

Détermination du site de chélation dans des systèmes cycliques arylhydrazone-imine à 6 atomes. Échanges intra- et intermoléculaires du proton chélaté

ROGER PICHON, JEAN-YVES LE GALL ET PIERRE COURTOT¹

Laboratoire "Photochimie, Electrochimie et Chimie Moléculaires" de l'Université de Bretagne Occidentale, associé au CNRS (LA 322), 6 avenue le Gorgeu, 29283 Brest, France

Reçu le 28 janvier 1981

ROGER PICHON, JEAN-YVES LE GALL et PIERRE COURTOT. Can. J. Chem. **60**, 8 (1982).

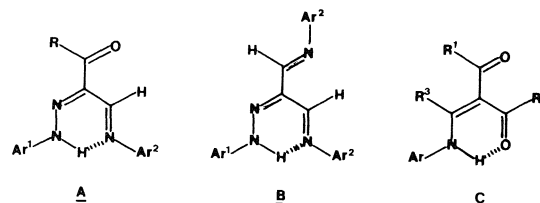
Nous avons déterminé les sites de chélation du proton et les structures des systèmes chélatés cycliques à six atomes que sont les arylhydrazone-2 arylimino-3 propanones-1 et les arylhydrazone-2 bis(arylimino)-1,3 propanes. Deux types d'échange du proton chélaté ont été caractérisés chez ces composés par rmn. Le premier correspond à un échange intramoléculaire entre les deux atomes d'azote des fonctions hydrazone et imine. Nous avons montré que les équilibres de tautomérie interne correspondants dépendent de plusieurs paramètres (solvant, température et substituants des noyaux aromatiques des groupements azo et imino). Le second échange correspond à un échange intermoléculaire, vraisemblablement soluté-soluté, et dépend de la température et de la concentration des solutions.

ROGER PICHON, JEAN-YVES LE GALL, and PIERRE COURTOT. Can. J. Chem. **60**, 8 (1982).

Chelation sites of the proton and structures of chelated six-atom ring systems have been determined for 2-arylhydrazone-3-aryliminopropane-1-ones and 2-arylhydrazone-1,3-bis(arylimino)propanes. Nuclear magnetic resonance spectroscopy allowed determination in these compounds of two types of exchange of the chelated proton. The first type concerns an intramolecular exchange between the two nitrogen atoms of the hydrazone and imino groups. We have shown that the internal tautomeric equilibria are dependent on several factors (solvent, temperature, and substituents fixed on aromatic rings of azo and imino groups). A second type of exchange corresponds to an intermolecular exchange, most probably of the solute-solute type, which depends on the temperature and concentration of the solutions.

La condensation de sels d'aryldiazonium sur les carbanions de composés β -dicarbonylés, β -céto-sulfones, β -cétophosphonates conduit à des composés dont la structure hydrazone a été établie et dont les équilibres entre les différents isomères ont été étudiés au cours d'un travail précédent (1, 2). L'absence de tautomérie interne² hydrazonecétone-azoénol chez ces composés leur confère des propriétés photochimiques intéressantes résultant de l'isomérisation *syn-anti* de la double liaison C=N (3).

Des propriétés analogues se retrouvent chez les énamines α,α' -dicarbonylées étudiées au laboratoire par Couchouron (10). Ces composés se trouvent en solution sous une seule configuration chélatée énamino-cétone C, la tautomérie interne énamino-cétone-imino-hydroxy n'étant pas observée. Afin d'examiner le caractère général des propriétés chimiques et photochimiques des arylhydrazones impliquées dans un cycle de chélation à six atomes et de comparer le pouvoir accepteur du proton chélaté des deux fonctions azo et imine dans un tel environnement, nous nous sommes proposé d'étudier deux séries de composés, les arylhydrazone-2 arylimino-3 propanones A et les arylhydrazone-2 bis(arylimino)-1,3 propanes B. Une com-



pétition est à prévoir entre les deux atomes d'azote des fonctions azo et imine pour fixer le proton chélaté, ce qui devrait entraîner des propriétés intéressantes.

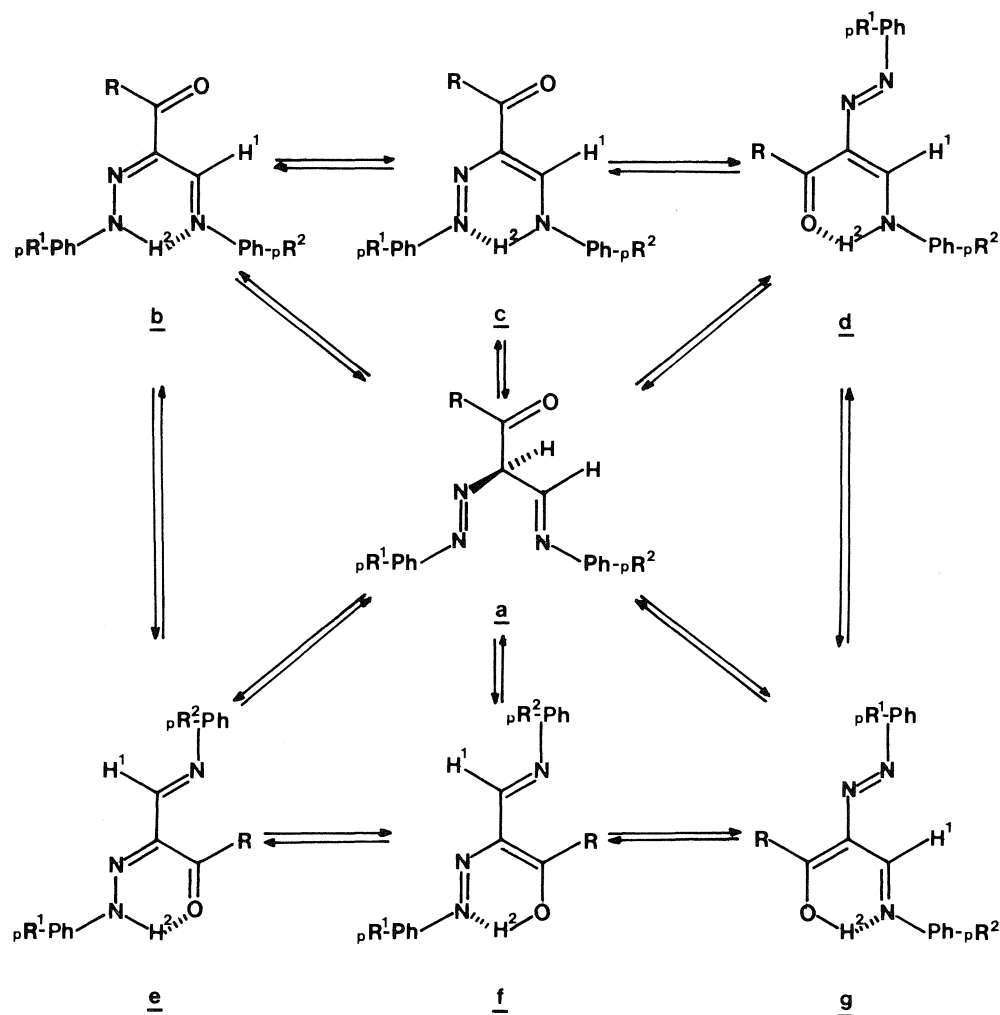
Résultats et discussion

A. Structure et stéréochimie des arylhydrazone-2 arylimino-3 propanones-1. Echange intramoléculaire du proton chélaté

Plusieurs séries d'arylhydrazones ont été préparées afin d'étudier l'influence des différents substituants des fonctions azo et imine sur les équilibres thermodynamiques de ces composés en solution. Leur synthèse est réalisée à partir des arylhydrazone-2 propanediones-1,3 diversement substituées en -3 ($R = H, CH_3, Ar$) sur lesquelles on condense un équivalent d'aniline substituée. Ces composés peuvent exister en solution sous plusieurs configurations que nous avons représentées sur le schéma 1 en ne prenant pas en compte les configurations ne possédant pas de chélation: elles ne sont jamais décelées en solution et elles doivent être fortement défavorisées.

¹Auteur à qui toute correspondance doit être adressée.

²Nous désignons comme tautomères internes, deux chélatés qui ne diffèrent que par le site du proton chélaté (par exemple b et c, schéma 1).



Composés 1 à 10 : R = H³

SCHEME 1

Le choix entre les différentes configurations a–g a pu être effectué à partir des caractéristiques spectroscopiques de ces composés, en particulier à l’aide des arguments rmn dans le cas des arylhydrazono-2 arylimino-3 propanals (R = H), que nous allons exposer en détail avant de généraliser pour les autres séries.

Dans le cas où R = H³, si l’allure des spectres de rmn des composés de cette série (1 à 10) reste la même quels que soient les substituants pR¹Ph et pR²Ph présents (le proton chélaté H² résonne vers 14,5–15 ppm, les deux protons H¹ et H³ entre 8 et 10 ppm et les protons aromatiques entre 6,5 et 8 ppm), la forme du signal correspondant au proton aldimine ou aldéhyde, suivant les configurations

envisagées a–g, diffère selon la nature des substituants. Alors que le premier signal (H³) situé vers 9,5–10 ppm est toujours un singulet, le second (H¹) qui résonne à champ plus fort se dédouble plus ou moins nettement suivant les substituants présents sur les noyaux aromatiques des fonctions hydrazone et imine (Fig. 1). Ces deux signaux correspondant chacun à un proton, la présence d’un doublet pour le second signal ne peut résulter que d’un couplage de ce proton avec le proton chélaté, ce qui est vérifié lors d’un découplage de spin en irradiant à la fréquence du proton chélaté. Le signal apparaît alors en singulet, démontrant le couplage de ces protons.

L’allure des spectres nous conduit donc à propo-

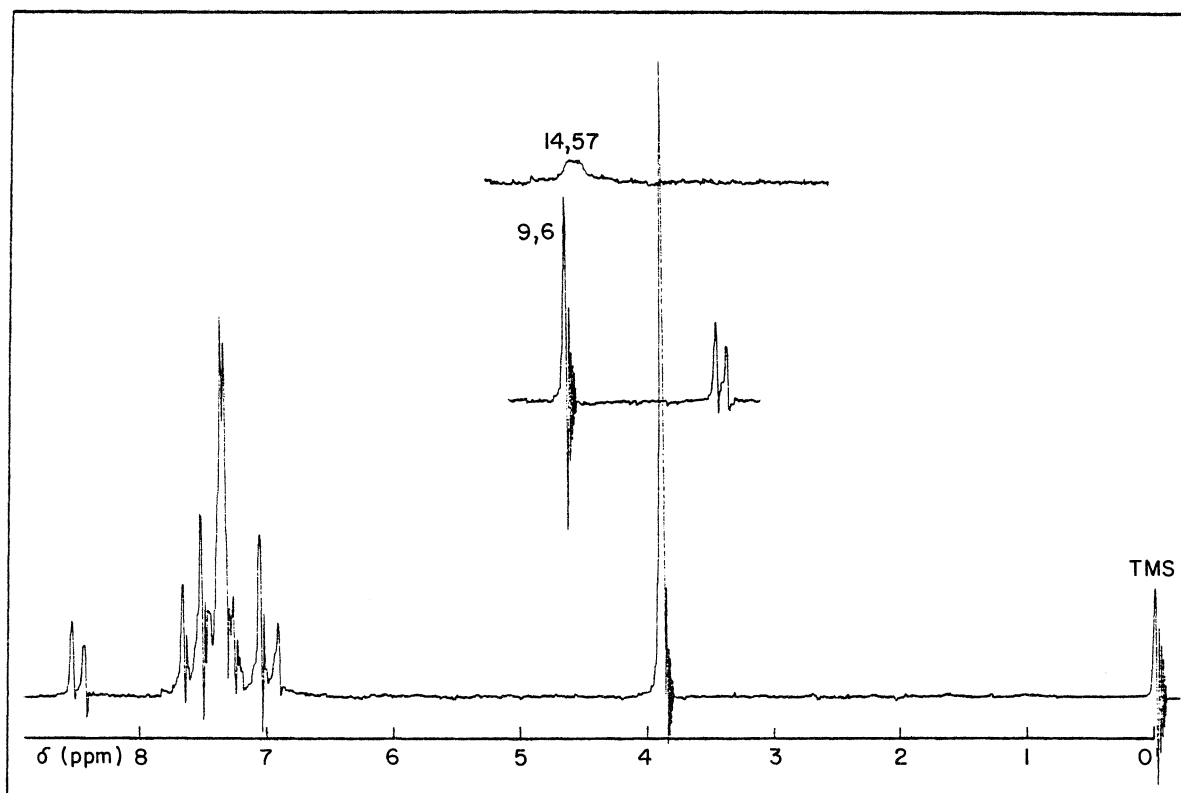


FIG. 1. Spectre rmn du *para*-méthoxyphénylhydrazone-2 phénylimino-3 propanal **4** ($R = H$, $R^1 = MeO$, $R^2 = H$) en solution dans $CDCl_3$.

ser la présence d'un couple de tautomères "internes" en solution et à exclure – d'une part l'existence de deux isomères, qui auraient entraîné quatre signaux différents pour les protons aldéhydiques et imino libres et chélatés, d'autre part l'existence d'un seul isomère, qui n'expliquerait pas la valeur de la constante de couplage observée sur les spectres rmn. Celle-ci serait nulle dans le cas d'une structure hydrazone ou de 12–13 Hz dans le cas des structures hydroxy ou énamine (4–10).

Si la paire de tautomères internes **d** et **g** peut être exclue, les protons H^1 et H^3 ($R = H^3$) devant résonner en doublets dédoublés dans ce cas (et le marquage à l'azote-15 le confirme), le choix entre les deux autres paires de tautomères possibles **b** $\rightleftharpoons$ **c** et **e** $\rightleftharpoons$ **f** peut être réalisé par marquage des atomes d'azote des fonctions imine et azo à l'aide de l'isotope ^{15}N . Nous avons choisi deux composés caractéristiques pour ce marquage: le phénylhydrazone-2 phénylimino-3 propanal **1** et le *para*-méthoxyphénylhydrazone-2 phénylimino-3 propanal **4**.

La structure arylhydrazone d'un des tautomères est vérifiée dans le cas du composé **1** pour lequel la constante de couplage observée pour le proton

aldimino H^1 est de l'ordre de 2 Hz dans $CDCl_3$. La fonction hydrazone peut être marquée à l'azote 15 en préparant le sel de phényldiazonium à partir de l'aniline marquée à l'azote 15 (11). L'apparition d'un couplage $^{15}N-H$ sur le proton chélaté ($J = 77$ Hz à 20°C dans $CDCl_3$) confirme la structure hydrazone d'un des tautomères. Le marquage de la fonction imine dans le cas du *para*-méthoxyphénylhydrazone-2 phénylimino-3 propanal **4** conduit également à la mise en évidence d'un couplage $^{15}N-H$ ($J = 37$ Hz dans $CDCl_3$ à 20°C). Ces données permettent d'identifier sans ambiguïté le couple de tautomères internes **b** $\rightleftharpoons$ **c** en solution.

Des arguments analogues permettent d'énoncer le caractère général de ce type de tautométrie interne **b** $\rightleftharpoons$ **c** chez les autres séries de composés ($R = CH_3$, Ph, *p*MeOPh). Ces configurations sont d'ailleurs confirmées à l'aide des données infrarouge et en ultra-violet.

Tous les composés **1** à **23** possèdent une bande intense correspondant aux fréquences de vibration de valence des carbonyles libres conjugués des fonctions aldéhydes ($1680-1690\text{ cm}^{-1}$) ou cétones ($1645-1675\text{ cm}^{-1}$) dans un tel environnement (2, 12, 13).

TABLEAU 1. Caractéristiques spectrales et physiques des arylhydrazono-2 arylimino-3 propanones (rmn, CDCl₃; ir, CCl₄)

R	R ¹	R ²	No	δR (ppm)	δH ¹ (ppm)	δH ² (ppm)	J _{H¹-H²} (Hz)	v(CO) (cm ⁻¹) (CCl ₄)	c %	M/e	F(°C)
H	H	H	1	9,50	8,60	14,90	2	1689	15	251	70
	H	NO ₂	2	9,56	8,65	14,85	1	1680	7,5	296	220
	H	MeO	3	9,55	8,69	15,08	1	1686	7,5	281	92
	MeO	H	4	9,6	8,33	14,57	5,25	1687	40	281	132
	MeO	MeO	5	9,55	8,45	14,8	3,75	1682	29	311	98
	MeO	NO ₂	6	9,60	8,50	14,6	3	1686	23	326	206
	Me	H	7	9,50	8,60	15,15	—	1688	—	—	—
	Me	Me	8	9,65	8,65	14,97	2,25	1684	17	—	—
	NO ₂	H	9	9,04	8,20	14,96	—	1687	—	296	170
	NO ₂	MeO	10	9,05	8,20	15	—	1685	—	326	182
Me	H	H	11	2,55	8,78	15,2	1,5	1674	11,5	265	136
	H	MeO	12	2,55	8,85	15,27	1	1672	5	295	115
Ph	H	H	13	—	8,98	15,35	1,5	1644	12	327	137
	MeO	H	14	—	8,82	15,2	4,5	1639	35	—	—
	MeO	Cl	15	—	8,85	15,2	3,5	1642	27	391	161
	NO ₂	NO ₂	16	—	8,94	15,1	—	1647	—	—	—
	NO ₂	MeO	17	—	8,95	15,6	1	1643	7,5	402	190
	Me	H	18	—	8,94	15,3	2	1642	15	341	146
MeOPh	H	H	19	—	8,97	15,5	1	1639	7,5	—	—
	H	MeO	20	—	8,88	15,68	1	1636	7,5	387	148
	H	NO ₂	21	—	9,05	15,20	1	1638	7,5	402	183
	Cl	H	22	—	8,80	15,20	1	1638	7,5	391	110
	MeO	H	23	—	8,72	15	4	1638	31	387	125

Le maximum d'absorption électronique de ces composés en solution dans le cyclohexane se situe entre 405 et 420 nm, les coefficients d'extinction molaire étant de l'ordre $2,5 \times 10^{-4}$ suivant la nature du substituant sur les noyaux aromatiques. Il y a donc un déplacement bathochrome de l'absorption par rapport à la valeur observée chez les arylhydrazones dérivées de composés β-dicarbonylés dont les maximums d'absorption se situent pour la majorité au-dessous de 400 nm (12).

La structure de ces composés étant établie, subsiste le problème du dosage des tautomères en solution. L'échange intramoléculaire du proton entre les deux sites azotés étant plus rapide que la détection rmn, nous sommes dans des conditions analogues à celles décrites en particulier par Garbisch (5, 14). Nous avons donc utilisé les relations établies par cet auteur dans le cas d'un échange intramoléculaire de proton et vérifiées en particulier par Dudek *et al.* (8, 9) et Gindin *et al.* (4) pour le calcul du pourcentage des tautomères en présence. Suivant les composés préparés deux paramètres peuvent être utilisés: d'une part la constante de couplage J_{HCNH} et d'autre part la constante de couplage $J_{\text{N-H}}$ observées sur le spectre des solutions. Ainsi pour le tautomère **b** (N_b et J_b) les constantes de couplage J_{HCNH} et $J_{\text{N-H}}$ sont-elles nulles si l'azote de la fonction imine est marqué.

Par contre, pour le tautomère **c** (N_c et J_c), ces couplages doivent intervenir: les constantes doivent être déterminées par comparaison avec d'autres systèmes chélatés voisins car nous n'obtenons jamais 100% de cette configuration en solution. Ainsi par rapport aux énamines α,α'-dicarbonylées préparées au laboratoire par Couchouron (10) et aux énamines α-carbonylées décrites par Dudek (9) nous avons pris respectivement 13 Hz et 90 Hz pour les constantes J_{HCNH} et $J_{\text{N-H}}$ (azote du groupement imino marqué).

Les pourcentages des tautomères notés dans le tableau 1 sont donc obtenus de deux façons différentes à l'aide de la relation $J_{\text{obs}} = N_b J_b + N_c J_c$ soit dans le cas présent: $N_c = \frac{J_{\text{HCNH observé}}}{13}$ ou $\frac{J_{\text{N-H obs}}}{90}$.

Les équilibres de tautomérisation interne que nous venons de décrire dépendent de plusieurs paramètres: la substitution des noyaux aromatiques des fonctions hydrazone et imine, la nature du solvant et la température.

1. Influence de la substitution des noyaux aromatiques des fonctions hydrazone et imine sur la composition des équilibres de tautomérisation interne

La composition des équilibres de tautomérisation interne dépend fortement de la nature des substi-

TABLEAU 2. Variation des constantes de couplage $J_{\text{HC-NH}}$ suivant la nature du solvant pour quelques arylhydrazono-2 arylimino-3 propanones à 25°C

R	Composé			$J_{\text{HC-NH}}$ en Hz				
	R ¹	R ²	No	CCl ₄	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	CD ₃ CN	DMSO
H	H	H	1	1-1,5	2	2,5	3	—
H	MeO	H	4	3	5,25	6,5	7	9,3
H	MeO	MeO	5	1,5	3,75	4,5	5,4	—
Ph	MeO	H	14	2,5	4,5	5	5,4	—
<i>p</i> MeOPh	MeO	H	23	2	4	4,5	5,25	—

tuants sur les noyaux aromatiques. Ainsi la présence en *para* de groupements électrodonneurs tels que Me et MeO sur le noyau aromatique de la fonction phénylhydrazone déplace l'équilibre vers la forme azoénamine **c**, alors que la substitution par un groupement électro-attracteur semble au contraire favoriser la configuration hydrazonoimine **b**.

Inversement la substitution des noyaux aromatiques de la fonction phénylimine par des groupements donneurs d'électrons déplace l'équilibre vers la formation du tautomère de configuration hydrazonoimine **b**.

Ces variations dans les compositions des équilibres sont à rapprocher des observations effectuées par Berrie *et al.* (15) dans le cas de la substitution des arylazonaphtols; les groupements électrodonneurs en *para* sur le noyau aromatique favorisent également le tautomère azohydroxy. Cependant il nous est difficile d'interpréter précisément ce phénomène faute de données quantitatives sur la répartition des charges dans les différents cycles chélatés. La transmission des effets électroniques des groupements arylés peut en effet s'effectuer de deux façons : modification directe de la densité électronique sur l'atome d'azote adjacent ou modification de la répartition électronique sur le cycle chélaté via les groupements azo et imino.

2. Influence du solvant sur les équilibres

La composition des équilibres entre les deux tautomères **b** et **c** varie également avec la nature du solvant (Tableau 2). Les pourcentages des tautomères de structure azoénamine étant proportionnels aux constantes de couplage J_{HCNH} observées sur les spectres, nous donnons pour chaque composé les variations des constantes de couplage suivant la nature du solvant. Nous remarquons ainsi que pour tous les composés, la concentration du tautomère **c** de configuration azoénamine croît avec la polarité du solvant. Cependant nous ne pouvons établir une relation quantitative satisfaisante entre les constantes d'équilibre et le pouvoir solvatant ou la polarité du solvant (paramètres E_T , Z ou la constante diélectrique ϵ).

3. Influence de la température. Mise en évidence de l'échange intermoléculaire du proton chélaté

Comme pour la majorité des exemples d'équilibres de tautomérie interne décrits dans la littérature, telles les bases de Schiff dérivées d'aldéhydes ou de cétones aromatiques *ortho*-hydroxylées (16), la composition des équilibres décrits dépend de la température. Une élévation de la température entraîne le déplacement de l'équilibre vers la forme hydrazonoimine **b**. En l'absence d'échange intermoléculaire (10^{-2} M), nous avons mesuré les variations d'enthalpie pour les réactions d'échange intramoléculaire du proton en traçant les droites de van't Hoff pour différents composés. Ainsi pour le *para*-méthoxyphénylhydrazono-2 phénylimino-3 propanal **4** en solution dans l'acétonitrile, la variation d'enthalpie ΔH^0 est-elle de $-0,68$ Kcal mol⁻¹ pour l'équilibre hydrazone $\rightleftharpoons$ azo et de $-0,72$ Kcal mol⁻¹ dans l'acétone.

Comme nous venons de le voir, le proton chélaté s'échange de façon intramoléculaire entre les deux sites azotés de la molécule, mais nous avons montré qu'il peut donner également lieu à un échange intermoléculaire. Cette réaction d'échange a été étudiée plus particulièrement pour deux composés **4** (R = H, R¹ = OMe, R² = H), et **5** (R = H, R¹ = R² = OMe) en suivant l'évolution du signal du proton aldimino H¹ en fonction de la température et de la concentration de la solution.

Ainsi dans le cas du composé **5**, en solution dans l'acétonitrile à 50°C, le signal du proton aldimino est-il un doublet lorsque la concentration est de $1,875 \times 10^{-2}$ M. En augmentant la concentration on observe la coalescence de ce signal et son affinement après la coalescence (Fig. 2).

L'effet de la température sur la forme du signal peut être étudié sur les solutions concentrées. On observe ainsi la coalescence du doublet du proton aldimino lors de l'élévation de température, ce signal s'affinant après la coalescence comme le montrent les spectres rmn (Fig. 3).

Les effets de concentration et de température sur les solutions des autres composés dans CDCl₃,

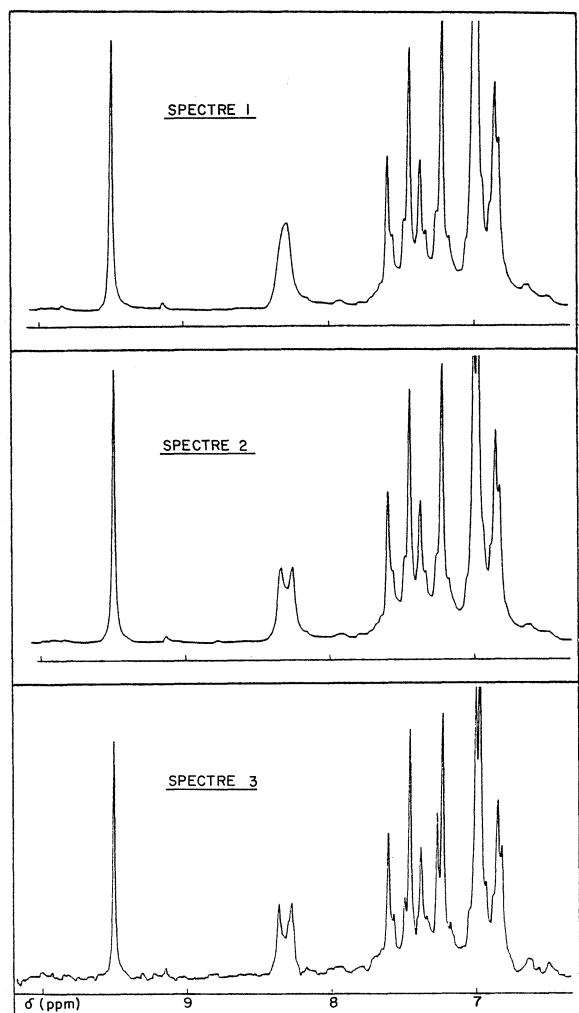


FIG. 2. Spectres rmn du *para*-méthoxyphénylhydrazono-2 *para*-méthoxyphénylimino-3 propanal **5** ($R = H$, $R^1 = R^2 = \text{MeO}$) en solution dans CD_3CN ($t = 50^\circ\text{C}$). Influence de la concentration sur la cinétique d'échange: coalescence du signal du proton aldimino H^1 à 8,3 ppm. Spectre 1: concentration $3 \times 10^{-1} \text{ M}$. Spectre 2: concentration $7,5 \times 10^{-2} \text{ M}$. Spectre 3: concentration $1,87 \times 10^{-2} \text{ M}$.

CD_3CN , CD_2Cl_2 et $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ sont analogues à ceux que nous décrivons. La coalescence des signaux observée sur les spectres rmn caractérise l'échange intermoléculaire du proton H^2 dont la fréquence dépasse celle qui permettrait d'observer le couplage des protons H^1 et H^2 .

Dahlqvist et Forsen (17) avaient décrit une situation analogue dans le cas de la formyl-1 phényl-1 acétone. A notre connaissance c'était le seul exemple d'échange intermoléculaire du proton chélaté décrit dans la littérature dans le cas de systèmes à six atomes. La difficulté à observer cet échange provient du fait qu'il faut un environne-

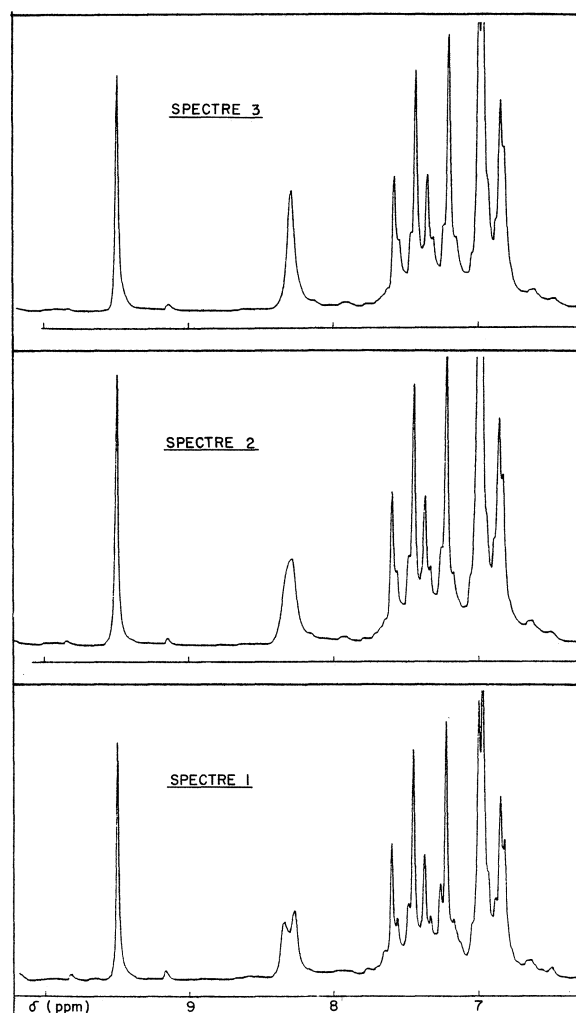


FIG. 3. Spectres rmn du *para*-méthoxyphénylhydrazono-2 *para*-méthoxyphénylimino-3 propanal **5** ($R = H$, $R^1 = R^2 = \text{MeO}$) en solution dans CD_3CN ($C = 3 \times 10^{-1} \text{ M}$). Influence de la température sur la cinétique d'échange: coalescence du signal du proton aldimino H^1 à 8,3 ppm. Spectre 1: 34°C . Spectre 2: 50°C . Spectre 3: 69°C .

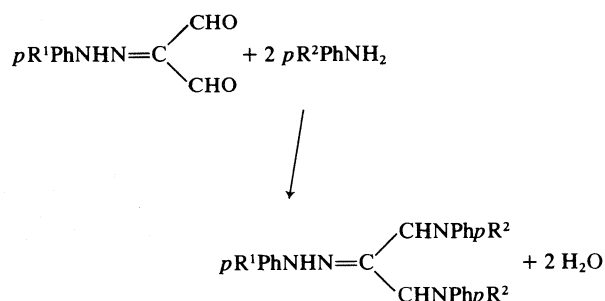
ment favorable (couplage HCNH ou HCOH ou $^{15}\text{N}-\text{H}$) pour le caractériser facilement par rmn.

B. Structure et stéréochimie des arylhydrazono-2 bis(arylimino)-1,3 propanes

Ces composés sont préparés à partir des arylhydrazono-2 propanedials sur lesquels on condense deux équivalents d'aniline.

Afin de faciliter la détermination des structures, les deux équivalents d'aniline condensés possèdent la même substitution.

Deux types de structure peuvent être envisagés pour ces composés: soit une forme hydrazone, soit une forme énamine. Si dans le premier cas le



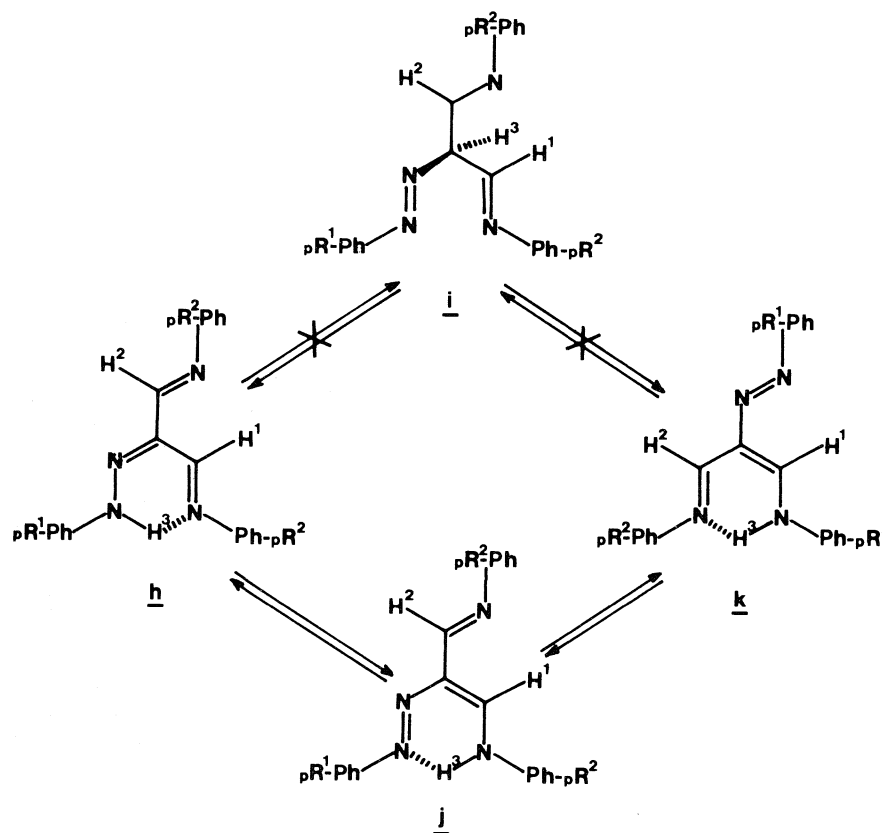
problème du site de chélation ne se pose pas, compte tenu de la symétrie des composés par rapport au motif hydrazone, par contre dans le cas d'une forme énamine nous avons deux sites de chélation possible: la fonction arylazo et la fonction arylimino.

Les éléments les plus intéressants pour la détermination des structures sont fournis par la rmn alors que la spectrophotométrie ultra-violette et l'infra-rouge n'apportent pas d'éléments déterminants pour cette série.

Pour les six composés étudiés (Tableau 3, nos, 24 à 29), deux isomères peuvent être identifiés facile-

ment en solution par rmn. Le premier, identifié à l'aide du signal du proton chélaté vers 15 ppm et des signaux des protons H¹ et H² respectivement vers 8,2 et 9 ppm (Fig. 4), possède une structure hydrazone **h**. Celle-ci peut être confirmée par marquage de l'atome d'azote porteur du proton de la fonction hydrazone à l'aide de l'isotope ¹⁵N, la présence d'un couplage ¹⁵N-H chez ces composés démontrant la localisation du proton chélaté sur cet atome d'azote.

Le deuxième isomère peut être identifié à l'aide du massif du proton chélaté vers 12,8–13 ppm et du signal correspondant aux deux protons H¹ et H². Le signal unique à 8,7 ppm correspondant à ces deux protons démontre leur équivalence magnétique et seule la structure **k** peut correspondre à de telles caractéristiques. L'évolution de la forme de ce signal en fonction de la concentration et de la température apporte des renseignements complémentaires sur cette structure. A la température ordinaire et pour des concentrations de l'ordre de 3×10^{-2} M, ces deux protons résonnent en singulet légèrement élargi. Une augmentation de la concentration ou de la température affine ce signal alors



SCHEME 2

TABLEAU 3. Caractéristiques spectrales et physiques des arylhydrazono-2 bis(arylimino)-1,3 propanes (rmn, CDCl₃)

R ¹	R ²	No	δH ¹ (ppm)	δH ² (ppm)	δH ¹ ,H ² (ppm)	δH ³ (ppm)		%	M/e	F(°C)
			<i>h</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>h</i>	<i>k</i>			
H	H	24	9,14	8,30	8,79	15,22	13,00	18	326	120
	MeO	25	9,15	8,28	8,71	15,22	—	10	386	97
MeO	H	26	8,98	8,22	8,68	15,08	12,8	50	356	99
	MeO	27	9,02	8,23	8,62	15	12,75	29	416	100
Me	H	28	9,13	8,31	8,79	15,23	12,93	25	340	144
	MeO	29	9,13	8,28	8,70	15,24	12,98	13	400	130

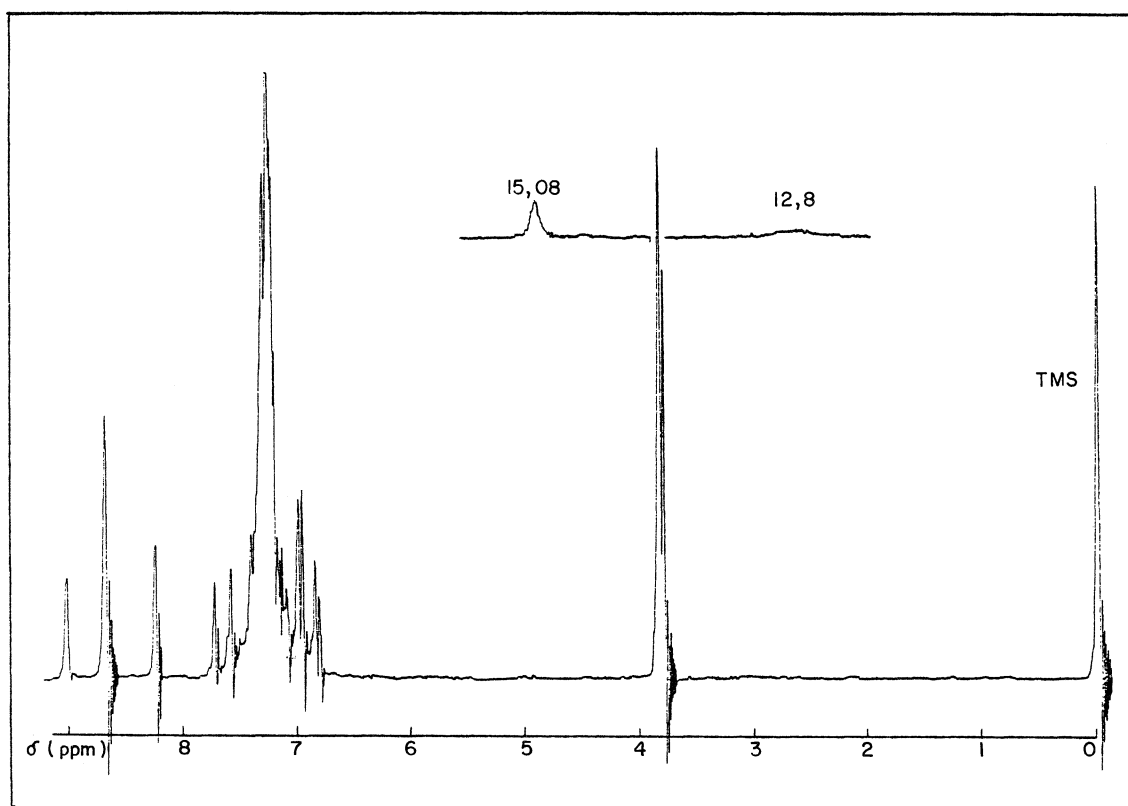


FIG. 4. Spectres rmn du *para*-méthoxyphénylhydrazono-2 bis(phénylimino)-1,3 propane **26** (R¹ = MeO, R² = H) en solution dans CDCl₃.

qu'une diminution de la température (−30°C) l'élargit (Fig. 5). Si l'on abaisse encore la température (−76,5°C) on voit le signal à 8,7 ppm se séparer en un singulet à 9,16 (proton H²) et un doublet centré à 8,39 ppm (H¹ couplé avec H³ qui sort lui-même en doublet $J = 12,2$ Hz). Un découplage de spin, à température ordinaire, en irradiant à la fréquence du proton chélaté (12,8–13 ppm) affine le signal des deux protons H¹ et H², démontrant l'existence d'un couplage de ces protons et du proton chélaté.

La disparition du couplage sous l'influence d'une élévation de température ou d'une augmentation de la concentration ne peut s'expliquer que par la présence d'un échange intermoléculaire, vraisemblablement soluté-soluté, du proton chélaté, dont la fréquence devient plus grande que celle du couplage attendu entre les protons H¹, H² et H³, d'où la coalescence du signal correspondant aux deux protons équivalents H¹ et H².

L'existence d'un équilibre entre les deux isomè-

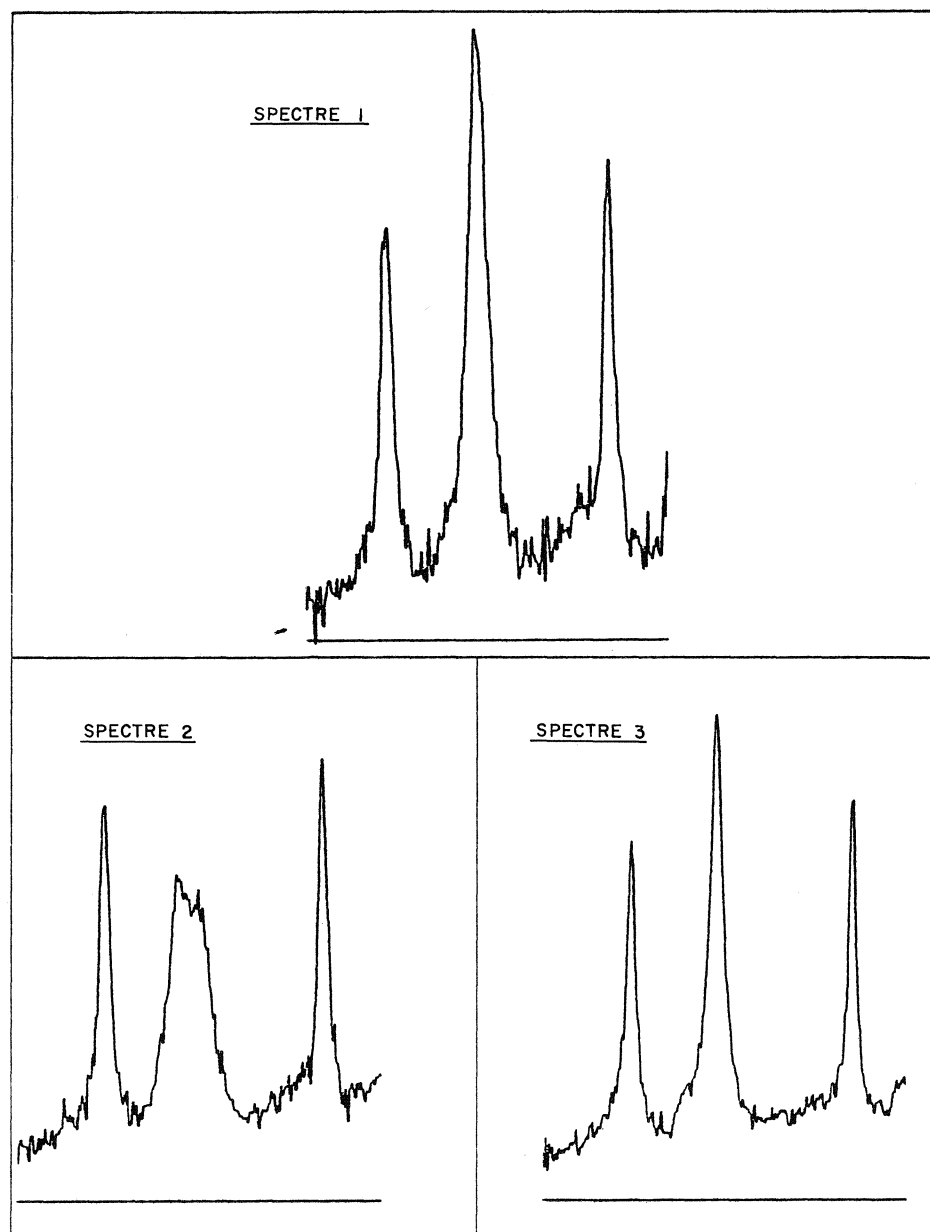


FIG. 5. Evolution des signaux des protons aldmino et énamino en fonction de la température dans le cas du *para*-méthoxyphénylhydrazono-2 bis(phénylimino)-1,3 propane **26** ($R^1 = \text{MeO}$, $R^2 = \text{H}$). Spectre 1: $t = 0^\circ\text{C}$. Spectre 2: $t = -30^\circ\text{C}$. Spectre 3: découplage de spin à -30°C par irradiation à 12,8 ppm.

res **h** et **k** (auquel s'ajoute l'échange intermoléculaire) implique que l'interconversion de ces deux isomères se fasse obligatoirement via les isomères **i** ou **j**, comme nous le montrerons par la suite.

Les essais de détection de l'isomère **i** en rmn ont été vains quels que soient les composés et les différentes conditions expérimentales utilisées (divers solvants; variations de température).

L'isomère **j** par contre peut être caractérisé lors

de l'étude du *para*-méthoxyphénylhydrazono-2 bis(phénylimino)-1,3 propane **26**. Si pour les cinq autres composés préparés les signaux correspondant aux protons H^1 et H^2 de l'isomère **h** résonnent en singulet fin, dans le cas du composé **26** le signal à champ faible est un singulet élargi. Comme nous l'avons montré dans les séries précédemment décrites (2), ce signal correspond au proton H^1 du groupement aldmino impliqué dans la chélation, le

déblindage de ce proton étant lié à la plus forte polarisation du groupement chélaté par rapport au groupement libre. Le très faible couplage de ce proton H^1 ($J < 1$ Hz) avec le proton chélaté (Figs. 4 et 5) peut être mis en évidence par découplage de spin en irradiant à la fréquence du proton chélaté ($\delta = 12,8$ ppm) ou par addition de D_2O dans la solution. Dans les deux cas, on observe l'affinement du signal causé par la disparition du couplage.

Ces éléments nous incitent à penser que la tautomère **j** existe en solution en très faibles quantités (<8%) dans ce cas particulier. Bien que pour les autres composés la caractérisation de cet isomère ne soit pas réalisable, nous pensons cependant que l'interconversion $h \rightleftharpoons k$ se fait également via le tautomère interne **j** résultant d'une migration [1,5] d'hydrogène à partir de la forme hydrazoneimine et non via l'isomère **i** résultant d'une migration [1,3] d'hydrogène et conduisant à l'isomère **k** par une seconde migration [1,3] d'hydrogène.

1. Influence de la substitution des noyaux aromatiques sur les équilibres en solution

Nous nous retrouvons dans une situation identique à celle de la série précédente. La présence de groupements électrodonneurs en *para* sur le noyau aromatique de la fonction hydrazone déplace l'équilibre vers l'isomère de configuration imino-énamine **k**. Inversement la même substitution sur le noyau aromatique de la fonction imine déplace l'équilibre vers l'isomère **h** de configuration hydrazoneimine.

2. Influence du solvant sur les équilibres en solution

La nature du solvant intervient également sur la composition du mélange des isomères. Tout comme pour les arylhydrazone-2 arylimino-3 propanones-1 précédentes, les solvants polaires favorisent la formation de l'isomère **k** de configuration énamine. Mais pour cette série le déplacement de l'équilibre n'est pas très important puisqu'en passant de CCl_4 à CD_3CN l'accroissement du pourcentage de l'isomère **k** de configuration énamine n'est que de 10% dans le meilleur des cas.

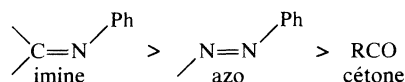
3. Influence de la température sur les équilibres en solution

L'équilibre entre les deux isomères en solution est légèrement déplacé par variation de température mais ce déplacement est trop faible pour effectuer une étude quantitative satisfaisante, d'autant qu'une variation de température modifie la fréquence de l'échange intermoléculaire du proton chélaté, donc la forme du signal correspondant. Le *para*-méthoxyphénylhydrazone-2 bis(*para*-méthoxyphénylimino)-1,3 propane **27**, qui est le

composé le plus sensible à une variation de température, voit ainsi la concentration en isomère **k**, passer de 27% à 32% en élevant la température de $-15^\circ C$ à $+50^\circ C$ dans $CDCl_3$.

La présence en solution des deux structures hydrazone-imine et azo-énamine différencie ces composés des arylhydrazones dérivées de composés β -dicarbonylés, β -cétophosphonates et β -cétosulfones où seule la structure hydrazone était observée (2). On remarque cependant que pour toutes ces séries, la prototropie s'effectue vers l'atome d'azote et non vers l'oxygène d'un groupement carbonyle, quelles que soient les conditions de l'étude: différents solvants et température variable. Les structures du type azohydroxy n'existent pas chez ces composés.

L'orientation de la chélation nous permet de classer les différents groupements en fonction de leur pouvoir accepteur de liaison hydrogène dans un cycle de chélation à six atomes de configuration énamino. Par ordre de pouvoir décroissant on obtient la séquence suivante:



De même, on remarquera l'orientation préférentielle de la chélation du proton de la fonction hydrazone, quels que soient les substituants des noyaux aromatiques, vers le groupement imino et non vers le groupement carbonyle quand ceux-ci sont en compétition.

Conclusion

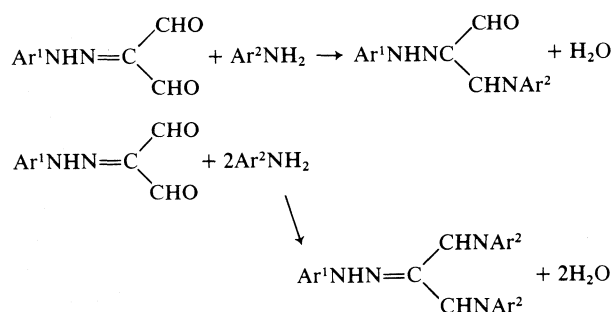
L'échange intermoléculaire du proton chélaté est une caractéristique commune aux deux séries de composés étudiés et les distingue des arylhydrazones dérivées de composés β -dicarbonylés pour lesquelles il ne peut être mis en évidence dans les mêmes conditions expérimentales (2). Cet échange intermoléculaire soluté-soluté du proton chélaté, dépendant de la concentration de la solution et de la température, semble donc facilité lorsque les fonctions hydrazone/imine ou imine/énamine sont impliquées dans le cycle de chélation. Cette différence provient vraisemblablement du fait que cet échange est facilité par une plus grande délocalisation sur le cycle de chélation, provenant de l'échange intramoléculaire du proton chélaté entre les deux sites azotés. Par contre, dans le cas des arylhydrazones dérivées de composés β -dicarbonylés nous n'observons pas d'échange intramoléculaire, le proton étant localisé sur l'atome d'azote de la fonction hydrazone. Il semble que l'échange intramoléculaire du proton soit une condition nécessaire mais pas suffisante pour qu'il puisse y avoir échange intermoléculaire à concentration plus élevée.

Partie expérimentale

Les spectres rmn ont été enregistrés sur appareil JEOL C60HL et JEOL FX60, les spectres infrarouges sur un spectromètre Perkin-Elmer 225 pour les solutions. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre de masse quadripolaire "Riber" de la Société Nermag. Les points de fusion sont mesurés sur banc de Köfler.

Synthèse des arylhydrazono-2 arylimino-3 propanones-1 et des arylhydrazono-2 bis(arylimino)-1,3 propanes

Ces deux séries de composés sont préparées à partir des arylhydrazono-2 propanediones-1,3 (2) qui sont condensées avec un ou deux équivalents d'aniline diversement substituée suivant la série envisagée.



Mode opératoire général

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on place 5×10^{-3} mol d'arylhudrazono-2 propanedione-1,3 en solution dans 250 cm³ de chloroforme. On ajoute 5×10^{-3} mol ou 10^{-2} mol d'aniline diversement substituée suivant la série préparée. La solution est portée à reflux durant six heures au minimum. L'évolution de la réaction peut être suivie directement par rmn. Après évaporation du solvant on obtient des cristaux qui sont recristallisés dans du méthanol. Les caractéristiques principales des composés obtenus sont données dans les tableaux 1 et 3.

Mesure de la composition des équilibres hydrazonoimine-azoenammine en fonction de la température pour le composé 4

$$4b \rightleftharpoons 4c \quad K = \frac{[\text{azo}]}{[\text{hydrazo}]}$$

(a). Dans CD₃CN, 10⁻² M

<i>t</i> °(C)	75	51	25,8	6	-10	-17	-25
ln K	0,046	0,139	0,216	0,315	0,38	0,408	0,436

Equation de la droite, ln K = f(1/T)

$$\ln K = 0,338 \left(\frac{10^3}{T} \right) - 0,913 \quad (r^2 = 9,94 \times 10^{-1})$$

$$\Delta H^0 = -0,68 \pm 0,05 \text{ kcal mol}^{-1}$$

(b) Dans (CD₃)₂CO, 10⁻² M

<i>t</i> °(C)	40,5	29	24	20	-3	-20	-45	-56	-70	-80	-97
ln K	0,0123	0,043	0,074	0,102	0,222	0,345	0,47	0,496	0,68	0,74	0,89

Equation de la droite, ln K = f(1/T)

$$\ln K = 0,362 \left(\frac{10^3}{T} \right) - 1,136 \quad (r^2 = 9,92 \times 10^{-2})$$

$$\Delta H^0 = -0,72 \pm 0,05 \text{ kcal mol}^{-1}$$

1. P. COURTOT, R. PICHON et J. LE SAINT. *Tetrahedron Lett.* 1177 (1976).
2. R. PICHON, J. LE SAINT et P. COURTOT. *Bull. Soc. Chim. Fr. Partie II*, 449 (1980).
3. P. COURTOT, R. PICHON et J. LE SAINT. *Tetrahedron Lett.* 1181 (1976).
4. V. A. GINDIN, A. CHRIPUN, B. A. ERSHOV et A. I. KOLTISOV. *Org. Magn. Reson.* 4, 63 (1972).
5. E. W. GARBISCH. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1696 (1963).
6. A. A. BOTHNER-BY et R. K. HARRIS. *J. Org. Chem.* 30, 254 (1965).
7. S. FORSÈN. *Acta. Chem. Scand.* 18, 1208 (1964).

8. G. O. DUDEK et E. P. DUDEK. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2407 (1966).
9. G. O. DUDEK et V. O. VOLPP. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2697 (1963).
10. B. COUCHOURON. Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université de Bretagne Occidentale, Brest. 1977.
11. A. K. BOSE et I. KUGAGEVSKY. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2325 (1966).
12. R. PICHON. Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bretagne Occidentale, Brest. 1978.
13. P. COURTOT, J. LE SAINT et R. PICHON. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2538 (1975).
14. E. W. GARBISCH et J. G. RUSSEL. *Tetrahedron Lett.* 29 (1967).
15. A. H. BERRIE, P. HAMPSON, S. W. LONGWORTH et A. MATHIAS. *J. Chem. Soc. B*, 1308 (1968).
16. S. FORSÈN et M. NILSSON. *The chemistry of the carbonyl group*. Vol. 2. *Edité par J. Zabicky*. Interscience, Londres. 1970. p. 157 et références citées dans cet article.
17. K. I. DAHLQVIST et S. FORSÈN. *Acta. Chem. Scand.* 24, 797 (1970).