

LE DICYANOMETHYL-1 P.TOLUENE SULFONYL-3 TRIAZENE-1.

INTERMÉDIAIRE STABLE DANS LA SYNTHÈSE DES

DÉRIVÉS DIAZOIQUES SELON DOERING.

par Jean-Fierre Fleury, Daniel van Assche et André Bader.

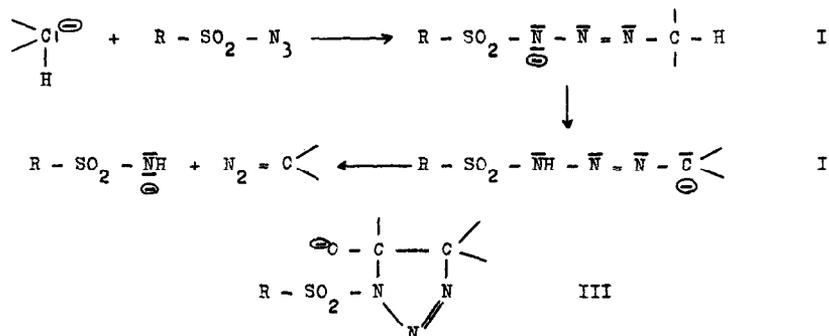
Ecole Supérieure de Chimie, 24 Quai du Fossé,

Mulhouse - 68 (France).

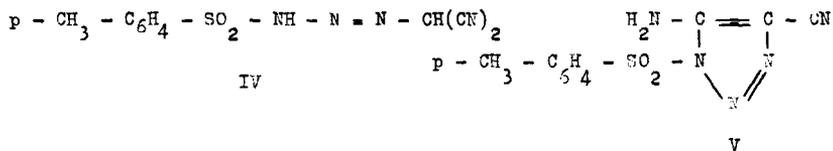
(Received 12 February 1965)

Depuis la synthèse du diazocyclopentadiène par Doering et De Puy (1) par l'intermédiaire de la p.toluène sulfonylazide et de cyclopenta diényllithium, de nombreux auteurs se sont appliqués à généraliser cette méthode à d'autres composés à méthylène actif. Ainsi on a engagé des dérivés carbonylés (2, 3), sulfonylés (4), β -dicarbonylés (5), des β -carbonylsulfones (6) ou des esters maloniques (2) etc. Suivant la nature du méthylène actif la réaction s'opère en milieu organique (éther, alcool) ou hydroalcoolique en présence d'une base (phényl-lithium, alcoolate, diéthylamine, éthanol-amine, triéthylamine, soude) à une température voisine de 0° (voir aussi 7).

Des intermédiaires du type I, II ou III (dans le cas de dérivés carbonylés) sont invoqués pour expliquer la formation du diazoïque ; mais aucun d'eux n'a jamais pu être isolé, la coupure étant apparemment plus rapide que la condensation.



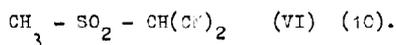
Dans l'espoir de préparer de cette manière le diazomalodinitrile, nous avons fait agir la p.toluène sulfonylazide (dissoute dans l'éther) sur le malodinitrile en solution dans la soude aqueuse 1,5 N à 0°. Dans ces conditions on recueille après acidification, avec un rendement presque quantitatif, des cristaux incolores (F : 190° après recristallisation dans l'eau), dont l'analyse élémentaire correspond à une formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$. Deux structures IV et V (ou leurs formes tautomères) sont possibles pour ce dérivé. Le triazol V résulterait de la cyclisation du triazène IV, processus courant sur des dérivés analogues du malodinitrile (8).



La structure IV (dicyanométhyl-1 p.toluène sulfonyl-3 triazène-1) est attribuée au dérivé F : 190° sur la base des observations suivantes :

a) IV présente un caractère nettement acide (pH = 3 pour une solution aqueuse 1/200 à 25° C, solubilité dans Na_2CO_3 et NaOH 5 %). Ces propriétés acides sont voisines de celles des sulfonylmalodinitriles (9).

b) Absorption infra-rouge. Les principales bandes d'absorption attribuées figurent au tableau suivant, dans lequel sont portées également les bandes correspondantes du méthylsulfonylmalodinitrile

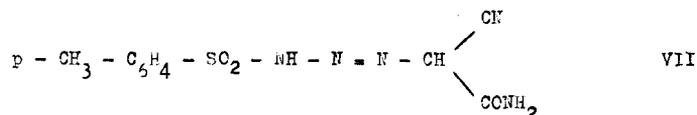


Absorption infra-rouge (cm^{-1})

	IV	VI	VII
√ NH_2	-	-	3500, 3350
√ NH	3171	-	3170
√ CH_3	2980, 2930	3000, 2930	3030, 2970
√ CH (tert.)	2900	2863	2920
√ CN	2270	2273	2275
amide I	-	-	1650
amide II	-	-	1600
SO_2	1360, 1160	1345, 1190	1370, 1170

c) Propriétés chimiques. Les solutions concentrées de soude (50 % à froid ou de soude alcoolique 5 % à reflux, conduisent à la cyanacétamid substituée correspondante VII. (Analyse élémentaire correspondant à :

$C_{10}H_{11}N_5O_3^{\pm}$, absorption infra-rouge au tableau précédent).



La bande nitrile dans ce dérivé est très faible et ne se voit qu'en expansion d'échelle. Ce fait toutefois est très courant pour des nitriles substitués par des azotes ou des oxygènes sur le carbone α . L'obtention de cette cyanacétamide ne s'explique qu'avec une structure linéaire IV.

En milieu anhydre (éthanolate ou t-butanolate à reflux) le triazène IV n'est pas affecté et récupéré intégralement après acidification. Ceci est compatible avec la formation en milieu basique d'un carbanion dicyané du type II hautement stabilisé par mésomérie et qui n'a aucune tendance à donner la coupure classique en dérivé diazoïque.

L'acide sulfurique 50 % au bain-marie conduit par contre à une rupture complète de la molécule avec la p.toluène sulfonamide comme seul produit réactionnel identifié.

L'étude de la structure et des propriétés de ces triazènes et d'analogues différemment substitués est actuellement poursuivie au laboratoire.

Bibliographie.

- 1) W. von E. Doering et C. H. De Puy, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5955 (1953)
- 2) M. Rosenberger et P. Yates, Tetrahedron Letters, 1964, 2285
- 3) M. Regitz, Tetrahedron Letters, 1964, 1403
- 4) F. Klages, Ber., 97, 735 (1964)
- 5) M. Regitz, Ann. Chem., 576, 101 (1964)
- 6) A. N. van Leusen et coll., Tetrahedron Letters, 1965, 337
- 7) Th. Weil et M. Cais, J. Org. Chem., 28, 2472 (1963)
- 8) R. Fusco et R. Justoni, Gazz. chim. Ital., 58, 59 (1938),
A. Dornow et H. Teckenburg, Ber., 93, 1103 (1960)
- 9) J.-P. Fleury et B. Libis, Bull. Soc. Chim., 1964, 413
- 10) B. Libis, thèse Strasbourg, 1964, à paraître au Bull. Soc. Chim.