

EFFET DES SUBSTITUANTS SUR LA FORMATION DES AZIRIDINES PAR REACTION
DES DIACYLAMINONITRÈNES AVEC LES OLEFINES.

Hervé PERSON, François TONNARD, André FOUCAUD et Christian FAYAT.

Groupe de Chimie Structurale, Equipe de recherche associée au CNRS N° 389

Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 - RENNES CEDEX - FRANCE

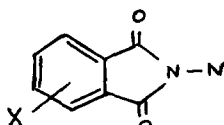
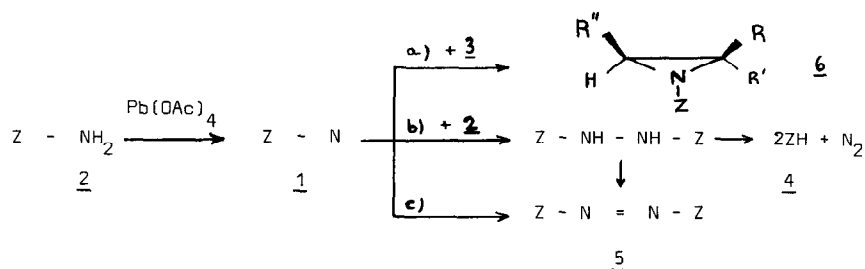
(Received in France 17 May 1973; received in UK for publication 24 May 1973)

Les diacylammonitrènes (diacyldiazènes) se distinguent nettement des autres nitrènes. Grâce à leur relative stabilité, ils participent aisément à des réactions intermoléculaires. Ils présentent non seulement des propriétés électrophiles (action sur les sulfoxydes) mais aussi des propriétés nucléophiles. Cet aspect nucléophile a été interprété par la délocalisation de la paire d'électrons de l'atome d'azote imidique dans l'orbitale p vacante de l'azote nitrénique. Il en résulte que l'état fondamental du nitrène doit être singulet, ce qui explique la stéréospécificité de l'addition sur les oléfines⁽¹⁻⁹⁾

Afin de mieux comprendre le comportement à la fois électrophile et nucléophile de ces nitrènes, nous avons été conduits à préciser le rôle des substituants fixés sur l'oléfine et sur le nitrène lors de la réaction d'addition qui conduit aux aziridines.

Lorsque $Pb(OAc)_4$ ($1,2 \cdot 10^{-2}$ mole), en solution dans CH_2Cl_2 , est ajouté lentement à une solution de N-aminoimide 2 ($1,2 \cdot 10^{-2}$ mole) et d'oléfine 3 (10^{-2} mole) dans CH_2Cl_2 , trois réactions sont possibles (schéma 1) : la formation d'aziridine (voie a), la formation d'imide 4 (voie b), accompagné parfois d'une petite quantité de tétrazène 5 (voie c). Le rendement en aziridine 6 permettra ainsi de classer les oléfines selon leur réactivité vis à vis d'un nitrène donné*. Ces rendements (tableaux 1, 2, 3), moyennes entre plusieurs expériences, sont déterminés à partir du rapport entre les quantités de 6 formé et d'oléfine 3 non transformée (dosage par RMN sur le mélange brut ou par pesée, l'imide 4 étant séparé par extraction à la soude)

En présence d'éthoxyéthylène, le nitrène 1 est effectivement formé (on peut le piéger sous forme d'iminosulfurane par le diméthylsulfoxyde⁽⁵⁾), mais les aziridines 6 qui résultent de l'addition de ces nitrènes 1 sur l'oléfine 3, $R'' = EtO$, $R = R' = H$, n'ont pas pu être isolées. En effet, l'acide acétique formé lors de l'oxydation du N-aminoimide 2 ouvre rapidement le cycle de l'aziridine 6, $R'' = EtO$, $R = R' = H$, qui est plus basique que les aziridines 6 portant des groupes électroattracteurs. On obtient ainsi les acétates 8 qui sont oxydés par $Pb(OAc)_4$ en acétates 9. Les rendements en acétates 8 + 9 sont supérieurs à 90 %. Les aziridines 6 se forment donc avec un rendement supérieur à 90 %. Ainsi, l'éthoxyéthylène, oléfine nucléophile, est aussi réactive vis à vis des nitrènes 1 que les oléfines les plus électrophiles du tableau 1. Une observation analogue a été faite avec l'oléfine 3, $R = R' = Me$, $R'' = CMe_3$, qui donne avec 1c pratiquement autant d'aziridine (61 %) que l'acrylate d'éthyle (65 %), dans les mêmes conditions⁽⁵⁾



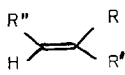
1

a, X = NO₂ - 3

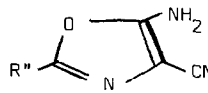
b, X = NO₂ - 4

c, X = H

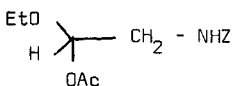
Schéma 1



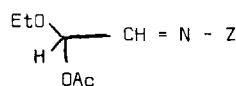
3



7



8



9

TABLEAU 1

Conversion de l'oléfine 3 en aziridine 6 par le nitrene 1c (Rdt %)

R =	CN	CN	CN	CO ₂ Et	Et	CN	CN	CN
R' =	CO ₂ Me	CONH ₂	CN	CO ₂ Et	NO ₂	PO(OEt) ₂	SO ₂	C ₆ H ₄ .pMe
R''								C ₆ H ₅
pMeOC ₆ H ₄	35	17	0	40	50	--	--	25
mMeOC ₆ H ₄	--	74	-	--	--	--	--	--
C ₆ H ₅	73	81	8 ^(a)	98	50	10	0	43
pClC ₆ H ₄	83	90	14 ^(a)	--	62	--	--	--
pNO ₂ C ₆ H ₄	95	83	35 ^(a)	96	70	50	20	--

(a) L'aziridine, non isolée, est transformée, en présence d'eau, en oxazole 7 (9)

TABLEAU 2

Conversion de l'oléfine 3, R'' = C₆H₅, R = H en aziridine par le nitrene 1c

R'	CO ₂ Me	CO ₂ C ₆ H ₅	CHO	CN	H
Rdt %	75	70	50	35	42 ⁽²⁾

Ces résultats s'expliquent qualitativement si la réaction est un processus concerté, en accord avec la haute stéréospécificité, contrôlé par les orbitales frontières. En effet, la théorie de la réactivité chimique⁽¹⁰⁻¹²⁾ permet d'écrire l'énergie d'interaction entre

TABLEAU 3

Conversion d'un nitrène 1 en aziridine 6 par une oléfine (Rdt %).

Oléfines	Nitrènes	1a	1b	1c
	$\left\{ \begin{array}{l} \underline{3}, R = \text{CN}, R' = \text{CO}_2\text{Me}, R'' = \text{pClC}_6\text{H}_4 \\ \text{Cyclohexène} \end{array} \right.$		13	50
$\underline{3}, R = R' = \text{H}, R'' = \text{EtO}$		91	92	95

le nitrène et l'oléfine sous la forme suivante

$$\Delta E = \frac{a}{E_2 - E'_1} + \frac{b}{E'_2 - E_1} \quad (1)$$

E_1 , E_2 , E'_1 et E'_2 sont les énergies des orbitales frontières. On admettra que a et b sont peu altérés par la modification des substituants. Si les niveaux d'énergie sont disposés comme sur le schéma 2, on voit que l'introduction de groupes électroattracteurs sur l'oléfine, qui diminuent E_1 et E_2 , augmente l'importance du 1er terme de (1), ce qui peut justifier la bonne réactivité des oléfines électrophiles. Dans ce cas, l'introduction d'un groupe attracteur sur le nitrène abaisse E'_2 et E'_1 et la réactivité, pour une oléfine donnée, diminue (tableau 3, 1ère ligne).

Un groupe électrodonneur sur l'oléfine élève les niveaux E_1 et E_2 , ce qui augmente l'importance du second terme de (1) et explique ainsi la réactivité de l'éthoxyéthylène. L'introduction du groupe électroattracteur $X = \text{NO}_2$ sur le nitrène ne diminue pas de façon significative les rendements en aziridines obtenues à partir des oléfines nucléophiles (tableau 3, lignes 2 et 3).

Les valeurs expérimentales E'_1 et E'_2 n'étant pas connues, nous avons comparé les valeurs E_1 , E_2 , E'_1 et E'_2 calculées pour quelques éthyléniques 3 et le phthalimidonitrène 1c, par la méthode INDO. La disposition des orbitales du schéma 2 est, qualitativement, en bon accord avec les résultats des calculs. Ceux-ci montrent, par ailleurs, que E_1 et E_2 sont peu modifiés si $R' = \text{CO}_2\text{Et}$ est remplacé par $R' = \text{CN}$ dans une oléfine 3, $R = \text{CN}$ (on remarque que les λ max. des spectres ultraviolet des deux oléfines sont voisins). Or l'oléfine 3 est bien plus réactive lorsque $R' = \text{CO}_2\text{Et}$, CONH_2 ou $\text{CO C}_6\text{H}_5$ que lorsque $R' = \text{CHO}$ ou CN , ce qui n'est donc probablement pas uniquement imputable au déplacement de la LUMO de l'éthylénique. Il est possible que des interactions secondaires d'orbitales soient, au moins en partie, responsables des résultats observés.

On pourrait imaginer, comme pour un carbène singulet (13,14,15), une approche latérale du nitrène sur l'oléfine (schéma 3). Une telle possibilité a été envisagée dans le cas du cyanonitrène (16,17). Cette approche permet une interaction supra-antara entre l'orbitale p_y occupée de l'azote hybridé sp (HOMO du nitrène) et la LUMO de l'oléfine et une interaction supra-supra entre la HOMO de l'oléfine et l'orbitale p_z vacante sur l'azote, l'axe de cette dernière étant parallèle à l'axe de l'orbitale p_z de l'azote imidique (LUMO du nitrène).

Dans cette approche, le groupe imide et l'oléfine occupent des plans parallèles. L'examen

des modèles de Dreiding montre que le carbone du carbonyle de l'imide peut être voisin d'un atome d'oxygène du carbonyle de l'oléfine (supposée plane). Le calcul INDO indique que, pour la LUMO du nitrène et la HOMO de l'oléfine, les signes des coefficients des orbitales atomiques sont tels qu'une interaction favorable est possible. Le groupe aldéhyde, qui adopte probablement la conformation s-trans pour des raisons stériques, et le groupe nitrile linéaire ne laissent pas prévoir d'interaction analogue à celle d'un carbonyle d'ester, d'amide ou de cétone.

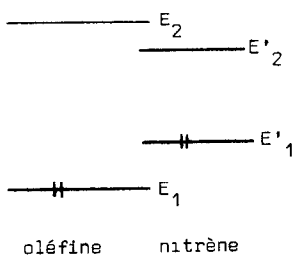
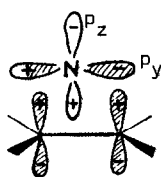
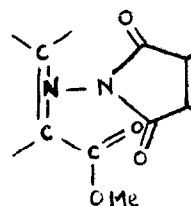


Schéma 2



Les orbitales hachurées
sont occupées

Schéma 3



En conclusion, les interactions d'orbitales frontières conduisent à une interprétation rationnelle de la réactivité des diacylaminonitrènes vis à vis des oléfines.

BIBLIOGRAPHIE

* Tous les composés ont des spectres IR et de RMN en accord avec les structures proposées. Les analyses élémentaires sont correctes.

- 1 - R.S. ATKINSON et C.W. REES., Chem. Comm. p. 1230 (1967)
- 2 - R. S. ATKINSON, et C. W. REES, J. Chem. Soc., p. 772 (1969)
- 3 - R.S. ATKINSON, Chem. Comm., p. 676 (1968).
- 4 - L. HOESCH et A. S. DREIDING, Chimia, 23, 405 (1969).
- 5 - D.J. ANDERSON, T. L. GILCHRIST, D.C. HORWELL et C. W. REES, J. Chem. Soc., p. 576 (1970), Chem. Comm. p. 146 (1969).
- 6 - M. BAUDRU et A. FOUCAUD, C. R. Acad. Sci., 270C, 104 (1970)
- 7 - L.J. HAYES, F.P. BILLINGSLEY II et C. TRINDLE, J. Org. Chem., 37, 3924 (1972).
- 8 - R.S. ATKINSON et C.W. REES, J. Chem. Soc., p. 576 (1970).
- 9 - A. FOUCAUD et M. BAUDRU, C.R. Acad. Sci., 271C, 1613 (1970).
- 10 - R. SUSTMANN, Tetrahedron Letters, p. 2717 (1971)
- 11 - R. SUSTMANN et H. TRILL, Angew. Chem. Internat. Edit., 11, 838 (1972).
- 12 - M.J.S. DEWAR, The molecular orbital theory of Organic Chemistry, Mc Graw Hill, New York, 1969
- 13 - R. HOFFMANN, J. Amer. Chem. Soc., 90, 1475 (1968).
- 14 - A.G. ANASTASSIOU, Chem. Comm., p. 991 (1968)
- 15 - G. L. CLOSS, Topics in stereochemistry, 3, 206 (1968).
- 16 - A.G. ANASTASSIOU, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3184 (1967)
- 17 - A. G. ANASTASSIOU, H.E. SIMMONS et F. D. MARSH, dans nitrènes, W. LWOWSKI, Ed. J. Wiley and Sons, 1970, p. 305