

EXISTENCE D'ISOMERES E ET Z D'YLURES DE CYCLOIMMONIUM

G. SURPATEANU*, A. LABLACHE-COMBIER**, M. CONSTANTINESCU*** et J. MARKO****

*Laboratoire de Chimie Organique, Faculté de Technologie Chimique, Iasi Splai Bahlui Stg. 71, 6600 Iasi (Roumanie).

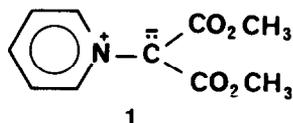
**Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, Associé au C.N.R.S. n° 351, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex (France).

***Centre de Calculs, Université "Al. I. Cuza", Iasi, 23 August 11, 6600 Iasi (Roumanie).

****Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Université de Lille II, 59045 Lille Cédex, (France).

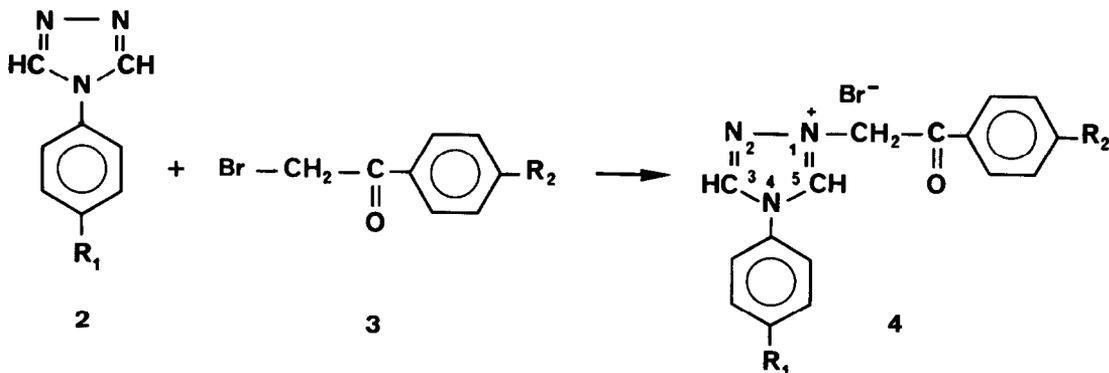
Abstract : E and Z isomers of p-nitrobenzoyl, 4-p-tolyl[1-2-4]triazolium methylide 5b and p-nitrobenzoyl, 4-p-phenyl[1-2-4]triazolium methylide 5e, have been characterised.

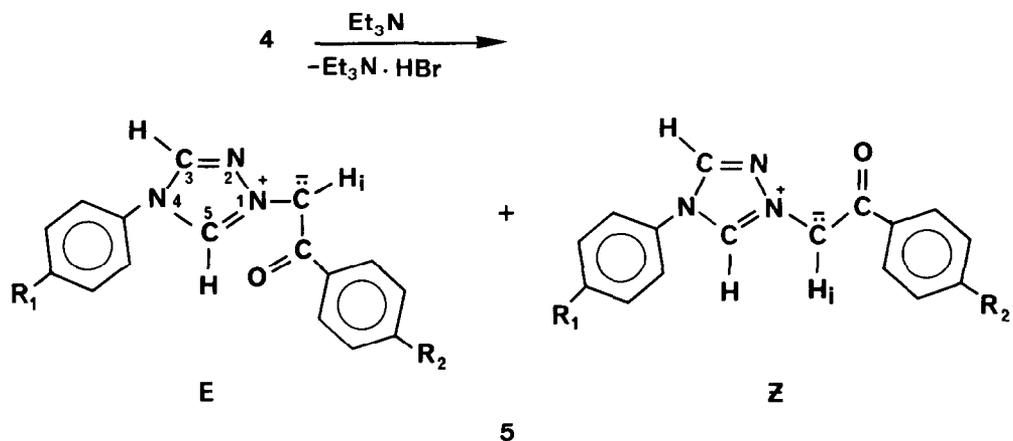
Nous avons montré, dans un travail théorique antérieur¹⁾, qu'il n'y a pas de libre rotation autour de la liaison N⁺-C⁻ du méthylure de dicarbométhoxyypyridinium 1.



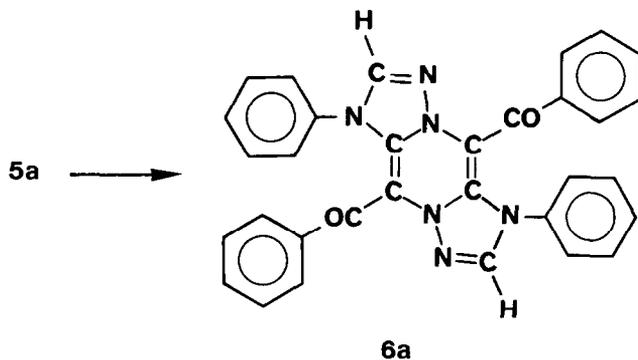
La barrière d'énergie autour de cette liaison est, d'après le calcul, de 14 Kcal/mole.

Afin de vérifier expérimentalement ce point, nous avons synthétisé des ylures dissymétriques de type 5 par la méthode décrite par le schéma suivant^{2,3)} :





- a) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$
 b) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{NO}_2$
 c) $R_1 = \text{CH}$, $R_2 = \text{NO}_2$



Les ylures 5b et 5c sont stables ; par contre l'ylure 5a est le siège d'une réaction de cycloaddition [3+3] qui conduit à un dimère . Ce corps est transformé après aromatisation en 6a.

Les ylures 5b et 5c peuvent exister sous deux formes isomères E et Z. La barrière d'énergie entre les formes E et Z de l'ylure 5b, calculée par la méthode MO-CNDO/2⁴), est de 17 Kcal/mol. La différence entre les énergies totales de 5b(E) et 5b(Z) est de 4 Kcal/mole. Ceci permet d'espérer que ces deux corps peuvent être obtenus simultanément lors de leur synthèse.

Les spectres de R.M.N.-H¹ des sels 4a,b,c, des ylures 5b,c et du dimère 6a sont très différents entre eux (Tableau I). Dans les sels 4, le carbone méthylénique est tétraédrique, dans les ylures 5 le carbone ylurique est trigonal. Le composé 6a ne possède que des protons aromatiques.

Tableau I : Caractéristiques R.M.N. ^1H des sels et des ylures de cycloimmonium

Composé	Valeurs (ppm) ^a	Composé	Valeurs (ppm) ^a
4a	6,53.s.2H (CH ₂) 7,86.m.10H (2Ph) 10,03.s.1H (H-3) 11,09.s.1H (H-5)	4b	6,53.s.2H (CH ₂) 7,80.m.5H (Ph) 8,34.j.8,52.4h (Ph-NO ₂) J _{AB} = 9,23 9,93.s.1H (H-3) 10,83.s.1H (H-5)
4c	2,44.s.3H (CH ₃) 6,53.s.2H (CH ₂) 7,52;7,81.4H (Ph-CH ₃) J _{AB} = 8,58 8,33;8,51.4H (Ph-NO ₂) J _{AB} = 9,23 9,90.s.1H (H-3) 10,80.s.1H (H-5)	5b(E+Z)	7,09.s.H ₁ (E) 7,17.s.H ₁ (Z) 7,71.m.5H(Ph) 8,15;8,28.4H(Ph-NO ₂) J _{AB} = 8,36 9,05.s.(H-5)(Z) 9,52.s.1H.(H-3)(E+Z) 11,51.s.(H-5)(E)
5c(E+Z)	2,44.s.3H (CH ₃) 7,04.s.H ₁ (E) 7,13.s.H ₁ (Z) 7,42;7,72.4H (Ph-CH ₃) J _{AB} = 8,39 8,02;8,18.4H (Ph-NO ₂) J _{AB} = 8,36 9,02.s.H-5 (Z) 9,49.s.1H.H-3 (E+Z) 11,51.s.H-5 (E)	6a	7,50;8,12.m.2OH(4 Ph) 9,92.s.2H (H-3)

s = singulet ; m = multiplet ; AB = spectre AB aromatique ; a = 80 Mz ; DMSO-d₆

Dans 5b et 5c le proton H₁ lié au carbone ylurique et le proton 5 résonnent chacun à deux fréquences différentes. Dans les deux cas, la somme des intégrales des deux pics de H₁ et de H₅ correspond à un proton. Le proton 3 de 5b et de 5c n'apparaît que sous la forme d'un seul singulet.

L'intensité relative des deux pics correspondant au proton H₅ et H₁ de 5b est constante lorsque l'on fait varier la température de l'échantillon de 20°C à 45°C, le solvant étant le DMSO-d₆.

Nous avons synthétisé l'ylure 5c, dont le spectre R.M.N. est plus simple que celui de l'ylure 5b dans deux conditions différentes (Tableau II).

Dans la première synthèse, 5c est synthétisé dans le chloroforme par addition de triéthylamine sur le sel 4c. Il est isolé puis cristallisé du mélange alcool-méthylrique-n hexane. Toutes les opérations sont effectuées à température ambiante. La seconde synthèse a été effectuée à partir de 4c dans le tube de R.M.N.. Le solvant employé est le DMSO-d₆, Et₃N.

Tableau II : Composition en isomères E et Z de l'ylure 5c

Synthèse	Solvant	Température en °C	E% ^a	Z% ^a
1	DMSO-d ₆	22	46	54
2	DMSO-d ₆	22	82	18
	DMSO-d ₆	45	51	49
	DMSO-d ₆	70	37	63

a) Le pourcentage résulte de l'intégration des signaux du proton H5

Lorsque, dans le cas précédent, l'on ajoute D₂O, une fois la synthèse terminée, le signal correspondant au proton 5 de la forme E disparaît, celui de la forme Z diminue d'intensité.

Il découle du Tableau II qu'à température ordinaire le pourcentage relatif en isomères E et Z est différent lorsque le produit est synthétisé suivant le mode 1 ou suivant le mode 2. Lorsque la température de prise du spectre R.M.N. (synthèse 2) augmente, le pourcentage de la forme Z augmente.

Lorsque la forme Z prédomine, le spectre I.R. de 5c fait apparaître une bande d'absorption $\nu_{C=O}$ à 1660 cm⁻¹, fréquence d'absorption classique de groupements carbonyles liés à un carbone ylurique^{5,6}. Par contre, dans les échantillons où la forme E prédomine, cette bande est déplacée vers 1600 cm⁻¹. Ceci traduit l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire extrêmement forte.

Ce travail constitue le premier exemple de la mise en évidence expérimentale de l'existence d'isomères E et Z dans un ylure dissymétrique. Ceci confirme les prévisions théoriques.

Références

1. G. Surpateanu, M. Constantinescu, A. Lablache-Combier. Theor. Chem. Acta (soumis pour publication, 1984).
2. M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpateanu, V. Barboiu. Rev. Roum. Chim. **24**, 5, 733 (1981).
3. M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpateanu, V. Barboiu. Tetrahedron, **39**, 14, 2417 (1983).
4. J.A. Pople, D.L. Beveridge. Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York, 1970. QCPE 141.
5. G. Surpateanu, J.P. Cateau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier. Tetrahedron **22**, 2647 (1977).
6. I. Zugravescu, M. Petrovanu. N-Ylid Chemistry. McGraw-Hill, 1976.

(Received in France 16 July 1984)