

DETERMINATION DU SITE DE CHELATION CHEZ LES ARYLHYDRAZONES DE TRICETONES ET D' α -DICETONES
SUBSTITUEES

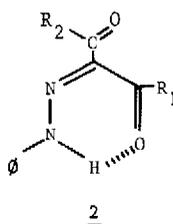
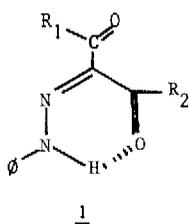
P. COURTOT, R. PICHON et J. LE SAINT

Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Photochimie Organique,
6, Avenue le Gorgeu, 29283 BREST CEDEX, FRANCE

(Received in France 30 January 1976; received in UK for publication 1 March 1976)

Les résultats que nous avons obtenus sur les propriétés de l'état fondamental et de l'état excité de diaroylacétates et de tricétones (1) nous ont amenés à étendre cette étude aux arylhydrazones dérivées de tricétones-1,2,3, α,β -dicétoesters, α,β -dicéto-sulfones, α,β -dicéto-phosphonates et α,β -dicétoimines, sur lesquelles quelques données figuraient dans la littérature (2,3,4,5). Tous les composés préparés se trouvant sous la forme hydrazone, deux sites de chélation sont possibles. Nous nous sommes attachés à l'étude du site de chélation et de la direction de l'énolisation suivant la nature des substituants sur la chaîne carbonée.

Ainsi dans le cas des dérivés obtenus par copulation des sels de phényldiazonium avec les benzoylacétates d'éthyle différemment substitués sur le noyau aromatique, la chélation a lieu préférentiellement vers l'ester, lorsqu'ils sont en solution dans CCl_4 ou CDCl_3 (Tableau I). L'isomère 1a présent en solution peut être caractérisé en infra-rouge par la présence d'une bande dans la région $1645-1675 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique d'un aryle conjugué non chélaté. Par contre le dérivé de l'acétylacétate d'éthyle ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$) se trouve à 98 % sous la configuration 2b au début de l'équilibration thermique dans CCl_4 , mais les deux isomères 1b et 2b sont détectés dans l'acétonitrile, le rapport de concentration étant de 58/42.

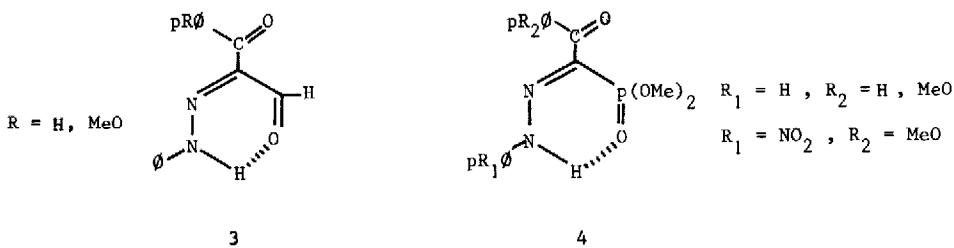


- a) $R_1 = \emptyset, \text{NO}_2, \text{MeO}, \text{Th}$, $R_2 = \text{OEt}$
- b) $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{OEt}$
- c) $R_1 = \emptyset, \text{NO}_2, \text{MeO}, \text{Th}$; $R_2 = \text{CH}_3$

Les deux isomères 1c et 2c sont présents en solution dans CDCl_3 pour les dérivés des β -dicétones lorsque $R_1 = \text{pMeO}, \emptyset, \text{NO}_2, \emptyset$, $R_2 = \text{CH}_3$, l'isomère 1c chélaté vers l'acétyle étant majoritaire. Par contre quand $R_1 = \text{thiényl-2}$ et $R_2 = \text{CH}_3$ on n'observe qu'un seul tautomère (cf. Tableau I). Tous les isomères 1c sont caractérisés en infra-rouge par une bande carbonyle dans la région $1640-1660 \text{ cm}^{-1}$ ainsi que par le massif du NH détecté vers 14,5 ppm en RMN.

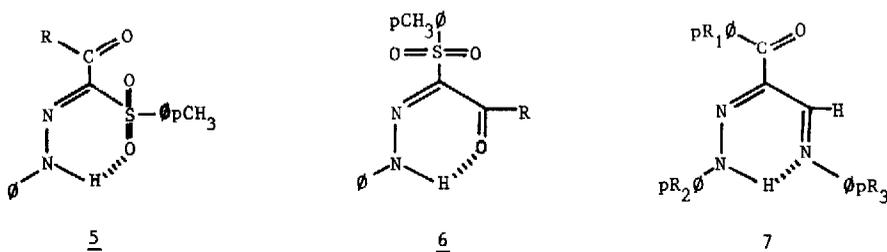
Les arylhydrazones-2 de propanetriones-1,2,3 substituées en 1 par des noyaux aromatiques se présentent en solution dans CDCl_3 sous une seule forme tautomère 3 chélatée vers l'aldéhyde. Cette configuration est attribuée à l'aide des arguments infra-rouge: on remarque la présence d'une bande carbonyle vers 1640 cm^{-1} et non vers 1690 cm^{-1} qui serait la région

caractéristique d'un carbonyle aldéhydique non chélaté, ceci étant vérifié dans le cas de la phénylhydrazono-2 propanetrione-1,2,3



Les β -cétosphonates donnent également des réactions de copulation avec les sels de phényldiazonium. Les dérivés que nous avons préparés se présentent en solution sous une seule configuration 4, la chélation se faisant vers le P = O du groupement phosphonate. Le massif du NH de cette forme est détecté vers 12,8-13 ppm en RMN quand les composés sont en solution dans $CDCl_3$ alors que la bande carbonyle se trouve vers 1640 cm^{-1} en infra-rouge.

Des dérivés de β -cétosulfones ont été préparés par SHAWALI et coll (5). Mais ces auteurs qui concluent à une structure hydrazone, contrairement à des auteurs précédents, se prononcent pour une chélation vers la fonction carbonylée, dans le cas des hydrazones des aroyl-cétosulfones. Nous ne pouvons pas confirmer cette attribution. Les dérivés que nous avons synthétisés se présentent sous une seule forme 5 chélatée vers la sulfone lorsque R = ϕ , Th. Par contre les deux isomères 5 et 6 sont présents en solution quand R = CH_3 . Le tautomère 5 est caractérisé en infra-rouge par la présence d'une bande vers $1635-1655\text{ cm}^{-1}$ lorsque R est aromatique et vers 1685 cm^{-1} quand R = CH_3 (Tableau II). D'autre part cette configuration est celle qui absorbe à plus courte longueur d'onde et qui peut être photoisomérisée en 6 (6)



Quant aux phénylhydrazono-2 phénylimino-1 propanetrione-1,2,3 préparées (Tableau III), elles se présentent en solution dans $CDCl_3$ sous une seule configuration 7, la chélation se faisant vers l'imine. En ultra-violet, le maximum d'absorption de ces composés en solution dans le cyclohexane se situe vers 405-425 nm alors qu'une chélation vers la cétone entraînerait un maximum vers 380 nm. Ces dérivés sont également caractérisés en infra-rouge par une bande vers 1640 cm^{-1} correspondant au carbonyle non chélaté.

De ces résultats il ressort qu'en solution dans CCl_4 ou $CDCl_3$ la chélation se fait

	R ₂	OEt				CH ₃			
	R ₁	CH ₃	∅	pNO ₂ ∅	Th	∅	pMeO∅	pNO ₂ ∅	Th
δ NH ppm	<u>1</u>	12,68	12,68	12,95	12,65	14,6	14,62	14,8	14,7
CDCl ₃	<u>2</u>	14,65				12,75	12,27		
ν CO en cm ⁻¹	<u>1</u>	1692	1670	1676	1649	1656	1649	1658	1635
CCl ₄	<u>2</u>	1712				1682	1678		
C ₆ H ₁₂ λ _{max}			353	362	360	367	368	370	373
%	<u>1</u>	60	100	100	100	85	80	91	100
dans CDCl ₃	<u>2</u>	40	0	0	0	15	20	9	0

TABLEAU I. Caractéristiques spectrales R.M.N. I.R et U.V. pour les phénylhydrazones dérivées d' α,β -dicétoesters et de tricétones-1,2,3. Les bandes données en I.R. correspondent aux absorptions des carbonyles non chélatés. Les dosages des isomères ont été effectués sur des solutions parvenues à l'équilibre thermodynamique.

R ₁	R ₂	δ NH ppm CDCl ₃	ν CO cm ⁻¹ CCl ₄	%		C ₆ H ₁₂ λ _{max} (nm)
				<u>5</u>	<u>6</u>	
CH ₃ ∅	CH ₃	12,34 (<u>5</u>) 13,8 (<u>6</u>)	1685	50	50	346
CH ₃ ∅	∅	12,32	1655	100	-	356
CH ₃ ∅	Th	12,55	1635	100	-	368

TABLEAU II. Caractéristiques spectrales R.M.N. I.R et U.V. pour les phénylhydrazones dérivées d' α,β -dicétosulfones. Les bandes données en I.R. correspondent aux absorptions des carbonyles non chélatés. Les dosages des isomères ont été effectués sur des solutions parvenues à l'équilibre thermodynamique.

R ₁	R ₂	R ₃	δH ppm CDCl ₃	δNH ppm CDCl ₃	νCO cm ⁻¹ CCl ₄	C ₆ H ₁₂ λ max (nm)
H	NO ₂	MeO	8,95	15,6	1643	420
	NO ₂	NO ₂	8,94	15,10	1647	420
MeO	H	NO ₂	9,05	15,2	1638	420
	H	MeO	8,88	15,68	1636	414
	H	H	8,97	15,5	1639	408

TABLEAU III Caractéristiques spectrales R.M.N. I.R. et U.V. pour les phényl-hydrzones dérivées d'α,β-dicétoimines 7. Les bandes données en I.R. correspondent aux absorptions des carbonyles non chélatés.

préférentiellement vers les fonctions sulfone, phosphonate, imine, aldéhyde ou ester, plutôt que vers la fonction cétone aromatique. D'autre part, dans le cas des dérivés de β-dicétones, la variation de l'électronégativité du carbonyle par substitution en para des noyaux aromatiques semble influencer le sens de la chélation. Ainsi l'ordre de substitution MeO, H, NO₂ correspond-il à une diminution du pourcentage de chélation vers le groupement aryle.

Le solvant joue un rôle important dans l'équilibration thermique des deux isomères qui doit être faite à l'abri de la lumière afin d'éviter une isomérisation photochimique (6). L'équilibration est lente dans CCl₄ ou CDCl₃ (plusieurs jours), par contre elle est très rapide dans CD₃CN. La nature du solvant modifie également dans certains cas les proportions des deux isomères. L'étude détaillée de ces effets thermodynamiques et cinétiques sera publiée ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE.

- a- P. COURTOT, J. LE SAINT, *Tetrahedron Let* 1973, (1), 33
b- P. COURTOT, J. LE SAINT, R. PICHON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1975 (12), 2538.
- H.C. YAO, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 2959
- J. ELGUERO, R. JACQUIER, G. TARRAGO, *Bull. Soc. Chim. France*, 1966, 2981
- A. D. MITCHELL et D. C. NONHEBEL, *Tetrahedron Let* 1975, (44), 3859
- A. S. A. S. SHAWALI, M. I. ALI, M. M. NAOM, A. L. ELANSARI, *Tetrahedron*, 1972, 28, 3805
- P. COURTOT, R. PICHON, J. LE SAINT, *Tetrahedron Let*, article suivant