

REACTIONS DE CYCLOADDITION DIPOLAIRE-1,3 DES THIAZOLONES ET DES SELENAZOLONES MESOIONIQUES AVEC L'ACÉTYLENE DICARBOXYLATE DE METHYLE—II

INFLUENCE DE LA NATURE DES SUBSTITUANTS SUR LA REACTIVITE OBSERVEE ET SUR LA NATURE DES PRODUITS OBTENUS

M. BAUDY et A. ROBERT*

Groupe de Recherches de Chimie Structurale, Equipe associée au C.N.R.S., Université de Rennes, 35042 Rennes,
France

et

C. GUIMON

Laboratoire de Chimie Organique Physique, ERA 895, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue
Philippon, 64000 Pau, France

(Received in France 29 September 1981)

Résumé—Les thiazolones et les selenazolones mésoioniques réagissent avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle pour donner selon la nature des substituants des thiophènes ou des pyridones. Nous montrons que la réactivité des thiazolones mésoioniques vis à vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle peut s'interpréter à partir de la théorie des perturbations du second ordre limitée aux orbitales frontières. L'évolution du cycloadduit primaire en fonction de la température et de la nature des substituants peut s'expliquer par une compétition entre une réaction de Diels-Alder conduisant à un thiophène et une désulfuration ou une désélenuration conduisant à une pyridone.

Abstract—Mesoionic thiazolones and selenazolones react with dimethyl acetylene dicarboxylate to give thiophenes or pyridones. We show that the reactivity of the mesoionic thiazolones towards dimethyl acetylene dicarboxylate may be explained by second order perturbation theory, limited to frontier orbitals. The influence of the temperature and of the nature of the substituents on the evolution of the primary cycloadduct can be explained by a competition between a retro Diels-Alder reaction giving a thiophene and a desulfurisation or a deselenurisation giving a pyridone.

Il est connu que la réaction des thiazolones mésoioniques **1** avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle donne selon la nature des substituants les thiophènes **3** ou les pyridones **4** (schéma 1). Le cycloadduit primaire **2** n'a jamais été isolé. Il semble cependant raisonnable de postuler la formation intermédiaire de ce composé **2**.¹⁻³ On sait en effet que les thiazoles mésoioniques s'additionnent à divers composés éthyléniques pour donner des cycloadduits analogues à **2** mais thermiquement stables.⁴

Un cycloadduit primaire obtenu dans des conditions de réaction relativement douces, a d'ailleurs pu être isolé au cours de la réaction de **1** ($X = H, R_1 = R_2 = Ph$) avec le benzyne. Il a été montré que ce produit primaire peut être thermolysé en donnant un benzothiophène et du phényl isocyanate.⁵ Nous avons quant à nous également mis en évidence que la formation des thiophènes **3** s'accompagne de la formation de phényl isocyanate (partie expérimentale).

Aucune étude systématique n'avait jusqu'ici été réalisée pour tenter de répondre aux deux questions suivantes:

—Quelle est l'influence des groupes X, R_1 et R_2 sur la réactivité des thiazolones mésoioniques?

—Quels sont les facteurs responsables de l'évolution de l'intermédiaire bicyclique **2** en thiophène **4** ou en pyridone **4**?

Comme nous avons mis au point une méthode simple de synthèse de nombreuses thiazolones mésoioniques

diversement substituées,⁶ nous nous sommes proposés d'étudier ces deux problèmes.

La réaction de l'acétylène dicarboxylate de méthyle avec les thiazolones mésoioniques **1** se prête bien à une étude de réactivité en fonction de la nature des substituants car dans la plupart des cas cette réaction est pratiquement quantitative et conduit à des composés faciles à purifier.

Influence de la nature des substituants sur la réactivité des thiazolones mésoioniques vis à vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle.

Nous avons fait réagir l'acétylène dicarboxylate de méthyle avec les diverses thiazolones mésoioniques **1** ($R_1 = R_2 = Ph, X$ variable) ou ($X = NO_2, R_2 = Ph, R_1$ variable) dans les mêmes conditions de concentration et de température et nous avons suivi par spectroscopie U.V. la cinétique de cette réaction. Nous avons montré que cette réaction suit une cinétique du second ordre et nous avons mesuré les constantes k de vitesse en fonction de la nature de $X(R_1 = R_2 = Ph)$ ou en fonction de la nature de R_1 ($X = NO_2, R_2 = Ph$) (Tableau 1).

Comme l'intermédiaire **2** est très instable et qu'il n'a jamais pu être mis en évidence même pour des temps de réaction correspondant à des réactions incomplètes, il semble raisonnable de postuler que cette réaction a pour étape cinétique la formation du cycloadduit **2**.

Nous avons montré que les thiazolones mésoioniques

Tableau I. Formation de thiophènes ou de pyridones selon la nature des substituants

X	R ₁	R ₂	k mole ⁻¹ .l.s ⁻¹	Rdt (%) en thiophène	Rdt (%) en pyridone
MeO	Ph	Ph	6,7	80	-
H	Ph	Ph	4,5	99	-
Cl	Ph	Ph	3,1	80	-
NO ₂	Ph	Ph	1,0	97	-
NO ₂	SPh	Ph	3,6	94	-
NO ₂	CN	Ph	1,7	98	-
H	CN	Ph	-	92	-
NO ₂	CH ₃	Ph	5,4	59	32
NO ₂	N(Me) ₂	Ph	13,6	98	-
NO ₂	Ph	PhCH ₂	-	-	80
Cl	Ph	PhCH ₂	-	-	80
NO ₂	-N(CH ₃) -	CH=CH-	-	-	60
Cl	-N(CH ₃) -	CH=CH-	-	-	52

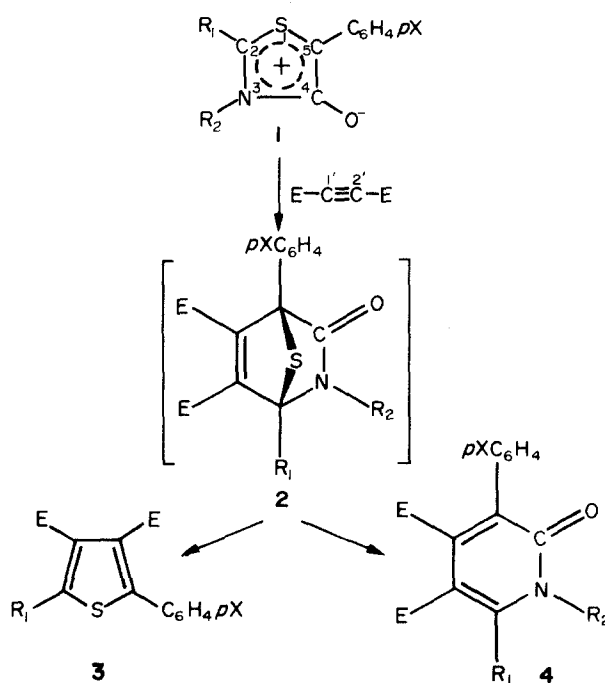


Schéma 1.

réagissent avec les composés éthyléniques selon une réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 contrôlée par les interactions entre les orbitales frontières du dipôle et du dipolarophile.⁴ L'énergie d'interaction peut être calculée à partir de la relation approchée suivante:⁷

$$\Delta E' = \frac{((C_{HO2}C_{BV1'} + C_{HO5}C_{BV2'})\beta)^2}{E_{AHO} - E_{BBV}} + \frac{((C_{HO1'}C_{BV2} + C_{HO2'}C_{BV5})\beta)^2}{E_{BHO} - E_{ABV}} \quad (1)$$

$\Delta E'$ est l'énergie d'interaction mise en jeu lors de la formation des liaisons entre les atomes 2 et 5 du dipôle

(thiazolone mésoionique A) et les atomes 1' et 2' du dipolarophile (acétylène dicarboxylate de méthyle B).

C_{HO2} et C_{BV2} (ou C_{HO5} et C_{BV5} , ou $C_{HO1'}$ et $C_{BV1'}$, ou $C_{HO2'}$ et $C_{BV2'}$) représentent les coefficients des orbitales atomiques 2 p_z sur l'atome 2 (ou 5 ou 1' ou 2') dans les orbitales moléculaires HO et BV respectivement d'énergie E_{AHO} et E_{ABV} (ou E_{BHO} et E_{BBV}). β est l'intégrale d'échange entre les atomes 2 et 1' ou 5 et 2'.

Les niveaux d'énergie correspondant aux orbitales frontières HO et BV des thiazolones mésoioniques 1 ont été calculés pour des modèles simplifiés 1 (R = R₂ = CH₃, R₁ = Ph) et 1 (R = R₂ = CH₃, R₁ = CN), et ceux correspondant à l'acétylène dicarboxylate de méthyle par la méthode CNDO/S^{8,9} (Schéma 2 et 3).

On constate que les interactions prépondérantes ont lieu entre la HO du dipôle et la BV de l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Dans ces conditions on peut, dans un premier temps, négliger le second terme de la relation précédente. De plus, nous admettrons que, en première approximation, les numérateurs des deux termes de cette expression varient peu lorsqu'on change les substituants. Cette hypothèse nous semble raisonnable

puisque'un calcul CNDO/S montre que les coefficients des carbones 2 et 5 varient peu dans la HO et la BV lorsque R_1 varie ($R_1 = \text{Ph}$ ou $R_1 = \text{CN}$) (Tableau 2).

$$\Delta E' = A\beta^2 \left[\frac{1}{E_{\text{AHO}} - E_{\text{BBV}}} + \frac{1}{E_{\text{BHO}} - E_{\text{ABV}}} \right] \approx \frac{A\beta^2}{E_{\text{AHO}} - E_{\text{BBV}}} \quad (2)$$

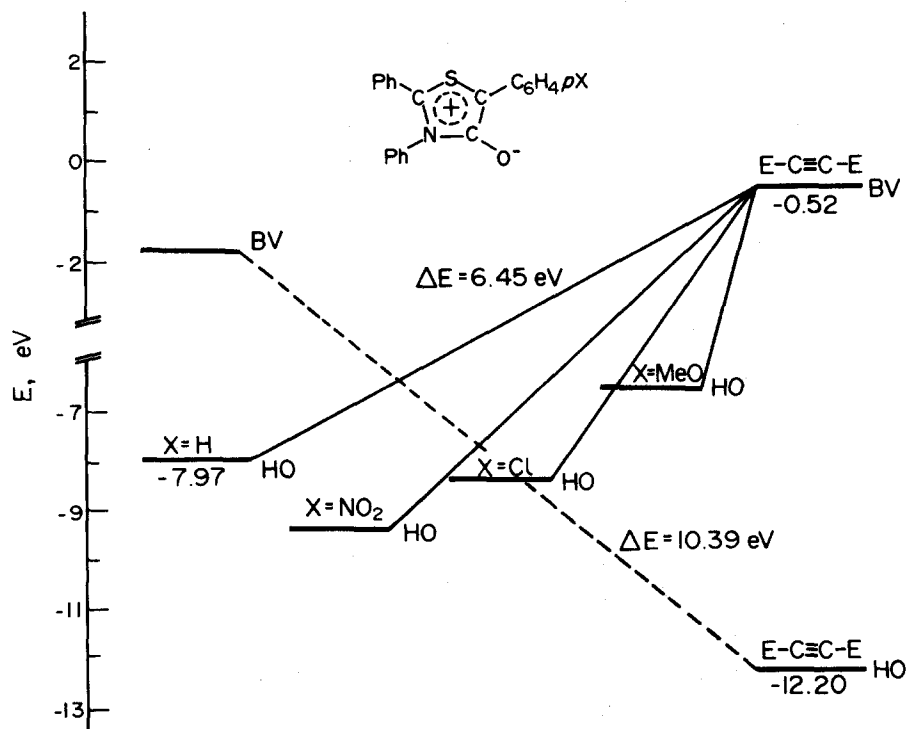


Schéma 2. Diagramme des orbitales frontières. Le calcul CNDO/S a été effectué sur la thiazolone mésoionique 1 ($R = R_2 = \text{CH}_3$, $R_1 = \text{Ph}$). Nous retenons ces valeurs pour la thiazolone mésoionique 1 ($R = R_1 = R_2 = \text{Ph}$). Les niveaux d'énergie des autres thiazolones mésoioniques 1 ($R = \text{pXC}_6\text{H}_4$) sont indiqués de façon relative en fonction de la nature de X.

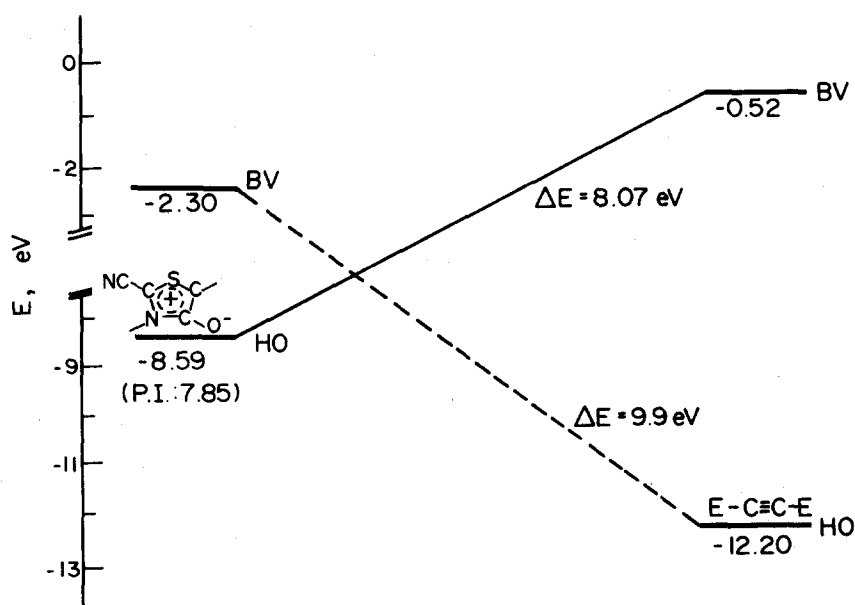
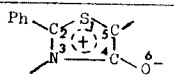
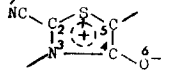
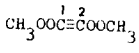


Schéma 3. Diagramme des orbitales frontières

Tableau 2. Valeurs des coefficients C des orbitales atomiques dans les orbitales frontières des dipôles et des dipolarophiles.

Composés	OM	Energie eV	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
	HO	-7,97	-0,20	-0,30	+0,12	+0,16	+0,69	-0,50	-
	BV	-1,81	-0,32	+0,54	-0,40	0	+0,28	0	-
	HO	-8,59	-0,16	-0,35	+0,17	+0,15	+0,67	-0,51	+0,16
	BV	-2,30	-0,38	+0,61	-0,43	0	+0,35	0	-
	HO	-12,20	0,41	0,41					
	BV	-0,52	0,48	-0,48					

Dans la plupart des cas étudiés cette relation simplifiée (2) permet de rendre compte des constantes de vitesse observées pour ces réactions de cycloaddition dipolaire-1,3 (Tableau 1). Ainsi lorsque la thiazolone mésoionique est substituée par un groupement X variable ($R_1 = R_2 = \text{Ph}$), on note une constante de vitesse plus grande pour $X = \text{MeO}$ que pour $X = \text{NO}_2$. La relation (2) permet bien de rendre compte de ce résultat puisque l'on sait qu'un groupe donneur d'électrons élève l'énergie de l'orbitale frontière (HO) tandis qu'un groupe attracteur abaisse cette énergie¹⁰ (Schéma 2). On constate de façon analogue, lorsque $X = \text{NO}_2$, $R_2 = \text{Ph}$, R_1 variable, qu'un groupe R_1 donneur d'électrons, tel $\text{N}(\text{Me})_2$, augmente considérablement la valeur de la constante de vitesse de cette réaction (Tableau 1). Toutefois, la thiazolone mésoionique **1** ($R_1 = \text{CN}$, $R_2 = \text{Ph}$, $X = \text{NO}_2$), bien que substituée par un groupement cyano fortement électro-attracteur, est plus réactive que **1** ($R_1 = R_2 = \text{Ph}$, $X = \text{NO}_2$). Ce résultat peut en partie s'expliquer par un encombrement moindre du groupe cyano relativement au groupe phényle, mais peut également pour une large part résulter de l'abaissement important des niveaux d'énergie de l'orbitale frontière BV de ce composé (Schéma 3).

L'énergie d'interaction doit être calculée dans ce cas à partir de la relation (1) qui tient compte à la fois des interactions HO dipôle BV dipolarophile et BV dipôle HO dipolarophile.

$$\text{Pour } X = \text{NO}_2, R_1 = R_2 = \text{Ph}$$

$$\Delta E' = 96 \times 10^{-3} \beta^2$$

$$\text{Pour } X = \text{NO}_2, R_1 = \text{CN}, R_2 = \text{Ph}$$

$$\Delta E' = 101 \times 10^{-3} \beta^2$$

Ce résultat montre bien l'importance de la deuxième interaction qui dans ce cas ne peut donc pas être négligée.

Etude de l'évolution du produit primaire de cycloaddition 2. Les résultats rassemblés dans le Tableau 1 montrent clairement que l'évolution du cycloadduit primaire **2** dépend dans une très large mesure de la nature des substituants portés par le dérivé mésoionique. Une observation analogue a été également faite par Potts qui a interprété ces résultats en estimant que des groupements encombrants favorisent la formation des thiophènes relativement aux pyridones.^{1,11} Une telle interprétation ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des résultats rassemblés dans le Tableau 1. On notera en particulier que les thiazolones mésoioniques **1** ($R_1 = \text{CN}$)

conduisent à un rendement en thiophène supérieur à 90%¹² bien que le groupement cyano soit linéaire et par suite moins encombrant qu'un groupement aryle ou benzyle. Ce sont cependant les pyridones **4** qui sont obtenues avec un rendement de 80% lorsque les dérivés mésoioniques sont substitués par des groupements $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{PhCH}_2$.

Si on examine les résultats du Tableau 1 (à l'exclusion des deux derniers exemples) on constate que les thiazolones mésoioniques **1** pour lesquelles R_1 et R_2 sont des groupements possédant des électrons π ou n conduisent aux thiophènes avec au moins 80% de rendement. Par contre, si l'un au moins de ces groupements est un hydrogène ou un groupe alkyle on obtient uniquement la pyridone ou un mélange de thiophène et de pyridone. Il est par suite tentant de postuler que la formation des thiophènes résulte d'une réaction de retro Diels-Alder à partir de l'intermédiaire **2**. Dans une telle réaction où l'état de transition doit ressembler aux produits finaux (le thiophène et l'isocyanate de phényle), l'énergie de l'état de transition pourrait être abaissée chaque fois que des interactions secondaires d'orbitales stabilisantes sont possibles. Les thiazoles mésoioniques **1** pour lesquels R_1 et R_2 ne sont pas indépendants $R_1, R_2 = -\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$, conduisent à des cycloadduits primaires dont la structure interdit une réaction de retro Diels et Alder. Il n'est donc pas étonnant que seule la formation de pyridones soit observée dans ces cas (2 derniers exemples du Tableau 1).

Les calculs CNDO/S et EHT que nous avons réalisés sur le diphenyl thiophène **3** et sur l'isocyanate de phényle montrent que les interactions secondaires induites par les groupements phényles sont effectivement stabilisantes.

Ainsi que nous l'avions fait dans un travail précédent⁴ nous avons réalisé un calcul EHT sur la super molécule représentant par hypothèse l'état de transition de la réaction de Diels et Alder entre l'isocyanate et le thiophène, ou entre l'isocyanate de phényle et le diphenyl-2,5 thiophène (état de transition qui est le même que celui de la réaction inverse de retro Diels et Alder à partir des composés **2** correspondants). Nous avons calculé les recouvrements entre les orbitales frontières du diène et du diénophile pour un état de transition estimé (les deux molécules étant dans des plans parallèles distants de 2,25 Å). De façon à évaluer l'influence des groupements phényles, nous avons reporté dans les Tableaux 3 et 4 la valeur des recouvrements entre les orbitales frontières, d'une part dans le cas de molécules non substituées, d'autre part dans le cas de l'approche de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ sur le diphenyl-2,5 thiophène ou sur le thiophène.

Alors que dans le cas des molécules non substituées

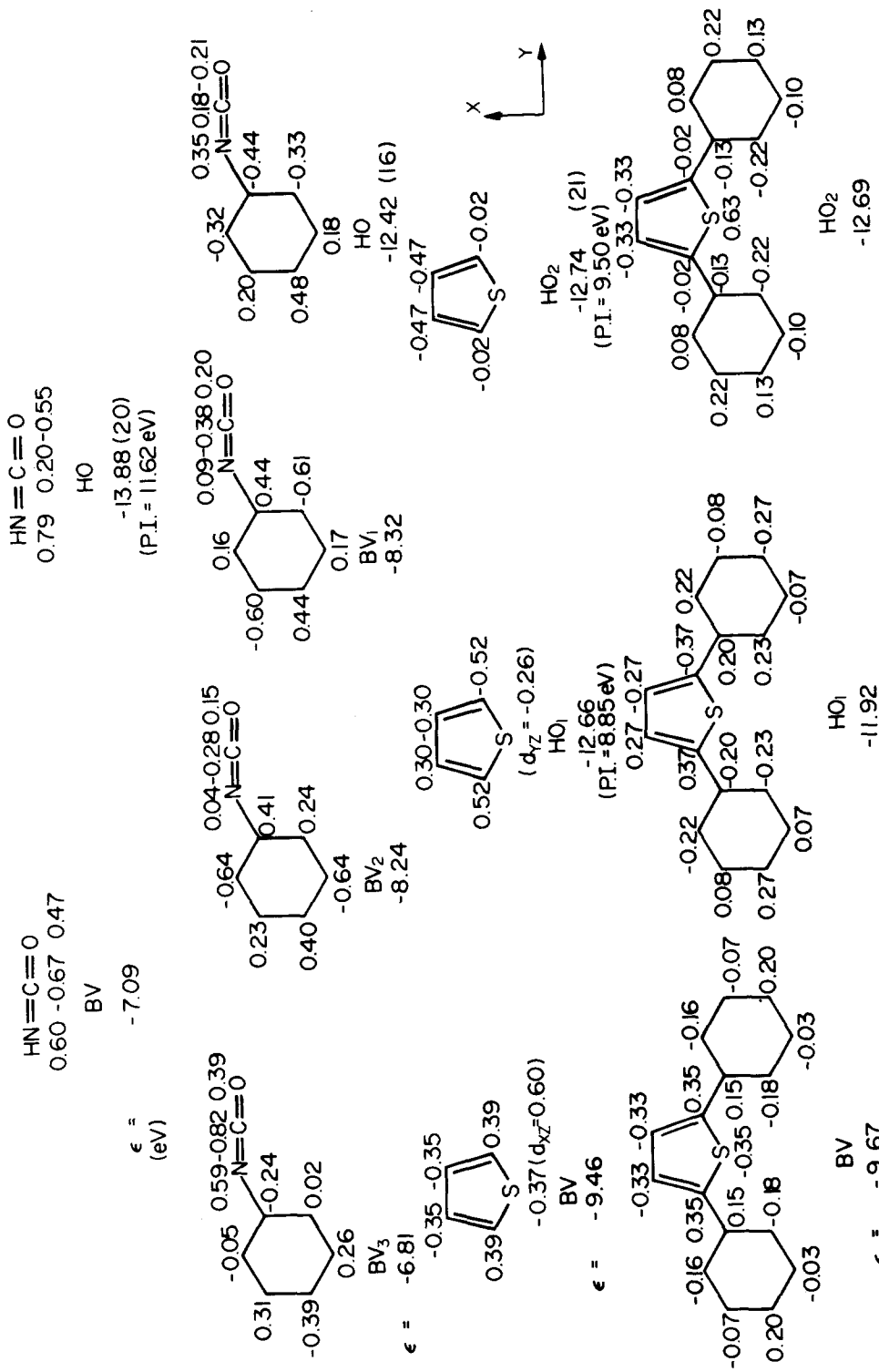


Schéma 4. Valeurs propres et vecteurs propres calculés par E.H.T.

Tableau 3. Recouvrement entre les orbitales frontières

HNCO		BV	HO
Thiophène	BV	0.018	0.039
	HO ₁	0.098	0.063
	HO ₂	0.001	0.002

les seules interactions importantes ont lieu entre les quatre orbitales frontières, la présence du groupement phényle du diénophile amène dans le domaine d'énergie considéré deux orbitales vacantes supplémentaires que l'on doit inclure dans le diagramme d'interactions, ceci autant pour des raisons énergétiques que de recouvrement. Ainsi la stabilisation de la HO du diphenyl-2,5 thiophène par les trois orbitales vacantes du diénophile (BV₃, BV₂, BV₁ dans l'ordre d'énergie décroissante) est certainement au moins aussi importante que celle du thiophène par la seule orbitale BV de HNCO (malgré des recouvrements individuels un peu moins importants), ceci d'autant plus que l'écart énergétique entre les HO et les BV est plus faible dans le cas des molécules substituées (Schéma 4). Pour celles-ci en outre le recouvrement entre la HO du diénophile et la BV du diène est légèrement plus élevé (0.045 contre 0.039), ce qui induit également une stabilisation supplémentaire de l'état de transition. Enfin et surtout, l'interaction déstabilisante à quatre électrons entre orbitales occupées est fortement diminuée par la présence des groupements phényle: le recouvrement entre les deux dernières orbitales occupées du thiophène (HO₁ et HO₂) et la HO de l'isocyanate est 0,063 et 0,002 tandis que le recouvrement entre les deux dernières orbitales occupées du diphenyl-2,5 thiophène et de l'isocyanate de phényle n'est que 0,01 et 0,029 (Tableaux 3 et 4). Les calculs permettent donc de conclure à une stabilisation de l'état de transition de la réaction de retro Diels et Alder du composé **2** substitué par trois groupements phényles relativement à l'état de transition de la réaction de retro Diels et Alder à partir du composé **2** non substitué. Ces résultats, en bon accord avec les résultats expérimentaux confirment notre hypothèse d'une réaction de retro Diels et Alder favorisée par la présence de groupement R₁ et R₂ susceptibles d'abaisser l'énergie de l'état de transition pour cette réaction.

La formation du thiophène **3** selon une réaction concertée de retro Diels-Alder est une interprétation qui présente en outre l'avantage de rationaliser d'autres

résultats de la littérature.^{5,13} Il a en effet été montré que des cycloadduits analogues à **2** évoluent en thiophènes par voie thermique mais subissent une désulfuration par voie photochimique. Nous pensons que ces résultats peuvent également s'interpréter en admettant que la formation de thiophènes résulte d'une retro Diels-Alder permise thermiquement.

Nous avons également observé une influence notable de la température sur l'évolution de l'intermédiaire **2**. En effet, l'acétylène dicarboxylate de méthyle réagit par exemple avec la thiazolone mésoionique **1** (X = H, R₁ = CN, R₂ = Ph) pour donner le thiophène **3** (X = H, R₁ = CN) avec 92% de rendement lorsque la réaction est réalisée dans du xylène à l'ébullition. Par contre, si la même réaction est réalisée à la température d'ébullition du benzène nous avons observé la formation de 70% de thiophène **3** (X = H, R₁ = CN) et de 26% de pyridone **4** (X = H, R₁ = CN, R₂ = Ph).¹² Une élévation de température favorise donc la formation des thiophènes au détriment des pyridones. Dans la mesure où le mécanisme de formation des pyridones **4** n'est pas établi, il est difficile de préciser le rôle que joue la température dans l'évolution de **2** en pyridone **4** et en thiophène **3**. On remarquera toutefois que les réactions de retro Diels-Alder qui mettent en jeu la rupture de deux liaisons selon un processus concerté ont généralement lieu à des températures relativement élevées.¹⁴

Il est enfin intéressant de faire remarquer que l'acétylène dicarboxylate de méthyle réagit avec la thiazolone mésoionique **1** (X = NO₂, R₁ = N(Me)₂, R₂ = Ph) pour donner le thiophène **3** (X = NO₂, R₁ = N(Me)₂) alors que la sélénezolone mésoionique **5** (X = NO₂, R₁ = N(Me), R₂ = Ph) conduit dans les mêmes conditions de réaction à la pyridone **4** (X = NO₂, R₁ = N(Me)₂, R₂ = Ph) (Schéma 5). Il est vraisemblable que la plus grande fragilité de la liaison C-Se relativement à la liaison C-S¹⁵ soit l'un des facteurs principaux qui favorisent la formation de la pyridone **4** (X = NO₂, R₁ = N(Me)₂, R₂ = Ph). Nous avons déjà noté (Tableaux 3 et 4) que la HO de l'isocyanate de phényle interagit également avec l'avant dernière orbitale occupée du thiophène de symétrie b₁ (la HO₁ du thiophène étant de symétrie a₂). Or, d'après la valeur des potentiels d'ionisation ci-dessous, cette orbitale est déstabilisée lorsqu'on passe du soufre au sélénium et se rapproche énergétiquement de la HO de l'isocyanate de phényle. Il s'en suit que dans l'état de transition l'interaction déstabilisante des orbitales occupées (dont nous avons souligné l'importance primordiale plus haut) est plus importante dans le cas du sélénothiophène que dans celui du thiophène. La réaction de retro Diels et Alder sera défavorisée dans le cas des

Tableau 4. Recouvrement entre les orbitales frontières

C ₆ H ₅ NCO		BV ₃	BV ₂	BV ₁	HO
Diphényl-2,5 thiophène	BV	0.012	0.028	0.042	0.045
	HO ₁	0.055	0.052	0.033	0.001
	HO ₂	0.021	0.041	0.004	0.029
Thiophène	BV	0.014	0.036	0.037	0.056
	HO ₁	0.071	0.039	0.053	0.027
	HO ₂	0.013	0.035	0.014	0.050

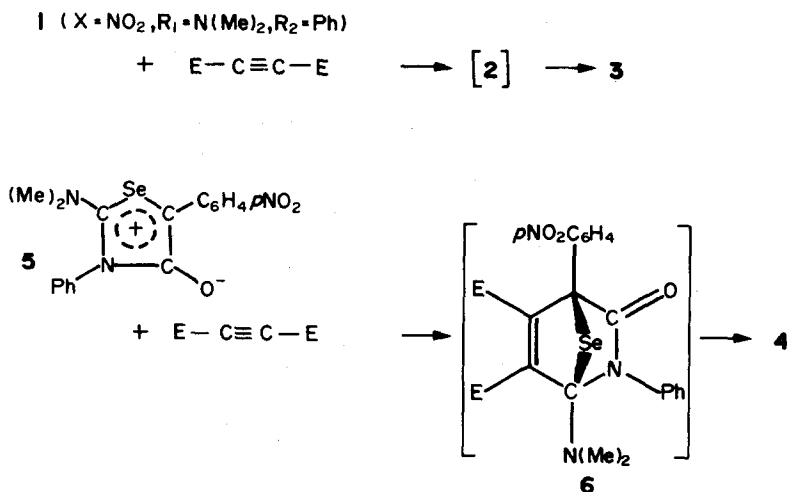


Schéma 5.

intermédiaires séléniés **6** relativement aux intermédiaires soufrés **2**.

Premiers potentiels d'ionisation expérimentaux: du phényl isocyanate¹⁶

Thiophène¹⁷ 8,90 (a₂) 9,50 (b₁)
 sélénothiophène¹⁸ 8,92 (a₂) 9,18 (b₁).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN (¹H) sont enregistrés à 100 MHz avec un spectrographe Jeolco JNM MH 100. Les résultats sont donnés en 10⁻⁶ (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (référence interne).

Les spectres de masse sont enregistrés avec un spectromètre de mass Varian Mat 311. Les spectres UV sont enregistrés sur un spectrophotomètre Unicam SP8-400, les spectres IR avec un spectromètre Perkin-Elmer No. 225. Les points de fusion sont pris à l'aide d'un banc Kofler ou d'une platine chauffante équipée d'un microscope.

Les spectres photoélectroniques ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer PS 18 et étalonnés par les pics ²P_{1/2} et ²P_{3/2} du xénon (12.13 et 13.43 eV) et de l'argon (15.76 et 15.93 eV).

Les calculs CNDO/S⁸ tiennent compte des orbitales atomiques d de l'atome de soufre. La paramétrisation est celle proposée dans une publication antérieure.⁹

Tableau 5. Thiophènes 3.

	X R ₁	NO ₂ Ph	Cl Ph	H Ph	MeO Ph	NO ₂ N(Me) ₂	NO ₂ SPh	NO ₂ CN	H CN	NO ₂ CH ₃	
IR (CCl ₄)	^ν CO	1734	1733	1732	1733	1735 1711	1736 1721	1738	1734	1726	
	^ν CN	—	—	—	—	—	—	2226	2220	—	
RMN(CDCl ₃)	δ _X	—	—	—	3,64 (s,3H)	—	—	—	—	—	
	δ _{R₁}	—	—	—	—	3,04 (s,6H)	—	—	—	2,72 (s,3H)	
	δ _{OCH₃}	3,72 (s,6H)	3,74 (s,6H)	3,75 ^(a) (s,6H)	3,72 (s,6H)	3,80 (s,6H)	3,88 (s,3H)	3,88 (s,3H)	3,84 (s,3H)	3,87 (s,3H)	3,87 (s,3H)
		—	—	—	—	—	4,0 (s,3H)	4,4 (s,3H)	4,0 (s,3H)	4,0 (s,3H)	3,92 (s,3H)
F [°] C	171	116	167 ^(a)	118 ^(b)	162	146	166	110	106	—	
M ⁺ Calc.	—	—	—	—	—	—	429,034073	346,025952	301,040874	—	
	m/e	tr.	—	—	—	—	429,0345	346,0286	301,0394	—	
Analyses Calc.	60,4	62,1	68,2	65,9	52,8	55,9	52,0	59,8	53,7	—	
	C%	tr.	60,1	61,8	68,5	65,6	52,9	56,1	51,9	59,5	53,8
H%	tr.	3,8	3,8	4,5	4,7	4,4	3,5	2,9	3,6	3,9	
	Calc.	3,8	3,9	4,6	4,8	4,4	3,7	3,1	3,7	3,9	
N%	tr.	3,5	—	—	—	7,7	3,3	8,1	4,6	4,2	
	Calc.	3,4	—	—	—	7,8	3,0	8,3	4,5	4,0	

^(a)Litt.: δ_{OCH₃} = 3,78, F[°]C: 167–168^{1,19}

^(b)Litt.: F[°]C: 110, 5–111, 5.¹⁹

Addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle aux thiazolones mésoioniques

On chauffe à reflux dans 20 ml de xylène, 1 mmole de thiazolone mésoionique **1** et 1 mmole d'acétylène dicarboxylate de méthyle. Lorsque la solution est décolorée on évapore le solvant, l'huile obtenue est reprise par de l'éther, un précipité se forme.

Pour **1** (X = H, Cl, NO₂ ou MeO, R₁ = R₂ = Ph), **1** (X = NO₂, R₁ = N(Me)₂, R₂ = Ph), **1** (X = NO₂, R₁ = SPh, R₂ = Ph) et **1** (X = NO₂, R₁ = CN, R₂ = Ph) le précipité formé est le thiophène **3**, il est filtré et recristallisé dans EtOH (Tableau 5).

L'isocyanate de phényle est mis en évidence dans le mélange réactionnel brut, par la présence en IR d'une bande intense à 2149 cm⁻¹ et par chromatographie couche mince sur gel de silice: éluant: éther/éther de pétrole (50/50) (R_f:0.87).

Pour **1** (X = NO₂, R₁ = CH₃, R₂ = Ph) le premier précipité (F = 160°) est le thiophène **3** (X = NO₂, R₁ = CH₃), le deuxième précipité isolé (F = 174°) correspond à l' α -pyridone **4** (X = NO₂, R₁ = CH₃, R₂ = Ph) (Tableau 6).

La réaction de l'acétylène dicarboxylate de méthyle avec les thiazolones mésoioniques **1** (X = NO₂ ou Cl, R₁ = Ph, R₂ = PhCH₂) et **1** (X = NO₂, R₁, R₂ = -(Me)N-CH=CH-) ne permettent d'isoler que les pyridones **4**. Cependant, une chromatographie couche mince des mélanges réactionnels obtenus à partir des composés **1**, R₁ = Ph, R₂ = PhCH₂ (éluant éther anhydre/éther de pétrole 50/50) montre l'existence de tâches ayant même coefficient de migration que les thiophènes **3** (X = Cl, R₁ = Ph, R_f = 0.72 et X = NO₂, R₁ = Ph, R_f = 0.57) préparés à partir des thiazolones mésoioniques **1** (X = Cl ou NO₂, R₁ = R₂ = Ph). Les pyridones **4** sont recristallisées dans EtOH.

On peut également obtenir, de façon plus directe et avec des rendements comparables, les thiophènes **3** ou les pyridones **4** en préparant les thiazolones mésoioniques en présence d'acétylène dicarboxylate de méthyle. On porte à reflux une solution de une mmole d'époxyde, une mmole de thioamide et une mmole d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 20 ml de dioxane jusqu'à la décoloration de la solution. Le solvant est évaporé, le produit brut est repris par de l'éther. On filtre le thiophène ou la pyridone et on les recristallise dans EtOH.

Lorsque 5 × 10⁻⁴ mole de **1** (X = H, R₁ = CN, R₂ = Ph) et 5 × 10⁻⁴ mole d'acétylène dicarboxylate de méthyle en solution dans du benzène (20 ml) sont portées à ébullition durant 24 h, puis que le solvant est évaporé, on obtient une huile. Cette huile, reprise par 5 ml de méthanol, conduit à un premier précipité de thiophène **3** (0.11 g, Rdt 70%) puis à un second précipité qui correspond à la pyridone (0.05 g, Rdt 26%).

Stabilité du thiophène 3 (R₁ = CN, X = H)

Une solution d'une mmole de thiophène **3** (X = H, R₁ = CN) et une mmole d'isocyanate de phényle dans 20 ml de benzène est portée à reflux durant 94 h. Après évaporation du solvant, le thiophène **3** (X = H, R₁ = CN) précipite. Il est caractérisé par son point de fusion et ses spectres IR et RMN. Les spectres IR et RMN du brut ne montrent pas la présence de la pyridone **4** (X = H, R₁ = CN, R₂ = Ph).

Addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur la sélénazolone mésoionique 5

Une mmole de sélénazolone mésoionique **5** (X = NO₂) et une mmole d'acétylène dicarboxylate de méthyle en solution dans 20 ml de xylène sont portées à reflux durant 30 min (temps correspondant à la décoloration totale de la solution). Après avoir filtré un précipité noir pouvant correspondre à de l'oxyde de sélénium on évapore le solvant. L'huile obtenue est reprise par de l'éther, le précipité qui se forme est essoré et recristallisé dans l'éthanol (Tableau 6).

Etude cinétique des cycloadditions

Une solution de 100 ml de xylène contenant 10 mmoles de thiazolones mésoioniques et 10 mmoles d'acétylène dicarboxylate de méthyle est portée à reflux. On prélève à des temps *t*, 1 ml de la solution que l'on dilue par 125 ml d'alcool à 95° pour obtenir au temps *t* = 0 une solution 8.10⁻⁵ mole.l⁻¹.

On mesure à l'aide d'un spectrophotomètre UV les densités optiques correspondant aux différentes solutions prélevées à différents intervalles de temps. Après avoir vérifié que la loi de Beer Lambert s'appliquait à ces systèmes nous avons mesuré les

Tableau 6. Pyridones **4**.

X	NO ₂	Cl	NO ₂	H	NO ₂	Cl	NO ₂
H ₁	Ph	Ph	CH ₃	CN	-N(Me)-CH=CH-	N(Me) ₂	-CH=CH-
R ₂	PhCH ₂	PhCH ₂	Ph	Ph		Ph	
IR(CCl₄)							
ν_{CO}	1734	1735	1734	1730	1737	1734	1739
	1655	1654	1653	1676	1666	1656	1662
ν_{CN}	—	—	—	2223	—	—	—
RMN(CDCI₃)							
δ_{R_1}	—	—	2,28 (s,3H)	—	3,56 (s,3H)	3,64 (s,3H)	2,47 (s,6H)
δ_{R_2}	5,30 (s,2H)	5,05 (s,2H)	—	—	7,02 (d,1H)	7,12 (d,1H)	—
					7,88 (d,1H)	8,00 (d,1H)	
δ_{OCH_3}	3,50 (s,3H)	3,34 (s,3H)	3,62 (s,3H)	3,66 (s,3H)	3,80 (s,3H)	3,91 (s,6H)	3,58 (s,3H)
	3,76 (s,3H)	3,57 (s,3H)	3,84 (s,3H)	3,98 (s,3H)	3,82 (s,3H)		3,80 (s,3H)
F° C	192	163	174	169*	295	295	200
Masse M⁺							
Calc.	—	—	—	—	385,090989	374,066940	451,137938
tr.	—	—	—	—	385,0906	374,0670	451,1382
Analyses							
C%	Calc.	67,5	68,9	62,5	—	56,1	57,7
	tr.	67,5	68,7	62,5	—	56,1	57,4
	Calc.	4,4	4,5	4,3	—	3,9	4,0
H%	tr.	4,4	4,5	4,3	—	3,8	3,9
	Calc.	5,6	2,9	6,6	—	10,9	7,5
	tr.	5,6	2,7	6,6	—	10,0	7,4

*Litt. FC 168-169.¹¹

Tableau 7. Etude cinétique des cycloadditions des thiazolones mésoioniques avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle

X	R ₁	R ₂	C ₀	C ₁ (× 10 ⁻⁵ · mole · l ⁻¹) ^a	C ₂ (× 10 ⁻⁵ · mole · l ⁻¹) ^a	C ₃	1/C - 1/C ₀ (× 10 ² mole ⁻¹ · l)		
MeO	Ph	Ph	8(0)	4,73(20)	3,89(30)	3,34(40)	86,2	131,9	174,5
H	Ph	Ph	8(0)	4,83(30)	3,48(60)	2,70(90)	81,9	162,4	244,9
Cl	Ph	Ph	8(0)	5,51(30)	4,18(60)	3,63(80)	56,4	113,9	150,1
NO ₂	Ph	Ph	8(0)	6,97(30)	6,20(60)	5,54(90)	18,5	36,1	55,1
NO ₂	8Ph	Ph	8(0)	5,72(20)	4,74(40)	3,88(60)	43,6	85,9	131,9
NO ₂	CH	Ph	8(0)	6,89(20)	5,96(40)	5,32(60)	20,4	42,6	62,8
NO ₂	CH ₃	Ph	8(0)	5,22(20)	3,91(40)	3,13(60)	66,6	131	194,5
NO ₂	N(Me) ₂	Ph	8(0)	4,88(10)	3,46(20)	2,55(35)	79,8	163,8	167,1

^aLes chiffres entre parenthèses indiquent les temps de prélèvement, en minutes.

concentrations des solutions au temps t et construit les courbes $1/C - 1/C_0 = kt$ pour les différentes thiazolones mésoioniques étudiées (C₀: concentration initiale en thiazolone mésoionique, c: concentration au temps t en thiazolone mésoionique). Les droites obtenues confirment que les réactions étudiées évoluent selon une cinétique d'ordre 2 (Tableau 7). Les constantes de vitesse k découlent de la mesure de la pente de ces droites (Tableau 1).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹K. T. Potts, E. Houghton et U. P. Singh, *J. Org. Chem.* **39**, 3627 (1974).
²K. T. Potts, U. P. Singh et E. Houghton, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1128 (1969).
³A. Robert, M. Ferrey et A. Foucaud, *Tetrahedron Letters* 1377 (1975).
⁴M. Baudy, A. Robert, C. Guimon, *Tetrahedron* In press.
⁵H. Kato, S. Nakazawa, T. Kiyosawa et K. Hirakawa, *J. Chem. Soc. Perkin I* 672 (1976).
⁶M. Baudy, A. Robert et A. Foucaud, *J. Org. Chem.* **47**, 3732 (1978).
⁷R. Sustmann et H. Trill, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 838 (1972).
⁸J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968).
⁹C. Guimon, D. Gonbeau et G. Pfister-Guillouzo, *Tetrahedron* **29**, 3399 ((1973).
¹⁰K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr., R. W. Strozier et J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7287 (1973).
¹¹K. T. Potts, S. J. Chen, J. Kane et J. L. Marshall, *J. Org. Chem.* **42**, 1633 (1977).
¹²Ce résultat est en désaccord avec celui décrit dans la littérature¹¹ (53% de pyridone et seulement des traces de thiophène).
¹³S. Nakazawa, T. Kiyosawa et K. Hirakawa, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 621 (1974).
¹⁴J. L. Ripoll, A. Rouessac et F. Rouessac, *Tetrahedron* **34**, 19 (1978).
¹⁵D. L. Klayman et W. H. H. Gunther, Ed. *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*. Wiley-Interscience, New York (1973).
¹⁶T. Kobayashi et S. Nagakura, *J. El. Spect.* **7**, 488 (1975).
¹⁷J. H. D. Eland, *J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **2**, 471 (1969).
¹⁸W. Schäfer, A. Schweig, S. Gronowitz, A. Taticchi et F. Fringuelli, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 541 (1973).
¹⁹H. Ghattardt et B. Christl, *Tetrahedron Letters* 4747 (1968).
²⁰S. Cradock, E. A. V. Ebsworth et J. D. Murdoch, *J. Chem. Soc. Farad. II* **68**, 86 (1972).
²¹P. J. Derrick, L. Asbrink, O. Edquist, B. Ö. Jonsson et E. Lindholm, *Int. J. Mass Spect. Ion. Phys.* **6**, 177 (1971).