

ETUDE DES REACTIONS DES DIAZODERIVES AVEC LES CYCLOIMMONIUM YLURES—I. ACTION DES SELS DE DIAZONIUM SUR QUELQUES PYRIDINIUM - YLURES

M. PETROVANU, G. SURPATEANU, M. BOURCEANU, V. BARBOIU^{*}

Institut Polytechnique "Gh. Asachi", Faculté de Chimie,
 Splai Bahlui 71, Jassy - Roumanie.

^{*}Institut de Chimie Macromoléculaire "P. Poni" Jassy
 Aleea Ghica Vodă, 41 A - Roumanie.

(Received in France 10 May 1984)

Abstract - The synthesis of cycloimmonium salts of the type 7, 8 and the corresponding cycloimmonium ylides 9, 10 are reported. In the reaction with diazonium salts 11, 12 the pyridinium monosubstituted carbanion ylides 9, 10 give the pyridinium disubstituted carbanion ylides 17 - 20. These are new types of isolable stable ylides. The synthesis involves the formation "in situ" of ylides 9, 10 which are bonded by their nucleophile ylide carbon atom to the nitrogen atom in diazonium salts. The intermediate formation of cycloimmonium salts 13 - 16 must be accepted. The structures of all compounds presented in this paper have been established by using elementary analysis, IR and ¹H-RMN spectra.

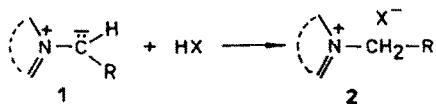
Résumé - Obtention des sels de cycloimmonium 7, 8 et des ylures 9 et 10. Dans la réaction des ylures 9 et 10 avec les sels de diazonium 11 et 12 on obtient les ylures à carbanions disubstitués du type 17 - 20, un type nouveau d'ylures stables. La synthèse des nouveaux ylures comprend la formation "in situ" des ylures 9 et 10 à carbanions monosubstitués qui réagissent avec les sels de diazonium par l'intermédiaire du carbanion "ylure". La structure des nouveaux produits a été établie par voie chimique et spectrale (IR, ¹H-RMN).

Introduction

Dans une série de travaux antérieurs ^{1,2,3,4} nous avons montré que les cycloimmonium ylures possèdent un caractère nucléophile grâce au carbanion ylurique qui est, le siège de la nucléophilicité.

Parmi les réactions dans lesquelles les cycloimmonium ylures se comportent comme des agents nucléophiles, les plus importants sont les suivantes :

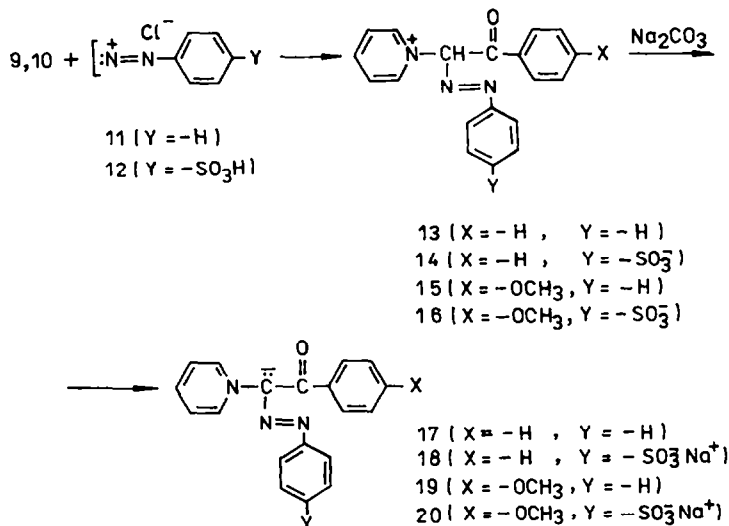
Traités par des acides minéraux en solution aqueuse, les ylures fournissent les sels de cycloimmonium correspondants ^{5,6} :



R = -CO₂H, -CO₂Et, -CN, -CONH₂, etc.

Comme dans d'autres réactions connues de ce type, la réaction entre l'ylure "in situ" et le sel de diazonium, a été faite en milieu alcalin (Na_2CO_3).

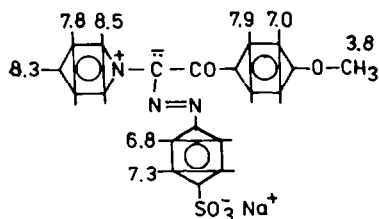
Dans la première étape de la réaction, on admet la formation des sels de cycloimmonium 13 - 16 qui, en milieu alcalin, éliminent l'acide halogéné conduisant aux ylures à carbanions disubstitués 17 - 20. Ceux-ci constituent un nouveau type d'ylure stables à carbanions disubstitués. Les spectres I.R. des ylures 17 - 20 indiquent des bandes d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ à de faibles longueurs d'onde $1625 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Ceci confirme la supposition que l'atome de carbone ylurique possède une configuration trigonale et que la charge négative est fortement délocalisée sur l'ensemble des atomes liés à l'atome de carbone ylurique^{12,13}.



Chez les ylures 18 et 20 on observe les bandes $\nu_{\text{S=O}}$ caractéristiques à 1105 cm^{-1} respectivement à 1100 cm^{-1} .

Les spectres ^1H -RMN des pyridinium ylures 17 - 20 sont assez complexes. Cette complexité est due au grand nombre de protons situés dans la région $\delta = 6-9 \text{ ppm}$, appartenant aux protons aromatiques.

On a obtenu une bonne résolution des spectres ^1H -RMN dans le DMSO-d_6 pour l'ylure 20. Dans la représentation suivante les déplacements chimiques sont exprimés en unités δ :



Les protons du cycle pyridinique apparaissent sous forme de multiplet. Les protons des deux cycle benzéniques apparaissent sous forme de spectre AA'BB', caractéristique pour les protons en positions 2,6 et 3,5, appartenant aux noyaux benzéniques para-disubstitués.

Dans les spectres ^1H -RMN des produits 18 et 19 par analogie avec le spectre du produit 20 on a localisé avec une précision suffisante les positions des protons aromatiques. L'attribution des déplacements chimiques dues aux protons aromatiques de l'ylure 17 s'est avérée plus difficile.

Les analyses élémentaires pour l'azote confirment le fait que les

réactions entre les pyridinium-ylures carbanions-monosubstitués 7, 10 et le chlorure de benzène diazonium et le sel de diazonium de l'acide sulphanilique sont des réaction de copulation avec conservation du groupe N=N.

On trouve dans la littérature des données concernant les réactions entre les bromures de N-phénacyl-pyridinium et les sels de diazonium^{15,16}. On obtient des 1,2,4,5 tétrazoles. Les réactions impliquent la formation d'intermédiaires yluriques non isolables, analogues des ylures synthétisés comme produits stables.

En conclusion, nous soulignons le fait que la synthèse des pyridinium ylures à carbanions disubstitués 17 - 20 se fait à température comprise entre 0°C et 5°C en faisant réagir les sels de pyridinium 7 et 8 avec les sels de diazonium 11 et 12 en milieu alcalin (carbonate de soude ajouté au mélange réactionnel). La synthèse des nouveaux ylures 17 - 20 implique l'apparition "in situ" des pyridinium ylures carbanions monosubstitués 9 et 10 ainsi que leur copulation avec les sels de diazonium. Dans nos futures recherches nous envisageons la caractérisation des ylures 17 - 20 du point de vue analytique.

Partie expérimentale

Le sel 7 a été synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature¹⁴.

Le bromure de p-méthoxyphénacyl-pyridinium 8

3,71 g (0,016 moles) de w-brom-4-méthoxyacétophénone sont dissous dans 50 ml de benzène. On ajoute, goutte à goutte, 1,30 ml (0,016 moles) de pyridine sous agitation. On observe l'apparition d'un précipité blanc. Après 12 h on filtre le précipité formé. Le produit blanc est cristallisé dans l'alcool éthylique, p.f. = 190°C.
Analyses. IR spectra, cm⁻¹ : 1670 ($\nu_{C=O}$), 1595, 1500, 1480, 1310, 1225, 1160, 1010, 775, 280.

¹H-RMN spectra. DMSO-d₆, δ ppm : 9,0, 8,2 et 8,6 les protons du noyau aromatique, les protons 2,6; 3,5 et 4 du noyau pyridinique; 9,9 et 7,0 spectre AA'BB'.

Les sels de diazonium 11 et 12 ont été synthétisés suivant les données de la littérature¹⁴.

Le benzoyle-phényle-azo-pyridinium-méthylure 17

Dans un ballon prévu avec agitateur, on introduit 1 ml (0,01 moles) aniline et 2,71 ml (0,03 moles) d'acide chlorhydrique dilué 1 : 1. On refroidit le mélange à 0°C. On ajoute, par petites portions, et sous agitation, 0,83 g (0,01 moles) nitrite de soude dissout dans 5 ml d'eau. Dans le sel de diazonium obtenu on ajoute 3,31 g (0,01 moles) de bromure de phénacyl-pyridinium.

Sous agitation permanente une solution 40 % de Na₂CO₃ est ajoutée à pH final de 8,0 - 8,5.

On maintient durant toute la réaction une température maximum de 5°C. Agitation durant 3 h. Le produit solide obtenu, orange, est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau sur le filtre.

Analyses. N % calculé 13,9; trouvé 14,2

IR spectra, cm⁻¹ : 1625 ($\nu_{C=O}$), 1590, 1500, 1405, 1350, 1200, 1080, 905, 825, 755, 705 etc.

¹H-RMN spectra. DMSO-d₆, δ ppm : 8,4 quasidoublet, les protons 2 et 6 par rapport à N⁺; 8,2 quasitriplet, le proton 4 par rapport à N⁺; 7,8 multiplet, les protons 3 et 5 par rapport à N⁺; 7,85 quasidoublet, les protons 2 et 6 par rapport à CO; 7,0 - 7,3 multiplet, les autres protons aromatiques.

Le phényle-azo-p-méthoxybenzoyle-pyridinium-méthylure 19

Le sel de diazonium 11 a été préparé comme dans le cas de l'ylure 17. On traite le sel de diazonium solide 11 avec le bromure de p-méthoxy-phénacylpyridinium dissouts dans 10 ml d'eau. On ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution 40 % de carbonate de soude jusqu'à pH de 8 - 8,5. On continue l'agitation pendant 3-4 heures. On obtient un produit orange qui, après filtration et séchage, présente un p.fusion = 110°C.

Analyses. N % calculé 13,3; trouvé 13,8.

IR spectra, cm⁻¹ : 1600 ($\nu_{C=O}$), 1515, 1395, 1300, 1245, 1150, 1080, 1005, 900, 835, 745 etc.

¹H-RMN spectra. DMSO-d₆, δ ppm : 8,5; 7,8 et 8,3 multiplets les protons du cycle C₅H₄N⁺; 8,0 et 6,9 spectre AA'BB', les protons 2 et 6 respectivement 3 et 5 du ⁵-CO-C₆H₄-O-; 7,0 - 7,2, multiplet les autres protons aromatiques du cycle C₆H₅; 3,8 (CH₃).

Le sel de sodium du benzoile-p, sulfone-azo-pyridinium-méthylure 18

Dans un reacteur avec agitation on introduit 2 g (0,07 moles) d'acide diazobenzènesulphonique 12 dissouts dans 5 ml d'eau et 15 ml d'acétone. On ajoute 1,97 g (0,07 moles) de bromure 7. On refroidit le mélange à 0°C. On ajoute, en agitant continuellement, une solution à 40 % de Na₂CO₃ en ayant soin de ne pas dépasser 5°C, jusqu'à un pH = 8. On agite. Après évaporation de l'acétone, on observe le produit 18 sous forme de précipité. On filtre et on obtient un produit coloré.

Analyses. N : calculé 10,4; trouvé 11,2

IR spectra, cm^{-1} : 1700 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1615, 1580, 1510, 1405, 1345, 1300, 1200, 1105 ($\nu_{\text{S=O}}$), 1030, 905, 840, 775 etc.

$^1\text{H-RMN}$ spectra, DMSO- d_6 , δ ppm: 8,9; 7,9 et 8,6 multiplets, les protons du cycle $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$; 7,0 et 7,9, spectre AA'BB', les protons 2 et 6 respectivement 3 et 5 du $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$; 7,2 - 7,4 multiplet, les protons du cycle C_6H_5 .

Le sel de soude du p-méthoxybenzoyle-p. sulphone-azo-pyridinium-méthylure 20

Pour l'obtention du sel de diazonium **12** on utilise la même méthode que pour l'ylure **19**. On utilise 1,83 g (0,006 moles) de sel de diazonium **12**. On ajoute une solution à 40 % de Na_2CO_3 jusqu'à un pH = 8 en maintenant une température entre 0 - 5°C. Il se forme un précipité rouge.

Analyses. N % : calculé 9,69; trouvé 9,8.

IR spectra, cm^{-1} : 1600 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1510, 1300, 1245, 1150, 1100 ($\nu_{\text{S=O}}$), 1010, 900, 830, 750 etc.

$^1\text{H-RMN}$ spectra du produit **20** est présenté dans le texte.

BIBLIOGRAPHIE

1. I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, N. Ylide Chemistry, Mc.Graw Hill, London, 1976
2. G. Surpăţeanu, J. P. Cateau, P. Karafiloglu, A. Lablache Combier Tetrahedron Report, 1976, 23.
3. G. Surpăţeanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, I. Zugrăvescu, A. Lablache Combier, Rev. Roum. Chim. 28, 8 (1983).
4. G. Surpăţeanu, M. Constantinescu, C. Luchian, M. Petrovanu, I. Zugrăvescu, A. Lablache Combier, Rev. Roum. Chim. 29, 9-10, 933 (1983).
5. I. Zugrăvescu, M. Constantinescu, G. Surpăţeanu, A. Lablache Combier, L. Devos, Rev. Roum. Chim. 24, 7, 1089 (1979).
6. F. Kröhnke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 83 (1939)
7. I. Zugrăvescu, E. Rucinschi, G. Surpăţeanu, Tetrahedron Letters, 12, 941 (1970)
8. M. Petrovanu, C. Luchian, G. Surpăţeanu, V. Bârboiu, M. Constantinescu, Tetrahedron, 39, 14, 2417 (1983)
9. G. Surpăţeanu, N. Foca, An. St. Univ. Iaşi, XX, 95 (1974).
10. G. Surpăţeanu, N. Foca, I. Zugrăvescu, An. St. Univ. Iaşi, XIX, 39 (1973)
11. C. Luchian, V. Bârboiu, G. Surpăţeanu, M. Petrovanu, Bull. Inst. Politehnic Iaşi, XXIX (XXXIII), J 1-4, 77 (1983)
12. C. Bugg, R. Desiderato, R. L. Soss, J. Amm. Chem. Soc., 86, 3157 (1964).
13. J. P. Cateau, A. Lablache Combier, J. Grimblot, M. Nastasi, J. Streith, Tetrahedron, 31, 2909 (1975)
14. L. Floru, F. Urseanu, C. Tărăbăşanu, R. Palea, "Chimia şi tehnologia intermediarilor aromatici şi a coloranţilor organici", Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1980.
15. F. Krollipfeiffer, E. Braun, Ber. Dtsch. Chem., 70, 89 (1937)
16. R. K. Bansel, S. K. Sharma, J. Pr. Chemie, 321, H 3, 519 (1979).