

PREPARATION DE β -CETONITRILES VIA L'ACYLATION DU CYANACETATE DE TRIMETHYLSILYLE PAR LES ANHYDRIDES MIXTES.

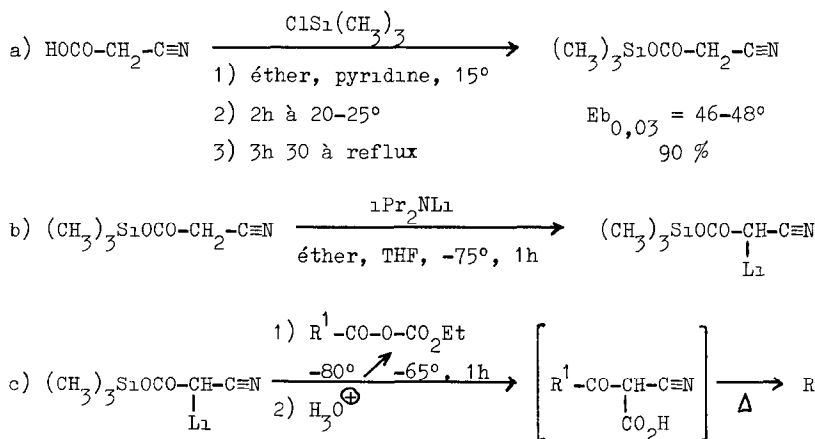
Claude GOASDOUE et René COUFFIGNAL*

Université P. et M. CURIE, Laboratoire de Synthèse Organométallique, Bâtiment F, 4, Place Jussieu, 75230 - PARIS Cedex 05 (France)

Summary β -ketonitriles R^1 -CO-CH₂-C≡N and R^1 -CO-CH(R²)-C≡N are respectively prepared from (CH₃)₃SiOCO-CHLi-C≡N or R²-CHLi-C≡N by acylation reaction with mixed anhydrides R¹-CO-O-CO₂Et

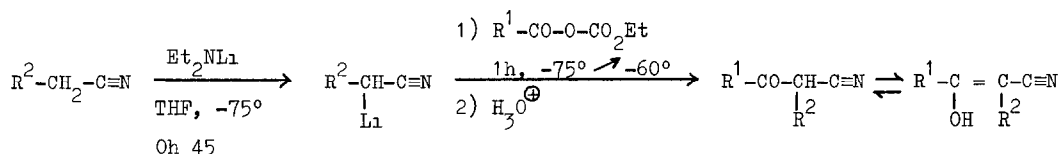
Les β -cétonitriles sont des intermédiaires importants utilisés à la synthèse de divers composés hétérocycliques tels que les pyrimidines^{1,2}, les pyridones³ ou les amino-2 furannes⁴. La préparation de ces composés est en général basée soit sur l'acylation d'un nitrile par un ester en présence d'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide^{2,5}, soit sur l'acylation des organozinciques issus des α -bromonitriles par un anhydride symétrique (R-CO)₂⁶. Il est encore possible de les obtenir par action du chlorure de sulfonylisocyanate sur les cétones⁷.

Nous proposons une nouvelle voie d'accès à ce type de composés, elle consiste à condenser les anhydrides mixtes R¹-CO-O-CO₂Et⁸ avec le lithien de l'acétylacétate de triméthylsilyle (CH₃)₃SiOCO-CHLi-C≡N. Ce dernier est utilisé comme substitut de LiCH₂C≡N, assez capricieux à manipuler⁹. Le schéma réactionnel est le suivant



Les nitriles R^1 -CO-CH₂-C≡N peuvent aussi être préparés à partir du dianion de l'acétylacéto-nitrile, lui-même obtenu à partir du méthyl-5 isoxazole¹⁰

D'autre part, l'acylation par les anhydrides mixtes des lithiens $R^2-CHLi-C\equiv N$ conduit normalement aux cétonitriles attendus



Les résultats sont rassemblés dans le tableau

<u>Tableau</u>			
	Formule	Eb/mm Hg ou P°	Rdt %
1	$n-C_3H_7-CO-CH_2-C\equiv N$	{ 42-46/0,01	59 %
	$n-C_3H_7-C=CH-C\equiv N$ OH		
2	$C_6H_5-CO-CH_2-C\equiv N$	F = 80°	74 %
3	$n-C_3H_7-CO-CH(C_2H_5)-C\equiv N$	95-96/12	74 %
4	$C_6H_5-CO-CH(C_2H_5)-C\equiv N$	90-95/0,1	55 %

Note . l'équilibre des deux formes cétonique et énolique est visible en IR ($\nu_{C\equiv N}$ vers 2240 cm^{-1} et 2200 cm^{-1}) et RMN (spectres complexes qui se simplifient par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D J. BROWN, The Pyrimidines, Interscience Publishers, New York, 1962.
 - 2 - A TAKAMIZAWA et Y HAMASHIMA, Yakugaku Zasshi, 84, 1113, 1964, Chem Abstr., 62, 5276^d, (1965).
 - 3 - C.R. HAUSER et C.J EBY, J Amer Chem. Soc, 79, 728, (1957)
 - 4 - J F BLOUNT, D.L. COFFEN et D.A. KATONAK, J. Org. Chem., 43, 3821, (1978)
 - 5 - C.J EBY et C.R. HAUSER, J. Amer. Chem Soc., 79, 723, (1957).
 - 6 - N GOASDOUE et M GAUDEMAR, J. Organometal Chem., 39, 29, (1972).
 - 7 - J K. RASMUSSEN et A HASSNER, Synthesis, 682, (1973).
 - 8 - La préparation de ces anhydrides mixtes a déjà été décrite à plusieurs reprises Voir à ce sujet . a) R COUFFIGNAL et J.L MOREAU, J. Organometal. Chem, 127, C 65, (1977)
b) R. COUFFIGNAL et J.L MOREAU, Tetrahedron Lett, 3713, (1978)
- et références citées
- 9 - Ch F. BEAM, K.D. SHEALY, S A RISINGER, J BROWN, K.L. SIDES, C R. HANBERRY, K P PAVLAKOVICH et S.E DAVIS, Can. J Chem, 56, 2572, (1978), et références citées.
 - 0 - F.J VINICK, Y. PAN et H W GSCHWEND, Tetrahedron Lett., 4221, (1978).

(Received in France 8 February 1979)