

1,2,4-TRIAZOLIUM-YLURES—VI¹

RÉACTIONS DES TRIAZOLIUM-PHÉNACYLURES AVEC LES ALCYNES SYMÉTRIQUES

M. PETROVANU*, C. LUCHIAN et G. SURPATEANU

Institut Polytechnique "Gh. Asachi", Laboratoire de Chimie Organique, Jassay, 11, rue 23 August, Roumanie

et

V. BARBOIU

Institut de Chimie Macromoléculaire "P. Poni", Jassay, Aleea Ghica Vodă, 41 A, Roumanie

(Received in France 18 November 1980)

Résumé—Dans la réaction des 4-aryl-1,2,4-triazolium-phénacylures avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle, les adduits cycliques de type 5, initialement formés, conduisent par une scission de la liaison C-N du cycle dihydropyrronique, aux produits 6-9.

Abstract—In the reaction of 4-aryl-1,2,4-triazolium-phenacylides with dimethyl acetylenedicarboxylate, the initial cyclo-adducts 5 undergo C-N bond fission giving 6-9.

Les réactions de cycloaddition dipolaire-1,3 des cycloimmonium-ylures avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle (DMAD) ont fait l'objet de multiples recherches, puisque habituellement la réactivité d'un dipôle-1,3 est mis en évidence par ce genre de réactions.

Au cours de nos recherches concernant l'obtention et la réactivité de 1,2,4-triazolium-ylures, nous avons commencé à étudier les réactions des ces ylures avec les alcynes symétriques (tel que DMAD) et dissymétriques (tel que propiolate d'éthyle), tenant compte que la littérature ne les signale pas. Nous avons choisi en premier lieu, l'étude des réactions des triazolium-phénacylures avec les alcynes symétriques, mais les difficultés soulevées au cours de la détermination des structures des produits de réaction, nous a obligés à nous occuper premièrement de l'action des ylures mentionnés sur les alcynes dissymétriques.

Dans le travail précédent,¹ on a réussi à établir que dans les réactions des triazolium-phénacylures de type 1-4 avec le propiolate d'éthyle, on obtient des dérivés triazoliques substitués en position 3, de type 10-13.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

On a fait réagir les ylures 1-4, obtenus *in situ* à partir des sels de cycloimmonium correspondants, en proportions molaires avec le DMAD, en solution chloroformique ou benzénique anhydre, à la température ambiante. On a obtenu les produits 6-9. On a isolé les mêmes produits, à partir des ylures 1-4 préparés antérieurement et du DMAD, mais le rendement est faible.

La structure des produits 6-9 a été établie à l'aide des données chimiques et spectrales et en comparaison avec les produits 10-13, obtenus dans les réactions de mêmes triazolium-phénacylures avec le propiolate d'éthyle.

Les spectres de RMN ¹H montrent clairement que à l'exception des protons des groupements phényle et, dans le cas du produit 9, des protons du groupement méthyle, tous les produits contiennent encore trois protons parmi lesquels un est labile. L'existence du proton labile a été mise en évidence qualitativement par le test Zerevitinov.

Tenant compte des conclusions concernant les structures des produits 10-13, nous avons supposé que les

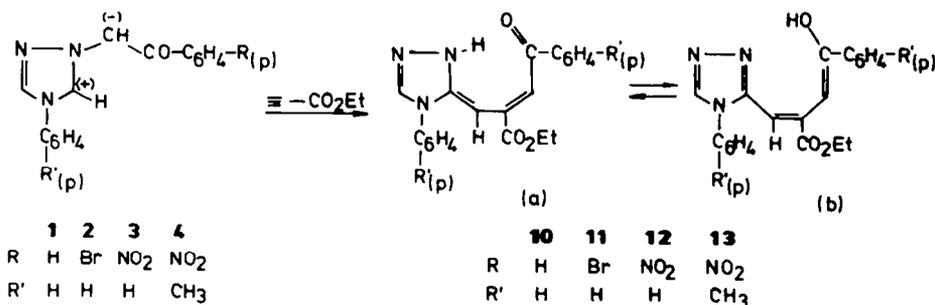


Schéma 1.

Tenant compte des résultats obtenus avec un alcyne dissymétrique, nous avons repris et interprété les résultats des réactions des triazolium-phénacylures avec DMAD.

produits des réactions des ylures 1-4 avec le DMAD ont les structures tautomères indiqués dans Schéma 2. D'après les spectres de RMN ¹H et IR, seule la structure de type A semble exister.

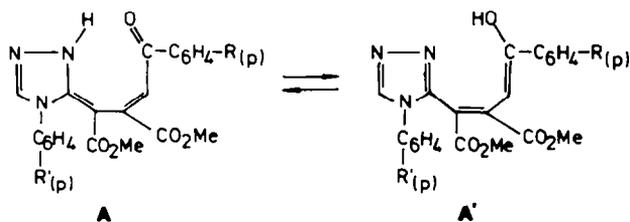
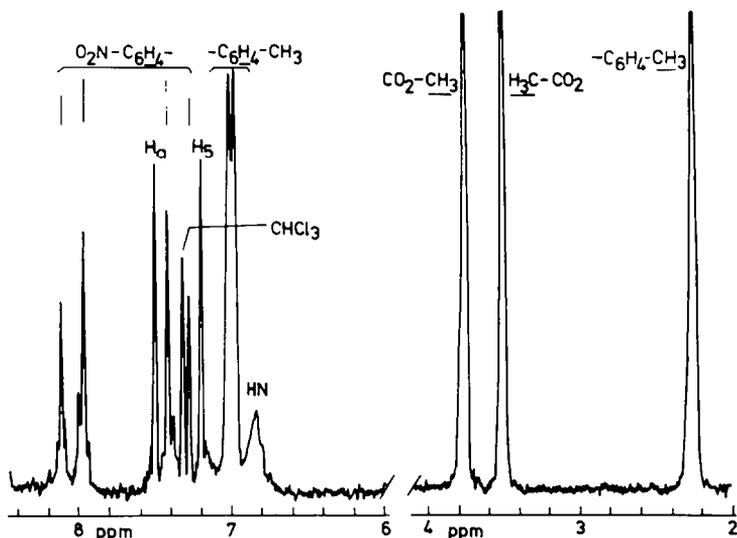


Schéma 2.

Fig. 1. Spectre de RMN ^1H du produit 9 et attribution des signaux (CDCl_3 , à 20°).

Pour établir les structures des produits 6-9, on a utilisé surtout les indications spectrales obtenues pour le produit 9, dans lequel, grâce aux substituants des positions para des noyaux benzéniques, les superpositions des signaux sont exclues. Le spectre de RMN ^1H du produit 9 se trouve dans la Fig. 1.

En plus, pour attribuer les signaux aux protons H_3 et H_a nous avons utilisé le spectre du produit 9 obtenu à

partir de 4-p-tolyl-1,2,4-triazole deutérié en positions 3 et 5. L'analyse spectrale en RMN ^1H montre que, contrairement aux produits de réaction avec le propionate d'éthyle, le produit 9 existe sous une seule structure.

Il faut mentionner que, les spectres dans l'acétone sont similaires aux spectres dans le chloroforme, dans les limites des effets normaux de solvant, avec une exception pour le déplacement du proton labile à 6.8 ppm vers

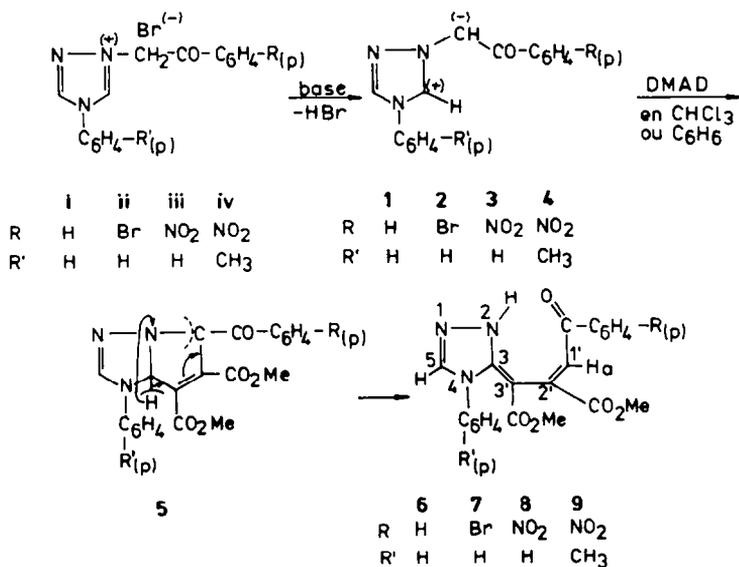


Schéma 3.

approximativement 8 ppm; ce fait est explicable par les liaisons d'hydrogène intermoléculaires possibles dans l'acétone.

D'après les données spectrales RMN ¹H et IR nous proposons comme structure probable des produits 6-9, la structure cétonique (A), tenant compte des observations suivantes. Le signal du proton H_a, dans la structure énolique (A'), devrait se placer à 5.9-6.0 ppm,¹ mais les spectres des produits de réaction entre les ylures 1-4 et le DMAD, ne présentent aucun signal dans la région respective. En plus, le déplacement chimique observé pour le proton H_a, δ = 7.55 ppm, correspond très bien au déplacement chimique du même proton dans la structure cétonique des produits obtenus avec le propiolate d'éthyle, dont la valeur est δ = 7.4 ppm.¹ Les spectres d'absorption IR obtenus pour l'état solide, présentent deux bandes carbonyliques, l'une à 1720 cm⁻¹ appartenant au groupement -CO-Ar, l'autre à 1670 cm⁻¹, appartenant à deux groupements -CO₂Me, pour lesquels l'attribution a été faite par analogie avec les spectres IR des produits 10-13.¹ Il faut mentionner que l'intensité de la bande à 1720 cm⁻¹ devrait être nulle dans l'hypothèse d'une structure unitaire énolique (A'), ou beaucoup diminuée dans l'hypothèse d'un mélange de structures (A) et (A').

Nous considérons donc, que la structure la plus probable, vu les données chimiques et spectrales, est la forme cétonique (A) (malgré un faible déblindage des protons aromatiques 2).

En conclusion, on propose pour les réactions des triazolium-phénacylures 1-4 avec le DMAD le mécanisme réactionnel de Schéma 3.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur un spectromètre JNM-C-60 HL à 60 MHz et à la température ambiante. Les solvants utilisés ont été le chloroforme deutérié et l'acétone d₆. Comme signal de référence on a utilisé le TMS. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Specord-71.

La synthèse des sels de cycloimmonium I-IV a été décrite précédemment.^{1,3} Le 4-phényl-1,2,4-triazolium-phénacylure I a été préparé selon la méthode déjà décrite.³

Méthode générale d'obtention des produits de réaction des triazolium-phénacylures avec le DMAD

Voie A. On suspend 10 mmol de sel de cycloimmonium dans 70 ml de chloroforme, on ajoute 10 mmol de DMAD et on laisse tomber goutte à goutte, en agitant continuellement, une solution de 1.5 ml de triéthylamine dans 15 ml de chloroforme. On laisse le mélange réactionnel 24 hr à la température ambiante. On lave la solution organique trois fois à l'eau, on sèche sur Na₂SO₄ anhydre et on chasse le solvant. Le résidu est lavé avec de l'alcool méthylique et le produit brut dissous dans 2 ml de chloroforme, est séparé par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant CHCl₃).

Voie B. On ajoute 10 mmol DMAD et 1.5 ml de triéthylamine à une suspension de 10 mmol de sel de cycloimmonium dans 70 ml de benzène anhydre. On agite 30 min et on laisse le mélange au repos pendant 24 hr. On filtre le bromhydrate de triéthylamine formé et on chasse le solvant. On lave le résidu avec de l'alcool méthylique et le produit brut dissous dans 2 ml de chloroforme, est séparé par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant CHCl₃).

Voie C. On dissout 10 mmol de triazolium-phénacylure dans 70 ml de chloroforme et on ajoute 10 mmol de DMAD. On agite pendant 1 hr et on laisse à la température ambiante 24 hr. On réduit le volume de la solution chloroformique à 4 ml et le produit brut est séparé par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant CHCl₃).

3 - (1' - Benzoyl - 2',3' - dicarbométhoxypropényliden - 3') - 4 - (phényl - 1,2,4 - triazolidene - 2,3 (6)

On l'obtient d'après la méthode générale (voies A, B et C), à partir de 10 mmol de sel i ou de 10 mmol d'ylure 1 et de 10 mmol de DMAD. Cristaux aciculaires blancs (1.2 g). F = 128° (déc). Trouvé C, 64.18; H, 4.62; N, 10.98; calculé pour C₂₂H₁₉N₃O₅: C, 65.18; H, 4.69; N, 10.37%. IR (KBr, cm⁻¹): 3250 (NH); 1720 (C=O cétonique); 1670 (C=O estériques); 1630 (C=C oléfiniques et C=N); 1590 et 1540 (C=C aromatiques). RMN (CDCl₃): δ = 7.50 ppm (s, H_a); 7.20 ppm (s, H_b); 7.10-7.20 ppm (multiplet dégénéré en singulet, 10 H aromatiques); 6.80 ppm (s large, fort influencé de l'humidité du solvant et de la température, NH); 3.75 ppm (s, CO₂CH₃); 3.50 ppm (s, CO₂CH₃).

3 - (1 - p - Bromo - benzoyl - 2',3' - dicarbométhoxypropényliden - 3') - 4 - (phényl - 1,2,4 - triazolidene - 2,3 (7)

On le prépare par la méthode générale (voies A et B) à partir de 10 mmol de sel II et de 10 mmol de DMAD. Cristaux blancs-nacrés (1.5 g). F = 185° (déc). Trouvé N, 9.62; calculé pour C₂₂H₁₈N₃O₅Br: N, 8.67%. Les caractéristiques IR sont identiques à celles du produit 6. RMN (CDCl₃): δ = 7.50 ppm (s, H_a); 7.25 ppm (s, H_b); 7.30 et 7.50 ppm (quasidoublets qui forment un spectre AA'BB', -C₆H₄-Br); 7.10-7.20 ppm (multiplet dégénéré en singulet, -C₆H₅); 6.80 ppm (s large, NH); 3.70 ppm (s, CO₂CH₃); 3.45 ppm (s, CO₂CH₃).

3 - (1' - p - Nitro - benzoyl - 2',3' - dicarbométhoxypropényliden - 3') - 4 - (phényl - 1,2,4 - triazolidene - 2,3 (8)

On l'obtient selon la méthode générale (voie A) à partir de 10 mmol de sel III et de 10 mmol de DMAD. Produit blanc nacré (1.4 g). F = 189-190° (déc). Trouvé C, 59.58; H, 4.27; N, 12.24; calculé pour C₂₂H₁₈N₄O₇: C, 60.00; H, 4.09; N, 12.72%. Le spectre IR est identique à celui du produit 6. RMN (CDCl₃): δ = 8.05 et 7.35 ppm (quasidoublets qui forment un spectre AA'BB', -C₆H₄-NO₂); 7.55 ppm (s, H_a); 7.25 ppm (s, H_b); 7.05 et 6.92 ppm (quasidoublets qui forment un spectre AA'BB', -C₆H₅); 6.8 ppm (s large, NH); 3.75 ppm (s, CO₂CH₃); 3.55 ppm (s, CO₂CH₃).

3 - (1' - p - Nitro - benzoyl - 2',3' - dicarbométhoxypropényliden - 3') - 4 - (p - toyl - 1,2,4 - triazolidene - 2,3 (9)

On l'obtient d'après la méthode générale (voie A), à partir de 10 mmol de sel IV et de 10 mmol de DMAD. Cristaux blancs (1.6 g). F = 169-170° (déc). Trouvé C, 58.90; H, 4.43; N, 12.70; calculé pour C₂₃H₂₀N₄O₇: C, 59.46; H, 4.31; N, 12.07%. Le spectre IR est identique à celui du produit 6. RMN (CDCl₃): δ = 8.00 et 7.40 ppm (quasidoublets qui forment un spectre AA'BB', -C₆H₄-NO₂); 7.55 ppm (s, H_a); 7.2 ppm (s, H_b); 7.05 et 6.92 ppm (quasidoublets qui forment un spectre AA'BB', -C₆H₄-CH₃); 6.82 ppm (s large, NH); 3.80 ppm (s, CO₂CH₃); 3.55 ppm (s, CO₂CH₃); 2.23 ppm (s, -C₆H₄-CH₃).

BIBLIOGRAPHIE

- Partie V: M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpățeanu et V. Bârboiu, *Tetrahedron* (précédent).
- L. M. Jackman et S. Sternhell, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford (1969).
- M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpățeanu et V. Bârboiu, *Rev. Roumaine Chim.* **24**, 733 (1979).