

Journal of Organometallic Chemistry, 215 (1981) 157–164
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DANS LA SERIE DES ORGANOGALLYLAZOLES

I. SYNTHÈSE ET STRUCTURE

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

A series of *N*-dimethylgallylazoles have been prepared by treatment of azoles (imidazoles, benzimidazoles, pyrazoles, *s*-triazole and benzotriazole) with trimethylgallium.

The structure (monomeric, dimeric, polymeric) of the resulting compounds depends on the position of the nitrogen atoms in the azole moiety. In the case of pyrazolyl derivatives, the NMR study in acetone or acetonitrile shows the existence of an equilibrium between the monomeric and dimeric forms.

Résumé

Divers *N*-diméthylgallylazoles ont été préparés par réaction du triméthylgallium sur différents azoles (imidazoles, benzimidazoles, pyrazoles, *s*-triazole et benzotriazole).

La structure (monomère, dimère, polymère) des divers composés obtenus est fonction de la position des atomes d'azote dans l'hétérocycle). Dans le cas des dérivés du pyrazole, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'un équilibre entre la forme monomère et la forme dimère, en utilisant l'acétone ou l'acetonitrile comme solvants.

Introduction

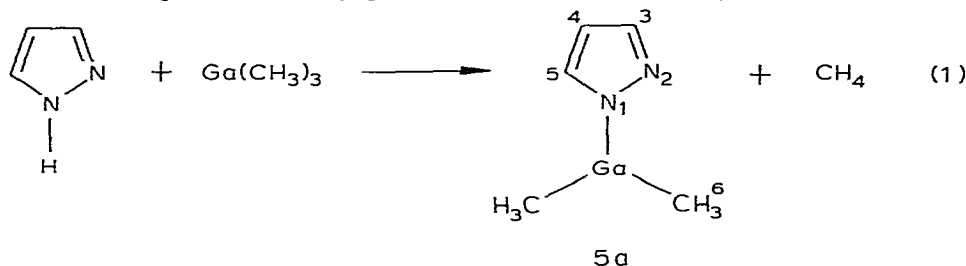
Les hétérocycles aromatiques pentagonaux (azoles) *N*-substitués par un métal ont fait l'objet, ces dernières années, de nombreuses études [1]. Les métaux

de la colonne IVB ont été particulièrement étudiés, notamment dans notre laboratoire, les organostannylazoles [2] qui se sont avérés être d'utiles intermédiaires de synthèse des *N*-alkylazoles et aussi de bons fongicides, et les organosilylazoles [3], employés comme agents de silylation.

Peu de travaux concernent les métaux de la colonne IIIB. Nous avons voulu savoir ce qu'il adviendrait des propriétés chimiques et physicochimiques des azoles, lorsque l'on crée une liaison azote—métal, dans laquelle le métal appartient à la colonne IIIB et a donc une orbitale *p* vide permettant la formation des liaisons datives avec des bases de Lewis [4]. Nous avons mis au point récemment au laboratoire une méthode d'obtention de trialkylgallium [5], c'est pourquoi nous avons choisi ce métal dans le présent travail.

Synthèse des organogallylazoles

Les amines galliques hétérocycliques s'obtiennent très facilement par action directe d'un trialkylgallium sur l'hétérocycle correspondant. Ainsi Arduini et Storr [6] ont mis en évidence la formation de diméthylgallyl-1 pyrazole lorsqu'ils font réagir le triméthylgallium sur le pyrazole (éq. 1).



Nous avons étendu cette réaction à toute une série d'azoles. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. La réaction est très simple à mettre en oeuvre, il faut opérer sous atmosphère inerte et les rendements obtenus sont toujours supérieurs à 80%.

Structure des organogallylazoles

Les composés obtenus sont des solides, très stables vis-à-vis des solvants protiques, tels que le méthanol, et vis-à-vis de l'oxygène, il en résulte que ces produits peuvent être conservés sans précaution particulière. Les structures cristallines du diméthylgallyl-1 pyrazole (5) et du diméthylgallyl-1 méthyl-3 pyrazole (6) ont été déterminés par rayons X [7]. Tous les deux cristallisent sous forme de dimère, dans lequel la deuxième liaison N—Ga est assurée par le doublet libre de l'atome d'azote N_2 et l'orbitale $4p$ vide du gallium, ce qui donne la structure suivante pour le diméthylgallyl-1 pyrazole (5b):

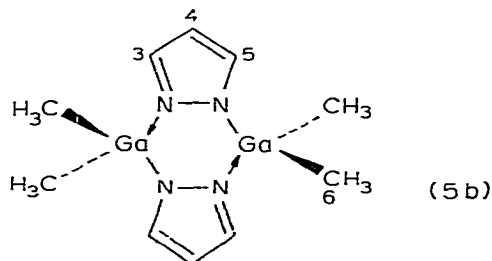
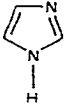
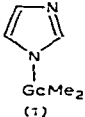
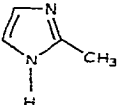
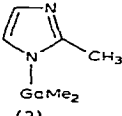
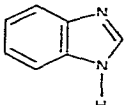
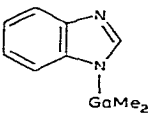
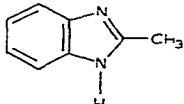
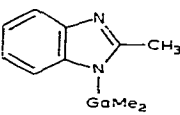
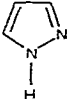
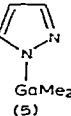
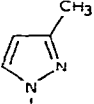
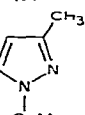
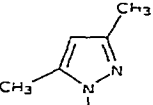
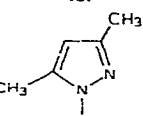
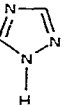
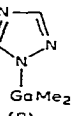
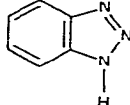
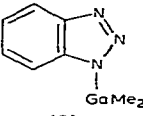


TABLEAU 1
RENDEMENTS OBTENUS EN DIMETHYLGALLYL-1 AZOLES

Heterocycle de départ	Rendement (%)	Produit obtenu
	90	 (1)
	85	 (2)
	90	 (3)
	90	 (4)
	100	 (5)
	92	 (6)
	90	 (7)
	90	 (8)
	90	 (9)

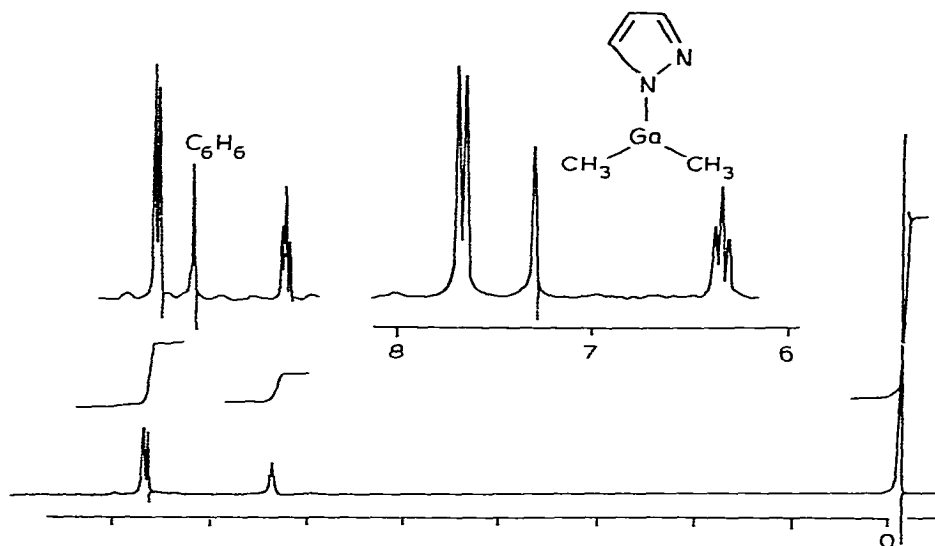
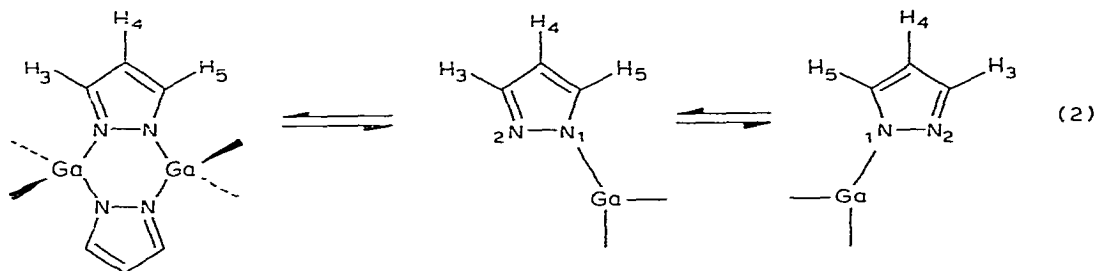


Fig. 1. Spectre RMN du composé **5b** dans CCl_4 ou benzène.

Le spectre RMN du proton de ce dernier composé, en solution dans le tétrachlorure de carbone, montre l'équivalence des protons H(3) et H(5) (Fig. 1). Dans ce solvant, le composé garde la structure dimère **5b**. Il en est de même dans le benzène [6]. Lorsque l'étude est réalisée dans l'acétone on observe un dédoublement de tous les signaux (Fig. 2); l'intensité relative des signaux varie avec la température d'une manière réversible; nous sommes en présence d'un équilibre monomère/dimère (**5a**,**5b**), la forme monomère devenant plus abondante à température élevée. Cette étude a été réalisée dans divers solvants, nous donnons dans le Tableau 2 les résultats obtenus*.

L'intensité des différents signaux correspondant au monomère **5a** implique que les protons H(3) et H(5) sont confondus. Cette isochronie est due à un phénomène de métallotropie entre les azotes N(1) et N(2) pyrazoliques du groupement diméthylgallyle. Des phénomènes analogues ont été observés dans le cas du tributylstannyl-1 pyrazole (B) et du triméthylsilyl-1 imidazole [9]. En résumé, on peut représenter comme dans l'éq. 2 les équilibres présents en solution dans l'acétone ou l'acétonitrile:



* Une étude plus complète, comprenant le calcul des paramètres thermodynamiques et les spectres RMN du ^{13}C sera publiée ultérieurement.

TABLEAU 2

SPECTRES RMN DU PROTON DU DIMETHYLGALLYL-1 PYRAZOLE DANS DIFFERENTS SOLVANTS ^a

Solvant	Dimère 5b			Monomère 5a		
	H(3,5)	H(4)	H(6)	H(3,5)	H(4)	H(6)
CCl ₄	d 7.70	t 6.40	s -1.10	—	—	—
C ₆ D ₆	d 7.55	t 6.22	s -0.22	—	—	—
CDCl ₃	d 7.75	t 6.45	s -0.02	—	—	—
CD ₃ OD	d 7.90	t 6.60	s -0.10	—	—	—
CD ₃ CCD ₃	d 7.93	t 6.53	s -0.07	d 7.75	t 6.43	s -0.30
CH ₃ CN	d 7.65	t 6.27	s -0.25	d 7.48	t 6.22	s -0.45
Dioxanne	d 7.95	t 6.65	s -0.00	d 7.70	—	s -0.25
DMSO-d ₆	de 8.10	te 6.60	se -0.08	—	—	—

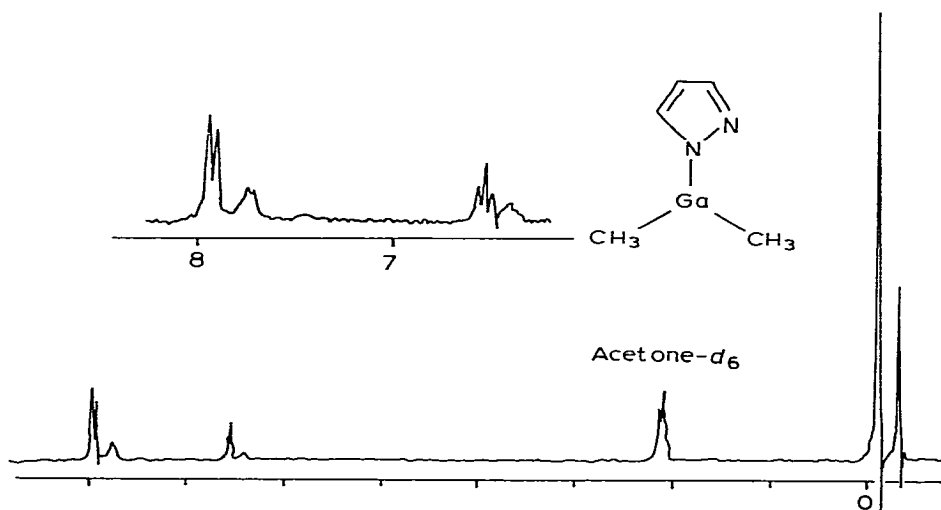
^a $J(\text{H}(3)-\text{H}(4)) = 2 \text{ Hz}$; e = élargi.

Toutefois l'échange entre les atomes d'azote N(1) et N(2) est relativement lent, car le doublet dû aux protons H(3) et H(5) (couplés avec H(4) et assez mal résolu (Fig. 2).

Dans le DMSO-d₆, les signaux sont élargis (Tableau 2), et on n'a pu savoir s'il s'agissait du dimère ou du monomère.

Le diméthylgallyl-1 méthyl-3 (6) et le diméthylgallyl-1 diméthyl-3,5 pyrazole (7) ont un comportement analogue.

Les autres diméthylgallyl-1 azoles présentent tous en RMN ¹H (solvant: CCl₄) une symétrie plus élevée que celle attendue pour un monomère sans échange: système A₂ (au lieu de AB) pour les protons H(4) et H(5) des imidazoles 1 et 2 et pour les protons H(3) et H(5) du s-triazole (8); système AA'BB' (au lieu de ABCD) pour les protons H(4), H(5), H(6) et H(7) de la partie homocyclique des benzimidazoles 3 et 4 (Fig. 3) et du benzotriazole 9. Dans le cas du diméthyl-1-

Fig. 2. Spectre RMN du composé (5a, 5b en équilibre) dans l'acétone-d₆.

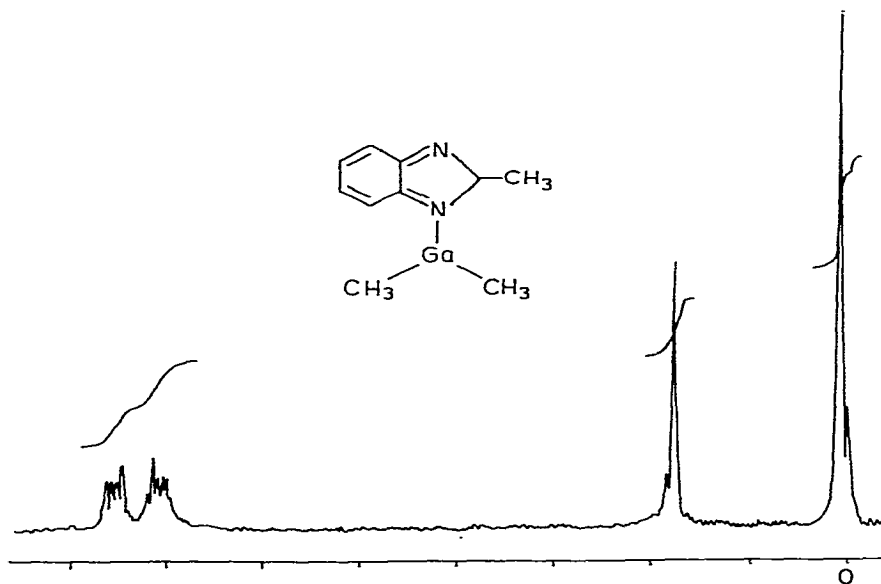


Fig. 3. Spectre RMN des benzimidazole 3 et 4 et du benzotriazole 9.

gallyl-1 méthyl-2 benzimidazole (4) nous avons essayé d'autres solvants (par exemple l'acétone), mais nous n'avons pas observé de modification de la figure spectrale.

Dans le cas du diméthylgallyl-1 méthyl-2 imidazole (2), l'étude n'a pu être effectuée que dans le deutérochloroforme, le composé 2 étant insoluble dans les autres solvants étudiés cités dans le Tableau 2.

Les protons H(3) et H(5) donnent un seul signal ($H(4) = H(5) = 6.75$ ppm, singlet fin).

Trois hypothèses peuvent être envisagées en ce qui concerne la structure du composé 2 dans ce solvant. Il peut s'agir d'un polymère (comme le tributylstannyl-1 benzimidazole (B)); ou d'un oligomère cyclique (le composé 2 étant un tétramère à l'état cristallin (II)); enfin il peut s'agir d'un monomère avec échange rapide du groupement diméthylgallyle (comme le pyrazole 5a).

L'étude RMN ^1H à basse température montre qu'il n'y a pas de modifications des signaux, et donc que la dernière hypothèse peut être rejetée. Par contre, une détermination de masse moléculaire dans le chloroforme est en faveur de la seconde hypothèse, c'est-à-dire que le composé 2 resterait sous forme de tétramère en solution dans le chloroforme.

Signalons que dans le cas du diméthylgallyl-1 benzotriazole (9) le signal correspondant aux protons H(4) et H(7) du système AA'BB' (à 6.75 ppm) est plus élargi que celui correspondant aux protons H(5) et H(6) (à 7.35 ppm). Il pourrait s'agir d'un monomère, 9a en échange relativement lent.

Conclusion

Nous avons, au cours de ce travail, réalisé la synthèse de neuf organogallyl-azoles dérivant de quatre azoles différents, en utilisant la simple action d'un

trialkylgallium sur l'hétérocycle. La structure en solution de ces dialkylgallyl-1 azoles dépend de la nature de l'hétérocycle: dans le cas des dérivés du pyrazole (diazole-1,2) c'est un mélange de dimère et de monomère, dont la proportion dépend du solvant et de la température.

Nous comptons étendre cette étude structurale en utilisant d'autres méthodes spectroscopiques telles que la RMN ^{13}C et l'ESCA qui pourront nous apporter des précisions supplémentaires concernant la liaison N—Ga.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN EM 360 A à 60 MHz.

Dans tous les cas sauf pour le benzotriazole, les réactions ont été conduites de la façon suivante: Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et maintenu sous atmosphère d'argon, on introduit dans du benzène sec 0.05 mol de triméthylgallium (5.75 g) ainsi que 0.05 mol d'hétérocycle. On porte à reflux durant une heure. On s'assure en effectuant un spectre IR du mélange réactionnel que l'on n'a plus d'absorption due à la liaison N—H de l'hétérocycle. On évapore le solvant et on recueille le diméthylgallylazole formé.

Pour le benzotriazole, la réaction est effectuée dans de l'éther butylique car avec le benzène on obtient un polymère non purifiable.

Diméthylgallyl-1 pyrazole. TMG 0.05 mol (5.75 g), pyrazole 0.05 mol, 3.4 g. On obtient 8.3 g de diméthylgallyl-1 pyrazole (Rdt. 100%), F. 52.5°C, Eb. 127°C/20 mmHg, RMN. δ ^1H : D 7.7, T 6.4, S -0.1 ppm (CCl_4).

Diméthylgallyl-1 méthyl-3 pyrazole. TMG 0.05 mol (5.75 g) méthyl-3 pyrazole 0.05 mol (4.1 g). On obtient 8.3 g de diméthylgallyl-1 méthyl-3 pyrazole (Rdt. 100%) Eb. 140°C/20 mmHg. RMN. ^1H : D 6.2, D 7.65, S 2.50 ppm (CCl_4).

Diméthylgallyl-1 diméthyl-3,5 pyrazole. TMG 0.05 mol (5.75 g) diméthyl-3,5 pyrazole 0.05 mol (4.8 g). Recristallisation dans le benzène puis lavé avec du puritane froid on obtient 8.8 g de diméthylgallyl-1 diméthyl-3,5 pyrazole (Rdt. 90%) F. 48.6°C. RMN ^1H : S 5.9, S 2.4, S -0.1 ppm (CCl_4).

Diméthylgallyl-1 triazole. TMG 0.05 mol (5.75 g), triazole 0.05 mol (3.45 g). On recueille 7.5 g de diméthylgallyl-1 triazole (Rdt. 90%) RMN ^1H : S 8, S -0.05 ppm (CDCl_3).

Diméthylgallyl-1 benzotriazole. TMG 0.05 mol (5.75 g), benzotriazole 0.05 mol (5.95 g). On obtient 9.8 g de diméthylgallyl-1 benzotriazole (Rdt. 90%) F. 195.9°C RMN ^1H : massif symétrique 6.75—7.45, S 0.4 ppm (CD_3COCD_3).

Diméthylgallyl-1 imidazole. TMG 0.05 mol (5.75 g) imidazole 0.05 mol (3.4 g). On recueille 7.5 g de diméthylgallyl-1 imidazole (Rdt. 90%) F. 179.7°C RMN ^1H : S 7.05, S 6.87, S -0.15 ppm (CCl_4).

Diméthylgallyl-1 méthyl-2 imidazole. TMG 0.05 mol (5.75 g) méthyl-2 imidazole 0.05 mol (4.10 g). On recueille 7.7 g de diméthylgallyl-1 méthyl-2 imidazole (Rdt. 85%). F. decomp. 270°C. RMN ^1H : S 6.75, S 1.45, S -0.25 ppm (CDCl_3).

Diméthylgallyl-1 benzimidazole. TMG 0.05 mol (5.75 g), benzimidazole 0.05 mol (6.0 g). On recueille 9.9 g de diméthylgallyl-1 benzimidazole (Rdt. 90%). F. decomp. 240°C. RMN ^1H : massif symétrique 7.7—7, S 7.2, S 0 ppm (CCl_4).

Diméthylgallyl-1 méthyl-2 benzinimidazole. TMG 0.05 mol (5.75 g) méthyl-2 benzinimidazole 0.05 mol (66 g). On recueille 10.4 g de diméthylgallyl-1 méthyl-2-benzimidazole 0.05 mol (66 g). On recueille 10.4 g de diméthylgallyl-1 méthyl-2 benzimidazole (Rdt. 90%). F. decomp. 240°C.

Bibliographie

- 1 S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 497.
- 2 R. Gassend, Thèse, Contribution à l'étude des organostannylesazoles: synthèse, structure et réactivité, Marseille, 1976.
- 3 J.P. Gasparini, Thèse, Contribution à l'étude des organosilylazoles: synthèse structure et réactivité, Marseille, 1978.
- 4 D. Boyer, Thèse, contribution à l'étude des trialkylgallium: synthèse, réactivité et applications, Marseille, 1979.
- 5 J.F. Bonfils, D. Boyer, R. Gassend et J.C. Maire, Procédé de préparation d'alkylgallium, Brevet Français déposé le 17/10/78 au nom de l'Etat Français No. 78/29484.
- 6 A. Arduini et A. Storr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 503.
- 7 D.F. Kendle, A. Storr et J. Trotter, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2930.
- 8 R. Gassend, J.C. Maire, J.C. Pommier et J. Elguéro, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 49.
- 9 J. Elguéro, A. Fruchier, R. Gassend et J.P. Gasparini, résultats non publiés.
- 10 M. Begtrup, R.M. Claramunt et J. Elguéro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1978) 99.