

EPOXYNITRILES (X) : DIVERSITE ET SELECTIVITE
DES REACTIONS AVEC LES ORGANO METALLIQUES.

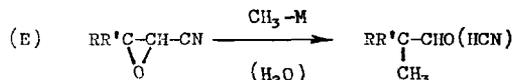
Jean Cantacuzène et Jean-Michel Normant

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure,
associé au CNRS, 24 rue Lhomond, Paris 5e

(Received in France 16 June 1970; received in UK for publication 18 June 1970)

On a déjà souligné (1) (2) (3) la façon très nette dont l'époxy-nitrile 1 distingue un organomagnésien symétrique R-Mg-R d'un organomagnésien mixte R-MgBr (R = CH₃ ou Ph) : le premier donne par une réaction de Blaise, a, une époxycétone de synthèse, tandis que le second donne par un clivage de Darzens, b, l'aldéhyde de départ et un nitrile de synthèse.

- La réaction a de (CH₃)₂Mg réagissant sur 1 au niveau du nitrile est bien différente de la réaction de MgBr₂ qui agit au niveau de l'époxyde pour donner une bromocyanhydrine (réaction e). Pourtant ce dernier type de réaction, s'il était observé avec un organo métallique CH₃-M, serait intéressant : il permettrait de passer d'un aldéhyde ^(†) à un méthyl-2 aldéhyde :



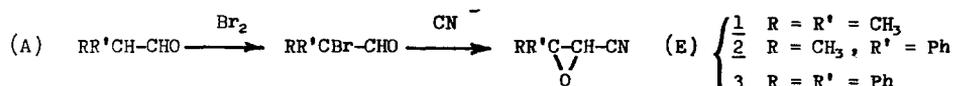
Nous montrons maintenant que l'action du triméthylaluminium permet de réaliser cette synthèse (réaction d).

- La réaction b ne correspond pas au type bien connu pour les époxydes simples (6) : transposition en carbonyle suivie d'une réaction organomagnésienne sur le carbonyle formé in situ. Un tel type de réaction serait intéressant dans le cas des époxynitriles (E) puisque cela permettrait de passer d'un aldéhyde ^(†) à la méthyl-cétone correspondante :

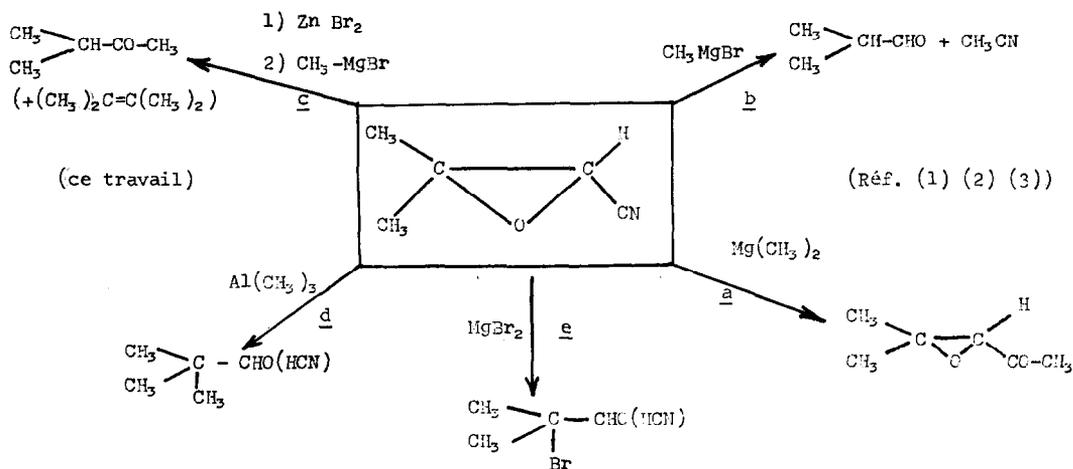


Nous montrons que l'action consécutive de ZnBr₂ puis de CH₃MgBr permet de résoudre la question.

(†) Les époxynitriles (E) peuvent être obtenus à partir des aldéhydes (A) par deux réactions simples et à bon rendement (4) (5)

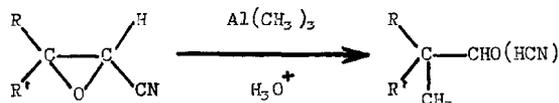


L'aldéhyde initial peut être régénéré en une étape, par la réaction b.



Transformation des époxynitriles (E) en méthyl-aldéhydes.

Sachant que les réactifs de type acide (MgBr_2 aussi bien que BrH) agissent par ouverture de l'époxyde en conduisant à une cyanhydrine α substituée (7), il fallait par rapport à $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ (insuffisamment acide d'une part, et réagissant sur la fonction nitrile d'autre part) trouver un réactif $\text{CH}_3\text{--M}$ dont le métal soit plus électrophile que le magnésium et réputé non réactif sur la fonction nitrile : le triméthylaluminium devait, à priori, posséder ces propriétés et permettre donc, l'ouverture de l'époxynitrile en méthyl cyanhydrine. Tel est effectivement le cas et sur les trois exemples étudiés la méthylation a été obtenue avec un bon rendement (on opère en 2 h. sur 0,1 mole d'époxyde (E) dans 150 cm^3 de solvant)

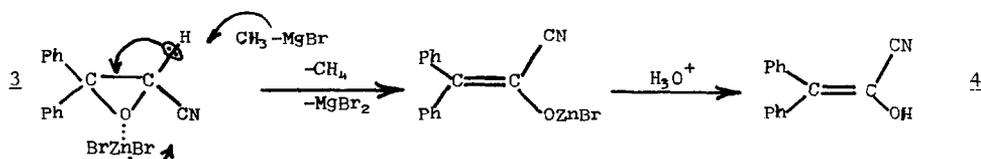


<u>1</u>	R = R' = CH_3	solvant : pentane,	$\theta = 20^\circ\text{C}$	Aluminique/époxyde=2	Rdt: $\left\{ \begin{array}{l} 90\% \\ 70\% \\ 90\% \end{array} \right.$
<u>2</u>	R = CH_3 ; R' = Ph (cis ou trans)	solvant : benzène,	$\theta = 40^\circ\text{C}$	Al/(E) = 1	
<u>3</u>	R = R' = Ph	solvant : benzène,	$\theta = 25^\circ\text{C}$	Al/(E) = 1	

Les cyanhydrines obtenues se décomposent en aldéhyde à la distillation dans les exemples 2 et 3. La cyanhydrine pivalique, plus stable, est décomposée en aldéhyde par distillation sur le sel de Mohr (4).

Transformation des époxynitriles (E) en méthyl-cétones.

Le bromure de zinc cristallisé ne se dissout pas dans l'éther ; mais si, à une suspension étherée de ZnBr_2 , on ajoute un équivalent d'époxyde (E), il y a dissolution du sel ; si l'on hydrolyse aussitôt ce "complexe", on récupère la structure (E) intacte : ZnBr_2 est, contrairement à MgBr_2 , insuffisamment réactif pour ouvrir rapidement l'époxyde, mais suffisamment acide pour se coordonner à l'oxygène époxydique. Si à ce complexe, on ajoute un équivalent de solution de Grignard $\text{CH}_3\text{--MgBr}$, on isole après hydrolyse, à partir de 1 ou 2, la méthylcétone cor-



Outre l'intérêt synthétique des réactions du type a, c et d, nous insisterons en conclusion sur l'extrême sensibilité spécifique du substrat époxynitrile à la nature de l'antagoniste organométallique. La nature du métal de l'agent organométallique utilisé, la présence d'un acide de Lewis dans le milieu, sont autant de facteurs qui permettent d'orienter la réaction dans des directions totalement différentes. L'ordre d'introduction des réactifs peut même être essentiel dans cette orientation (cas c)

REFERENCES

- (1) J.Cantacuzène, D.Ricard, M.Thézé, Tetrahedron Letters, 1365, (1967).
- (2) J.Cantacuzène et A.Keramat, C.R.Acad.Sci., 264C, 618, (1967).
- (3) J.Cantacuzène et A.Keramat, Bull.Soc.Chim.France, 4540, (1968).
- (4) J.Cantacuzène et D.Ricard, Tetrahedron Letters, 2237, (1966).
- (5) J.Cantacuzène et D.Ricard, Bull.Soc.Chim.France, 1587, (1967).
- (6) a) M.Godchot et G.Cauquil, C.R.Acad.Sci., 186, 375 et 955, (1928).
 b) G.Vavon et V.M.Mitchovich, C.R.Acad.Sci., 186, 702, (1928).
 c) P.D.Bartlett et C.M.Berry, J.Amer.Chem.Soc., 56, 2683, (1939).
- (7) J.Cantacuzène et D.Ricard, Bull.Soc.Chim.France, 3632, (1969).
- (8) W.Tschelinzeff et W.Schmidt, Ber., 62, 2210, (1929).