

# AZOMETHINES A SUBSTITUANTS ELECTROATTRACTEURS—III

## ACTION DES NUCLEOPHILES SUR L'O-PARA-TOLUENESULFONYLISONITROSOMALODINITRILE

J. PERCHAI et J.-P. FLEURY

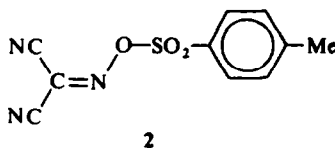
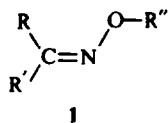
Laboratoire de Chimie Organique Générale Ecole Supérieure de Chimie. 68-Mulhouse-F

(Received in France 4 October 1971; Received in the UK for publication 5 January 1972)

**Résumé**—Le caractère électrophile ambivalent de l'O-*para*-toluènesulfonylisonitrosomalodinitrile (OTMD) est examiné. On constate une substitution nucléophile sur le soufre avec les halogénures, l'alcool et les amines secondaires. Par une réaction d'addition-élimination sur le carbone azométhinique, les alcoolates conduisent à des oximinocyanoformiates et des oximinocarbonates tosylés. Les amines secondaires, sous certaines conditions, à des oximinocyanoformamides tosylés. L'anion malodinitrile par contre attaque l'azote azométhinique. Le caractère oxydant de l'OTMD et un exemple de réaction radicalaire avec des hydrocarbures aromatiques sont décrits.

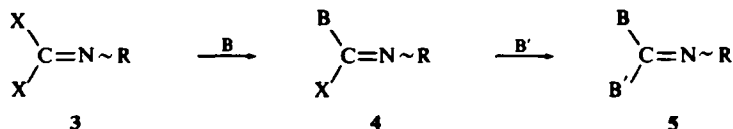
### INTRODUCTION

DANS UN PRÉCÉDENT MÉMOIRE<sup>1</sup> nous avons décrit la préparation de dérivés isonitrosomaloniques acylés ou sulfonylés **1** (R et R' = —CN, —COOR, —CONH<sub>2</sub>, R'' = —COR, —SO<sub>2</sub>—Ar).



Le présent article sera consacré à l'étude de la réactivité du représentant le plus caractéristique de cette série, l'O-*para*-toluènesulfonylisonitrosomalodinitrile **2** (abrégié OTMD dans la suite de l'exposé) vis-à-vis de nucléophiles.

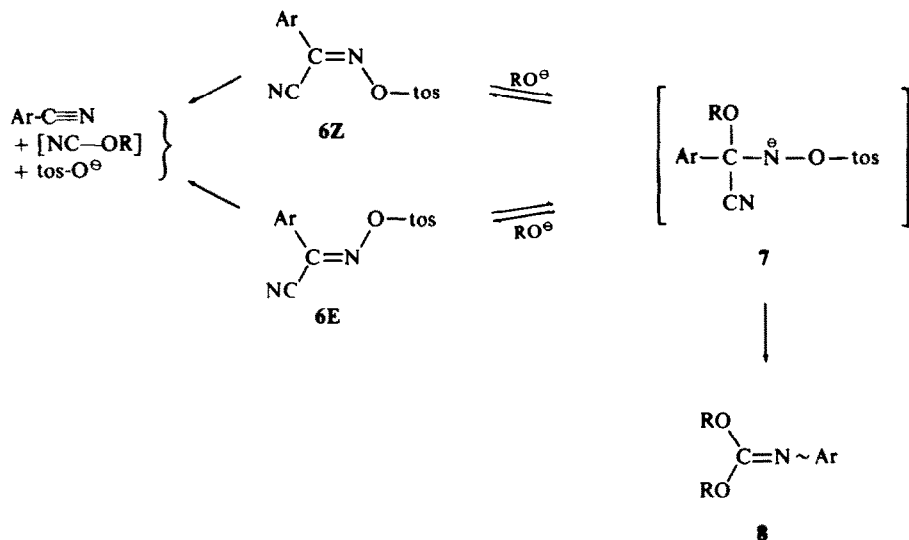
La littérature fournit quelques exemples de systèmes azométhiniques analogues comportant des substituants à effet électroattracteur. Les représentants les plus simples sont les dihalogénoisonitriles **3** (R = alcoyle, aryle, acyle ou sulfonyle, X = halogène).<sup>2,3</sup> L'action des nucléophiles (B ou B', p.ex. des alcoolates ou des amines) conduit au remplacement successif des deux atomes d'halogène. Cette réactivité n'est pas surprenante si on considère ces azométhines comme des imides du phosgène.



Mais il est intéressant de noter dans cette série une réactivité croissante en passant de  $R = \text{alcoyle}$  à  $R = \text{aryle}$  et à  $R = \text{acyle}$ . De même, dans le dérivé monosubstitué **4**, la réactivité du second halogène se trouve amoindrie. Ces comportements s'expliquent parfaitement par les effets donneurs (+ I ou + M) ou accepteurs (- I ou - M) des substituants X, B ou R.

Le remplacement successif des halogènes dans les azométhines **3** était déjà connu de Hantzsch *et al.*<sup>4</sup> qui essaya en son temps, sans y réussir, de préparer les deux isomères possibles d'une structure **5** ( $R = -\text{Ph}$ ,  $B = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ ,  $B' = -\text{O}-\text{Ph}$ ). L'échec de cette tentative a été expliquée récemment par Marullo *et al.*<sup>5</sup> qui ont montré par RMN l'inversion rapide, à température ambiante, de l'azote de ces azométhines.

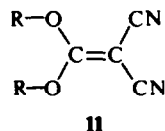
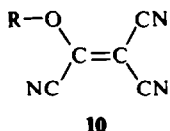
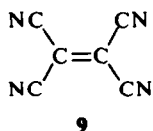
Par contre, les deux oximes tosylées d'arylglyoxynitrile **6Z** et **6E** sont stables et isolables:<sup>6</sup> elles possèdent vis-à-vis des alcoolates une réactivité analogue aux azométhines **3**; mais le produit primaire **7** d'addition de l'alcoolate subit une transposition du reste aryle sur l'azote, le produit final de réaction étant l'azométhine **8**.



Stevens mentionne également une réaction secondaire conduisant au benzonitrile: celui-ci se forme par attaque nucléophile sur le carbone du nitrile et fragmentation de la molécule.

La labilité de l'halogène ou du pseudo-halogène n'est pas limitée aux dérivés du type chlorure ou cyanure d'acide, ou à leurs analogues azotés puisque l'on retrouve le même type de réactivité pour le tétracyanoéthylène **9**.<sup>7,8</sup> En présence de catalyseurs (urée, chlorure de zinc, pyridine) ce dernier réagit avec différents nucléophiles et en particulier avec les alcools pour conduire, avec élimination d'acide cyanhydrique, aux tricyanovinyléther **10** ou aux acétals de dicyanocétène **11**.

On peut rappeler aussi qu'il existe d'une manière très générale une analogie tant dans les propriétés chimiques<sup>9</sup> que dans le comportement spectroscopique<sup>10,11</sup> entre



des composés dans lesquels on remplace l'oxygène ou l'azote doublement lié par un groupement dicyanométhylène.

Pour l'OTMD 2 on pouvait donc raisonnablement espérer une réactivité analogue à celle des dérivés mentionnés ci-dessus. Comme le montre toutefois le Tableau 1, les possibilités réactionnelles de l'OTMD sont bien plus nombreuses: ce dérivé se présente en fait comme un électrophile ambivalent qui réagit selon le réactif opposé soit par son carbone azométhinique, soit par le soufre du reste sulfonyle, soit également dans certains cas par le carbone du nitrile ou même l'azote azométhinique. Nous examinerons dans ce qui suit, ces différents types de réaction.

#### *Action des nucléophiles oxygènes*

*Action des alcools sans agents basiques.* Bien que l'OTMD soit purifiable par recristallisation rapide dans le MeOH ou le EtOH, un séjour prolongé dans ces solvants conduit à une acidification progressive du milieu et à la consommation de l'OTMD engagé. On recueille en fin de compte du paratoluènesulfonate d'alcoyle et de l'isonitrosomalodinitrile.

L'espèce nucléophile, vraisemblablement la molécule ROH non dissociée, a donc procédé à une substitution nucléophile sur le soufre et l'OTMD apparaît comme un agent potentiel de sulfonylation.

Bien qu'il n'ait qu'un intérêt synthétique limité, nous avons utilisé ce type de réactivité qui permet d'accéder indirectement à l'isonitrosocyanacétate d'éthyle tosylé (12), déjà décrit par ailleurs.<sup>1</sup>

*Action des alcools en présence d'agents basiques.* En présence d'agents basiques, les alcools réagissent sur le carbone azométhinique et conduisent par un mécanisme d'addition-élimination aux O-*p*-toluènesulfonyloximinocyanoformiates d'alcoyle 13 et aux O-*p*-toluènesulfonyloximinocarbonates d'alcoyle 14.

Dans des essais préliminaires nous avons constaté que l'obtention de dérivés mono-ou disubstitués dépend de l'agent basique utilisé. Ainsi, à température ambiante nous obtenons dans le méthanol après 20 hr de réaction:

le dérivé monosubstitué 13a et des traces de disubstitué 14a en présence de bicarbonate de sodium en excès

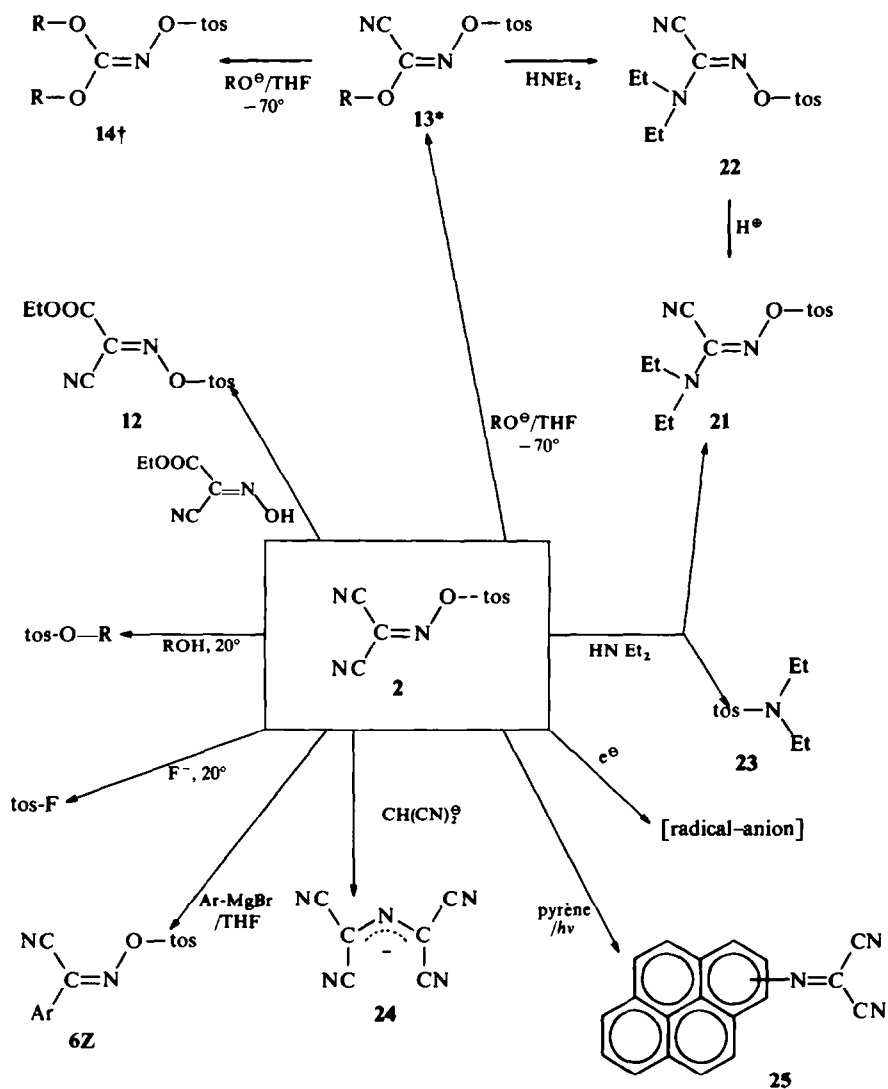
le dérivé disubstitué 14a essentiellement, à côté de traces de 13a en présence de carbonate de sodium en excès

le dérivé 14a—présence d'alcoolate ou de soude. Mais ce milieu très basique conduit à une réaction secondaire gênante qui produit entre autres du *p*-toluènesulfonate de sodium.

Ces résultats sont compatibles avec l'existence de deux réactions d'addition-élimination consécutives (par rapport à l'OTMD) et compétitives (par rapport à l'ion alcoolate), la vitesse de la monosubstitution étant supérieure à celle de la disubstitution.

En diminuant la température de réaction et en utilisant les alcoolates de façon

TABLEAU I



\* **13a**: R = Me; **13b**: R = Et; **13c**: R = t-Bu.

† **14a**: R = Me; **14b**: R = Et; **14c**: R = i-Pr; **14d**: R = t-Bu; **14e**: R = Bz; **14f**: R = —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—.

stoechiométrique préparés à partir d'hydruide de sodium dans le THF<sup>12</sup> nous espérons obtenir de façon spécifique les dérivés mono- ou disubstitués tout en évitant des réactions parasites.

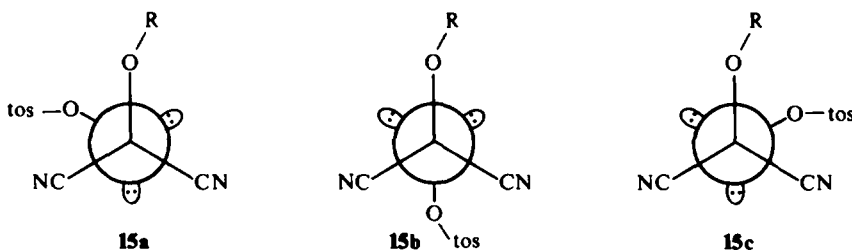
Effectivement entre  $-70^{\circ}$  et  $-80^{\circ}$  on prépare sans difficultés avec un équivalent d'alcoolate les dérivés monosubstitués **13** et avec deux équivalents les dérivés disubstitués **14**. Les Tableaux 2 et 3 mentionnent les caractéristiques des dérivés ainsi obtenus.

On peut signaler également que le phénate de sodium ne réagit pas à basse température, mais qu'il fournit à température ambiante du *p*-toluènesulfonate de phényle (attaque sur le soufre).

*Conformation des O-p-toluènesulfonyloximino cyanoformiates (13).* Nous noterons dès à présent que nous n'isolons qu'un seul isomère monosubstitué **13**. Leur structure est confirmée (Tableau 2) par l'analyse élémentaire, la spectroscopie RMN et IR et, bien entendu, la formation des dérivés disubstitués **14**. D'autre part, leur stabilité configurationnelle est démontrée par l'examen des spectres RMN. Ceux-ci ne présentent pas de modification en fonction de la température: dans le domaine de température accessible ( $-60^{\circ}$  à  $+180^{\circ}$ ) un seul signal est observé pour les protons du substituant —OR.

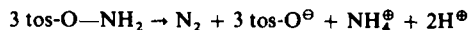
Toutefois la spectroscopie ne permet pas de trancher entre la configuration E (—OR anti par rapport à —O-tos) ou Z (—OR syn par rapport à —O-tos).<sup>13</sup>

Néanmoins, si nous considérons les 3 conformations **15a**, **15b** et **15c** possibles pour l'intermédiaire résultant de l'addition d'un alcoolate sur la double liaison C=N de **2**, la moins encombrée et par conséquent la plus stable sera **15b**. Celle-ci fournira par une *trans*-élimination de l'ion cyanure, le dérivé **13** de configuration E. En l'absence de preuves plus évidentes, nous retiendrons donc une configuration E pour les composés **13**.



*Structure des O-p-toluènesulfonyloximinocarbonates (14).* La structure de ces dérivés est confirmée par l'analyse élémentaire, les résultats de la spectroscopie RMN et IR (Tableau 3) et les produits de dégradation observés.

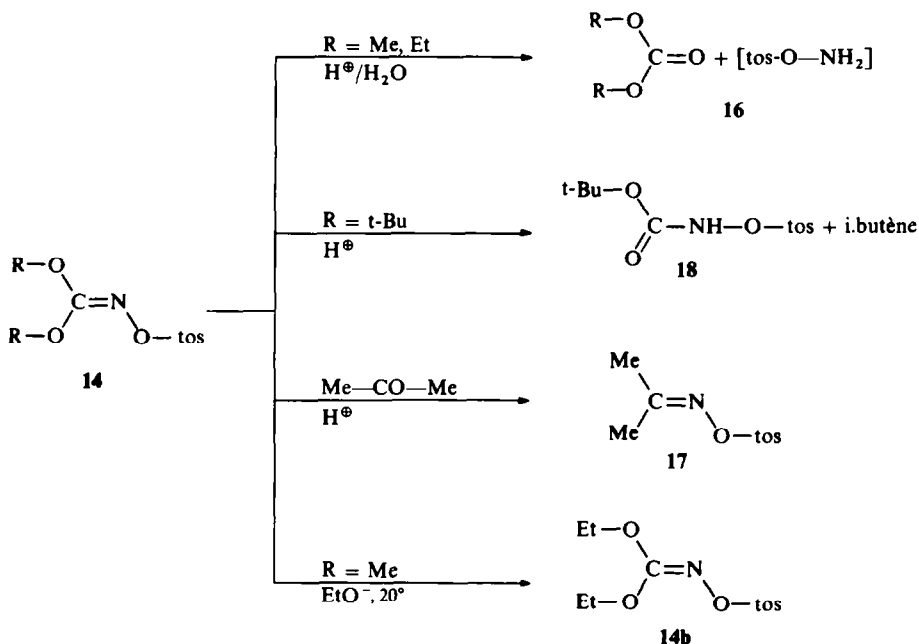
C'est ainsi qu'en milieu acide, les dérivés **14a** et **14b** (R = Me et Et) s'hydrolysent facilement en libérant un carbonate d'alcoyle et de l'O-*p*-toluènesulfonylhydroxylamine **16**: cette dernière est elle-même instable comme l'a montré Carpino<sup>14, 15</sup> et se dismute en accord avec la stoechiométrie:



Le dégagement d'azote mesuré lors du traitement acide de **14a** (R = Me) correspond à cette stoechiométrie. Mais en effectuant l'hydrolyse dans l'acétone ou peut effectivement piéger l'hydroxylamine **16** potentiellement présente et isoler l'oxime tosylée (**17**).

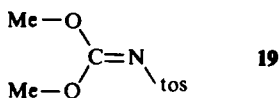
Le dérivé t.butyle **14d** (R = t-Bu) présente un comportement différent: en milieu acide il élimine de l'isobutène pour former le dérivé **18** déjà connu.<sup>14, 15</sup>

Enfin il faut signaler que des réactions d'échange de groupements alcoxy sont possibles. C'est ainsi que le dérivé méthoxylé **14a** (R = Me), traité par deux équivalents d'éthanolate fournit le dérivé éthoxylé **14b** (R = —Et). La basicité des alcoolates mis



en jeu joue apparemment un certain rôle puisqu'il n'est pas possible de substituer un groupement éthoxy par un groupement méthoxy.

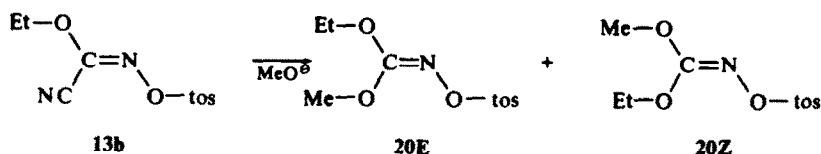
Les spectres de RMN enregistrés à 37° montrent la présence de signaux OR bien différenciés, mais toutefois de déplacement chimique assez voisin. Cette allure spectrale ne varie pas à haute température (pas de coalescence jusqu'à 180°) ce qui dénote une barrière énergétique d'inversion de l'azote importante. A ce titre on peut rappeler que dans le composé **19**, l'inversion est très rapide (pas de dédoublement des groupes méthoxy même à -60°).<sup>16, 17</sup> Dans les dérivés disubstitués **14**, comme dans les dérivés **13** et les oximes **1**, c'est l'oxygène voisin de l'azote qui est responsable de la



très grande stabilité configurationnelle de ces azométhines, constatations entièrement en accord avec les observations de différents auteurs.<sup>17</sup> Mais on notera que même la substitution par des groupements donneurs n'arrive pas à supprimer cette stabilité configurationnelle.

Pour l'attribution des signaux des groupements —O—Me syn et anti des dérivés **14**, nous avons utilisé les observations effectuées sur les composés dissymétriques **20Z** et **20E**. Ces derniers sont obtenus en mélange dans le traitement du dérivé monoéthoxylé **13b** par un équivalent de méthoxyde de sodium. L'un d'eux est minoritaire et nous lui attribuons la configuration la plus encombrée soit **20Z**. On constate alors que le signal Me—O— en position anti (**20Z**) apparaît à champ plus fort que celui du groupement Me—O— en position syn (**20E**). Il serait probablement hasardeux

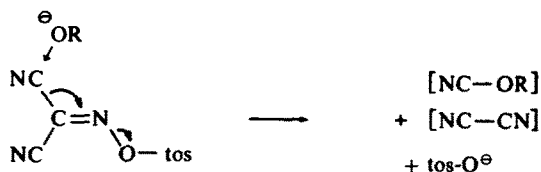
d'extrapoler cette conclusion aux hydrogènes placés sur les carbones  $\beta$  des groupes OR, d'autant plus que les  $\Delta\delta$  observés dans ces positions sont minimales (0.2 ppm ou moins).



De cet examen des spectres RMN nous concluons que l'effet d'anisotropie du groupement tosyloxy sur le déplacement chimique des protons des groupes OR en syn ou en anti n'est que très faible et n'est sensible que sur les protons fixés sur  $C_\alpha$  de OR. Mais dans le composé cyclique 14f, cet effet est pratiquement nul du fait de la stéréochimie particulière au produit cyclique et l'on observe un seul pic pour les 4 protons.

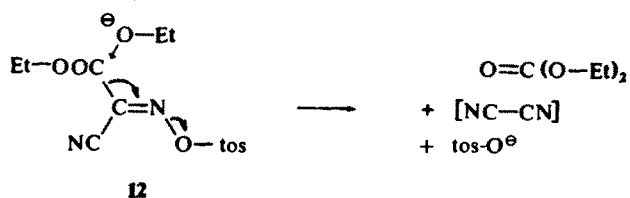
Au sujet des dérivés mixtes 20 il faut remarquer également que ceux-ci ne sont pas accessibles par action de l'éthoxyde sur le dérivé méthoxyle 13a. En effet le traitement du dérivé 13a par un équivalent d'éthylate, conduit à un mélange équimoléculaire des dérivés symétriques 14a et 14b et ce par suite de la réaction d'échange des groupements méthoxy mentionnée précédemment.

*Réactions secondaires.* Dans l'action de l'alcoolate sur l'OTMD à température ambiante, nous avons fait part de la formation de tosylate de sodium. Dans le milieu réactionnel anhydre la présence de ce produit ne s'explique correctement que par une attaque nucléophile de l'ion alcoolate sur le carbone du nitrile suivie d'une fragmentation de la molécule, réaction analogue à celle mentionnée par Stevens<sup>6</sup> pour les oximes tosylées d'arylglyoxinitriles 6.



Toutefois, l'attaque du carbone nitrile est énergétiquement défavorable, la proportion d'OTMD fragmentée n'est que très faible et la mise en évidence du cyanogène et de l'ester cyanique ou de leurs produits de transformation dans le milieu réactionnel n'a pas été possible.

Mais ce type de réaction devient la réaction principale dans le cyanoester 12, dans lequel l'attaque nucléophile du carbonyle du groupement ester est beaucoup plus facile. On met alors en évidence: le carbonate d'éthyle, le tosylate de sodium et les produits de réaction du cyanogène en milieu alcoolate.



### Action des amines

L'action des amines sur l'OTMD est dans son ensemble très analogue à celle des alcools : suivant les conditions opératoires, le nucléophile attaque sur le soufre ou le carbone azométhinique. Mais ce n'est qu'avec les amines aliphatiques secondaires que nous avons isolé des produits de réaction de structure assurée; les amines aromatiques conduisent à des mélanges réactionnels très colorés résultant vraisemblablement d'une oxydation de l'amine et desquels il n'a pas été possible de retirer des produits définis.

C'est ainsi que la diéthylamine, en solution dans le THF ou le dioxanne, conduit exclusivement au diéthyl *p*-toluènesulfonamide **23**. La pipéridine ou la benzylamine réagissent de façon analogue en solution.

Par contre, si on introduit de façon progressive l'OTMD solide dans de la diéthylamine liquide refroidie à  $-10^{\circ}$ , on observe une réaction violente et exothermique. Dans le mélange réactionnel on détecte par chromatographie en couche mince le sulfonamide **23** et, en faible proportion, un autre produit réactionnel qui a pu être isolé et purifié. L'analyse de ce dernier correspond à celle d'un dérivé monosubstitué sur le carbone, auquel nous attribuons, avec les mêmes arguments que ceux utilisés pour les dérivés monoalcoxy **13**, une configuration E, soit **21**.

Par une voie différente nous avons pu isoler l'isomère **22** de configuration Z. En effet, le dérivé monoalcoxy **13b** échange son substituant éthoxy contre un groupement diéthylamino par traitement à la diéthylamine. Ce type d'échange est bien connu dans la série des acétals de dicyanocétène.<sup>7</sup> Les isomères **21** et **22** ont des propriétés physiques nettement différentes (Tableau 4). Nous n'avons pas pu obtenir de conversion thermique **21**  $\rightarrow$  **22** ou inversement, ce qui montre bien, encore une fois, la stabilité configurationnelle de ces dérivés oximino.

Par contre, le composé **22**, huileux, s'isomérisé en présence de traces d'acides en dérivé solide **21**. L'isomérisation du composé le plus encombré **22** en isomère **21** le moins encombré, représente vraisemblablement la meilleure preuve de ces deux configurations.

A l'appui de cette thèse on peut signaler également une conjugaison plus poussée de la liaison azométhinique dans l'isomère **21** ( $\nu$  C=N =  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) que dans l'isomère **22** ( $\nu$  C=N =  $1615\text{ cm}^{-1}$ ), la configuration **21** permettant une planéité meilleure de la molécule. Mais on notera toutefois en RMN un seul signal pour les deux substituants —Et, indice d'une rotation rapide du groupe diméthylamino et par conséquent d'une conjugaison peu accentuée avec l'azométhine. Par ailleurs, les déplacements des protons du groupe-NEt<sub>2</sub> en position syn ou anti sont trop voisins pour que l'on puisse en tirer un argument sérieux. Un comportement analogue est observé dans la réaction de l'OTMD vis-à-vis de la pipéridine : on isole également les deux isomères de configuration E (**24**) et Z (**25**) (Tableau 4).

Par contre, un seul isomère a été observé dans le traitement de **13b** par la benzylamine; nous supposons dans ce cas une isomérisation spontanée (par suite de la présence d'un proton sur l'azote et de la tautomérie possible) de l'isomère Z et attribuons de ce fait une configuration E (**26**) au composé isolé.

On constate en conclusion que la réactivité des amines se situe entre celle d'un alcoolate et celle d'un alcool non dissocié avec pour conséquence une attaque soit sur le soufre, soit sur le carbone azométhinique. Mais contrairement aux alcoolates, les amines ne nous ont pas permis l'obtention de dérivés disubstitués.



### *Nucleophiles carbonés*

L'action du bromure de phénylmagnésium sur l'OTMD en milieu THF conduit par attaque du carbone azométhinique au dérivé aryl-glyoxilique **6Z** (Ar = —Ph) dont la configuration a été établie par Stevens.<sup>6</sup> Bien que les transitions dans les réactions d'un magnésien et d'un alcoolate ne soient pas identiques, l'obtention d'un dérivé **6Z** (position syn du nitrile et du tosyloxy) confirme la structure proposée pour les dérivés monoalcoxy **13**.

Par contre, un carbanion à charge très délocalisée comme l'anion du malodinitrile attaque l'azote sp<sup>2</sup> et fournit des sels de tétracyano-1,1,3,3 aza-2 propénure **24**. Nous étudierons dans un mémoire ultérieur la structure et les propriétés de ces sels.

### *Autres nucleophiles*

Les halogénures réagissent par une attaque nucléophile sur le soufre. Ainsi l'ion fluorure, en milieu neutre, les ions chlorure et bromure en milieu acide, forment les halogénures de *p*-toluènesulfonyle correspondants.

L'iodure de potassium par contre, a un comportement différent, puisqu'il est immédiatement oxydé en iode, mais aucun produit défini de réduction de l'OTMD n'a pu être mis en évidence. De la même manière l'ion thiophénate est oxydé en diphenyldisulfure.

### *Propriétés oxydantes de l'OTMD*

Nous pensions trouver d'autres analogies entre l'OTMD et le tétracyanoéthylène en examinant son comportement vis-à-vis de réducteurs ou plus généralement de molécules à caractère donneurs d'électrons.

Mais nous avons sans succès utilisé les divers agents qui réduisent le tétracyanoéthylène en son radical-anion<sup>18</sup> ou en tétracyanoéthane.<sup>17</sup> Dans tous ces cas l'OTMD agit effectivement comme oxydant, mais on ne récupère que des produits de dégradation poussée. De même la réduction de l'OTMD par NaI dans MeCN, suivie en RPE, ne permet d'observer qu'un signal faible et fugace. Vraisemblablement le radicalanion OTMD formé intermédiairement est très peu stable par suite d'une délocalisation insuffisante de la charge négative.

Nous signalons également les colorations que donne l'OTMD avec les amines aromatiques (N-diméthylaniline et N,N'-tétraméthyl *p*-phénylènediamine en particulier) et qui sont utilisables pour la révélation de l'OTMD dans des chromatogrammes.

Compte tenu du caractère philodienne de l'OTMD,<sup>20,21</sup> nous pensions également étudier, comparativement au TCNE,<sup>22</sup> les complexes pour transfert de charge de l'OTMD avec les hydrocarbures aromatiques. Lorsqu'on mélange cyclopentadiène et OTMD, on observe effectivement une coloration jaune attribuée à la présence d'un tel complexe.

Mais les hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés (naphtalène, anthracène, pyrène) ne produisent avec l'OTMD de colorations qu'en présence de lumière ultra-violette ou visible et il ne s'agit pas dans ce cas de complexes par transfert de charge, mais des produits colorés d'une réaction photochimique de substitution.

C'est ainsi qu'en irradiant une solution de pyrène et d'OTMD dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nous avons pu obtenir entre autres un composé rouge auquel nous attribuons en

accord avec les résultats spectroscopiques une structure **25**, la position du substituant  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{N}-$  dans le noyau pyrène n'ayant pu être précisée.

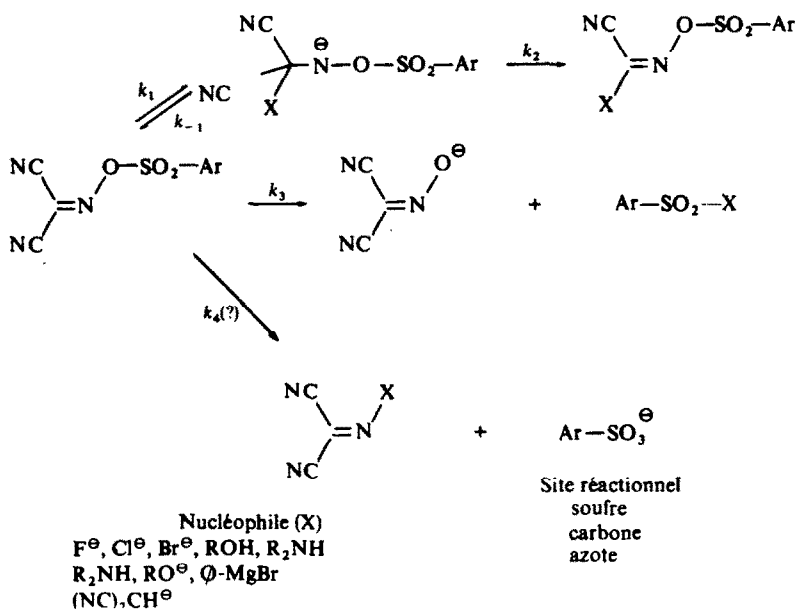
L'étude polarographique, qui devait nous situer le caractère accepteur de l'OTMD, nous a permis de mettre en évidence deux vagues de réduction à  $E_{\frac{1}{2}} \text{Red} = -0.02\text{V}$  et  $-0.31\text{V}$  ( $E_{\frac{1}{2}}$  mesuré dans une solution 0.1M en  $\text{LiClO}_4$  dans MeCN par rapport à une électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{KCl}$  saturé). Dans les mêmes conditions nous trouvons pour le tétracyanoéthylène  $E_{\frac{1}{2}} \text{Red} = +0.12\text{V}$  et  $-0.25\text{V}$ .

Malheureusement il ne nous a pas été possible d'étudier la réversibilité de la réduction de l'OTMD, les espèces réduites étant instables. De plus, les deux vagues étant très rapprochées, la détermination du courant limite de diffusion est trop incertaine pour que l'on puisse estimer le nombre d'électrons impliqués dans le phénomène.

La valeur obtenue pour les potentiels de réduction nous permet néanmoins de situer l'OTMD comme un oxydant moins puissant que le tétracyanoéthylène, ce que l'on retrouve dans le comportement vis-à-vis des ions bromures, oxydés par le TCNE<sup>23</sup> et non par l'OTMD.

### CONCLUSIONS

Il résulte de cette étude que l'OTMD se comporte comme un électrophile ambivalent, susceptible d'offrir différents sites réactionnels à des nucléophiles. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le schéma suivant:



La compétition entre carbone et soufre s'explique aisément par la nature différente des réactions sur ces deux centres: substitution nucléophile sur le soufre, addition-élimination sur le carbone.

Pour les nucléophiles  $\text{F}^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}, \text{Cl}^{\ominus}, \text{ROH}$ , l'élimination de l'ion cyanure est plus

difficile que celle du nucléophile additionné ( $k_2 \ll k_{-1}$ ); l'addition réversible du nucléophile sur le carbone ( $k_1$ ) n'est suivie d'aucun produit réactionnel et la substitution nucléophile sur le soufre ( $k_3$ ) est alors possible. Pour les nucléophiles  $R-O^\ominus$  et  $\phi-MgBr$  nous aurons par contre  $k_2 \gg k_{-1}$ , l'ion cyanure étant un meilleur groupement nucléofuge: la substitution sur le carbone a lieu. Pour les amines secondaires les vitesses sur les deux centres sont voisines et on observe les deux produits réactionnels.

En ce qui concerne la compétition entre carbone et azote de la liaison azométhinique ( $X = \phi-MgBr$  et  $(NC)_2CH^\ominus$  p.ex.) il serait tentant d'appliquer à ce cas le principe réactionnel des acides et bases durs et mous;<sup>24, 25</sup> d'après ce principe le carbone est considéré comme un centre dur réagissant avec des nucléophiles durs ( $R-O^\ominus$ ,  $\phi-MgBr$ ) par une réaction d'addition-élimination (degré de liaison voisin de 1). L'azote par contre peut être considéré comme un site électrophile mou; les réactions sur ce centre n'ont probablement pas le même caractère d'addition-élimination (degré de liaison  $< 1$ ) et avec des nucléophiles moux (anion  $(NC)_2CH^\ominus$  à charge négative très délocalisée) une substitution sur l'azote devient alors plus favorable qu'une addition-élimination sur le carbone.

L'OTMD présente donc par son groupement dicyanométhylène certaines analogies réactionnelles avec le tétracyanoéthylène. Les différences observées sont attribuables: à la présence d'autres sites électrophiles que le carbone  $sp^2$  à une affinité électronique de l'OTMD inférieure à celle du TCNE à une dissymétrie du système d'électrons  $\pi$ , qui ne semble pas favorable à un radical anion à la présence d'un substituant tosyloxy très encombrant et peu favorable à la formation de complexes donneur-accepteur.

## PARTIE EXPERIMENTALE

*Alcoololyse de l'OTMD.* On laisse reposer plusieurs jours à température ambiante une suspension de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 50 cm<sup>3</sup> de MeOH ou EtOH. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince de silice (éluant: cyclohexane/EtOAc: 9/1: développement par UV ou à la N-diméthylaniline). Lorsque la réaction est terminée, le mélange réactionnel est neutralisé par du NaHCO<sub>3</sub>, jusqu'à pH alcalin, puis extrait en continu à l'éther une nuit. Par évaporation de l'éther, on recueille quantitativement le p-toluènesulfonate d'alcoyle, identifié par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon authentique. La phase aqueuse est acidifiée et extraite à l'éther 12 h en continu. Par évaporation de l'éther, on recueille l'isonitrosomalodinitrile, identifié par sulfonylation<sup>1</sup> et formation d'un composé coloré à la N-diméthylaniline.

*O-p-Toluenesulfonylisonitrosocyanacetate d'éthyle.* A une solution de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 30 cm<sup>3</sup> de THF, on ajoute sous agitation une solution de 1.42 g (0.01 mole) d'isonitrosocyanacétate d'éthyle dans 20 cm<sup>3</sup> de THF, et 0.53 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Après une nuit, le mélange réactionnel est repris par 50 cm<sup>3</sup> d'eau et extrait par deux fois 100 cm<sup>3</sup> d'éther. Après évaporation de l'éther, on récupère 2.52 g de l'oxime sulfonylée 12. Rdt: 85%, F: 81–89° (EtOH).<sup>1</sup>

*p-Toluenesulfonate de phényle.* A une solution refroidie par un bain de glace de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 30 cm<sup>3</sup> de THF, on ajoute goutte à goutte sous agitation une solution de 0.94 g de phénol et 0.4 g de soude dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau. Après 30 mn, la solution brune est diluée dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau glacée. On récupère après filtration et séchage 1.65 g de p-toluenesulfonate de phényle. Rdt: 64%, F: 95–96° (EtOH) (Litt.: F 94–95°).<sup>26</sup>

*O-p-Toluenesulfonyloximinocyanoforates (13).* (a) *Préparation par les alcoolates.* Les alcoolates ont été préparés conformément à,<sup>12</sup> par addition de la quantité stoechiométrique d'alcool à une suspension d'hydruure de sodium dans le THF à reflux. Nous avons également utilisé la préparation à partir de sodium et d'alcool en excès dans le cas du MeOH et de EtOH.

A une solution de 12.45 g d'OTMD (0.05 mole) dans 150 cm<sup>3</sup> de THF refroidie à -70-80° par un mélange de MeOH et d'azote liquide, on ajoute goutte à goutte sous agitation un équivalent d'alcoolate dans le THF. Lorsque l'addition est terminée, on laisse agiter 20 à 30 mn et dilue dans un litre d'eau additionnée de glace. Le précipité est filtré et séché. La recristallisation s'effectue dans EtOH, éventuellement en présence de noir de carbone. Les rendements sont consignés dans le Tableau 2.

(b) *Préparation par le bicarbonate.* A une solution de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 50 cm<sup>3</sup> de MeOH à 0°, on ajoute 1.01 g de NaHCO<sub>3</sub> solide et agit pendant une nuit. Après évaporation du solvant, le résidu est lavé à HCl dilué, filtré et séché. On obtient 1.04 g du cyanoformiate (13a). Rdt: 41%.

*O-p-Toluenesulfonyloximinocarbonates (14).* (a) *Préparation par les alcoolates.* On emploie le mode opératoire décrit dessus, en engageant deux équivalents d'alcoolate. Les rendements sont consignés dans le Tableau 3.

(b) *Préparation par le carbonate disodique.* En engageant 0.6 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et sans lavage à l'acide chlorhydrique. Le résidu est repris à EtOH chaud. La solution obtenue est évaporée. On obtient 0.97 g du carbonate 14a qui contient des traces de 13a. Rdt: 39%.

*Hydrolyse de l'oximinocarbonate (14b).* (a) *Dans le THF.* Dans un réacteur purgé à l'azote, on place une solution de 0.861 g du carbonate 14b (0.03 mole) dans 30 cm<sup>3</sup> de THF, et on ajoute deux gouttes de HCl 1/1 et 1 cm<sup>3</sup> d'eau. Après barbotage dans un laveur à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, on recueille dans un azotomètre 21 cm<sup>3</sup> d'azote (0.0096 mole). Un chromatogramme en phase vapeur de la solution montre la présence de carbonate d'éthyle. Par évaporation lente du THF, le *p*-toluènesulfonate d'ammonium cristallise.

(b) *Dans l'acétone.* A une solution de 0.861 g du carbonate 14b (0.03 mole) dans 20 cm<sup>3</sup> d'acétone, on ajoute 2 gouttes HCl 1/1 et laisse reposer une nuit. Après évaporation du solvant, lavage et séchage du résidu, on récupère 0.45 g de l'oxime sulfonylée 17. Rdt: 66%, F: 89-90° (EtOH), (Litt.:<sup>27</sup> F = 89°).

*Hydrolyse du carbonate (14d).* On utilise de mode opératoire décrit dessus. On engage 0.686 g du carbonate 14d (0.002 mole) dans 20 cm<sup>3</sup> de THF, 2 gouttes de TFA et 1 cm<sup>3</sup> d'eau. On recueille 0.36 g du dérivé 18. Rdt: 65%, F: 101-102° déc., (Litt.:<sup>14</sup> F: 101-102° déc.) La présence d'isobutène est mise en évidence en suivant par RMN la réaction effectuée dans CHCl<sub>3</sub>.

*O-p-Toluenesulfonyloximinocarbonates mixtes.* A une solution de 2.68 g de 13b (0.01 mole) dans 30 cm<sup>3</sup> de MeOH, on ajoute goutte à goutte sous agitation une solution de méthylate préparée à partir de 0.23 g de sodium dans 20 cm<sup>3</sup> de MeOH. Après 1 h, le MeOH est évaporé et le résidu est lavé à l'eau et séché. On récupère ainsi 2.29 g d'un mélange de 20E et 20Z. Rdt: 80%. En chromatographie sur couche mince (éluant = cyclohexane/EtOAc: 8/2; développement = UV) on obtient une seule tache, différente de 14a et 14b. RMN (CCl<sub>4</sub>) = Me—O— à 3.80 (intense) et 3.75 ppm; Me—CH<sub>2</sub>—O— à 4.16 ppm et 4.1 ppm, un seul signal Me—CH<sub>2</sub>—O à 1.29 ppm.

*Action de l'éthylate de sodium sur 14a.* On engage d'après le mode opératoire décrit 2.59 g de 14a (0.01 mole) dans 30 cm<sup>3</sup> EtOH, 0.46 g de sodium dans 30 cm<sup>3</sup> EtOH. Le mélange réactionnel est dilué dans 300 cm<sup>3</sup> d'eau glacée, sous agitation. On recueille 1.87 g de 14b. Rdt: 64%. De même, à partir de 13a, on engage 2.54 g (0.01 mole) dans 30 cm<sup>3</sup> EtOH, et 0.23 g de Na dans 20 cm<sup>3</sup> EtOH. On recueille 1.84 g d'un mélange de 14a et 14b.

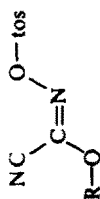
*Action de l'éthylate de sodium sur l'ester 12.* A une solution de 2.96 g de 12 (0.01 mole) dans 50 cm<sup>3</sup> de THF refroidie à -5°, on ajoute sous agitation un équivalent d'éthylate de sodium préparé à partir de 0.23 g de Na dans 20 cm<sup>3</sup> EtOH. Après quelques minutes, il apparaît un précipité de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que l'on filtre (1.55 g). Rdt: 80%. La solution filtrée analysée par chromatographie en phase vapeur montre la présence de carbonate d'éthyle et de trois autres produits identiques à ceux obtenus à partir d'une solution alcoolique alcaline de cyanogène.

*Action de la diéthylamine sur l'OTMD.* (a) *Dans le THF.* A une solution de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 20 cm<sup>3</sup> de THF, refroidie à 0°, on ajoute goutte à goutte une solution de 1.46 g de Et<sub>2</sub>NH dans 5 cm<sup>3</sup> de THF. Lorsque l'addition est terminée, le solvant est évaporé et le résidu repris par 20 cm<sup>3</sup> EtOH et dilué dans 50 ml d'eau. Le précipité de sulfonamide 23 est filtré, lavé, séché (2.22 g). Rdt: 95%, F: 59-60° (EtOH) (Litt.:<sup>27</sup> F = 60°).

De manière analogue, on obtient les *p*-toluènesulfonamides correspondant à la pipéridine et à la benzylamine.

(b) *Sans solvant.* A 5 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>NH refroidie à -10°, on ajoute par fractions 0.498 g d'OTMD solide (0.002 mole). L'excès d'amine est évaporé sous pression réduite et le résidu est traité par chromatographie sur plaques préparatives de silicic: (éluant = cyclohexane/EtOAc = 8/2; développement = UV). On recueille 0.4 g de sulfonamide 23. (Rdt: 87%) et 0.071 g de formamide 21 (Rdt: 12%).

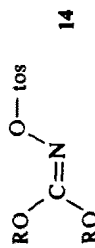
*Action de la diéthylamine sur l'ester (12).* On utilise le mode opératoire décrit dessus. On engage 2.96 g de

TABLEAU 2. O-*p*-TOLUÈNESULFONYLOXIMINOCYANOFORMIATES

13

R	F°	Rdt <sup>a</sup>	% C		% H		% N		RMN <sup>b</sup>	IR <sup>c</sup> (cm <sup>-1</sup> )
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		
13a	Me	101-102	78	47	47.54	3.94	4	11	10.9	$\nu$ C≡N 2250 $\nu$ C=N 1625  O-CH <sub>3</sub> = 4.16 (s) -φ-CH <sub>3</sub> = 2.51 (s) -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - = 7.63 (q) <sup>d</sup>
13b	Et	87-88	75	49	49.1	4.5	4.6	10.05	10.2	$\nu$ C≡N 2250 $\nu$ C=N 1625  CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> = 1.47 (t), J = 7 Hz CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> = 4.44 (q) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 2.48 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 7.63 (q)
13c	t-Bu	65-67	58	52.7	52.9	5.4	5.3	9.46	9.6	$\nu$ C≡N 2260 $\nu$ C=N 1610  C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> = 1.49 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> = 2.51 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 7.64 (q)

<sup>a</sup> en % molaire par rapport à l'OTMD engagé.<sup>b</sup> δ en ppm, réf. interne TMS, solvant CCl<sub>4</sub>.<sup>c</sup> en pastille KBr.<sup>d</sup> Il est indiqué le centre du quadruplet des aromatiques.

TABLEAU 3. O-*p*-TOLUENESULFONYLOXIMINOCARBONATES

R	F°	Rdl <sup>a</sup>	%C		%H		%N		RMN <sup>b</sup>
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
14a	90-92	65	46.4	46.52	5.02	5.2	5.4	5.48	CCl <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -O = syn 3.81 (s) anti 3.75 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 2.47 (s) -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - = 7.53 (q) <sup>c</sup>
			50	49.95	5.92	6.01	4.87	4.97	
14b	55-56	77	50	49.95	5.92	6.01	4.87	4.97	CCl <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> = syn et anti 1.28 (t) CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> = syn 4.15 (q) anti 4.09 (q) J = 8 Hz C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 2.45 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - = 7.53 (q)
			55	53.05	6.42	6.48	4.28	4.60	
14c	62-64	55	56	56.6	7.3	7.42	4.08	4.23	CCl <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH = syn 1.29 (d) anti 1.26 (d) J = 6 Hz (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH = syn et anti 4.47 (m) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 2.35 (s) -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - = 7.5 (q)
			56	56.6	7.3	7.42	4.08	4.23	
14d	109-110	57	56	56.6	7.3	7.42	4.08	4.23	CCl <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C = 1.44 (s) et 1.42 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 2.45 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 7.61 (q)
			55	64.15	5.1	5.27	3.4	3.6	
14e	98-100	55	64.15	65.1	5.1	5.27	3.4	3.6	CDCl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> = syn 5.13 (s) anti 5.05 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 2.47 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> = 7.34 (mas) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 7.53 (q)
			62	46.4	4.27	4.46	5.55	4.3	
14f	150-152	62	46.6	46.4	4.27	4.46	5.55	4.3	DMSO d <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> = syn et anti 3.78 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 2.47 (s) C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> = 7.70 (q)
			46.6	46.4	4.27	4.46	5.55	4.3	

<sup>a</sup> en % molaire par rapport à l'OTMD engagé.<sup>b</sup> δ en ppm, réf. interne TMS.<sup>c</sup> Il est indiqué le centre du quadruplet des aromatiques.

TABLEAU 4. O-*p*-TOLUÉNESULFONYLOXIMINO-CYANOFORMAMIDES

F°	Rdt <sup>d</sup>	%C		%N		%H		RMN <sup>a</sup>	IR <sup>b</sup>
		Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.		
77-79	—	52.8	52.96	5.76	5.76	14.2	14.3	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{-C}_6\text{H}_4$	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2250 $\nu \text{C}=\text{N}$ 1580
								$= 1.17$ (t) $= 3.44$ (q) $J = 7$ Hz $= 2.52$ (s) $= 7.70$ (q) <sup>c</sup>	
huile	41	52.8	52.96	5.76	5.77	14.2	14.28	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2250 $\nu \text{C}=\text{N}$ 1615
								$= 1.22$ (t) $J = 7$ Hz $= 3.45$ (q) $= 2.44$ (s) $= 7.60$ (q)	
125-127	—	54.7	55.06	5.5	5.65	13.7	13.62	—	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2250 $\nu \text{C}=\text{N}$ 1590
84-86	43	54.7	55.27	5.5	5.5	13.7	13.77	—	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2260 $\nu \text{C}=\text{N}$ 1625
131-133	53	58.4	58.16	4.56	4.48	12.75	12.58	$\text{CDCl}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}$ $= 4.47$ (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH}$ $= 6.07$ (mas) $J = 6.5$ Hz $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$ $= 2.46$ (s) $\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4$ entre 7.3 et 7.6	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2260 $\nu \text{C}=\text{N}$ 1635 $\nu \text{N}=\text{H}$ 3350

<sup>a</sup>  $\delta$  en ppm, réf. interne TMS, solvant  $\text{CDCl}_3$ .<sup>b</sup> en pastille KBr.<sup>c</sup> Il est indiqué le centrage du quadruplet des aromatiques.<sup>d</sup> en % molaire par rapport au cyanoformiate 13b engagé.

26

l'ester **12** (0.01 mole) dans 20 cm<sup>3</sup> de THF, 1.46 g de Et<sub>2</sub>NH dans 5 cm<sup>3</sup> de THF. On recueille 1.82 g de sulfonamide **23**. Rdt: 85%.

*Action des amines sur le cyanoformiate (13b).* A une solution de 2.68 g du cyanoformiate **13b** (0.01 mole) dans 50 cm<sup>3</sup> de THF, on ajoute à température ambiante un excès (4 cm<sup>3</sup>) de Et<sub>2</sub>NH en solution dans 5 cm<sup>3</sup> de THF. Le mélange réactionnel complexe obtenu après 12 h, contient un produit majoritaire **22**, qui est isolé par chromatographie sur une colonne de silice (éluant: cyclohexane/EtOAc: 9/1). On opère de façon identique pour la pipéridine. Dans le cas de la benzylamine, le dérivé **26** cristallise par évaporation du milieu réactionnel. Les rendements sont consignés dans le Tableau 4.

*Isomérisation des nitriles 22 et 25.* A 0.5 g de dérivé **22** ou **25** dans 3 cm<sup>3</sup> de THF, on ajoute 0.5 cm<sup>3</sup> TFA. Après une nuit, le solvant est évaporé et le produit obtenu recristallisé dans EtOH. La réaction peut être effectuée dans CHCl<sub>3</sub> et suivie en RMN. On obtient ainsi les isomères **21** et **24** (Tableau 4).

*Action de  $\Phi$ MgBr sur l'OTMD.* A une solution de 4.98 g d'OTMD (0.02 mole) dans 40 cm<sup>3</sup> de THF refroidie à -30°, on ajoute goutte à goutte et sous agitation une solution de PhMgBr dans le THF, préparée à partir de 3.14 g de PhBr. Lorsque l'addition est terminée, on dilue le mélange réactionnel dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau additionnée de 5 cm<sup>3</sup> HCl concentré. L'huile qui se sépare est décantée et reprise à l'alcool. Par évaporation, on recueille 3.32 g du nitrile **6Z**. Rdt: 60%, F = 133-135° (Litt.:<sup>6</sup> F, 135°).

*Action des halogénures. (a) Fluorure.* On mélange à température ambiante une solution de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 30 cm<sup>3</sup> de THF et une solution de 1.68 g de NaF (2 éq.) dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau. On laisse reposer 2 jours et évapore le solvant. Le résidu est lavé, filtré et recristallisé dans EtOH. On recueille 0.85 g de *p*-toluènesulfofluorure. Rdt: 50%, F: 43-44° (Litt.:<sup>29</sup> F = 43-44°).

(b) *Chlorure.* A une solution de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 15 cm<sup>3</sup> d'acétone, on ajoute 1.5 cm<sup>3</sup> HCl concentré et laisse reposer une nuit à température ambiante. Après évaporation du solvant, le résidu est lavé, filtré et séché. On recueille 1.49 g de *p*-toluènesulfochlorure. Rdt: 77%, F: 68-69° (Litt.:<sup>29</sup> F, 71°).

(c) *Bromure.* Comme précédemment, on engage 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 15 cm<sup>3</sup> d'acétone et 1.5 cm<sup>3</sup> HBr à 47%. On récupère 1.64 g de *p*-toluènesulfochlorure. Rdt: 70%, F: 95-96° (Litt.:<sup>29</sup> F, 96°).

(d) *Iodure.* A une solution de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 25 cm<sup>3</sup> d'acétone, on ajoute 3 g NaI (0.02 mole en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'acétone). Il apparaît immédiatement de l'iode et le mélange devient progressivement pâteux. Après 12 h on filtre et lave à l'acétone le précipité de *p*-toluènesulfonate de sodium (1.31 g). Aucun produit défini n'a pu être mis en évidence dans la solution.

*Action du thiophénol.* A une solution de 2.49 g d'OTMD (0.01 mole) dans 40 cm<sup>3</sup> d'éther, on ajoute sous agitation 2.28 g de thiophénol (0.02 mole) en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther. Après 5 jours, on filtre les cristaux de *p*-toluènesulfonate d'ammonium (0.3 g) et évapore le filtrat. Après lavage à l'eau, séchage et recristallisation dans EtOH, on obtient 1.14 g de diphényldisulfure, identifié par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon authentique. F: 61-63° (Litt.:<sup>30</sup> F = 61°).

*Obtention du dérivé 25.* Les irradiations ont été réalisées avec une lampe à vapeur de mercure moyenne pression. Les meilleurs résultats (vitesse de réaction convenable sans dégradation de l'OTMD) ont été obtenues en intercalant un filtre GWC transparent pour les longueurs d'ondes supérieures à 340 nm: ( $\lambda_{\max}$  de l'OTMD à 234 nm,  $\epsilon$  = 22.100 avec un épaulement à 275 nm).

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince de silice: (éluant = cyclohexane/EtOAc = 8/2, développement par UV et à la N diméthylaniline). Le chromatogramme d'une solution de 25 mg d'OTMD (0.1 millimole) et 40 mg de pyrène (0.2 millimole) dans 30 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, irradiée 6 h, montre la présence de trois produits principaux colorés en rouge: par chromatographie sur colonne de silice, nous avons pu isoler le dérivé **25** (6 mg) dont le R<sub>f</sub> est le plus grand. Ce produit possède les caractéristiques suivantes: (Calc. C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>: C, 81.6; H, 3.22; N, 15.1. Tr: C, 81.12; H, 3.23; N, 14.52%). F: 180 déc. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane). IR: C≡N à 2215 et 2230 cm<sup>-1</sup> (pastille KBr) C≡N à 1470 cm<sup>-1</sup>. RMN (acétone) massif entre 8.15 et 8.5 ppm: (absence d'un groupement tosyle). Spectre de masse (*m/e*, abondance relative, origine): 279 (100, pic moléculaire), 253 (9.5 perte CN), 252 (9.5, perte HCN), 227 (37, perte deux CN), 201 (29, perte N=C(CN)<sub>2</sub>), 200 (30.5, perte HN=C(CN)<sub>2</sub>).

*Remerciements*—Nous remercions Mr. Welvart et Mme. Seyden pour leurs suggestions dans l'interprétation des résultats, Mr. Perol et Mme. Mark pour leur collaboration dans la prise des spectres RMN et IR.

## BIBLIOGRAPHIE

<sup>1</sup> J. M. Biehler, J. Perchais et J. P. Fleury, *Bull. Soc. Chim.* 2711 (1971)

<sup>2</sup> Zh. M. Ivanova, N. A. Kirsanova, E. A. Stukalo et G. J. Derkach, *J. Org. Chem. USSR*, 460 (1967)



- <sup>3</sup> E. Kuhle, *Angew. Chem.* **18** (1969)
- <sup>4</sup> A. Hantzsch et L. Mai, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 977 (1895)
- <sup>5</sup> N. P. Marullo et E. A. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5036 (1960)
- <sup>6</sup> T. E. Stevens, *J. Org. Chem.* **28**, 2436 (1963)
- <sup>7</sup> C. L. Dickinson, D. W. Wiley et B. C. McKusick, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6132 (1960)
- <sup>8</sup> W. J. Middleton et V. A. Engelhardt, *Ibid.* **80**, 2788 (1960)
- <sup>9</sup> B. Libis et J. P. Fleury, *Bull. Soc. Chim.* **11**, 3323 (1965)
- <sup>10</sup> P. Ehrlich et L. Benda, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 1931 (1913)
- <sup>11</sup> K. Wallenfels, *Chimia (Suisse)*, **20**, 303 (1966)
- <sup>12</sup> H. Normant et Th. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim.* **6**, 1866 (1965)
- <sup>13</sup> J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. T. Loenig, A. F. Petrarca et J. E. Rush, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 509 (1968)
- <sup>14</sup> L. A. Carpino, C. A. Giza et B. Carpino, *Ibid.* **81**, 955 (1959)
- <sup>15</sup> L. A. Carpino, *Ibid.* **82**, 3133 (1960)
- <sup>16</sup> R. W. Hoffmann et H. Hauser, *Tetrahedron Letters* 1365 (1964)
- <sup>17</sup> F. Vogtle, A. Mannschreck et H. A. Staab, *Ann. Chem.* **708**, 51 (1967)
- <sup>18</sup> O. W. Webster, W. Mahler et R. E. Benson, *J. Org. Chem.* **25**, 1480 (1960)
- <sup>19</sup> W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. Little et C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2783 (1958)
- <sup>20</sup> J. M. Biehler, J. P. Fleury, J. Perchais et A. Regent, *Tetrahedron Letters* 4227 (1968)
- <sup>21</sup> J. M. Biehler et J. P. Fleury, *J. Hetero. Chem.* **8**, 431 (1971)
- <sup>22</sup> R. E. Merrifield et W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2889 (1958)
- <sup>23</sup> W. J. Middleton, V. A. Engelhardt et B. S. Fischer, *Ibid.* **80**, 2822 (1958)
- <sup>24</sup> J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim.* **9**, 3873 (1968)
- <sup>25</sup> R. F. Hudson, *Chimia (Suisse)* **16**, 173 (1962)
- <sup>26</sup> R. Otto, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **19**, 1833 (1886)
- <sup>27</sup> H. Wege, *Ibid.* **24**, 3538 (1891)
- <sup>28</sup> A. J. Vogel, *Text-book of Practical Organic Chemistry*, 3ème édition, Longmans, Londres, p. 424 (1956)
- <sup>29</sup> *Dictionary of Organic Compounds*, 4ème édition, Eyre and Spottiswoode publishers Ltd., Londres, vol. 5, p. 3072 (1965)
- <sup>30</sup> *Ibid.* vol. 3, p. 1279 (1965)