

**SYNTHESE DES ACETOXY-2 BROMO-3 PROPENE-2 NITRILES SUBSTITUES
 A PARTIR DES GEM-DICYANOÉPOXYDES.**

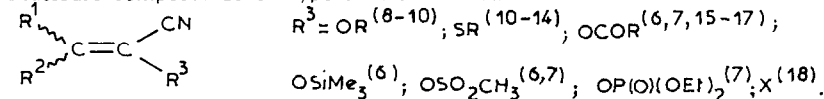
Layachi KHAMLICHE et Albert ROBERT *

Groupe de Chimie Structurale, Unité associée au C.N.R.S. n° 704,
 Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES CEDEX. FRANCE.

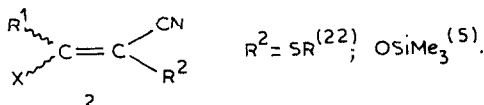
Abstract - The nucleophilic ring opening of gem-dicyanoepoxides by the complex Li_2NiBr_4 leads to new capto dative compounds : 2-acetoxy 3-bromo 2-propene nitriles.

Les composés éthyléniques de formule générale 1 présentent une réactivité intéressante. Ces composés peuvent, en effet, être considérés comme des équivalents de cétènes à polarité inversée. Ils permettent de préparer des cycloadduits de Diels et Alder possédant une fonction carbonyle masquée qu'il est possible de révéler en milieu basique ⁽¹⁻³⁾. Les composés de type 1 ($R^3 = OR$) réagissent également avec les carbènes en donnant des cyclopropanes à fonction carbonyle masquée qu'il est possible de transformer en cyclopropanones ⁽⁴⁾. Substitués sur un même carbone par des groupes captodatifs ils donnent également lieu à des réactions radicalaires ⁽⁵⁻⁷⁾.

Plusieurs composés de ce type sont décrits dans la littérature.



On connaît en revanche un nombre plus limité de composés de type 2 substitués en β par un halogène. Ces composés 2 présentent pourtant un intérêt supplémentaire puisque la substitution de l'halogène par un réactif binucléophile permet d'accéder à de nombreux composés hétérocycliques ⁽¹⁹⁻²¹⁾.



Nous décrivons ici une nouvelle voie d'accès à des composés 2, $R^1 =$ Aryle, alcoyle ; $X = Br$; $R^2 = OCOCH_3$ à fonction carbonyle masquée.

L'ouverture des gem dicyano époxydes par un hydracide en présence d'un réactif nucléophile permet d'accéder aux dérivés de nombreux acides carboxyliques α -halogénés via un intermédiaire cyanofornyle α -halogéné, trop réactif pour être isolé dans les conditions de la réaction ^(23,24) (schéma 1).

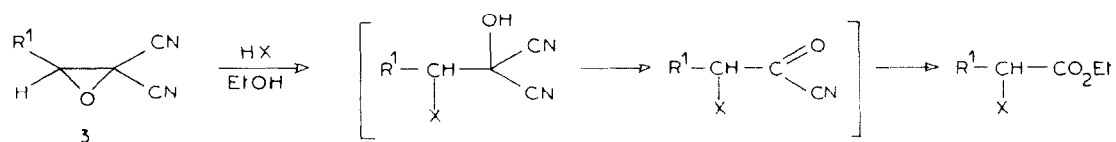


Schéma 1

Il a été montré, par ailleurs, que le complexe Li_2NiBr_4 ouvre le cycle des époxydes et permet de préparer des bromohydrines dans de bonnes conditions ⁽²⁵⁾. Ces considérations nous ont conduit à examiner la réaction des époxydes **3** avec le complexe Li_2NiBr_4 dans le but de préparer les énolates **5** puis les acétoxy-2, bromo-3, propène-2 nitriles substitués **6**.

Le complexe Li_2NiBr_4 en solution dans du tétrahydrofurane réagit en 2 mn à la température ambiante avec les époxydes **3**. L'énolate **5** qui se forme réagit avec l'anhydride acétique en présence de pyridine pour donner un mélange Z + E des composés **6** (schéma 2).

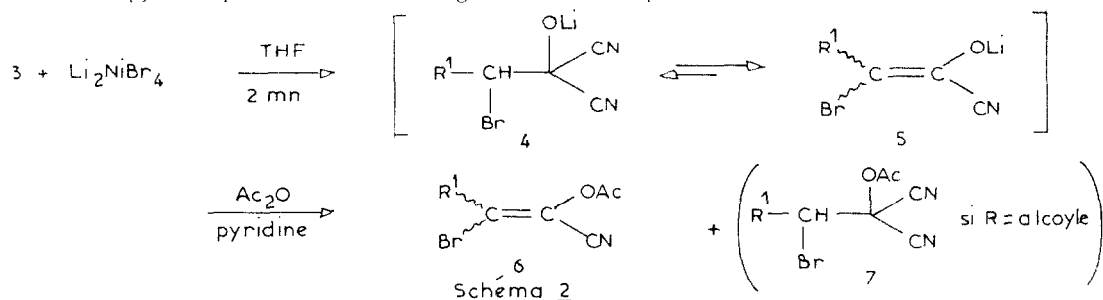


Schéma 2

Il est à noter que lorsque $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ou $\text{R}^1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$, la réaction conduit, à côté des composés **6**, au dérivé dicyané **7** qui résulte de la réaction de l'anhydride acétique avec l'intermédiaire **4**. Dans ce cas les isomères **6Z** et **6E** sont obtenus en traitant le produit réactionnel par l'hydrure de sodium.

La structure des composés éthyléniques **6** est établie à partir des caractéristiques spectrales IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , masse. Les composés **6** présentent, par ailleurs, des analyses centésimales correctes. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau.

En général, l'isomère majoritaire précipite et peut être purifié par recristallisation. Le mélange résiduel des isomères **6Z** et **6E** peut être purifié par distillation sous pression réduite à l'exception du composé **6**, $\text{R}^1 = \text{nonyl}$ qui est partiellement décomposé durant la distillation.

Lorsque R^1 est un groupe aryle on remarque, dans les spectres de RMN ^1H , que les protons du groupement acétyle sont plus blindés pour l'un des isomères **6** ($\Delta\delta \approx 0,2$ ppm). Cette différence de blindage est liée à l'anisotropie du groupement aryle puisqu'on ne l'observe plus lorsque $\text{R}^1 = \text{alcoyle}$.

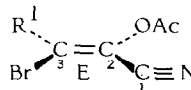
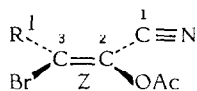
L'examen d'un modèle moléculaire permet de proposer la structure **6E** pour l'isomère possédant le groupement acétyle le plus blindé. Cette hypothèse est confirmée par l'étude du spectre de diffraction X du composé **6Z**, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$.

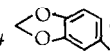
Il est intéressant de noter dans le spectre de RMN ^{13}C que le carbone du groupement nitrile en cis du brome dans l'isomère E est plus déblindé que dans l'autre isomère Z ($\Delta\delta \approx 1$ ppm), alors que

dans le cas des composés **1** $R^3 = \text{OCOCH}_3$, c'est la situation inverse qui est observée (δC_1 dans l'isomère Z $>$ δC_1 dans l'isomère E). Cette inversion est due probablement à la présence du brome en β du nitrile ⁽⁷⁾.

Par ailleurs, le carbone 3 est plus déblindé dans l'isomère Z ($\Delta \delta \sim 2,5$ ppm). C'est en nous basant sur ces observations que nous avons attribués les signaux observés en RMN pour les composés **6**, R = alcoyle, obtenus sous forme d'un mélange des isomères Z + E.

Tableau

Acétoxy-2-Bromo-3-Propène-2-Nitriles **6**

R ¹	pMeOC ₆ H ₄	pMeC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	pClC ₆ H ₄	pO ₂ NC ₆ H ₄		C ₂ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₈	
Rdt %	98	95	87	93	90	90	80	79	
Z/E a)	76/24	85/15	69/31	81/19	73/27	70/30	50/50	50/50	
F°C (6Z) ou Eb/mmHg(6Z+6E)	79°	68°	98°	130/0,03	69°	56°	50°/0,03	c)	
IR(CCl ₄) ν _{CN} cm ⁻¹ 6Z b) ν _{CO} cm ⁻¹ 6Z b)	2210	2210	2210	2210	2210	2210	2210	2210	
	1795	1795	1790	1795	1795	1790	1795	1790	
RMN ¹ H CDCl ₃	δCH ₃ 6Z	2.27(s, 3H)	2.31(s, 3H)	2.37(s, 3H)	2.30(s, 3H)	2.37(s, 3H)	2.30(s, 3H)	2.25(s, 3H)	2.22(s, 3H)
	δCH ₃ 6E	2.10(s, 3H)	2.07(s, 3H)	2.11(s, 3H)	2.09(s, 3H)	2.12(s, 3H)	2.11(s, 3H)	2.22(s, 3H)	2.22(s, 3H)
RMN ¹³ C CDCl ₃	δC ₁ 6Z	113.12	112.95	112.79	112.57	112.10	112.97	111.91	-
	δC ₁ 6E	114.04	113.85	113.65	113.44	112.92	113.22	112.68	-
	δC ₂ 6Z	119.68	120.11	120.66	121.04	122.49	119.96	119.96	-
	δC ₂ 6E	119.38	120.26	120.64	121.04	122.49	119.96	120.79	-
δC ₃	6Z	134.55	134.71	134.38	132.91	130.94	134.20	140.26	-
	6E	131.37	131.62	131.23	130.23	127.83	130.99	138.70	-

a - Déterminé par analyse en RMN de l'huile brute obtenue en fin de réaction.

b - Les vibrations de valence ν_{CN} et ν_{CO} de 6E et 6Z ne sont pas distinguées dans le mélange 6E + 6Z.

c - Le produit se décompose partiellement par distillation.

Conclusion

L'ouverture des gem-dicyanoépoxydes par le complexe Li_2NiBr_4 en solution dans le THF permet d'accéder dans de bonnes conditions à de nouveaux acétoxy-2 bromo-3 propène-2 nitriles substitués. Les composés de cette série qui n'étaient jusqu'ici pratiquement pas représentés dans la littérature nous semblent digne d'intérêt puisque ce sont des composés de type captodatif à fonction carbonyle masquée et se prêtant a priori à des réactions de type addition-élimination de l'ion bromure. La synthèse de nouveaux composés de cette famille ($\text{R}^2 = \text{OSO}_2\text{CH}_3$, $\text{OP}(\text{O})(\text{OEt})_2$, OR, OSiMe_3) et l'étude de leur réactivité sont actuellement en cours dans notre laboratoire.

Bibliographie

- 1 - P.S. WHARTON et B.T. AW, J. Org. Chem. 1966, 31, 3787.
- 2 - A.J. BIRCH et E.G. HUTCHINSON, J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, 1757.
- 3 - D.A. EVANS, W.L. SCOTT et L.K. TRUESDALE, Tet. Lett. 1972, 2, 121.
- 4 - A. OKU, T.A. YOKOYAMA et T. HARADA, J. Org. Chem., 1983, 48, 5333.
- 5 - H.G. VIEHE, R. MERENYI, L. STELLA et Z. JANOUSEK, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979, 18, 917.
- 6 - U. HERTENSTEIN, S. HUNIG, H. REICHELT et R. SCHALLER, Chem. Ber. 1982, 115, 261.
- 7 - U. HERTENSTEIN, S. HUNIG, H. REICHELT et R. SCHALLER, Chem. Ber. 1986, 119, 699.
- 8 - C.C. PRICE, E.C. COYNER et D. DE TAR, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2796.
- 9 - J.W. BAKER, J. Chem. Soc., 1942, 520.
- 10 - S.E. DINIZO, R.W. FREERKSEN, W.E. PABST et S. WATT, J. Org. Chem. 1976, 41, 2846.
- 11 - K.D. GUNDERMAN et R. THOMAS, Chem. Ber. 1956, 89, 1263.
- 12 - I.L. KNUJANC, M.G. LIN'KOVA, N.D. KULESHOVA, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1966, 1069.
- 13 - H. DRESSLER et J.E. GRAHAM, J. Org. Chem. 1967, 32, 985.
- 14 - F. POCHAT, Tetrahedron Letters, 1978, 30, 2683.
- 15 - R.M. NOWAK, J. Org. Chem. 1963, 28, 1182.
- 16 - A. OKU, S. NAKAOJI, T. KADONO et H. IMAI, Bull. Soc. Chim. Jpn., 1979, 52, 2966.
- 17 - A. OKU et S. ARITA, Bull. Soc. Chim. Jpn., 1979, 52, 3337.
- 18 - H. BRINTZINGER, K. PFANNSTIEL et H. KODDEBUSCH, Angew. Chem. 1948, 60, 311.
- 19 - F. POCHAT, Tetrahedron Lett. 1979, 32, 2991.
- 20 - F. POCHAT, Synthesis, 1980, 379.
- 21 - F. POCHAT, Tetrahedron Lett. 1980, 21, 3755.
- 22 - F. POCHAT, Tetrahedron Lett. 1979, 1, 19.
- 23 - J.L. GUINAMANT et A. ROBERT, Tetrahedron, 1986, 42, 1169.
- 24 - A. ROBERT, S. JAGUELIN, J.L. GUINAMANT, Brevet C.N.R.S. n° 84 15969 (15 Juin 1984).
- 25 - R.D. DAWE, T.F. MOLINSKI et J.V. TURNER, Tetrahedron Letters, 1984, 25, 2061.

(Received in France 30 June 1986)