

CYCLOADDITION D'OXYDES DE NITRILE A DES DIAZAPHOSPHOLES ET DES COMPOSÉS APPARENTÉS. RÉACTIVITÉ COMPARÉE DES DOUBLES LIAISONS N=C, P=C ET As=C

Y. Y. C. YEUNG LAM KO, F. TONNARD et R. CARRIÉ*

Groupe de Physicochimie Structurale, E.R.A. 389 et 015, Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

et

F. DE SARLO et A. BRANDI

Centro di studio sulla chimica e la struttura dei composti eterociclici e loro applicazioni, C.N.R., Istituto di Chimica organica, Università di Firenze, 50121 Firenze, Italie

(Received in France 19 May 1982)

Résumé—Les oxydes de nitrile s'additionnent sur la double liaison C=P des diazaphospholes-1, 2, 3 pour conduire à des adduits bicycliques 3 en général peu stables et facilement oxydables. Le méthyl-4 phényl-2 triazole-1, 2, 3 ne réagit pas. Le diaza-arsole correspondant réagit comme les diazaphospholes à basse température mais à la température ambiante on observe une isomérisation thermodynamique de l'adduit primaire. Le site et l'orientation de la cycloaddition aux diazaphospholes d'une part, l'absence de réactivité du triazole d'autre part est en accord avec les résultats de la théorie des perturbations du second ordre.

Abstract—Nitrile oxides add to the C=P double bond of 1, 2, 3-diazaphospholes leading to bicyclic adducts 3 which are generally unstable, and are easily oxidized. 4-Methyl 2-phenyl 1, 2, 3-triazole does not react. The corresponding diaza-arsole reacts like the diazaphospholes at low temperature but at room temperature a thermodynamic isomerisation of the primary adduct is observed. The regioselectivity of the cycloaddition to the diazaphospholes and the absence of reactivity of the triazole is in agreement with the results of the second order perturbation theory.

Malgré l'intérêt croissant porté à la chimie des composés du phosphore dicoordiné,^{1, 2} le comportement de la double liaison C=P vis à vis des dipôles-1, 3 a été très peu étudié. Dans deux cas seulement la réaction des diazo-composés sur des dipolarophiles possédant une telle double liaison a été étudiée. Elle conduit soit au cycloadduit attendu,³ soit à un cycle à trois atomes (dont l'un est un phosphore tricoordiné) avec perte d'azote⁴ et récemment la réaction d'un diazaphosphole avec les nitriles imines a été signalée.⁵ Par ailleurs, la cycloaddition de nitrones à la double liaison C=As (composés dicoordinés de l'arsenic) a été aussi décrite.⁶

Dans une brève communication préliminaire⁷ nous avons étudié les réactions d'un oxyde de nitrile 2d avec un diazaphosphole 1b et un diazaarsole 5. Dans le présent mémoire nous généralisons les résultats précédemment décrits à d'autres diazaphospholes 1 et d'autres oxydes de nitrile. Le comportement comparé des doubles liaisons N=C, P=C et As=C est précisé et discuté dans les deux premiers cas à l'aide de la théorie des perturbations du second ordre.

RESULTATS

La cycloaddition des oxydes de nitrile 2 aux diazaphospholes 1 s'effectue selon le Schéma 1 et conduit aux cycloadduits 3. Seuls les composés 3bd à la température ambiante et 3cd à 7° ont été isolés. Les autres adduits ne sont pas assez stables pour être isolés. Ils sont caractérisés en solution à la température ambiante (3be et 3bf) ou à -30° (3ce, 3cf, 3cd, 3ce et 3cf). L'évolution thermique des composés 3 n'a pas été étudiée.

Traités par les oxydes de nitrile aliphatiques (2e ou 2f), à la température ambiante (et même à plus basse température), les adduits 3 sont oxydés et conduisent aux composés 4. Cette oxydation est pratiquement quantitative avec 3bd, 3be et 3bf dérivés relativement stables du phosphore 1b tandis qu'il s'agit d'une réaction secondaire observée lors de la préparation des autres adduits à partir des oxydes de nitrile aliphatiques. Les tentatives d'oxydation des adduits 3 à l'aide de l'oxyde de parachlorobenzonitrile 2d ou de l'acide m-chloroperbenzoïque ont échoué.

La réaction de l'arsole 5 avec un oxyde de nitrile 2 donne l'un ou l'autre des cycloadduits régioisomères 6 ou 7 suivant la température de la réaction (Schéma 2).

Le produit cinétique 6, préparé à une température inférieure à -15°C se transforme dans son isomère thermodynamique 7 déjà à 0°. Cette isomérisation implique une cycloréversion. En effet, le traitement d'une solution froide de 6d avec le phosphole 1b donne un mélange de diazaarsole 5 et de cycloadduit 3bd à la température ambiante. Une expérience similaire conduite avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle, moins bon dipolarophile que 1b, donne une petite quantité de cycloadduit 8, le produit principal de la réaction étant 7d. La réversibilité de la cycloaddition dipolaire-1,3 susceptible d'entraîner une compétition entre les régiosélectivités cinétique et thermodynamique est déjà signalée dans la littérature^{9, 10} mais elle n'intervient qu'à beaucoup plus haute température.

Le triazole 9, analogue azoté des composés 1 et 5, ne réagit pas avec les oxydes de nitrile ce qui montre que la plus grande réactivité des dipolarophiles à liaisons C=P ou C=As vis à vis de ces dipôles.

Spectres de RMN et structure des produits obtenus 3, 4, 6 et 7

La structure du composé **3bd** a été déterminée à l'aide de la diffraction des rayons X et la discussion détaillée de la géométrie de cet adduit fera l'objet d'une publication ultérieure.[†]

Les caractéristiques de RMN ¹H et ³¹P d'une part et ¹³C d'autre part sont rassemblées respectivement dans les Tableaux 1 et 2. Les atomes d'hydrogène et de carbone sont référencés comme il est indiqué sur les Schémas 1 et 2.

La comparaison des déplacements chimiques de H_k et de C_k pour les composés 3, 6 et 7 d'une part avec ceux des dipolarophiles 1 et 5 d'autre part montre que l'addition s'est effectuée sur la double liaison P=C (ou As=C) et non sur l'insaturation N=C. Le phosphore des adduits 3 est très blindé comparativement à celui des diazaphospholes 1 (δ³¹P 225 à 231.4 ppm). Il en est de même pour H_k et C_k des composés 3, 6 et 7 (1 et 5: δH_k

7.25 à 8.62 ppm; δC_k 135.5 à 154.5 ppm). Les déplacements chimiques de H_k et C_k varient peu après la cycloaddition.

Il convient de noter la valeur particulièrement élevée de la constante de couplage ²J_{PH} (44.2 à 50.0 Hz) observée avec les composés 3 pour lesquels H_k est en cis de la paire libre du phosphore.¹¹

La valeur importante de la constante de couplage entre C_k et P (53 à 63 Hz), en accord avec ¹J_{PC} et non avec ²J_{PC}, confirme l'orientation de la cycloaddition aux composés 1.

L'attribution des structures 6 et 7 repose sur les arguments suivants:

(a) Le proton H_k de 6 (C_k lié à deux hétéroatomes) est déblindé (1 ppm environ) comparativement à celui de 7.

(b) C_k de 6 et de 3 est déblindé (δC_k 92.1 à 101.8 ppm) avec des constantes de couplage élevées (159 à 163 Hz). Les mêmes valeurs sont observées pour le carbone des oxazolines 10 compris entre les deux hétéroatomes (δ 99.5 à 101.8 ppm, ¹J_{CH} 157 à 162 Hz).¹² Le déplacement chimique de C_k est nettement plus faible avec les composés 7 (72.8 à 77.6 ppm).

Les spectres des adduits oxydés 4 montrent les

[†]L. Toupet, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, F. De Sarlo et R. Carrié, *Acta Cryst.*, sous presse.

Tableau I. Caractéristiques RMN ¹H et ³¹P (1)

Composé	Solvant	³¹ P	H ₁ δ	H _k δ	² J _{PH}	R ¹ δ(³ J _{PH})	R ² δ(³ J _{PH})
3ad	CDCl ₃	39,1	2,29	5,95	46,5	6,95 à 7,65	
3ac	CDCl ₃	40,3	2,16	5,07	47,0	7,10 à 7,80	1,13
3af	CDCl ₃	42,9	2,10	5,62	47,0	7,30 à 7,80	2,00 (5,0)
3bd	CDCl ₃	31,9	2,29	5,92	48,2	2,35	7,43 à 8,15
3be	C ₆ D ₆	34,9	1,88	5,25	50,0	2,16	1,20
3bf	CDCl ₃	40,0	2,20	5,70	44,2	2,26	2,25 (5,4)
3cd	C ₇ D ₈	43,4	1,84	4,93	47,8	2,81 (10,7)	6,83 à 7,52
3ce	CDCl ₃	54,9	2,10	5,73	46,2	3,20 (9,7)	1,23
3cf	CDCl ₃	53,2	2,07	5,70	45,3	3,19 (11,0)	(²)
4bd	CDCl ₃	58,0	1,60	4,62	2,7	1,86	7,3 à 8,2
4be	C ₆ D ₆	58,8	1,73	4,96	3,7	2,08	1,33
4bf	C ₆ D ₆	60,9	1,88	4,97	5,0	2,05	2,17 (9,0)
6d	CDCl ₃	-	2,28	6,13	-	6,8 à 7,5	
6e	CDCl ₃	-	2,23	5,94	-	6,9 à 7,8	1,15
6f	CDCl ₃	-	(²)	6,02	-	6,9 à 7,8	(²)
6g	CDCl ₃	-	2,26	6,12	-	6,65 à 7,70	
7d	CDCl ₃	-	1,95	5,16	-	6,96 à 7,68	
7f	CDCl ₃	-	2,32 (³)	4,57	-	7,2 à 7,4	2,39 (⁴)
7g	CDCl ₃	-	1,90	5,21	-	6,90 à 7,80	

(²): δ en ppm : référence TMS (¹H) ou H₃PO₄ à 85 % (³¹P) ; J en Hertz ; température de l'échantillon ambiante sauf **3be**, **3af**, **6e** à **6g** (-10°C) et **3cd**, **3ce**, **3cf** (-30°C).

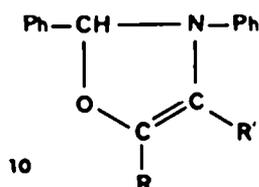
(¹): Les signaux correspondants ne peuvent être attribués avec certitude.

(³): Attribution incertaine : δ_{H1} et δ_{P2} ont des valeurs voisines.

Tableau 2. Caractéristiques RMN ¹³C⁽¹⁾

Composé	Solvant	C ₁		C _j		C _k		C _l		R ¹ (2)		R ² (2)		
		δ	¹ J _{CH}	δ	² J _{CP}	δ	¹ J _{CH}	δ	¹ J _{CP}	δ	(² J _{CP})	δ	(² J _{CP})	
<u>2ad</u>	CDCl ₃	15,0	129	2	152,3 (1)	94,7	160	19	158,6	57	184,2 (2)	114	128,3 (2)	19
<u>2ae</u>	CDCl ₃	14,5	129	(1)	152,1 (1)	92,1	159	17	167,3	62	143,8 (2)	115	34,9 (2)	14; 28,6 (2)
<u>2af</u>	CDCl ₃	(4)			151,8 (1)	93,5	160	19	156,1	53	143,9 (2)	114	14,2 (2)	19; 128
<u>2bd</u>	CDCl ₃	15,4	129	(3)	157,1	3	93,2	162	23	55	22,8 (1)	130; 174,0 (2)	127,5 (2)	20
<u>2be</u>	C ₆ D ₆	14,9	130	2	157,1	2	94,3	159	22	63	22,6 (1)	129; 172,7 (2)	35,9 (2)	15; 29,3 (2)
<u>2bf</u>	CDCl ₃	15,4	130	2	157,2	3	92,3	161	23	54	22,2 (1)	130; 173,9 (2)	14,4 (2)	23; 131
<u>2ce</u>	CDCl ₃	14,2	129	(1)	149,5 (1)	94,3	159	17	168,0	63	38,1 (2)	137	34,4 (2)	15; 29,0
<u>2cf</u>	CDCl ₃	(4)			150,1 (1)	94,9	158	18	156,7	58	37,5 (2)	115	(1)	
<u>2bd</u>	CDCl ₃	17,5	130	3	155,1	16	73,9	162	106	84	22,0 (2)	172,3 (2)	36,1 (2)	15; 29,0 (2)
<u>2be</u>	C ₆ D ₆	17,3	(1)	3	155,7	18	73,6	(1)	106	68	22,6 (2)	172,3 (2)	12,0 (2)	18
<u>2bf</u>	C ₆ D ₆	18,1	(1)	4	156,0	17	72,2	(1)	104	81	21,8 (2)	173,5		
<u>6d</u>	CDCl ₃	15,3	129	-	148,4 (1)	101,8 (1)	163	-	162,5	-	146,8 (1)			
<u>6e</u>	CDCl ₃	14,8	129	-	147,7 (1)	99,1	161	-	155,4	-	146,4 (1)			
<u>6f</u>	CDCl ₃	(1)		-	147,8 (1)	100,5	161	-	159,6	-	146,5 (1)			
<u>6g</u>	CDCl ₃	15,1	129	-	148,0 (1)	101,2	165	-	163,1	-	146,6 (1)			
<u>7d</u>	DMSO d ₆	18,1	128	-	147,2 (1)	72,8	149	-	153,8	-	144,6 (1)			
<u>7f</u>	CDCl ₃	18,0	128	-	(1)	77,6	147	-	(1)	-	(1)			
<u>7g</u>	CDCl ₃	18,2	129	-	146,1 (1)	73,6	145	-	154,3	-	143,6 (1)			

(1) δ en ppm, référence TMS, J en Hertz, température de l'échantillon : ambiante sauf 2ae, 3af, 6e à 6g (-10°C) et 3ce (-30°C). (2) Lorsque R¹ ou R² sont aromatiques, seul le déplacement chimique du carbone lié à l'azote (R¹) ou au carbone C_l (R²) est donné dans la mesure où il est attribué sans ambiguïté. (3) La faible constante de couplage n'est pas mesurable. (4) Le spectre est enregistré sur le produit brut de la réaction, il est impossible d'identifier avec certitude le signal correspondant à ce carbone. (5) Spectre uniquement enregistré en découplage total CH. (6) L'attribution au carbone C_l ou au carbone aromatique lié à l'azote n'est pas certaine. (7) 3CH = 3. (8) La faible solubilité de If ne permet pas de répéter les signaux correspondants.



caractéristiques suivantes comparativement à celles des composés 3: le phosphore est déblindé, la constante de couplage $^2J_{\text{PH}}$ est nettement plus faible (2.7 à 5.0 Hz) alors que $^1J_{\text{PC}}$ est beaucoup plus grande (103 à 106 Hz). Ces observations sont en accord avec les données de la littérature relatives aux phosphines et les oxydes de phosphine correspondants.¹³

Les spectres de masse des adduits les plus stables ont été étudiés (voir Partie Expérimentale). Aucune fragmentation n'est caractéristique de l'enchaînement et donc de l'orientation de l'addition. La retrocycloaddition attendue est la coupure la plus importante.

Essai d'interprétation théorique

La méthode la plus simple et la plus couramment utilisée pour étudier théoriquement les réactions de cycloaddition est la méthode des perturbations du second ordre.^{14,15} Cette théorie, dont les limitations ont été discutées,¹⁶ a été utilisée avec succès dans de nombreux cas pour interpréter les résultats relatifs à la réactivité et à la régiosélectivité¹⁵ des réactions de cycloadditions dipolaires-1, 3. Elle consiste à évaluer, pour les deux composés R et S entrant en réaction, l'énergie de perturbation du second ordre $E^{(2)}$. Cette énergie est négative et correspond à une interaction attractive entre les orbitales moléculaires (OM) occupées d'une molécule et les OM vacantes de l'autre.

*Les lecteurs intéressés par les valeurs numériques et le détail des calculs peuvent les obtenir auprès des auteurs.

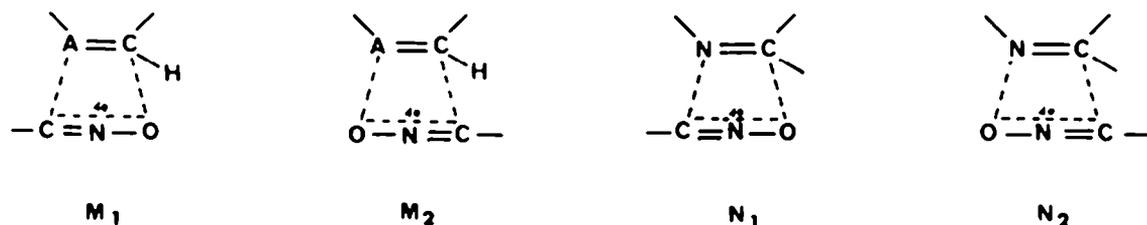


Schéma 3.

Tableau 3. Energie des orbitales frontières des dipolarophiles (eV)

Composés	1a	1b	1c	2
BV	1,2	0,7	1,1	2,5
HO	-9,8	-10,4	-10,2	-11,0

Dans l'étude des cycloadditions de nombreux auteurs considèrent que les entités s'approchent dans deux plans parallèles,¹⁷ les centres du dipôle et du dipolarophile étant sur une même perpendiculaire à ces plans. Les orbitales π des deux réactifs sont seules prises en compte dans la plupart des cas uniquement les orbitales frontières. Le calcul est limité à l'interaction des 4 centres r et r' de R; s et s' de S (création de liaisons σ r-s et r'-s').

Dans ces conditions $E^{(2)}$ est donné par les relations^{14,15} (I) et (II) (les symboles classiques sont utilisés):

Intéraction de toutes les orbitales moléculaires π :

$$E^{(2)} = 2 \sum_{r \in R} \sum_{s \in S} \frac{(C_{rs} C_{rs} + C_{rs} C_{rs})^2}{E_r - E_s} + 2 \sum_{k \in S} \sum_{r \in R} \frac{(C_{rk} C_{ks} + C_{rk} C_{ks})^2}{E_k - E_r} \quad (\text{I})$$

Intéraction des orbitales frontières:

$$E^{(2)} = \frac{2(C_r^{\text{HO}} C_s^{\text{BV}} \beta_{rs} + C_r^{\text{HO}} C_s^{\text{BV}} \beta_{rs})^2}{E_r^{\text{HO}} - E_s^{\text{BV}}} + \frac{2(C_r^{\text{BV}} C_s^{\text{HO}} \beta_{rs} + C_r^{\text{BV}} C_s^{\text{HO}} \beta_{rs})^2}{E_s^{\text{HO}} - E_r^{\text{BV}}} \quad (\text{II})$$

Le calcul de $E^{(2)}$ a été effectué sur les deux sites d'addition potentiels du dipolarophile et pour chacun d'eux les deux orientations ont été envisagées. Les quatre possibilités envisagées sont représentées dans le Schéma 3 (A=P ou N):

Les énergies orbitales et les coefficients C sont déterminés dans l'approximation CNDO/2¹⁸ et les intégrales β_{rs} selon ref. 19 pour une distance de 3Å entre les deux plans parallèles des entités réactionnelles. Les géométries des diazaphospholes et des oxydes de nitrile sont déduites de celles obtenues par diffraction X de molécules analogues.^{20,21} Les distances et angles de liaison 1a²² et 1b²³ ont été déterminés par diffraction électronique. La géométrie du triazole 9 est tirée d'un travail de Roche et Pujol.²⁴

Les énergies calculées des orbitales frontières relatives aux dipolarophiles figurent au Tableau 3.*

Les énergies $E^{(2)}$ sont données dans le Tableau 4 pour les quatre dipolarophiles (1a, 1b, 1c, 9) et pour deux oxydes de nitrile (équations (I) et (II)*).

Avec les diazaphospholes les résultats précédents montrent que dans tous les cas l'approche M_1 est favorisée en accord avec l'expérience. Cette observation est valable que l'on considère l'équation (I) ou l'équation (II) (orbitales frontières). Le dipôle s'additionne toujours sur la double liaison C=P et c'est le carbone du dipôle qui se lie au phosphore.

Dans la méthode utilisée les intégrales de résonance β_{rs} sont considérées comme proportionnelles aux intégrales de recouvrement S_{rs} entre les orbitales atomiques X_r et X_s (p_z) qui interviennent dans l'expression des orbitales moléculaires. Le calcul montre que S_{PC} est beaucoup plus importante que S_{PO} . Il s'agit d'un facteur déterminant sur l'orientation de la cycloaddition.

Le cas du triazole 9 est très différent de celui des diazaphospholes. La symétrie inadéquate de certaines orbitales moléculaires (en particulier la BV du dipôle et la HO du dipolarophile ne présentent pas la même symétrie) ne favorise pas une addition suivant les approches M_1 et M_2 .

Pour les deux autres approches N_1 et N_2 , $|E^{(2)}|$ reste relativement faible. Ces résultats sont en accord avec l'absence de réactivité du triazole 9 vis à vis des oxydes de nitrile.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont pris au banc Koffler. Les spectromètres de RMN suivants sont utilisés: Jeol MH 100 et Perkin-Elmer R 32 (1H respectivement 100 et 90 MHz), Bruker WP 80 DS et Varian FT-80 A (1H respectivement 80 et 79.542 MHz; ^{13}C respectivement 20.115 et 20.000 MHz; ^{31}P respectivement 32.38 et 32.203 MHz). Les spectres de masse sont enregistrés sur l'appareil Varian MAT 311 (géométrie Nier Johnson inversée) du Centre de Mesures Physiques de Rennes; énergie des électrons 70 eV, intensité du faisceau électronique 300 μA , tension d'accélération 3000 V, la température de la source T, et celle de la sonde d'introduction directe T, sont précisées dans chaque cas, la détermination de la masse des ions moléculaires est effectuée à l'aide de la technique dite par peak matching.

*Seules les interactions orbitales significatives (énergie d'interaction supérieure à 0.01 kcal/mole en valeur absolue) sont considérées.

†Les auteurs remercient P. Guenot pour l'enregistrement des spectres et ses remarques constructives.

Préparation des diazaphospholes 1

Elle est effectuée selon des procédés décrits dans la littérature. Ils sont distillés sous pression réduite et leur pureté contrôlée à l'aide de la RMN 1H .

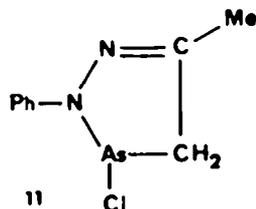
1a. La méthode récente de Weinmaier, Brunnhuber et Schmidpeter²¹ donne de meilleurs résultats que celle décrite précédemment par Shvetsov-Shilovskii *et al.*²⁶

1b. préparé selon Ref. 27. L'acétyl chlorométhyl-diazaphospholine intermédiaire présente les caractéristiques de RMN 1H suivantes ($CDCl_3$, δ et J) =C-CH₃ et CH₂CO: 2.27 et 2.39 (d, $^3J_{PH} = 1.7$); CH₃: 3.30 (d, $^3J_{PH} = 23.3$).

1c. obtenu selon ref. 25.

Préparation du diaza-arsole 5

La procédure de Märkl et Martin²⁸ est modifiée de la manière suivante. On opère à 0°, sous azote et avec des solvants secs. A une solution de 6.5 cm³ (14.06 g; 0.078 mole) de AsCl₃ dans 70 cm³ d'éther on ajoute goutte à goutte (20 mn) et sous agitation magnétique, 10.0 g (0.068 mole) de N-phénylhydrazone de l'acétone dissous dans 30 cm³ d'éther. L'agitation est poursuivie pendant 24 hr. La RMN 1H montre que l'hydrazone a totalement réagi pour donner un composé auquel nous avons attribué la structure 11 [$CDCl_3$: δ 2.13 (s, CH₃) et 3.12 (s, CH₂)]. La solution



éthérée du produit intermédiaire non isolé est ensuite traitée à la température ambiante avec un excès de triéthylamine (4 équiv) distillé au préalable sur potasse. Après filtration et élimination de l'éther on obtient 7.5 g d'arsole pratiquement pur (RMN) Rdt = 51%. Il peut être purifié par distillation sous vide: Eb₁₀₀ = 110°, huile orange, Rdt = 42%. RMN 1H ($CDCl_3$) δ : 2.60 (s, CH₃); 7.27 à 8.25 (protons aromatiques); 8.62 (s, =CH). ^{13}C ($CDCl_3$) δ (et J): 16.6 (CH₃), $^1J_{CH} = 128$, $^2J_{CH} = 2$; 119.7; 126.3; 129.4; 147.2 (carbones aromatiques); 154.6 (=CH, $^1J_{CH} = 171$, $^2J_{CH} = 3$); 155 (C-CH₃; $^2J_{CH} = 6$).

Préparation du triazole 9

Il est préparé selon Henseke et Müller.²⁹ Ses caractéristiques n'avaient pas été données par ces auteurs. Eb_{0.01} = 100°. RMN ($CDCl_3$) δ : H: 2.39 (CH₃); 7.3 à 8.2 (protons aromatiques et proton vinylique). ^{13}C : 10.7 (CH₃, $^1J_{CH} = 128$); 135.1 (CH=N, $^1J_{CH} = 191$); 145.5 (=C-CH₃); 140.1; 129.3; 127.1; 118.6 (C aromatiques).

Tableau 4. Energie de perturbation $|E^{(2)}|$ en Kcal/mole

Dipôle	Dipolarophile	Approche M_1		Approche M_2		Approche N_1		Approche N_2	
		(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
pClPh.CNO	1a	1,78	1,03	1,36	0,98	0,34	0,07	0,35	0,05
	1b	1,94	1,13	1,54	1,08	0,56	0,08	0,46	0,06
	1c	1,91	1,06	1,50	1,00	0,45	0,08	0,47	0,06
	9	0,50	0,12	0,44	0,13	0,52	0,13	0,58	0,13
CH ₃ CNO	1a	2,48	1,95	2,09	1,39	0,59	0,18	0,69	0,23
	1b	2,47	2,08	2,16	1,60	0,65	0,25	0,70	0,23
	1c	2,51	2,08	2,06	1,49	0,63	0,25	0,63	0,22
	9	0,76	0,16	1,02	0,25	0,79	0,18	0,87	0,20

Préparation des oxydes de nitrile

Elle est effectuée selon des méthodes décrites. Oxydes de parachlorobenzonitrile,¹⁰ de pivalonitrile,¹¹ d'acétonitrile,¹² et de benzonitrile.¹¹

Cycloadditions de l'oxyde de *p*-chlorobenzonitrile 2d aux diazaphospholes 1

A l'exception de 3bd, les cycloadduits obtenus à partir des composés 1 sont peu stables à la température ambiante. Dans tous les cas, il n'a pas été possible de les purifier. Leur pureté est contrôlée à l'aide de la RMN.

Avec le diazaphosphole 1a en solution 0.5 M dans le benzène à 7°, l'addition de l'oxyde nitrile 2d en léger excès (1.1 équivalents) conduit au cycloadduit 3bd qui précipite (Rdt = 53%, F = 107-110° avec décomposition). Spectre de masse ($T_r = 30^\circ$ et $T_d = 120^\circ$). L'ion moléculaire n'est pas observé. m/z (intensité relative %): 176 (91.8; 1a⁺); 175 (21.3); 155 (5.4; p³¹CiPhCNO⁺); 153 (15.6; p¹³CiPhCNO⁺); 139 (42.6; p³¹CiPhCN⁺); 137 (100.0; p¹³CiPhCN⁺); 136 (7.5); 135 (9.8); 130 (8.0); 122 (16.4); 108 (8.5); 107 (9.7); 102 (32.8); 91 (5.6); 88 (4.9); 78 (6.1); 77 (27.0); 76 (8.0); 75 (15.2); 74 (5.7); 73 (5.6); 71 (8.0); 64 (5.9); 63 (8.9); 51 (19.7).

Avec le diazaphosphole 1b le même mode opératoire est utilisé (solution benzénique 0.3 M). Le cycloadduit 3bd est obtenu après 0.5 h d'agitation, distillation du solvant sous vide et lavage au méthanol froid du résidu solide (Rdt = 48%, F = 146°; 3bd est instable dans le benzène bouillant). Spectre de Masse ($T_r = 90^\circ$, $T_d = 130^\circ$). Masse moléculaire calculée pour C₁₂H₁₁N₃O₂P³⁶Cl: 295.028; Trouvée 295.025. m/z (intensité relative %): 295 (4.0; M⁺); 155 (18.3); 153 (51.7; p³¹CiPhCNO⁺); 142 (3.3; 1b⁺); 139 (28.5); 137 (77.5; p¹³CiPhCN⁺); 125 (10.5); 123 (6.4); 114 (18.3); 102 (25.8); 100 (100.0; 1b-CH₂CO⁺); 99 (19.2); 90 (16.8); 76 (6.1); 75 (11.1); 73 (11.4); 71 (11.3); 63 (8.0); 62 (5.3); 51 (5.6); 50 (7.7).

Avec le diazaphosphole 1c, la procédure précédemment décrite donne un mélange complexe de produits. Le cycloadduit 3cd est mis en évidence à l'aide de la RMN ¹H (-30° dans le toluène d₆). Après 0.5 h de réaction (1.5 équivalents d'oxyde de nitrile), on observe uniquement les signaux caractéristiques de 3cd (70%) et de 1c (30%) (lorsqu'on laisse revenir à la température ambiante on constate que 3cd a complètement évolué).

Cycloadditions des oxydes de pivalonitrile 2e et d'acétonitrile 2f aux diazaphospholes 1

Etant donné les difficultés de pesée des dipôles 2e et 2f instables au dessus de 0°, la concentration de ces réactifs n'est pas donnée. Elle est comprise entre 5 et 15% en poids selon les cas.

Diazaphosphole 1a. La réaction effectuée avec un léger excès de 1a à -10° dans le CDCl₃ (échantillon RMN) conduit aux adduits 3be et 3bf avec des rendements pratiquement quantitatifs (RMN ¹H). Ces composés sont uniquement caractérisés à l'aide de leurs spectres (enregistrés à -10°) ¹H et ¹³C (dans ce dernier cas le temps d'enregistrement étant plus long une évolution partielle du produit est observée). La RMN ³¹P montre que la cycloaddition est lente en dessous de -30° tandis qu'à la température ambiante plusieurs produits d'évolution sont mis en évidence.

Diazaphosphole 1b. La réaction est conduite à la température ambiante dans le benzène (léger excès de diazaphosphole 1b). 3be et 3bf sont obtenus quantitativement et sont stables en solution. Ils sont caractérisés à l'aide de la RMN ¹H, ³¹P, ¹³C et de la spectrométrie de masse. Les différents essais pour tenter de les isoler purs ont échoués. 3be. Spectre de masse (introduction du produit en solution dans C₆D₆; T_r 30°, T_d 130°). Masse moléculaire calculée pour C₁₀H₁₀N₃O₂P: 241.098; trouvée: 241.100. m/z (intensité relative %): 241 (2.0; M⁺); 188 (19.9); 144 (16.4); 142 (26.0; 1b⁺); 118 (11.5); 116 (6.0); 101 (16.1); 100 (100.0; 1b-CH₂CO⁺); 99 (21.2); 97 (13.6); 96 (7.4); 77 (11.1); 73 (6.0); 71 (9.0); 69 (5.5); 68 (8.8); 57 (8.2); 56 (6.0); 55 (22.6); 54 (9.9).

3bf Spectre de masse (introduction du produit en solution dans C₆D₆; T_r 25°, T_d 130°). Masse moléculaire calculée pour C₉H₁₀N₃O₂P: 199.051; trouvée: 199.051. m/z intensité relative %): 199 (2.6; M⁺); 154 (3.2); 142 (33.3; 1b⁺); 127 (2.7); 116 (7.9); 114 (17.3); 110 (2.5); 105 (4.1); 100 (100.0; 1b-CH₂CO⁺); 99 (20.5); 90 (3.1); 85 (8.9); 78 (58.1); 77 (18.8); 74 (2.7); 73 (9.9); 71 (9.7); 69 (3.6); 57 (14.0); 55 (5.1); 54 (3.8); 52 (8.7); 51 (9.1); 50 (4.6).

Diazaphosphole 1c. Les cycloadduits 3ce et 3cf sont mis en évidence à l'aide de la RMN (¹H, ³¹P, ¹³C) lorsque la réaction est réalisée à -30° dans CDCl₃. Cependant, des produits d'évolution, parmi lesquels les composés oxydés 4ce et 4cf apparaissent avant que l'addition ne soit complète.

Oxydation des cycloadduits 3

Les solutions de 3be et 3bf obtenues lors de la cycloaddition et une solution de 3bd dans le benzène d₆ ou le deutériochloroforme sont traitées, à la température ambiante, avec les oxydes de nitrile 2e ou 2f en excès. Les oxydes correspondants 4 sont formés quantitativement. Ils sont stables plusieurs jours en solution. L'oxydation est observée seulement lorsque la température est supérieure à 0°, et elle est plus rapide avec l'oxyde d'acétonitrile 2f qu'avec l'oxyde de pivalonitrile 2e. Il n'a pas été possible de les isoler, les composés 4 sont caractérisés à l'aide de la RMN. Seul le spectre de masse de 4be a été enregistré (introduction du composé en solution dans C₆D₆; T_r 50°, T_d 120°). Masse moléculaire calculée pour C₁₀H₁₀N₃O₃P: 257.093; trouvée 257.092. m/z (intensité relative %): 257 (1.8; M⁺); 215 (2.1; M-CH₂CO⁺); 201 (100.0; M-C₂H₅⁺); 167 (24.9); 159 (36.6); 117 (8.2); 116 (8.9); 103 (33.8); 99 (52.1); 83 (52.1; Me₂CCN⁺); 68 (87.3).

Cycloadditions des oxydes de nitrile 2 au diazaarsole 5 à la température ambiante. Obtention des adduits thermodynamiques 7

Oxyde de *p*-chlorobenzonitrile 2d. A une solution toluénique (0.2 M) de l'arsole 5 on ajoute (-15°, sous argon) un léger excès (1.1 équivalents) du dipôle solide 2d. Après 2 h d'agitation à la température ambiante l'adduit 7d précipité est essoré. L'élimination du solvant sous vide et le lavage du résidu à l'éther permet d'obtenir davantage de produit pur (contrôle RMN; Rdt 95%, F 180° avec décomposition). Analyse C₁₆H₁₁N₃OAs Calc % C, 51.41; H, 3.48; N, 11.24; Tr C, 51.44; H, 3.54; N, 11.04%. Masse moléculaire calculée pour C₁₆H₁₁N₃OAs ³⁶Cl 372.996; trouvée 372.996. m/z (intensité relative %): 373 (43.1; M⁺); 357 (39.6); 321 (25.5); 250 (5.5); 246 (18.6); 220 (8.2; S⁺); 216 (9.4); 166 (11.4); 161 (6.3); 156 (6.9); 139 (16.5); 137 (8.8); 115 (11.8); 111 (9.8); 102 (7.8); 93 (5.3); 77 (37.3); 66 (7.1); 51 (11.6).

Oxyde de pivalonitrile 2e. Lorsque la solution (CDCl₃) de l'adduit cinétique 6e, obtenue à partir de 5 et 2e (voir plus loin) est portée à la température ambiante, elle se colore en brun et la RMN montre que 6e a évolué d'une manière complexe. La formation d'arsole 5 est mise en évidence ($\delta^{13}\text{C}$: 154.5 ppm (C≡As)) et l'observation d'un signal à 4.57 ppm (¹H) laisse penser qu'une petite quantité de 7e s'est formée.

Oxyde d'acétonitrile 2f. Une solution de 360 mg d'arsole 5 dans 2 cm³ de deutérochloroforme froid est traitée avec de l'oxyde d'acétonitrile en excès. La solution est conservée au réfrigérateur pendant une nuit. L'adduit 7f précipité est essoré (Rdt 61%). Il peut être recristallisé dans le benzène (F 192-193° avec décomposition). Analyse C₁₁H₁₂N₃OAs Calc C, 47.43; H, 4.36; N, 15.14; Tr C, 47.66; M, 4.36; N, 15.16%. Spectre de masse (T_r 70°, T_d 110°). Masse moléculaire calculée pour C₁₁H₁₂N₃OAs: 277.020; trouvée: 277.020. m/z (intensité relative %): 277 (48.2; M⁺); 261 (11.4); 246 (5.6); 220 (100.0; S⁺); 219 (7.6); 166 (12.9); 152 (6.1); 145 (23.5); 115 (6.8); 98 (18.8); 78 (31.8); 77 (45.9); 64 (5.3); 52 (5.6); 51 (16.5).

Oxyde de benzonitrile 2g. Le mode opératoire décrit pour 7f est utilisé. Rdt 62%, F 127-129° avec décomposition. 7g analyse C₁₆H₁₄N₃OAs. Calc C, 56.81; H, 4.22; N, 12.47; Tr C, 56.67; M, 4.13; N, 12.39%. Spectre de masse (T_r 120°, T_d 140°). Masse moléculaire calculée pour C₁₆H₁₄N₃OAs: 339.035; trouvée: 339.035. m/z (intensité relative %): 339 (35.4; M⁺); 322 (100.0); 307 (2.9); 306 (2.8); 277 (2.1); 249 (7.7); 247 (3.2); 246 (3.0); 245 (4.1); 231 (3.2); 220 (68.3; S⁺); 219 (5.4); 217 (3.4); 216 (8.5); 192 (2.2); 191 (2.1); 180 (3.3); 179 (2.4); 177 (2.2); 166 (10.0); 158 (3.8); 157 (2.4); 152 (6.1); 151 (7.1); 150 (2.6); 146 (2.1); 145 (13.4); 143 (6.0); 130 (2.7); 128 (2.7); 117 (2.3); 116 (5.1); 115 (7.9); 114 (3.0); 113 (2.6); 105 (9.3); 104 (15.2); 103 (39.6); 102 (2.9); 93 (6.3); 92 (2.9); 91 (9.5); 89 (4.0); 78 (4.8); 63 (4.5); 52 (5.1); 50 (6.8).

Cycloadditions des oxydes de nitriles 2 au diaza-arsole 5 à basse température. Formation d'adduits cinétiques 6

Oxyde de *p*-chlorobenzonitrile 2d. A une solution de 0.17 M

d'arsole **5** dans le toluène à -15° on ajoute sous argon et agitation magnétique 1.04 équivalents d'oxyde de nitrile **2d**. On maintient cette température durant 15 min et l'adduit **6d** précipite. Il est rapidement essoré et à l'état solide il est stable plusieurs jours (Rdt 43%; F 107–110° avec décomposition). La RMN (^1H , ^{13}C , spectres enregistrés à basse température) montre que le produit est pratiquement pur. Il évolue lentement en solution à -20° .

Oxydes de nitrile **2e**, **2f** et **2g**. Les dipôles solides en très léger excès sont ajoutés à une solution (10 à 15% en poids) d'arsole **5** dans le deutériochloroforme refroidi à -60° . La température est maintenue quelques heures à -20° et la progression de la réaction suivie à l'aide de la RMN. Les adduits **6** précipitent en partie; ils ne sont pas isolés mais parfaitement caractérisés (RMN ^1H et ^{13}C).

Transformation de l'adduit cinétique **6d** dans son regioisomère thermodynamique **7d**. Mise en évidence de la cycloréversion

(a) Une solution dans le toluène d_6 (0.3 cm³) contenant 2.5 mg d'arsole **5**, 1.7 mg d'oxyde de p-chlorobenzonitrile, 1.25 mg de tétrachloroéthane symétrique (pris comme étalon interne), est préparée à -10° . Le spectre de RMN ^1H enregistré après 15 min à -10° montre la formation quantitative de l'adduit **6d**. Le même échantillon après 2 h à la température ambiante présente un spectre indiquant que **6d** est entièrement transformé en **7d**.

(b) Un léger excès de phosphore **1b** est ajouté à un échantillon de **6d** préparé comme il est indiqué précédemment (a). La RMN ^1H montre qu'aucune réaction n'intervient si la température est maintenue à -20° . A l'ambiante on obtient un mélange d'arsole **5** et de cycloadduit **3bd**. La formation du composé **7d** n'est pas mise en évidence.

(c) Si l'on réalise les mêmes expériences en remplaçant le diazaphosphore **1b** par l'acétylène dicarboxylate de méthyle, l'adduit stable **7d** se forme à la température ambiante accompagné d'une petite quantité d'isoxazole **8** (15%) résultant de la cycloaddition de l'oxyde de nitrile **2d** au diester acétylénique. Le composé **8** est caractérisé par les signaux des groupements esters à 3.30 et 3.42 ppm (toluène d_6).

(d) En outre, il a été vérifié que le produit **7d**, en présence de **1b**, ne donne pas de cycloadduit **3bd**.

RÉFÉRENCES

- ¹N. I. Shvetsov-Shilovskii, R. G. Bobkova, N. P. Ignatova et N. N. Mel'nikov, *Russian Chem. Rev.* **46**, 514 (1977).
- ²E. Fluck, Dans *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 10, p. 193. Wiley-Interscience, New York (1980).
- ³R. Appel, F. Knoll et I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **20**, 731 (1981).
- ⁴E. Niecke, W. W. Schoeller et D. A. Wildbredt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **20**, 131 (1981).
- ⁵B. A. Arbuzov et E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.* 1453 (1977).
- ⁶A. Schmidpeter et J. Högel, *Communication au 8ème Congrès International de Chimie Hétérocyclique*, Graz, Autriche (1981).
- ⁷B. A. Arbuzov, E. N. Dianova et N. A. Chadaeva, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **246**, 1130 (1979).
- ⁸R. Carrié, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, F. DeSarlo et A. Brandi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1131 (1981).
- ⁹G. R. Delpière et M. Lamchen, *J. Chem. Soc.* 4693 (1963).
- ¹⁰G. Bianchi, C. De Micheli et R. Gandolfi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **18**, 721 (1979).
- ¹¹J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin et J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **40** (1969) J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard et J. B. Robert, *Tetrahedron Letters* 4593 (1970).
- ¹²M. Vaultier, G. Mullick et R. Carrié, *Can. J. Chem.* **57**, 2876 (1979).
- ¹³V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield et J. Van Wazer, Dans *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5, p. 273. Wiley-Interscience New York (1967). J. J. Breen, S. I. Featherman, L. D. Quin et R. C. Stocks, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 657 (1972). G. A. Gray, S. E. Cremer et K. L. Marsi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2109 (1976).
- ¹⁴M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3341 (1952). W. C. Herndon, *Chem. Rev.* **72**, 157 (1972). R. F. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 36 (1973).
- ¹⁵G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley, New York (1974).
- ¹⁶J. Martelli, F. Tonnard, R. Carrié et R. Sustmann, *Nouv. J. Chimie* **2**, 609 (1978).
- ¹⁷R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976) et réf. citées.
- ¹⁸J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966) (réf. citée dans J. A. Pople et D. L. Beveridge *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw Hill, New York (1970)).
- ¹⁹R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **56**, 295 (1952). J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 129 (1965). J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, S136 (1965). D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **47**, 158 (1967).
- ²⁰V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, R. G. Bobkova et N. N. Mel'nikov, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **211**, 1101 (1973).
- ²¹M. Shiro, M. Yamakawa, T. Kubota, et H. Koyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1409 (1968).
- ²²A. F. Vasil'ev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-Shilovskii et L. S. Khaikin, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **183**, 95 (1968).
- ²³L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, A. F. Vasil'ev, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebetskii et N. I. Shvetsov-Shilovskii, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **197**, 1081 (1971).
- ²⁴M. Roche et L. Pujol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1097 (1969).
- ²⁵J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber et A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **113**, 2278 (1980).
- ²⁶A. F. Vasil'ev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-Shilovskii et L. S. Khaikin, *J. Prakt. Chem.* **314**, 806 (1972).
- ²⁷N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova et N. N. Mel'nikov, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 1501 (1970).
- ²⁸G. Märkl et C. Martin, *Tetrahedron Letters* 4503 (1973).
- ²⁹G. Henseke et G. Müller, *J. Prakt. Chem.* **18**, 47 (1962).
- ³⁰R. Huisgen et R. Mack, *Tetrahedron Letters* 583 (1961). F. De Sarlo, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1951 (1974). F. De Sarlo et A. Guarna, *J. Chem. Soc., Perkin II* 626 (1976).
- ³¹G. Speroni et R. Scarpati, Résumé des communications du XIVème Congrès International de Chimie Pure et appliquée, Zurich, p. 207 (1955). G. Zinner et H. Gunther, *Chem. Ber.* **98**, 1353 (1965). C. Grundmann, "Houben-Weyl-Müller", *Methoden der organischen Chemie*, G. Thieme, Stuttgart vol. 10/3 p. 849 (1965).
- ³²A. Brandi, F. De Sarlo et A. Guarna, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1827 (1976).
- ³³A. Quilico et G. Speroni, *Gazz. Chim. Ital.* **76**, 148 (1964).