

ORIENTATION DE LA CYCLOADDITION D'OXAZOLONES MESOIONIQUES AUX ALCÈNES.

Okacha YEBDRI, Olivier HENRI-ROUSSEAU et Fernand TEXTIER^{*(1)}.

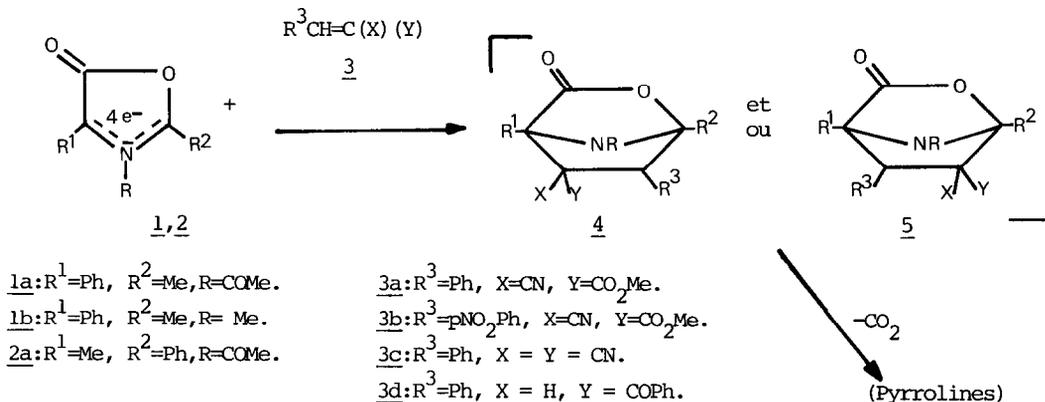
Institut des Sciences Exactes, Université d'ORAN, Es Sénia, Algérie.

Abstract: The regioselectivity of the cycloaddition of mesoionic oxazolones to alkenes has been found to be markedly dependent on the substituent groups present and an explanation is proposed.

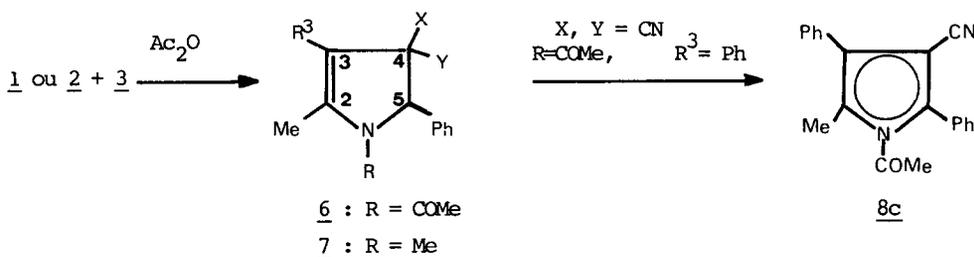
Il y a peu d'études expérimentales concernant la régiosélectivité de la cycloaddition aux alcènes, des oxazolones mésoioniques qui sont des ylures d'azométhine². Des résultats obtenus par Padwa et coll.³, et par nous-mêmes⁴, montrent que l'orientation préférentielle de l'addition ne semble pas pouvoir être expliquée par la méthode des perturbations⁵.

L'objet de cet article est de présenter nos résultats concernant la régiosélectivité de l'addition des oxazolones 1a, 2a et 1b à quelques alcènes électrophiles 3 (schéma 1) et d'en proposer une interprétation.

Schéma 1: Addition des oxazolones 1 et 2 aux alcènes 3.



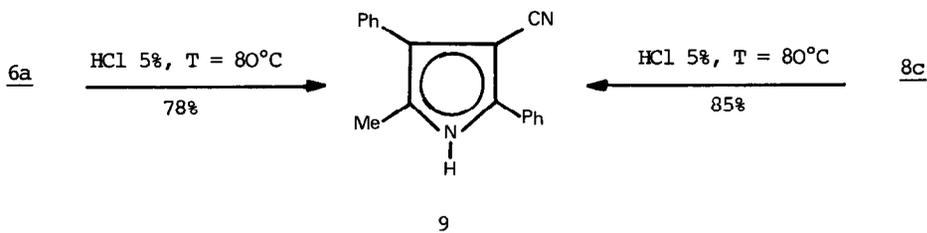
Résultats: L'addition des composés 1a et 2a⁶ aux alcènes 3, dans l'anhydride acétique porté à l'ébullition, conduit dans chaque cas à une Δ^2 -pyrroline 6 qui élimine HCN dans le cas de 3c, pour donner le pyrrole correspondant 8c. De la même manière, l'addition de l'oxazolone 1b⁷, dans l'anhydride acétique, à température ambiante, conduit aux pyrrolines 7 (tableau 1).

Tableau 1: Résultats relatifs à l'addition des oxazolones 1 et 2 aux alcènes 3.

Oxazolone	Oléfine	Produit	Rdt% (a)	F°C	RMN(CDCl ₃ , δ/TMS)	
					H ₅	Me - C ₂
<u>1a</u>	<u>3a</u>	<u>6a</u>	85	156	5,74 (s)	2,00 (s)
<u>2a</u>	<u>3a</u>	<u>6a</u>	68			
<u>1a</u>	<u>3b</u>	<u>6b</u>	78	148	5,70 (s)	1,98 (s)
<u>2a</u>	<u>3b</u>	<u>6b</u>	65			
<u>1a</u>	<u>3c</u>	<u>8c</u>	32 (b)	262		2,12 (s)
<u>2a</u>	<u>3c</u>	<u>8c</u>	23 (b)			
<u>1a</u>	<u>3d</u>	<u>6d</u>	63	151	5,47 (d)	2,03 (s)
<u>1b</u>	<u>3a</u>	<u>7a</u>	65	119	4,83 (s)	1,95 (s)
<u>1b</u>	<u>3c</u>	<u>7c</u>	62	101 (c)	4,58 (s)	1,92 (s)

a) Rdt. en produit purifié après que le dégagement de CO₂ a cessé; (2h30 pour 1a et 2a; 30 mn pour 1b); b) La réaction fournit beaucoup de goudrons et aucun autre produit d'addition n'a été mis en évidence. c) La pyrrolidine élimine lentement HCN, dès la température ambiante, et conduit au pyrrole correspondant.

La structure des Δ²-pyrrolines 6 et 7 est facilement établie à l'aide de la RMN ¹H lorsque X et Y sont différents de l'hydrogène. Le méthyle lié au C₂ apparaît en singulet ainsi que le proton lié au C₅. Dans le cas du composé 6d, le méthyle apparaît également en singulet et la fréquence de vibration νC=O du benzoyle à 1680 cm⁻¹ indique que ce groupement n'est pas conjugué avec la double liaison. La structure du pyrrole 8c est établie sans ambiguïté grâce à son hydrolyse chlorhydrique qui conduit au pyrrole 9 [F=256°C; IR(nujol, ν cm⁻¹): 3270 (N-H), 2200 (C≡N); RMN (pyridine D₅, δ/TMS: 2,21 (s, Me), 4,99 (N-H)]; ce composé est également obtenu par hydrolyse chlorhydrique de la Δ²-pyrrolidine 6a, dans un mélange méthanol/eau, 80/20.



Discussion: Il est important de souligner qu'à partir d'une oléfine 3 donnée, nous obtenons le même composé, que l'on utilise l'oxazolone 1a ou son isomère 2a; dans le cas du dipôle 1a, le produit obtenu doit provenir de l'intermédiaire 4 par élimination de CO₂, tandis que dans le cas de 2a, il doit provenir de l'intermédiaire 5. Il apparaît donc que pour 1a et 2a, la régiosélectivité n'est pas gouvernée par la position relative du groupement lactone par rapport aux substituants R¹ et R² mais dépend seulement de la position relative de ces derniers.

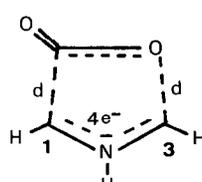
Nos résultats peuvent paraître surprenants puisque la dissymétrie des orbitales moléculaires induite par le groupement lactone doit être plus importante que celle induite par les substituants, comme l'ont confirmé les calculs CNDO/2 que nous avons effectués sur des oxazolones. Tout se passe comme si le carbone du dipôle portant le méthyle se comportait vis à vis de l'alcène électrophile comme l'extrémité la plus nucléophile. Or, si cela est bien en accord avec la position relative de la lactone par rapport au méthyle, dans le cas de 2a, c'est en contradiction avec cette position dans le cas de 1a et 1b. Ajoutons que le produit d'addition de l'azlactone provenant de la phénylalanine aux esters acryliques a également une régiosélectivité inverse de celle attendue⁸.

Il n'est pas possible de postuler un éventuel intermédiaire commun à 1 et 2 qui résulterait de la perte de CO₂ avant cycloaddition, car nous avons vérifié que l'élimination de CO₂ ne se produit qu'en présence du dipolarophile.

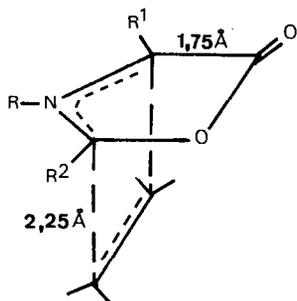
On ne peut pas non plus faire appel à des effets stériques, car il a été montré pour des dipôles-1,3 plus dissymétriques du point de vue des volumes des substituants, tels que les azides, les nitrile-oxydes et les diazoalcanes⁹, que ces effets jouent dans la régiosélectivité un rôle négligeable devant celui de la dissymétrie des OM⁵.

Nous pouvons proposer une interprétation des résultats en supposant que, lors de l'approche dipôle-dipolarophile, le groupement lactone s'éloigne légèrement de sa position d'équilibre¹⁰. En effet, les calculs CNDO/2 que nous avons effectués (Tableau 2) montrent que l'influence de ce groupement sur la dissymétrie des OM de l'ylure d'azométhine va en diminuant rapidement, puis s'inverse.

Tableau 2 : Coefficients des OM sur les atomes 1 et 3 de l'oxazolone 10 en fonction de d.

 <u>10</u>	d (Å)	H.O.		B.V.	
		C ₁	C ₃	C ₁	C ₃
	1,45	0,635	-0,510	0,303	0,636
	1,56	0,657	-0,587	0,331	0,588
	1,76	0,662	-0,680	0,462	0,510
	1,97	0,596	-0,765	0,589	0,385
	2,17	0,478	-0,614	0,670	0,222

La distance pour laquelle l'inversion des coefficients est observée, ($1,75 \text{ \AA}$), n'est que de $0,2 \text{ \AA}$ supérieure à celle de la distance d'équilibre pour une liaison C-C, ($1,55 \text{ \AA}$), mais nettement inférieure à celles que l'on rencontre dans les états de transition des réactions de cycloaddition ou de rétrocycloaddition ¹¹. Dans ces conditions, si l'on postule- ce qui paraît raisonnable - un état de transition tel que



11

dans lequel le groupement lactone est à une distance voisine de $1,75 \text{ \AA}$ du squelette de l'ylure d'azométhine et le dipolarophile à $2,25 \text{ \AA}$, il paraît compréhensible que l'orientation de la cycloaddition soit gouvernée par R^1 et R^2 et non par la lactone, ce qui rationalise l'ensemble des résultats expérimentaux.

Si l'on considère l'addition de 1a et 2a au même dipolarophile, nos résultats impliquent qu'il doit y avoir croisement des chemins réactionnels ; il n'est donc pas possible, dans ces conditions, d'utiliser la méthode des perturbations ; c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas développé les calculs correspondants.

Références

- 1- Adresse actuelle : Faculté des Sciences, Boulevard Lavoisier, 49045 ANGERS France.
- 2- a)- R. Huisgen, H. Gotthardt et H.O. Bayer, *Chem. Ber.*, 103, 2368 (1970) ;
b)- H. Gotthardt et R. Huisgen, *Chem. Ber.*, 103, 2625 (1970).
- 3- A. Pawda, H. Gingrich et R. Lim, *Tetrahedron Letters*, 3419 (1980).
- 4- O. Yebdri, O. Henri-Rousseau et F. Texier, Communication au VI^{ème} congrès international de Chimie hétérocyclique, Téhéran 1977.
- 5- K.N. Houk, *Acc. Chem. Research*, 8, 361 (1975) et réf. citées.
- 6- O. Yebdri et F. Texier, *Tetrahedron Letters*, 855 (1975) ; 1a est obtenu à partir de la C-phénylglycine et 2a à partir de la N-benzoylalanine dans l'anhydride acétique porté à ébullition.
- 7- 1b est préparé *in-situ* à partir de la N-méthyl, N-acétyl, C-phénylglycine.
- 8- F. Texier, O. Yebdri, A. Laidoudi, B. Talbi, F. Balegroune, G. Germain, *Tetrahedron Letters*, le produit obtenu provient d'un réarrangement du produit d'addition, sans élimination de CO_2 ; sa structure est établie à l'aide des R.X.
- 9- a)- J. Bourgois, M. Bourgois et F. Texier, *Bull. Soc. Chim. France*, II, 485 (1978)
b)- O. Henri-Rousseau, Thèse Dr. Sc., Perpignan 1974.
- 10- Lors de l'étude de la photoaddition d'une oxazolinone, Pawda et Coll. ont proposé un intermédiaire présentant une certaine analogie : A Pawda et S.I. Wetmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 2414 (1974).
- 11- P. Blaise et O. Henri-Rousseau, *N. J. Chim.*, 3, 369 (1979) et réf. citées.

(Received in France 27 September 1982)