

Une nouvelle méthode de transformation des
aldéhydes aromatiques en α -iminonitriles Ar-C(CN)=N-R

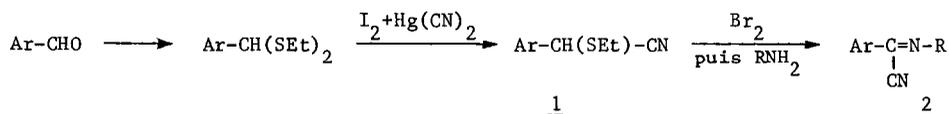
Francis POCHAT

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Rennes I, Avenue du Général Leclerc
35042 RENNES, France

The reaction with amines of bromoderivatives Ar-CBr(SET)-CN, easily obtained in high yields from aldehydes, provides a convenient route to C-aryl N-alkyl (or aryl) α -iminonitriles.

Bien que la préparation des α -cyanobenzylidèneanilines 2 (R=aryle) ait fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux⁽¹⁾, il n'existe dans la littérature que deux voies générales permettant indifféremment l'accès aux dérivés 2 N-arylés ou N-alkylés : l'action de KCN sur une nitrone⁽²⁾ ou sur un chlorure d'imine^(2,3). Ces méthodes ne permettent toutefois pas l'accès aux dérivés *t*-butylés⁽²⁾ que l'on a préparés à partir des isonitriles⁽⁴⁾ (rdts 37-40%).

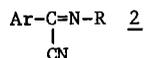
Nous voulons décrire une voie d'accès originale, quelle que soit la nature de R, à partir des aldéhydes aromatiques, aux α -cyanoimines 1, que l'on peut schématiser par la séquence suivante, le passage de l'amine à l'imine se faisant en une seule étape :



La transformation des aldéhydes en nitriles thioéthers 1 se fait avec de très bons rendements⁽⁵⁾. Comme nous l'avons déjà montré, l'action sur 1 du brome dans CCl₄ (45 mn à 40°) conduit quantitativement au dérivé bromé Ar-CBr(SET)-CN⁽⁵⁾ qu'il suffit de dissoudre dans le toluène avant d'ajouter une solution d'amine (2,2 moles/mole 1) dans le même solvant. Après une agitation de 10 mn à température ordinaire et 5 mn à reflux, on refroidit, dilue à l'eau et acidifie par HCl dilué. Le composé est distillé (R=alkyle) ou directement recristallisé (R=aryle).

Mécanisme de la réaction : Dans le cas de l'aniline le thioéther intermédiaire Ph-C(SET)(CN)-NH-Ph a été isolé (M⁺=268, F inst.=160° déc., rdt 75%) en opérant à 0° dans l'éther. Ce dérivé perd très facilement EtSH par chauffage (après 1 mn au reflux du toluène). Nous avons, dans de nombreux cas, mis en évidence la formation de Et-S-S-Et ce qui laisserait supposer la participation d'un processus radicalaire lors de l'élimination de EtSH.

TABLEAU



	Ar	R	Rdt% ^(a)	F° C	F Litt. ()
<u>2a</u>	Ph	Ph	80	72,5-73,5	72 ⁽⁶⁾ 73,5 ⁽⁷⁾
<u>2b</u>	Ph	<i>t</i> -Bu	64	24 - 25	Eb ₁₁ = 96-98 ⁽⁴⁾
<u>2c</u>	Ph	Et	72	Eb ₃ =82-83	Eb non donné ⁽⁴⁾
<u>2d</u>	<i>p</i> -Cl-Ph	<i>t</i> -Bu	60	46 - 47	
<u>2e</u>	<i>p</i> -Cl-Ph	Me	70	52 - 53	52 - 53 ⁽²⁾
<u>2f</u>	<i>p</i> -Me-Ph	Cyclohexyl	61	66,5-67,5	
<u>2g</u>	<i>o</i> -Cl-Ph	<i>p</i> -NO ₂ -Ph	63	110-111	
<u>2h</u>	<i>p</i> -NO ₂ -Ph	<i>m</i> -NO ₂ -Ph	83	166-167	164,5-168,5 ⁽⁸⁾

a) Rdt's par rapport au dérivé 1 Ar-CH(SEt)-CN en produits distillés ou recristallisés ; le solvant de recristallisation est le méthanol excepté pour 2a (pentane) et 2h (AcOEt/alcool).

Références

- (1) Méthodes de préparation des CN-*diaryl* α -iminonitriles : à partir des aldimines et de BrCN ou HCN, R. MANGAT et al. *Indian J. Chem.*, 14B, 376 (1976) et réf.(8) ; action de ArNO sur ArCH₂CN : F. SACHS, *Ber.*, 34, 494 (1901) et K. TAKAHASHI et al., *Synthesis*, 892 (1978) ; à partir de Ar-CH(CN)-NH-Ar : J.S. SANDHU et al., *Chem. Ind.*, (London), 5, 152 (1971) ; action de KCN sur les nitrones réf. (7) et (2) ; à partir des chlorures d'imines J. SMITH et D.C. IRWIN, *Synthesis*, 894 (1978) et réf. (2)(3) et (6).
- (2) E. CAWKILL et N.G. CLARK, *J. chem. Soc.*, (Perkin I), 244 (1980).
- (3) O. MUMM, H. VOLQUARTZ et H. HESSE, *Ber.*, 47, 751 (1914).
- (4) T. SAEGUSA, N. TAKA-ISHI et Y. ITO, *J. org. Chem.*, 34, 4040 (1969).
- (5) F. POCHAT, *Tetrahedron Letters*, 3813 (1977).
- (6) O. MUMM, *Ber.*, 43, 886 (1910).
- (7) V. BELLAVITA, *Gazz. chim. ital.*, 65, 889 (1935).
- (8) Y. OGATA et A. KAWASAKI, *J. chem. Soc.*, (Perkin II), 12, 1792 (1972).

(Received in France 12 December 1980)