

## NOUVEAUX ETHYLENIQUES CAPTO DATIFS DU TYPE BROMO-3 PROPENE-2 NITRILES SUBSTITUES A PARTIR DES GEM DICYANO EPOXYDES.

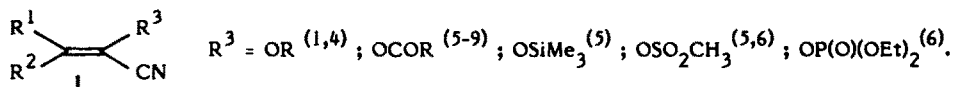
L. Khamliche et A. Robert \*

Laboratoire de Chimie Structurale, U.A. C.N.R.S. 704, Campus de Beaulieu,  
35042 Rennes Cédex, FRANCE.

(Received in Belgium 1 March 1988)

**Abstract** - Reactive  $\alpha$ -cyano,  $\beta$ -bromo enolates generated from the ring opening of gem dicyano epoxides by  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$ , are readily trapped by electrophilic reagents to give bromo ethylenic derivatives substituted at the same carbon by a releasing group (OR) and a withdrawing group CN.

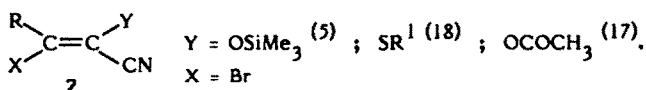
Les composés éthyléniques 1 sont des matériaux utiles en synthèse.



Ce sont, en effet, des composés à fonction carbonyle masquée et leur réaction avec des réactifs nucléophiles permet de les assimiler à des équivalents synthétiques de cétènes à polarité inversée (5,6). Leur réaction avec des diènes peut donner des cycloadduits de Diels et Alder à fonction carbonyle masquée qu'il est possible de révéler en milieu basique (10,11).

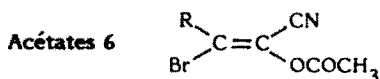
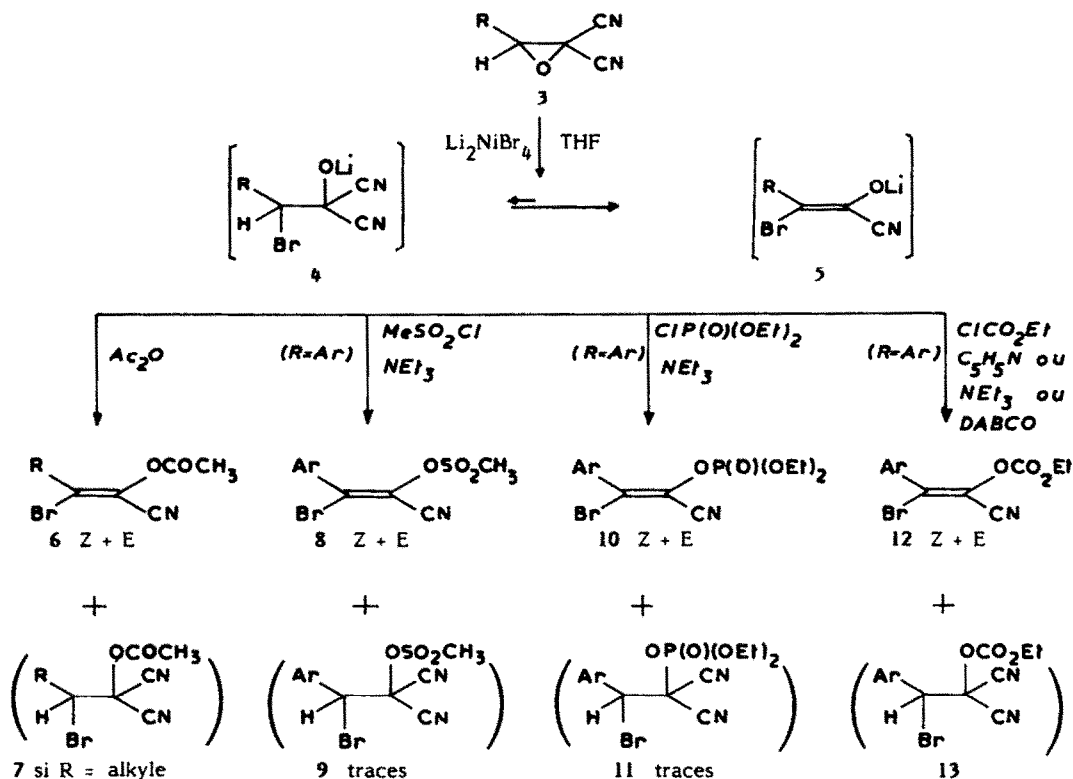
Les composés de type 1 réagissent également avec les carbènes pour donner des cyclopropanes à fonction carbonyle masquée qu'il est possible de transformer en cyclopropanones (12). On note enfin que les énols 1 se caractérisent par la présence simultanée, sur le même carbone, d'un groupement attracteur d'électrons et d'un groupement donneur d'électrons. Ils peuvent donner des radicaux adduits stabilisés par effet capto-datif (6,13). La présence d'un halogène dans les composés 2 permet en outre d'accéder à de nombreux hétérocycles (14-16).

Nous avons montré, dans une publication préliminaire, que les composés 2 ( $\text{Y} = \text{OCOCH}_3$ ) peuvent être facilement obtenus à partir des gem dicyano époxydes 3 (17). Nous montrons ici que cette réaction peut être généralisée et qu'elle permet d'accéder à de nombreux composés de cette famille jusqu'ici peu représentée dans la littérature (5,17,18).

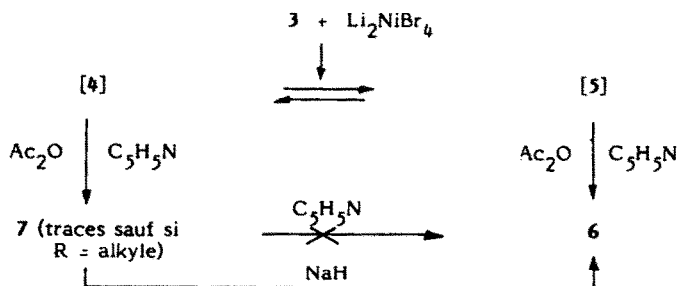


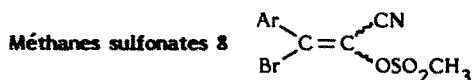
La réaction, présentée dans le schéma 1, consiste dans un premier temps à ouvrir le cycle de l'époxyde 3 par le complexe  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  (19) en solution dans le THF, puis dans un second temps à piéger les intermédiaires 4 et 5 par un réactif électrophile en présence de  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ou de  $\text{NEt}_3$  ou de DABCO (schéma 1).

L'utilisation des réactifs électrophiles  $\text{Ac}_2\text{O}$ ,  $\text{MeSO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{ClP(O)(OEt)}_2$  et  $\text{ClCO}_2\text{Et}$  permet ainsi d'obtenir respectivement des mélanges des composés 6 + 7 ; 8 + 9 ; 10 + 11 et 12 + 13. Nous verrons que dans tous les cas des rendements convenables en composés éthyléniques 6, 8, 10 et 12 peuvent être obtenus.



Le complexe  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  en solution dans du tétrahydrofurane réagit en 2 mn à la température ambiante avec les époxydes 3. Après addition de l'anhydride acétique en présence de pyridine, on isole un mélange Z + E des acétoxy-2, bromo-3, propène-2 nitriles 6 (Rdt 98 à 79 %) accompagné d'une faible quantité du dinitrile 7 lorsque R est alkyle. L'isomère 6Z, le plus abondant, peut en général être isolé à l'état pur et caractérisé à partir des spectres RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  et IR <sup>(17)</sup>. Nous avons montré que le dinitrile 7 (R = Et) est stable dans les conditions de la réaction et qu'il n'est donc pas un intermédiaire conduisant à 6. Nous avons également constaté que le même mélange 6 + 7 est obtenu que l'addition d'anhydride acétique ait lieu 2 mn ou 30 mn après ouverture de l'époxyde par  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$ . Les intermédiaires 4 et 5 sont donc en équilibre dans le milieu. Afin d'optimiser la synthèse des composés 6 (R = alkyle), nous avons traité le mélange 6 + 7 par de l'hydruure de sodium ce qui permet de décyanurer quantitativement 7 en 6 (schéma 2).

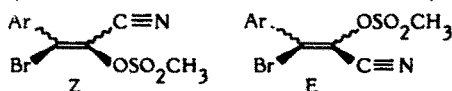




Après ouverture des époxydes **3** par  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$ , le chlorure de méthane sulfonyle est ajouté au milieu réactionnel en présence de triéthylamine. On obtient ainsi un mélange des isomères **8Z** et **8E** (62 à 90 % de rendement) souillé par une faible quantité du dinitrile **9**. Là encore  $\text{NaH}$  permet de décyanurer **9** en éthyléniques **8Z** et **8E**. L'isomère **8Z**, le plus abondant, précipite dans le milieu et peut être obtenu à l'état pur. L'anisotropie magnétique du groupement aryle permet d'attribuer la structure **8E** à l'isomère qui présente le groupement méthane sulfonyle le plus blindé <sup>(17)</sup> (tableau I).

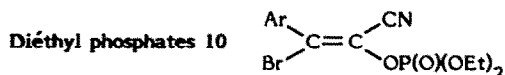
Par ailleurs, conformément à ce qui était attendu <sup>(5)</sup>, on note en RMN  $^{13}\text{C}$  que le carbone du nitrile est plus blindé dans l'isomère **8Z** que dans l'isomère **8E** (partie expérimentale).

Tableau I

Caractéristiques des méchantes sulfonates de bromo-3 propène-2 nitriles **8**

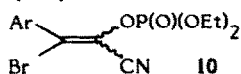
Ar	pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	pO <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
Rdt %	62	70	62	70	90	67	
Z/E a)	60/40	60/40	60/40	52/48	40/60	60/40	
IR(CCl <sub>4</sub> ) cm <sup>-1</sup> $\nu_{\text{CN}}$ b) (F)	2220	2220	2222	2220	2225	2220	
RMN $^1\text{H}$ (CDCl <sub>3</sub> )	$\delta_{\text{Ar}}$ c)	6,89-7,66 (m, 4H)	7,20-7,57 (m, 4H)	7,37-7,70 (m, 5H)	7,35-7,70 (m, 4H)	7,70-8,35 (m, 4H)	6,80-7,22 (m, 3H)
	d)	3,85(s,3H)	2,40(s,3H)	-	-	-	6,05(s,2H)
$\delta$ ppm	$\delta_{\text{CH}_3}$ <b>8Z</b>	3,35(s,3H) <sup>e)</sup>	3,35(s,3H) <sup>e)</sup>	3,36(s,3H) <sup>e)</sup>	3,39(s,3H)	3,42(s,3H) <sup>e)</sup>	3,37(s,3H) <sup>e)</sup>
	$\delta_{\text{CH}_3}$ <b>8E</b>	3,07(s,3H)	3,05(s,3H)	3,01(s,3H)	3,16(s,3H)	3,24(s,3H)	3,14(s,3H)


a - Déterminé par analyse RMN de l'huile brute obtenue en fin de réaction. b - Les vibrations de valence  $\nu_{\text{CN}}$  sont les mêmes pour les isomères Z et E. c - Massifs correspondant aux isomères Z + E. d - Signaux communs aux isomères Z et E. e - Isomères **8Z** purifiés.



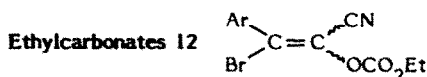
La réaction du complexe  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  avec l'époxyde **3** suivie de l'action du chlorodiéthylphosphate en présence de  $\text{NEt}_3$  permet de préparer les composés **10** sous forme d'un mélange d'isomères Z + E. Le spectre de RMN du mélange réactionnel brut présente en plus des signaux attribuables aux isomères Z et E **10**, des signaux de très faible intensité attribuables au dinitrile **11**. Nous avons vérifié que ces signaux disparaissent lorsque le mélange est traité par de l'amidure de sodium. La RMN permet de distinguer les isomères Z et E puisque l'anisotropie magnétique de l'aryle conduit à un blindage relatif des protons du groupement OEt dans l'isomère E (tableau II).

**Tableau II**  
Caractéristiques des diéthyl phosphates de bromo-3 propène-2 nitriles 10



Ar	pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
Rdt % <sup>a)</sup>	86	82	94	85	93	
IR (CCl <sub>4</sub> ) <sup>b)</sup> cm <sup>-1</sup> ν <sub>CN</sub> (F)	2224	2222	2221	2226	2224	
δ <sub>Ar</sub>	c)	6,86-7,65 (m, 4H)	7,17-7,57 (m, 4H)	7,35-7,65 (m, 5H)	7,27-7,61 (m, 4H)	6,76-7,22 (m, 3H)
	d)	3,85 (s, 3H)	2,37 (s, 3H)	-	-	6,02 (s, 2H)
RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ) δ ppm	10Z e)	4,36 (m, 4H)	4,37 (m, 4H)	4,35 (m, 4H)	4,35 (m, 4H)	4,35 (m, 4H)
	10E f)	4,09 (m, 4H)	4,07 (m, 4H)	4,04 (m, 4H)	4,09 (m, 4H)	4,12 (m, 4H)
δ <sub>CH<sub>3</sub></sub>	10Z e)	1,45 (m, 6H)	1,46 (m, 6H)	1,46 (m, 6H)	1,45 (m, 6H)	1,46 (m, 6H)
	10E f)	1,29 (m, 6H)	1,29 (m, 6H)	1,26 (m, 6H)	1,29 (m, 6H)	1,32 (m, 6H)

a - Le recouvrement des signaux observés en RMN pour les protons des isomères Z et E ne permet pas le dosage précis de ces composés. Le mélange est approximativement constitué de 60 % de l'isomère Z et de 40 % de l'isomère E. b - Valeur unique observée pour les isomères Z et E. c - Massifs correspondant aux isomères Z + E. d - Signaux communs aux isomères Z et E. e - Les signaux des isomères Z sont attribués à partir de l'isomère purifié (Ar = piperonyl ou du mélange Z + E). f - Les signaux des isomères E sont attribués à partir du mélange réactionnel Z + E.



La réaction du complexe Li<sub>2</sub>NiBr<sub>4</sub> avec l'époxyde 3 suivie de l'action du chloroformiate d'éthyle en présence d'une base dans des conditions analogues aux précédentes conduit à un mélange des isomères 12 Z et E et du dinitrile 13. Quelle que soit la base utilisée (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, NEt<sub>3</sub>, DABCO) le dinitrile 13 est toujours abondant (41 à 55 %, schéma 3). De plus, il ne nous a pas été possible de décyanurer 13 en 12 en traitant le mélange réactionnel par NaH.

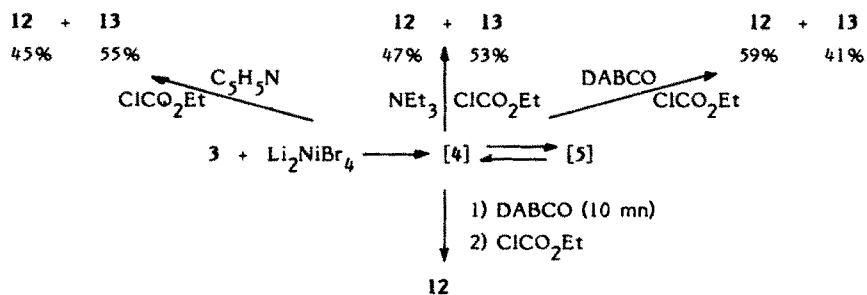


Schéma 3

Nous avons vu, plus haut, que l'ouverture par  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  des époxydes **3** conduit à la formation des énolates **4** et **5** en équilibre (schéma 2). Afin d'éviter la formation de **13** nous avons recherché les conditions qui permettent de déplacer cet équilibre vers **5**, avant réaction du chloroformiate d'éthyle.

Après 5 mn de réaction de l'époxyde **3** avec  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  le produit minéral est filtré et le mélange est traité par le DABCO pendant 10 mn. Dans ces conditions, l'énolate **5** est très largement prépondérant et peut ensuite être piégé par le chloroformiate d'éthyle pour donner les carbonates **12Z** + **12E** avec de bons rendements. La structure **Z** est attribuée à l'isomère qui présente en RMN  $^1\text{H}$  le groupement éthyle le plus déblindé (tableau III). En général, l'isomère **Z** précipite dans le mélange **Z** + **E** et il peut être purifié par recristallisation.

Tableau III

Caractéristiques des éthoxycarbonyl oxo-2 bromo-3 propène-2 nitriles **12**.

Ar		pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	pO <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		
Rdt %		80	80	72	71	63	63	
IR(CCl <sub>4</sub> ) <sub>cm</sub> <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{CN}}(\text{F})$	2224	2227	2226	2226	2227	2225	
	$\nu_{\text{CO}}(\text{F})$	1779	1780	1781	1780	1780	1778	
RMN $^1\text{H}$ (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ ppm	$\delta_{\text{Ar}}$	c)	6,85-7,65 (m, 4H)	7,20-7,50 (m, 4H)	7,34-7,70 (m, 5H)	7,34-7,90 (m, 4H)	7,61-8,32 (m, 4H)	6,80-7,25 (m, 3H)
		e)	3,85 (s, 3H)	2,40 (s, 3H)	-	-	-	6,05 (s, 2H)
	$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{a)}$	c) <b>12Z</b>	4,39 (q, 2H)	4,39 (q, 2H)	4,39 (q, 2H)	4,41 (q, 2H)	4,46 (q, 2H)	4,41 (q, 2H)
		d) <b>12E</b>	4,17 (q, 2H)	4,16 (q, 2H)	4,24 (q, 2H)	4,26 (q, 2H)	4,27 (q, 2H)	4,20 (q, 2H)
$\delta_{\text{CH}_3}^{\text{a)}$	c) <b>12Z</b>	1,41 (t, 3H)	1,41 (t, 3H)	1,41 (t, 3H)	1,42 (t, 3H)	1,45 (t, 3H)	1,42 (t, 3H)	
	d) <b>12E</b>	1,29 (t, 3H)	1,27 (t, 3H)	1,27 (t, 3H)	1,30 (t, 3H)	1,30 (t, 3H)	1,29 (t, 3H)	

a - Le recouvrement des signaux observés en RMN pour les protons  $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$  des deux isomères **Z** et **E** ne permet pas un dosage précis de ces deux composés. On peut cependant apprécier approximativement le rapport **Z/E** 65/35. b - Les vibrations de valence  $\nu_{\text{CN}}$  et  $\nu_{\text{CO}}$  de **E** et **Z** ont les mêmes valeurs. c - Les  $\delta$  sont mesurés pour l'isomère **Z** à partir d'un composé purifié. d - Les  $\delta$  pour l'isomère **E** sont obtenus par déduction à partir d'un mélange **Z** + **E**. e - Signaux communs aux isomères **E** et **Z**.

En conclusion, ce travail met en évidence l'intérêt présenté par le complexe  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  pour l'ouverture du cycle des gem dicyano époxydes **3**. Alors que l'ouverture des époxydes **3** par les hydracides conduit à des dérivés cyanofornyles trop réactifs pour être isolés<sup>(20)</sup> des intermédiaires du même type, stables dans les conditions de la réaction, sont obtenus sous forme d'énolates **5** lorsque  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  est le réactif utilisé. Les énolates **5** peuvent être piégés par des réactifs électrophiles et la réaction permet ainsi de préparer dans de bonnes conditions de nouveaux composés éthyléniques fonctionnalisés dont nous étudions actuellement la réactivité.

## Partie expérimentale

Les spectres RMN ( $^1\text{H}$ ) sont enregistrés à 80 MHz avec un spectrographe Bruker WP 80 et les spectres de RMN ( $^{13}\text{C}$ ) avec un spectrographe Bruker QP 80 D.S.. Les résultats sont donnés en  $10^6$  (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (référence interne). Les spectres de masse sont enregistrés avec un spectromètre Varian Mat 311, les spectres IR avec un spectromètre Perkin Elmer n° 225. Les points de fusion sont pris à l'aide d'un banc Kofler. Les composés huileux sont purifiés à l'aide d'un four tubulaire à gradient de température. Le complexe  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  en solution dans du THF anhydre est préparé selon la référence 19 et les époxydes 3 sont obtenus selon un mode opératoire déjà décrit (21).

Ouverture des époxydes 3 par  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$ 

Une solution constituée par 5 mmoles d'époxyde 3 dans 5 ml de THF sec et 2,5 mmoles du complexe  $\text{Li}_2\text{NiBr}_4$  en solution dans du THF (6,25 ml) conduit à la formation d'un solide minéral après 2 à 5 mn de réaction. Ce solide est éliminé par filtration. Le filtrat F est récupéré dans un ballon contenant le réactif électrophile.

## Acétates 6

Le filtrat F est récupéré dans un ballon contenant 5 mmoles d'anhydride acétique en solution dans 10 ml de THF sec. On refroidit le ballon dans un bain de glace puis on ajoute 5 mmoles de pyridine. Après 1 heure d'agitation à la température ambiante, on dilue le milieu par 30 ml d'eau et on extrait par de l'éther. La phase étherée est successivement lavée au bicarbonate et à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium et évaporée. L'huile obtenue correspond à un mélange des isomères 6Z et 6E souillé par une faible quantité de dinitrile 7. L'isomère majoritaire précipite, il est séparé du mélange par recristallisations dans l'éthanol. Les caractéristiques physiques des composés 6 sont rassemblées dans le tableau IV à l'exception du composé 6, R =  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8$  qui n'a pas pu être purifié convenablement puisqu'il se décompose partiellement au cours de la distillation. Un spectre de masse a néanmoins été enregistré à partir d'une huile non distillée.  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NBrO}_2$  :  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  calc. : 236,16504,  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  tr. : 236,1666.

Le dinitrile 7 est souvent formé de façon très minoritaire et n'est généralement pas isolé. Cependant 7 est plus abondant lorsque R représente un groupe alkyle. 7 précipite dans le milieu lorsque R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

7, R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , F =  $94^\circ\text{C}$  (EtOH). Masse,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$  :  $[\text{M}-\text{OCOCH}_3]^+$  calc. : 186,96938,  $[\text{M}-\text{OCOCH}_3]^+$  tr. : 186,9684. RMN ( $^1\text{H}$ ) ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm :  $\delta\text{CHBr}^+$  = 9,27 (AB, 1H) ;  $\delta\text{CH}_2^-$  = 2,19 (m, 2H) ;  $\delta\text{CH}_3$  = 1,27 (t, 3H) ;  $\delta\text{COCH}_3$  = 2,31 (s, 3H). IR ( $\text{CCl}_4$ )  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu\text{CN}$  = 2260 (F) ;  $\nu\text{CO}$  = 1770 (F).

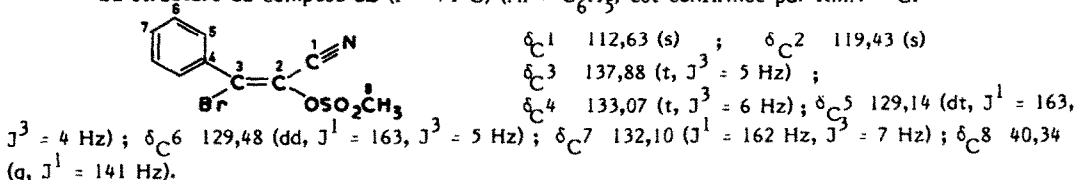
Lorsque R = alkyle, nous avons optimisé le rendement en acétates 6 en traitant le mélange 6 + 7 par de l'hydrure de sodium.

1,06 g d'hydrure de sodium à 80 % est placé dans un tricol et lavé plusieurs fois par du benzène anhydre puis par du THF sec. A une suspension de cet hydrure dans du THF (20 ml) on ajoute goutte à goutte, sous atmosphère d'azote, 4,3 g du mélange de 6 et 7 en solution dans 10 ml de THF. Après 2 à 3 heures de réaction à température ambiante, l'excès de NaH est filtré puis détruit par de l'alcool absolu. Le milieu est ensuite hydrolysé par 30 ml d'eau puis extrait par de l'éther. La phase étherée est lavée par l'eau, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée. On vérifie par RMN que l'huile brute (3 g) obtenue ne contient plus que les composés 6Z et 6E.

## Méthanes sulfonates 8

Le filtrat F est récupéré dans un ballon contenant 5 mmoles de chlorure de méthane sulfonyle en solution dans 10 ml de THF et refroidi à  $0^\circ\text{C}$  dans un bain de glace + sel. On ajoute 5 mmoles de triéthylamine goutte à goutte. Après 1 heure de réaction à température ambiante, le milieu est hydrolysé par 30 ml d'eau et extrait par l'éther. La phase étherée est lavée par la soude 0,5 N ( $2 \times 20$  ml), séchée puis évaporée. L'huile obtenue correspond à un mélange des deux isomères 8Z et 8E et d'une très faible quantité de cyanhydrine 9. En général, l'isomère prédominant 8Z précipite dans le milieu et il est purifié par recristallisation dans de l'éthanol. Les caractéristiques physiques des composés 8 sont regroupées dans le tableau V.

La structure du composé 8Z (F =  $71^\circ\text{C}$ ) (Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) est confirmée par RMN ( $^{13}\text{C}$ ).

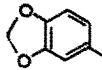


Un spectre de RMN ( $^{13}\text{C}$ ) enregistré à partir d'un mélange Z + E enrichi en isomère E permet de mesurer les  $\delta$  et J correspondant à l'isomère 8E.

$\delta_{\text{C}1}$  113,51 (s) ;  $\delta_{\text{C}2}$  119,29 (s) ;  $\delta_{\text{C}3}$  135,69 (t,  $J^3 = 5$  Hz) ;  $\delta_{\text{C}4}$  133,07 (t,  $J^3 = 6$  Hz) ;  $\delta_{\text{C}5}$  129,48 (dd,  $J^1 = 163$ ,  $J^3 = 5$  Hz) ;  $\delta_{\text{C}6}$  128,90 (dt,  $J^1 = 162$ ,  $J^3 = 4$  Hz) ;  $\delta_{\text{C}7}$  131,81 (dt,  $J^1 = 162$ ,  $J^3 = 7$  Hz) ;  $\delta_{\text{C}8}$  39,42 (q,  $J^1 = 163$  Hz).

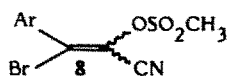
**Tableau IV**  
Caractéristiques des acétoxy-2 bromo-3 propène-2 nitriles 6

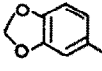


R	F°C ou Eb/mbar	Formule brute	Analyse calc./tr.			
			C	H	N	Br
pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72 b)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NBrO <sub>3</sub>	48,65	3,38	4,73	27,03
			48,44	3,45	4,71	26,95
pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	68 b)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NBrO <sub>2</sub>	51,43	3,57	5,00	28,57
			51,49	3,48	4,73	28,61
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> a)	98 b)	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> NBrO <sub>2</sub>	49,62	3,01	5,26	30,08
			49,55	2,97	5,16	29,38
pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	140/2.10 <sup>-2</sup> c)	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> NBrClO <sub>2</sub>	43,92	2,33	4,66	26,62
			44,22	2,38	4,78	26,51
pO <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69 b)	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> BrO <sub>4</sub>	42,44	2,25	9,00	-
			42,50	2,31	9,49	-
	56 b)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> NBrO <sub>4</sub>	46,45	2,58	4,52	-
			45,88	2,71	4,26	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50/4.10 <sup>-2</sup> c)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> NBrO <sub>2</sub>	38,53	3,67	6,42	-
			38,23	3,92	6,31	-

a - Le spectre de masse de ce composé a également été examiné M<sup>+</sup> calc. : 264,97383, M<sup>+</sup> tr. : 264,9734 principaux ions fragments : [M<sup>+</sup>] - (COCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> ; [M<sup>+</sup>] - COCH<sub>2</sub> ; [M<sup>+</sup>] - (HCN - COCH<sub>2</sub>). b - Point de fusion de l'isomère Z pur. c - Température de passage du mélange Z + E.

**Tableau V**  
Caractéristiques physiques des méthanes sulfonates de bromo-3 propène-2 nitriles 8



Ar	F°C. Eb/mbar	Formule brute	Masse	
			calc.	tr.
pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93-95 a)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> NSBrO <sub>4</sub>	332,94934	332,9475
pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	84 a)	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> NSBrO <sub>3</sub>	314,95646	314,9572
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71 a)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NSBrO <sub>3</sub>	300,94081	300,9408
pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	160/1.5.10 <sup>-2</sup> b)	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NSBrClO <sub>3</sub>	334,90184	334,9014
pO <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	117 a)	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> SBrO <sub>5</sub>	345,92589	345,9263
	87-90 a)	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> NSBrO <sub>5</sub>	344,93064	344,9308

a - Point de fusion du composé Z pur. b - Température de passage du mélange Z + E.

Conformément aux résultats de la littérature observés pour des composés de structure voisine, on peut noter que le carbone éthylénique  $C^2$  est toujours plus blindé que le carbone éthylénique  $C^3$  (5,6).

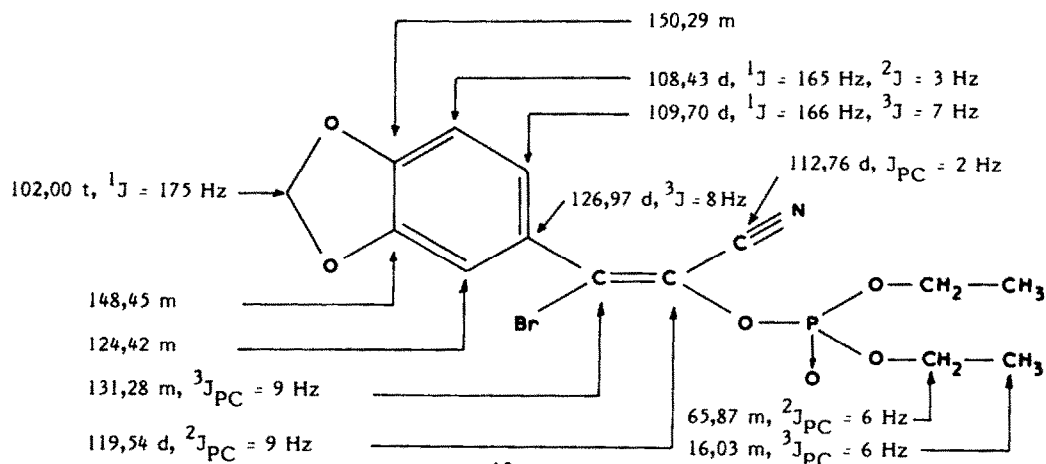
Outre les spectres de masse HR, nous avons également réalisé l'analyse élémentaire de **8Z** (Ar = pMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>NSBrO<sub>3</sub> % calc. (trouvé) C 41,77 (42,25), H 3,17 (3,17), N 4,43 (4,33), S 10,13 (10,13).

Lorsque les spectres de masse sont enregistrés sur des mélanges **8Z** + **8E** enrichis en isomère **8E**, outre le pic moléculaire attendu, on note la présence d'un second pic moléculaire peu intense. L'amas isotopique qui correspond à ce pic permet de supposer que ce mélange contient une faible quantité des isomères chlorés  $\text{Ar}-\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{OSO}_2\text{CH}_3$  dont l'origine pourrait être une substitution de l'ion bromure par un ion chlorure selon une réaction d'addition élimination.

### Diéthyl phosphates **10**

Le filtrat F est recueilli dans un ballon contenant 10 mmoles de chlorophosphate de diéthyle (le double de la stoechiométrie par rapport à l'époxyde), en solution dans du THF. On refroidit à 0°C puis on ajoute 10 mmoles de triéthyl amine, toujours à 0°C et goutte à goutte. Après 1 heure de réaction à la température ambiante, le sel de triéthyl ammonium est filtré, le mélange hydrolysé par 30 ml d'eau et extrait par l'éther. La phase étherée est lavée à la soude 0,5 N (2 x 20 ml), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporée. L'huile obtenue après distillation sous pression réduite ne présente plus en RMN <sup>1</sup>H que les signaux attribuables aux isomères **10Z** et **10E**. Cependant, l'examen des spectres de masse HR indique que ce mélange d'isomères est souillé par une impureté. La mesure de la masse exacte du pic moléculaire qui correspond à cette impureté et l'aspect de l'amas isotopique correspondant suggère la présence du dérivé α-chloré  $\text{Ar}-\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{OP}(\text{O})(\text{OEt})_2$ . Une chromatographie sur colonne de silice 60 Å nous a permis d'isoler l'isomère **10Z** (Ar = piperonyl) pur.

Les spectres de RMN <sup>13</sup>C enregistrés d'une part à partir de **10Z** (Ar = piperonyl) et d'autre part à partir du mélange des isomères **10Z** + **10E** (Ar = piperonyl) confirment la structure de ces composés.

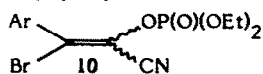


Les J<sub>PC</sub> sont mesurés à partir du spectre RMN <sup>13</sup>C après découplage total avec les protons.

Le spectre de RMN <sup>13</sup>C du mélange **10Z** + **10E** permet de préciser les déplacements chimiques du nitrile de l'isomère E (δ = 113,91 ; d <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2 Hz) ainsi que les déplacements chimiques des carbones C<sup>2</sup> (δ = 119,28 ; d <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10 Hz) et C<sup>3</sup> (δ = 129,70 ; m <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8 Hz) de cet isomère. Comme pour les autres composés (**6** et **8**) on constate que le nitrile est plus blindé dans l'isomère Z que dans l'isomère E et que le carbone C<sup>2</sup> est toujours plus blindé que le carbone C<sup>3</sup>.



**Tableau VI**  
Caractéristiques physiques des diéthyl-phosphates de bromo-3 propène-2 nitriles 10



Ar	F°C.Eb/mbar a)	Formule brute	Masse	
			M <sup>+</sup> calc.	M <sup>+</sup> tr.
pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	145/8.10 <sup>-3</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NPBrO <sub>5</sub>	389,00275	389,0024
pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	145/10 <sup>-2</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NPO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	294,08951	294,0884
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	135/10 <sup>-2</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NPO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	280,07386	280,0722
pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	140/10 <sup>-2</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> NPClO <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	314,03489	314,0340
	81 <sup>b)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NPBrO <sub>6</sub>	402,98202	402,9817

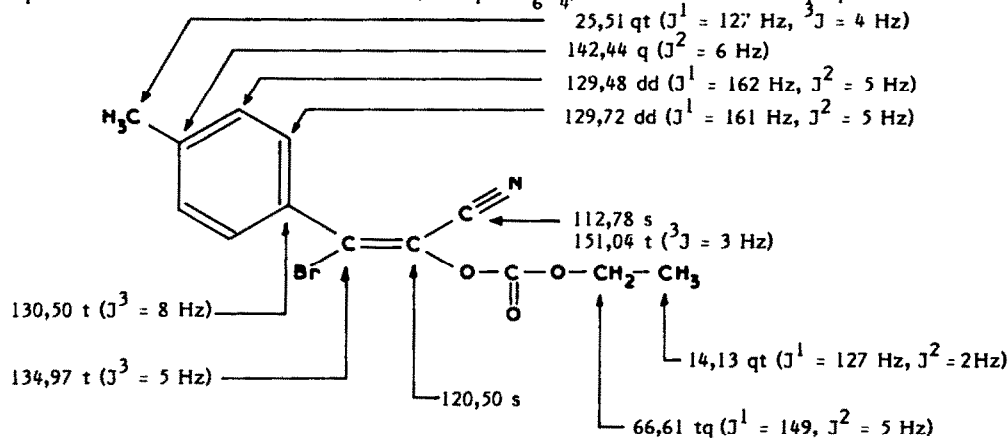
a - Température de passage du mélange Z + E. b - 10Z. c - [M-Br]<sup>+</sup>.

### Carbonates d'éthyle 12

On ajoute 7,5 mmoles de diaza 1,4 bicyclo [2,2,2] octane (DABCO) par petites fractions au filtrat F. Après 10 mn d'agitation à la température ambiante, 10 mmoles de chloroformiate d'éthyle sont ajoutées au milieu réactionnel et la solution est de nouveau laissée sous agitation à la température ambiante pendant 1 heure. Le sel d'ammonium formé est filtré puis le milieu est hydrolysé par 30 ml d'eau et extrait par l'éther. La phase étherée est lavée successivement au bicarbonate et à l'eau puis séchée et évaporée.

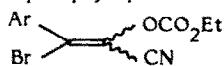
L'huile obtenue est essentiellement composée des deux isomères 12Z et 12E. Les composés 12 sont purifiés soit par recristallisations dans l'éthanol, soit par distillation sous pression réduite (tableau VII).

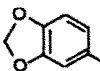
Le spectre de RMN <sup>13</sup>C du carbonate 12Z (Ar = pMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) confirme la structure proposée.



Spectre RMN <sup>13</sup>C du composé 12Z, R = pMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**Tableau VII**  
Caractéristiques physiques des carbonates 12



Ar	F°C/Eb/mbar	Formule brute	Analyse % calc./% tr.			
			C	H	N	Br
pMeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	130/10 <sup>-2</sup> c)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NBrO <sub>4</sub>	47,85	3,68	4,30	-
			48,01	3,82	4,46	-
pMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> a)	69 b)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NBrO <sub>3</sub>	50,32	3,87	4,52	25,81
			50,59	3,93	4,54	25,81
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95 b)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NBrO <sub>3</sub>	48,65	3,38	4,73	-
			48,32	3,39	5,08	-
pClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	110/10 <sup>-2</sup> c)	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NBrClO <sub>3</sub>	43,57	2,72	4,24	-
			43,38	2,68	4,50	-
pO <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93 b)	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> BrO <sub>5</sub>	42,23	2,64	8,21	23,46
			42,19	2,72	7,99	23,33
	83 b)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NBrO <sub>5</sub>	45,88	2,94	4,12	23,53
			46,06	3,04	4,05	23,19

a - Le spectre de masse de ce composé a également été enregistré : M<sup>+</sup> calc. : 309,00004, M<sup>+</sup> tr. : 309,0016. b - Point de fusion de l'isomère Z pur. c - Température de passage du mélange Z + E.

### Références

- (1) Price, C.C. ; Coyner, E.C. ; De Tar, D. J. Am. Chem. Soc. 1941, 63, 2796.
- (2) Baker, J.W. J. Chem. Soc. 1942, 520.
- (3) Dinizo, S.E. ; Freerksen, R.W., Pabst, W.E. ; Watt, S. J. Org. Chem. 1976, 41, 2846.
- (4) Hoffmann, H.M.R. ; Giesel, K. ; Lies, R. ; Ismail, Z.M. Synthesis 1986, 548.
- (5) Hertenstein, U. ; Hunig, S. ; Reichelt, H. ; Schaller, R. Chem. Ber. 1982, 115, 261.
- (6) Hertenstein, U. ; Hunig, S. ; Reichelt, H. ; Schaller, R. Chem. Ber. 1986, 119, 699.
- (7) Nowak, R.M. J. Org. Chem. 1963, 28, 1182.
- (8) Oku, A. ; Nakaoji, S. ; Kadono, T. ; Imai, H. Bull. Soc. Chim. Jpn. 1979, 52, 2966.
- (9) Oku, A. ; Arita, S. Bull. Soc. Chim. Jpn. 1979, 52, 3337.
- (10) Wharton, P.S. ; Aw, B.T. J. Org. Chem. 1966, 31, 3787.
- (11) Evans, D.A. ; Scott, W.L. ; Truesdale, L.K. Tetrahedron Lett. 1972, 2, 121.
- (12) Oku, A. ; Yokoyama, T.A. ; Harada, T. J. Org. Chem. 1983, 48, 5333.
- (13) Viehe, H.G. ; Merenyi, R. ; Stella, L. ; Janousek, Z. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979, 18, 917.
- (14) Pochat, F. Tetrahedron Lett. 1979, 2991.
- (15) Pochat, F. Synthesis 1980, 379.
- (16) Pochat, F. Tetrahedron Lett. 1980, 21, 3755.
- (17) Khamliche, L. ; Robert, A. Tetrahedron Lett. 1986, 27, 5491.
- (18) Pochat, F. Tetrahedron Lett. 1979, 19.
- (19) Dawe, R.D. ; Molinski, T.F. ; Turner, J.V. Tetrahedron Lett. 1984, 25, 2061.
- (20) Robert, A. ; Jaguelin, S. ; Guinamant, J.L. Tetrahedron 1986, 42, 2275.
- (21) Baudy, M. ; Robert, A. ; Foucaud, A. J. Org. Chem. 1978, 43, 3732.