

PYRROLES ORGANOSTANNIQUES ET ORGANOSILICIÉS: SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS

J. C. POMMIER et D. LUCAS

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33-Talence (France)

(Reçu le 7 décembre 1972)

SUMMARY

The preparation and the properties of the *N*-tributyltin pyrrole are investigated. With halides, a substitution occurs with its orientation depending on the compound in the reaction: with silicon halides, *N*-substituted pyrroles are obtained, whereas with organic halides most of the products are *C*-substituted derivatives. In order to explain these results, the hypothesis of the existence of a pyrrolenine intermediate is postulated.

The synthesis of the 2-trimethylsilylpyrrole is then performed. This compound is unstable and converts slowly into the *N*-isomer.

RÉSUMÉ

La préparation et les propriétés du *N*-tributylstannyl pyrrole sont étudiées. Avec des dérivés halogénés, une substitution intervient, dont l'orientation est fonction des produits de départ. C'est ainsi que les chlorosilanes, conduisent à des dérivés *N*-substitués alors qu'avec les dérivés halogénés organiques, la majorité des produits obtenus sont des dérivés de *C*-substitution. Pour expliquer ces résultats, l'hypothèse du passage par une forme intermédiaire pyrrolénine, est alors avancée.

Pour la vérifier, la synthèse du 2-triméthylsilyl pyrrole est effectuée et il est montré que ce dérivé se transforme lentement en son isomère *N*-silicié.

INTRODUCTION

Un certain nombre de travaux concernant la chimie des composés du pyrrole substitués par un groupe organométallique de la colonne IVB, ont été rapportés ces dernières années. Ces dérivés possèdent des caractéristiques très particulières, tant du point de vue de leur préparation que de celui de leurs propriétés. C'est ainsi que les stannylpyrroles font partie des très rares amines stanniques pouvant être préparées par élimination azéotropique d'eau entre le pyrrole et un oxyde stannique.

Compte-tenu des propriétés tout à fait exceptionnelles des amines stanniques, dont malheureusement pour l'instant, les applications sont limitées par la difficulté de leur préparation, nous avons étudié le comportement de ces amines particulières, afin

de pouvoir comparer leurs propriétés avec celles des stannylamines conventionnelles.

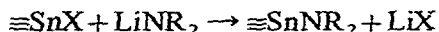
Nous rapporterons, tout d'abord, les méthodes de synthèse de silyl et stannyl pyrroles que nous avons mis au point, puis étudierons et discuterons la réactivité du tributylstannyl pyrrole.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. Synthèse du *N*-tributylstannylpyrrole

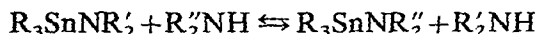
Les méthodes de préparation des amines stanniques du type $R_3SnNR'_2$ sont limitées par la réactivité exceptionnelle de ces dérivés.

Le procédé le plus utilisé est une réaction de transmétallation entre le sel de lithium d'une amine secondaire et un halogénure d'étain^{1,2}:

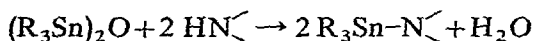


Deux autres méthodes peuvent donner de bons résultats dans quelques cas particuliers:

(1) transamination entre une amine stannique et une amine appropriée, l'amine organique la plus volatile étant libérée³:



(2) réaction d'échange, entre un oxyde organostannique et une amine présentant un hydrogène suffisamment acide^{3,4}:

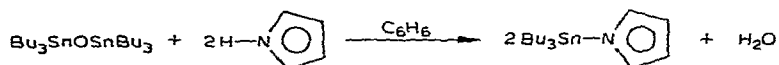


Bien qu'ayant largement utilisé cette dernière méthode pour la synthèse de dérivés organostanniques avec un azote hétérocyclique lié à l'étain, Luijten et Van der Kerk n'ont préparé les stannylpyrroles que par action du chlorure de tributylétain sur le pyrrol-potassium.

Pourtant, les réactions d'échange conviennent particulièrement dans ce cas particulier, et nous les avons utilisées pour la préparation du *N*-tributylstannyl pyrrole.

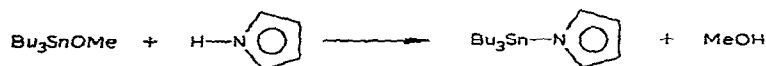
Action de l'oxyde de tributylétain sur le pyrrole

Le mélange d'oxyde de tributylétain et de pyrrole est chauffé en présence de benzène, et l'eau est éliminée par distillation azéotropique (Rdt. 75 %):



Action du méthoxytributylétain sur le pyrrole

Le mélange des deux produits est porté à une température telle que le méthanol est éliminé en continu (Rdt. 80 %):

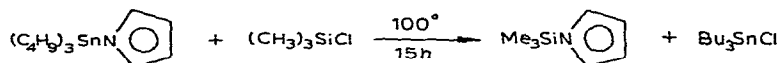


Ces deux méthodes sont d'un accès beaucoup plus facile, et plus rapide que le passage par les dérivés *N*-métallés du pyrrole qui nécessitent de grandes précautions dans leur manipulation, tout en ne conduisant qu'à des rendements relativement faibles (30-48 %).

B. Synthèse du triméthylsilyl pyrrole

Les procédés les plus employés pour la synthèse du *N*-triméthylsilyl pyrrole sont ceux faisant intervenir l'action du triméthylchlorosilane ou de l'hexaméthyl-disilazane sur un sel métallique du pyrrole^{5,6} : les rendements varient de 38–71 %. On peut également utiliser la méthode de Fessenden et Crowe : réaction entre l'hexaméthyl-disilazane et le pyrrole lui-même, en présence de catalyseur^{5,7}.

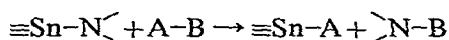
Pour nos synthèses, nous avons préféré mettre à profit une réaction d'échange entre le *N*-tributylstannyl pyrrole et le triméthylchlorosilane. Elle présente de nombreux avantages et en particulier, celui d'être pratiquement quantitative et de conduire à des produits très purs :



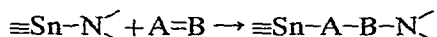
Le rendement en amine siliciée isolée est de 90 % (Rdt. global 76 % par rapport au pyrrole de départ).

C. Propriétés chimiques du *N*-tributylstannyl pyrrole

Les réactions des amines stanniques sont, en général, classées en deux groupes principaux⁸ : (1) substitution ou échange



(2) addition



Nous envisagerons, successivement, ces deux modes de réaction en étudiant le comportement du *N*-tributylstannyl pyrrole, vis à vis de divers types de réactifs.

1. Réactifs protiques

Le *N*-tributylstannyl pyrrole, comme les autres amines stanniques^{9,10}, est décomposé par l'eau et les alcools, alors que l'action des hydracides se complique d'une importante polymérisation du milieu réactionnel^{11,12}.

Cependant, les réactions avec l'eau et les alcools sont réversibles, alors que ce n'est absolument pas le cas avec les autres amines stanniques, ce qui traduit la stabilité importante de la liaison étain-pyrrole. La réaction avec les acétyléniques vrais confirme cette remarque⁹, elle ne se produit que difficilement : le *N*-tributylstannyl pyrrole, chauffé 15 h au reflux de l'hexyne, ne subit aucune modification ; ce n'est qu'après 60 h à 100°, puis 24 h à 150°, que nous avons pu isoler 55 % de la quantité théorique de tributylstannyl hexync.

2. Réactions d'échange

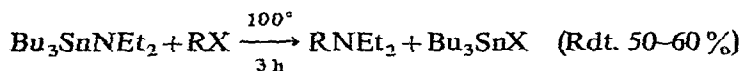
Nous avons tenté quelques réactions de transamination (*N*-méthylaniline, *N*-triméthylsilylaniline, diéthylaminotriméthylsilane) sans obtenir de résultat positif : dans tous les cas, après avoir chauffé l'amine organique, ou siliciée, avec le *N*-tributylstannyl pyrrole, nous avons récupéré les produits de départ à la distillation.

3. Dérivés halogénés

Les premières études de l'action des halogénures d'alkyle sur les composés à

liaison Sn-N ont donné des résultats contradictoires : Neumann¹³ mettant en évidence dans le cas particulier d'une cétène imine stannique, une réaction de substitution, alors que Lappert¹⁴ observait une réaction d'élimination par utilisation du diméthylaminotriméthylétain.

Pommier *et al.*¹⁵ ont étudié l'action du diéthylamino-tributylétain sur les halogénures d'alkyle, et mis en évidence la réaction de substitution conduisant à l'amine tertiaire correspondante et à l'halogénure de tributylétain :



Nous avons envisagé le comportement du *N*-tributylstannyl pyrrole vis à vis de ces mêmes halogénures. Nos résultats sont résumés dans le Tableau 1.

On remarque, que le *N*-tributylstannyl pyrrole ne réagit qu'avec les dérivés bromés les plus réactifs : brome en positions allylique ou benzylique, et qu'il conduit toujours à des dérivés de *C*-substitution. Les rendements en produits alkylés sont toujours faibles du fait de leur polymérisation importante à haute température, alors que la récupération du bromure de tributylétain formé est pratiquement totale.

Avec le chlorure d'acétyle, la *C*-alkylation en position 2 reste encore préférentielle, mais il apparaît un peu de *N*-alkylation. Le mélange du *N*-tributylstannyl pyrrole et du chlorure d'acétyle, à température ambiante, provoque une réaction violente exothermique avec prise en masse et noircissement rapide.

TABLEAU I

ACTION DE DÉRIVÉS HALOGÈNES SUR LE *N*-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

RX	Conditions		Solvant	Rdt. (%)	Produit alkylé
	Temp. (°C)	Temps (h)			
C ₄ H ₉ Cl	100	15		0	
C ₄ H ₉ Br	150	15		0	
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	90	16	Hexane	0	
	100	24		0	
	120	63	Heptane	0	
	120	63	Dioxanne	0	
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	70	48	Pentane	0	
	100	4		0	
	120	20		33	2-Benzyl-pyrrole
				17.8	3-Benzyl-pyrrole
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	70	48	Pentane	0	
	120	15		0	
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	70	48	Pentane	0	
	120	20		13	2-Allyl-pyrrole
				6.7	3-Allyl-pyrrole
			12.2	Polyallyl-pyrrole	



TABLEAU 2

ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE SUR LE *N*-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

Conditions		Solvant	<i>N</i> -acétyl pyrrole (%)	2-Acétyl pyrrole (%)
Temp. (°C)	Temps (h)			
25	2		2.1	43.3
35	4	Éther	6.5	19.7
25	20	Hexane	2.1	20

TABLEAU 3

ACTION DES CHLOROSILANES SUR LE *N*-TRIBUTYLSTANNYL PYRROLE

Réactif	Conditions		Rdt. (%)	Produit obtenu
	Temp. (°C)	Temps (h)		
(CH ₃) ₃ SiCl	100	15	90	(CH ₃) ₃ Si-N 
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	100	15	70	(CH ₃) ₂ Si-N ] ₂

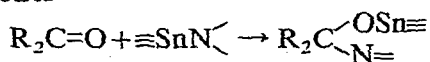
Malgré l'utilisation de solvants, le pourcentage de polymérisation reste toujours important, et celui des produits acylés faible (Tableau 2).

Vis à vis des chlorosilanes, le *N*-tributylstannyl pyrrole présente un comportement différent. Les réactions sont beaucoup plus rapides et pratiquement totales. Elles ne conduisent, d'autre part, qu'à un seul produit de substitution, et toujours en position 1 (Tableau 3).

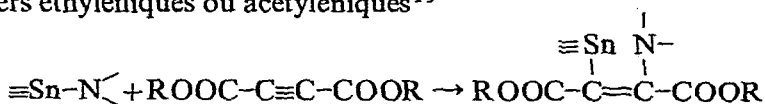
4. Réactions d'addition

De nombreuses réactions d'addition des amines stanniques ont été mises en évidence avec les composés possédant une ou plusieurs liaisons multiples:

(1) cétones^{9,16,18}



(2) esters éthyléniques ou acétyléniques¹⁹



Avec le *N*-tributylstannyl pyrrole, dans les conditions où nous avons opéré, nous n'avons jamais mis en évidence de produits d'addition. Nous avons, en général, récupéré les composés de départ à la distillation, à l'exception de deux cas (ceux du maléate d'éthyle et de l'acétylène dicarboxylate de méthyle) où les produits, susceptibles de s'être formés, se sont décomposés au chauffage.

DISCUSSION

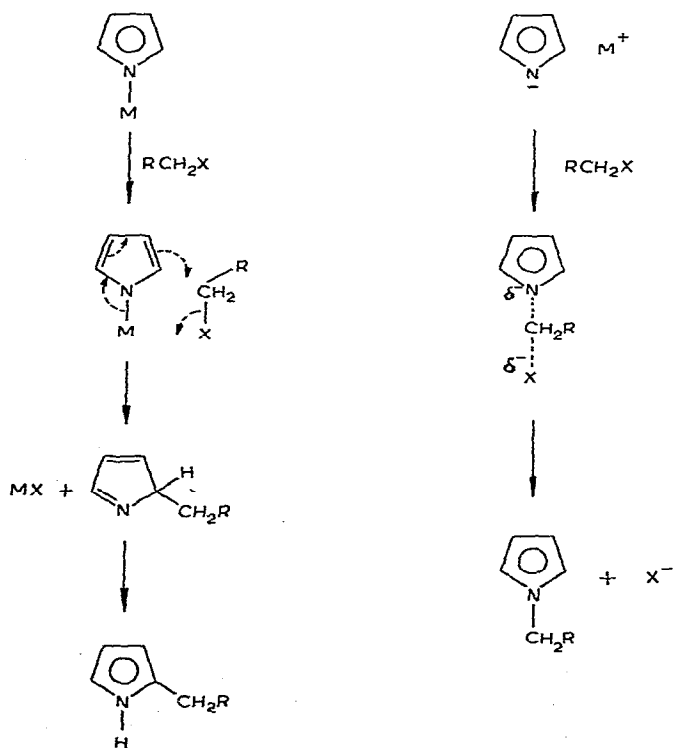
Orientation des substitutions sur le N-tributylstannyl pyrrole

Les composés métallés du pyrrole (sodés, potassiques, lithiens ou magnésiens) peuvent réagir avec les électrophiles pour donner des produits *N*-, 2- ou 3-substitués. Il y a cependant une grande différence dans le rapport des produits obtenus en fonction du métal lié au pyrrole. En effet, lors des réactions des sels du magnésium du pyrrole avec les halogénures d'alkyle et d'aryle, on a généralement observé la formation de *C*-dérivés alors que les pyrrol-sodium et pyrrol-potassium conduisent à des *N*-alkyl pyrroles.

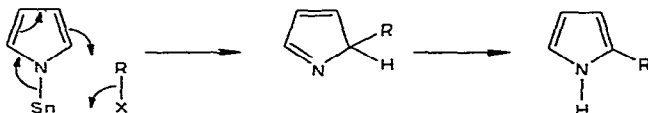
L'influence des divers facteurs susceptibles d'intervenir dans l'orientation a été développée, en particulier, par van der Werf et ses collaborateurs²⁰. Leurs conclusions sont les suivantes: (1) pour un sel de métal donné, un solvant polaire favorise la *N*-alkylation; (2) pour une série de sels, dans un milieu donné, le pourcentage relatif de *N*-alkylation tend à croître avec la solubilité décroissante du sel dans le milieu. En conclusion, la dissociation du sel de métal alcalin favorise la *N*-alkylation, et l'association, la 2-alkylation. Sur cette base, ils postulent que l'alkylation homogène des sels alcalins du pyrrole avec les halogénures d'alkyle, peut procéder selon l'un des deux mécanismes représenté sur le Schéma 1.

Or, si nous reprenons nos résultats, on constate que, dans le cas des halogénures

SCHÉMA 1.

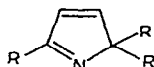


d'allyle et de benzyle, la majorité de la substitution s'effectue sur le carbone. Ceci est en accord avec l'idée que la liaison étain-azote doit posséder un caractère covalent supérieur à celui de tous les sels envisagés par van der Werf. On peut donc penser que le mécanisme de la substitution fait intervenir un transfert électronique conduisant dans un premier stade à une pyrrolénine.



S'il en est ainsi, les résultats obtenus lors de la substitution avec les chlorosilanes paraissent contradictoires, dans la mesure où le seul produit observé est le dérivé *N*-silicié.

Cependant, si l'on considère l'étape intermédiaire pyrrolénine, l'obtention du produit de *N*- ou *C*-substitution dépend exclusivement de l'aptitude relative des deux groupes liés au carbone sp^3 à migrer sur l'azote. Or, on sait, que lorsque la polysubstitution amène à placer trois groupes alkyles en positions 2 et 5, la pyrrolénine intermédiaire est stable et peut être isolée^{21,22}.



Ceci montre sans ambiguïté la difficulté que les groupes alkyles ont à migrer sur l'azote, alors que ce n'est pas le cas pour l'hydrogène lui-même.

En ce qui nous concerne, lors de la réaction entre le tributylstannyl pyrrole et un chlorosilane, la situation est toute différente par le fait que la pyrrolénine intermédiaire posséderait un groupe silicié et un hydrogène sur le carbone sp^3 . La compétition interviendrait donc entre le déplacement d'un groupe silicié et de l'hydrogène et, si l'hypothèse est correcte, seul le silicium migrerait. Dans ces conditions, le 2-triméthylsilyl pyrrole devait posséder un comportement particulier et il paraissait donc intéressant d'étudier ce dérivé.

SYNTHÈSE DU 2-TRIMÉTHYLSILYL PYRROLE

A notre connaissance, la littérature ne mentionne qu'une seule description de la préparation de ce composé, bien qu'il soit cité dans plusieurs brevets^{23,24}. Frisch et Kary^{25,26} ont obtenu un composé qu'ils appellent 2-pyrrolyltriméthylsilane, par condensation du triméthylchlorosilane sur le bromure de pyrrolyl-magnésium ou le pyrrolyl-lithium, mais dont l'analyse a montré, par la suite, qu'il ne s'agissait en fait que d'un mélange de pyrrole et de *N*-triméthylsilyl pyrrole.

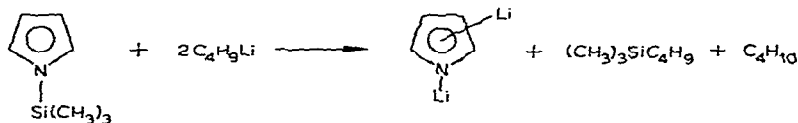
Nous avons donc été amenés à mettre au point une méthode de préparation basée sur une polysubstitution du pyrrole, d'abord par le lithium, puis par les chlorosilanes. Notre hypothèse de départ est basée sur le fait que, s'il est possible d'obtenir un pyrrole disilicié en position 1 et 2, il doit être possible de couper, par exemple avec un alcool, préférentiellement la liaison Si-N sans affecter la liaison Si-C.

La première étape a consisté à préparer ce composé disilicié car, contrairement à ce que l'on obtient avec les halogénures d'alkyle^{27,28}, on n'observe pas de poly-

substitution dans les réactions du triméthylchlorosilane avec le pyrrol-lithium: la réaction du pyrrole avec un excès de *n*-butyl-lithium donne uniquement, après carbonatation, l'acide 1-pyrrole carboxylique²⁹. Il ne semblait donc pas possible, à priori, d'obtenir une seconde métallation avec un autre équivalent de *n*-butyl-lithium, du moins dans le cas du pyrrole non substitué. Mais, Ashby ayant mis en évidence une substitution en position 2, dans le cas du *N*-méthyl pyrrole³³, nous avons envisagé l'action du *n*-butyl-lithium sur le *N*-triméthylsilyl pyrrole, puis nous l'avons étendue au pyrrole lui-même.

Nos premiers essais de réaction du *n*-butyl-lithium, préparé dans le pentane, avec le *N*-triméthylsilyl pyrrole n'ont pas conduit aux résultats escomptés, ce qui nous a amenés à choisir un solvant plus lourd—l'heptane—afin de pouvoir utiliser des températures plus élevées. Cependant, le *n*-butyl-lithium se prépare très mal dans ce dernier solvant, (le rendement est inférieur à 20%), ce qui nous a contraint à conserver le pentane comme solvant initial, puis à le remplacer par de l'heptane, par distillation sous vide, ce qui présente, en outre, l'avantage d'éliminer par la même occasion le chlorure de butyle en excès, gênant pour la suite de nos réactions. En effet, lorsque le milieu réactionnel se trouve au reflux, le chlorure de butyle restant réagit avec le pyrrol-lithium formé et l'addition ultérieure de triméthylchlorosilane conduit à des pyrroles à la fois butylés et siliciés.

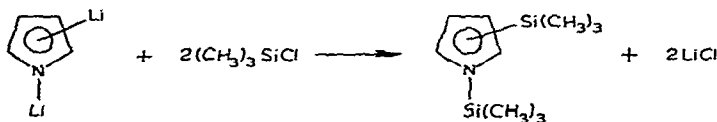
Si le *n*-butyl-lithium reste sans effet à froid sur le *N*-triméthylsilyl pyrrole, à chaud, il se produit un dégagement gazeux. Ce gaz, recueilli sur une cuve à eau, a été identifié à du butane par chromatographie en phase gazeuse. Au reflux de l'heptane, nous avons donc une substitution sur le cycle en même temps qu'une coupure de la liaison Si-N suivant :



La coupure de la liaison Si-N n'est sans doute pas totale, mais le résultat global de cette réaction montre qu'il est possible de substituer un hydrogène sur un carbone du cycle, par un atome de lithium, lorsque l'azote est bloqué.

On pouvait se demander s'il en serait de même avec le pyrrol-lithium, préparé directement à partir du pyrrole lui-même. Nous l'avons vérifié en faisant réagir deux équivalents de *n*-butyl-lithium sur le pyrrole: la première substitution sur l'azote a lieu dès la température ambiante et la seconde est possible au reflux de l'heptane.

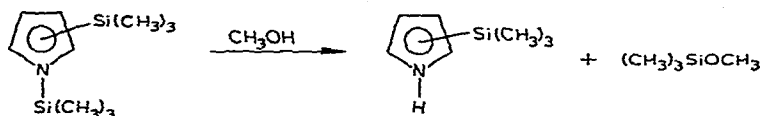
L'action du triméthylchlorosilane sur le dérivé dilithien conduit au pyrrole bis(triméthylsilicié):



En réalité, la réaction n'est pas aussi simple et, outre la position 2, on observe une substitution du noyau sur la position 3 ainsi que des polysubstitutions en 2,3 ou 2,5 etc.

Nous n'avons pas cherché à séparer chacun des composés polysiliciés formés,

mais traité toutes les fractions obtenues par le méthanol pour couper toutes les liaisons Si-N, et obtenir des pyrroles uniquement C-siliciés.



Nous avons pu ainsi isoler des fractions contenant les 2- et 3-triméthylsilyl pyrroles isomères avec les rendements moyens indiqués dans le Tableau 4.

La séparation des différents isomères n'est pas possible par simple distillation. Le point d'ébullition du N-triméthylsilyl pyrrole est de 153° à pression atmosphérique, alors que ceux des isomères 2 et 3 sont compris entre 180 et 200°C. Nous avons obtenu les produits purs par chromatographie en phase gazeuse préparative, la distillation avec une colonne à bande tournante nous ayant, au préalable, permis un enrichissement des diverses fractions. L'identification des divers composés a été effectuée au moyen des techniques physico-chimiques à notre disposition (IR, UV, RMN, spectro-

TABLEAU 4

RENDEMENTS D'OBTENTION DU 2- ET DU 3-TRIMÉTHYLSILYL PYRROLE EN FONCTION DES PRODUITS DE DÉPART

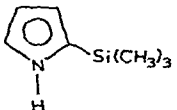
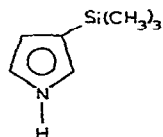
Produit de départ	Produits obtenus (%)	
		
Pyrrole	6	10
N-triméthylsilyl pyrrole	23	10

TABLEAU 5

CARACTERISTIQUES DES N-, 2- ET 3-TRIMÉTHYLSILYL PYRROLES

	Éb °C (mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	UV (λ_{max})	RMN (ppm)	Analyse trouvé (calc.)			
						C	H	N	Si
N-Si	75 (60)	1.4670	0.8720	214	0.35 (9H) 6.16 (2H) 6.64 (2H)	60.52 (60.36)	9.35 (9.40)	10.33 (10.05)	20.02 (20.16)
2-Si	102-110 (45)	1.4916		223	0.21 (9H) 6.16 (1H) 6.33 (1H) 6.56 (1H) 7.65 (1H)	60.28	9.55	9.85	20.42
3-Si	102-110 (45)	1.4829	0.8967		0.1 (9H) 6.18 (1H) 6.42 (1H) 7.30 (1H)	60.70	9.62	9.75	19.95

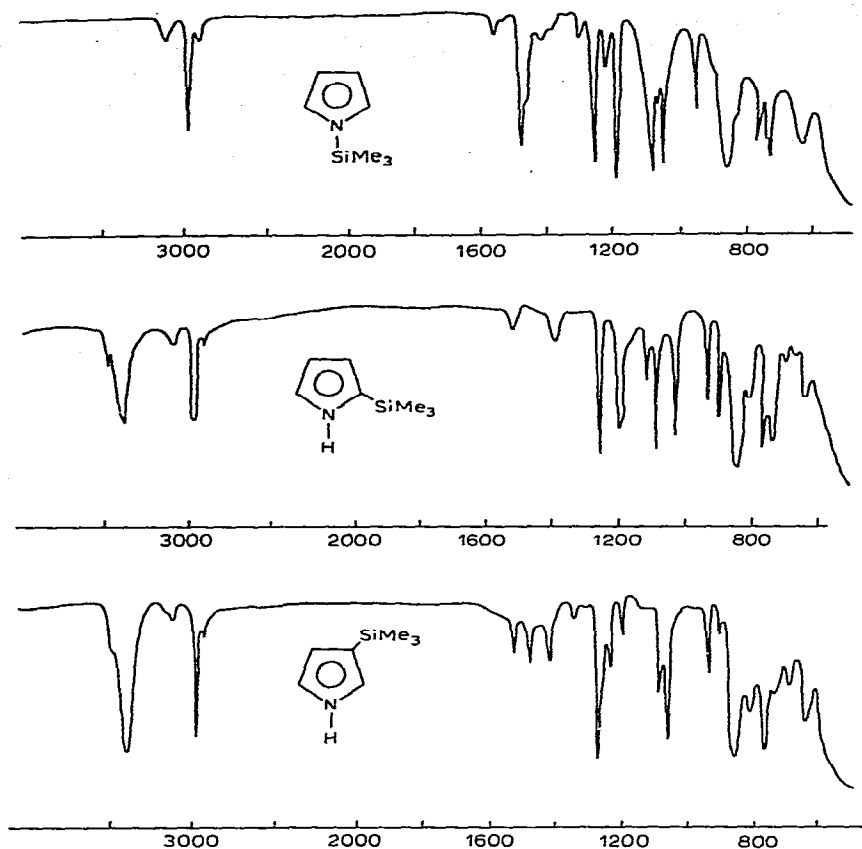


Fig. 1. Spectres IR des *N*-, 2- et 3-triméthylsilyl pyrroles.

métrie de masse, CPV) et nous donnons dans le Tableau 5 les principales caractéristiques des différents isomères, ainsi que leurs spectres IR et de RMN dans les Figs. 1 et 2.

ISOMÉRIISATION DU 2-TRIMÉTHYLSILYL PYRROLE

Diverses isomérisations de pyrroles substitués sont décrites dans la littérature. Elles peuvent avoir lieu soit par irradiation UV, soit par chauffage, mais toutes vont dans le sens de la transformation de dérivés *N*-substitués en *C*-dérivés³⁰⁻³⁶. Dans notre cas, l'observation fondamentale réside dans le fait que le 2-triméthylsilyl pyrrole s'isomérisait lentement à température ordinaire en son isomère *N*-silylé. Cette transformation est relativement lente puisqu'un échantillon de 0.6 g a mis près de 1000 h pour se transformer, irréversiblement, en son isomère *N*-silylé. Cette isomérisation s'accompagne de l'apparition de pyrrole, vraisemblablement due à l'hydrolyse. L'évolution du phénomène est rapportée dans le Tableau 6. Nous avons vérifié que le processus inverse ne se produisait pas, non seulement thermiquement, mais aussi en présence d'UV. Nous pensons que cette réaction s'effectue une fois encore par l'intermédiaire d'une forme pyrrolénine donnant irréversiblement l'isomère *N*-silylé.

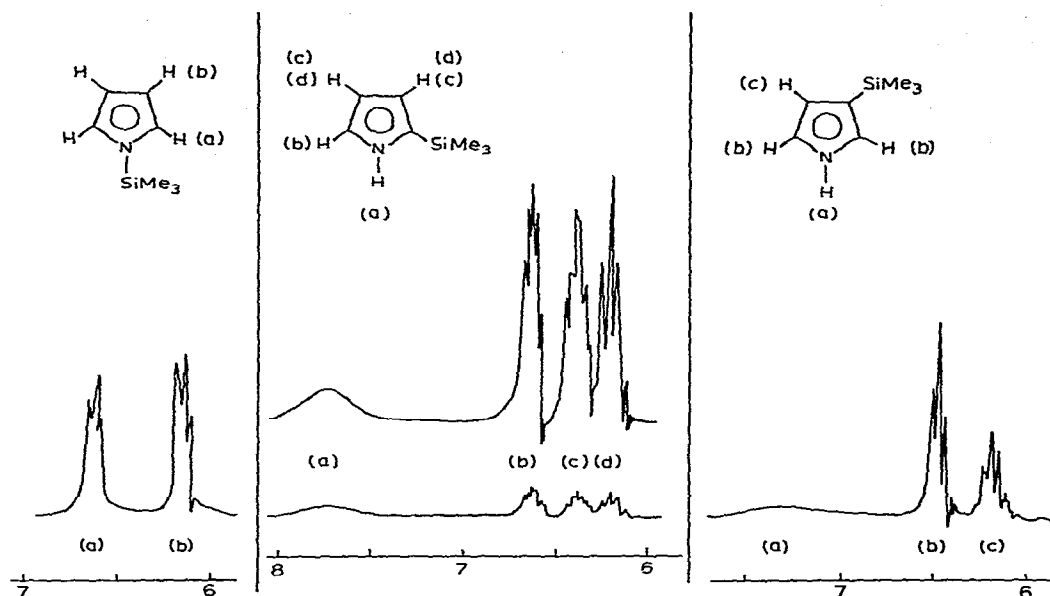
Fig. 2. Spectres RMN des *N*-, 2- et 3-triméthylsilyl pyrroles.

TABLEAU 6

ISOMÉRISATION DU 2-TRIMÉTHYLSILYL PYRROLE EN *N*-TRIMÉTHYLSILYL PYRROLE

Temps (h)	Pyrrrole	<i>N</i> -Si	2-Si	Temps (h)	Pyrrrole	<i>N</i> -Si	2-Si
0		1.2	98.8	452	8.8	19.2	72.0
15		1.4	98.6	567	10.2	25.5	64.3
39		2.2	97.8	615	13	29.3	57.7
48		2.6	97.4	663	15	33.4	51.6
63		2.8	97.2	689	16.2	35.8	48.0
111		3.0	97	735	16.9	39.6	43.5
160		5	95	783	17.9	46.4	35.7
184	2.3	5.7	92	791	18.1	49.0	32.9
232	3.4	7.5	89.1	833	20.6	53.3	26.1
284	4.2	8.8	87	857	21.2	55.4	23.4
326	4.8	11	84.2	903	21.1	65.3	13.6
350	5.5	11.7	82.8	951	24.9	66.5	8.6
358	6.6	13.9	79.4	1000	26.6	69.4	4.0
384	7	14.8	78.3	1023	27.1	71.9	1
401	7.7	15	77.3	1071	28.6	71.4	
448	8.2	18.2	73.6	1119	29.4	70.6	

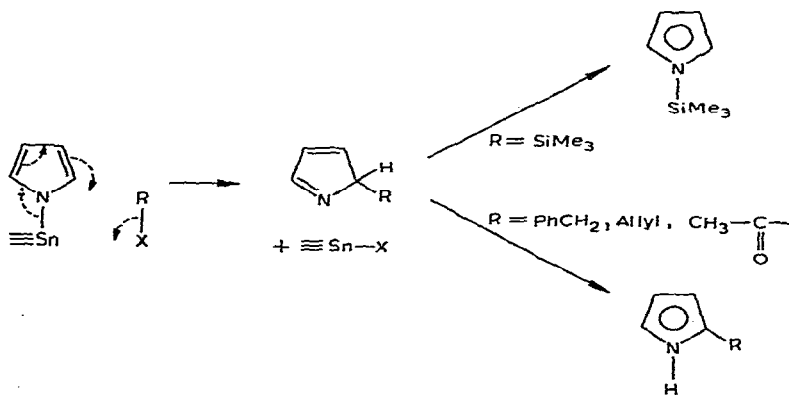
CONCLUSION

Si nous comparons le *N*-tributylstannyl pyrrole aux amines stanniques conventionnelles, on constate que sa préparation est beaucoup plus facile mais que sa réactivité est relativement faible. Ceci peut être attribué à la moindre nucléophilie de l'azote du fait de la délocalisation du doublet sur le cycle.

Les rares réactions de substitutions que nous avons pu effectuer avec des halogénures organiques conduisent toutes au C-dérivé ce qui, si l'on admet le mécanisme de van der Werf, est en accord avec l'idée que l'on peut se faire de la covalence de la liaison Sn-N.

Par contre, avec des halogénosilanes, on obtient exclusivement le *N*-silyl pyrrole. Cependant, si on passe par une forme pyrrolénine, les expériences d'isomérisation ayant montré que la forme *N*-siliciée est la plus stable, il est vraisemblable qu'à ce stade, le silicium migrera plus facilement que l'hydrogène. Il semble donc que l'on puisse avancer l'hypothèse d'un mécanisme unique de substitution que ce soit avec les halogénures organiques ou les halogénosilanes, et qui est résumé dans le Schéma 2.

SCHEMA 2.

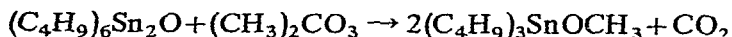


PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'oxyde de tributylétain, base de nos synthèses organostanniques, est un produit commercial (Rhone-Poulenc).

Méthoxytributylétain

Le chauffage direct du carbonate de méthyle et de l'oxyde de tributylétain permet d'obtenir le méthoxytributylétain³⁷ (Rdt. 90%).

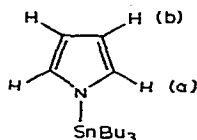


N-tributylstannyl pyrrole

Dans un ballon de 1 l, surmonté d'une colonne de type Dean et Stark, on introduit 298 g (0.5 mole) d'oxyde de tributylétain, 35 g (0.052 mole) de pyrrole et 200 ml de benzène. On chauffe au reflux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau à décanter dans la colonne séparatrice. Après élimination de l'excès de pyrrole, la distillation conduit à 142 g de *N*-tributylstannyl pyrrole (Rdt. 80%).

Dans un ballon de 1 l, muni d'une colonne à distiller et d'un rectificateur, on chauffe vers 180° C, un mélange de 321 g (1 mole) de méthoxytributylétain et de 73 g (1.09 mole) de pyrrole. Lorsque 28 à 30 g de méthanol ont été recueillis, on enlève l'excès de pyrrole sous 30 mmHg et on distille 302 g de *N*-tributylstannyl pyrrole

(Rdt. 85%). Éb_{0,1} 115–117°; n_D^{22} 1.5050; d_4^{22} 1.141; RMN: (a) 6.67 ppm (2H), (b) 6.17 ppm (2H).



(Trouvé: C, 54,12; H, 8,68; N, 4,14; Sn, 33,08. C₁₆H₃₁NSn (*M* 356,12) calc.: C, 53,96; H, 8,77; N, 3,93; Sn, 33,32 %.)

N-triméthylsilyl pyrrole

Un ballon de 500 ml contenant 178 g (0.5 mole) de *N*-tributylstannyl pyrrole et 60 g (0.55 mole) de triméthylchlorosilane est chauffé à 100° pendant 12 h. Après élimination de l'excès de chlorosilane, la distillation conduit à 62.5 g de *N*-triméthylsilyl pyrrole (Rdt. 90%).

Il n'est pas nécessaire d'utiliser du *N*-tributylstannyl pyrrole distillé. En effet, après sa préparation, par action du méthoxytributylétain sur le pyrrole, il suffit, après élimination du méthanol, d'ajouter dans le milieu le triméthylchlorosilane et de porter au reflux. Le *N*-triméthylsilyl pyrrole est facilement séparé par distillation, son point d'ébullition étant très inférieur à celui du chlorure de tributylétain.

Action du *N*-tributylstannyl pyrrole sur des dérivés halogénés

Bromure de benzyle

Un mélange de 17.8 g (0.05 mole) de *N*-tributylstannyl pyrrole et de 8.5 g (0.05 mole) de bromure de benzyle est chauffé à 120° pendant 24 h. L'analyse des différentes fractions de distillation a été effectuée par CPV avec une colonne 10% UCCW 982 à 200°.

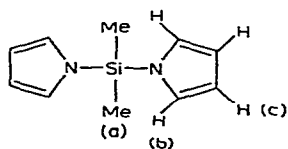
Les benzyl pyrroles ont été isolés de la fraction organostannique par chromatographie en phase liquide sur alumine. Les produits organiques sont fixés sur la colonne pendant que les produits organostanniques sont élués au pentane, puis entraînés finalement, à l'éther.

Bromure d'allyle

Un mélange de 6 g (0.05 mole) de bromure d'allyle et de 17.8 g (0.05 mole) de *N*-tributylstannyl pyrrole a été chauffé à 120° pendant 20 h.

Dichlorodiméthylsilane

Un mélange de 9 g (0.07 mole) de dichlorodiméthylsilane et de 46 g (0.13 mole) de *N*-tributylstannyl pyrrole est chauffé pendant 15 h au reflux. Après élimination de l'excès de dichlorodiméthylsilane et d'un peu de pyrrole, sous la dépression de la trompe à eau, le dipyrroldiméthylsilane est distillé sous 0.1 mmHg. Éb_{0,1} 70°; *P* 17.3 g (Rdt. 70%); n_D^{22} 1.5249; d_4^{22} 1.021; RMN (a) 0.57 (6H), (b) 6.56 (4H), (c) 6.17 ppm (4H).



(Trouvé: C, 62.85; H, 7.86; N, 14.24; Si, 14.71. $C_{10}H_{14}N_2Si$ (M 190) calc.: C, 63.16; H, 7.36; N, 14.73; Si, 14.73 %.)

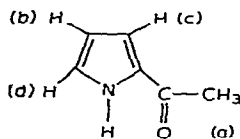
Chlorure d'acétyle

Le mélange à température ambiante de *N*-tributylstannyl pyrrole et de chlorure d'acétyle provoque une réaction très exothermique, s'accompagnant d'un fort noircissement, puis d'une prise en masse du milieu réactionnel.

(a) *Réaction des produits purs.* Un mélange de 17.8 g (0.05 mole) de *N*-tributylstannyl pyrrole et de 3.9 g (0.05 mole) de chlorure d'acétyle est laissé deux heures à température ordinaire. La distillation permet de recueillir: *N*-acétyl pyrrole, Rdt. global 2.1 %; 2-acétyl pyrrole, Rdt. global 43.3 %.

(b) *Réactions dans l'éther.* À une solution de 35.6 g (0.1 mole) de *N*-tributylstannyl pyrrole dans 100 ml d'éther, on ajoute goutte à goutte, sous agitation, 8 g (0.102 mole) de chlorure d'acétyle dans 20 ml d'éther. On chauffe, ensuite au reflux pendant 4 h. Après élimination de l'éther, la distillation permet de séparer les produits suivants: *N*-acétyl pyrrole, Rdt. global 6.5 %; 2-acétyl pyrrole, Rdt. global 19.7 %.

(c) *Réaction dans l'hexane.* A un mélange de 17.8 g (0.05 mole) de *N*-tributylstannyl pyrrole, dans 50 ml d'hexane, on ajoute 3.9 g (0.05 mole) de chlorure d'acétyle. Le mélange est laissé 20 h à température ambiante, puis distillé. Après élimination de l'hexane, on sépare les fractions suivantes: *N*-acétyl pyrrole, Rdt. global 2.1 %; 2-acétyl pyrrole Rdt. global 20 %; RMN (a) s 2.40 (3H), (b) m 6.20 (1H), (c) m 6.88 (1H), (d) m 7.05 ppm (1H).



Réaction avec l'hexyne

Un mélange de 4.1 g (0.05 mole) d'hexyne et de 17.8 g (0.05 mole) de *N*-tributylstannyl pyrrole est porté à 100° jusqu'à cessation du reflux (60 h) puis porté à 150° pendant 24 h. La distillation permet d'obtenir un mélange de 1-tributylstannyl hexyne (55 %) et de *N*-tributylstannyl pyrrole.

2-Triméthylsilyl pyrrole et 3-triméthylsilyl pyrrole

A une solution de 23 g (0.35 mole) de pyrrole dans 150 ml d'heptane, on ajoute, goutte à goutte, sous agitation, la moitié d'une solution contenant 0.7 mole de *n*-butyllithium dans l'heptane. Lorsque le dégagement de chaleur et le départ de butane, recueilli sur une cuve à eau, ralentissent, on porte le mélange réactionnel à 100° avant de continuer l'addition de *n*-butyllithium.

Après la fin de l'addition, on continue le chauffage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de butane. On ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution de 80 g de triméthylchlorosilane dans 100 ml d'heptane, et on continue le chauffage une dizaine d'heures. Après refroidissement, on centrifuge, puis élimine l'heptane.

La distillation permet ensuite d'isoler plusieurs fractions dont celles d'un point d'ébullition supérieur à 80° sous 30 mmHg sont traitées par un excès de méthanol au reflux pendant 8 h, distillées, puis les constituants séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative (F et M, Hewlett-Packard, Colonne 20% SE 30 sur Chromosorb W 45-60 (longueur 6 m, diamètre 0.8 cm).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 I. M. Thomas, *Can. J. Chem.*, 31 (1961) 1386.
- 2 E. W. Abel, D. Brady et B. R. Lerwill, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1333.
- 3 K. Jones et M. F. Lappert, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 358.
- 4 J. G. A. Luijten et G. J. M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (11) (1963) 1181.
- 5 R. Fessenden et D. F. Crowe, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 598.
- 6 L. Birkofer, P. Richter et A. Ritter, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2804.
- 7 R. Fessenden et D. F. Crowe, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4638.
- 8 K. Jones et M. F. Lappert, *Organometal. Rev.*, (1966) 67.
- 9 K. Jones et M. F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 295.
- 10 J. Lorbeth et M. R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 11 J. G. A. Luijten, M. J. Janssen et G. J. M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81 (2) (1962) 202.
- 12 G. J. M. Van der Kerk, J. G. A. Luijten et M. J. Janssen, *Chimia*, 16 (1962) 10.
- 13 R. Sommer et W. P. Neumann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 546.
- 14 D. J. Cardin et M. F. Lappert, *Chem. Commun.*, 20 (1967) 1034.
- 15 J. C. Pommier, A. Duchene et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11 (1968) 4677.
- 16 J. C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P23.
- 17 J. C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) P25.
- 18 E. W. Abel et J. P. Crow, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1361.
- 19 T. A. George et M. F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 327.
- 20 P. A. Cantor et C. A. Van der Werf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 870.
- 21 Ilford Ltd., *Brevet britannique*, No. 906,802; *Chem. Abstr.*, 60 (1962) 11988.
- 22 R. Nicoletti et M. L. Forcelllese, *Gazz. Chim. Ital.*, 95 (1965) 83.
- 23 Solvay et Cie, *Brevet belge*, No. 625,490; *Chem. Abstr.* 60 (1964) 12243.
- 24 A. G. Ryckaert, C. Domen, *Brevet américain*, No. 3,397,246. *Chem. Abstr.* 69 (1968) 105871.
- 25 K. C. Frisch et R. M. Kary, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 931.
- 26 K. Frisch et R. M. Kary, *Brevet américain*, No. 2,845,435, *Chem. Abstr.* 53 (1959) 1380.
- 27 P. S. Skell et G. P. Bean, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4655.
- 28 C. E. Griffin et R. Obrycki, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3090.
- 29 C. F. Hobbs, C. K. MacMillin, E. P. Papadopoulos et C. A. Van der Werf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 43.
- 30 D. A. Shirley, B. H. Gross et P. A. Roussel, *J. Org. Chem.*, 20 (1955) 225.
- 31 J. M. Patterson et S. Soedigo, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 2969.
- 32 W. Kutscher et G. Kaluza, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3712.
- 33 J. M. Patterson et L. T. Burka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3671.
- 34 R. H. Wiley, in H. Gilman (Ed.), *Organic Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. IV*, Wiley, New York, 1953, p. 749.
- 35 J. M. Patterson et S. Soedigo, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2057.
- 36 J. M. Patterson et L. T. Burka, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 2215.
- 37 A. Lablache-Combiér et M. A. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 679.
- 38 A. G. Davies, P. R. Palan et S. C. Vashita, *Chem. Ind.*, (1967) 229.