

REACTION DES COMPOSES A HALOGENE POSITIF
 AVEC LES COMPLEXES 1:1 NITRATE D'ARGENT-TRIPHENYLPHOSPHINE OU PHOSPHITE DE TRIMETHYLE.

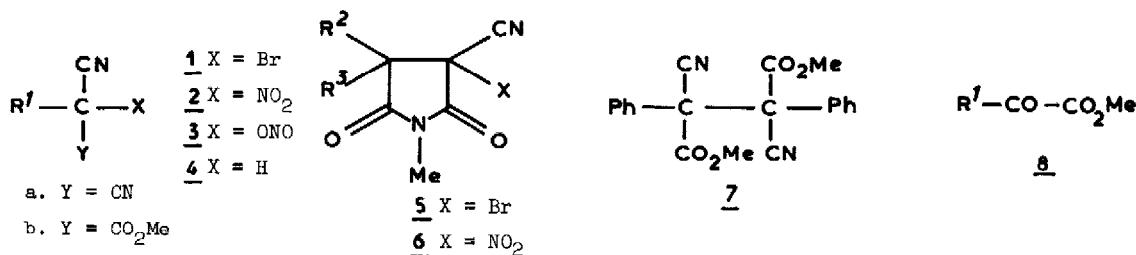
Rachid KETARI et André FOUCAUD*

Groupe de Physicochimie Structurale, associé au C.N.R.S.,
 Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France.

Summary The reaction of α -bromo α -cyanoesters, α -bromo α -cyanonitriles and α -bromo α -cyanomides with silver nitrate-triphenylphosphine or trimethylphosphite complexes brings about replacement of positive halogen by a nitro group in mild conditions.

Les sels de N-nitropyridinium, réactifs de transfert du groupe NO_2 , réalisent la nitration, en milieu neutre, des composés aromatiques (1,2) et des alcools (3). Les sels de nitrosulfonium ou de nitrophosphonium sont à la fois des agents de nitration et de nitrosation. Il a, en effet, été montré que le cation nitrophosphonium ($\text{Ph}_3\text{P}-\text{NO}_2$)⁺ se transforme irréversiblement en sel de nitrito phosphonium ($\text{Ph}_3\text{P}-\text{ONO}$)⁺, ce qui est une conséquence du caractère ambivalent de l'ion nitronium (4).

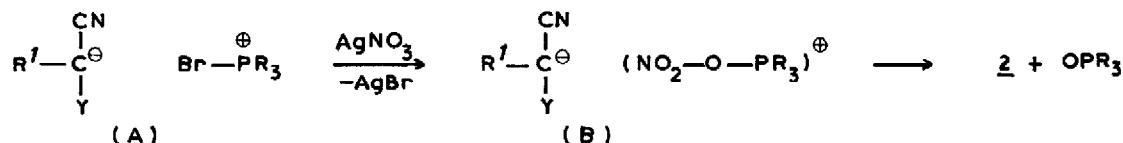
Les phosphines et les phosphites PR_3 réagissent avec les composés à halogènes positifs, en conduisant à une paire d'ions comprenant un cation halophosphonium ($\text{X}-\text{PR}_3$)⁺. Si la réaction est conduite en présence de AgNO_3 , on peut éventuellement prévoir la formation du cation (NO_2-OPR_3)⁺. Ce cation pourrait être un agent de transfert de l'ion nitronium. Pour démontrer ce comportement, nous avons opposé les nitriles α -halogénés 1 et 2 stables et aisément accessibles aux complexes $\text{NO}_3\text{Ag}, \text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{Ph}$ ou OMe) en solution dans l'acétonitrile sec, à 0°-10°C.



Dans ces conditions, AgBr précipite immédiatement, R_3PO et les composés nitrés 2 et 6 sont obtenus après évaporation du solvant. Les structures 2 et 6 sont en accord avec les analyses centésimales, les spectres infrarouge, les spectres de masse et le spectre de RMN ^{15}N . La structure d'un nitrite 3 isomère de 2 est exclue. En effet, le spectre de RMN ^{15}N de 2b, $\text{R}^1 = \text{C}(\text{CN})\text{Ph}_2$ montre des signaux à $\delta^{15}\text{N} = -109,2$ et $-115,7$ ppm (par rapport à CH_3NO_2) (azote des groupes nitriles) et un signal à $\delta^{15}\text{N} = -21,4$ ppm caractéristique de l'azote de NO_2 (4,8).

Les composés 2 et 6 sont stables à la température ambiante. Seul, 2b, $R^1 = Ph$ perd NO_2 et le radical résultant ⁽⁹⁾ conduit, par couplage, aux esters diastéréoisomères 7 ⁽¹⁰⁾. La formation des esters 2b, $R^1 = C(CN)Ph_2$ et $R^1 = C(CN)(CH_2Ph)_2$ est accompagnée d'une quantité notable des esters 8 (20 %), mais ceux-ci ne se forment pas à partir des nitroesters 2b dans les conditions où ces derniers sont formés. Les céto esters 8 sont cristallisés, leur structure est en accord avec les spectres de masse, IR et RMN. Bien que les rendements soient identiques, il est préférable d'utiliser NO_3Ag , $P(OMe)_3$ plutôt que NO_3Ag , PPh_3 comme réactif, parce que le phosphate de méthyle formé, soluble dans l'eau, est plus aisément séparé de 2 ou 6 que $OPPh_3$.

Les sels d'argent sont sans action sur 1 ou 5. On peut donc admettre que la première phase de la réaction décrite ici est la formation de la paire d'ions (A), qui ne se réarrange pas en iminophosphorane ou en céténimine N-phosphorylé, comme cela est observé en l'absence de $AgNO_3$ ⁽⁵⁻⁷⁾, mais évolue vers une nouvelle paire d'ions (B).

Tableau α -nitro nitriles 2 et 6

Composés	F(°C)	Rdt (%)	ν_{NO_2} (cm ⁻¹)	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)
<u>2a</u> , $R^1 = C(CN)(CH_2Ph)_2$	130	78	1598	-
<u>2a</u> , $R^1 = C(CN)(Ph)(Me)$	104	80	1597	-
<u>2b</u> , $R^1 = C(CN)(Ph)_2$	134	67	1587	1764
<u>2b</u> , $R^1 = C(CN)(CH_2Ph)_2$	125	75	1580	1763
<u>6</u> , $R^2 = R^3 = Ph$	128	90	1580	1730, 1795
<u>2b</u> , $R^1 = Ph$	huile	90	1584	1763

Si cette réaction est faite en présence d'une petite quantité d'eau, la paire d'ions (A) est totalement hydrolysée en nitrile 4 et OPR_3 . En milieu anhydre, (B) se réarrange en 2. Cependant, lorsque $Y = CO_2Me$, peut être pour des raisons stériques, un autre mode de réarrangement de (B) peut conduire au nitrite 3b, instable. Celui-ci se décompose immédiatement en ester 8. La perte d'oxyde azotique est effectivement observée dans les cas où les esters 8 sont obtenus.

Bibliographie

- G.A. OLAH, J.A. OLAH et N.A. OVERCHUK, J. Org. Chem., **30**, 3373 (1965).
- C.A. CUPAS et R.L. PEARSON, J. Amer. Chem. Soc., **90**, 4742 (1968).
- G.A. OLAH, S.C. NARANG, R.L. PEARSON et C.A. CUPAS, Synthesis, 452 (1978).
- G.A. OLAH, B.G.B. GUPTA et S.C. NARANG, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 5317 (1979).
- M.F. POMMERET-CHASLE, F. TONNARD, M. HASSAIRI et A. FOUCAUD, Tetrahedron, **29**, 4219 (1973).
- E. CORRE, M.F. CHASLE et A. FOUCAUD - Tetrahedron, **28**, 5055 (1972).
- R. LEBLANC, E. CORRE et A. FOUCAUD - Tetrahedron, **28**, 4039 (1972).
- G.C. LEVY et R.L. LICHTER, Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy, Wiley Interscience, New York (1979).
- W. HOCHSTEIN et U. SCHÖLLKOPF, Ann. Chem., 1823 (1978).
- H.J.P. de JONGH, C.R.H. I de JONGE et W.J. MIJIS, J. Org. Chem., **36**, 3160 (1971).

(Received in France 3 March 1980)