

Journal of Organometallic Chemistry, 132 (1977) 69–75
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DANS LA SERIE DES ORGANOSTANNYLAZOLES

I. SYNTHÈSE ET STRUCTURE

R. GASSEND, J.C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cédex-4 (France)

et J.C. POMMIER

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)

(Reçu le 14 octobre 1976)

Summary

Various heterocyclic aminostannanes have been prepared from imidazole, pyrazole, 1,2,4-triazole and benzotriazole. The structure of the corresponding azole organotin compounds depends on the position of the nitrogen atoms in the aromatic ring. Heterocycles with at least two nitrogens in the 1,3 position in the ring give the corresponding organotin derivatives which have a polymeric structure. However, pyrazole-organotin amines have a quite different character. These are monomeric species with a very fast exchange of the SnR_3 group between the two nitrogen atoms.

Résumé

Diverses amines stanniques hétérocycliques ont été préparées à partir de l'imidazole, du pyrazole, du triazole-1,2,4 et du benzotriazole.

Dans le cas où l'hétérocycle utilisé possède deux atomes d'azote en position 1,3 sur le cycle, les organostannyloles ont une structure de type polymère.

Par contre dans le cas du pyrazole, les dérivés organostanniques sont des monomères dans lesquels le groupement SnR_3 s'échange très rapidement entre les deux atomes d'azote vicinaux.

Introduction

Les organostannyloles sont des amines stanniques dans lesquelles l'atome d'azote est inclus dans un hétérocycle aromatique azoté du type azole.

Ces composés ne sont connus que depuis les travaux de Van der Kerk [1–3].

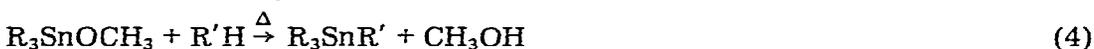
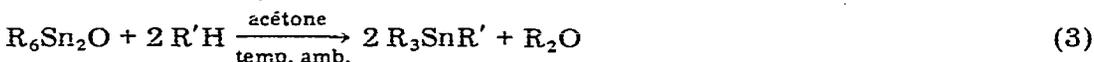
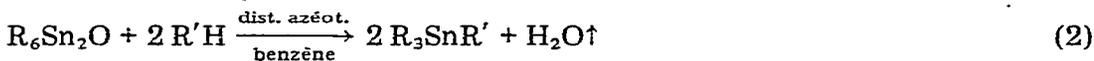
Contrairement aux amines stanniques du type $R_3SnNR'_2$ ce sont en général, des solides présentant une bonne stabilité vis à vis de l'hydrolyse.

Au cours de ce travail, nous avons préparé une série d'organostannylazoles et nous en avons étudié la structure en fonction de l'hétérocycle azoté de départ.

Synthèse

Les méthodes de synthèse des organostannylazoles sont totalement différentes de celles utilisées dans le cas des amines stanniques aliphatiques.

Cela tient au fait que les organostannylazoles donnent, avec l'eau et les alcools, des réactions réversibles alors que les amines stanniques du type $R_3SnR'_2$ sont décomposées de façon irréversible dans les mêmes conditions. Ainsi en ce qui concerne des hétérocycles aromatiques azotés tels que le pyrrole, le pyrazole ou l'imidazole, les méthodes 1, 2 et 3 ont été proposées par Van der Kerk [1-3] et la méthode 4 par Pommier et Lucas [4].



avec $R'H$ = hétérocycle aromatique azoté.

TABLEAU 1

ORGANOSTANNYLAZOLES PREPARES SELON LES METHODES 1-4

Organostannylazole	Méthode de préparation	Rendement (%)
<i>N</i> -Tributylstannylimidazole ^a	1	55
<i>N</i> -Triéthylstannylimidazole	1	60
<i>N</i> -Tributylstannylimidazole ^a	4	100
<i>N</i> -Triphénylstannylimidazole ^a	1	70
<i>N</i> -Triméthylstannyl méthyl-2 imidazole	1	50
<i>N</i> -Triéthylstannyl méthyl-2 imidazole	1	40
<i>N</i> -Tributylstannyl méthyl-2 imidazole	4	40
<i>N</i> -Triphénylstannyl méthyl-2 imidazole	1	65
<i>N</i> -Triméthylstannylbenzimidazole ^a	1	55
<i>N</i> -Triéthylstannylbenzimidazole	1	60
<i>N</i> -Tributylstannylbenzimidazole ^a	4	100
<i>N</i> -Triphénylstannylbenzimidazole ^a	1	80
<i>N</i> -Triméthylstannylpyrazole	1	45
<i>N</i> -Triéthylstannylpyrazole	1	50
<i>N</i> -Tributylstannylpyrazole ^a	4	92
<i>N</i> -Triméthylstannyltriazole-1,2,4 ^a	1	52
<i>N</i> -Tributylstannyltriazole-1,2,4 ^a	4	98
<i>N</i> -Triphénylstannyltriazole-1,2,4 ^a	1	74
<i>N</i> -Triméthylstannylbenzotriazole ^a	1	45
<i>N</i> -Triéthylstannylbenzotriazole	1	54
<i>N</i> -Tributylstannylbenzotriazole ^a	4	100
<i>N</i> -Triphénylstannylbenzotriazole ^a	1	80

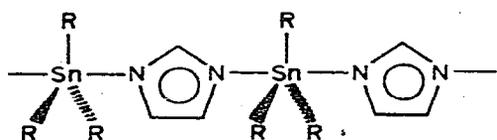
^a Ces produits ont déjà été préparés par Van der Kerk [1-3].

Le méthoxytributylétain est préparé à partir de l'oxyde de tributylétain (TBTO) selon la méthode de Davies [5]. Nous avons à notre tour préparé un certain nombre d'organostannylazoles au moyen de ces méthodes. Le résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Structure

Les amines stanniques sont en général des composés liquides qui sont très rapidement décomposés par l'eau [6]. Par contre, les organostannylazoles sont des composés solides suffisamment stables pour pouvoir être conservés sans précautions particulières. Van der Kerk attribue cette stabilité à la possibilité d'association intermoléculaire sous forme de polymère, facilitée par la position 1,3 des atomes d'azote de l'hétérocycle azoté.

Par exemple, dans le cas de l'imidazole on obtient la structure suivante:



Van der Kerk a démontré cette structure par IR, grâce à la planéité du groupement SnR_3 par analogie avec les études du fluorure de triméthylétain [7], par une étude de viscosité [8] et au moyen des rayons X.

Afin de mettre en évidence la pentacoordination résultant de cette association intermoléculaire, nous avons utilisé la spectroscopie Mössbauer.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le Tableau 2.

Si l'on applique la règle proposée par Herber et coll., [9], on s'aperçoit à la lecture de ce tableau, que le dérivé du pyrazole est le seul à ne pas être penta-coordiné. Le cas du pyrazole doit donc être considéré à part.

Structure du *N*-tributylstannylpyrazole

Contrairement aux composés précédents, le *N*-tributylstannylpyrazole est un

TABLEAU 2

RESULTATS DES MESURES PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Absorbeur	QS ^b	IS ^c	$\rho = \text{QS/IS}$
<i>N</i> -Triméthylstannylimidazole	2.900	1.150	2.52
<i>N</i> -Triéthylstannylimidazole	3.400	1.400	2.42
<i>N</i> -Triphénylstannylimidazole	2.700	1.250	2.16
<i>N</i> -Triméthylstannyl méthyl-2 imidazole	3.150	1.275	2.47
<i>N</i> -Triéthylstannyl méthyl-2 imidazole	3.650	1.475	2.47
<i>N</i> -Triméthylstannylbenzimidazole	3.300	1.350	2.44
<i>N</i> -Triéthylstannylbenzimidazole	3.050	1.375	2.21
<i>N</i> -Triméthylstannylbenzotriazole	3.600	1.400	2.57
<i>N</i> -Triéthylstannylbenzotriazole	3.800	1.550	2.45
<i>N</i> -Triphénylstannylbenzotriazole	3.775	1.888	2.23
<i>N</i> -Tributylstannylpyrazole ^a	2.520	1.446	1.74

^a Cette mesure a été effectuée par le Professeur P.G. Harrison de l'Université de Nottingham (G.B.).

^b QS = couplage quadripolaire. ^c IS = déplacement isomérique.

liquide et les résultats de la spectroscopie Mössbauer ont montré que, même à l'état solide l'atome d'étain n'était pas pentacoordiné. Or, quand on enregistre le spectre RMN de ce composé dans le tétrachlorure de carbone, on s'aperçoit que les protons 3 et 5 ne font apparaître qu'un seul signal.

Afin d'éliminer définitivement l'hypothèse d'une structure polymère, nous avons fait des mesures cryométriques sur ce composé et nous avons mesuré une masse de 345 pour une masse calculée de 357. Il apparaît donc qu'aux concentrations utilisées en cryométrie, le produit est monomère. Afin de vérifier si cela était toujours vrai pour les concentrations utilisées en RMN, nous avons fait l'expérience suivante: Nous avons enregistré les spectres infrarouge de solutions de *N*-tributylstannylpyrazole dans le cyclohexane en faisant varier la concentration en dérivé stannique entre des limites très inférieures et très supérieures à celles utilisées en RMN. Aucun changement n'est observé dans l'allure des spectres, aussi bien au point de vue fréquences de vibration qu'intensité relative des bandes. On peut donc penser raisonnablement que le *N*-tributylstannylpyrazole est toujours monomère aux concentrations utilisées en RMN.

Dans ce cas, l'équivalence des protons 3 et 5 ne peut trouver que trois explications: — soit un atome d'étain pentacoordiné lié à la fois aux deux atomes d'azote, — soit un échange rapide à température ambiante du groupement SnBu_3 entre les deux azotes, — soit un atome d'étain lié à un seul azote, ne s'échangeant pas mais dont l'effet électronique est nul au niveau des protons de l'hétérocycle, comme dans le cas de certains pyrazoles *N*-alkylés.

La première solution est à écarter, d'une part à cause des résultats de la spectroscopie Mössbauer et, d'autre part, à cause de la RMN de l'étain-119. En effet, nous avons mesuré un déplacement chimique de -52.6 ppm dans le benzène deutérié; donc, l'hypothèse de l'étain pentacoordiné lié à la fois aux deux atomes d'azote est à rejeter.

Nous sommes donc certains que ce composé est un monomère dans lequel l'étain est tétracoordiné. Afin de mettre en évidence un éventuel échange de l'atome d'étain, nous avons fait une étude RMN en basse température dans le pentane. Pour des variations de température allant de $+20$ à -90°C , nous n'avons observé aucun changement dans le spectre.

En fait, ce résultat n'est pas absolument probant parce que l'échange peut être très rapide et c'est ce que nous pensons pour les raisons suivantes:

Il a été prouvé que dans les dérivés germaniés [10] et mercuriques [11] du pyrazole, le groupement métallique s'échange entre les deux azotes. Des études analogues dans le cas du silicium ont donné le même résultat [12,13].

En RMN, si les protons 3 et 5 du *N*-triméthylsilylpyrazole donnent des signaux différents à température ambiante, il n'en est pas de même à haute température puisqu'à 170°C ils sont confondus. Dans le cas des dérivés diméthyl-3,5 ou triméthyl-3,4,5 du pyrazole, le phénomène est identique mais la température de coalescence est plus basse. Ceci indique que l'échange a lieu à température ambiante, mais qu'il est suffisamment lent vis à vis de la RMN pour que l'on n'observe pas une valeur moyenne. Donc, il faudrait admettre que dans le cas du dérivé stannique la température de coalescence est très basse, c'est à dire que l'échange est très rapide à température ambiante. Nous pensons que c'est effectivement le cas ici à cause des résultats de l'expérience suivante: lors de l'addition nucléophile du *N*-tributylstannylpyrazole sur les dérivés carbonylés, il se produit

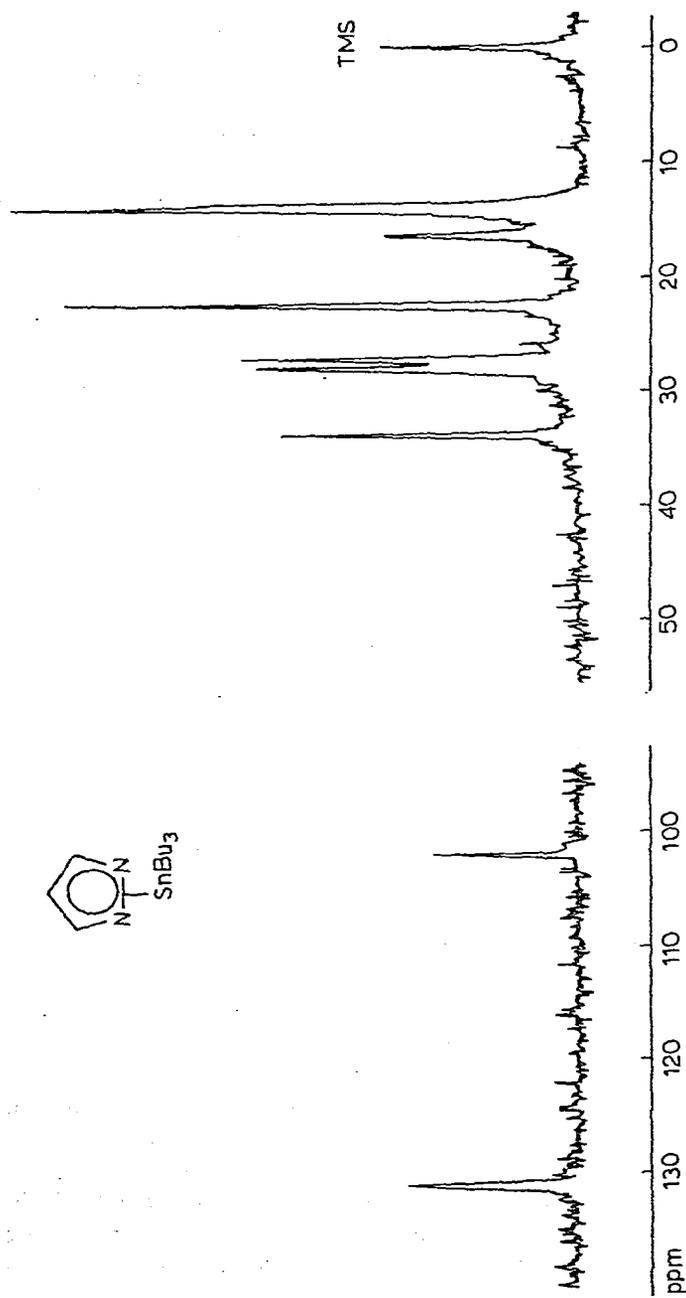
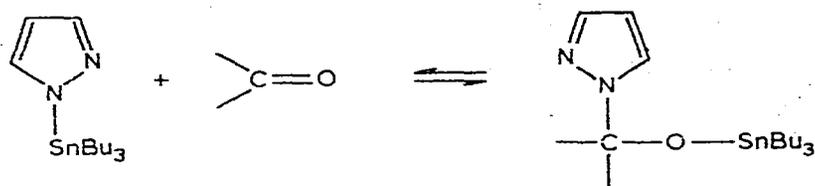


Fig. 1. RMN du carbone-13 de $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3\text{SnBu}_3$ dans pentane /chloroforme- d_1 à -80°C .

un phénomène d'addition réversible rapide selon le schéma suivant:



L'étain s'échange donc rapidement entre l'azote et l'oxygène, ce qui est corroboré par l'examen des spectres RMN correspondants, qui montre des signaux fins et bien résolus. On a tout lieu de penser que le phénomène est identique dans le cas du *N*-tributylstannylpyrazole et que l'équivalence des protons 3 et 5 est due à un échange très rapide de l'étain entre les deux azotes.

Enfin, une dernière preuve est apportée par la RMN du carbone-13. En effet, le spectre ^{13}C du *N*-tributylstannylpyrazole montre qu'à température ambiante les carbones 3 et 5 sont identiques et qu'il en est de même à -80°C (Fig. 1).

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons préparé un certain nombre d'organostannyl-azoles. Il ressort de cette étude que la méthode de préparation donnant les meilleurs résultats consiste à utiliser un méthoxytrialkylétain comme réactif.

En ce qui concerne la structure de ces composés, nous avons démontré qu'elle dépend de la nature de l'hétérocycle aromatique utilisé. Dans le cas où l'hétérocycle possède deux atomes d'azote en position 1,4 sur le cycle l'organostannyl-azole correspondant possède une structure polymère.

Par contre, si l'hétérocycle ne possède que deux atomes d'azote vicinaux sur le cycle, comme dans le cas du pyrazole, nous avons alors un composé monomère dans lequel le groupement SnR_3 s'échange très rapidement entre les deux atomes d'azote.

Partie expérimentale

Seule est décrite la préparation des produits nouveaux. En ce qui concerne le mode opératoire, on pourra se reporter aux travaux de Van der Kerk [1,2,3] et Pommier [4].

N-Triéthylstannylbenzimidazole. NH_3 liquide 30 cm^3 , sodium 1.3 g, Et_3SnBr 14.3 g (0.05 mol), benzimidazole 6.9 g (0.05 mol). Agitation 1 heure. On obtient 9.7 g de *N*-triéthylstannylbenzimidazole. (Rdt. 60%), F. 187°C . Trouvé: C, 49; H, 6.4; N, 8.4. Calc.: C, 48.4; H, 6.1; N, 8.7%.

N-Triéthylstannylbenzotriazole. NH_3 liquide 20 cm^3 , sodium 0.7 g, Et_3SnBr 8.6 g (0.03 mol), benzotriazole 3.6 g (0.03 mol). Agitation 3 heures. On obtient 5.3 g de *N*-Triéthylstannylbenzotriazole (Rdt. 54%), F. 126°C . Trouvé: C, 44.1; H, 6; N, 12.7. Calc. C, 44.5; H, 5.9; N, 13%.

N-Triéthylstannylimidazole. NH_3 liquide 30 cm^3 , sodium 1.2 g, Et_3SnBr 14.3 g (0.05 mol), imidazole 3.4 g (0.05 mol). Agitation 1 heure. On obtient 8.2 g de *N*-triéthylstannylimidazole (Rdt. 60%), F. 170°C . Trouvé: C, 39.5; H, 6.5; N, 10.1. Calc.: C, 39.6; H, 6.6; N, 10.3%.

N-Triméthylstannyl méthyl-2 imidazole. NH_3 liquide 30 cm^3 , sodium 1.2 g, Me_3SnBr , 12.2 g (0.05 mol), méthyl-2 imidazole 4.1 g (0.05 mol). Agitation 4 heures. On obtient 5.8 g de *N*-triméthylstannyl méthyl-2 imidazole (Rdt. 50%). F, 190°C. Trouvé: C, 38.9; H, 5.6; N, 11.2. Calc.: C, 39.2; H, 5.7; N, 11.4%.

N-Triéthylstannyl méthyl-2 imidazole. NH_3 liquide 30 cm^3 . Sodium 1.2 g, Et_2SnBr 14.3 g (0.05 mol), méthyl-2 imidazole 4.1 g (0.05 mol). Agitation 3 heures. On obtient 5.7 g de *N*-triéthylstannyl méthyl-2 imidazole (Rdt. 40%), F. 95°C. Trouvé: C, 42.4; H, 6.7; N, 9.8. Calc.: C, 42.1; H, 6.6; N, 10%.

N-Tributylstannyl méthyl-2 imidazole. Méthyl-2 imidazole 4.1 g (0.05 mol), méthoxytributylétain 16 g (0.05 mol). Après distillation du méthanol, on obtient 7.4 g de *N*-tributylstannyl méthyl-2 imidazole (Rdt. 40%), F. 25°C (decomp.). RMN (CCl_4): 6.9 ppm, singulet élargi (2H aromatiques); 2.3 ppm, singulet élargi (CH_3); 0.6–2.1 ppm, massif (27H Bu_3).

N-Triphénylstannyl méthyl-2 imidazole. NH_3 liquide 30 cm^3 , sodium 1.2 g, Ph_3SnCl 19.3 g (0.05 mol), méthyl-2 imidazole 4.1 g (0.05 mol). Agitation 4 heures. On obtient 14 g de *N*-triphénylstannyl méthyl-2 imidazole (Rdt. 65%), F, 220°C. Trouvé: C, 61.4; H, 4.6; N, 6.6. Calc.: C, 61.3; H, 4.6; N, 6.5%.

N-Triméthylstannylpyrazole. NH_3 liquide 30 cm^3 , sodium 1.2 g, Me_3SnBr 12.2 g (0.05 mol), pyrazole 3.4 g (0.05 mol). Agitation 3 heures. On obtient 5.2 g de *N*-triméthylstannylpyrazole (Rdt. 45%), F. 102°C. Trouvé: C, 31.2; H, 5.4; N, 11.8. Calc.: C, 31.3; H, 5.2; N, 12.1%.

N-Triéthylstannylpyrazole. NH_3 liquide 30 cm^3 , sodium 1.2 g; Et_3SnBr 14.3 g (0.05 mol), pyrazole 3.4 g (0.05 mol). Agitation 3 heures. On obtient 6.8 g de *N*-triéthylstannylpyrazole (Rdt. 50%). F. 103°C/14 mmHg. Trouvé: C, 39.2; H, 6.1; N, 10.2. Calc.: C, 39.6; H, 6.6; N, 10.3%.

Bibliographie

- 1 G.J.A. Luijten, M.J. Janssen et G.J.M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 81 (1962) 202.
- 2 J.G.A. Luijten et G.J.M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 82 (1963) 1181.
- 3 G.J.M. Van der Kerk, J.G.A. Luijten et M. Janssen, *Chimia*, 16 (1962) 10.
- 4 J.C. Pommier et D. Lucas, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 139.
- 5 A.G. Davies, P.R. Palan et S.C. Vasishtha, *Chem. Ind.*, (1967) 229.
- 6 G.P. Mack et E. Parker, *Chem. Abstr.*, 47 (1953) 1977.
- 7 R. Okawara, D.E. Webster et E.G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3287.
- 8 J.G.A. Luijten, M.J. Janssen et G.J.M. Van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 286.
- 9 R.H. Herber, H.A. Stockler et W.T. Reichle, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2447.
- 10 F.A. Cotton et D.J. Ciappencelli, *Synth. Inorg. Metal. Org. Chem.*, 2 (1972) 197.
- 11 D.N. Kravtsov, L.A. Pedorov, A.S. Peregudov et A.N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 196 (1971) 110.
- 12 D.H. O'Brien et C.P. Hsung, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 185.
- 13 V.N. Tordcheshnikov, N.M. Sergeyev, N.A. Victorov, G.S. Goldin, V.G. Poddubny et A.N. Koltsova, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 347.