

ÉTUDE DES INTERMÉDIAIRES IMMONIUM PAR RMN-V-
 STRUCTURE DES COMPLEXES FORMÉS À PARTIR D'AMIDES ET D'HALOGÉNURES
 CARBOXYLIQUES PAR SPECTROSCOPIE ^1H ET ^{13}C

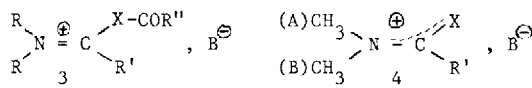
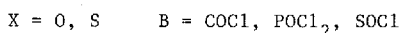
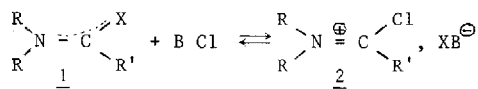
G. J. MARTIN ET N. NAULET

Chimie Organique Physique - E.R.A. 315 - Université de Nantes

B.P. 1044 - 44037 NANTES (France)

(Received in France 18 September 1975; received in UK for publication 22 December 1975)

Les halogénures d'acides minéraux réagissent avec les amides 1 pour conduire à des sels d'immonium qui sont d'excellents agents de formylation (réaction de Vilsmeier-Haack). Nous avons montré (1) que ces intermédiaires possèdent la structure chloroimmonium 2, responsable de leur grande réactivité :



Par contre, si les halogénures d'acides carboxyliques réagissent avec les amides, la réactivité des complexes obtenus est très différente. HALL (2) par des mesures de conductivité, attribue la structure 3 à ces composés qui se comporteraient comme des électrolytes plus ou moins dissociés selon la nature de B = (Cl, Br). Plus récemment (3), il a été montré que la réaction des chloroformates avec le DMF donne aussi des complexes du type acylimmonium 3. Cependant aucune étude structurale systématique de ces intermédiaires, permettant d'expliquer leur comportement, n'a encore été effectuée et nous présentons ici nos résultats dans ce domaine.

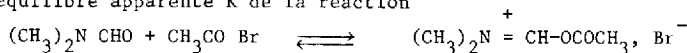
Les composés étudiés peuvent être décrits par la formule générale 4 et les valeurs de $\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ et $J^{13}\text{C-H}$ des sels d'immonium et des amides correspondantes sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2.

Plusieurs solvants halogénés ont été utilisés (CDCl₃, CH₂Cl₂, CHCl₂CHCl₂)

mais les valeurs des paramètres ne sont pas sensiblement modifiées. Par contre les déplacements chimiques des complexes varient avec la température ; les paramètres du complexe sulfuré 4 qui a pu être isolé passent de 3.2 / 3.35 à 3.35 / 3.82 (NMe₂) 9.25 à 9.85 (CH) et 2.72 à 2.52 (CH₃ COS) lorsque la température est abaissée de 313 K à 213 K dans CH₂Cl₂.

Si les raies CH₃N des complexes préparés à partir des amides 1 (X = O) sont relativement fines, un élargissement important du méthyle à champ faible apparaît dans le complexe sulfuré 4 (X = SCH₃, R = H). Ceci indique un couplage ⁴J_{H_vH} plus élevé pour ce méthyle associé à une multiplicité résultant d'un couplage J_{H-C-N-C-H} ; après coalescence des N-méthyles (cf. ci-dessous) on détermine un couplage moyen ⁴J_{H_vH} de 0,7 Hz.

La température exerce un effet déterminant sur la proportion des composés formés. Ainsi, la constante d'équilibre apparente K de la réaction

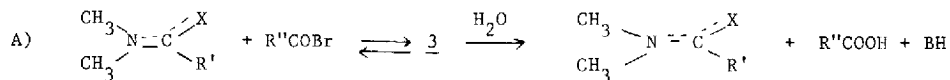


ne suit pas la loi de VAN'T HOFF, varie très fortement avec T(K) (concentration et viscosité élevées; 2 moles/l.⁻¹).

$$K [T(K)] \quad 2,5 (200) \quad 1 (225) \quad 0,1 (250) < 0,05 (300)$$

indiquant une dissociation totale du complexe à température ordinaire ; dans le cas du diméthylacétamide, la proportion de complexe ne dépasse pas 15 % à 220 K. Par contre, le complexe issu de (CH₃)₂NCSH (DMTF) est stable en solution à 340 K. La formation des sels d'acétyle- et de thioacétyle- immonium est rapide et exothermique dans les solvants halogénés.

Nous avons observé par ailleurs (6) que l'hydrolyse des complexes obtenus par réaction de COCl₂ sur le DMF et le DMTF conduit dans les deux cas à du DMF ; ce comportement est en accord avec une structure du complexe de type 2. Par contre, l'hydrolyse des deux complexes obtenus par action de CH₃COBr sur le DMF et de DMTF redonne du DMF et du DMTF respectivement (schéma A). Il n'y a donc pas coupure de la liaison carbone immonium-soufre, ce qui exclut une structure de type 2.

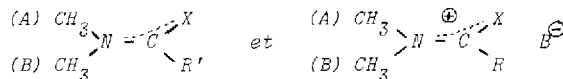


Dans le domaine de température accessible l'échange éventuel (1b) entre les amides 1 (X = O, R = H, CH₃) et leur complexe 4, (X = OCOCH₃) reste lent vis à vis de la RMN. Par contre le diméthylthioformamide en excès s'échange rapidement avec son complexe à la température ordinaire. La coalescence des N-méthyles et des CH a lieu entre 260 et 270 K pour des solutions à 1 mole.l⁻¹ en complexe et en DMTF dans CH₂Cl₂ ou CH₃CN.

On remarque d'autre part que les paramètres de "l'amide restant" (X = O, R = H, CH₃) sont fortement déplacés par rapport à ceux de l'amide pur (tableau 1) ; ainsi δ_{CHO} passe de 8.54 ppm à 270 K à 9.24 ppm à 200 K (2 mole.l⁻¹ de DMF et de CH₃COBr) ; ces paramètres sont probablement attribuables à une moyenne pondérée des déplacements chimiques du DMF libre et d'une espèce complexée en échange rapide.

R'	X	B ⁻	δCH_3 (A)		δCH_3 (B)		δR		δX	$\delta\text{C} = \text{N}$	
			¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ C	¹³ C			¹ H
H	O { O...AlCl ₃ O-CH ₃ O-CO-CH ₃	CH ₃ SO ₄ ⁻ Br ⁻	2,85	31,2	2,96	36,2	7,97		4,43 64,5 2,64 21,5 162,2	161,7	a
			3,08	32,9	3,30	38,5	8,83			167,3	b
			3,25	34,2	3,37	39,3	8,08			165,2	
			3,27	36,0	3,45	41,0	8,67			168,6	
			3,60	39,7	3,95	43,3	10,1			159,0	c
CH ₃	O { O...AlCl ₃ O-CH ₃ O-CO-CH ₃	CH ₃ SO ₄ ⁻ Br ⁻	2,92	34,8	3,00	37,8	2,07	21,3	4,32 60,2 2,64 21,5 164,6	169,6	a
			3,03	36,3	3,16	39,2	2,22	21,3		172,6	b
			3,32	38,6	3,40	40,5	2,58	21,0		172,7	
			3,33	38,6	3,52	41,1	2,68			176,4	
			3,73	42,7	3,87	43,8	2,22	23,0		173,6	d
H	S { S-CH ₃ S-CO-CH ₃	CH ₃ SO ₄ ⁻ Br ⁻	3,27	36,8	3,35	45,0	9,25		2,93 16,5 2,95 33,9 182,8 2,52	186,6	a
			2,88		3,05		8,97			e	
			3,45	42,1	3,72	48,6	9,73			183,6	
			3,57	47,6	3,78	50,8	9,80			175	
			3,35		3,82		9,85			d	

Tableau 1 : Paramètres RMN ¹H et ¹³C d'amides, de complexes accepteur-donneur et de sels d'immonium analogues (A) $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{R}')\text{X}$ et (B) $\text{CH}_3\text{N}^+\text{C}(\text{R}')\text{X} \text{B}^-$



¹H : 60 MHz, CDCl₃ ou CH₂Cl₂, T 315 K, ¹³C : 25,18 MHz, CDCl₃, T = 305 K.

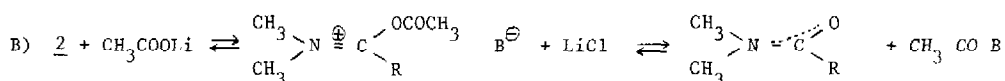
a) amide en solution dans CDCl₃. b) amide + sel d'immonium dans CDCl₃ (1 mole.l⁻¹ DMF et CH₃COBr) à 228 K. c) 228 K. d) 213 K. e) thioformamide + sel d'immonium dans CH₂Cl₂ (3 mole.l⁻¹ DMF + 1,5 mole.l⁻¹ CH₃COBr à 213 K). L'attribution des CH₃ (A) et (B) correspond, pour les amides, aux données de la littérature (5), elle a été réalisée par mesure de l'effet Overhauser pour les sels d'immonium (6) et par analogie pour les complexes accepteur-donneur. Les déplacements chimiques ¹³C des N-méthyles ont été associés aux déplacements protoniques par découplage partiel. L'influence de l'anion B⁻ sur δ est faible : $\Delta\delta(^1\text{H}) < 0,2$ ppm ; $\Delta\delta(^{13}\text{C}) < 1,2$ ppm.

X	S	SCH ₃	SCOCH ₃	O	O...AlCl ₃	OCH ₃	OCOCH ₃	Cl
J ¹³ C-H (Hz)	179,5	197	202	189	203	216	223	236

Tableau 2 : Variation de J¹³C-H avec la nature de X dans une série de sels d'immonium et d'amides (CH₃)₂N-C(X)H et (CH₃)₂N⁺=C(X)H B⁻.

Le diméthyl benzamide ne réagit pas de façon appréciable avec CH_3COBr , car l'oxygène de cette amide est moins basique que ceux des autres carboxamides (1b).

D'autres halogénures d'acides organiques ont aussi été étudiés : le chlorure d'acétyle réagit mais le complexe est totalement dissocié en amide et CH_3COCl . L'action de CH_3COOLi sur 1, qui conduit à l'amide et à CH_3COCl , peut s'expliquer de la même façon (cf. schéma B). Les chlorures de sulfonyle $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ ne permettent pas d'obtenir des complexes du type 4.



La comparaison des paramètres RMN (tableau 1) révèle une augmentation régulière du déplacement chimique ^1H et ^{13}C des N-méthyles ainsi que du déplacement du proton iminoyale $\text{N}=\text{CH}$ dans le sens $\text{X} = \text{O}, \text{O} \dots \text{AlCl}_3, \text{OCH}_3\text{-B}^{\ominus}, \text{OCOCH}_3\text{-B}^{\ominus}$; on assiste parallèlement à une augmentation importante du couplage $\text{J}^{13}\text{C-H}$ (tableau 2). Ces tendances sont en relation avec une participation accrue de la délocalisation électronique qui confère au carbone une électronégativité croissante. Par contre $\delta^{13}\text{C}=\text{N}$ est du même ordre de grandeur dans le sel d'acétylimmonium et dans l'amide correspondante; ce comportement peut s'expliquer par les effets antagonistes de l'énergie d'excitation moyenne et de la charge électronique dans les systèmes $\text{R-O-C=N} \angle$ et $\text{O=C=N} \angle$ (4). Les barrières de rotation autour des liaisons C-N sont relativement élevées dans ces composés. Les groupements N-méthyles des complexes 4 ($\text{X} = \text{OCOCH}_3, \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) restent non équivalents dans le domaine de température accessible; celui-ci est cependant limité, par la dissociation du complexe, à 260 K pour $\text{R} = \text{H}$ et 230 K pour $\text{R} = \text{CH}_3$ (1 mole.l $^{-1}$ dans CDCl_3). Par contre le complexe isolé à partir du DMTF présente une coalescence à 333 K (CH_2Cl_2 , 1,5 mole.l $^{-1}$). Ce phénomène est probablement associé à un échange d'anion plutôt qu'à une rotation C-N qui apparaîtrait à température plus élevée (1) (6). Le calcul des paramètres cinétiques est d'ailleurs rendu imprécis par la grande sensibilité des déplacements chimiques à la température (tableau 1) et par l'existence des couplages à longue distance.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) G.J. MARTIN et M.L. MARTIN, Bull. Soc. Chim. 1963, 1637.
b) M.L. MARTIN, G. RICOLLEAU, S. POIGNANT et G.J. MARTIN, J. Chem. Soc. Perkin II, 1975, sous presse.
- (2) H.K. HALL, J. Am. Chem. Soc. 78, 2717 (1956).
- (3) a) V.A. PATTISON, J.G. COLSON et R.L.K. CARR, J. Org. Chem. 33, 1084 (1968).
b) R.R. KOGANTY, M.B. SHAMBHU et G.A. DIGENIS, Tetrahedron Lett. 1973, 4511.
- (4) G.J. MARTIN, S. ODIOT et M.L. MARTIN, Org. Magn. Res. 7, 2, (1975).
- (5) W. Mc FARLANE, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1970, 418.
- (6) C. RABILLER, J.P. DORIE, M. HELBERT, S. POIGNANT et M.L. MARTIN, à paraître.