

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESES A L'AIDE D'HETEROCUMULENES. 6. CYCLOADDITION DIPOLAIRE-1,3 ENTRE LA DIPHENYLNITRILIMINE ET LES ISOCYANATES D'AROXYLSULFONYLE ET DE TRICHLORO-2,2,2-ETHOXYLSULFONYLE

Mir Hedayatullah^a; Mohamed Beji^a

^a Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université Paris VII, Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Brosse, Paris

To cite this Article Hedayatullah, Mir and Beji, Mohamed(1987) 'SYNTHESES A L'AIDE D'HETEROCUMULENES. 6. CYCLOADDITION DIPOLAIRE-1,3 ENTRE LA DIPHENYLNITRILIMINE ET LES ISOCYANATES D'AROXYLSULFONYLE ET DE TRICHLORO-2,2,2-ETHOXYLSULFONYLE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 32: 3, 163 — 167

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708074273

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074273>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESES A L'AIDE D'HETEROCUMULENES. 6.† CYCLOADDITION DIPOLAIRE-1,3 ENTRE LA DIPHENYLNITRILIMINE ET LES ISOCYANATES D'AROXYLSULFONYLE ET DE TRICHLORO-2,2,2-ETHOXYLSULFONYLE

MIR HEDAYATULLAH‡ et MOHAMED BEJI

*Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Laboratoire de Chimie
Organique Physique de l'Université Paris VII, associé au C.N.R.S., 1, Rue Guy
de la Brosse, 75005 Paris*

(Received September 16, 1986; in final form December 11, 1986)

In accordance with a [2 + 3] cycloaddition, aroxy and 2,2,2-tri-chloroethoxysulfonyl isocyanates react with diphenylnitrilimine, to furnish, in high yield, the corresponding 1,3,4-oxadiazolines and 1,2,4-triazolines. The latter are formed too by a direct addition of α -chlorobenzylidene-phenylhydrazine to these heterocumulenes, followed by a dehydrohalogenation of the intermediates.

La cycloaddition [2 + 3] des isocyanates d'aroxy et de trichloro-2,2,2-éthoxysulfonyle sur la diphénylnitrilimine, fournit les oxadiazolines-1,3,4 et les triazolines-1,2,4 correspondants avec de hauts rendements. Ces mêmes hétérocycles sont obtenus par une voie différente: addition directe de l' α -chlorobenzylidène-phénylhydrazine sur ces hétérocumulènes, suivie d'une déhydrohalogénéation des intermédiaires ainsi formés dans la première étape de la réaction.

Les cycloadditions [2 + 3] avec les isocyanates constituent l'une des méthodes fondamentales de synthèse de structures hétérocycliques extrêmement importantes.²⁻⁴ Dans ces réactions, parmi les dipôles-1,3 les plus variés qui ont été mis en oeuvre, on peut citer notamment les nitrones, les N-oxydes d'imines ou d'amines hétéroaromatiques, les oxydes de nitriles, les azométhines, les azotures, les diazo-oxydes, les sydnones etc...⁵ En ce qui concerne la réaction entre la diphényl-nitrilimine (1) et les isocyanates simples, Huisgen a obtenu un mélange de deux régioisomères résultant de l'action du dipôle sur les doubles liaisons C=O et C=N du dipolarophile.⁶

A notre connaissance, la cycloaddition de (1) sur les isocyanates d'alcoxy et d'aroxysulfonyle n'est pas encore signalée dans la littérature. C'est pourquoi, dans le cadre de nos recherches sur la réactivité des hétérocumulènes,^{1,7} nous avons examiné cette réaction avec les isocyanates de phénoxysulfonyle (2), de chloro-4 phénoxysulfonyle (3), de triméthyl-2,4,6 phénoxysulfonyle (4) et de trichloro-2,2,2 éthoxysulfonyle (5) en vue d'étudier l'influence du groupe sulfonyle en α sur l'activité dipolarophile de la fonction isocyanate.

† Partie 5: référence 1.

‡ A qui toute correspondance doit être adressée.

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans un premier temps, nous avons observé que la diphenylnitrilimine (1) préparée in situ, en arrachant une molécule d'acide chlorhydrique, au moyen d'une base tertiaire, en l'occurrence, la triéthylamine, à l' α -(chlorobenzylidène)-phénylhydrazine (6), aisément accessible,⁸ réagit avec les hétérocumulènes (2-5), en solution dans le benzène à ébullition pour fournir les cycloadduits (2a-5a) et (2b-5b) (méthode A) qui sont les régioisomères correspondant à l'addition respective de (1) sur les doubles liaisons C=O et C=N de la fonction isocyanate.

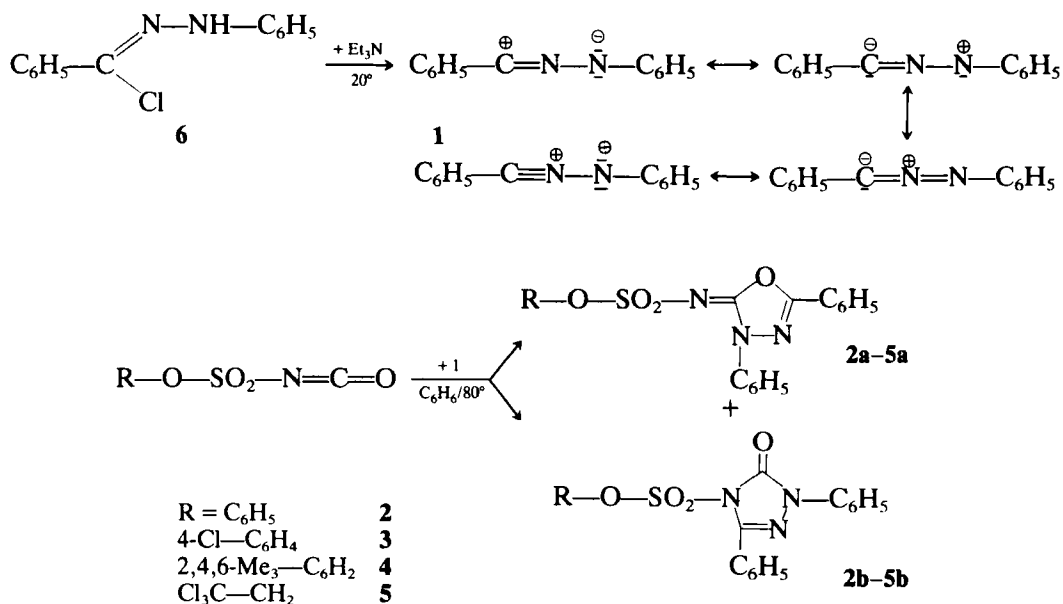


SCHÉMA 1

Dans un deuxième temps, nous avons noté que ces mêmes hétérocycles peuvent être obtenus par simple chauffage des isocyanates (2-5) avec le composé (6), sans qu'on soit obligé de générer préalablement le dipôle-1,3 au moyen de la triéthylamine (méthode B). Dans ce cas, on peut se trouver en présence d'un mécanisme différent, à savoir, une addition suivie d'une cyclisation intramoléculaire des intermédiaires (7) et (8) qui correspondent aux formes tautomères émol et céto et aboutissant respectivement aux isomères (2a-5a) et (2b-5b) (schéma 2). Nous avons observé que ces mêmes essais effectués avec un isocyanate simple (isocyanate de phényle) à 80°C restent sans succès, ce qui permet d'affirmer qu'à cette température, seuls les isocyanates α -sulfonylés, très fortement électrophiles, permettent de réaliser cette réaction en absence de base. En revanche, Huisgen a montré que dans le cas de ce même isocyanate de phényle, en opérant à une température beaucoup plus élevée (130-150°C), en absence de base, l'hétérocyclisation passant par le même type d'intermédiaire (9) a effectivement lieu.⁶

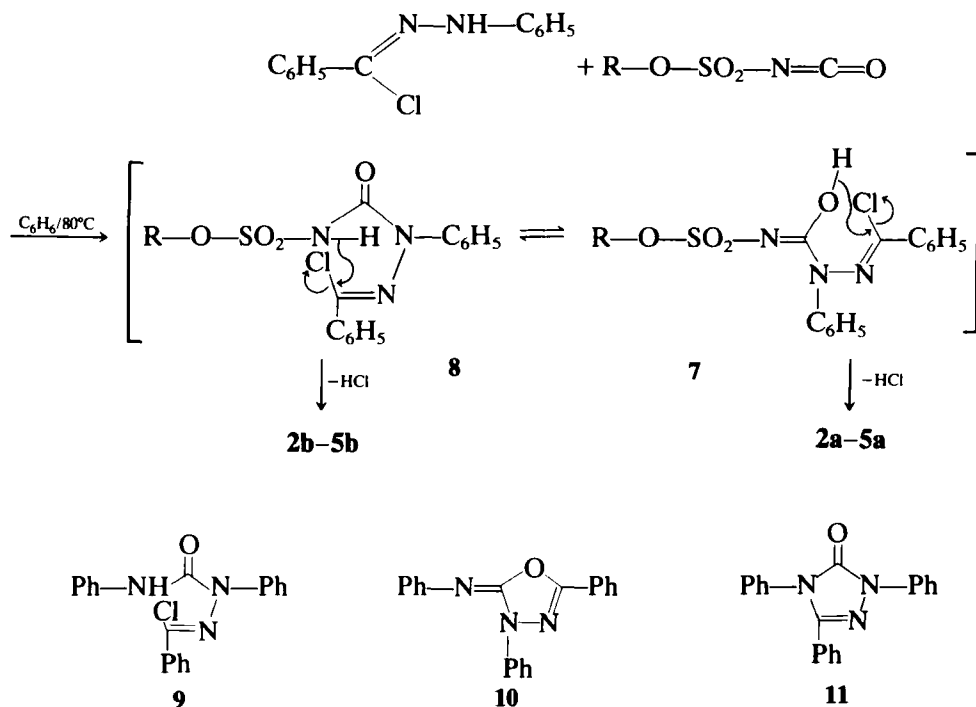

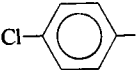
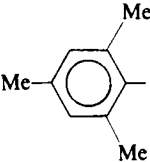


SCHÉMA 2

L'examen des spectres IR des composés (**2a-5a**) obtenus par les deux méthodes A et B, confirme leur structure. En effet, ils présentent une bande caractéristique de la double liaison cyclique C=N vers $1610-1620\text{ cm}^{-1}$ et une autre vers $1685-1695\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la double liaison C=N semicyclique. Il en est de même pour leurs isomères (**2b-5b**) dont les vibrations caractéristiques de la double liaison cyclique, d'intensité moyenne, se situent vers $1595-1600\text{ cm}^{-1}$ et celles du groupe C=O vers $1740-1765\text{ cm}^{-1}$. Signalons que les structures similaires d'hétérocycles obtenus à partir d'isocyanates simples ont été aussi confirmées sur la base des mêmes données IR (exemple⁶ des hétérocycles **10** et **11**): composé **10** $\nu\text{ cm}^{-1}$: 1617 (C=N cyclique); 1694 (C=N semicyclique), composé **11** $\nu\text{ cm}^{-1}$: 1557 (C=N cyclique); 1702 (C=O).

En conclusion, la cycloaddition des hétérocumulènes α -sulfonylés sur la diphenylnitrilimine fournit les triazolines-1,2,4 et les oxadiazolines-1,3,4 correspondantes dans des proportions sensiblement égales. En cela, ils ont donc un comportement différent de celui des isocyanates simples⁶ pour lesquels un des isomères obtenus est nettement prédominant. En outre, dans les cas présents, ces mêmes mélanges d'isomères sont obtenus par une méthode différente qui ne nécessite pas la présence du dipôle-1,3 à savoir, l'addition directe de l' α -(chlorobenzylidène)-phénylhydrazine sur la fonction isocyanate suivie d'une déhydrohalogénéation des intermédiaires formés dans la première étape de la réaction.

TABLEAU
Oxadiazolines-1,3,4 (2a-5a) et triazolines-1,2,4 (2b-5b)

R	Méthode A		Méthode B	
	Rendement global (%)	Rendement en isomères a et b	Rendement global (%)	Rendement en isomères a et b
	80	2a (40) 2b (40)	83	2a (43) 2b (40)
	90	3a (44) 3b (46)	92	3a (45) 3b (47)
	91	4a (44) 4b (47)	80	4a (39) 4b (41)
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2$	89	5a (42) 5b (47)	88	5a (45) 5b (43)

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés sur banc Kofler. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sous forme de dispersion dans KBr au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 225. Les isocyanates d'aroxy et de trichloroéthoxysulfonyle (2-5) ont été préparés selon.^{7,9}

Mode opératoire général pour la cycloaddition de la diphénylnitrilimine sur les hétérocumulènes 2-5 (Méthode A). A un mélange de 10 mmol d' α -(chlorobenzylidène)-phénylhydrazine (6) préparé selon⁸ et de 10 mmol de triéthylamine en solution dans 40 ml de benzène, on ajoute 10 mmol d'hétérocumulène (2-5) en solution dans 20 ml du même solvant. On chauffe à reflux pendant 3 heures puis on filtre. Le résidu d'évaporation de la solution benzénique est repris avec 40 ml de chloroforme et lavé avec 2X 25 ml d'eau. La solution chloroformique est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée à sec. Les deux isomères formés sont séparés par chromatographie sur colonne de silice (éluant: benzène) puis recristallisés dans l'éthanol.

Diphényl-2,4 phénoxysulfonylimino-5 oxadiazoline-1,3,4 (2a). F = 179°C, rendement 40%. Calculé % pour $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$: C 61.06; H 3.81; N 10.68. Trouvé % C 61.13; H 3.75; N 10.59. IR (KBr) $\nu \text{ cm}^{-1}$: 1685 (C=N semicyclique); 1615 (C=N cyclique).

Oxo-5 diphényl-1,3 phénoxysulfonyl-4 triazoline-1,2,4 (2b). F = 149°C, rendement 40%. Calculé % pour $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$: C 61.06; H 3.81; N 10.68. Trouvé % C 60.81; H 4.02; 10.29. IR (KBr) $\nu \text{ cm}^{-1}$: 1745 (C=O); 1600 (C=N cyclique).

Diphényl-2,4-(chloro-4 phénoxysulfonylimino)-5 oxadiazoline-1,3,4 3a. F = 143°C, rendement 44%. Calculé % pour $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}$: C 56.14; H 3.27; N 9.82. Trouvé % C 55.57; H 3.40; N 9.46. IR (KBr) $\nu \text{ cm}^{-1}$: 1695 (C=N semicyclique); 1620 (C=N cyclique).

Oxo-5 diphényl-1,3-(chloro-4 phénoxysulfonyl)-4 triazoline-1,2,4 (3b). F = 115°C, rendement 46%. Calculé % pour $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}$: C 56.14; H 3.27; N 9.82. Trouvé % C 56.03; H 3.33; N 9.83. IR (KBr) $\nu \text{ cm}^{-1}$: 1750 (C=O); 1595 (C=N cyclique).

Diphényl-2,4-(triméthyl-2,4,6 phénoxysulfonylimino)-5-oxadiazoline-1,3,4 (4a). F = 113°C, rendement 44%. Calculé % pour $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$: C 63.44; H 4.82; N 9.65. Trouvé % C 63.68; H 4.62; N 9.65. IR (KBr) $\nu \text{ cm}^{-1}$: 1695 (C=N semicyclique); 1610 (C=N cyclique).

Oxo-5 diphényl-1,3-(triméthyl-2,4,6 phénoxysulfonyl)-4-triazoline-1,2,4 (4b). F = 129°C, rendement 46%. Calculé % pour C₂₃H₂₁N₃O₄S: C 63.44; H 4.82; N 9.65. Trouvé % C 63.49; H 4.85; N 9.62. IR (KBr) ν cm⁻¹: 1765 (C=O); 1595 (C=N cyclique).

Diphényl-2,4-(trichloro-2,2,2 éthoxysulfonylimino)-5-oxadiazoline-1,3,4 (5a). F = 130°C, rendement 42%. Calculé % pour C₁₆H₁₂Cl₃N₃O₄S: C 42.88; H 2.67; N 9.36. Trouvé % C 43.11; H 2.75; N 9.24. IR (KBr) ν cm⁻¹: 1685 (C=N semicyclique); 1610 (C=N cyclique).

Oxo-5 diphényl-1,3-(trichloro-2,2,2 éthoxysulfonyl)-4-triazoline-1,2,4 (5b). F = 108°C, rendement 47%. Calculé % pour C₁₆H₁₂Cl₃N₃O₄S: C 42.88; H 2.67; N 9.36. Trouvé % C 43.06; H 2.69; N 9.24. IR (KBr) ν cm⁻¹: 1750 (C=O); 1595 (C=N cyclique).

Mode opératoire général pour la synthèse des hétérocycles (2a-5a) et (2b-5b) par la méthode B. Un mélange de 10 mmol d' α -(chlorobenzylidène)-phénylhydrazine (6) et de 10 mmol d'isocyanates (2-5) dans 60 ml de benzène anhydre est chauffé à reflux pendant 6 heures. On observe un important dégagement d'acide chlorhydrique. On évacue le solvant sous vide. Les isomères (2a-5a) et (2b-5b) sont séparés dans tous les cas, par chromatographie sur colonne de silice (éluant: benzène) puis recristallisés dans l'éthanol. Les composés obtenus par cette méthode sont identiques à ceux issus de la méthode A. Ils ont en effet les mêmes points de fusion, les mêmes R_f en chromatographie sur couche mince et des spectres infrarouges superposables. Les rendements totaux et ceux obtenus pour chaque isomère sont consignés dans le tableau.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Hedayatullah et J. C. Hugueny, *Phosphorus and Sulfur*, **25**, 33 (1985).
2. L. I. Smith, *Chem. Rev.*, **23**, 193 (1938).
3. R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2**, 565 (1963).
4. E. Van Look, *Ind. Chim. Belg.*, 661 (1974).
5. S. Patai, "The Chemistry of Functional Groups, The Chemistry of Cyanates and their Thioderivatives", p. 720-730, John Wiley and Sons, 1977.
6. R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz et M. Seidel, *Chem. Ber.*, **97**, 1085 (1964).
7. M. Hedayatullah et J. F. Brault, *C. R. Acad. Sci., série C*, **285**, 153 (1977).
8. R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallillich et H. Knupfer, *Tetrahedron*, **17**, 3 (1962).
9. G. Lohaus, *Chem. Ber.*, **105**, 2791 (1972).