

*Journal of Organometallic Chemistry*, 215 (1981) 349–354  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDES DANS LA SERIE DES ORGANOGALLYLAZOLES

### II \*. REACTIONS DE SUBSTITUTION PAR LES HALOGENURES D'ALKYLES ET LES CHLORURES D'ACIDES

D. BOYER, R. GASSEND, J.C. MAIRE,

*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,  
13397 Marseille Cedex 4 (France)*

et J. ELGUERO

*Laboratoire de Chimie Moléculaire associé au CNRS, Faculté des Sciences et Techniques  
de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4 (France)*

(Reçu le 1 janvier 1981)

#### Summary

The reactivity of 1-dimethylgallylpyrazole, towards alkyl halides and acid chlorides has been studied. *N*-Alkylated pyrazole was obtained when the reaction was carried out in acetonitrile or in formamide. This reaction proceeds by a mechanism of the  $S_N2$  type. Moderate yields of *N*-acylpyrazole were obtained in the reaction with acyl halides.

#### Résumé

La réactivité du diméthylgallyl-1 pyrazole vis à vis des halogénures d'alkyles et des chlorures d'acides a été étudiée. On obtient le produit de *N*-alkylation, à condition d'opérer dans des solvants appropriés, tel l'acétonitrile ou le formamide. Le mécanisme de la réaction est du type  $S_N2$ . Avec les chlorures d'acides on obtient les *N*-acyl pyrazoles, mais avec un rendement médiocre.

#### Introduction

Peu d'études concernant la réactivité des pyrazoles *N*-substitués par un métal ont été réalisées. Gassend a étudié la réactivité de divers organostannylazoles vis à vis des halogénures d'alkyles [1], des chlorures d'acides et des cétones

---

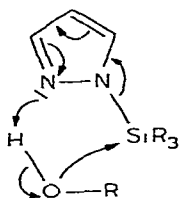
\* Pour la partie I, voir ref. 8.

chlorées [2,3] et Gasparini celle des organosilylazoles [4] vis-à-vis des mêmes réactifs; ces derniers ont un comportement assez semblable à celui de leurs homologues stannylés, sauf pour l'action sur les dérivés carbonylés où l'on obtient des produits d'addition stables avec les silylazoles.

Lorsque l'azote est substitué par un métal de la colonne IIIB, on ne trouve dans la littérature que quelques données concernant la stabilité des divers composés vis-à-vis de l'oxydation ou de l'hydrolyse. Ainsi, par exemple le diméthylboryl-1 imidazole [5] n'est attaqué ni par les bases et les acides, ni par l'ion dichromate.

### Action des solvants protiques

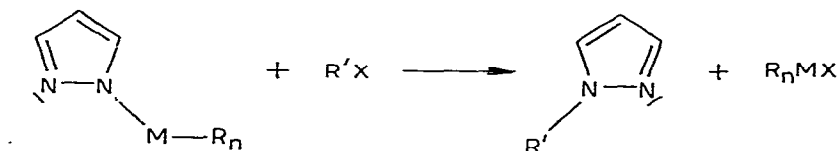
Si la liaison Si—N dans les organosilylazoles est généralement très sensible à l'hydrolyse [4], il n'en est pas de même de la liaison Ga—N. En effet, lorsque l'on porte à reflux dans l'éthanol durant 24 h le diméthylgallylpyrazole, on n'hydrolyse que 33% du composé (avec formation de pyrazole et d'éthoxydiméthylgallium). Par contre, la potasse alcoolique coupe très rapidement la liaison Ga—N. De tels résultats étaient prévisibles, si l'on admet, comme dans le cas des organosilylazoles [4], une attaque du doublet libre porté par l'azote-2 suivant le schéma:



Or d'après Rendle [6], le diméthylgallyl-1 pyrazole cristallise sous forme de dimère, et nous avons mis en évidence [7,8] l'existence d'un équilibre entre le dimère et le monomère, fonction du solvant utilisé. Dans l'éthanol, le diméthylgallyl-1 pyrazole n'est pas dissocié, il n'y a donc pas de doublet libre sur l'azote-2. Pour que l'attaque puisse avoir lieu, il faut que l'on soit en présence du monomère, ou bien que la nucléophilicité du réactif soit supérieure à celle du ligand, c'est ce que l'on constate lorsqu'on fait réagir la potasse alcoolique.

### Action des halogénures d'alkyles

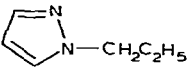
Les travaux de Gassend [1] et Gasparini [4] montrent que l'on a la réaction suivante lorsque le pyrazole est *N*-stannylé ou *N*-silylé.



(M = Sn, Si)

TABLEAU 1

## ACTION DU BROMURE DE PROPYLE SUR LE DIMETHYLGALLYL-1 PYRAZOLE

Réactif	Produit obtenu (%)
$C_3H_7Br$	
Mélange des deux composés:	
24 h, 120°C	0
48 h, 120°C	23
dans $CH_3CN$	
40h, 120°C	67
dans de la formamide	

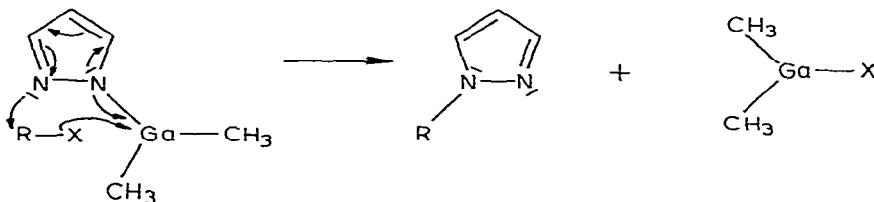
Nous avons d'abord déterminé l'influence des conditions expérimentales sur l'exemple du bromure de n-propyle, halogénure moyennement réactif (Tableau 1).

On constate que la réaction n'a pas lieu si l'on opère sans solvant et que celui-ci influe sur le rendement. Si l'on se réfère au schéma réactionnel cité précédemment, la réaction s'effectue à partir du doublet libre de l'azote-2, pour cela il faut donc que le diméthylgallyl-1 pyrazole soit sous forme de monomère, d'où sa réactivité dans l'acétonitrile.

Dans le formamide, qui a une constante diélectrique bien supérieure ( $\epsilon = 109$ ) à celle de l'acétonitrile ( $\epsilon = 35$ ), donc un pouvoir dissociant supérieur, le rendement monte à 67%. Dans le Tableau 2, nous donnons les résultats obtenus en utilisant divers halogénures d'alkyles.

Dans tous les cas les rendements obtenus sont relativement faibles. La réaction avec le chloro-1 butène-2 ne conduit pas au *N*-(butèn-3) pyrazole, mais au produit de substitution directe, ce qui prouve que l'on ne passe pas par un carbocation intermédiaire.

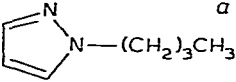
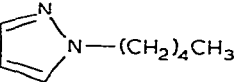
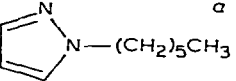
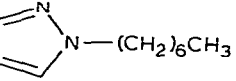
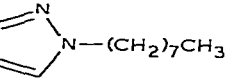
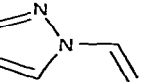
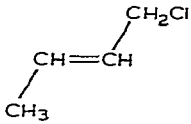
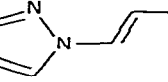
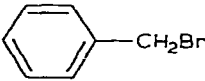
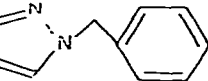
Ce résultat montre que le mécanisme de la réaction d'un halogénure d'alkyle sur la liaison N-métal d'un azole est bien du type  $S_N2$  avec attaque du doublet de l'azote-2 tel que le montre le schéma suivant. Cependant, nous n'avons pas de preuve que le mécanisme soit entièrement concerté (formation simultanée de la liaison N-R et X-Ga) ni qu'il soit intermoléculaire.



## Action des chlorures d'acides

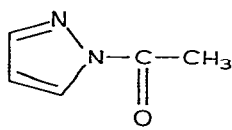
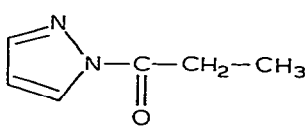
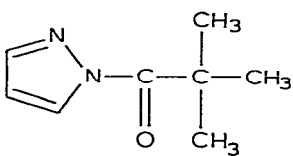
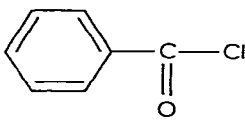
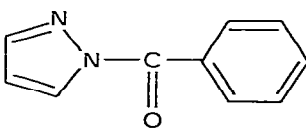
Dans le cas des dérivés *N*-stannylés [2] ou *N*-silylés [4], la réaction d'un chlorure d'acide conduit au composé *N*-acylé avec un rendement proche de 100%. Il n'en est pas de même lorsque l'on fait réagir le diméthylgallyl-1

**TABEAU 2**  
**ACTION DES HALOGENURES D'ALKYLE SUR LE DIMETHYLGALLYL-1 PYRAZOLE**

Réactifs	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	50 h à 120°C $\text{CH}_3\text{CN}$	30	 <sup>a</sup>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	60 h à 120°C $\text{CH}_3\text{CN}$	28	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Br}$	60 h à 120°C $\text{CH}_3\text{CN}$	25	 <sup>a</sup>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Br}$	72 h à 120°C $\text{CH}_3\text{CN}$	25	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Br}$	72 h à 120°C $\text{CH}_3\text{OH}$ 240 h à 120°C $\text{CH}_3\text{CN}$	22 30	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	48 h à 120°C 120 h à 120°C $\text{CH}_3\text{CN}$	5 50	 <sup>a</sup>
	48 h à 120°C 120 h à 120°C $\text{CH}_3\text{CN}$	0 30	 <sup>a</sup>
	48 h à 120°C 120 h à 120°C $\text{CH}_3\text{CN}$	Trace 45	 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> La description de ces dérivés N-alkyles est donnée par Gassend [1].

**TABEAU 3**  
**ACTION DES CHLORURES D'ACIDES SUR LE DIMETHYLGALLYL-1 PYRAZOLE**

Réactifs	Conditions expérimentales	Rendement (%)	Produit obtenu
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	Réaction exothermique	40	
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	Réaction exothermique	35	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Réaction exothermique	40	
	Réaction exothermique	45	

<sup>a</sup> La description de ces dérivés *N*-acyles est donnée par Gassend [2].

pyrazole. En effet, les réactions sont très exothermiques et l'analyse par RMN protonique du mélange réactionnel montre bien que l'on a une réaction de substitution avec un rendement quantitatif et formation du chlorure de diméthylgallium. Toutefois, une forte décomposition a lieu lors de la distillation, si bien que les rendements en produits effectivement isolés n'atteignent que les valeurs indiquées dans le Tableau 3.

Nous pensons que le chlorure de diméthylgallium forme un complexe *N*-acylé et que celui-ci se détruit par chauffage en entraînant une décomposition du produit de substitution.

### Conclusion

Les résultats exposés au cours de ce travail prouvent le mécanisme de substitution nucléophile de type  $S_N2$  lorsque l'on fait agir un halogénure d'alkyle sur un hétérocycle de type azole *N*-substitué par un métal. Par contre, le diméthyl-

gallyl-1 pyrazole ne s'avère pas être un bon intermédiaire réactionnel pour conduire à des composés *N*-alkylés et *N*-acylés si l'on compare les résultats avec ceux obtenus dans le cas des organostannylazoles.

## Partie expérimentale

### 1. Action des halogénures d'alkyles

Les réactions sont faites à 120°C dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Le solvant utilisé est l'acétonitrile. On introduit 0.03 mol de diméthylgallyl-1 pyrazole (5 g) ainsi que 0.03 mol d'halogénure d'alkyle. Après réaction, on distille le mélange réactionnel.

*N*-(Propyl-1) pyrazole. Eb. 48°C/17 mmHg. RMN <sup>1</sup>H: M \* 7.28, T 6.10, T 3.95, S 1.85, T 0.85 ppm (CCl<sub>4</sub>).

*N*-(Pentyl-1) pyrazole. Eb. 95°C/20 mmHg. RMN <sup>1</sup>H: M 7.4—7.2, T 6.07, T 4.07, M 2.15—0.8 ppm (CCl<sub>4</sub>).

*N*-(Heptyl-1) pyrazole. Eb. 118°C/20 mmHg. RMN <sup>1</sup>H: D 7.25, D 7.16, T 6.05, T 4, M 2.15—0.63 ppm (CCl<sub>4</sub>).

*N*-(Octyl-1) pyrazole. Eb. 126°C/15 mmHg. RMN <sup>1</sup>H: D 7.15, D 7.05, T 5.9, T 3.9, M 1.25—0.7 ppm (CCl<sub>4</sub>).

### 2. Action des chlorures d'acides

Les réactions sont faites à température ambiante. Le mélange des deux réactifs (0.03 mol de chaque) est exothermique. En fin d'addition du chlorure d'acide on distille le mélange réactionnel.

Propionyl-1 pyrazole. 82°C/20 mmHg. RMN <sup>1</sup>H: D 8.3, S 7.7, Q 6.4, Q 3.2, T 1.7 ppm (CCl<sub>4</sub>).

Pivalyl-1 pyrazole. Eb. 110°C/20 mmHg. RMN <sup>1</sup>H: D 8.45, S 7.9, Q 6.50, S 1.6 ppm (CCl<sub>4</sub>).

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Varian EM 360 A à 60 MHz, en solution dans le tétrachlorure de carbone.

## Bibliographie

- 1 R. Gassend, Thèse: Contribution à l'étude des organostannylazoles: Synthèse, structure et réactivité. Marseille, 1976.
- 2 R. Gassend, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 185.
- 3 R. Gassend, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 49.
- 4 J.P. Gasparini, Thèse, Contribution à l'étude des organosilylazoles: Synthèse, structure et réactivité, Marseille, 1978.
- 5 S. Trofimenko, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3905.
- 6 D.F. Rendle, A. Storr et J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2940.
- 7 D. Boyer, Thèse, Contribution à l'étude des trialkylgallium: Synthèse, réactivité et applications, Marseille, 1979.
- 8 D. Boyer, R. Gassend, J.C. Maire et J. Elguero, *J. Organometal. Chem.*, 215 (1981) 157.

\* M, multiplet; Q, quadruplet; T, triplet; D, doublet; S, singulet.