse de Na_2CO_3 , extraction et reprecipitation. Seul le composé 4 R=*o*-chlorophényle cristallise lentement, permettant l'isolement à l'état solide d'un des tautomères : l'infrarouge montre qu'il s'agit de l'une des formes énoliques.

Spectres infrarouges :

énol : $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 2195 à 2205 cm^{-1} forte ; ν_{OH} vers 3300 cm^{-1}

cétone : $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ vers 2245 cm^{-1} faible ; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ vers 1690 cm^{-1} (R aromatique) et 1730 cm^{-1} (R aliphatique).

Spectres de RMN (dans CCl_4) : δ en ppm par rapport au TMS :

CH (cétone) 5,1-5,2 (R aromatique) et 4,3-4,4 (R aliphatique) ; OH (énol) vers 7,5-8,2.

R E F E R E N C E S

- 1 - Pour une revue générale voir B.M. TROST, Chem. Rev., 4, 363 (1978) ;
H. HORSTMANN, METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE, (Houben-Weyl), 7/2c, 2351, (1977),
G. Thieme, Stuttgart.
- 2 - F. POCHAT, Tetrahedron Letters, 2683 (1978).
- 3 - S. RAPPOPORT, *The chemistry of the cyano group*, Interscience Publishers, Wiley, 243,
(1970).
- 4 - F. POCHAT et E. LEVAS, Tetrahedron Letters, 1491, (1976).
- 5 - E. BENARY et G. SCHWOCH, Ber., 57, 335, (1924).

(Received in France 10 October 1978)