

1,2,4-TRIAZOLIUM-YLURES—VIII¹

RÉACTIONS DES TRIAZOLIUM-PHÉNACYLURES AVEC LES HÉTÉROCUMULÈNES

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

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

V. BARBOIU

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

et

M. CONSTANTINESCU

Centre de Calcul de l'Université "Al. I. Cuza", Jassy, Roumanie

(Received in France 23 April 1982)

Résumé—La réaction des 4-aryl-1,2,4-triazolium-phénacylures avec les hétérocumulènes est discutée en termes orbitales et les données théoriques sont vérifiées par voie expérimentale. La réaction débute par l'attaque nucléophile du carbanion ylurique sur l'hétérocumulène, conduisant aux triazolium-ylures à carbanion disubstitués 3-6.

Abstract—The reaction of 4-aryl-1,2,4-triazolium-phenacylides with heterocumulenes is discussed using orbital theory. The theoretical data are verified by experiment. The ylide carbanion acts as a nucleophilic reagent on heterocumulene giving disubstituted carbanion triazolium-ylides 3-6.

Les triazolium-ylures à carbanion monosubstitués de type 1 manifestent une réactivité importante en qualité de dipôle 1,3 dans les réactions de cycloaddition sur divers agents dipolarophiles à doubles ou triples liaisons activées, conduisant à de nouvelles structures hétérocycliques.²⁻⁷

Grâce au carbanion ylurique les triazolium-ylures ont un caractère nucléophile accentué. Ainsi, dans la réaction avec le chlorure de picryle et ses analogues on obtient des triazolium-ylures à carbanion disubstitués stables et fortement colorés.¹

Il est connu que les cycloimmonium-ylures réagissent facilement avec les hétérocumulènes tels que l'isocyanate et l'isothiocyanate de phényle.⁸ En fonction de la nature de l'hétérocycle de base, les réactions des ylures avec les hétérocumulènes suivent un cours différent. Dans certains cas on a observé des cycloadditions dipolaires-1,3 conduisant à des produits azabicycliques,⁹ dans d'autres on a remarqué des additions qui débutent par l'attaque nucléophile du carbanion ylurique sur la double liaison C=N de l'hétérocumulène.¹⁰⁻¹²

Dans la première partie de ce travail on a évalué la réactivité du triazolium-phénacylure 1a vis à vis de l'isocyanate de phényle et de l'isothiocyanate d'éthyle.

Pour ce faire on a calculé par la méthode CNDO/2,¹³ les énergies des orbitales moléculaires frontières HO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et BV (plus basse orbitale moléculaire vacante), les coefficients correspondants des orbitales atomiques p_z de certains atomes qui sont centres ou possible centres de réaction ainsi que les charges atomiques totales de ces centres de réaction dans l'ylure 1a et dans l'isocyanate de phényle et l'isothiocyanate d'éthyle, (Tableau 1). Tenant compte que dans le cas de l'isothiocyanate d'éthyle les coefficients des orbitales atomiques de l'orbitale BV sont nuls (0), on présente aussi dans le Tableau 1, l'énergie de l'orbitale moléculaire SBV (orbitale moléculaire qui suit

l'orbitale BV) et les coefficients des orbitales atomiques de l'orbitale SBV.

Les géométries des molécules de l'ylure 1a et de l'isocyanate de phényle sont décrites dans la littérature.^{4,14} La géométrie de l'isothiocyanate d'éthyle a été établie en utilisant les distances interatomiques standards.

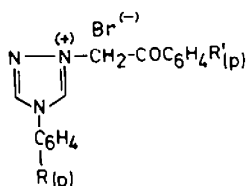
Les différences entre les énergies des orbitales moléculaires frontières HO(ylure)-BV(isocyanate de phényle) = 11.3728 eV, BV(ylure)-HO(isocyanate de phényle) = 13.5660 eV, HO(ylure)-SBV(isothiocyanate d'éthyle) = 10.70453 eV et BV(ylure)-HO(isothiocyanate d'éthyle) = 13.35499 eV, conduisent à la conclusion que les interactions entre l'ylure en tant que donneur et l'isocyanate ou l'isothiocyanate en tant qu'accepteurs d'électrons sont favorisées énergétiquement.¹⁵

Dans une réaction donneur (ylure) - accepteur (isocyanate de phényle ou isothiocyanate d'éthyle) sous contrôle de charge ou sous contrôle orbitalaire, l'interaction la plus probable devrait avoir lieu par l'intermédiaire des atomes C₃ de l'ylure et C des groupements -N=C=O ou -N=C=S. L'atome C₃ de l'ylure a la plus grande charge atomique négative et la valeur du coefficient d'orbitale atomique de l'orbitale HO la plus élevée. Dans l'isocyanate de phényle et l'isothiocyanate d'éthyle, les atomes de carbone des groupements -N=C=O et -N=C=S ont les charges atomiques positives les plus grandes et les valeurs des orbitales atomiques dans les orbitales BV (isocyanate de phényle) ou SBV (isothiocyanate d'éthyle) les plus élevées.

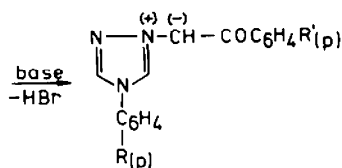
Il en résulte que l'ylure joue, par l'atome C₃, le rôle d'attaquant nucléophile sur l'atome de carbone de l'isocyanate de phényle ou l'isothiocyanate d'éthyle en formant un intermédiaire instable. Deux transformations sont à envisager pour l'intermédiaire formé: prototropie avec formation d'un nouvel ylure ou cyclisation.

Tableau 1. Energies des orbitales frontières, coefficients des orbitales atomiques p_z des atomes C_1 et C_2 (ylure), N, C et O (isocyanate) et N, C et S (isothiocyanate) et charges atomiques totales

Molécule	Orbitale et charge atomique totale	Energie (eV)	Coefficients des orbitales atomiques		
			C_1	C_2	
 1a	H O	-8.2811 2.2201			
	B V		-0.3583	0.7019	
	Q		0.4411	0.1008	
$C_6H_5-N=C=O$	H O	-11.3459 3.0917	N	C	O
	B V		0.4780	-0.1859	0.4269
	Q		-0.1042	0.4661	-0.2655
$C_6H_5-N=C=S$	H O	-11.13489 1.24837 2.42343	N	C	S
	B V		-0.3923	-0.0612	0.9012
	S B V		0	0	0
	Q		-0.5546	0.5964	-0.2318
			-0.1263	0.2001	-0.2376



- a (R = H, R' = H)
b (R = CH₃; R' = NO₂)



- 1a (R = H; R' = H)
1b (R = CH₃; R' = NO₂)

Schéma 1.

Afin de vérifier par voie expérimentale les données théoriques présentées ci-dessus, on a fait réagir les triazolium phénacylures **1a** et **1b** avec l'isocyanate de phényle et les isothiocyanates de phényle et d'éthyle. Les réactions ont été effectuées en milieu chloroformique soit avec les ylures **1a** et **1b** obtenus "in situ" à partir des sels de cycloimmonium correspondants en présence des bases, soit à partir des ylures obtenus au préalable. Les deux voies expérimentales ont conduit aux mêmes produits **3-6**, les rendements étant comparables.

Conformément aux considérations théoriques soulig-

nées plus haut concernant tant la réactivité des triazolium-ylures que celle des hétérocumulènes, deux possibilités de réaction seraient envisageables conduisant à l'obtention des produits de type A (nouveau ylure) ou B (produit d'addition).

Les analyses élémentaires sont compatibles tant pour les produits A que pour les produits B. Par contre, les données des analyses spectrales RMN ¹H et IR enregistrées pour les quatre produits, plaident en faveur des structures de type A correspondant à de nouveaux ylures à carbanion disubstitués.

Les principaux signaux de RMN ¹H, enregistrés dans du DMSO *d*₆, sont présentés dans le Tableau 2.

La présence dans les spectres de RMN d'un signal entre $\delta = 12-14$ ppm, indique l'existence d'un groupement amidique (-NH-CO-) ou thioamidique (-NH-CS-) comme dans la structure A. L'absence de signaux entre $\delta = 4-7$ ppm, indiquant les protons H_a et H_c dans la structure B, exclue la possibilité d'une telle structure. Un argument supplémentaire en faveur des structures A est fourni par le spectre de RMN du produit **6** dans lequel le signal NH apparaît sous forme de triplet à cause du couplage avec les protons du groupe méthylénique voisin (-NH-CH₂-CH₃).

Les déplacements chimiques δ causés par les protons H_a et NH, peuvent être expliqués par la formation de liaisons d'hydrogène intramoléculaires. D'ailleurs, les déplacements chimiques du proton H_a sont similaires à ceux du même proton dans les ylures initiaux **1a** et **1b**.²

Les spectres d'absorption en IR indiquent une bande caractéristique à 1630 cm⁻¹ attribuée au groupement amidique (produits **3** et **4**), une bande à 1060 cm⁻¹ caractéristique au groupement C=S (produits **5** et **6**) et un déplacement accentué de la bande carbonyle à 1600 cm⁻¹ qui a été aussi observé dans d'autres produits analogues.¹⁰ L'absence de la bande

Tableau 2. Principales caractéristiques spectroscopiques RMN (δ ppm/TMS, solvant DMSO d_6) des produits 3-6

$1a, 1b + R''-N=C=X$
 $(R' = C_6H_5, C_2H_5)$
 $(X = O, S)$

	R	R'	R''	X
3	H	H	C ₆ H ₅	O
4	CH ₃	NO ₂	C ₆ H ₅	O
5	CH ₃	NC ₂	C ₆ H ₅	S
6	CH ₃	NC ₂	C ₂ H ₅	S

Produit	H _a	H _b	NH
3	10.7 (s)	9.5 (s)	12.4 (s)
4	10.85 (s)	9.7 (s)	12.4 (s)
5	10.9 (s)	9.5 (s)	14.2 (s)
6	10.7 (s)	9.35 (s)	11.8 (t), J=7 Hz

(s) singulet, (t) triplet

caractéristique au groupement carbonyle à environ 1695 cm^{-1} , observée dans tous les spectre IR des adduits cycliques provenant des triazolium-phénacylures et de différents dipolarophiles,^{2,3} exclue la formation de produits de type B.

En conclusion, tenant compte des analyses élémentaires et spectrales RMN ¹H et IR, on peut affirmer que dans les réactions des triazolium-phénacylures 1a et 1b avec les hétérocumulènes on obtient des triazolium-ylures à carbanion disubstitués 3-6. Le mécanisme réactionnel comprend l'attaque nucléophile du carbanion ylurique sur les hétérocumulènes conduisant aux intermédiaires dipolaires instables du type 2 qui, par suite du transfert des protons méthiniques mobiles sur les azaiens, se transforment dans les ylures 3-6 infiniment plus stables.

Les résultats expérimentaux obtenus confirment le point de vue théorique selon lequel les triazolium-ylures 1 réagissent avec les isocyanates par un mécanisme donneur (ylure)-accepteur (isocyanate ou isothiocyanate) sous contrôle de charge ou sous contrôle orbitalaire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les calculs sont effectués par la méthode CNDO/2 avec le programme QCPE n° 141 sur un ordinateur Felix C-256 du Centre de Calcul de l'Université de Jassy.

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur un spectromètre JNM-C-60 HL à 60 MHz, à la température ambiante, en utilisant des solutions dans du DMSO d_6 . Pour la mise en évidence des effets de charge isotopique sur le signal du proton H_a, on a utilisé aussi des solutions de DMSO d_6 + CDCl₃ (1:1), lorsqu'on a observé une diminution considérable de ce signal. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (TMS étalon interne). Les spectres IR ont été effectués sur un spectromètre Specord-71.

L'obtention des sels de cycloimmonium a et b a été déjà décrite.^{2,6}

Méthode générale d'obtention des produits de réaction des triazolium-phénacylures avec les hétérocumulènes.

Voie A. On suspend 10 mmol de sel de cycloimmonium dans

50 ml de chloroforme et on ajoute 10 mmol d'hétérocumulène. On refroidit le mélange avec de la glace et on laisse tomber goutte à goutte, en agitant continuellement, une solution de 1.5 ml triéthylamine dans 15 ml de chloroforme. Dans le cas de réactions avec les hétérocumulènes aromatiques, le mélange réactionnel est agité pendant 1-2 h quand on constate l'apparition d'un précipité abondant. On filtre le produit formé, on lave abondamment par le chloroforme et on le recrystallise dans un solvant approprié. Dans le cas de réaction avec l'hétérocumulène aliphatique, le mélange réactionnel est agité 2 h et alors la solution chloroformique est lavée trois fois à l'eau, séchée sur Na₂SO₄ anhydre et concentrée. On constate l'apparition d'un précipité abondant qui est filtré, lavé par le chloroforme et recrystallisé dans un solvant approprié.

Voie B. On dissout 12 mmol de sel de cycloimmonium dans 40 ml d'alcool méthylique et on ajoute, en agitant continuellement, une solution 10% de K₂CO₃ jusqu'à la précipitation complète du triazolium-phénacylure correspondant. L'ylure est filtré, lavé à l'eau et séché. On obtient des cristaux oranges d'ylure pur.

On dissout à chaud 10 mmol de triazolium-phénacylure obtenu ci-dessus, dans 50 ml de chloroforme, on refroidit et on ajoute 10 mmol d'hétérocumulène. Après l'agitation pendant 1-2 h, on constate l'apparition d'un précipité abondant qui est filtré, lavé par le chloroforme et recrystallisé dans un solvant approprié.

4-Phényle-1,2,4-triazolium-anylido-benzoyl-méthylure 3

On l'obtient d'après la méthode générale (voies A et B) à partir de 10 mmol de sel a et 10 mmol d'isocyanate de phényle. Recrystallisation dans de l'alcool éthylique. Cristaux blancs (1.55 g). F = 170-172°, Trouvé C, 72.60; H, 4.69; N, 14.61%; calculé pour C₂₁H₁₈N₄O₂: C, 72.25; H, 4.71; N, 14.65%. IR (KBr, cm⁻¹): $\nu_{C=O}$ amidique 1630; $\nu_{C=O}$ cétonique 1590. RMN (DMSO d_6): δ 6.8-8 (multiplet avec deux signaux intenses à 7.2 et 7.7, 15 protons aromatiques), les signaux des protons H_a, H_b et NH dans Tableau 2.

4-(p-Tolyl)-1,2,4-triazolium-anylido-(p-nitro)-benzoyl-méthylure (4)

On l'obtient d'après la méthode générale (voie A), à partir de 10 mmol de sel b et 10 mmol d'isocyanate de phényle. Recrystallisation dans un mélange d'alcool éthylique-acétonitrile. Cristaux jaunes (1.48 g). F = 214-215°. Trouvé C, 65.58; H, 4.35; N, 15.95;

calculé pour $C_{24}H_{19}N_4O_4$: C, 65.30; H, 4.30; N, 15.87%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{C=O}$ amidique 1640; $\nu_{C=O}$ cétonique 1600. RMN (DMSO d_6): δ 2.35 (singulet, 3 protons $\overline{CH_3}$), 6.9–8.2 (multiplet, 13 protons aromatiques), les signaux des protons H_a , H_b et NH dans Tableau 2.

4-(*p*-Tolyl)-1,2,4-triazolium-thioanylido-(*p*-nitro)-benzoyl-méthylure 5

On le prépare par la méthode générale (voies A et B), à partir de mmol de sel b et de 10 mmol d'isothiocyanate de phényle. Recristallisation dans un mélange d'alcool éthylique-acétonitrile. Cristaux aciculaires jaunes (1.51 g). F = 194–195°. Trouvé N, 15.76; calculé pour $C_{24}H_{19}N_3O_3S$: N, 15.31%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{C=O}$ 1585; $\nu_{C=S}$ 1060. RMN (DMSO d_6): δ 2.35 (singulet, 3 protons $\overline{CH_3}$), 7–8.2 (multiplet, 13 protons aromatiques), les signaux des protons H_a , H_b et NH dans Tableau 2.

4-(*p*-Tolyl)-1,2,4-triazolium-(*N*-éthyl-thioamido)-benzoyl-méthylure 6

On le prépare par la méthode générale (voie A), à partir de 10 mmol de sel b et de 10 mmol d'isothiocyanate de éthyle. Recristallisation dans un mélange d'alcool éthylique-acéto-nitrile. Cristaux aciculaires jaunes (1.48 g). F = 216° (déc). Trouvé N, 15.51; calculé pour $C_{20}H_{19}N_3O_3S$: N, 15.59%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{C=O}$ 1585; $\nu_{C=S}$ 1070. RMN (DMSO d_6): δ 1.25 (triplet, J = 7 Hz, 3 protons $\overline{CH_2-CH_3}$), 2.35 (singulet, 3 protons, $\overline{CH_3}$), 3.65 (multiplet, 2 protons $\overline{CH_2-CH_3}$), 7.2–8.1 (multiplet, 8 protons aromatiques), les signaux des protons H_a , H_b et NH dans Tableau 2.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Partie VII: C. Luchian, V. Bărboiu, G. Surpățeanu et M. Petrovanu, *Bull. Inst. politechnic Iași* (sous press).
- ²M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpățeanu et V. Bărboiu, *Rev. Roumaine Chim.* **24**, 733 (1979).
- ³M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpățeanu et V. Bărboiu, *Ibid.* **24**, 1053 (1979).
- ⁴G. Surpățeanu, C. Luchian, M. Constantinescu, V. Bărboiu et M. Petrovanu, *Ibid.* **25**, 1091 (1980).
- ⁵G. Surpățeanu, C. Luchian, M. Constantinescu, V. Bărboiu et M. Petrovanu, *Bull. Inst. politechnic Iași XXVI (XXX)* 3–4, s. II, 97 (1980).
- ⁶M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpățeanu et V. Bărboiu, *Tetrahedron* **37**, 2805 (1981).
- ⁷M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpățeanu et V. Bărboiu, *Ibid.* **37**, 2811 (1981).
- ⁸I. Zugrăvescu et M. Petrovanu, *N-Ylide Chemistry*. McGraw-Hill, London (1976).
- ⁹M. Petrovanu, A. Sauciuc, I. Gabe et I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.* **14**, 1153 (1969).
- ¹⁰F. Kröhnke et H. Kübler, *Chem. Ber.* **70**, 538 (1937).
- ¹¹I. Zugrăvescu, E. Rucinschi et G. Surpățeanu, *Tetrahedron Letters* 941 (1970).
- ¹²M. Caproșu, I. Druță et M. Petrovanu, *Bull. Inst. politechnic Iași XXIII (XXVII)* 1–2, s. II, 71 (1977).
- ¹³J. A. Pople et D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, London (1970).
- ¹⁴C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **23**, 2931 (1955).
- ¹⁵G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley, London (1974).