

### 54. Comportement en $^1\text{H}$ -RMN. des diaryl-1,3-triazènes dans les solvants neutres et acides. III [1]

par Gaston Vernin<sup>1)</sup>, Chhan Siv, Jacques Metzger et José Elguero

Laboratoire de Chimie Organique A, Associé au C.N.R.S.,  
L.A. n° 126, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme,  
Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cédex 4

et André Archavlis

Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cédex 4

(14. I. 77)

#### $^1\text{H}$ -NMR. behaviour of 1,3-diaryltriazenes in neutral and acidic solvents

##### Summary

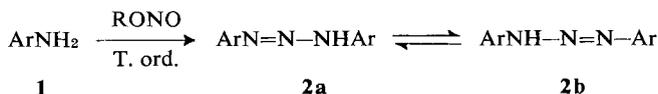
Formation and decomposition of 1,3-di-aryltriazenes can be studied by  $^1\text{H}$ -NMR. Triazenes decompose in acidic medium or by addition of isoamyl nitrite: in the last case, the spectrum shows emission lines characteristic of the CINDP effect. At  $-80^\circ$  the prototropic rate is slow enough to permit the observation of *two* aromatic systems.

Certains d'entre nous [1] ont décrit une nouvelle méthode de préparation de diaryl-1,3-triazènes (action du nitrite d'isoamyle sur les arylamines dans des solvants apolaires). Nous voulons montrer, dans cette note, comment la  $^1\text{H}$ -RMN. permet de suivre leur formation et leur décomposition.

Ces études ont été effectuées sur les triazènes aromatiques ou hétéroaromatiques précédemment préparés [1], mais nous nous limiterons à décrire le cas du bis(dichloro-3,5-phényl)-1,3-triazène (Ar = dichloro-3,5-phényle dans **2** à **7**).

Les résultats expérimentaux peuvent se résumer ainsi: 1) Quand à une solution deutériochloroformique de dichloro-3,5-aniline (**1**) on ajoute un équivalent de nitrite d'isoamyle, on observe, dans la région des protons aromatiques, la disparition progressive des signaux correspondants à l'aniline (**1**) et l'apparition du système  $AB_2$  du triazène **2**.

##### Schéma 1

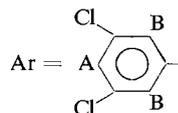


<sup>1)</sup> Auteur de correspondance.

2) L'échange prototropique dégénéré  $2a \rightleftharpoons 2b^2$ ) étant très rapide dans l'échelle des temps de la RMN., on observe un seul système  $AB_2$ , aussi bien dans le  $CDCl_3$  que dans l'acétone- $d_6$ .

Dans ce dernier solvant, en passant de  $+32^\circ$  à  $-80^\circ$  à 90 MHz, on observe d'abord un système  $AB_2$  fin et bien résolu (v. *Tableau*) puis la coalescence vers  $-70^\circ$  et enfin deux systèmes  $AB_2$  mal résolus vers  $-80^\circ$ .

Tableau. Déplacements chimiques en ppm, par rapport au tétraméthylsilane, des différents dérivés (la constante de couplage  $J_{AB}$  vaut environ 1,6 Hz) déterminés sur un *Perkin Elmer* R. 32



Produits	Solvants	Temp. [°]	$\delta_A$	$\delta_B$
1	$CDCl_3$	32	6,71	6,52
2	$CDCl_3$ /Acétone- $d_6$ 1:1	32	7,15	7,40
			7,52	7,75
2	Acétone- $d_6$	{ 32	{ 7,25	7,50
		{ -80	{ 7,25	7,65
6	$CF_3CO_2D$	32	8,20	8,45
7	$CF_3CO_2D$	32	7,56	7,37

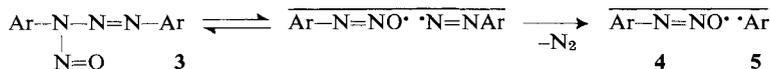
Le blocage de l'échange dans les aryl-1-alkyl-3-triazènes a été observé par RMN. à plusieurs reprises [3], mais à notre connaissance, c'est la première fois qu'une semblable observation est faite dans le cas des di(aryl)-1,3-triazènes.

3) Si l'on ajoute, soit un excès de nitrite d'isoamyle sur l'aniline, soit du nitrite d'isoamyle sur le triazène **2**, on observe un spectre typique d'un effet PANIC. [CINDP.] [4] (cf. Fig.).

Si des phénomènes de polarisation chimique ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ ) ont été signalés lors de la décomposition thermique du diphenyl-1,3-triazène [5], c'est la première fois que ce phénomène est observé à température ambiante.

La nature des espèces responsables de l'effet PANIC. n'a pas été déterminée, mais d'après le mécanisme proposé très récemment par *Cadogan et al.* [6], il pourrait s'agir de produits résultant de la recombinaison en cage des radicaux **4** et **5** libérés à partir du *N*-nitrosotriazène **3**.

Schéma 2



4) Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide trifluoroacétique à la solution deutérochloroformique du triazène **2**, on peut suivre par  $^1H$ -RMN., la transformation de ce dernier en un mélange de sel de diazonium **6** et d'aniline **1** (en équilibre avec le sel d'anilinium **7**).

<sup>2)</sup> La tautomérie des triazènes fait partie de celle des triades  $X=Y-ZH \rightleftharpoons HX-Y=Z$  ( $X=Y=Z=N$ ) que l'un d'entre nous (*J. E.*) étudie d'un point de vue théorique [2].

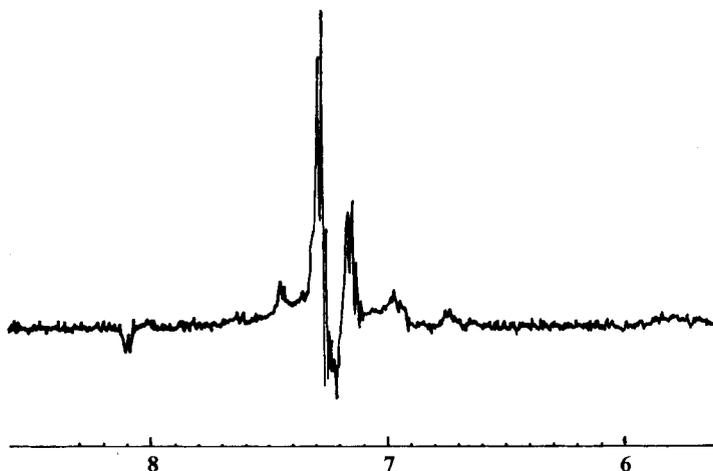
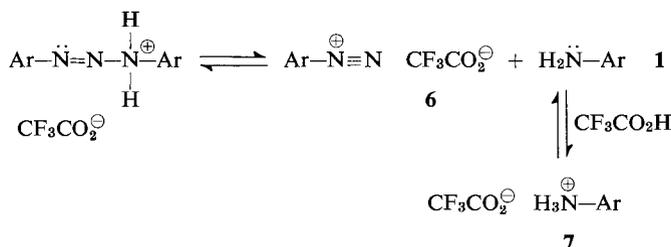


Figure. Spectre obtenu 2 min après l'addition d'un excès de nitrite d'isoamyle sur une solution de dichloro-3,5-aniline dans le  $\text{CDCl}_3$

Schéma 3



Il s'agit d'une réaction bien connue des triazènes qui peut être utilisée également pour leur préparation [7].

L'étude de la tautomérie des triazènes **2** et le mécanisme leur de décomposition (CINDP.) est actuellement poursuivi.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Vernin, C. Siv, J. Metzger & C. Párkányi, Triazènes, Partie I, Synthesis, soumis pour publication: C.r. hebd. Séances Acad. Sci., Partie II, sous presse (1977); M. Julliard, M. Scelles, A. Guillemonat, G. Vernin & J. Metzger, Tetrahedron Letters 4, 375 (1977).
- [2] J. Teyseyre, J. Arriau, A. Dargelos, J. Elguero & A. R. Katritzky, Bull. Soc. chim. belges 85, 39 (1976).
- [3] R. Curci & V. Lucchini, Spectrosc. Letters 6, 293 (1973); N. S. Isaacs & E. Rannala, J. chem. Soc. Perkin II 1974, 899; H. Iwamura, K. Albert & A. Rieker, Tetrahedron Letters 1976, 2627.
- [4] C. Richard & P. Granger, 'NMR., Basic Principles and Progress', P. Diehl, Editeur, Springer-Verlag, Berlin 8, 1 (1974).
- [5] J. Bargon & H. Fischer, Z. Naturforsch. 23a, 2109 (1968); E. Lippmaa, T. Saluvere, T. Pelk & A. Olivson, Org. magn. Res. 5, 429 (1973).
- [6] J. I. G. Cadogan, R. G. M. Landells & J. T. Sharp, Chem. Commun. 1976, 851.
- [7] V. O. Lukashevich & E. S. Lisitsyna, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 160, 129 (1965).