

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

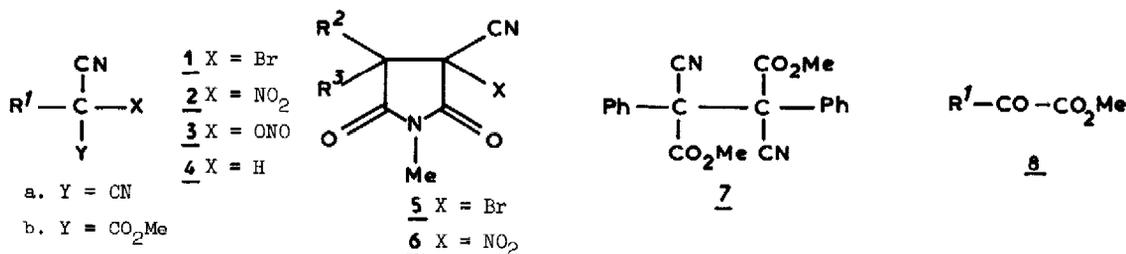
Rachid KETARI et André FOUCAUD\*

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

**Summary** The reaction of  $\alpha$ -bromo  $\alpha$ -cyanoesters,  $\alpha$ -bromo  $\alpha$ -cyanonitriles and  $\alpha$ -bromo  $\alpha$ -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<sub>2</sub>, 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 (Ph<sub>3</sub>P-NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> se transforme irréversiblement en sel de nitrito phosphonium (Ph<sub>3</sub>P-ONO)<sup>+</sup>, ce qui est une conséquence du caractère ambivalent de l'ion nitronium (4).

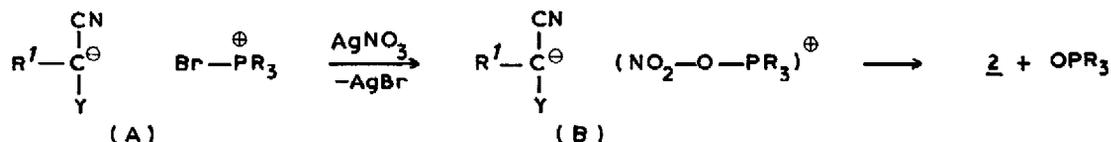
Les phosphines et les phosphites PR<sub>3</sub> réagissent avec les composés à halogènes positifs, en conduisant à une paire d'ions comprenant un cation halophosphonium (X-PR<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Si la réaction est conduite en présence de AgNO<sub>3</sub>, on peut éventuellement prévoir la formation du cation (NO<sub>2</sub>-OPR<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. Ce cation pourrait être un agent de transfert de l'ion nitronium. Pour démontrer ce comportement, nous avons opposé les nitriles  $\alpha$ -halogénés 1 et 2 stables et aisément accessibles aux complexes NO<sub>3</sub>Ag, PR<sub>3</sub> (R = Ph ou OMe) en solution dans l'acétonitrile sec, à 0°-10°C.



Dans ces conditions, AgBr précipite immédiatement, R<sub>3</sub>PO 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 <sup>15</sup>N. La structure d'un nitrite 3 isomère de 2 est exclue. En effet, le spectre de RMN <sup>15</sup>N de 2b, R<sup>1</sup> = C(CN)Ph<sub>2</sub> montre des signaux à  $\delta^{15}\text{N} = -109,2$  et  $-115,7$  ppm (par rapport à CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) (azote des groupes nitriles) et un signal à  $\delta^{15}\text{N} = -21,4$  ppm caractéristique de l'azote de NO<sub>2</sub> (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 <sup>(9)</sup> conduit, par couplage, aux esters diastéréoisomères 7 <sup>(10)</sup>. 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  $AgNO_3$  <sup>(5-7)</sup>, mais évolue vers une nouvelle paire d'ions (B).

Tableau  $\alpha$ -nitro nitriles 2 et 6

Composés	F(°C)	Rdt (%)	$\nu_{NO_2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )
<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)