

REARRANGEMENTS 1,3 EN SERIE HETEROCYCLIQUE.

III. REARRANGEMENTS THERMIQUES DES ARYL-2 ALCOXY-3 OXADIAZOLES-1,3,4.

Michel GOLPIER ^{*} et René MILCENT

Laboratoire de Synthèse Organique

Ecole Polytechnique. 17 Rue Descartes. 75230 PARIS CEDEX 05. (France).

(Received in France 21 September 1973; received in UK for publication 25 September 1973)

La transformation des imino-éthers 1 en amides substituées 2 (X = O, Y = N) est l'exemple type d'une série de réarrangements 1,3, dont la ressemblance formelle masque souvent des mécanismes très différents, selon la nature des groupes X et Y. (Par exemple pour X = O, S ou N-R et Y = N ou C-R) (1).



L'un des mieux connus est le réarrangement de Chapman des imino-éthers aromatiques 1 (X = O, Y = N ; R₁, R₂ et R₃ sont des groupes aryles) en amides 2 ; il est intramoléculaire (2a). Le réarrangement analogue de Lander (3), qui concerne les imino-éthers dont l'un au moins des radicaux R₁, R₂ ou R₃ est aliphatique, a été beaucoup moins étudié (2b). Il est probablement intermoléculaire (4). De plus, il est accéléré par la présence d'iode, d'halogénures ou de sulfates d'alkyles, ou par BF₃. CHALLIS et FRENKEL ont apporté récemment des résultats montrant quantitativement cette catalyse (dans le cas où X=O, Y=N, R₁=C₆H₅, R₂ = R₃ = iso-C₃H₇) (5).

Nous avons étudié le réarrangement de Lander dans la série des aryl-2 alcoxy-5 oxadiazoles-1,3,4 5, 7 et 9 dont la préparation a été précédemment décrite (6,7). L'intérêt de cette série est double :

- les conditions de température dans lesquelles se fait ce réarrangement sont plus douces (200-250°) que celles qui sont nécessaires pour produire la même transformation dans les imino-éthers aliphatiques (températures supérieures à 300°) et les rendements sont meilleurs.
- les produits 5, 8 ou 10 obtenus sont thermiquement très stables dans ces conditions.

Le réarrangement thermique des produits 5, 7 et 9 a été effectué en chauffant chacun d'eux en tube scellé ou en autoclave, à une température de 250° et pendant un temps variable (30 à 60 mn). Les produits obtenus ont été identifiés par comparaison avec les échantillons authentiques précédemment préparés (6). Selon la nature (primaire, secondaire ou tertiaire) du radical R₂ et selon les conditions expérimentales (chauffage avec ou sans solvant), les résultats obtenus sont différents.



3 R₁ = Aryl ; R₂ = H

5 R₁ = C₆H₅ ; R₂ = Alkyl

7 R₁ = p-CH₃O-C₆H₄ ; R₂ = Alkyl

9 R₁ = p-NO₂-C₆H₄ ; R₂ = Alkyl

4 R₁ = Aryl ; R₂ = H

6 R₁ = C₆H₄ ; R₂ = Alkyl

8 R₁ = p-CH₃O-C₆H₄ ; R₂ = Alkyl

10 R₁ = p-NO₂-C₆H₄ ; R₂ = Alkyl

Pyrolyse des aryl-2 alcoxy-5 oxadiazoles-1,3,4.

Les produits des types 5, 7 ou 9 ont été chauffés à 250°, sans solvant :

- si R₂ est un radical primaire, on observe le réarrangement de Lander et la formation du dérivé N-alkylé correspondant 6, 8 ou 10 (Tableau I).

Tableau I

Réarrangement thermique des aryl-2 alkyl (primaire)-5 oxadiazoles-1,3,4

Produit initial	R ₁	R ₂	Produit final		Produit initial	R ₁	R ₂	Produit final	
				R ^t = %					R ^t = %
<u>5a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	<u>6a</u>	65	<u>7a</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	<u>8a</u>	90
<u>5b</u>	"	C ₂ H ₅	<u>6b</u>	95	<u>7b</u>	"	C ₃ H ₇	<u>8b</u>	75
<u>5c</u>	"	C ₃ H ₇	<u>6c</u>	80	<u>7c</u>	"	C ₄ H ₉	<u>8c</u>	60
<u>5d</u>	"	C ₄ H ₉	<u>6d</u>	75	<u>7d</u>	"	C ₅ H ₁₁	<u>8d</u>	60
<u>5e</u>	"	C ₅ H ₁₁	<u>6e</u>	60	<u>9</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	<u>10</u>	50
<u>5f</u>	"	C ₆ H ₅ -CH ₂	<u>6f</u>	30					

La facilité du réarrangement décroît quand on passe du type 7 au type 5, puis à 9.

Pour ce dernier, il est nécessaire de chauffer au moins à 280°C.

- si R₂ est un radical secondaire ou tertiaire, on observe seulement une réaction d'élimination du groupe alkyle sous forme d'éthylénique (non isolé) avec formation d'aryl-2 oxadiazol-1,3,4 one-5. (Tableau II). Celle-ci est accompagnée de quantités importantes de résines.

Tableau II

Réarrangement thermique des aryl-2 alkyl-5
(secondaire ou tertiaire) oxadiazoles-1,3,4

Produit initial	R ₁	R ₂	Produit final	
			R ^t =%	R ^t =%
<u>5g</u>	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	<u>4</u>	20
<u>5h</u>	"	CH ₃ -CH-C ₂ H ₅	<u>4</u>	10
<u>5i</u>	"	CH ₃ -CH-C ₆ H ₁₃	<u>4</u>	5
<u>5j</u>	"	(CH ₃) ₃ C	<u>4</u>	100

Tableau III

Réarrangement thermique des aryl-2 alkyl-5
oxadiazoles-1,3,4 en solution diluée

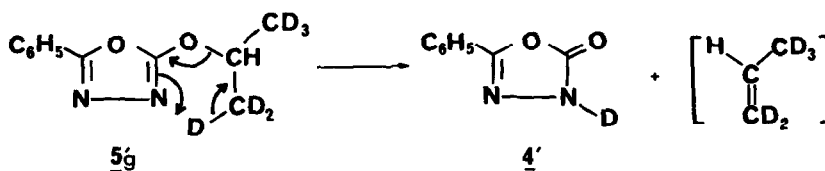
Produit initial	R ₁	R ₂	Produit final	
			R ^t =%	R ^t =%
<u>5b</u>	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	<u>4</u>	99
<u>5g</u>	"	(CH ₃) ₂ CH	<u>4</u>	80
<u>5h</u>	"	CH ₃ -CH-C ₂ H ₅	<u>4</u>	62

Réaction en solution diluée.

Par chauffage d'un produit du type 5, en solution diluée (2 moles/litre) dans le benzène on obtient toujours, quelle que soit la nature du radical R₂ et à condition que celui-ci possède au moins un hydrogène dans la position β, la phényl-2 oxadiazol-1,3,4 one-5 4 (R₁=C₆H₅, R₂=H) (Tableau III). Cette élimination est d'ailleurs la réaction "normale" des imino-éthers simples (2c).

La formation d'éthylène a été mise en évidence dans le cas du produit 5b : l'éthylène a été recueilli et caractérisé par son spectre de masse, ainsi que par le spectre de RMN de son dérivé dibromé-1,2.

La pyrolyse de 5'g, analogue de 5g deutérié sur les deux groupes méthyles, conduit à la phényl-2 oxadiazol-1,3,4 one-5 deutériée 4', comme le montre le spectre de masse de cette dernière. Un transfert cyclique concerté, analogue à celui qui est observé dans les spectres de masse des produits des types 5, 7 et 9 (8), paraît donc probable pour cette élimination.



Mécanisme du réarrangement de Lander.

Le réarrangement thermique des aryl-2 alcoxy-5 oxadiazoles-1,3,4 en aryl-2 alkyl-4 oxadiazol-1,3,4 ones-5 est *intermoléculaire*, comme le montre la pyrolyse de mélanges : le chauffage à 220° de deux produits qui diffèrent à la fois par les groupes R₁ et R₂, conduit aux quatre aryl-2 alkyl-4 oxadiazol-1,3,4 ones-5 possibles, qui ont été isolées par chromatographie préparative en phase vapeur et identifiées (points de fusion, spectres IR et de RMN). Ainsi 5b et 7b donnent un mélange de 5b, 6c, 8a et 8b ; le même mélange peut être obtenu en chauffant ensemble 5c et 7a.

Cette expérience de réarrangement croisé peut aussi être faite en utilisant un mélange de p-méthoxyphényl-2 oxadiazol-1,3,4 one-5 4 ($R_1 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$; $R_2 = \text{H}$) (qui réagit vraisemblablement sous la forme tautomère 3), et du produit 5b : on obtient, après deux heures de chauffage à 250°, un mélange des deux aryl-2 oxadiazol-1,3,4 ones-5 4 ($R_1 = \text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$; $R_2 = \text{H}$, et $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R_2 = \text{H}$) et des deux produits 6b et 8a.

Selon WIBERG (4,9), le réarrangement thermique des alkylimino-éthers procèderait probablement par un mécanisme radicalaire. Dans le cas des imino-éthers des types 5, 7 et 9, nous n'avons constaté ni accélération de la réaction par le peroxyde de benzoyle, ni inhibition par le tritertiobutyl-2,4,6 phénol. De même, l'analyse des gaz formés lors de la pyrolyse de 5b en solution diluée, ne décèle pas de traces du butane qui aurait pu se former par couplage d'éventuels radicaux éthyloxy. Aussi, un transfert concerté à six centres A, ou même à huit centres B, n'est pas exclu.



Chacun de ces mécanismes (radicalaire ou concerté) implique une modification différente de la stéréochimie du carbone de R_2 qui est rattaché à l'oxygène. La synthèse de produits possédant un groupe R_2 primaire (pour minimiser la réaction d'élimination) mais rendu asymétrique par un atome de deutérium, est en cours : le réarrangement de ces produits devrait permettre de différencier ces diverses possibilités.

Références

- 1) J. ELGUERO, Bull. Soc. Chim. France, 1925 (1971).
- 2) J.W. SCHULENBERG et S. ARCHER, Organic Reactions, Vol. 14, J. Wiley, New-York, N.Y. (1965), a) p3 ; b) p 24 ; c) p27.
- 3) G.D. LANDER, J. Chem. Soc., 83, 406 (1903)
- 4) K.B. WIBERG, T.M. SHRYNE et R.R. KINTNER, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3160 (1957)
- 5) B.C. CHALLIS et A.D. FRENKEL, Chem. Comm., 303 (1972)
- 6) M. GOLFIER et R. MILCENT, Bull. Soc. Chim. France, 254 (1973)
- 7) M. GOLFIER et R. MILCENT, J. Heterocyclic Chem., à paraître.
- 8) G. BOUCHOUX, M. GOLFIER, Y. HENRY et R. MILCENT, résultats non publiés.
- 9) K.B. WIBERG et B.I. ROWLAND, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2205 (1955).