

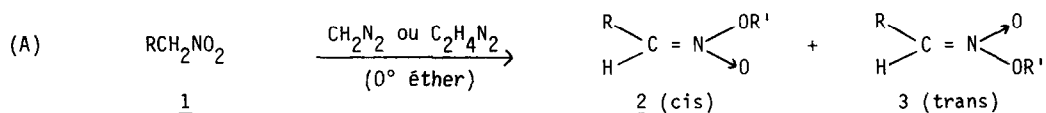
ESTERS NITRONIQUES ISOMERES GEOMETRIQUES : CONFIGURATION, ACTIVITE DIPOLAIRE-1,3 COMPAREE  
ET STEREOCHIMIE DE LEUR ADDITION A DIVERSES OLEFINES ACTIVEES

René GRÉE et Robert CARRIÉ

(Groupe de recherches de physicochimie structurale)  
U.E.R. Structure et propriétés de la matière, Université de Rennes I, FRANCE

(Received in France 27 September 1971; received in UK for publication 30 September 1971)

Il est connu que les composés nitrés 1 réagissent avec les diazocomposés (Réaction A) et conduisent ainsi au mélange des esters nitroniques isomères géométriques 2 et 3 (1)(2)(3).



Il a été également montré que ces composés sont des dipôles 1,3 (4). Cependant la configuration des esters nitroniques n'a pas été établie en raison notamment de la difficulté de séparation des deux isomères géométriques et de leur instabilité. De plus l'activité dipolaire 1,3 de ces isomères n'a jamais été comparée. L'étude préalable de ces problèmes et la détermination de la stéréochimie des isoxazolidines résultant de l'addition des esters nitroniques aux oléfines activées permet une discussion simple de l'approche d'un dipolarophile par ces dipôles.

I. Configuration des esters nitroniques.

Ils sont obtenus (mélange des isomères 2 et 3) selon (A). La plupart de ces composés n'étaient pas connus. Leurs caractéristiques de R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>, δ/TMS ppm) et le % relatif des deux isomères figurent au tableau suivant :

<u>2</u> + <u>3</u>	R	R'	<u>2/3</u>	H vinylique	
				<u>2</u>	<u>3</u>
a	CN	CH <sub>3</sub>	57/43	6,00	6,43
b	COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	45/55	6,58	6,85
c	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (1)(5)	60/40	6,46	6,79
d	pNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> (2)	40/60	6,92	7,22
e	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60/40	6,09	6,50
f	COCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61/39	6,55	6,83
g	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70/30	6,47	6,80

Il est délicat de chercher à attribuer une configuration à chacun des isomères en utilisant leurs caractéristiques de R.M.N. Par contre la mesure des moments dipolaires (dioxanne à

20°) de 2a et 3a permet la détermination de la stéréochimie de ces composés. On étudie d'une part 3a pur ( $E_{b_{0,05}} = 52^\circ$ ) obtenu à partir du mélange des isomères suivant la technique décrite au paragraphe IV, et d'autre part le mélange d'isomères purifiés par distillation ( $E_{b_{0,05}} = 38^\circ$ ; 2a : 62 %, 3a : 38 %).

Les valeurs trouvées pour 2a (2,61 D) et 3a (4,71 D) sont en accord avec les résultats relatifs aux nitrones et éthers d'oxime (6)(7). Les forts moments de liaison des groupements CN et N→O se compensent partiellement pour 2a ce qui justifie l'attribution de structure. Le moment dipolaire (4,93 D) du composé 3d obtenu cristallisé confirme sa structure.

Le proton vinylique de 2a est plus blindé que celui de 3a et la configuration des autres esters nitroniques moins stables est attribuée en généralisant ce résultat. Cette généralisation se trouve justifiée :

- par l'analogie de comportement des composés 2 d'une part et 3 d'autre part. 2 et 3 se décomposent lentement à la température ordinaire mais les isomères 2 sont systématiquement moins stables.

- par la cohérence des résultats relatifs aux cycloadditions dipolaires 1,3 au cours desquelles 2 est toujours plus réactif.

## II. Cycloadditions à l'anhydride maléique.

1. L'addition du mélange 2 + 3 à l'anhydride maléique conduit aux isoxazolidines 5 et 6 dont la stéréochimie est déduite des caractéristiques de R.M.N.  $[(CD_3)_2CO]$ . Les constantes de couplage  $J_{34} \approx 1$  Hz impliquent que  $H_3$  et  $H_4$  sont en trans.

N°	R	R'	F°	$\delta_{H_3}$	$\delta_{H_4}$	$\delta_{H_5}$	$J_{34}$ (Hz)	$J_{45}$ (Hz)
<u>5a</u>	CN	CH <sub>3</sub>	147	4,94	4,62	5,70	8,9	8,8
<u>6a</u>	CN	CH <sub>3</sub>	177	5,44	4,77	5,84	0,8	8,1
<u>5c</u>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	154	4,63	4,45	5,49	8,0	8,5
<u>6c</u>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	111	4,92	4,60	5,56	0,7	8,1
<u>5g</u>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	163	4,64	4,46	5,49	8,3	7,7
<u>6g</u>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	106	4,86	4,59	5,51	1,0	8,1

2. Les expériences suivantes montrent que :

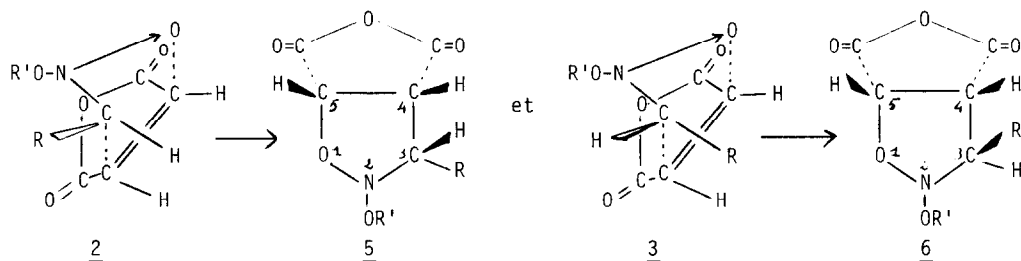
- 2 et 3 ne présentent pas la même réactivité.
- 2 conduit exclusivement à 5 et 3 uniquement à 6.
- 2 et 3 ne s'isomérisent pas au cours de la réaction.

Le mélange 2a + 3a en présence d'une quantité stoechiométrique (1 q.s.) d'oléfine ne donne que 5a après 9 jours de réaction à 0° alors que 3a n'a pas réagi. Si l'on poursuit la réaction à température ambiante (4 jours), 3a s'additionne et ne conduit qu'à 6a.

L'addition du mélange 2c (60 %) + 3c (40 %) est quantitative après 24 heures de réaction à 0°. On obtient le mélange 5c (60 %) + 6c (40 %) si l'on opère avec 1 q.s. ou avec un excès d'oléfine. L'utilisation d'un 1/2 q.s. d'oléfine conduit à 5c et à une très faible quantité de 6c (< 5 %) alors que 3c est toujours présent dans le milieu.

Le mélange 2g + 3g soumis aux expériences précédentes donne les mêmes résultats.

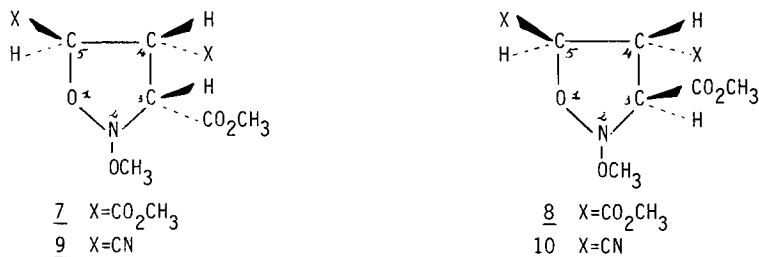
3. Le fait que 2 conduise exclusivement à 5 et 3 à 6 d'une part, la stéréochimie de ces composés d'autre part, impliquent une approche unique et de type "endo" du dipolarophile par le dipôle selon les schémas :



Ce mode d'approche unique semblable à celui de la réaction de Diels-Alder est la conséquence d'interactions  $\pi$  entre le dipôle et le dipolarophile, interactions dont l'influence est déterminante dans ce cas.

### III. Cycloadditions au fumarate de méthyle et au fumaronitrile.

Le mélange 2c + 3c conduit aux isoxazolidines 7 et 8 avec l'ester fumarique et au mélange 9 + 10 avec le fumaronitrile. La structure de ces composés est déterminée à l'aide de la R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ ). Des expériences réalisées avec des quantités variables d'oléfinnes montrent que 2c donne 7 (ou 9) alors que 3c conduit exclusivement à 8 (ou 10).

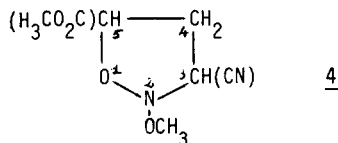


N°	F° ou Eb/mm	$\delta_{\text{H}_3}$	$\delta_{\text{H}_4}$	$\delta_{\text{H}_5}$	$J_{34}$ (Hz)	$J_{45}$ (Hz)
<u>7</u>	128°/0,05	4,59	4,36	5,24	7,8	6,2
<u>8</u>	98°	4,74	4,18	5,25	2,2	5,4
<u>9</u>	108°	4,47	4,11	5,32	8,5	4,0
<u>10</u>	-	4,76	4,47	5,24	2,1	5,2

Les schémas d'approche précédemment décrits avec l'anhydride maléique conviennent également avec ces oléfines trans si l'on inverse la configuration du carbone 5.

IV. Cycloaddition à l'acrylate de méthyle.

A 0° avec l'acrylate de méthyle en défaut (0,57 q.s.) le mélange 2a + 3a conduit à l'un des épimères correspondant à la formule 4



( $\delta_{H^3} = 4,18$  ppm, quadruplet) alors que 3a n'est pas transformé. La distillation du produit obtenu permet d'isoler 3a pur. L'addition de ce dernier à l'acrylate de méthyle donne l'autre

épimère correspondant ( $\delta_{H^3} = 4,47$  ppm, quadruplet) à 4. La stéréochimie des deux épimères n'est pas encore déterminée.

Conclusion : La détermination de la configuration des esters nitroniques a permis de montrer que les isomères cis sont plus réactifs que les isomères trans vis-à-vis des dipolarophiles. Ces dipôles ne s'isomérisent pas au cours des réactions étudiées et approchent le dipolarophile de manière unique.

Cette approche, déterminée par les interactions  $\pi$ , est beaucoup plus simple à étudier que celle des dipôles de la même classe non stabilisés par une double liaison (8). En effet l'approche des ylures d'azométhine de structure non fixée est plus délicate à étudier en raison de l'isomérisation facile des ylures cis et trans (9), de la possibilité de deux formes U et W (10) et de deux approches différentes (11). Avec les nitrones il semble que deux approches différentes soient possibles (12).

Références :

1. F. ARNDT et J.D. ROSE, J. Chem. Soc., 1935, p. 1.
2. N. KORNBLUM et A. BROWN, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, p. 2681.
3. A.T. NIELSEN dans "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups", Part 1, H. FEUER Edit., Interscience N.Y., (1969).
4. V.A. TARTAKOVSKII, I.E. CHLENOV, S.S. SMAGIN et S.S. NOVIKOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 1964, p. 583.  
V.A. TARTAKOVSKII, I.A. SAVOSTYANOV et S.S. NOVIKOV, Zh. Org. Khim., 1968, 4, 236 et réf. citées.
5. V.A. TARTAKOVSKII, I.E. CHLENOV, S.L. IOFFE, G.V. LAGODZINSKAYA et S.S. NOVIKOV, Zh. Org. Khim., 1966, 2, 1593.
6. L.E. SUTTON et T.W.J. TAYLOR, J. Chem. Soc., 1931, p. 2190.
7. T.W.J. TAYLOR et L.E. SUTTON, J. Chem. Soc., 1933, p. 63.
8. R. HUISGEN, Angew. Chem., Inter. Edit., 1963, 2, 565.
9. R. HUISGEN, W. SCHEER et H. HUBER, J. am. chem. Soc., 1967, 89, 1753.
10. R. HUISGEN, W. SCHEER et H. MADER, Angew. Chem., Inter. Edit., 1969, 8, 602.
11. F. TEXIER, Thèse de Doctorat, Rennes, 1970.
12. M. JOUCLA et J. HAMELIN, C.R. Acad. Sci., 1971, sous presse.