

Preliminary communication

Addition des zinciques issus d' α -bromonitriles sur les cétones et aldéhydes α -éthyléniques et sur les alcoylidènes malonates

NICOLE GOASDOUE et MARCEL GAUDEMAR

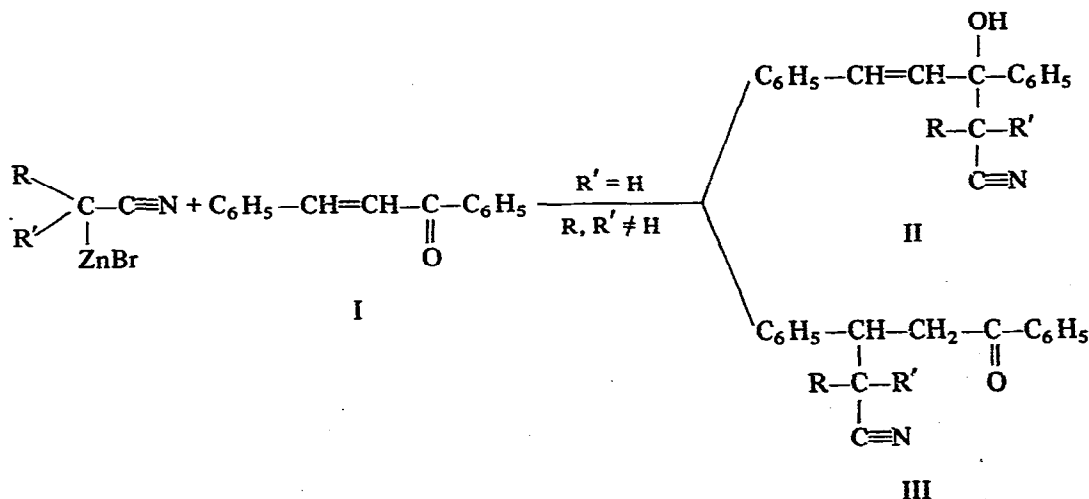
Université de Paris VI, Laboratoire de Synthèse Organométallique, 9, Quai Saint-Bernard, Paris 5ème (France)

(Reçu le 10 février 1971)

La condensation des zinciques issus d' α -bromonitriles avec les cétones ou les aldéhydes saturés conduit aux β -hydroxynitriles correspondants¹.

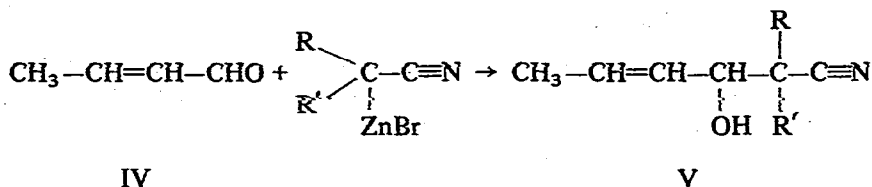
Par ailleurs, les zinciques de Reformatsky opposés aux cétones α -éthyléniques conduisent aux produits d'addition 1,4 dans le cas de l' α -bromoisobutyrate d'éthyle², alors qu'avec les bromoesters mono ou non substitués en α , c'est le produit d'addition 1,2 qui est observé³. Nous retrouvons avec les α -bromonitriles la même dualité de réaction qu'avec les α -bromoesters.

En effet, l'addition de la benzalacétophénone I sur les zinciques d' α -bromonitriles conduit, soit au β -hydroxynitrile γ -éthylénique II, soit au δ -cétonitrile III, suivant la nature du bromonitrile de départ.



(R = R' = CH₃, rdt. 66%, p.f. 104°;
 R = CH₃, R' = H, rdt. 50%, p.f. 121°)

Signalons que le crotonaldéhyde IV opposé à ces organozinciques conduit exclusivement au produit V (addition 1,2 même avec l' α -bromoisobutyronitrile).



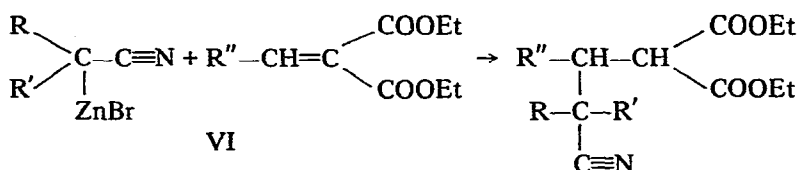
(R = R' = CH₃, rdt. 83%, éb. 116°/12mm;

R = C₂H₅, R' = H, rdt. 67%, éb. 127°/12 mm;

R = (CH₃)₂CH, R' = H, rdt. 83%, éb. 132°/10 mm)

Les alcoylidènes malonates VI opposés aux réactifs de Reformatsky donnent régulièrement le produit d'addition conjuguée^{4,5}.

Les zinciques issus d' α -bromonitriles se comportent de même manière et nous avons obtenu avec de bons rendements le produit d'addition 1,4.



R	R'	R''	Rdt. (%)	Eb. (°C/mm)
H	CH ₃	CH ₃	70	92/0.02
H	C ₂ H ₅	CH ₃	67	115/0.10
H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	55	110/0.05
CH ₃	CH ₃	CH ₃	77	103/0.03
H	CH ₃	C ₂ H ₅	58	110/0.07
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	67	113/0.04

Nous étendons actuellement ces résultats à divers composés α -insaturés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. Goasdoue et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 269 (1969) 861.
- 2 J.C. Dubois, J.P. Guette et H.B. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3008.
- 3 J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2471.
- 4 J.L. Moreau, Y. Frangin et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4511.
- 5 G. Daviaud, M. Massy et Ph. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 5169.