

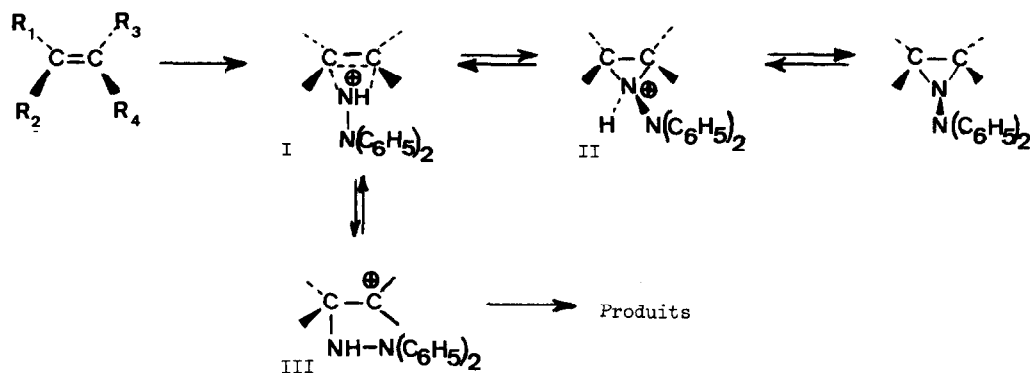
LES DIVERS MODES DE REACTION DES OLEFINES
AVEC LE CATION DIPHENYLDIAZENIUM

par Georges CAUQUIS et Martial GENIES

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique,
Centre d'Etudes Nucléaires, Cedex 85, 38 - Grenoble (France)

(Received in France 15 September 1971; received in UK for publication 20 September 1971)

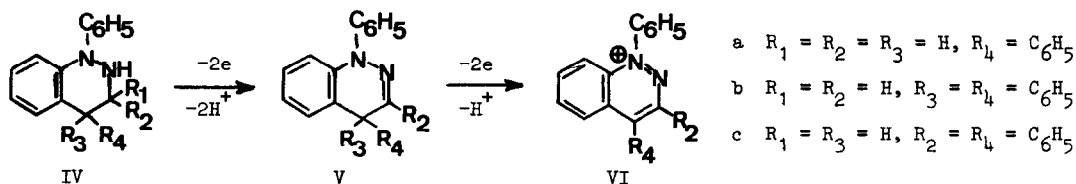
Nous avons montré antérieurement ⁽¹⁾ que les solutions du cation diphenyldiazénium $[(C_6H_5)_2N=NH]^+$ qui peuvent être obtenues par l'oxydation électrochimique de solutions acides de diphenyl-1,1 hydrazine dans l'acétonitrile $LiClO_4$ 0,1 M ⁽²⁾ réagissent avec le styrène pour donner naissance à la tétrahydrocinnoline IVa. La formation de ce composé et l'ensemble des nouveaux résultats* obtenus en opposant à ce même cation diverses autres oléfines peut s'interpréter en faisant appel à un schéma réactionnel dans lequel un ion complexe I initialement formé est en équilibre avec, d'une part, une aziridine protonée II et, d'autre part, le carbocation isomère III. Selon la nature des substituants R portés par l'oléfine, l'une ou l'autre de ces deux espèces chargées est la plus stable et sa formation préférentielle oriente par conséquent l'évolution de l'intermédiaire I ⁽³⁾.



Ainsi, lorsque l'un des substituants R, au moins, est un phényle, le cation III est du type cation benzylique. Il est alors suffisamment stabilisé pour ne participer, d'une façon

* A notre connaissance, tous les produits obtenus dans le présent travail étaient inconnus. Les structures proposées sont en accord avec les analyses centésimales et les diverses propriétés spectroscopiques.

très sélective, qu'à une réaction de substitution électrophile intramoléculaire sur l'un des phényles du reste diphénylhydrazyle. La cyclisation ainsi réalisée fournit les tétrahydrocinnolines IV. Par exemple, le composé IVa est obtenu avec un rendement de 95 à 100 pour cent à

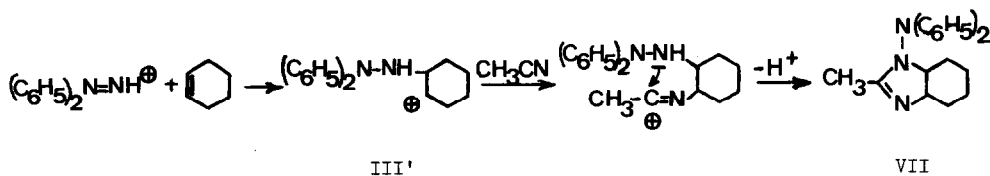


partir du styrène (¹). Le diphényl-1,1 éthylène réagit également instantanément sur les solutions du cation diphényldiazénium pour donner la tétrahydrocinnoline IVb, $C_{26}H_{22}N_2$, $F_{inst} = 145^\circ C$, qui est isolée avec un rendement identique. De la même façon que IVa (¹), la tétrahydrocinnoline IVb peut être transformée en la dihydrocinnoline correspondante Vb, $C_{26}H_{20}N_2$, $F_{inst} = 143^\circ C$, par oxydation sur platine à 0,3 V par rapport au système Ag/Ag^+ 10^{-2} M au sein de l'acétonitrile $LiClO_4$ 0,1 M et en présence de carbonate de sodium anhydre. Par contre, une oxydation jusqu'au stade du cation cinnolinium VIb semblable à celle qui s'observe avec IVa (¹) n'est évidemment pas possible.

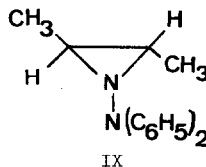
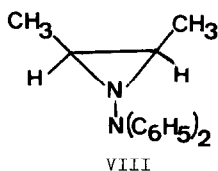
Le trans-stilbène réagit plus lentement que les précédentes oléfines sur une solution du cation diphényldiazénium, vraisemblablement en raison d'un certain encombrement stérique. On isole directement, avec un rendement qui n'atteint que 30 pour cent, la dihydrocinnoline Vc, $C_{26}H_{20}N_2$, $F_{inst} = 162^\circ C$ et non pas la tétrahydrocinnoline correspondante IVc. Cette différence et le faible rendement obtenu sont sans doute à attribuer à la consommation partielle du cation diazénium oxydant la tétrahydrocinnoline IVc formée intermédiairement et non pas à sa dégradation survenant en raison de la lenteur de sa réaction avec l'oléfine. La cyclisation peut en effet être totale comme le montre une oxydation électrochimique de la diphényl-1,1 hydrazine effectuée en milieu acide, à +1,5 V, en présence de trans-stilbène : on obtient dans ces conditions le cation cinnolinium VIc avec un rendement proche de la théorie.

Avec le cis-stilbène, aucun nouveau composé n'est isolé et le substrat éthylénique est retrouvé inchangé après plusieurs heures de contact. Il faut sans doute voir là un effet de l'encombrement stérique propre à cette oléfine et qui a déjà été observé (⁴).

Tout autres sont les résultats obtenus avec des oléfines ne portant pas de reste aromatique. Ainsi, le cyclohexène fournit avec un rendement de 80 pour cent le diphénylamino-1 méthyl-2 hexahydrobenzimidazole VII, $C_{10}H_{23}N_3$, $F_{inst} = 125^\circ C$. Sa formation résulte probablement du fait que, dans ce cas, l'aziridine protonée est peu stable en raison des tensions dues à la fusion des deux cycles. Le carbocation III' domine donc mais, moins stable que les cations benzyliques précédemment évoqués, il réagit avec le solvant acétonitrile selon une réaction de RITTER qui se termine par une attaque nucléophile intramoléculaire du groupe hydrazyle (⁵). L'obtention du composé VII constitue une preuve en faveur d'un mécanisme réactionnel comportant l'existence transitoire d'un cation intermédiaire du type III.

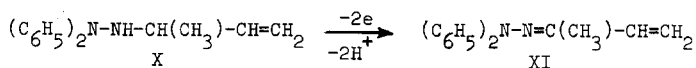


Dans le cas de la réaction avec les deux butènes-2 isomères, le cation III est secondaire, comme celui qui est issu de la réaction avec le cyclohexène, mais les molécules des aziridines protonées II correspondantes ne présentent pas de tensions particulières. Par ailleurs, le milieu ne renferme pas de nucléophile fort susceptible d'attaquer ces ions aziridiniums et de provoquer l'ouverture de leur cycle (6). Après neutralisation rapide, on isole donc sous forme de liquides visqueux la diphenylamino-1 cis-diméthyl-2,3 aziridine VIII, C₁₆H₁₈N₂, ou son isomère trans IX (7), selon que l'on a fait réagir le cis-butène-2 ou le trans-butène-2.



Les deux aziridines VIII et IX ont des stabilités très différentes. Ainsi, alors que l'isomère cis VIII est aisément obtenu avec un rendement de 95 pour cent, l'obtention du composé trans IX à l'état pur est délicate. Une étude par spectroscopie d'absorption ultraviolette, de la disparition que subissent les formes protonées de ces deux aziridines dans le milieu même dans lequel elles se forment, a montré que la durée de demi-vie de l'isomère cis est de l'ordre de l'heure tandis que celle de l'isomère trans n'est que de l'ordre de quelques minutes (8). Cette disparition conduit dans les deux cas à l'hydrazine X, C₁₆H₁₈N₂, qui peut être isolée avec un rendement de 70 pour cent et qui résulte vraisemblablement d'un retour au cation III correspondant qui se déprotonne en le composé vinylique et non pas en l'oléfine la plus substituée.

L'hydrazine X est aisément oxydable. Sur platine et dans l'acétonitrile LiClO₄ 0,1 M chargé de carbonate de sodium anhydre, elle fournit quantitativement, à 0,40 V par rapport au système Ag/Ag⁺ 10⁻² M, la diphenylhydrazone de la méthylvinylcétone, XI, C₁₆H₁₆N₂ :



Les résultats précédents appellent une remarque. Récemment, REES et coll. (9) ont interprété les condensations qu'ils observent en oxydant certaines hydrazines par le tétracétate de plomb en présence de diverses oléfines en admettant qu'il se forme transitoirement des aminonitrènes R₂N-N:. L'intervention d'une telle espèce neutre dans les réactions décrites ici ne semble pas devoir être envisagée. En effet, l'étude des caractéristiques électrochimiques de la diphenyl-1,1 hydrazine a établi (2) que son oxydation conduit bien au cation diphenyldiazénium stable et la déprotonation de celui-ci en l'espèce (C₆H₅)₂N-N: semble peu probable dans

le milieu acide au sein duquel sont réalisées nos propres réactions de condensation. Toutes les tentatives de déprotonation du cation diphenyldiazénium en présence de substances susceptibles de capter l'aminonitrène n'ont d'ailleurs fourni que son dimère, le tétraphényltétrazène, ou les produits de dégradation de ce dernier. Enfin, le cation triphényldiazénium $[(C_6H_5)_2N-NC_6H_5]^{\oplus}$, qui est issu de l'oxydation électrochimique de la triphénylhydrazine et qui ne peut évidemment donner naissance à un aminonitrène, se condense sur certaines oléfines en donnant naissance à des composés analogues à ceux qui sont obtenus avec le cation diphenyldiazénium (10).

NOTES ET REFERENCES

- (1) G. CAUQUIS et M. GENIES, Tetrahedron Letters, 3403 (1970).
- (2) G. CAUQUIS et M. GENIES, Tetrahedron Letters, 2903 (1970).
- (3) Un mécanisme "unifié" apparenté à celui que nous utilisons ici a été présenté par W.R. DOLBIER, Jr. [J. Chem. Educ., 46, 342 (1969)] à propos de diverses additions électrophiles sur les alcènes.
- (4) G. CAUQUIS et G. REVERDY, Tetrahedron Letters, 1085 (1968).
- (5) Voir un exemple de réaction de RITTER qui se termine par l'attaque nucléophile d'un groupe azoté au cours d'une oxydation anodique réalisée dans l'acétonitrile dans J.-J. BASSELIER, G. CAUQUIS et J.-L. CROS, Chem. Comm., 1171 (1969).
- (6) Il a été établi que l'étape cinétiquement déterminante dans l'ouverture du cycle de l'aziridine par les acides X^-H^+ est l'attaque du nucléophile X^- sur l'ion aziridinium et non pas la formation de celui-ci. Voir O.C. DERMER et G.E. HAM, Ethylenimine and other aziridines, Academic Press, New York, 1969, p. 206.
- (7) A la température ordinaire, les spectres RMN de ces deux aziridines ne mettent pas en évidence d'inversion rapide de l'atome d'azote.
- (8) Les stabilités des deux diméthyl-2,3 aziridines vis-à-vis de l'hydrolyse sont voisines, l'isomère trans étant toutefois légèrement plus stable. Voir G.J. BUIST et H.J. LUCAS, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6157 (1957).
- (9) D.J. ANDERSON, T.L. GILCHRIST, D.C. HORWELL et C.W. REES, Chem. Comm., 146 (1969) ; R.S. ATKINSON et C.W. REES, J. Chem. Soc., C, 772 (1969).
- (10) G. CAUQUIS et M. GENIES, à paraître.