

103. Etude spectroscopique d'oxadiazoles-1,2,4 en relation avec leur degré d'aromaticité¹⁾

par C. Moussebois²⁾ et J. F. M. Oth

(31 I 64)

Introduction. La grande passivité chimique des oxadiazoles-1,2,4 disubstitués en 3 et 5 par des restes aromatiques ou aliphatiques, ainsi que le fait que le système hétérocyclique oxadiazole possède six électrons π , pouvait laisser supposer à ces composés un caractère aromatique marqué. Cependant, un examen plus approfondi des propriétés chimiques des oxadiazoles-1,2,4 nous a amenés à la conclusion opposée [1]³⁾.

De même, l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire et ultra-violet des principaux types d'oxadiazoles-1,2,4 nous permet d'affirmer le faible degré d'aromaticité de ce système hétérocyclique.

*Spectres de résonance magnétique nucléaire*⁴⁾. Les spectres de résonance magnétique nucléaire de l'oxadiazole-1,2,4 et de quelques-uns de ses dérivés ont déjà été brièvement rapportés [2].

Le spectre de l'oxadiazole-1,2,4 est constitué de deux raies se trouvant à champ plus faible que la raie du benzène, soit à $\delta = -2,23$ ppm (proton en 5) et à $\delta = -1,73$ ppm (proton en 3). Le fait que l'on observe deux raies simples et non deux doublets signifie que le couplage entre les deux protons est très petit (inférieur à 0,5 cps), ce qui indique le très faible degré de conjugaison entre les deux doubles liaisons, et, à fortiori, le caractère *non aromatique* de cet hétérocycle.

Le déplacement chimique négatif et important des protons de l'oxadiazole-1,2,4 (par rapport au benzène) s'explique par le voisinage des deux atomes d'azote pour le proton en 3, et d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène pour le proton en 5. Les atomes d'azote et d'oxygène retenant les électrons sont polarisés négativement, tandis que les carbones se trouvent polarisés positivement: les protons fixés sur ces carbones subissent, dès lors, un moindre effet d'écran que des protons oléfiniques normaux, et leur signal de résonance apparaît ainsi à champ plus faible. Cet effet est plus important dans le cas de l'oxygène que dans le cas de l'azote, ce qui justifie l'ordre dans lequel apparaissent les raies.

Il est également intéressant de noter que les raies de l'oxadiazole-1,2,4 sont relativement larges: on observe en effet, pour le proton en 5, une largeur de raie de $\sim 3,5$ cps et pour le proton en 3, une largeur de $\sim 4,25$ cps (largeurs de raies mesurées à mi-hauteur). Cet élargissement des raies doit être dû à la proximité des atomes d'azote:

¹⁾ Communication présentée à l'Assemblée générale de la Société Suisse de Chimie à Sion, le 31 août 1963, et publiée selon décision spéciale du Comité de rédaction.

²⁾ Ce travail fait partie d'une thèse de doctorat présentée à l'Université de Liège, Belgique (1962).

³⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 946.

⁴⁾ Pris avec un spectromètre VARIAN «dual purpose» travaillant à 60 Mc; les positions des raies par rapport à la raie de résonance du benzène prise comme référence externe ont été mesurées par la méthode de modulation.

le moment électrique quadripolaire de ces atomes entraîne un élargissement des raies des protons voisins. Cet effet (quadrupole broadening) est évidemment beaucoup moins important que celui que l'on observe quand le proton est lié directement à un atome d'azote. Le fait que c'est la raie du proton en 3, voisin de deux atomes d'azote, qui est la plus élargie prouve la réalité de l'effet observé. Il faut remarquer que l'effet d'élargissement observé est trop faible pour masquer un couplage possible proton-proton.

Les spectres des méthyl-3- et méthyl-5-oxadiazoles-1,2,4 (v. Tableau 1) sont constitués de deux raies simples dont les intensités sont dans le rapport 1/3. La substitution d'un proton de l'oxadiazole par un groupe $-\text{CH}_3$ entraîne un léger déplacement vers les champs forts (de 0,2 ppm environ) de la raie du proton restant sur le cycle. En outre l'ordre dans lequel apparaissent les raies des groupes méthyle est celui-là même dans lequel apparaissent les raies des protons 5 et 3 de l'oxadiazole; l'interprétation en est également la même.

Dans les spectres des phényl-3- et phényl-5-oxadiazoles-1,2,4 on retrouve les mêmes positions relatives des raies des protons du cycle. Le signal très complexe des 5 protons phényle apparaît, dans les deux cas, à champ plus bas que le signal du benzène, ce qui est caractéristique d'un groupe phényle relié à un groupement électrophile. Ce caractère électrophile de l'hétérocycle oxadiazole-1,2,4 avait également été déduit des propriétés chimiques [1].

Tableau 1. Position des raies des spectres de résonance nucléaire magnétique

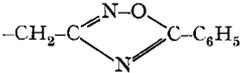
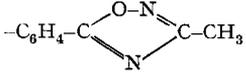
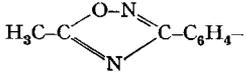
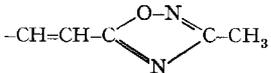
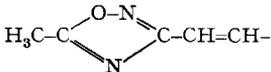
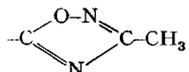
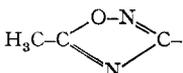
	proton en 5	proton en 3	méthyle en 5	méthyle en 3	phényle en 5 <i>ortho</i>	phényle en 5 <i>para +</i> <i>méta</i>	phényle en 3 <i>ortho</i>	phényle en 3 <i>para +</i> <i>méta</i>
oxadiazole-1,2,4	-2,23	-1,73						
méthyl-3-oxadiazole	-2,04			4,66				
méthyl-5-oxadiazole		-1,53	4,39					
phényl-3-oxadiazole	-1,75						-1,05*	-0,37*
phényl-5-oxadiazole		-1,55			-0,90*	-0,37*		

* position mesurée au milieu du signal complexe.

Spectres UV. (Tableau 2). Si les 6 électrons π de l'oxadiazole-1,2,4 constituaient un sextet, le système conjugué formé entre un groupe non saturé et l'oxadiazole devrait être approximativement le même, quel que fût le carbone du cycle sur lequel serait fixé ce groupe non saturé; or, les λ_{max} des phényl-5-oxadiazole et méthyl-3-phényl-5-oxadiazole (ex. A et B du Tableau 2) se trouvent à 250 et à 252 $m\mu$, tandis que ceux des phényl-3-oxadiazole et phényl-3-méthyl-5-oxadiazole (ex. C et D) sont localisés à 238 $m\mu$. Une telle différence est explicable si l'on suppose qu'il n'y a pas conjugaison entre l'oxygène et le système diénique formant l'autre partie de l'oxadiazole. Dans ce cas, on pourrait considérer pour les exemples A et B un système conjugué analogue à celui d'un butadiénylbenzène, et pour les exemples C et D, un système conjugué analogue à celui d'un vinylbenzène.

Nous avons alors comparé le spectre UV. de trois paires d'oxadiazoles isomères de position (exemples G à L). Si l'hypothèse énoncée est exacte, on doit pouvoir observer,

Tableau 2. Spectres UV. d'oxadiazoles $R_3-C \begin{array}{c} \diagup N-O \\ \diagdown N \end{array} C-R_5$ en solution dans l'éther

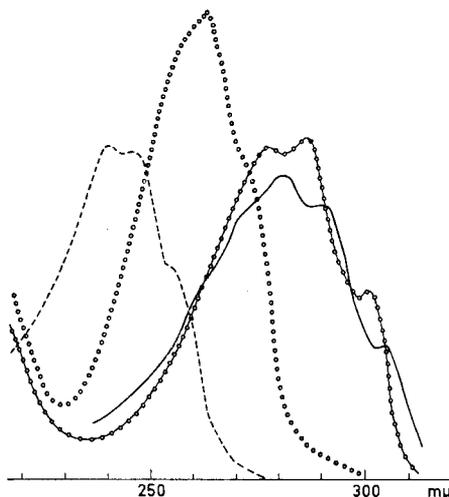
Ex.	R_3	R_5	λ_{\max} m μ	ϵ_{\max}	log ϵ_{\max}
A	H-	-C ₆ H ₅	250	16100	4,20
B	H ₃ C-	-C ₆ H ₅	252	18600	4,27
C	H ₅ C ₆ -	-H	238	14000	4,14
D	H ₅ C ₆ -	-CH ₃	238	13100	4,12
E	H ₅ C ₆ -	-C ₆ H ₅	245	37200	4,57
F	H ₅ C ₆ -		246	31000	4,49
G	H ₃ C-		287	28500	4,45
H		-CH ₃	264	30600	4,48
I	H ₃ C-		280	22900	4,36
J		-CH ₃	240	25100	4,40
K	H ₃ C-		242	12800	4,10
L		-CH ₃	-	-	-

de façon constante, une différence de conjugaison entre deux isomères de position. L'isomère à nombre le plus élevé de doubles liaisons conjuguées devrait présenter un déplacement de λ_{\max} vers de plus grandes longueurs d'onde⁵⁾.

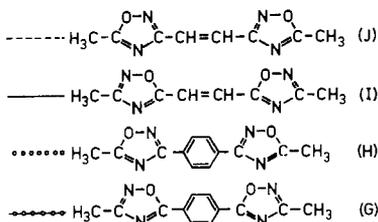
On observe effectivement une différence marquée de conjugaison entre l'isomère G à six doubles liaisons conjuguées ($\lambda_{\max} = 287$ m μ) et l'isomère H à quatre doubles liaisons conjuguées ($\lambda_{\max} = 264$ m μ) (Figure).

⁵⁾ Notons cependant que PULLMAN [3] a fait remarquer le caractère non absolu du sens de ce déplacement.

On observe une différence encore plus nette entre l'isomère I à cinq doubles liaisons conjuguées ($\lambda_{\max} = 280 \text{ m}\mu$) et l'isomère J à trois doubles liaisons conjuguées ($\lambda_{\max} = 240 \text{ m}\mu$) (Figure). Enfin, la plus forte différence est observé entre l'isomère K à quatre doubles conjuguées ($\lambda_{\max} = 242 \text{ m}\mu$) et l'isomère L à deux doubles liaisons conjuguées, qui n'absorbe pas au-dessus de 200 $\text{m}\mu$.



Spectres UV. de deux paires d'oxadiazoles-1,2,4 substitués isomères



Il convient de signaler le cas particulier du spectre UV. du diphenyl-3,5-oxadiazole-1,2,4 (exemple E), de $\lambda_{\max} = 245 \text{ m}\mu$. Cette valeur représente la moyenne entre 2es valeurs trouvées respectivement chez les phenyl-5-oxadiazoles (exemples A et B, λ_{\max} : 250 et 252 $\text{m}\mu$) et les phenyl-3-oxadiazoles (exemples C et D, $\lambda_{\max} = 238 \text{ m}\mu$). Ceci montre le caractère additif présenté par le spectre UV. du diphenyl-3,5-oxadiazole-1,2,4, qui peut être considéré comme résultant de la superposition de deux bandes d'absorption de systèmes conjugués indépendants. Le spectre du diphenyl-3,5-oxadiazole-1,2,4 est d'ailleurs en tous points semblable à celui du (phenyl-3-oxadiazolyl-1,2,4)-(phenyl-5-oxadiazolyl-1,2,4)-méthane (exemple F), dans lequel les deux systèmes conjugués sont nettement séparés ($\lambda_{\max} = 246 \text{ m}\mu$).

On peut comprendre la signification de ce comportement en se référant aux spectres UV. des polyphényles [4] [5]. En passant du diphenyle au *p*-terphenyle et au *p,p'*-quaterphenyle on observe un accroissement constant de la longueur d'onde de la bande d'absorption attribuée au système polyène conjugué. Par contre dans les

spectres UV. du *mé*ta-terphényle et du diphényle [4] [6] la longueur d'onde de la bande attribuée au système polyène conjugué est la même; seule varie l'intensité, qui, pour le *mé*ta-terphényle, est double de celle du diphényle (pour le diphényl-3,5-oxadiazole et les monophényl-oxadiazoles c'est d'ailleurs aussi approximativement le cas).

On considère que dans le cas du *mé*ta-terphényle il y a conjugaison des cycles benzéniques pris deux à deux, donc conjugaison croisée [4] [7] comme dans les systèmes alléniques [8].

SUMMARY

The study of nuclear magnetic resonance spectra of the particularly unstable unsubstituted 1,2,4-oxadiazole reveals the absence of resonance interaction in the ring.

However, this is changed when a proton of the ring is replaced by an electron donating substituent. The UV. spectra of oxadiazoles carrying in the 5 position an unsaturated conjugated group show clearly the presence of resonance interaction between the two double bonds of the ring.

Finally, the replacement of both ring protons by electron donating substituents renders the molecule particularly stable. But as the UV. spectra show there is not even here any indication of resonance interaction between the oxygen atom and the remainder of the molecule; consequently no aromatic sextet is present in 1,2,4-oxadiazole.

Nous remercions Monsieur J. DALE de ses conseils éclairés concernant l'étude spectrographique UV. ainsi que Monsieur B. HARGITAY de l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à ce sujet.

UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES
95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18, Belgique

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. MOUSSEBOIS & F. ELOY, *Helv.* **47**, 838 (1964).
 - [2] C. MOUSSEBOIS, R. LENAERS & F. ELOY, *Helv.* **45**, 446 (1962).
 - [3] B. PULLMAN, *Chimia* **15**, 4 (1961).
 - [4] A. E. GILLAM & D. H. HEY, *J. chem. Soc.* **1939**, 1170.
 - [5] J. DALE, *Acta chem. scand.* **11**, 651 (1957).
 - [6] J. DALE, *Acta chem. scand.* **11**, 976 (1957).
 - [7] M. J. S. DEWAR, *J. chem. Soc.* **1952**, 3544.
 - [8] W. D. CELMER & J. A. SOLOMONS, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1870, 2245 (1952); W. OROSHNIK, A. D. MEBANE & G. KARMA, *ibid.* **75**, 1050 (1953).
-