

ADDITION DIPOLAIRE-1,3 AUX OLEFINES PORTANT UNE SUBSTITUTION CAPTODATIVE:
 REACTIVITE COMPAREE DES α ET DES β AMINO ACRYLONITRILES
 VIS A VIS DES ARYLAZIDES.

F. TEXTIER*, A. DERDOUR, H. BENHAOUA, T. BENABDELLAH et O. YEBDRI.

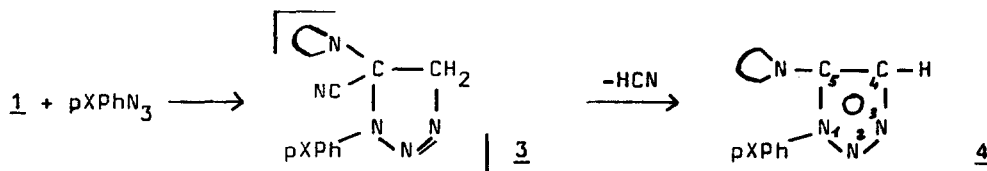
Laboratoire de Synthèse organique, Projet ONRS 75B/033.
 Institut des Sciences Exactes, Université d'Oran, ALGERIE.

Summary: Arylazides reacted with α amino-acrylonitriles 1 to produce 1-aryl-5-amino-triazoles, and with β amino-acrylonitriles 2 to give 1-aryl-4-cyano-triazoles. Kinetics showed the Hammett ρ to be >0 and therefore, these reactions are controlled by LUMOazide-HOMOolefin interaction. Despite the captodative substitution in 1, the very small reactivity difference observed between the two isomers 1 and 2 ($\Delta\Delta E^* \approx 500 \text{ cal.M}^{-1}$) does'nt agree with a diradical intermediate.

Selon Huisgen, les cycloadditions dipolaires-1,3 sont des réactions concertées dans lesquelles les deux nouvelles liaisons σ se développent en même temps¹. Par contre, Firestone interprète ces réactions en considérant un intermédiaire biradicalaire ouvert². Les travaux récents de Viehe et Coll. ont montré que les oléfines telles que 1 portant une substitution captodative géminée ont un caractère radicophile marqué³. En conséquence, les dipolares 1 comparés à leurs isomères 2 devraient favoriser la formation d'un biradical; si la réaction se fait en deux étapes, l'addition d'un dipôle-1,3 aux oléfines 1 devrait être beaucoup plus rapide qu'aux composés 2. Par contre, si le mécanisme est concerté la différence de réactivité entre 1 et 2 sera faible. Dans cette note, nous examinerons les premiers résultats obtenus avec les arylazides.



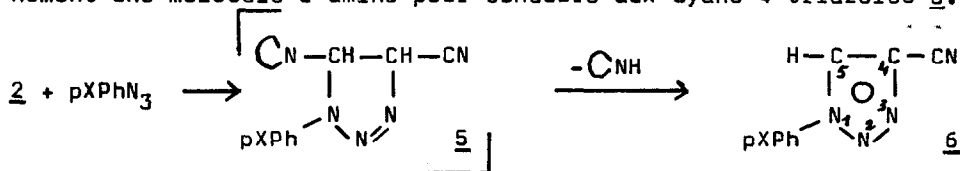
1- Obtention de triazoles: L'addition des arylazides aux oléfines 1, réalisée sans solvant à la température de 62°C conduit aux amino-5 triazoles 4. Les triazolines 3 correspondantes ne sont pas mises en évidence: elles éliminent spontanément HCN. L'orientation de l'addition, qui est unique (analyse RMN),



est démontrée grâce à la détermination structurale par diffraction X de 4a⁴.
 les caractéristiques spectrométriques des triazoles 4 (Masse, IR, RMN) sont

en accord avec la structure proposée mais ne la démontrent pas.

La réaction des arylazides avec l'oléfine 2 est analogue à celle observée avec les énamines substituées en β par un groupement ester, cétone, sulfonique ou nitro⁵; la triazoline 5 n'est pas isolée: elle élimine spontanément une molécule d'amine pour conduire aux cyano-4-triazoles 6.



Lorsque X=H, le triazole obtenu est le même que le produit prépondérant résultant de l'addition du phénylazide au propiolonitrile⁶. Les triazoles 6 présentent tous en IR des bandes $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ vers 2240 cm^{-1} et $\nu\text{C}-\text{H}$ vers 3130 cm^{-1} .

TABLEAU 1: Addition des arylazides aux oléfines 1 et 2.

composé	CN-	X	T°C	Durée (heures)	Rdt%(a)	F°C	$\delta_{\text{Hcycl.}}$ (b)
<u>4a</u>	morpholino	NO ₂	62	3	95	167	7,40
<u>4b</u>	morpholino	Br	62	24	95	134	7,30
<u>4c</u>	morpholino	H	62	120	95	136	7,32
<u>4d</u>	pipéridino	NO ₂	62	2	95 ^c	198	7,32
<u>4e</u>	pipéridino	H	62	48	90 ^c	110	7,20
<u>6a</u>	morpholino	NO ₂	65	12	90 ^d	178	9,8
<u>6b</u>	morpholino	Br	65	48	90 ^d	197	9,69
<u>6c</u>	morpholino	H	65	48	90 ^d	123	8,55

a) Analyse RMN du brut réactionnel. b) par rapport au TMS, solvant CDCl₃ pour 4 et 6c et pyridine D₅ pour 6a et 6b. c) L'énamine de départ se décompose partiellement. d) Composé peu soluble, dosage imprécis.

2- Etude cinétique de la réaction: Afin de comparer la réactivité des oléfines 1 et 2 vis à vis des azides, nous avons entrepris l'étude cinétique de la réaction. La méthode employée, fondée sur la mesure de l'extinction de la bande IR νN_3 vers 2150 cm^{-1} , a été décrite précédemment par Huisgen et Coll⁷. Les mesures ont été effectuées dans CCl₄ comme solvant. Les constantes expérimentales de vitesse d'ordre 2, k_2 , sont rassemblées dans le tableau 2. Les résultats montrent que les oléfines 1 et 2 se comportent, vis à vis des azides, comme des énamines et non comme des dérivés acryliques, puisque la réaction est accélérée par un substituant de l'azide X électroattracteur⁷; dans les deux cas, le ρ de Hammett est faible, mais positif (respectivement 0,38 et 0,18). Ces résultats montrent également une réactivité légèrement plus grande de l'oléfine 1 par rapport à son isomère 2 vis à vis d'un azide donné; le rapport des constantes de vitesse varie de 1,8 à 2,7 lorsque l'on passe du phényle au paranitrophénylazide.

Les deux isomères 1 et 2 ont des OF d'énergies très voisines⁹ et par conséquent une réactivité tout à fait comparable, de plus, les calculs "ab initio" effectués avec d'autres dipôles¹¹ montrent que si l'on fait le rapport entre les longueurs de liaison dans l'état de transition et celles qui correspondent aux longueurs d'équilibre dans les produits formés, le rapport est plus petit pour la liaison qui est favorisée par les interactions orbitalaires; or, dans notre cas, ces interactions favorisent la liaison N₃-C₄ par rapport à la liaison N₁-C₅ de telle sorte que l'on peut prévoir un faible caractère radicalaire au niveau des atomes N₁ et C₅. Dans ces conditions, on comprend pourquoi les oléfines 1 sont légèrement plus réactives que leurs isomères 2 puisque la substitution captodative géminée stabilise mieux l'état de transition correspondant aux composés 1.

Références.

- 1- R. Huisgen, J. Org. Chem., 1976, 41, 403.
- 2- R.A. Firestone, Tetrahedron, 1977, 33, 3009; Tetrahedron Letters, 1980, p.2209; Lectures Heterocyclic Chem., 1980, 5, 89.
- 3- H.G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella et Z. Janousek, Angew. Chem. Inter. Edn., 1979, 18, 917.
- 4- A. Laïdoudi, F. Balegroune et G. Germain, résultats non publiés.
- 5- a) G. Bianchetti, D. Pocar, P. Dalla Croce et R. Stradi, Gazz. Chim. ital., 1967, 97, 304.
 b) R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar et R. Hugo, Gazz. Chim. ital., 1962, 92, 1040.
 c) S. Mañrana, D. Pocar et P. Dalla-Croce, Tetrahedron Letters, 1966, p.6043.
 d) D. Pocar, S. Mañrana et P. Dalla-Croce, Gazz. Chim. ital., 1968, 98, 949.
- 6- F. Texier et T. Benabdellah, résultats non publiés.
- 7- R. Huisgen, G. Szeimies et L. Mobius, Chem. Ber., 1967, 100, 2494.
- 8- D. Henri-Rousseau et F. Texier, J. Chem. Educ., 1978, 55, 437.
- 9- D. Henri-Rousseau, Thèse, Perpignan, 1974 et résultats non publiés.
- 10- J. W. Timberlake, A.W. Garner et M.L. Hodges, Tetrahedron Letters, 1973, p.309 et réf. citées.
- 11- a) G. Leroy et M. Sana, Tetrahedron, 1975, 31, 291; 1976, 32, 709.
 b) D. Poppinger, J. amer. Chem. Soc., 1975, 97, 7486.

(Received in France 19 January 1982)