

ETUDE DANS LA SERIE DES ORGANOSTANNYLAZOLES

IV *. REACTIONS D'ADDITION NUCLEOPHILE SUR LES DERIVES CARBONYLES

R. GASSEND, J.C. MAIRE * et J.C. POMMIER

Fédération des Laboratoires Organométalliques du Sud de la France RCP No. 384

J. ELGUERO

Laboratoire de Chimie Moléculaire Université d'Aix-Marseille III 13397 Marseille Cedex 4 (France)

(Reçu le 16 juin 1977)

Summary

The reactivities of the organotin derivatives of pyrazole, imidazole and benzotriazole towards ketones and aldehydes have been studied.

N-Tributyltinimidazole and *N*-tributyltinbenzotriazole give an addition at high temperature; on the other hand, *N*-tributyltinpyrazole does not react under the same experimental conditions. However, we found evidence, using NMR, for a low temperature reversible addition.

Résumé

La réactivité des dérivés organostanniques du pyrazole, de l'imidazole et du benzotriazole a été étudiée vis-à-vis de différentes cétones et aldéhydes.

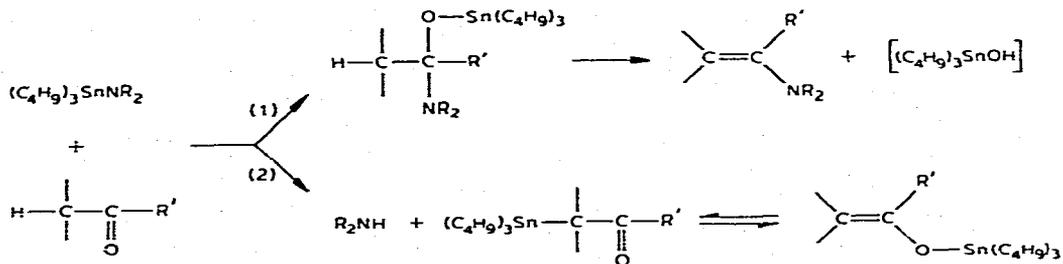
Le *N*-tributylstannylimidazole et le *N*-tributylstannylbenzotriazole s'additionnent à température élevée; par contre le *N*-tributylstannylpyrazole ne conduit pas à un adduit stable dans les mêmes conditions expérimentales. Toutefois, nous avons pu mettre en évidence par RMN un phénomène d'addition réversible à basse température.

Introduction

L'étude du comportement des amines stanniques vis-à-vis des dérivés carbonyles a fait l'objet d'un certain nombre d'études [1–5] mettant en évidence la ré-

* Pour partie III voir réf. 9.

activité basique et nucléophile de l'azote lié à un atome d'étain. Pour leur part, Pommier et Roubineau [1] ont montré que les amines stanniques aliphatiques réagissent, suivant la nature du dérivé carbonylé, selon deux processus: addition nucléophile suivie d'élimination et conduisant à une énamine (voie 1) et substitution suivie de la formation d'un énoxyétain ou de sa forme métallotrope de cétone α stannique (voie 2).



Ces auteurs ont souligné le rôle des facteurs stériques dans l'orientation vers l'un ou l'autre de ces modes d'action.

Par contre, en ce qui concerne le *N*-tributylstannylpyrrole, Pommier et Lucas [6] n'ont jamais pu mettre en évidence la formation d'un produit d'addition.

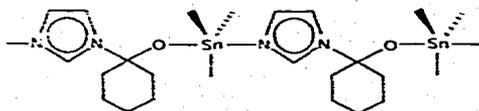
Nous rapportons ici les résultats que nous avons obtenus avec différents hétérocycles aromatiques azotés et nous verrons que certains d'entre eux présentent un comportement différent de celui des amines stanniques aliphatiques.

Résultats et discussion

A. Cas du *N*-tributylstannylimidazole et du *N*-tributylstannylbenzotriazole

Le cas de ces deux composés est traité conjointement car leurs comportements sont identiques. Si on porte à $150^\circ C$ pendant 24 h un mélange équimoléculaire de l'un de ces composés et de cyclohexanone, on obtient un produit brut possédant les caractéristiques suivantes: (a) la RMN du proton montre que les signaux correspondant aux protons en α du carbonyle ont disparu; que dans le cas de l'imidazole les proton H(4) et H(5) sont équivalents et que dans celui du benzotriazole, les protons aromatiques donnent un système AA'BB' correspondant à un benzotriazole disubstitué de façon symétrique en 1 et 3, (b) dans le spectre infrarouge, la bande située vers 1720 cm^{-1} et correspondant au carbonyle, a disparu, (c) toute tentative de distillation entraîne la dégradation des produits et on ne récupère pas de cyclohexanone, (d) les mesures cryoscopiques indiquent une masse moléculaire correspondant à un produit hautement condensé, (e) si l'on traite un de ces composés par le chlorure d'acétyle, on obtient du chlorure de tributylétain, de la cyclohexanone et l'azole *N*-acylé correspondant.

Ces résultats montrent donc que l'on a bien une réaction d'insertion de la liaison $\equiv Sn-N=$ du polymère dans la liaison $>C=O$ de la cyclohexanone conduisant à un nouveau polymère ayant, dans le cas de l'imidazole par exemple, la structure suivante:



Ainsi, bien que le produit d'insertion ne se dégrade pas pour conduire à une enamine, le comportement des dérivés de l'imidazole et du benzotriazole se rapproche de celui des amines stanniques aliphatiques classiques [2,3].

B. Cas du *N*-tributylstannylpyrazole

L'observation du comportement très particulier de ce composé nous a amenés à l'étudier de façon plus détaillée.

Tout d'abord, quels que soient le dérivé carbonyle étudié et les conditions expérimentales, nous avons récupéré, à la distillation, les produits initiaux.

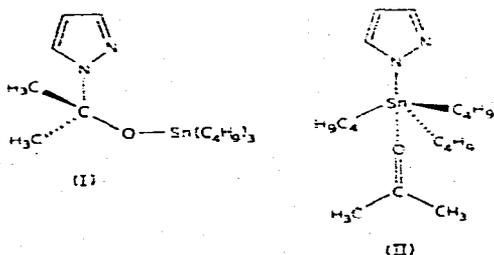
On aurait donc pu conclure que le *N*-tributylstannylpyrazole ne réagissait pas avec les dérivés carbonyles. Cependant ceci paraissait surprenant; en effet, lors de l'étude de la structure du *N*-tributylstannylpyrazole par RMN du proton à basse température, nous avons remarqué que le cas de l'acétone se différençait de celui des autres solvants [7]. Cette contradiction apparente nous a incités à approfondir l'examen de cette question.

1. Etude par RMN à basse température dans l'acétone

Sur la Fig. 1 est représentée la partie aromatique du spectre RMN du *N*-tributylstannylpyrazole, à différentes températures, dans l'acétone deutériée. A température ambiante, le spectre est composé d'un doublet correspondant aux protons 3 et 5 et d'un triplet correspondant au proton 4. Lorsque l'on abaisse la température, il se produit le phénomène suivant: le doublet H(3), H(5) diminue d'intensité et donne naissance à deux doublets situés de part et d'autre du signal initial; dans le même temps, le triplet H(4) se transforme en un quadruplet.

A -74°C , les signaux initiaux ont disparu et la résolution de l'appareil a fortement diminué. Si maintenant on retourne à température ambiante, on retrouve le spectre initial. Ce phénomène ne peut pas être interprété comme une décoalescence résultant du blocage de l'échange de l'étain entre les deux atomes d'azote, car d'un part la plage de température sur laquelle se déroule le phénomène est beaucoup trop important et d'autre part la largeur des signaux ne varie pas jusqu'à -58°C . Par contre, on peut l'interpréter comme l'apparition d'un nouveau produit.

Le problème est maintenant de savoir quelle est la structure de ce produit. En effet, on peut avoir affaire à une addition réversible sur le carbonyle (I) ou à une simple complexation (II):



Si l'on se réfère à la littérature, on s'aperçoit qu'un phénomène analogue a déjà été observé. En effet, Elguero et coll. [8] ont montré que certains azoles non substitués sur l'azote s'additionnaient, de façon réversible, sur le carbonyle de l'acétone à basse température. Dans le cas du pyrazole, ils ont montré que l'on

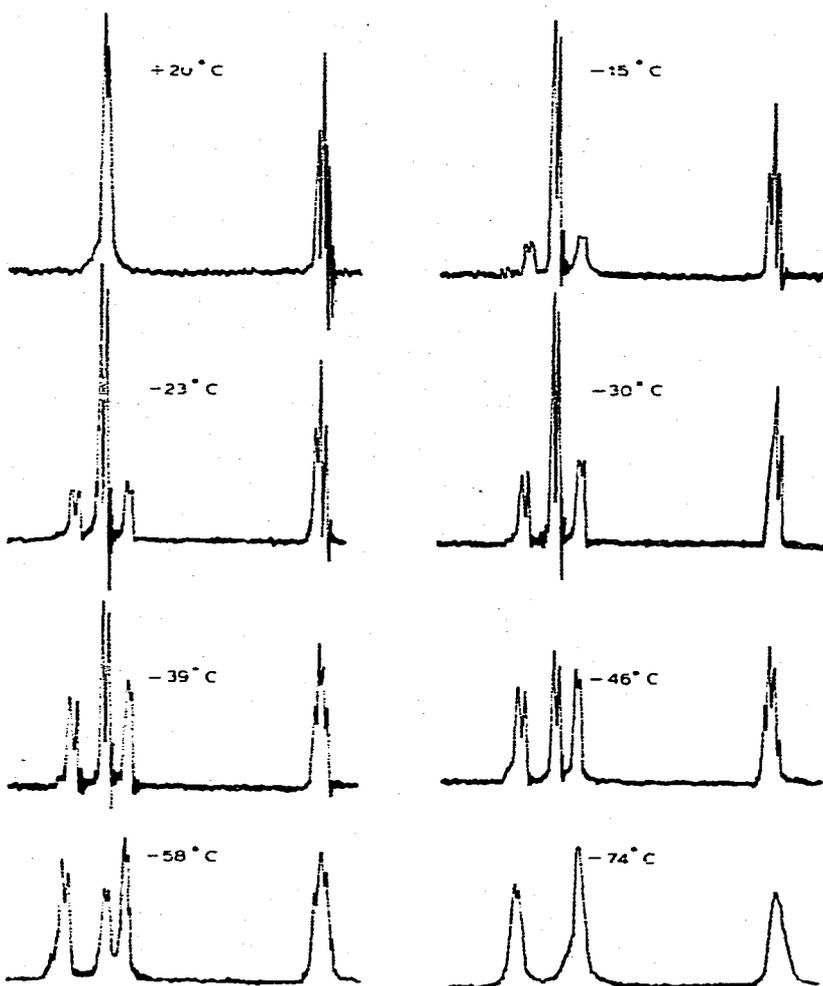
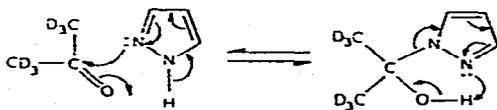


Fig. 1. Partie aromatique du spectre RMN du *N*-tributylstannylopyrazole, à différentes températures, dans l'acétone deutérée.

avait à basse température l'équilibre suivant:



De plus, ils ont montré que si l'on remplace l'acétone par du chloral anhydre, le nitropyrazole conduit directement à température ambiante au produit d'addition.

Par analogie, ce résultat est en faveur de la formation du produit I. Afin de confirmer ce résultat, nous avons remplacé l'acétone par du diméthylsulfoxyde.

En effet, dans le cas où nous aurions formé le produit II l'utilisation du DMSO, plus basique, devrait favoriser sa formation. L'expérience montre qu'aucun phénomène de ce genre n'intervient.

Il est donc tout à fait raisonnable de penser que le *N*-tributylstannylpyrazole s'additionne à basse température de façon réversible sur l'acétone selon un schéma analogue à celui proposé par Elguero et coll. [8].

Toutefois, nous avons pensé à une expérience complémentaire qui lèverait toute ambiguïté quant à la structure du produit formé, en utilisant la méthylbenzylcétone.

2. Etude RMN à basse température avec la méthylbenzylcétone

Si l'on enregistre le spectre de la méthylbenzylcétone, les protons benzyliques sont équivalents et donnent un signal singulet. Par contre, si le *N*-tributylstannylpyrazole s'additionne, à basse température, sur le carbonyle de la méthylbenzylcétone, les CH₂ benzyliques seront en α d'un carbone asymétrique et donneront un spectre du type AB. C'est effectivement ce que l'on observe (Fig. 2) à partir d'un mélange équimoléculaire de méthylbenzylcétone et de *N*-tributylstannylpyrazole mis en solution dans le pentane et dont on suit l'évolution du spectre RMN à différentes températures: à température ambiante, les protons H(4) et H(5) du stannylpyrazole sont confondus de même que les protons benzyliques de la méthylbenzylcétone, à -50°C , les protons H(4) et H(5) du composés d'addition ont des déplacements chimiques différents et les protons benzyliques du produit d'addition donnent un spectre AB, et si l'on revient à température ambiante, on retrouve le spectre initial, preuve de la réversibilité de la réaction d'addition.

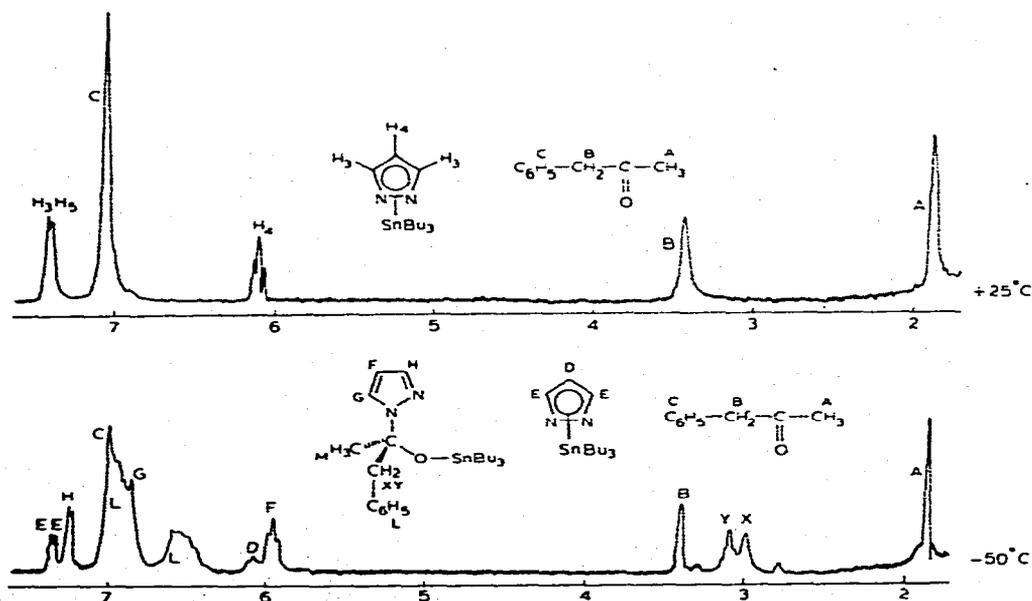
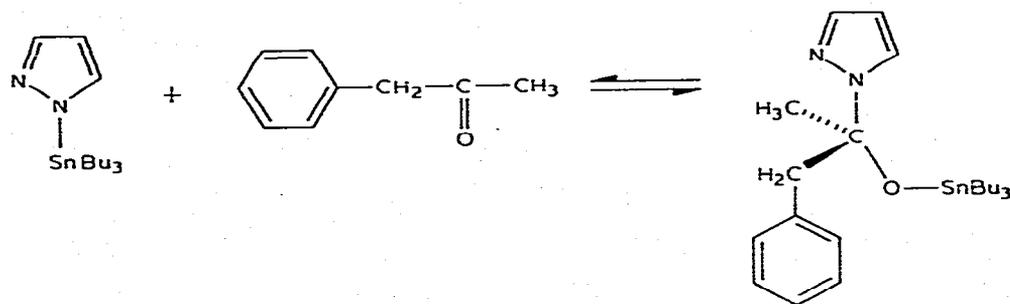


Fig. 2. Spectre RMN du *N*-tributylstannylpyrazole à 25 et -50° dans le méthylbenzylcétone.



3. Etude par RMN à basse température avec la cyclohexanone

Puisque le *N*-tributylstannylpyrazole s'additionne à basse température de façon réversible sur l'acétone et la méthylbenzylcétone, nous avons voulu vérifier s'il en était de même avec la cyclohexanone, elle-même très réactive vis-à-vis des amines stanniques aliphatiques. Nous avons donc préparé un mélange équimoléculaire de cyclohexanone et de stannylpyrazole dans le pentane (Fig. 3) et dans le tétrachlorure de carbone (Fig. 4). Le phénomène observé précédemment se reproduit ici mais avec plus de facilité puisque l'on peut observer la formation du produit d'addition même à température ambiante.

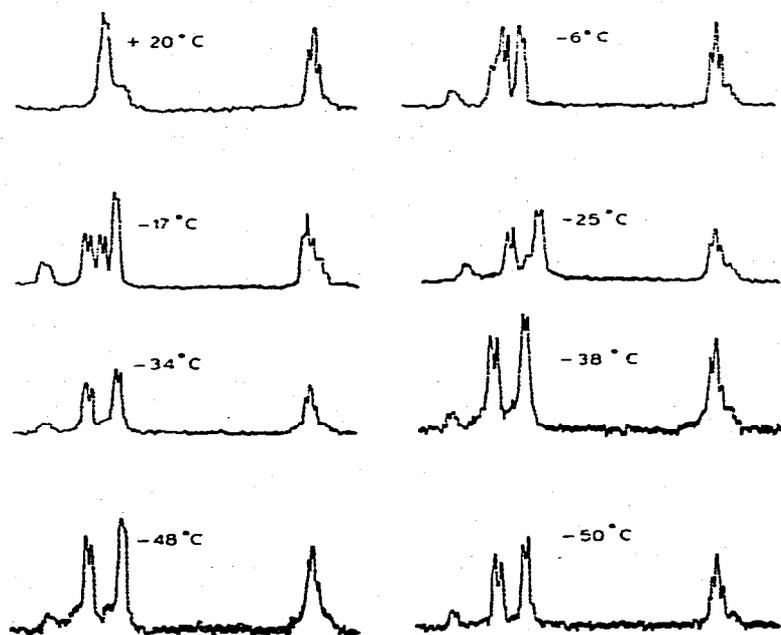


Fig. 3. Spectre RMN du mélange de *N*-tributylstannylpyrazole et cyclohexanone dans le pentane à différentes températures.

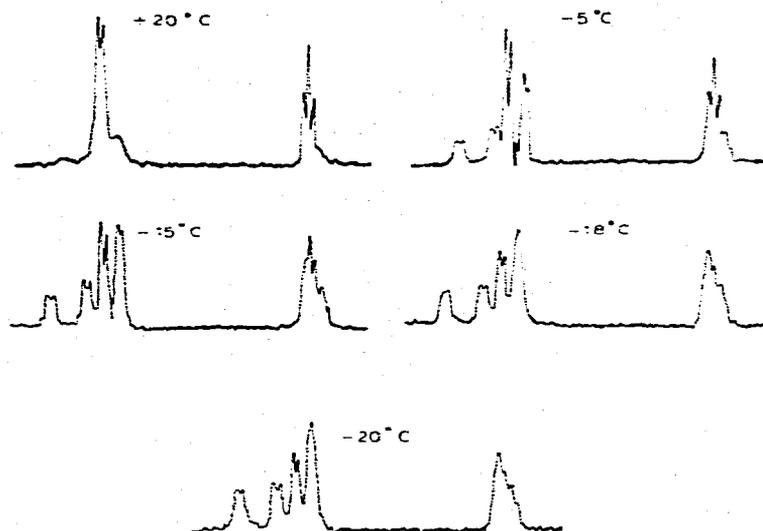


Fig. 4. Spectre RMN du mélange de *N*-tributylstannylpyrazole et cyclohexanone dans le tétrachlorure de carbone.

L'examen des spectres permet de noter une particularité qui se retrouve aussi bien dans le pentane que dans le tétrachlorure de carbone: en abaissant la température il apparaît des signaux qui correspondent, non plus à un mais à deux produits d'addition différents.

Ce phénomène jamais observé auparavant pourrait être attribué à un effet conformationnel dû au cycle à six chaînons. Malheureusement, ceci n'est pas vérifiable au niveau du spectre RMN de la partie cyclohexanique à cause de la présence des groupements butyles liés à l'étain.

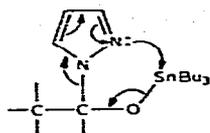
4. Cas de l'isobutyraldéhyde

Le spectre de RMN à température ambiante d'un mélange équimoléculaire de *N*-tributylstannylpyrazole et d'isobutyraldéhyde montre qu'il se forme une quantité assez importante (15%) d'un produit d'addition. De plus l'infrarouge nous a apporté une nouvelle manifestation de la formation de ce produit: Si à une solution de *N*-tributylstannylpyrazole, dans le cyclohexane on ajoute goutte à goutte de l'isobutyraldéhyde, on observe que les bandes =Sn-N= à 1150 et 1740 cm^{-1} diminuent d'intensité, alors que de nouvelles bandes apparaissent à 620 ($\equiv\text{Sn-O}$) et à 1080 cm^{-1} (-C-O-). Si, par contre, à une solution d'isobutyraldéhyde dans le cyclohexane, on ajoute goutte à goutte du *N*-tributylstannylpyrazole, on s'aperçoit que la bande >C=O à 1700 cm^{-1} diminue d'intensité.

L'ensemble de ces expériences montre que le *N*-tributylstannylpyrazole s'additionne à basse température de façon réversible sur les carbonyles.

Il est important de noter que dans aucun des cas que nous avons envisagés il se forme d'énamine, ni de cétone α stannique ou d'énoxyétain. Le comportement du stannylpyrazole est donc particulier et il faut vraisemblablement en chercher la raison dans la présence du deuxième atome d'azote. En effet, celui-

ci est bien placé pour conduire à la réaction inverse de l'addition par attaque nucléophile sur l'étain:



Nous avons par ailleurs observé que ce processus d'addition—élimination se produisait également dans le cas des acyls et benzoylpyrazoles lors de leurs réactions avec le méthoxytributylétain, ce qui conforte notre hypothèse.

Conclusion

Nous venons donc de voir, au cours de cette étude, que le comportement des organostannylazoles dans les réactions d'addition nucléophiles sur les carbonyles dépendait étroitement de leur structure. Dans le cas des dérivés de l'imidazole et du benzotriazole, on assiste, à haute température, à une réaction d'insertion du carbonyle dans la liaison étain—azote et conservation de la structure polymère. Dans le cas du *N*-tributylstannylpyrazole, il n'y a pas de réaction d'insertion à haute température. Par contre il se produit, à basse température, une réaction d'addition réversible.

Si l'on compare le comportement d'un pyrazole NH avec celui d'un pyrazole *N*-SnR₃, on voit que le mécanisme d'addition sur le carbonyle est rigoureusement parallèle que X soit H (prototropie) ou SnR₃ (métallotropie), la seule différence est que l'équilibre est davantage déplacé vers la droite dans le deuxième cas (à concentration et température identiques).

Bibliographie

- 1 J.C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 101.
- 2 T.A. George, K. Jones et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2157.
- 3 K. Jones et M.F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 358.
- 4 E.W. Abel et J.P. Crow, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1361.
- 5 K. Jones et M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 295.
- 6 J.C. Pommier et D. Lucas, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 139.
- 7 R. Gassend, J.C. Maire et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 69.
- 8 M.L. Roumestant, P. Viallefont, J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Lett.*, 6 (1969) 495.
- 9 R. Gassend, J.C. Maire et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 185.