

## CARBANIONS LITHIÉS D' $\alpha'$ -CYANOÉTHERS $\beta,\gamma$ -INSATURÉS—IV<sup>1</sup>

### RÉARRANGEMENTS SIGMATROPIQUES [2.3] EN SÉRIE BENZYLIQUE; PRÉPARATION DE CÉTONES ORTHO-MÉTHYL-ARYLÉES

B. CAZES<sup>a</sup> et S. JULIA<sup>a</sup>

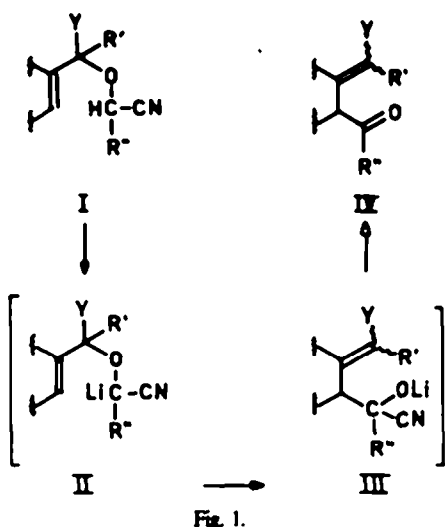
E.R. 12 C.N.R.S., Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05,  
 France

(Received in France 6 April 1979)

**Abstract**—Cyanohydrins of aliphatic aldehydes are converted into ethers by benzylic bromides with phase transfer catalysis to give  $\beta$ -benzylic  $\alpha'$ -cyanoethers. On treatment with lithium di-isopropylamide, these compounds give *o*-methylaryl ketones via a [2.3]-sigmatropic rearrangement of the resulting carbanions and elimination of lithium cyanide.

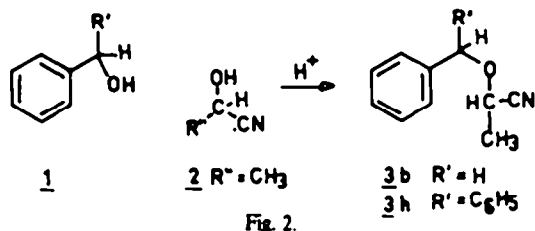
Quatre mémoires précédents<sup>1-4</sup> ont montré que les  $\alpha'$ -cyanoéthers portant diverses insaturations en  $\beta,\gamma$  pouvaient être déprotonés sélectivement en  $\alpha$  de la fonction nitrile. Les carbanions ainsi formés ont évolué après réarrangement sigmatropique [2.3] et élimination de cyanure de lithium pour donner des cétones  $\beta,\gamma$ -éthyléniques à partir de cyanoéthers allyliques I (Y = H);<sup>2</sup> des monoéthers énoliques (IV, Y = OR) de composés  $\gamma$ -dicarbonylés à partir de cyano-acétals allyliques (I, Y = OR);<sup>3</sup> des cétones  $\alpha$ -alléniques à partir de cyanoéthers propargyliques;<sup>1</sup> et la cétone elsholtzia à partir d'un cyanoéther furannique.<sup>4</sup> Nous exposons maintenant les résultats, dont une partie a fait le sujet d'une communication préliminaire,<sup>3</sup> obtenus en série benzylrique.

des alcools aliphatiques simples.<sup>5</sup> La Fig. 2 et le Tableau 1 montrent que les alcools 1 traités par le lactonitrile dans le benzène à reflux contenant un peu d'acide *p*-toluènesulfonique, peuvent conduire aux cyanoéthers (3b et 3h). Il est intéressant de noter que pendant cette réaction, les carbocations benzyliques se trouvent en présence de deux parties nucléophiles (oxygène et azote) du groupe cyanhydrine. L'étherification se fait ici de préférence à la réaction de Ritter<sup>7</sup> et cela est conforme à l'exemple connu de l'addition acido-catalysée du glycolonitrile à l'isobutyliène.<sup>8</sup>

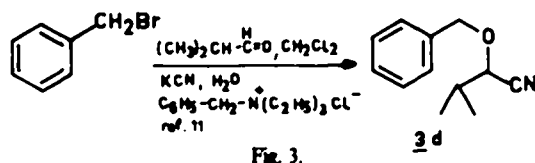


#### Préparation des $\alpha'$ -cyanoéthers benzylriques

Plusieurs procédés ont été examinés. Des alcools de type benzylrique avaient été étherifiés en milieu acide par



Le benzyloxy-acétonitrile 3a avait été préparé<sup>9,10</sup> par action du chlorure de benzyle sur un mélange de formaldéhyde et de cyanure de sodium dans le méthanol aqueux. En remplaçant le formaldéhyde par l'isobutanal, nous avons obtenu seulement 12% de cyanoéther 3d, le produit principal étant le cyanure de benzyle (51%). D'après une publication récente de McIntosh,<sup>11</sup> il est maintenant possible d'obtenir préparativement (69%) le cyanoéther 3d à partir du bromure de benzyle, de l'isobutanal et de cyanure de potassium en présence d'une petite quantité d'un sel d'ammonium quaternaire.



Ce procédé efficace par catalyse de transfert de phase doit permettre la préparation simple et économique de divers cyanoéthers non seulement benzylriques mais aussi allyliques<sup>11</sup> à partir de bromures primaires  $\beta,\gamma$ -insaturés.

<sup>a</sup>Cet article fait partie de la thèse de Doctorat d'Etat de B. Cazes, soutenue le 30 Juin 1976 (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI) et enregistrée sous le No. 12 725 aux Archives Originales du CNRS.

Tableau I. Préparation des cyanoéthers 3

$$R-C_6H_4-\overset{\overset{R'}{\text{C}}}{\underset{\underset{H}{\text{H}}}{\text{O}}}-\overset{\overset{H}{\text{C}}}{\underset{\underset{CN}{\text{O}}}{\text{R}''}}$$

cyano- éther	R	R'	R''	Rendement (%)	Procédé
<u>3</u> a	H	H	H	22	B
<u>3</u> b	H	H	CH <sub>3</sub>	17	A
<u>3</u> c	H	H	n.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	17	C
<u>3</u> d	H	H	i.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	12 (69) <sup>11</sup>	B
<u>3</u> e	H	H	n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	40	C
<u>3</u> f	H	H	i.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	53	C
<u>3</u> g	CH <sub>3</sub> O	H	n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	48	C
<u>3</u> h	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	74	A

Procédé A: Traitement en milieu acide de l'alcool C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHR'-OH par le lactonitrile.

B: NaCN, aldéhyde et halogénure benzylique.

C: Cyanhydrine, bromure benzylique et soude aqueuse en transfert de phase.

Au cours de travaux antérieurs,<sup>1,2a</sup> nous avons réalisé l'étherification des cyanhydrines d'aldéhydes par des bromures allyliques ou propargyliques en présence d'un équivalent de soude aqueuse et d'un catalyseur de transfert de phase. Ce procédé appliqué à des bromures benzyliques nous a donné des rendements appréciables en cyanoéthers (3c, 3e, 3f et 3g) avec des quantités minoritaires de nitriles 4 (Fig. 4, Tableau I).

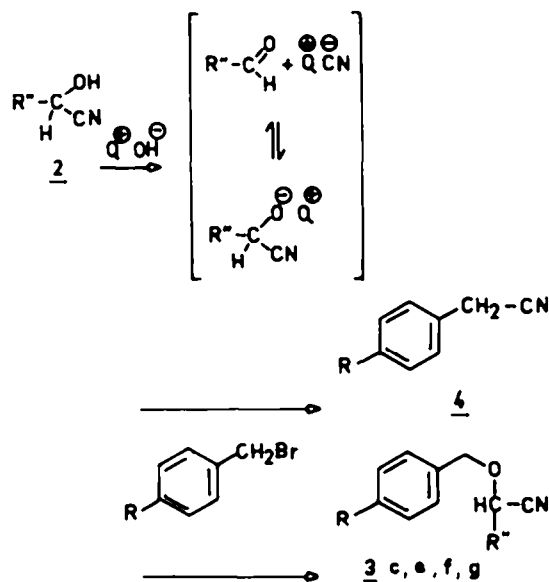
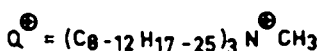


Fig. 4.

#### Préparation de cétones ortho-méthyl-arylés

En 1960, Cast *et al.*<sup>9</sup> ont étudié l'action du *n*-butylate de sodium dans le *n*-butanol à 120° sur quelques cyanoéthers benzyliques. Ils ont noté en particulier la formation de 30% de desybenzoïne (5f) (identifiée sous forme de dinitro-2,4 phénylhydrazine) à partir du cyanoéther 3f. Cette température relativement haute a favorisé la transposition-1,2. Il en est de même pour des benzyloxy- ou benzydroxyacétamides qui, traités par l'hydruide de sodium au reflux du benzène, ont donné seulement les produits correspondant à une migration-1,2.<sup>12</sup>

Nous avons utilisé diverses combinaisons base-solvant pour déprotoner les cyanoéthers 3 et examiner l'évolution du carbanion intermédiaire (II, Y = R = H). Nos premiers essais<sup>2</sup> avaient été effectués avec le *t*-butylate de potassium<sup>6</sup> dans le diméthylformamide à 20°. Ainsi, les cyanoéthers (3b et 3d) avaient conduit à des mélanges des cétones correspondantes 5 provenant d'une migration [1,2] de type Stevens-Wittig et 6 issue d'une transposition sigmatropique [2,3].

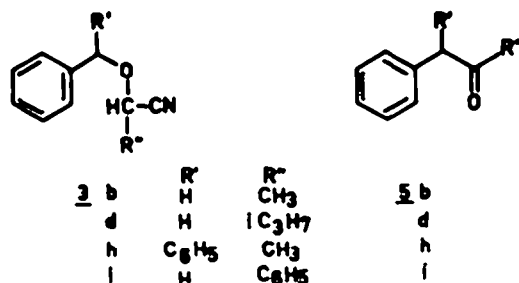


Fig. 5.

Comme la transposition sigmatropique [2,3] est favorisée à basse température, nous avons essayé le diisopropylamide de lithium (DIAL) qui a été souvent employé avec succès pour préparer les carbanions de cyanhydrines protégées.<sup>14</sup> Le traitement des cyanoéthers benzyliques 3 par deux équivalents<sup>7</sup> de DIAL dans le THF à -78° n'a pas donné de résultats réguliers. Par

<sup>6</sup>Le *t*-butylate de sodium avait été utilisé pour déprotoner un éther tétrahydropyranyle de cyanhydrine et former une molécule apparentée à la tétracycline.<sup>11</sup>

<sup>7</sup>Pour assurer la déprotonation complète du produit de départ et de la cétone finale.

exemple, 3b fournit un mélange (7:3) des deux cétones 6b et 5b. Les cyanoéthers (3e, 3f et 3g) ont donné seulement les cétones (6e, 6f et 6g) mais les essais n'ont pas été parfaitement reproductibles pour les composés (3e et 3g). En opérant à  $-78^\circ$  dans un mélange (4:1) de THF:HMPT<sup>6</sup>, les cyanoéthers 3 ont conduit régulièrement aux cétones pures 6 (Fig. 6, Tableau 2).

Tableau 2. Préparation des cétones 6

cyanoéther de départ	R	R''	temps (min)	rendements en cétones 6 (%)
3 b	H	CH <sub>3</sub>	90	63
3 c	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	30	43
3 d	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	30	50
3 e	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	30	53
3 f	H	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	120	58
3 g	CH <sub>3</sub> O	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	45	54

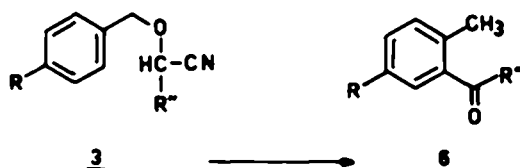


Fig. 6.

Dans certains cas, la réaction est terminée après 30 min. Le passage par les énolates de cétones finales a été montré en piégeant celui de la cétone 6b par deux équivalents d'iode de méthyle; nous avons ainsi obtenu l'ortho-méthyl-propio-phénone (20%). Au point de vue préparatif, la transformation 3→6 peut être réalisée aisément avec du DIAL préparé par la méthode de Normant et Cuvigny<sup>13</sup> à partir de diisopropylamine et de lithium en présence de benzène et de HMPT. Ainsi, à  $-78^\circ$  et dans le milieu contenant du HMPT, les carbanions de cyanoéthers benzyliques ont évolué dans la seule direction du réarrangement sigmatropique [2,3]. Il a été signalé par ailleurs que ce réarrangement de type Sommelet-Häuser était favorisé dans le cas du carbanion lithié du sulfure de dibenzyle<sup>14</sup> par les milieux favorisant la formation d'ions libres ou de paires d'ions séparés par le solvant.

Parmi les carbanions de cyanoéthers benzyliques que nous avons étudiés, seuls deux représentants ont évolué par des voies différentes. Le cyanoéther 3a traité par le DIAL en milieu THF:HMPT à  $-78^\circ$ , a donné seulement la cétone 5a (65%). Ce résultat est probablement dû à la grande facilité de formation du radical benzhydryle, ce qui favorise la transposition-1,2 par clivage et combinaison radicalaires<sup>6</sup>. Le benzyloxyacétonitrile 3a, traité par le DIAL dans le THF à  $-78^\circ$  n'a donné que le produit de condensation sur lui-même<sup>7</sup>.

<sup>6</sup>HMPT: hexaméthylphosphorictriamide.

<sup>7</sup>Voir les références<sup>17</sup> sur la compétition des deux réarrangements présentés par les carbanions d'éthers benzyliques.

<sup>13</sup>Il en est même pour d'autres éthers du glycolonitrile.<sup>12</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales: voir une publication précédente.<sup>19</sup>

## Préparations des cyanoéthers 3

**Procédé A.** Dans un ballon équipé d'un appareil Dean-Stark, on chauffe 20h à reflux un mélange de 0.19 mole de benzhydryol, 0.37 mole de glycolonitrile et 0.615 g d'acide *p*-toluènesulfonique dans 750 ml de benzène. Après refroidissement, neutralisation, lavages et séchage sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on distille 32.1 g (77.5%) d'un liquide incolore 3a qui cristallise par la suite.

**Procédé C.** On agite une solution refroidie à 0° contenant 12 g (0.64 mole) d'isobutanol et de 50 ml de méthanol est maintenu vers 15° pendant l'addition de 0.5 mole de chlorure de benzyle dissous dans 100 ml de méthanol. On chauffe jusqu'à 55°, agite 3h à 20°, évapore le méthanol et extrait à l'éther. On distille; Eb<sub>10</sub> 58-62° (30.15 g de cyanure de benzyle; 51%); puis Eb<sub>11</sub> 110-130° (19.45 g de cyanoéther 3d pur à 90% par CPV; 21%). Par redistillation avec une bande tournante, on obtient 12% de cyanoéther pur.

**Procédé C.** On agite une solution refroidie à 0° contenant 12 g (0.07 mole) de bromure de benzyle, 7.9 g (0.07 mole) de cyanhydrine (2, R'' = i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) et 700 mg (2% molaire) d'Aliquat 336 dans 70 ml de chlorure de méthylène. On y ajoute goutte à goutte (30-60 min) une solution de 0.075 mole de soude dans 14 ml d'eau. Ce produit "Aliquat 336" est le nom commercial (General Mills Company) du chlorure de méthyl tricapyryl ammonium dont les groupes alkyles sont un mélange de chaînes linéaires en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>; voir Réf. 22. Après un temps variable d'agitation (entre 7 et 15h), on extrait au chlorure de méthylène, lave à l'eau, sèche sur sulfate de magnésium et évapore le solvant. Le produit brut est dissous dans du pentane et est filtré sur 50 g d'alumine. Après évaporation du pentane, on distille une tête composée de nitrile benzylique 4 puis 3 mole de cyanoéther 3f (Rdt 53.5%); CPPV (Carbowax 20M; 10%, 2m, 200°); un pic. Tous les autres cyanoéthers préparés par ce procédé sont purs en CPPV. Les rendements sont exposés dans le Tableau 1; les caractéristiques physiques et spectrales dans les Tableaux 3 et 4.

## Cyanhydrines 2

On opère d'après Kurtz:<sup>24</sup> on agite un mélange de 0.45 mole d'aldéhyde, de 0.432 mole de cyanhydrine de l'acétone et de 0.64 g de triéthylamine pendant 90 min vers 40-50°. Après addition de 1.8 g d'acide phosphorique à 85%, on distille directement la cyanhydrine. 2 (R'' = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), Eb<sub>10</sub> 97-98° (lit<sup>25</sup>; Eb<sub>12</sub> 101-103°); Rdt 91%; RMN (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  0.97 (t, J = 6.5, 3H); 1.15-2.10 (m, 4H); 4.20 (s, 1H); 4.47 (t, J = 6.5, 1H). 2 (R'' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), Eb<sub>11</sub> 70-72° (lit<sup>25</sup>; Eb<sub>12</sub> 113-114°); Rdt 98.5%; RMN (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  0.97 (t, J = 5.5, 3H); 1.10-2.20 (m, 6H); 4.10 (s, 1H); 4.47 (t, J = 6.5, 1H). 2 (R'' = i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), Eb<sub>12</sub> = 62°; Rdt. 92%; IR 3430, 2960, 2875, 2250, 1470 et 1064 cm<sup>-1</sup>; RMN (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  0.97 (d, J = 6, 6H); 1.50-2.10 (m, 3H); 4.08 (s élargi, 1H); 4.50 (t, J = 7, 1H).

Bromure de *p*-méthoxybenzyle

On opère par le procédé décrit<sup>25</sup> pour le bromure d'*o*-méthoxybenzyle, en traite 80 mmoles d'alcool anisique par 3.8 ml (40 mmoles) de tribromure de phosphore dans 150 ml d'éther anhydre. On obtient 14.91 g (Rdt 93%) de bromure de *p*-méthoxybenzyle qui est utilisé brut pour l'étherification des cyanhydrines; RMN (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  3.72 (s, 3H); 4.39 (s, 2H); 7.00 (syst. AA'XX', 4H); masse (*m/e*): 202, 200 (M<sup>+</sup>), 121 (M<sup>+</sup>-Br), 91, 77.

## Traitement des cyanoéthers 3 par le diisopropylamide de lithium dans le mélange THF:HMPT

On prépare 2.2 équiv DIAL dans le THF à  $-15^\circ$  à partir de diisopropylamine et de *n*-butyllithium. Après refroidissement à  $-78^\circ$ , on agite et introduit 3 ml de HMPT, puis 5 mmoles de cyanoéther 3 dilué dans 3 ml de THF. Le mélange réactionnel devenu rouge foncé est agité à  $-78^\circ$  pendant le temps indiqué dans le Tableau 2. Après hydrolyse avec une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, on extrait 3 fois à l'éther. Après séchage et évaporation du solvant, la cétone brute est distillée. Les rendements figurent dans le Tableau 2 et les constantes physiques et spectrales dans les Tableaux 5 et 6.

Tableau 3. Caractéristiques physiques et spectrales des cyanoéthers 3

Produits	R	R'	R''	Eb °C/mm Hg	IR (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Masse : m/e Analyse : C H N O
<u>3</u> b	H	H	CH <sub>3</sub>	97-99 / 0,8	2950, 1100 745, 700	161 (M <sup>+</sup> ), 107, 91, 77, C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO
<u>3</u> c	H	H	n.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	92-94 / 0,7	3030, 2960, 1090, 738, 700	189 (M <sup>+</sup> ), 107, 81, 79, 65, 54.
<u>3</u> d	H	H	i.C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	115-116/1,5	3030, 2965, 1090, 740, 700.	189 (M <sup>+</sup> ), 118, 107, 91, 66, 43.
<u>3</u> e	H	H	n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	93-94 / 0,2	3060, 3030, 2960, 1090, 740, 695	203 (M <sup>+</sup> ), 185, 107, 91, 79, 65, 54, 41.
<u>3</u> f	H	H	i.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	92-93 / 0,3	3060, 3030, 2960, 1090, 745, 698	203 (M <sup>+</sup> ), 118, 107, 91, 79, 65, 54, 41. C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO
<u>3</u> g	CH <sub>3</sub> O	H	n.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	110-112/0,001	2960, 1610, 1075, 1030, 820	233 (M <sup>+</sup> ), 137, 121, 109, 91, 77, 44. C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
<u>3</u> h	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	160-162 / 0,7 F = 65°C		237 (M <sup>+</sup> ), 183, 167, 160, 105, 77, 51.

<sup>a</sup> L'absence d'une bande vers 2200 cm<sup>-1</sup> (correspondant au groupe nitrile) est générale pour les α-alkoxy-nitriles <sup>23</sup>.

Tableau 4. Caractéristiques <sup>1</sup>H RMN des cyanoéthers 3

[δ<sub>TMS</sub><sup>4</sup> (ppm); J (Hz)]

	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{R}'}{\underset{\text{H}^2}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{H}^1}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}}-\text{R}''$				
	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	R'	R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	R''
<u>3</u> b	4.11 (q, J=7)	4.59 (syst. AB, J=12)		7.27 (s)	1.48 (d, J=7, 3H)
<u>3</u> c	4.08 (t, J=5,6)	4.78 (syst. AB, J=12)		7.35 (s)	0.95 (t, J=6, 3H) 1.15-2.10 (m, 4H)
<u>3</u> d	3.82 (d, J=5.5)	4.65 (syst. AB, J=12)		7.30 (s)	1.03 et 1.07 (t, J=6.5, 6H) 2.00 (sept. x d, J=6.5 et J=5.5)
<u>3</u> e	4.05 (t, J=6)	4.63 (syst. AB, J=12)		7.30 (s)	0.92 (t, J=5.5, 3H) 1.16-2.10 (m, 6H)
<u>3</u> f	4.10 (t, J=6)	4.70 (syst. AB, J=12)		7.36 (s)	0.86 et 0.93 (2 d, J=6, 6 H) 1.20-2.20 (m, 3H)
<u>3</u> g	4.00 (t, J=6)	4.56 (syst. AB, J=12)		3.76 (s, 3H) 7.05 (syst. AA'XX', 4H)	0.92 (t, J=5.5, 3H) 1.10-2.10 (m, 6H)
<u>3</u> h	4.20 (q, J=6.5)	5.70 (s)	7.35 (s, 10 H)		1.58 (d, J=6.5, 3H)

Tableau 5. Caractéristiques physiques et spectrales des cétones 6

	Eb °C / mm Hg	IR (cm <sup>-1</sup> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH $\lambda_{\max}^{25}$ (nm) $\epsilon$	2,4-DNP <sup>†</sup> (F °C)	Masse : m/e Analyse: C H O
<u>6</u> b	100 / 10 <sup>°</sup> (Litt. 27: 59-60 / 1)			162 (Litt. 27: 161-162)	
<u>6</u> c	80-90/1 <sup>°</sup> (Litt. 27: 84-85 / 2)	3020, 2960 1680, 760, 740	243 (7200) 207 (16600)	107-108 (Litt. 27: 92-93)	162 (M <sup>+</sup> ), 147, 119, 91, 65, 39
<u>6</u> d	60-65/0,4 <sup>°</sup>	3060, 3020, 2965, 1685, 973, 740	243 (6500)	81-82	162 (M <sup>+</sup> ), 119, 91, 65
<u>6</u> e	87-88/0,9 (Litt. 27: 97-98/2)	3060, 3020, 2960, 2870, 1685, 1600, 750, 730	243 (8260) 207 (20000)	94-95 (Litt. 27: 76-78)	176 (M <sup>+</sup> ), 161, 147, 134, 119, 91, 65
<u>6</u> f		3060, 3030, 2955, 1680, 750			176 (M <sup>+</sup> ), 161, 109, 91, 65, 39
<u>6</u> g	110-120/ <sup>°</sup> 0.002	2950, 1680, 1600, 1040, 810	217 (19700)	75-76	206 (M <sup>+</sup> ), 164, 149, 121, 91, 77 C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>

<sup>°</sup> température du bain d'huile; distillation avec un tube à boule muni d'une collerette.

<sup>†</sup> 2,4-DNP : DiNitro-2,4 Phénylhydrozone

Tableau 6. Caractéristiques <sup>1</sup>H RMN des cétones 6

[ $\delta_{TMS}^4$  (ppm); J (Hz)]



	Ar-CH <sub>3</sub>	R''	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	R
<u>6</u> b	2.43 (s)	2.40 (s, 3 H)	7.45-7.65 (m)		6.90 - 7.30 (m)	
<u>6</u> c	2.44 (s)	0.98 (t, J=6.8, 3H); 1.2-2.1 (m, 2 H); 2.80 (t, J=6.7, 2H)	7.40-7.80 (m)		7.00 - 7.38 (m)	
<u>6</u> d	2.38 (s)	1.11 (d, J=6.8, 6H); 3.14 (sept, J=6, 1H)	7.38-7.65 (m)		7.05 - 7.38 (m)	
<u>6</u> e	2.44 (s)	0.94 (t, J=6, 3H); 1.00-2.00 (m, 4H); 2.81 (t, J=7, 2H)	7.40-7.80 (m)		7.00 - 7.40 (m)	
<u>6</u> f	2.56 (s)	0.98 (d, J=6, 6H); 1.50-2.50 (m, 1H); 2.70 (m, 2 H)	7.40-7.80 (m)		7.00 - 7.40 (m)	
<u>6</u> g	2.34 (s)	0.95 (t, J=6.5, 3H); 1.00-2.00 (m, 4H); 2.78 (t, J=7, 2H)	7.00-7.25 (m)	6.80 (dd, J <sub>o</sub> =8.5, J <sub>m</sub> =2.5)	7.00-7.25 (m)	3.75 (s, 3H)

***o*-Méthylpropiophénone**

Après traitement du cyanoéther **3b** par le DIAL dans le THF:HMPT comme ci-dessus pendant 30 min, on ajoute 2 équivalents d'iodure de méthyle. Après agitation pendant 15 min à  $-78^{\circ}$ , on laisse revenir à température ambiante. Après traitement habituel et filtration sur gel de silice, on obtient 20% d'*o*-méthylpropiophénone pure en CPPV (SE 30, 10%, 2m,  $100^{\circ} + 10^{\circ}/\text{min}$ ); IR  $1690\text{ cm}^{-1}$ ; RMN (CCl<sub>4</sub>)  $\delta$  1.13 (t, J = 7, 3H); 2.64 (s, 3H); 2.82 (q, J = 7, 2H); 7.00–8.00 (m, 4H).

***Valerophénone 6a***

On prépare 45 mmoles (2.5 équivalents) de DIAL par le procédé de Normant et Cuvigny<sup>13</sup> en ajoutant 0.312 g de lithium martelé à un mélange de 6.4 ml de diisopropylamine, de 3.6 ml de benzène et de 7.8 ml de HMPT. Après 4h d'agitation à température ambiante, on ajoute 20 ml de THF, refroidit à  $-78^{\circ}$  et ajoute 3.66 g de cyanoéther **3e** dissous dans 8 ml de THF. Après 40 min d'agitation, on hydrolyse et extrait à l'éther. Le traitement habituel et une distillation donnent 1.40 g (45%) de cétone **6a** pure (CPPV et RMN).

***Cétone 5a***

Après traitement de 5 mmoles de cyanoéther **3b** par le procédé opératoire général pendant 90 min, le produit brut est chromatographié sur gel de silice (éluants: cyclohexane puis mélange cyclohexane:éther, 98:2). On obtient 0.100 g (12%) de diphenylméthane puis 0.670 g (65%) de cétone **5a**; F<sub>59–60°</sub> (lit<sup>20</sup>: F 58–60°); IR  $1710\text{ cm}^{-1}$ ; RMN (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  2.08 (s, 3H); 5.00 (s, 1H) et 7.16 (s, 10H); diméthoxy-2,4 phénylhydrazone F  $142^{\circ}$  (lit<sup>20</sup> F 138–139°).

## CONCLUSION

Dans les conditions qui ont été précisées ci-dessus, le réarrangement sigmatropique [2,3] des carbanions lithiés d' $\alpha'$ -cyanoéthers  $\beta$ -benzyliques peut constituer une préparation de cétones ortho-méthyl-arylées **6** qui complète celle des aldéhydes aromatiques de même type.<sup>19</sup> Ainsi, avec divers substrats benzyliques appropriés: carbanions de cyanoéthers, ylures d'ammonium<sup>19,20</sup> ou de sulfonium,<sup>21</sup> il est possible d'effectuer un réarrangement sélectif pour introduire un acyle masqué ou non en position ortho du noyau aromatique.

**Remerciements**—Ce travail a bénéficié d'aides du CNRS et de la DGRST (contrat No. 7 173 151) que nous remercions vivement.

## REFERENCES

<sup>1</sup>Partie III: B. Cazes et S. Julia, *Synth. Commun.* **7**, 273 (1977).

- <sup>2</sup>B. Cazes et S. Julia, *Tetrahedron Letters* 2077 (1974); <sup>3</sup>*Bull. Soc. Chim. Fr.* 925 (1977).  
<sup>4</sup>B. Cazes et S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 931 (1977).  
<sup>5</sup>B. Cazes et S. Julia, *Synth. Commun.* **7**, 113 (1977).  
<sup>6</sup>S. Julia, B. Cazes et C. Huynh, *C.R. Acad. Sci. Paris* 274(C), 2019 (1972).  
<sup>7</sup>E. F. Pratt et J. D. Draper, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2846 (1949); E. F. Pratt et P. W. Erickson, *Ibid.* **78**, 76 (1956).  
<sup>8</sup>Voir L. I. Krimm et D. J. Cotta, *Organic Reactions*, Vol. 17, p. 213. Wiley, New York (1969).  
<sup>9</sup>W. F. Gresham, *Chem. Abstr.* **41**, 7409 (1947); **44**, 3010 (1950).  
<sup>10</sup>J. Cast, T. S. Stevens et J. Holmes, *J. Chem. Soc.* 3521 (1960).  
<sup>11</sup>R. B. LaCount et C. E. Griffin, *J. Chem. Soc. (C)* 2071 (1966).  
<sup>12</sup>J. M. McIntosh, *Can. J. Chem.* **55**, 4200 (1977).  
<sup>13</sup>C. van der Stelt, W. J. Heuts et A. Haasjes, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **92**, 493 (1973).  
<sup>14</sup>E. Aufderhaar, J. E. Baldwin, D. H. R. Barton, D. J. Faulkner et M. Slaytor, *J. Chem. Soc. (C)*, 2175 (1971).  
<sup>15</sup>G. Stork et L. Maldonado, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5286 (1971); G. Stork, J.-C. Depeyay et J. d'Angelo, *Tetrahedron Letters* 389 (1975); J. Ficini, J. d'Angelo et J. Noire, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1213 (1974); K. Deichert, U. Herteastein et S. Hönig, *Synthesis* 777 (1973); S. Hönig et G. Wehner, *Ibid.* **180**, 391 (1975).  
<sup>16</sup>H. Normant et Th. Cuvigny, *Organomet. Chem. Synth.* **1**, 223 (1971).  
<sup>17</sup>J. F. Biellmann et J. L. Schmitt, *Tetrahedron Letters* 4615 (1973).  
<sup>18</sup>H. Felkin et C. Frajerman, *Tetrahedron Letters* 3485 (1977); U. Schöllkopf, K. Fellenberger et M. Rizk, *Annalen* **734**, 106 (1970).  
<sup>19</sup>S. E. Dinizo, R. W. Froerksen, W. E. Pabst et D. S. Watt, *J. Org. Chem.* **41**, 2846 (1976) note 18; G. Stork, A. A. Ozorio et A. Y. W. Leong, *Tetrahedron Letters* 5175 (1978).  
<sup>20</sup>D. Michelot, R. Lorne, C. Huynh et S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1482 (1976).  
<sup>21</sup>E. B. Sanders, H. V. Secor et J. I. Seeman, *J. Org. Chem.* **41**, 2658 (1976).  
<sup>22</sup>C. Huynh, V. Ratovelomanana et S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 710 (1977); P. G. Gassman et H. R. Drewes, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7600 (1978); P. G. Gassman et D. R. Amick, *Ibid.* **100**, 7611 (1978).  
<sup>23</sup>Ch. M. Starks, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 195 (1971).  
<sup>24</sup>P. A. Argabright et D. W. Hall, *Chem. and Ind.* 1365 (1964).  
<sup>25</sup>P. Kurtz, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 8, p. 274. Houben-Weyl, Berlin (1952).  
<sup>26</sup>J. Jenni, H. Kühne et B. Prijs, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1163 (1962).  
<sup>27</sup>W. Q. Beard, Jr. et Ch. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **25**, 334 (1960).  
<sup>28</sup>P. L. Pickard et S. H. Jenkins, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5899 (1953).  
<sup>29</sup>H. Adkins, R. M. Eloffson, A. G. Rossow et C. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3622, 3629 (1949).  
<sup>30</sup>D. J. Cram et J. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2858 (1957).