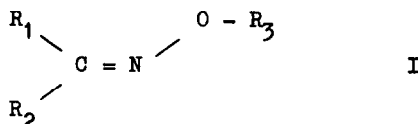


SUR LA REACTIVITE DES DERIVES ISONITROSO-
MALONIQUES ACYLES ET SULFONYLES.

Jean-Marie Biehler, Jean-Pierre Fleury,
Jean Perchais et Alain Regent
Ecole Supérieure de Chimie, 68-MULHOUSE.

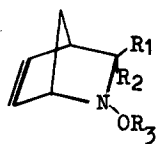
(Received in France 21 June 1968; received in UK for publication 5 July 1968)

Le caractère diérophile d'azométhines sulfonylées du type R-CH=N-SO₂-C₆H₄-CH₃ (ou R = -CCl₃, -CF₃, -COOC₄H₉) a été récemment mis en évidence par Kresze et Albrecht (1,2). On pouvait espérer que des dérivés isonitrosés maloniques I (R₁ et R₂ = -CN, -COOR, -CONH₂) convenablement substitués présentent des propriétés analogues.

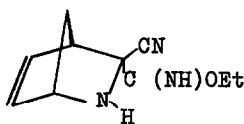


Ceci nous a amenés à synthétiser l'oxime tosylée Ia (R₁ = R₂ = -CN, R₃ = tosyl) par sulfonylation de l'isonitrosomalodinitrile. Par la suite nous avons accédé par acylation ou sulfonylation des dérivés nitrosés maloniques correspondants (3,4,5) aux dérivés azométhiniques du tableau I. Dans la synthèse des oximes Ic à Ig, nous n'avons pu mettre en évidence qu'un seul isomère, vraisemblablement celui qui présente la configuration syn CN/OR₃ la moins encombrée. Comme il fallait s'y attendre (6,7), aucune inversion de configuration n'est observée à 35° (deux signaux éthyles distincts pour le dérivé Ih en RMN).

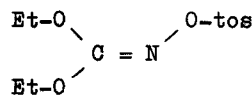
Opposées au cyclopentadiène, les oximes Ia, Ib, Ic, Id et If conduisent, dans l'éther et à température ambiante, aux aza-2 norbornène-5 II mentionnés au tableau II et dont la structure est démontrée par RMN. Le rendement de la condensation atteint 88% (par rapport à l'oxime engagée) pour le dinitrile Ia, qui présente ainsi le caractère de philodiène le plus marqué. La substitution de l'oxime par des groupements ester, amide (R_2) ou benzoyle (R_3) s'avère moins efficace; en effet, nous n'obtenons pas d'adduct avec les oximes Ie, Ig et Ih. Par ailleurs, la condensation des oximes Ic, Id et If est stéréospécifique, un seul des deux isomères possibles ayant été mis en évidence. La position endo du



II



III



IV

reste carboxylique ou carbamoyle dans les dérivés IIc, IID et IIc semble la plus probable, mais reste encore à prouver de façon définitive. Enfin signalons l'action de l'amalgame de sodium sur l'adduct IIa, qui conduit en milieu alcoolique à l'imino-éther III.

A part ses qualités de philodiène, l'oxime-dinitrile IIa s'apparente par ses propriétés chimiques aux dérivés polycyanés éthyléniques comme le tétracyanoéthylène. C'est ainsi que l'on obtient avec les donneurs des complexes de transfert de charges colorés (λ max.: 475nm avec la N-diméthylaniline, 720nm avec la N,N'-tétraméthyl p.phénylènediamine). L'éthylate de sodium conduit à une réaction d'addition-élimination sur le carbone de la double liaison azométhinique avec formation de l'oxime tosylée IV (F: 55°C). Par contre l'attaque des amines aliphatiques semble se dérouler préférentiellement sur le soufre comme en fait foi l'isolement du sulfonamide correspondant.

TABLEAU I

	R ₁	R ₂	R ₃	F° C	Rdt. % mol.	ν C≡N cm ⁻¹	ν C=O cm ⁻¹
Ia	-CN	-CN	p.CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -	106-114	57 (1)	2265	-
Ib	-CN	-CN	C ₆ H ₅ -CO-	104-106	53 (1)	2250	1785
Ic	-CN	-COOEt	p.CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -	86-87	85 (2)	2250	1760
Id	-CN	-COOEt	CH ₃ -SO ₂ -	78	65 (2)	2260	1740
Ie	-CN	-COOEt	C ₆ H ₅ -CO-	100	80 (2)	2235	1777 1755
If	-CN	-CONH ₂	p.CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -	139	66 (2)	2245	1715
Ig	-CN	-CONH ₂	C ₆ H ₅ -CO-	217-218	74 (2)	2250	1775 1695
Ih	-COOEt	-COOEt	p.CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -	63,5	96 (2)	-	1750 1735

1) par rapport à CH₂(CN)₂

2) par rapport à l'oxime.

TABLEAU II

	R ₁	R ₂	R ₃	F° C	Rdt. (1) % mol.	ν C≡N cm ⁻¹	ν C=O cm ⁻¹
IIa	-CN	-CN	p.CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -	133	88	2240	-
IIb	-CN	-CN	C ₆ H ₅ -CO-	129	80	2250	1745
IIc	-CN	-COOEt	p.CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -	112	55	2250	1766
IId	-CN	-COOEt	CH ₃ -SO ₂ -	128	73	2250	1772
IIe	-CN	-CONH ₂	p.CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -	175-180 d.	42	2250	1706

1) par rapport à l'oxime I engagée.

Les recherches sur les possibilités réactionnelles et les propriétés physiques (inversion de l'azote) des oximes I et des aza-2 norbornènes-5 sont actuellement poursuivies.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G.Kresze, R.Albrecht, Chem.Ber., 97, 490 (1964)
- 2) R.Albrecht, G.Kresze, Chem.Ber., 98, 1431 (1965)
- 3) Locquin, Cerchez, Bull.Soc.Chim., 47, 1280 (1930)
- 4) Longo, Gazz.chim.Ital., 61, 578 (1931)
- 5) M.Conrad, A.Schulze, Chem.Ber., 42, 735 (1909)
- 6) F.Vögtle, A.Mannschreck, H.Staab, Ann.Chem., 708, 51 (1967)
- 7) D.Wurmb-Gerlich, F.Vögtle, A.Mannschreck, H.Staab, Ann.Chem., 708, 36 (1967).