

45. Action du monoxyde d'azote sur le phényléthylène et sur quelques arylalcènes¹⁾

par Jacques Tuillon et Roger Perrot

Laboratoire de Chimie Générale,
Faculté des Sciences, rue Mégevand 32, F-25000 Besançon

(31.XII.75)

The action of nitrogen monoxide on phenylethylene and some arylalkenes

Summary

Nitric oxide reacts with phenylethylene and arylalkenes under the action of sunlight and at room temperature giving dimeric nitronitroso compounds proved by IR. spectroscopy (see *Table 2*) and the corresponding nitroolefins. The main gaseous product is nitrogen as proved by gaz liquid chromatography (see *Table 1*). The dimeric nitronitroso compounds can also be obtained by the reaction of dinitrogen trioxide with olefins. The structure of the nitronitroso compounds was further discussed. They may be reduced to give monoamines corresponding to the nitrogroup and may be also converted into nitroolefins.

Introduction. - Nous avons déjà montré [1] [2] que le monoxyde d'azote a des propriétés nitrosantes, nitrantes et oxydantes lorsqu'il réagit sur le trichloréthylène et sur le tétrachloréthylène à la lumière solaire et à la température ordinaire. Pour étendre cette réaction à d'autres composés de l'éthylène et pouvant donner lieu à des résultats relativement simples nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le styrène et sur quelques arylalcènes.

L'action du monoxyde d'azote sur le styrène a déjà été abordée d'une part par *Benson* [3] qui a fait réagir le monoxyde d'azote sous pression sur une solution de styrène dans l'acide acétique et a obtenu du nitro- ω -styrène sans s'occuper des produits gazeux, et par *Devins & Winkler* [4] d'autre part, qui, en voulant déterminer la solubilité du monoxyde d'azote dans le styrène ont obtenu une substance cristalline blanche et un gaz inerte supposé être de l'azote. Plus récemment *Minisci & Galli* [5] ont fait réagir le monoxyde d'azote sur un mélange de styrène et de *N*-chloropipéridine contenant du sulfate de fer (II) et ont obtenu une nitrosoamine.

Résultats. - Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le styrène et sur quelques arylalcènes [6] dans le tétrachlorure de carbone à la lumière solaire et à température ordinaire. Au début des expériences la solution verdit puis jaunit tandis que dans la majeure partie des cas un solide blanc apparaît. La durée de

¹⁾ Extrait de la thèse de doctorat d'Etat de *J. Tuillon*.

la réaction varie de 2 à 20 jours. Nous avons analysé les gaz de la réaction par chromatographie en phase gazeuse (CG.) (voir *Tableau 1*). Nous avons remarqué que les quantités de CO₂ et N₂O formées sont faibles et que 15 à 30% de l'azote et 50 à 90% de l'oxygène introduits sous la forme de NO, sont fixés sur la matière organique.

Tableau 1. *Produits de la réaction entre NO et des oléfines*

Oléfine	Masse (g)	NO (ml)	Composition des gaz				Pourcentage de l'azote et de l'oxygène du NO mis en œuvre se retrouvant dans les produits finaux NO, N ₂ O, N ₂ , N organique et O organique					Durée de l'essai (jours)	
							Dans NO		Dans N ₂ O		Dans N organ.		Dans O organ.
			% CO ₂	% NO	% N ₂ O	% N ₂	Dans NO	Dans N ₂ O	Dans N ₂ O	Dans N organ.	Dans O organ.		
Styrène	9,8	3220	2,5	53	3,1	41,4	26,6	3,15	41,5	28,8	71,8	9	
	10,3	3516	4,6	20,2	1,8	68,4	8,2	1,4	55,5	34,9	87,4	3	
<i>o</i> -Chlorostyrène	8	2370	0	54,5	0	40,5	32,9	0	48,9	18,2	67,1	4	
<i>m</i> -Chlorostyrène	6	2230	0,9	55,2	0,9	37,9	32,9	1,1	49,3	16,6	65,4	16	
<i>p</i> -Chlorostyrène	16,4	3016	6,8	43,5	5	44,7	20,4	4,7	42,0	32,9	70,9	12	
	10,2	3100	5,4	37,1	traces	57,5	18,3	0	56,8	24,9	76,4	4	
	2,3	316	0	37,5	0,5	56,9	19,8	0,5	60,1	19,6	79,9	6	
<i>p</i> -Méthylstyrène	8,0	3011	4,8	37,8	0	57,4	19,6		60,0	20,8		2	
	2,1	305	1,2	22,5	1,2	70,6	11,0	1,2	69,5	18,3	87,2	4	
Phényl-1-propène	8,4	3066	3,4	31,7	11,8	53,1	14,6	10,9	49,0	25,5	76,8	4	
	11,1	3345	9,1	17,3	2,1	71,5	6,9	1,6	55,4	36,3	85,5	7	
	2,5	250	1,1	4,3	0	90,0	1,7	0	71,5	26,8	97,5	5	
Diméthyl- β,β -styrène	9	3160	2,9	64,2	11,5	21,4	40	14,3	26,6	19,1	49,2	2	
Diphényl-1,1-éthylène	14	3283	5,3	33,3	14,2	45,2	18,1	15,5	49,3	17,1	67,2	14	
Méthyl- α -styrène	8,7	3025	5	6,2	2,1	86,6	2,9	2	80,5	14,6	91,5	6	
Diméthyl- α,β -styrène	7,9	3124	4	9	1,7	85,3	3,7	1,4	70,2	24,7	92,3	3	
Triméthyl- α,β,β -styrène	8,4	3102	3,5	16,5	15,3	64,7	7,2	13,3	56,5	23	83,1	5	

Le produit brut de la réaction est constitué d'une part d'un solide blanc qui est un pseudonitrosite (voir *Tableau 2*), composé nitrosinitré bimoléculaire de l'oléfine correspondante, et d'autre part d'un liquide orangé qui, distillé, subit une décomposition pour donner essentiellement une oléfine nitrée. Les rendements en pseudonitrosites sont assez faibles (au maximum 10%). Cette réaction ne peut donc pas être considérée comme une méthode de synthèse utile.

Wieland [8] - à qui l'on doit le terme de pseudonitrosite - a proposé que les édifices bimoléculaires incolores se forment par l'intermédiaire des groupements nitroso. Cette constitution bimoléculaire a été confirmée notamment par la spectrophotométrie IR. La vibration d'élongation $\bar{\nu}(\text{NO})$ dans les composés nitrosés se situe aux environs de 1600 cm⁻¹. De nombreux auteurs, en particulier *Lüttke & Gowenlock* [14] ont observé que les composés nitrosés dimères présentent une

Tableau 2. Spectres IR. des pseudonitrosites dimères

Pseudonitrosite (dimère)	$\tilde{\nu}(\text{NO})$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_s(\text{NO}_2)$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ (cm^{-1})	F.	Litt.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{NO})\text{-CH}_2\text{NO}_2$	1200	1368	1555	114° 112° 129°	[7] [8]
<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ -CH(NO)-CH ₂ NO ₂	1210	1375	1565	108°	
<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄ -CH(NO)-CH ₂ NO ₂	1208	1372	1560	115°	
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -CH(NO)-CH ₂ NO ₂	1205	1380	1565	104°	
<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -CH(NO)-CH ₂ (NO ₂)	1210	1380	1565	108°	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{NO})\text{-CH}(\text{NO}_2)\text{-CH}_3$	1202	1362	1562	122° 129° 116°	[9] [10] [11]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{NO}_2)\text{-C}(\text{NO})(\text{CH}_3)_2$	1233	1370	1548	117° 112°	[12]
$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NO}_2)\text{-C}(\text{NO})(\text{CH}_3)_2$	1279	1360	1553		[13]

baisse anormale de la vibration d'élongation $\tilde{\nu}(\text{NO})$ montrant que les liaisons N-N et N-O sont intermédiaires entre de simples et de doubles liaisons. Ces auteurs ont observé une seule bande intense entre 1170 et 1290 cm^{-1} dans le cas de dimère *trans*, ou bien deux bandes aussi intenses entre 1323 et 1344 cm^{-1} d'une part, et entre 1330 et 1420 cm^{-1} d'autre part, dans le cas des dimères *cis*.

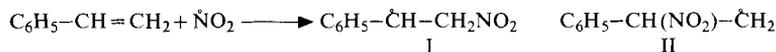
Nous avons enregistré les spectres IR. de nos composés (voir *Tableau 2*). Tous nos pseudonitrosites possédant une bande d'absorption très intense entre 1200 et 1233 cm^{-1} sont des dimères *trans* dioxodiazéniques appelés autrefois bisnitroso ou azodioxy $\text{O} \leftarrow (\text{R})\text{N}=\text{N}(\text{R}) \rightarrow \text{O}$.

Les valeurs des fréquences observées entre 1200 et 1210 cm^{-1} correspondent à un groupement dioxodiazénique porté par des atomes de carbone secondaire [14]. Pour le pseudonitrosite du diméthyl- β , β -styrène l'absorption à 1233 cm^{-1} correspond à un groupement dioxodiazénique porté par un atome de carbone tertiaire. L'étude IR. des pseudonitrosites montre donc que le groupement nitro est fixé sur l'atome de carbone le plus hydrogéné.

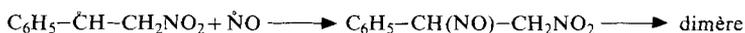
A partir du produit liquide de la réaction nous avons généralement isolé essentiellement une oléfine nitrée et dans certains cas des produits de scission (nitrométhane, benzaldéhyde, acétophénone) toujours obtenus en faible quantité et identifiés par CG.

Ces résultats, obtention d'un pseudonitrosite et d'une oléfine nitrée, sont en accord avec ceux obtenus par *Brown* par action du monoxyde d'azote sur le tri- ou le tétraméthyléthylène [13] ou sur le méthyl-2-propène [15].

Essai d'interprétation des résultats. - Le dioxyde d'azote toujours présent à l'état de traces dans nos tubes et ballons de réaction attaque l'atome de carbone enrichi en électrons



avec formation du radical I plus stable que le radical II. NO réagit ensuite sur I pour donner le composé nitrositré monomère qui se dimérise ensuite:



Le monoxyde d'azote réagit sur les composés nitrosés suivant un mécanisme similaire à celui que nous avons proposé lors de l'action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène et le tétrachloréthylène [2] et analogue à celui précisé par *Brown* [16]

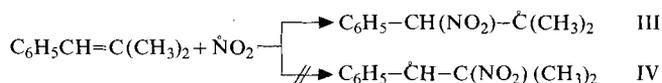


Le bilan de ce mécanisme fait ressortir globalement que



schéma indiqué par *Brown* [15] lors de l'action du monoxyde d'azote sur l'isobutène non exposé à la lumière solaire.

Par action du monoxyde d'azote sur le diméthyl- β,β -styrène on obtient le dimère du méthyl-2-nitro-1-nitroso-2-phényl-1-propane. L'attaque du dioxyde d'azote se fait également sur l'atome de carbone enrichi en électron car il doit se former le radical III et non le radical IV.



En réduisant les pseudonitrosites par l'alanate de lithium en amines (*vide infra*) nous montrerons que le groupement nitro se trouve toujours sur l'atome de carbone le plus hydrogéné; l'attaque par le dioxyde d'azote se fait donc toujours sur ce même atome de carbone.

Ayant montré que l'action du monoxyde sur les arylalcènes conduit à des pseudonitrosites difficiles à obtenir il nous a paru plus aisé, pour étudier leurs propriétés, de les préparer par action de l'oxyde d'azote(III) en appliquant à nos oléfines la méthode de *Klamann* [7]. Nous avons obtenu des pseudonitrosites identiques à ceux obtenus par action du monoxyde d'azote (voir *Tableau 2*).

Dans les deux méthodes de synthèse un pseudonitrosite est formé lorsque l'oléfine ne possède pas de substituant en α par rapport au noyau aromatique. Lorsque l'oléfine porte un substituant en α il ne se forme pas de pseudonitrosite. Citons le cas du diphenyl-1,1-éthylène où nous avons obtenu l'hydroxy-1-nitro-2-diphényl-1,1-éthane et le nitro-2-diphényl-1,1-éthylène.

Govindachari [17] ainsi que *Lipp* [18] ont déjà fait réagir N_2O_3 sur le diphenyl-1,1-éthylène et ont obtenu l'un un nitrosite [17], l'autre l'hydroxy-1-nitro-2-diphényl-1,1-éthane [18].

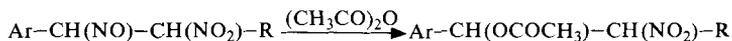
Etudes de quelques propriétés des pseudonitrosites. - 1. *Réaction sans élimination du groupement nitroso.* La plus importante transformation de ce genre est celle du dimère en monomère puis en oxime, ceci dans le cas où le monoxyde d'azote s'est fixé sur un atome de carbone portant un atome d'hydrogène. Les essais de

transformations des pseudonitrosites en nitroximes par chauffage dans divers solvants (CCl₄, DMF, DMSO) se sont soldés par des échecs.

2. Réactions avec élimination du groupement NO. Nous avons retenu la transformation en oléfines nitrées et la réduction en amine, ceci dans le but de déterminer la position de l'atome d'azote du groupement nitro.

2.1. Transformation en oléfine nitrée. L'action d'une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium sur les pseudonitrosites conduit généralement à une nitrooléfine avec formation de monoxyde de diazote [19-21]. En effet, l'hydroxyde de potassium alcoolique réagit sur les pseudonitrosites en donnant un mélange de gaz constitué essentiellement par du monoxyde de diazote (de 88 à 91%), à l'exception du pseudonitrosite du diméthyl- β , β -styrène où il n'y a aucune réaction. Par contre, des essais d'entraînement à la vapeur des produits liquides de la réaction ne nous ont jamais permis d'isoler les oléfines nitrées correspondantes.

La transformation directe des pseudonitrosites en oléfines nitrées ayant échoué, nous avons essayé une voie indirecte. Les pseudonitrosites ont été soumis à l'action de l'anhydride acétique en milieu sulfurique [22] ce qui a fourni les dérivés acétylés des nitroalcools correspondant:



Ar: C₆H₅, *o*-Cl-C₆H₄, *m*-Cl-C₆H₄, *p*-Cl-C₆H₄, *p*-Me-C₆H₄; R: H

Ar: C₆H₅; R: CH₃.

A partir du pseudonitrosite du diméthyl- β , β -styrène on a obtenu l'acétoxy-2-méthyl-2-nitro-1-phényl-1-propane car le groupement nitro est porté par l'atome de carbone le plus hydrogéné (spectre IR.).

Par action d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2% [22] nous avons transformé les dérivés nitroacétoylés en nitrooléfines sauf en ce qui concerne l'acétoxy-2-méthyl-2-nitro-1-phényl-1-propane qui reste inchangé même si on augmente la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à 20%.

2.2. Réduction en amines. Nous avons réduit les pseudonitrosites par l'alanate de lithium en opérant dans le tétrahydrofurane en utilisant d'une part la méthode de *Nystrom* [23], d'autre part celle d'*Erne & Ramirez* [24], de *Merchant & Mountwala* [25]. Nous avons obtenu des monoamines qui sont identiques à celles obtenues par réduction des oléfines nitrées correspondantes, ce qui montre que le groupement amino correspond au groupement nitro des pseudonitrosites.

La réduction du pseudonitrosite du diméthyl- β , β -styrène donne l'isopropyl- α -benzylamine également obtenue par réduction du nitrosochlorure du diméthyl- β , β -styrène [26] ou de la phénylisopropylcétoxime.

Conclusions. - L'étude des propriétés des pseudonitrosites obtenus soit par action du monoxyde d'azote, soit par action de l'oxyde d'azote (III) sur les oléfines, nous montre que le groupement nitro est fixé sur l'atome de carbone de la double liaison initiale portant le plus grand nombre d'atomes d'hydrogène. Cet atome de carbone est également celui qui est enrichi en électrons. Nous en déduisons l'orientation de l'addition de l'oxyde d'azote (III).

La littérature propose plusieurs mécanismes ioniques et un mécanisme radicalaire pour expliquer l'addition de l'oxyde d'azote (III) sur les oléfines. Nos résultats expérimentaux s'expliquent aussi bien par le mécanisme radicalaire de *Shechter* [27] que par le mécanisme ionique de *Levy & Scaife* [20] suggérant l'addition du cation nitronium et de l'anion hyponitrite monomère. Par contre, le mécanisme de *Park & Williams* [28] préconisant l'addition du cation nitrosonium et de l'anion nitrite est à rejeter.

Partie expérimentale

Généralités. - Voir [2] [29]. Nous indiquerons d'abord le mode opératoire des réactions étudiées ensuite les résultats expérimentaux de celles-ci.

Action du monoxyde d'azote sur les arylalcènes. - *Procédé général.* L'oléfine ainsi que le tétrachlorure de carbone sont introduits en ampoules scellées dans un tube ou un ballon en verre pyrex. On fait le vide dans le récipient puis on introduit le monoxyde d'azote. Le ballon est ensuite scellé, puis exposé à la lumière solaire. Au bout de quelques jours les gaz de la réaction sont analysés par chromatographie [30]. On essore le précipité de pseudonitrosite. La distillation sous pression réduite du filtrat nous donne essentiellement une oléfine nitrée.

Réaction du NO sur le styrène. 10,3 g d'oléfine dans 17,7 g de CCl_4 donnent avec 3516 ml ($0^\circ/760$ Torr) de NO après 3 jours: a) 1,2 g de pseudonitrosite et b) 1,8 g de nitro- ω -styrène: F. 57° (Litt. [31]: 57°).

$(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3)_2$	Calc.	C 53,33	H 4,44	O 26,66	N 15,55%
(360)	Tr.	„ 53,48	„ 4,61	„ 26,67	„ 15,71%

IR.: 1630 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$), 1340 ($\bar{\nu}_s(\text{NO}_2)$), 1514 ($\bar{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$) (Litt. [32]: 1636, 1340, 1517).

Réaction du NO sur l'o-chlorostyrène: 8 g d'oléfine dans 20 g de CCl_4 donnent avec 2370 ml de NO après 4 jours: a) 0,6 g de pseudonitrosite et b) 0,4 g de nitro- ω -o-chlorostyrène, F. 47° (Litt. [33]: 48°).

$(\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3)_2$	Calc.	C 44,75	H 3,26	O 22,37	N 13,05	Cl 16,53%
(429)	Tr.	„ 45,33	„ 3,34	„ 21,09	„ 12,99	„ 17,17%

Réaction du NO sur le m-chlorostyrène. 6 g d'oléfine dans 11 g de CCl_4 donnent avec 2230 ml de NO après 8 jours: a) 0,4 g de pseudonitrosite et b) 1,6 g de nitro- ω -m-chlorostyrène, F. 48° (Litt. [34]: 48°). - IR.: 1640 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$), 1348 ($\bar{\nu}_s(\text{NO}_2)$), 1521 ($\bar{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$).

$(\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3)_2$	Calc.	C 44,75	H 3,26	O 22,37	N 13,05	Cl 16,53%
(429)	Tr.	„ 44,31	„ 3,02	„ 21,68	„ 12,81	„ 17,22%

Réaction du NO sur p-chlorostyrène. 10 g d'oléfine dans 20,3 g de CCl_4 donnent avec 3100 ml de NO après 4 jours: a) 1 g de pseudonitrosite et b) 1 g de nitro- ω -p-chlorostyrène, F. 112° (Litt. [33]: 113°). - IR.: 1635 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$), 1340 ($\bar{\nu}_s(\text{NO}_2)$), 1520 ($\bar{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$).

$(\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3)_2$	Calc.	C 44,75	H 3,26	O 22,37	N 13,05	Cl 16,53%
(429)	Tr.	„ 45,02	„ 3,28	„ 22,56	„ 13,10	„ 16,40%

Réaction du NO sur le p-méthylstyrène. 8,06 g d'oléfine dans 17,5 g de CCl_4 donnent avec 3011 ml de NO après 2 jours: a) 1 g de pseudonitrosite et b) 2,5 g de nitro- ω -p-méthylstyrène, F. 102° (Litt. [35]: 102°). - IR.: 1620 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$), 1342 ($\bar{\nu}_s(\text{NO}_2)$), 1520 ($\bar{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$).

$(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3)_2$	Calc.	C 55,67	H 5,15	O 24,74	N 14,93%
(388)	Tr.	„ 55,54	„ 5,42	„ 24,47	„ 14,73%

Réaction du NO sur le phényl-1-propène. 8,4 g d'oléfine dans 19,5 g de CCl_4 donnent avec 3066 ml de NO après 4 jours: a) 0,2 g de pseudonitrosite, b) 2,7 g de phényl-1-nitro-2-propène, F. 66° (Litt. [36]: 66°). - IR.: 1655 ($\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$), 1325 ($\bar{\nu}_s(\text{NO}_2)$), 1521 ($\bar{\nu}_{as}(\text{NO}_2)$); et c) des traces de benzaldéhyde et de nitroéthane identifiées par GC.

Réaction du NO sur le diméthyl- β , β -styrène. 9 g de diméthyl- β , β -styrène dans 14,1 g de CCl_4 donnent avec 3160 ml de NO après 2 jours 0,3 g de pseudonitrosite.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)_2$	Calc.	C 57,69	H 5,77	O 23,07	N 13,46%
(416)	Tr.	„ 57,77	„ 5,87	„ 22,82	„ 13,68%

Réaction du NO sur le diphenyl-1,1-éthylène. 14 g d'oléfine dans 19 g de CCl₄ sont exposés à 3283 ml de NO pendant 14 jours. On n'isole pas de pseudonitrosite, mais 5,5 g de nitro-2-diphényl-1,1-éthylène, F. 88 (Litt. [37]: 88°). - IR.: 1620 ($\bar{\nu}$ (C=C)), 1337 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1512 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)).

Réaction du NO sur le méthyl- α -styrène. 8,7 g de méthyl- α -styrène dans 15 g de CCl₄ sont exposés à 3025 ml de NO pendant 6 jours. On n'isole pas de pseudonitrosite, mais 3,6 g de méthyl- α -nitro- β -styrène: Eb. 125°/5 Torr. - IR.: 1637 ($\bar{\nu}$ (C=C)), 1340 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1518 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)) (Litt. [32]: 1631 ($\bar{\nu}$ (C=C)), 1340 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1513 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂))). Du nitrométhane et de l'acétophénone ont également été identifiés. (CG.).

Réaction du NO sur le diméthyl- α , β -styrène. 7,9 g d'oléfine dans 14 g de CCl₄ donnent avec 3124 ml de NO après 3 jours 2,4 g de diméthyl- α , β -nitro- β -styrène, Eb. 103-106°/4 Torr. - IR.: 1637 ($\bar{\nu}$ (C=C)), 1348 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1521 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)). On identifie encore par GC. du nitroéthane et de l'acétophénone.

Réaction du NO sur le triméthyl- α , β -styrène. 8,4 g d'oléfine dans 13 g de CCl₄ sont exposés à 3100 ml de NO pendant 5 jours. On n'obtient ni pseudonitrosite ni nitrooléfine. On a identifié de l'acétophénone.

Action de l'oxyde d'azote(III) selon Klamann et al. [7]. Obtention d'un pseudonitrosite. L'oléfine, dissoute dans un mélange d'éther anhydre (30 ml) et d'éther de pétrole (40 ml), est placée dans un tube refroidi à -30°. L'oxyde d'azote(III) est préparé en mélangeant des volumes égaux de monoxyde d'azote et d'air enrichi à 25% en oxygène. Les gaz sont séchés par barbotage dans de l'acide sulfurique conc. puis envoyés dans le milieu réactionnel refroidi à -30°. La solution devient bleu foncé. Dans la majorité des cas un solide blanc apparaît peu à peu. Nous envoyons un léger excès de N₂O₃, puis nous laissons la température remonter jusqu'à -15°. Le solide blanc, composé nitroso-nitré dimère de l'oléfine étudiée, est essoré puis lavé par un mélange d'éther anhydre et d'éther de pétrole refroidi à -20°.

Résultats. 20 g de styrène dans 110 ml de benzène à 60° donnent 15,5 g de pseudonitrosite. 9,5 g d'*o*-chlorostyrène dans 40 ml d'éther de pétrole et 30 ml d'éther anhydre à -30° donnent 9,7 g de pseudonitrosite. 13 g de *m*-chlorostyrène donnent 16 g de pseudonitrosite. 10,5 g de *p*-chlorostyrène donnent 10,7 g de pseudonitrosite. A partir de 11,4 g de *p*-méthylstyrène on obtient 13,4 g de pseudonitrosite. A partir de 10 g de phényl-1-propène on obtient 10 g de pseudonitrosite.

(C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₃) ₂ (388)	Calc. C 55,67	H 5,15	O 24,74	N 14,43%
	Tr. ,, 55,41	,, 5,05	,, 25,03	,, 14,54%

A partir de 10 g de diméthyl- β , β -styrène on obtient 6 g de pseudonitrosite.

Pour le diphenyl-1,1-éthylène, on utilise un mode opératoire en peu différent. Les vapeurs nitreuses sont condensées dans un mélange de 30 ml d'éther anhydre et 40 ml de ligroïne, refroidi à -40°. Celui-ci devient bleu. L'oléfine (9 g) dissoute dans 40 ml du même mélange de solvants est ajoutée peu à peu. On laisse la température remonter lentement jusqu'à -15°. Par évaporation du solvant un solide jaune est isolé qui, par cristallisation, donne 4,4 g d'hydroxy-1-nitro-2-diphényl-1,1-éthane: F. 105-106° (Litt. [18]: 106°). - IR.: 3540 ($\bar{\nu}$ (OH)), 1356 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1559 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)). On obtient également 1 g de nitro-2-diphényl-1,1-éthylène.

Préparation d'acétates de nitroalcools d'après Kametani & Sugahara [22]. Le pseudonitrosite (5 g) est placé dans 30 ml d'anhydride acétique refroidi à -15°. 10 ml d'anhydride acétique contenant quelques gouttes d'acide sulfurique et refroidis également à -15° sont ajoutés. On laisse la température remonter lentement jusqu'à 10°. Le mélange est versé sur de la glace, la phase organique lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium, puis distillée.

Résultats. *Acétoxy-1-nitro-2-phényl-1-éthane.* A partir de 5 g du pseudonitrosite dérivé du styrène on obtient 1,9 g d'un liquide jaune clair, Eb. 118-120°/2 Torr, n_D^{25} = 1,5356. - IR.: 1760 ($\bar{\nu}$ (C=O)), 1382 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1568 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)).

*Acétoxy-1-(*o*-chlorophényl)-1-nitro-2-éthane.* A partir de 5 g du pseudonitrosite dérivé de l'*o*-chlorostyrène on obtient 3 g d'une huile jaune, Eb. 147-148°/4 Torr n_D^{21} = 1,5381. - IR.: 1760 ($\bar{\nu}$ (C=O)), 1378 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1552 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)).

*Acétoxy-1-(*m*-chlorophényl)-1-nitro-2-éthane.* A partir de 5 g du pseudonitrosite dérivé du *m*-chlorostyrène on obtient 2,8 g de liquide jaune, Eb. 143-145°/2 Torr, $n_D^{22,6}$ = 1,5340. - IR.: 1760 ($\bar{\nu}$ (C=O)), 1375 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1560 à 1580 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)).

Acétoxy-1-(p-chlorophényl)-1-nitro-2-éthane. A partir de 5 g du pseudonitrosite dérivé du *p*-chlorostyrène on obtient 2,1 g de solide blanc, F. 60-61°. - IR.: 1762 ($\bar{\nu}$ (C=O)), 1379 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1553 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)).

C ₁₀ H ₁₀ ClNO ₄	Calc.	C 49,28	H 4,10	O 26,28	N 5,75	Cl 14,57%
(243,5)	Tr.	„ 49,36	„ 4,39	„ 25,32	„ 6,41	„ 14,50%

Acétoxy-1-nitro-2-(p-tolyl)-1-éthane. A partir de 3,6 g du pseudonitrosite dérivé du *p*-méthylstyrène on obtient 1,75 g de dérivé nitroacétoxylé, F. 53-54°. - IR.: 1760 ($\bar{\nu}$ (C=O)), 1380 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1585 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)).

C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	Calc.	C 59,19	H 5,82	O 28,69	N 6,27%
(223)	Tr.	„ 59,36	„ 5,82	„ 28,33	„ 6,28%

Acétoxy-1-nitro-1-phényl-1-propane. A partir de 5 g du pseudonitrosite dérivé du phényl-1-propène on obtient 2,6 g de liquide jaune clair, Eb. 146°/5 Torr, n_D^{20} = 1,5221 (Litt. [10]: Eb. 112-117°/0,1 Torr, n_D^{20} = 1,541). Le dérivé nitroacétoxylé est souillé par de l'oléfine nitrée.

Acétoxy-2-méthyl-2-nitro-1-phényl-1-propane. A partir de 3,3 g du pseudonitrosite dérivé du diméthyl- β , β -styrène on obtient 1,9 g de dérivé nitroacétoxylé, F. 66-67°. - IR.: 1760 ($\bar{\nu}$ (C=O)), 1380 ($\bar{\nu}_s$ (NO₂)), 1565 ($\bar{\nu}_{as}$ (NO₂)).

C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	Calc.	C 60,75	H 6,32	O 27,00	N 5,90%
(237)	Tr.	„ 60,67	„ 6,45	„ 27,08	„ 5,87%

Préparation de l'oléfine nitrée à partir de l'acétate du nitroalcool d'après Kametani & Sugahara [22]. L'acétate du nitroalcool (5 à 10 mmol) est dissous dans 30 ml d'éther. 30 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1% sont ajoutés. On agite pendant 1 h. à la température ordinaire. La solution étherée est séparée et séchée sur du chlorure de calcium. Par évaporation de l'éther on obtient l'oléfine nitrée déjà obtenue par action du monoxyde d'azote.

Réduction des pseudonitrosites d'après Nystrom [23]. Une suspension de 10 g de pseudonitrosite dans 100 ml de THF. est ajoutée lentement à 10 g de LiAlH₄ et 150 ml de THF. sec. On chauffe 6 h. à reflux, hydrolyse par 20 ml d'eau et élimine l'alumine formée par filtration. La solution aqueuse est acidifiée par de l'acide chlorhydrique et séparée. On distille le THF. dissous dans l'eau, et rend la solution alcaline. L'amine est extraite à l'éther, séchée sur Na₂SO₄, puis distillée. L'amine est ensuite transformée en chlorhydrate et en dérivé benzoylé.

Réduction des pseudonitrosites d'après Merchant & Mountwala [5]. Le pseudonitrosite (10 g) en suspension dans 100 ml de THF. est ajouté lentement à 10 g de LiAlH₄ et 200 ml de THF. anhydre. On chauffe 40 h. à 50°. On ajoute 900 ml d'acide sulfurique à 7,5% puis extrait à l'éther. A la solution aqueuse on ajoute du carbonate de lithium jusqu'à pH 6. On porte à ébullition et essore l'abondant précipité d'alumine. On ajoute à la solution chaude 15 g d'acide picrique dissous dans 50 ml d'alcool. On laisse reposer 24 h. Le picrate de l'amine précipite. L'addition d'acide chlorhydrique concentré au picrate conduit au chlorhydrate qui est ensuite transformé en dérivé benzoylé. Toutes les amines obtenues sont connues.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Perrot, J. Tuillon & Y. Calvez, 18^e Congrès International de chimie pure et appliquée, Montréal août 1961, Résumé des communications p. 67; J. Tuillon & R. Perrot, *Helv.* 59, 171 (1976).
- [2] J. Tuillon, Thèse Sciences, Besançon 1973, p. 75.
- [3] Richard E. Benson, Brevet U.S. n° 2.656.395 du 20 octobre 1953; *Chem. Abstr.* 49, 10355 c, (1955).
- [4] J. C. Devins & C. A. Winkler, *Canad. J. Res.* 26B, 367 (1948).
- [5] F. Minisci & R. Galli, *Chim. & Ind.* 48 [3], 268 (1966).
- [6] R. Perrot & J. Tuillon, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 2708.
- [7] D. Klamann, W. Koser, P. Weyerstahl & M. Fligge, *Chem. Ber.* 98, 1831 (1965).
- [8] H. Wieland, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 2558 (1903); idem. *Liebigs Ann. Chem.* 329, 228 (1903).
- [9] G. Fodor, V. Brückner, J. Kiss & Gesa Ohegyi, *J. org. Chemistry* 14, 337 (1949).
- [10] C. Belzecki, *Bulletin de l'Académie polonaise des Sciences, Série Sciences chimiques*, vol. XI n°3, 129 (1963).

- [11] *R. Tachikawa*, *Tetrahedron* 7, 118 (1959).
[12] *A. Angeli*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 1962 (1892).
[13] *C. A. Burkhard & J. F. Brown*, *J. org. Chemistry* 29, 2235 (1964).
[14] *B. G. Gowenlock & W. Lütke*, *Quart. Rev.* 12, 321 (1958); *B. G. Gowenlock, H. Spedding, J. Trotman & D. H. Whiffen*, *J. chem. Soc.* 1957, 3927.
[15] *J. F. Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2480 (1957).
[16] *J. F. Brown*, *Abstracts of Papers of the 126th Meeting of the American Chemical Society*, 12-17 sept. 1954, p. 43-O.
[17] *T. R. Govindachari, B. A. So, B. R. Pai & U. R. Rao*, *Proc. Indian Acad. Sci.* 48A, 111 (1958).
[18] *P. Lipp*, *Liebigs Ann. Chem.* 449, 21 (1926).
[19] *O. Wallach*, *Liebigs Ann. Chem.* 336, 1 (1904).
[20] *N. Levy & C. W. Scaife*, *J. chem. Soc.* 1946, 1093; *N. Levy, C. W. Scaife & A. E. Wilder-Smith*, *ibid.* 1948, 52; *N. Levy, H. Baldock & C. W. Scaife*, *ibid.* 1949, 2627.
[21] *M. Colette*, *C. r. hebd. séances. Acad. Sci.* 273, 411 (1971).
[22] *T. Kametani & H. Sugahara*, *Yakugaku Zasshi* 84, 399 (1964).
[23] *R. F. Nystrom & W. G. Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 3738 (1948).
[24] *M. Erne & F. Ramirez*, *Helv.* 33, 912 (1950); *F. Ramirez & A. Burger*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 2782 (1950).
[25] *J. R. Merchant & A. J. Mounwala*, *J. org. Chemistry* 23, 1774 (1958).
[26] *G. Belot*, *Communication privée*.
[27] *H. Shechter*, 'Record of Chemical Progress', vol. 25 n° 1, 55-76 (1964).
[28] *J. R. Park & D. L. H. Williams*, *J. chem. Soc.* 1969, 332.
[29] *J. Tuailon*, Thèse Sciences (Docteur Ingénieur), Besançon 1963, p. 45.
[30] *M. P. Petitjean & R. Perrot*, *C. r. hebd. séances. Acad. Sci.* 270, 37 (1970).
[31] *J. Thiele & S. Haeckel*, *Liebigs Ann. Chem.* 325, 7 (1902).
[32] *J. F. Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 6341 (1955).
[33] *N. Campbell, W. Anderson & J. Gilmore*, *J. chem. Soc.* 1940, 446.
[34] *F. C. Brown, C. K. Bradsher, E. C. Morgan, M. Tetenbaum & P. Wilder*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 384 (1956).
[35] *D. E. Worrall*, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 2841 (1938).
[36] *A. Alles Gordon*, *J. Amer. chem. Soc.* 54, 273 (1932).
[37] *G. Wittig & W. Gauss*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 80, 363 (1947).

46. Synthèse partielle de la (20*S*)- ψ -vincamine et de la (20*S*)-épi-16 ψ -vincamine

par Jean Le Men, Catherine Caron-Sigaut, Georgette Hugel, Louise Le Men-Olivier et Jean Lévy

Equipe de recherche associée au C.N.R.S. 319,
Faculté de Pharmacie 51, rue Cognacq-Jay, F-51096 Reims Cedex

(28.IV.77)

Partial Synthesis of (20*S*)- ψ -Vincamine and (20*S*)-epi-16 ψ -Vincamine

Summary

An attempt of classification of the indole alkaloids is presented; (20*S*)- ψ -vincamine, (20*S*)-16-épi- ψ -vincamine and (20*S*)- ψ -apo-vincamine have been prepared from catharanthine by partial synthesis.
