

CYCLOADDITION DES AZIDO - ARENES
SUR L'INDENE

J. JAZ, E. DRAGUEZ DE HAULT ET R. NAVETTE

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

LABORATOIRE DE CHIMIE GENERALE ET ORGANIQUE (DIR. PROF. A. BRUYLANTS)

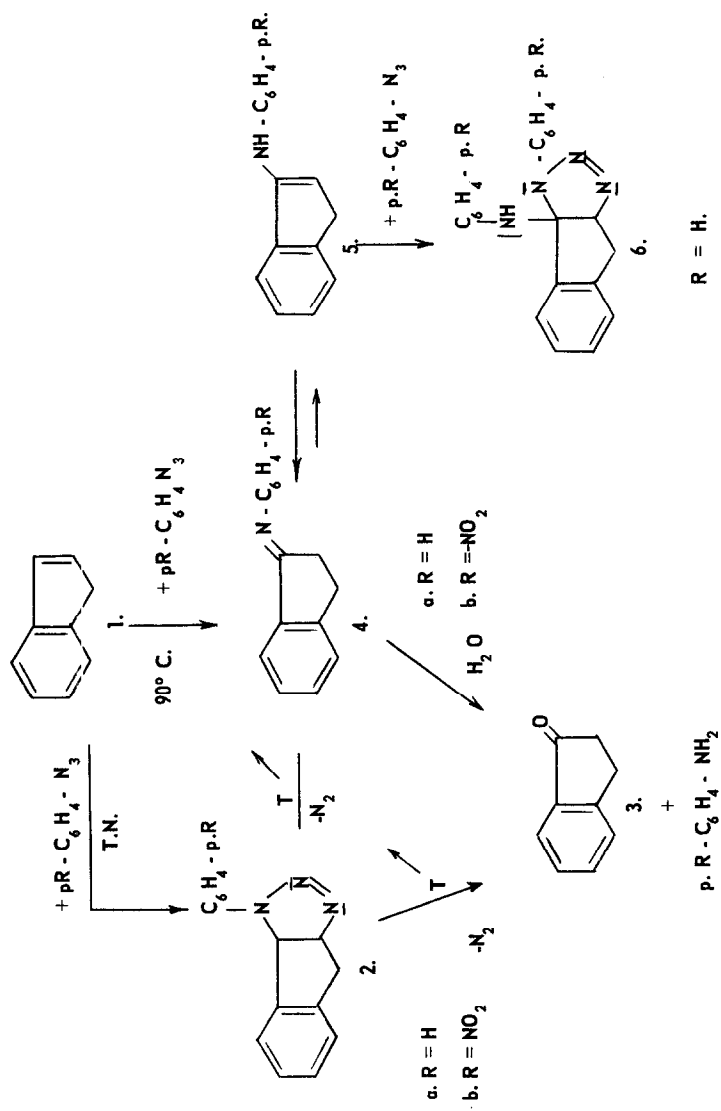
96, rue de Namur, Louvain (Belgique)

(Received 15 June 1965)

Les additions dipolaires 1,3 des azotures organiques sur les alcènes engendrent des Δ^2 triazolines plus ou moins stables qui peuvent se décomposer thermiquement pour donner soit des aziridines, soit des imines^{1,2,3,4}. Il a été montré que la cycloaddition des azido-arènes se fait aisément, à température normale, sur les dérivés bicycliques avec tension et que l'orientation se fait exclusivement en "exo"^{2,5}. Par contre pour les alcènes simples l'addition ne se fait qu'à des températures plus élevées^{2,6,7}; pour éviter cependant la décomposition de la triazoline, la réaction doit se dérouler à basse température, mais alors le temps de réaction est beaucoup plus long.

Nous avons étudié l'addition des différents azido-arènes p. substitués sur l'indène: le produit intermédiaire est la triazoline (2) qui selon les conditions opératoires peut être isolée ou se décompose en donnant l'imine correspondante (4). La nature des substituants dans l'azoture a une influence notable sur le temps de la réaction. Ce phénomène a déjà été observé sur d'autres oléfines^{7,8}.

Un mélange équimoléculaire d'indène (1) et d'azido-benzène à 25° C donne après trois semaines un produit d'addition cristallin (Rdt 6 %)



fus: 137-138° C (avec dégagement d'azote); % calculé pour $C_{15}H_{13}N_3$: % C 76,57, % H 5,57, % N 17,86; % trouvé: % C 77,33, % H 5,83, % N 17,11. Le spectre I. R. (CCl_4) montre une bande à 1002 cm^{-1} attribuable au système triazolinique; on note également la disparition de la double liaison de l'indène (1560 cm^{-1}). Le spectre U. V. montre les caractéristiques suivantes: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 211\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12.800$) et $286\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4200$). Le spectre R. M. N. ($CDCl_3$) présente les pics suivants: $6,42\tau$, doublet méthylène, $4,67\tau$, les deux hydrogènes angulaires, et $2,67\tau$, hydrogènes aromatiques. Les constantes de couplage indiquent une addition "cis". Ces données concordent avec la structure de la triazoline (2a). Lorsque (2a) est chauffée à reflux dans le dioxane technique (4h) on obtient un produit cristallin fus: $40-41^\circ\text{ C}$, dont le spectre I. R. (CCl_4) présente une vibration du carbonyle à 1720 cm^{-1} ; le spectre R. M. N. ($CDCl_3$) montre des pics à $7,28\tau$, $6,82\tau$, et $2,38\tau$. Il s'agit de l'indanone-1, (3) qui a été caractérisée en outre par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, fus: $259-260^\circ\text{ C}$ (litt. 258° C^{10}).

Lorsque (1) est chauffé à 90° C , en présence de l'azido-benzène, on obtient par distillation ($100^\circ\text{ C} - 10^{-2}\text{ mm Hg}$) un produit cristallin (Rdt 40%) fus: $70-71^\circ\text{ C}$; % calculé pour $C_{15}H_{13}N$: % C 86,92, % H 6,32, % N 6,76; % trouvé: % C 86,67, % H 6,32, % N 6,72. Spectre I. R. (CCl_4): 1650 cm^{-1} ($\text{>C=N-C}_6\text{H}_5$); spectre U. V.: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 210\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 15.600$), $250\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13.600$) et $296\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4000$). En R. M. N. ($CDCl_3$) on trouve les pics suivants $7,45\tau$, $7,00\tau$, deux triplets du méthylène, et $2,87\tau$ hydrogènes aromatiques. Il s'agit donc de la phényl-imine indanone-1 (4a).

Signalons ici, une réaction comparable étudiée par P. Walker et W. A. Waters¹¹ qui ont pu isoler l'aziridine lors de la pyrolyse de l'azido-1, méthoxy-4 benzène en présence d'indène. Par ailleurs dans les mêmes conditions opératoires le produit de réaction de l'azido-benzène sur l'indène n'a pas été caractérisé.

L'hydrolyse, dans le dioxane technique, de (4a) conduit à la formation de (3). D'autre part, lorsque (4a) est mis en présence d'un excès d'azido-benzène à 90° C (20h) on isole de nouveau un produit cristallin, fus: $179-180,5^\circ\text{ C}$; % calculé pour $C_{21}H_{18}N_4$: % C 77,27, % H 5,56, % N 17,17; % trouvé: % C 76,22, % H 5,69, % N 17,32. Le spectre I. R. (CCl_4) ne

contient pas de bande à 1650 cm^{-1} mais présente un pic intense à 3400 cm^{-1} qui est caractéristique du groupe $>\text{NH}$. Tout porte à croire qu'il s'agit d'un corps de structure (6) résultant de l'addition de l'azido-benzène sur la forme énéamine (5) de (4a). Il s'agit donc d'un "composé N_4 ", analogue à celui obtenu par K. Alder et G. Stein² dans la réaction du cyclopentène avec un excès d'azido-benzène.

Par ailleurs, d'une manière analogue et après une durée de trois semaines, la réaction entre l'azido-1, nitro-4, benzène et l'indène à 25°C donne un produit (Rdt 40 %), fus: $141,5-143^\circ\text{C}$; % calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$: % C 64,27, % H 4,32, % N 19,99; % trouvé: % C 65,29, % H 4,53, % N 19,66. Le spectre I.R. (CCl_4) montre le pic caractéristique du groupement nitré (880 cm^{-1}) ainsi que celui de la triazoline (981 cm^{-1}) (2b). La très faible solubilité de ce corps ne nous a pas permis d'étudier son spectre R. M. N.

La décomposition thermique de (2b) engendre un solide qui, d'après les données suivantes, correspond à la structure (4b): fus. $145-147^\circ\text{C}$; % calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$: % C 71,41, % H 4,80, % N 11,11; % trouvé: % C 70,08, % H 4,91, % N 11,16. Les spectres, I.R. (CCl_4): 880 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} et R. M. N. (CDCl_3): $7,25\tau$, et $6,87\tau$, deux triplets du méthylène, $3,00\tau$, $2,60\tau$ et $1,88\tau$ pour les huit hydrogènes aromatiques.

L'hydrolyse acide ($\text{HCl } 50\%$) de (4b) donne une substance dont les données coïncident avec celles décrites plus haut pour (3).

Le détail de ce travail, ainsi que l'étude d'autres azido-arènes p. substitués seront publiés prochainement.

Nous remercions le Professeur G. Chiurdoglu de l'Université Libre de Bruxelles pour les spectres R. M. N. qui ont été relevés dans son laboratoire.

L'un de nous (E. D.) remercie l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I. R. S. I. A.) pour la bourse de spécialisation qui lui a été accordée.

REFERENCES

1. L. Wolff et G. K. Grau, Ann. Chem. 394, 68, (1912);
L. Wolff et R. Hercher, Ann. Chem. 399, 274, (1913).
2. K. Alder et G. Stein, Ann. Chem. 485, 211, (1931); *ibid.* 501, 1 (1933);
ibid. 515, 165, (1935).
3. R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604, (1963); Angew. Chem. Int. Ed. 2, 565
(1963).
4. A. S. Bailey, J. J. Meerer et J. E. White, Chem. Communications 1, 4,
(1965).
5. R. Huisgen et G. Szeimies, Résultats non publiés;
G. Szeimies, thèse de doctorat, Université de Munich (1963).
6. R. Huisgen et L. Mobius, Résultats non publiés, (1961/1962).
7. G. D. Buckley, J. Chem. Soc. 1850, (1954).
8. R. Huisgen, Angew. Chem. Int. Ed., 2, 633, (1963).
9. P. Scheiner, J. H. Schomaker, S. Deming, W. J. Libbey et G. P. Nowack, J. Amer. Chem. Soc. 87, 306, (1965).
10. N. D. Cheronis et J. B. Entrikin, Semimicro Qualitative Organic Analysis, p. 666. 2^e Ed, Interscience Publishers Inc., New-York (1958).
11. P. Walker et W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1632, (1962).