

Preliminary communication

Substitution aromatique par action d'organocadmiens sur les dérivés nitrés aromatiques

LIONEL LE GUILLY, RALPH SETTON et FRANK TATIBOUËT
Laboratoire de Chimie IV, Université d'Orléans, (45) Orléans 02 (France)
(Reçu le 2 mai 1972)

SUMMARY

The action of aromatic nitro compounds on dialkylcadmium derivatives leads, in the first stage of the reaction, to substituted amines; this reaction is often followed by substitution on the aromatic nucleus, this mode of reaction being apparently different from that of organomagnesium compounds.

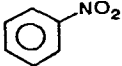

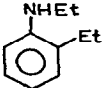


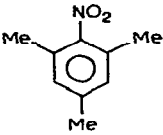
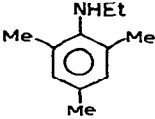
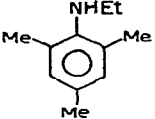
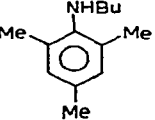
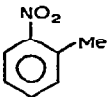
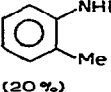
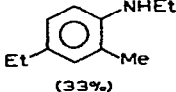
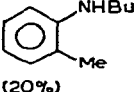
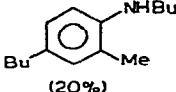
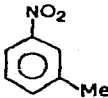
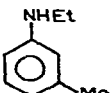
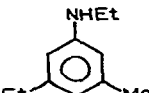
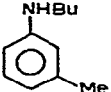
L'étude de l'action des organocadmiens sur les dérivés nitrés s'est limitée, à notre connaissance, jusqu'à présent à leur action sur les éthyléniques α -nitrés² et sur les anhydrides nitro-phthaliques¹. Dans les deux cas, le groupement nitro reste inattaqué; ceci n'est pas le cas avec les organomagnésiens, tout particulièrement dans le cas des anhydrides nitro-phthaliques.

Nous avons porté notre étude sur l'action des organocadmiens sur les dérivés nitrés aromatiques substitués en particulier par des groupements alkyles.

Nous avons constaté: (1) que le groupement nitro est toujours réduit avec formation d'une amine secondaire ou tertiaire; (2) que, de plus, il y a souvent fixation sur le noyau aromatique d'un groupement organique provenant de l'organocadmien.

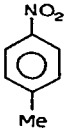
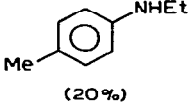
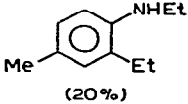
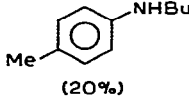
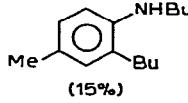
Les études ont toujours été conduites en faisant réagir progressivement une mole de dérivé nitré sur trois moles de dialkylcadmium en solution dans l'oxyde de butyle, sans chauffage et avec une agitation durant environ 12 h. Ces conditions sont les meilleures pour réaliser la réaction. D'autres conditions expérimentales, en particulier avec moins de trois moles de dialkylcadmium, conduisent à des résultats beaucoup plus complexes. Le Tableau 1 résume les résultats obtenus.

TABLEAU I
RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES

Dérivés nitrés	R_2Cd	Principaux produits obtenus		
	R=Éthyle	 (10%)	 (5%)	 (20%)
	Butyle	 (30%)		
	Éthyle	 (50%)		
	Butyle	 (40%)		
	Éthyle	 (20%)	 (33%)	
	Butyle	 (20%)	 (20%)	
	Éthyle	 (20%)	 (30%)	
	Butyle	 (25%)		

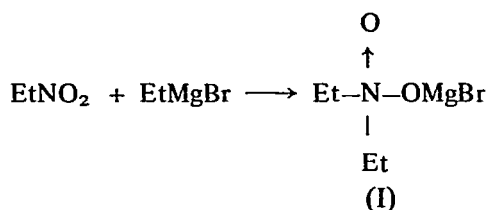
(Table continued)

Table 1 (continued)

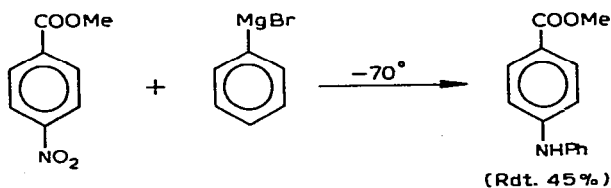
Dérivés nitrés	R ₂ CD	Principaux produits obtenus	
	Éthyle	 (20%)	 (20%)
	Butyle	 (20%)	 (15%)

DISCUSSION DES RESULTATS

Dans une étude sur les réactions des nitroparaffines sur le bromure d'éthylmagnésium, Buckley³ a mis en évidence la formation d'un composé intermédiaire (I):

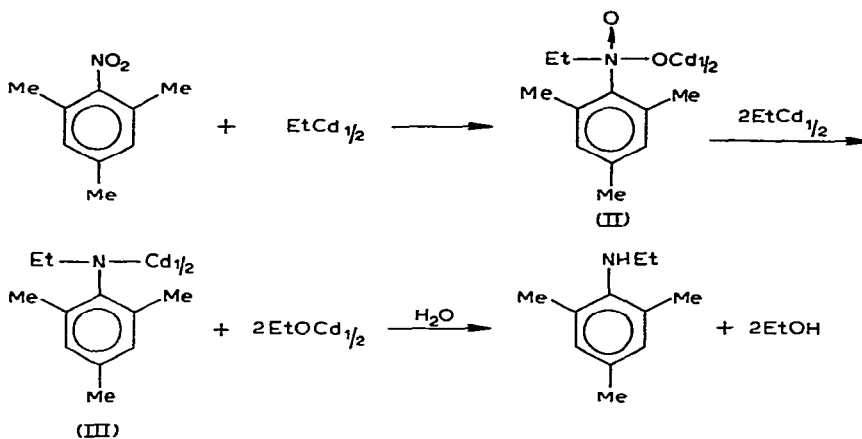


La réaction se ferait par addition sur N=O suivie d'une réduction par une seconde molécule de magnésien pour donner l'amine secondaire (C₂H₅)₂NH. Plus récemment, Curtin et Kauer⁴ ont étudié l'action du *para*-nitrobenzoate de méthyle sur le bromure de phénylmagnésium. Ces auteurs donnent une réaction globale:



sans d'ailleurs insister sur le mécanisme des étapes intermédiaires.

Il est pratiquement impossible d'isoler le composé intermédiaire correspondant à l'addition sur N=O car la réaction conduisant à l'amine se fait aussitôt après l'addition. Pour le cas le plus simple, c'est-à-dire avec le nitromésitylène, nous pouvons écrire les réactions suivantes:



Le composé II correspondrait au composé I isolé par Buckley.

Nous n'avons pas réussi à isoler le composé III ou à mettre en évidence par spectroscopie la liaison N–Cd. Cependant, on peut signaler que l'action de la *N*-éthylaniline sur le diméthyl- ou diéthylcadmium dissous dans l'éther éthylique ou l'hexaméthylphosphotriamide donne un dégagement de l'hydrocarbure correspondant au groupe alkyle de l'organocadmien, ce qui pourrait être une preuve de la possibilité d'existence de la liaison N–Cd. De plus, nous avons réussi à isoler et identifier l'alcool formé dans la réaction ci-dessus. En ce qui concerne la substitution sur le noyau aromatique il est certain qu'elle intervient après l'addition sur le groupement –NO₂ car nous n'avons jamais isolé de dérivés nitrés autres que ceux mis en réaction au départ. Il serait néanmoins prématuré de vouloir donner un mécanisme définitif de cet aspect de la réaction.

Les études sont poursuivies sur des noyaux aromatiques substitués par d'autres groupements que ceux étudiés jusqu'à présent.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Tirouflet et J. Vene, *Bull. Soc. Chim. France*, (1949) 780.
- 2 J. Michel et E. Henry-Basch, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 262 (1966) 1274.
- 3 G. Buckley, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1492.
- 4 J. Curtin et J.C. Kauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6041.