

Synthèse de Naphthols à partir d'Equivalents Synthétiques de Nitriles α - acétyléniques.

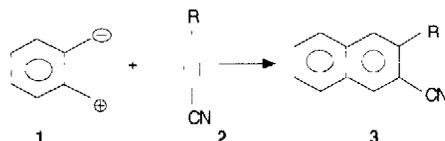
Daniel Reux et Francis Pochat *

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

Key-words 2-Alkylthio-3-bromoacrylonitriles, synthetic equivalents, alkynenitriles; 3-substituted-2,4-dicyanonaphthols

Abstract Les nitriles thioéthers $R - CBr = C(SEt)CN$ **4** se comportent vis à vis des composés amphiphiles comme des nitriles α -acétyléniques **2**. Cette propriété est illustrée par une nouvelle synthèse des naphthols

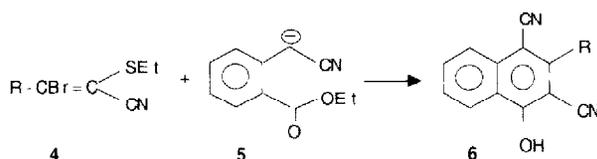
La condensation des nitriles α -acétyléniques sur les dipôles-1,4 de type **1** représente, *a priori*, une bonne voie d'accès aux dérivés bicycliques **3**.



A notre connaissance cette réaction n'a jamais été reportée. Dans cette lettre nous reportons la première réaction de carbocyclisation réalisée selon ce principe, à partir de nitriles acryliques de structure **4**¹. Ces dérivés sont en effet des équivalents synthétiques de nitriles α -acétyléniques $R - CBr = C(SEt)CN = R - C \equiv C - CN$.

A titre d'illustration, nous avons condensé les dérivés **4** avec le dipôle **5**. On obtient ainsi les dicyano-2,4 naphthols **6**².

SCHEMA I



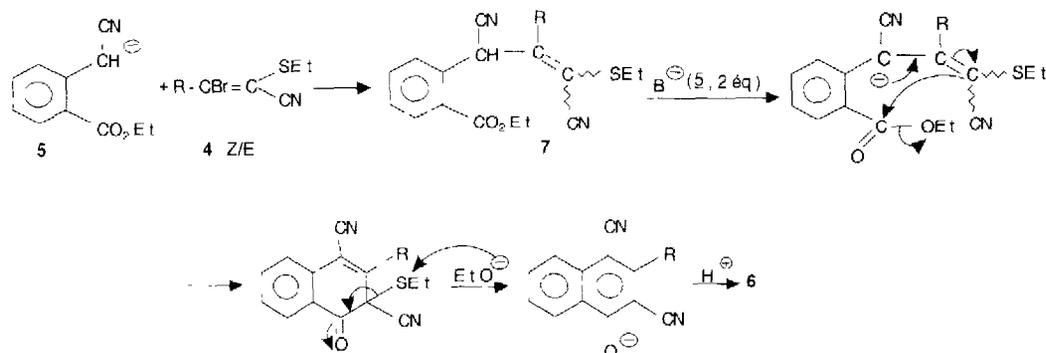
Discussion : Cette réaction de carbocyclisation, *a priori* surprenante, met en jeu probablement les étapes suivantes (schéma II).

1°) attaque au niveau du carbone halogéné (structure vinylogue du bromure de cyanogène).

2°) déprotonation du dérivé **7** suivie d'une attaque du carbonyle de la fonction ester.

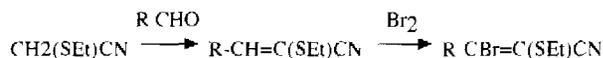
3°) départ électrofuge du groupement thioéther facilitée par la forte stabilisation du carbanion.

SCHEMA II



REFERENCES ET NOTES

- 1 Obtenus très aisément à partir des aldéhydes



F Pochat, *Tetrahedron Lett* 1979, 1, 19

L'éthylthioacétonitrile est préparé à partir de $\text{Cl-CH}_2\text{CN}$ selon R DIJKSTRA et H J. BACKER, *Rec. Trav. Chim.*, 1954, 73, 569 L'utilisation de $\text{CH}_2(\text{SMe})\text{CN}$ "Aldrich" donne les mêmes rendements.

- 2 Mode opératoire général A 40 mM de cyanométhyl-2 benzoate d'éthyle en solution dans 70 ml de THF sec, on ajoute à -110° en 10 mn, 38 mM de n-BuLi, 1.6 M dans l'hexane. Après 15 mn on ajoute en 1mn, 19 mM du dérivé bromé 4 en solution dans le THF. Après retour à la température ambiante, on évapore le solvant et traite par une solution d'acide chlorhydrique 12N. Le naphthol 6 est isolé par filtration puis recristallisé

Caractéristiques : composé, R, Rdt, $^\circ\text{C}$, Solvant de recristallisation.

6a : Me, 80%, 280-282° (EtOH) ; 6b : Et, 84%, 234-235° (EtOH) ; 6c : n-Bu, 68%, 150-154° déc (F inst = 154°). (CCl₄) ; 6d : Ph, 74%, 288-290° (EtOH) ; 6e : p-MeO-Ph, 75%, 249-251° (MeOH) ; 6f : p-Cl-Ph, 65%, 286-287° (EtOH). Les éthers méthylés 7, de 6a et 6b, ont été obtenus par action sur 6 de Me_2SO_4 dans l'acétone en présence de K_2CO_3 , Rfx 3h ; 7a : 80%, 169-170° (EtOH) ; 7b : 91%, 108-109° (EtOH)

- 3 Le cyanométhyl-2 benzoate d'éthyle 8 a été préparé de façon classique à partir du méthyl-2 benzoate 9 par halogénéation (NBS 1,15 mole/mole 9, CCl₄ 800 ml/mole 9, Rfx 6h) ; le bromométhyl benzoate d'éthyle brut obtenu est utilisé pour la cyanation (NaCN , $\text{H}_2\text{O-EtOH}$, Rfx 5h) selon le mode opératoire de C. C PRICE, F M LEWIS et M MEISTER. *J Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2760, 8. Rdt 76%, Eb1g = 179-180°

(Received in France 19 April 1991)