

Une étude *ab initio*

Mint Tho Nguyen (1)

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich,  
Winterthurerstrasse, 190, 8057-Zürich, Suisse

Georges Leroy et Michel Sana

Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Quantique,  
Place Louis Pasteur, 1, 1348-Louvain-La-Neuve, Belgique

et

José Elguero

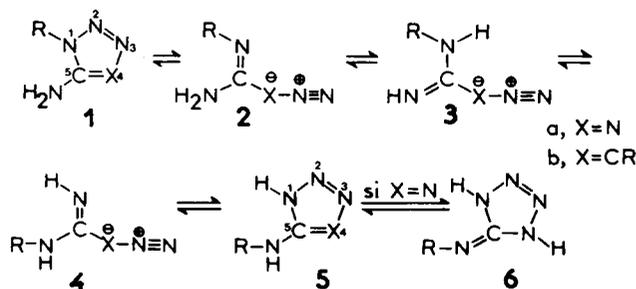
Instituto de Química Médica, CSIC, Juan de la Cierva, 3,  
Madrid-6, Espagne

Reçu le 25 juillet 1981

Une étude *ab initio* de la transposition de Dimroth de l'amino-5 tétrazole-1,2,3,4 conduit à la conclusion qu'en phase vapeur l'étape déterminante de la vitesse n'est pas l'isomérisie cycle-chaîne, mais soit l'isomérisie Z-E de la double liaison C=N, soit la migration sigmatropique-1,3 du proton.

*J. Heterocyclic Chem.*, **19**, 943 (1982).

La transposition de Dimroth (2-6), dont le bilan global est la permutation de deux substituants d'un hétérocycle, est intimement liée au problème de l'isomérisie azido/tétrazole que nous avons étudié tant expérimentalement que théoriquement (8,9). Un cas particulier de la transposition de Dimroth est celui qui concerne les amino-5 tétrazoles-1,2,3,4 **1a** (10,11) et les amino-5 triazoles-1,2,3 **1b** (2,12,13), et qui fait intervenir comme intermédiaires des azidoimines **2a** et des diazoimines **2b**.

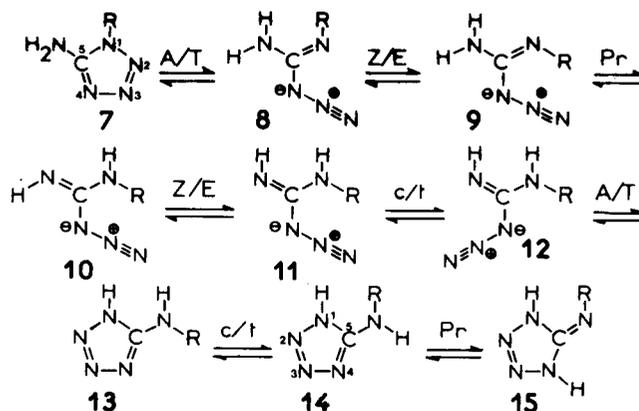


Une déplacement prototropique dans les composés **2** donne de nouveaux dipôles **3** se cyclisent en hétérocycles **5**. De manière générale, la présence d'un groupe fortement attracteur d'électrons sur l'atome d'azote N<sub>1</sub>, tels -SO<sub>2</sub>Ar (14-18) ou -CN (19,20) favorise le processus, au point que la réaction entre l'amino-5 tétrazole et le chlorure de *p*-toluènesulfonyle conduit au produit **5a**, R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, comme si la substitution avait eu lieu sur l'atome d'azote exocyclique. Cependant, il est clairement établi qu'il se forme d'abord le produit **1** qui subit ensuite la transposition de Dimroth. Expérimentalement, on a pu observer et même isoler, certains composés **2** ou **3** (14,18,19) et effectuer la cyclisation **4** → **5** en milieu basique (21).

Dans le cas précis où X = N et R = CN, on obtient la cyanimino-5 tétrazoline **6a**, tautomère plus stable que le cyanamino-5 tétrazole **5a** (20). Un phénomène analogue est observé pour les dérivés sulfonamido puisque le tauto-

mère stable a également la structure **6a**, R = SO<sub>2</sub>Ar (22).

En nous appuyant sur les résultats calculés sur la même molécule en bases STO-3G et 4-31G sur les réactions de cyclisations dipolaires-1,5 (8,23,24), de déplacements sigmatropiques-1,3 (25) et d'isomérisations Z-E autour d'une double liaison C=N (26), nous pouvons proposer le schéma réactionnel de la transformation **1** → **6** et tracer son profil énergétique. Nous considérons ici le cas particulier de l'amino-5 tétrazole-1,2,3,4; pour la transposition thermique de cette molécule, un schéma réactionnel possible est le suivant (7 → 15):



A/T: isomérisation azido-tétrazole;

Z/E: isomérisation Z-E autour de la liaison C=N;

c/t: isomérisation *s-cis-s-trans* autour d'une liaison C-N;

Pr: prototropie-1,3

Sur la figure 1, nous donnons le profil énergétique correspondant à ce schéma réactionnel. Nous remarquerons que l'allure des courbes obtenues en base minimale STO-3G et en base étendue 4-31G est identique; pourtant, la base minimale surestime la différence d'énergie entre les dipôles-1,5 et les produits cycliques.

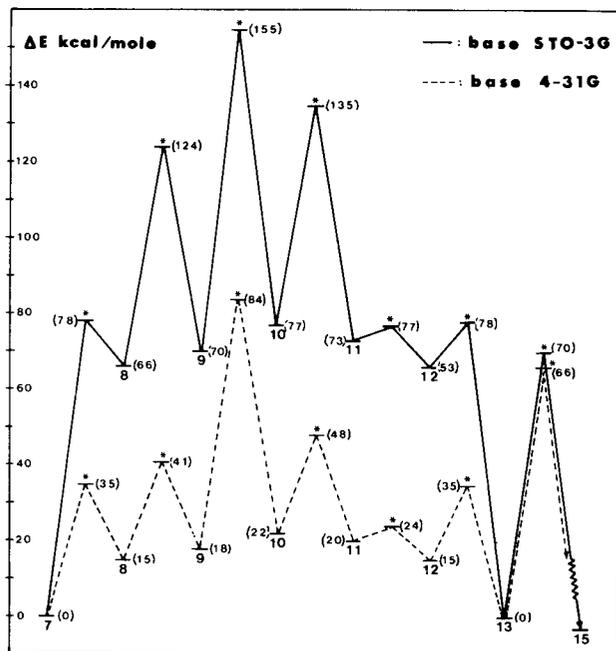


Figure 1. Profil énergétique du schéma réactionnel de la transposition de Dimroth (R = H). Valeurs entre parenthèses: énergies relatives par rapport à l'amino-5 tétrazole 7.

D'après ce profil, l'étape la plus difficile à réaliser en phase vapeur serait la prototropie-1,3  $9 \rightarrow 10$ . Il s'agit d'une transposition sigmatropique-1,3 qui requiert généralement une barrière d'activation assez grande (25). Comme on l'a démontré par ailleurs (27), l'utilisation des solvants protiques diminuerait appréciablement cette énergie. Notons aussi qu'en base 4-31G, la barrière d'activation dans les cyclisations des dérivés de l'azidoimine varie de 20 à 25 kcal/mole. Quant aux dérivés cyano (R = CN), la différence d'énergie entre la forme cyclique 7 et la forme ouverte 8 est très faible ( $\approx 3$  kcal/mole) (28). En outre, l'inversion d'un groupe CN autour de la liaison double C=N est nettement plus aisée que celle d'un proton (31 kcal/mole au lieu de 58 kcal/mole en base STO-3G) (23).

Tous ces résultats montrent que les isomérisations cycle-chaîne qu'interviennent dans les transpositions de Dimroth ne constituent pas leur étape déterminante de la vitesse; suivant la nature des substituants R et du milieu réactionnel, cette dernière pourrait être une isomérisation Z-E au niveau d'une double liaison C=N ou une transposition sigmatropique-1,3 du proton du groupe amino. L'action d'une base aurait pour effet de déplacer l'équilibre cycle-chaîne,  $12 \rightarrow 13$ , vers le cycle sous sa forme anionique (anion du triazole-1,2,3 ou du tétrazole-1,2,3,4).

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Adresse actuelle: Université de Leuven, Department Scheikunde, Celestijnenlaan, 200 F, 3030-Heverlee, Belgique.
- (2) O. Dimroth, *Ann. Chem.*, **364**, 183 (1909); *ibid.*, **377**, 227 (1910); O. Dimroth et W. Michelis, *ibid.*, **459**, 39 (1927).
- (3) D. J. Brown, in "Mechanisms of Molecular Migrations", B. S. Thyagarajan, ed, Wiley-Interscience, New York, 1968, Vol 1, p 209.
- (4) M. Wahren, *Z. Chem.*, **7**, 241 (1969).
- (5) G. L'Abbé, *Ind. Chim. Belges*, **36**, 3 (1971).
- (6) G. Maury, dans "Special Topics in Heterocyclic Chemistry", A. Weissberger et E. C. Taylor, eds, Wiley-Interscience, New York, 1977, p 179.
- (7) J. Elguero, R. Faure, J. P. Galey, E. J. Vincent, D. Mathieu et R. Phan Tan Luu, *Anal. Quim.*, **76**, 211 (1980).
- (8) L. A. Burke, J. Elguero, G. Leroy et M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1685 (1976).
- (9) G. Leroy, M. Sana, L. A. Burke et M. T. Nguyen, dans "Quantum Theory of Chemical Reactions, I", R. Daudel, *et al.*, eds, Reidel, 1980, p 91.
- (10) G. Tennant et R. J. S. Vevers, *Chem. Commun.*, 674 (1971).
- (11) R. A. Henry, W. Finnegan et E. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 88 (1954).
- (12) E. Lieber, C. N. Ramachandra Rao et T. S. Chao, *ibid.*, **79**, 5962 (1957); E. Lieber, T. S. Chao et C. N. Ramachandra Rao, *J. Org. Chem.*, **22**, 654 (1957).
- (13) A. Albert, *J. Chem. Soc. C*, 230 (1970) et travaux précédents.
- (14) H. K. Nagy, A. J. Tomson et J. P. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1609 (1960).
- (15) K. E. Jensen et C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 991 (1961).
- (16) G. Tappi, *Rec. Trav. Chim.*, **62**, 207 (1943).
- (17) K. E. Jensen et O. R. Hansen, *J. Org. Chem.*, **18**, 1283 (1953).
- (18) R. Neidlein et E. Henkelbach, *Angew. Chem.*, **78**, 548 (1966).
- (19) C. V. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1922 (1928).
- (20) W. P. Norris et R. A. Henry, *J. Org. Chem.*, **29**, 650 (1964).
- (21) K. A. Jensen et C. Christophersen, *Acta Chem. Scand.*, **B28**, 1 (1974).
- (22) J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky et P. Linda, "The Tautomerism of Heterocycles", Academic Press, New York, 1976, p 422.
- (23) M. Sana, G. Leroy, M. T. Nguyen et J. Elguero, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 607 (1979).
- (24) L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen et M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3668 (1978).
- (25) M. T. Nguyen, G. Leroy et M. Sana, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **90**, 681 (1981).
- (26) G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana et J. L. Villaveces, *ibid.*, **89**, 1023 (1980).
- (27) P. K. Kabada, *J. Org. Chem.*, **41**, 1073 (1976).
- (28) L. A. Burke, Dissertation de Doctorat, Université Catholique de Louvain, 1978.

## English Summary.

An *ab initio* study of the Dimroth rearrangement of the 5-amino-1,2,3,4-tetrazole leads to the conclusion that in the vapour phase the rate determining step is not the ring-chain isomerism, but is either the Z-E isomerism around the C=N double bond or the 1,3-sigmatropic shift of the proton.