

SYNTHESE DE SELS DE N,N- DIETHYLOXAMOYLONIUM

WOTTO Valentin D.¹, SOHOUNHLOUE K.C. Dominique¹,
MACARоба Raïssa A.², ALAEVA Youry N.², CIMINOVA Rima G.²,
CHOTH Constantiu Y.², TITOV Evguényi.V.²

(1) *Laboratoire d'étude et de recherche en chimie appliquée (LERCA)
Ecole Polytechnique d'Abomey-calavi*

Université d'Abomey-calavi, 01BP 2009 Cotonou – Bénin

(2) *Institut national de chimie physique organique et du carbone
« L.M. LITVINENKO » Laboratoire de chimie physique
83114 Donetsk, rue Rose Luxembourg 70, Ukraine*

(Reçu le 08/07/2004 – Accepté le 30/05/05)

Abstract : Reaction between nitrogen heterocycles (pyridin oxyde and its derivatives, N-methylimidazol, N-dimethylaminopyridin) with N,N-diethyloxamoylchloride give acylonium salts. IR spectrum shows electronic and structural modifications during their synthesis.

Key words : Reaction, nitrogen heterocycles, N,N-diethyloxamoyl chloride, N-acylonium, nitrogen quaternization.

I - INTRODUCTION

Les chlorures d'acyle réagissent avec les hétérocycles azotés pour former des sels de N-acylonium^[1]. Ces sels sont des agents acylant dont la réactivité dépend surtout de la structure du groupement acylé. Les sels de N-acylonium les plus connus et étudiés, sont relativement peu nombreux et sont limités aux anhydrides halogénés des acides acétique, benzoïque, sulfurique et carbonique^[1, 2, 3].

* Correspondence to : D.K. Sohounhloué, e-mail : ksohoun@bj.refer.org

L'objectif de ce travail est d'établir la structure des produits de réaction entre le chlorure de N,N-diéthylxamoyle avec les hétérocycles azotés et ses N-oxydes.

Partie expérimentale

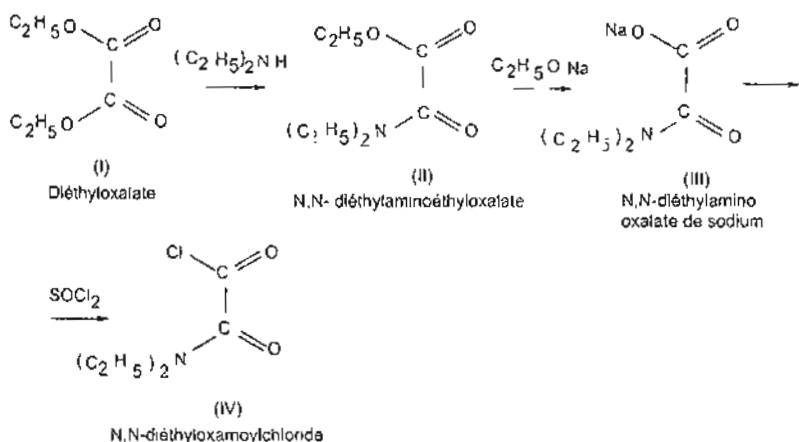
***Synthèses :**

- Le chlorure de N,N-diéthylxamoyle^[4]

165g d'oxalate de diéthyle (I) et 80g de diéthylamine sont mélangés et agités pendant 25 heures à température ambiante (25°C). La distillation sous vide à 143°C et 22 mm de mercure permet d'obtenir 152g de $C_2H_5O_2CCON(C_2H_5)_2$ (II). Le rendement est de 77%.

17,3g de (II) traités avec une quantité stoechiométrique d'éthylate de sodium à 5 % dans l'éthanol absolu donnent un mélange qu'on distille sous pression réduite et à la température de 50°C jusqu'à la moitié du volume total. L'ajout de l'eau distillée jusqu'au volume initial et l'évaporation complète de l'eau conduisent à 15,7g de $NaO_2CCON(C_2H_5)_2$ (III) avec un rendement de 94 %.

8,5g de (III) sont mélangés à 30 mL de chlorure de thionyle. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant trois heures puis le chlorure de sodium formé est séparé par filtration. Le filtrat est lavé avec du



benzène séché. La distillation sous vide à 115-116 °C et 26 mm de mercure donne 6,7g de chlorure de N,N-diéthylxamoyle (IV). Le rendement est de 88%.

- **Le N-méthylimidazole, la 4-diméthylaminopyridine et les oxydes de pyridine :** sont synthétisés respectivement selon les méthodes décrites dans les travaux antérieurs ^[5,6,7].

- **Le perchlorate de N,N-diéthylxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_4$:** A 1 mmole du chlorure de N,N-diéthylxamoyle (IV) dans 10 mL de CH_3CN , on ajoute progressivement 1 mmole de N-oxy-4diméthyl-aminopyridine dans 10 mL de CH_3CN puis 1 mmole de perchlorate de sodium dans 10 mL de CH_3CN . Par filtration, on sépare le précipité (NaCl) de la solution. Le filtrat traité avec l'éther

diéthylique séché donne un nouveau précipité blanc cristallin qui est à nouveau lavé avec l'éther diéthylique séché.

Le rendement est de 90 %.

- **Le tétraphénylborate de N,N-diéthylxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium $C_{37}H_{40}BN_3O_7$**

A 1 mmole de chlorure de N,N-diéthylxamoyle (IV) dans 10 mL de CH_3CN on ajoute progressivement 1 mmole de N-oxy-4-diméthylaminopyridine dans 10 mL de CH_3CN et 1 mmole de tétraphénylborate de sodium dans 10 mL de CH_3CN . Il se forme un précipité de chlorure de sodium. Après filtration, le filtrat est traité avec l'éther diéthylique puis de nouveau séché. On obtient un précipité blanc cristallin qui est filtré et lavé avec le même solvant. Le rendement est de 85%.

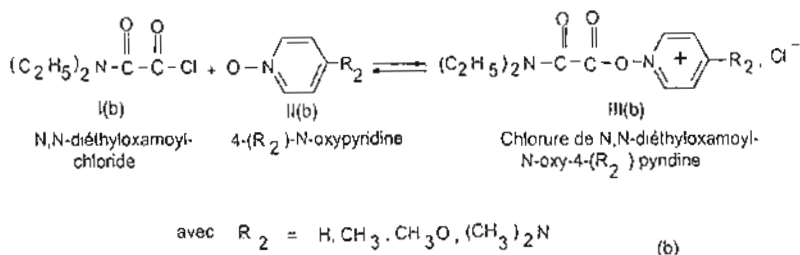
- **Le chlorure de N,N-diéthylxamoyloxy-4-diméthylaminopyridinium $C_{37}H_{20}ClN_3O_3$**

A une température de $-30^\circ C$, à 1 mmole de chlorure de N,N-diéthylxamoyle (IV) dans 10 mL de CH_3CN , on ajoute goutte à goutte, tout en agitant, 1 mmole de N-oxyde-4-diméthylaminopyridine dans 10 mL de CH_3CN . Le mélange est ramené à la température ambiante. A cette température on ajoute de l'éther diéthylique séché. Il se forme un précipité blanc cristallin qui est récupéré par filtration. Le rendement est de 95%.

* Mesures spectrales et calorimétriques

Les spectres IR sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer - 180 FIR. Les cuves utilisées sont en KBr et polyéthylène. La longueur spectroscopique de fente est comprise entre $0,7 - 0,9 \text{ cm}^{-1}$. Les précisions de détermination des fréquences et des intensités

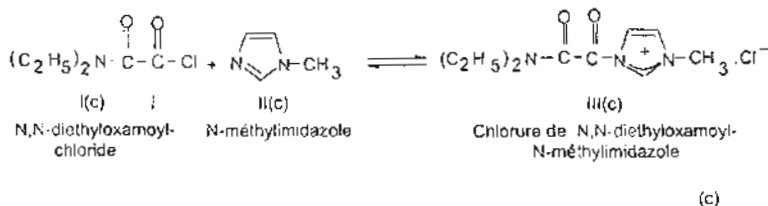
intégrales calculées selon les normes décrites par Titov et al.^[8] sont égales respectivement à $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ et $\pm 10\%$



Les mesures calorimétriques sont effectuées sur l'appareil décrit dans^[9] par la méthode de Titov et al.^[11]. Les réactifs et les solvants sont traités et toutes les solutions des sels pour les mesures sont réalisées à la température de l'azote liquide.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les produits des réactions entre le chlorure de N,N-diéthylxamoyl et la 4-diméthylaminopyridine (a), l'oxyde de pyridine (b) et enfin le N-méthylimidazole (c) dans l'acétonitrile, le chloroforme et le diméthylsulfoxyde sont étudiés. Ces réactions sont essentiellement basées sur le transfert du groupe acyle sur les bases organiques^[12,13]. Les résultats d'analyses centésimales des substances synthétisées sont consignés dans le Tableau 1.



L'instabilité des chlorures entraîne la substitution de l'ion chlorure dans les sels pour obtenir le perchlorate et le tétraphénylborate de N,N-diéthylloxamoyloxy-4-diéthylaminopyridinium qui sont très stables. Dans le chloroforme, ces réactions sont exothermiques. Les mesures calorimétriques pour les chlorures de N,N-diéthylloxamoyl-4-diméthylaminopyridine et de N,N-diéthylloxamoyl-N-oxy-4-diméthylaminopyridine sont effectuées. L'analyse des courbes de titrage calorimétrique (fig.1) montre qu'il existe des points d'inflexion pour des concentrations de réactifs égales. Ces points sur les courbes indiquent que les réactions décrites en (a), (b) et (c), sont stoechiométriques et quasi totales. Les chaleurs de réaction entre le chlorure de N,N-diéthylloxamoyl et la N-oxy-4-diméthylaminopyridine sont d'une part de 94 kJ/mol et d'autre part de 103 kJ/mol entre le même chlorure et la 4-diméthylaminopyridine dans le chloroforme. Ces chaleurs sont faibles comparativement à ceux des mêmes hétérocycles azotés et les acyles halogénés^[11].

Les spectres infrarouges (IR), montrent le changement de structure électronique des réactifs lors de la formation des sels (Tableaux 2 et 3).

Dans le Tableau 3, on constate que les bandes d'absorption de valence des vibrations du noyau hétérocyclique ν_{8a} et ν_{8b} dans les sels sont déplacées dans des domaines des hautes fréquences par rapport à celles des réactifs basiques [14]. Ceci indique une augmentation de la charge effective positive sur le noyau hétérocyclique et entraîne une « quaternisation » de l'atome d'azote^[15].

Les valeurs des fréquences de vibration des groupes carbonyles

$\text{N}-(\text{O})-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O}$ ($\nu'_{\text{C}=\text{O}}$) et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O}$ ($\nu^2_{\text{C}=\text{O}}$) dans les sels de 4-diméthylaminopyridine et N-méthylimidazole sont plus faibles que celles du chlorure de N,N-diméthylloxamoyl dans l'acétonitrile. Elles sont respectivement égales à 1794,5 et 1673,5 cm^{-1} ; tandis que celles

correspondantes dans les sels de l'oxyde de pyridine et ses dérivés sont plus élevées d' environ $15-25 \text{ cm}^{-1}$ (Tableau 2). Cette différence entre les fréquences est due à l'effet de conjugaison avec le système- π de l'hétérocycle influencé par les radicaux électro-négatifs en position para notamment dans les cas où le fragment N,N-diéthylxamoyl est directement lié à l'hétérocycle.

Dans le cas des sels de l'oxyde de pyridine et de ses dérivés, à part les propriétés polaires, l'autre facteur expliquant les valeurs élevées des fréquences de vibrations C=O est l'influence de l'atome d'oxygène du groupe N-Oxyde. Il rend faible l'effet de conjugaison du groupe CO avec le système- π de l'hétérocycle.

Les tableaux 2 et 3 montrent que le renforcement des propriétés donneur-accepteur des radicaux dans la série des N-oxydes et dérivés, provoque une diminution des fréquences de vibration C=O. Ceci signifie que cette liaison (C=O) devient plus polarisée et entraîne l'instabilité de la double liaison. De même il est à constater également que les liaisons C=O amide sont toutes normalement moins sensibles à la structure du groupe acyle.

CONCLUSION

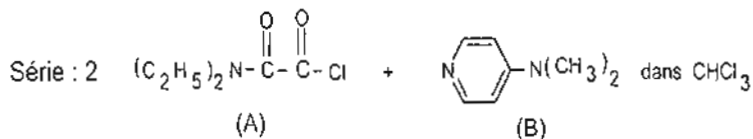
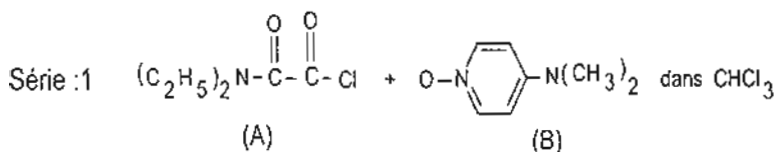
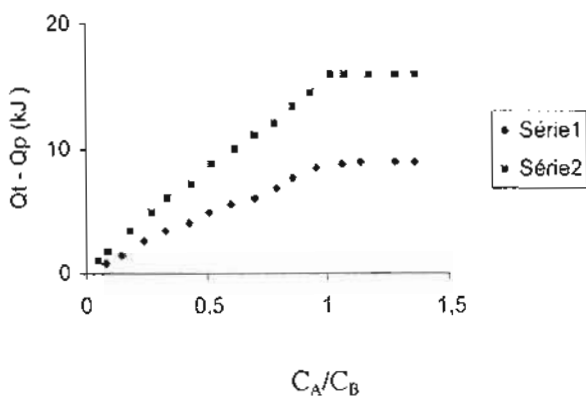
La formation des sels N,N-acylonium est basée sur deux facteurs principaux :

- la modification électronique du système- π des hétérocycles et le groupe acylant introduit,
- la quaternisation de l'atome d'azote des hétérocycles dans les sels formés.

Il est à noter aussi que les chlorures sont moins stables que les tétraphénylborate et perchlorate correspondants.

Les sels N,N-acylonium synthétisés, pour la première fois, ouvrent la voie d'une perspective inédite de recherche dans ce domaine.

Figure I : Les courbes du titrage calorifique



Q_t : la quantité de chaleur totale et Q_p : quantité de chaleur des produits
 C_A et C_B : les concentrations initiales respectives des réactifs A et B

TABLEAU 1 : Analyses centésimales des substances synthétisées.

Substances	COMPOSITION									
	Masse trouvée en %					Masse calculée en %				
	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>Cl</u>	<u>B</u>	<u>N</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>Cl</u>	<u>B</u>	<u>N</u>
$C_{13}H_{20}ClN_3O$ 4	<u>42</u> <u>77</u>	<u>5,8</u> <u>9</u>	<u>9,93</u>	-	<u>11</u> <u>61</u>	<u>42</u> <u>68</u>	<u>5,4</u> <u>7</u>	<u>9,7</u> <u>1</u>	-	<u>11</u> <u>49</u>
$C_{37}H_{20}ClN_3O$ 3	<u>51</u> <u>86</u>	<u>6,6</u> <u>8</u>	<u>11,8</u> <u>4</u>	-	<u>14</u> <u>08</u>	<u>51</u> <u>74</u>	<u>6,6</u> <u>3</u>	<u>11</u> <u>77</u>	-	<u>13</u> <u>93</u>
$C_{37}H_{40}BN_3O_7$	<u>76</u> <u>02</u>	<u>6,8</u> <u>2</u>	-	<u>1,8</u> <u>8</u>	<u>7,3</u> <u>2</u>	<u>75</u> <u>92</u>	<u>6,8</u> <u>4</u>	-	<u>1,8</u> <u>5</u>	<u>7,1</u> <u>8</u>

TABLEAU 2 : Fréquences ($\nu^1_{C=O}$, $\nu^2_{C=O}$) et intensités ($B^1_{C=O}$, $B^2_{C=O}$) des vibrations du groupe Carbonyle de la série de *N,N*-Diéthylxamoylonium (dans CH_3CN , 298K)

Bases	Anion	$\nu^1_{C=O}$ cm ⁻¹	$\nu^2_{C=O}$ cm ⁻¹	$B^1_{C=O} \cdot 10^{-3}$ L/mol cm ²	$B^2_{C=O} \cdot 10^{-3}$ L/mol cm ²
(CH ₃) ₂ NPyO	Cl ⁻	1810,5	1674,5	12,5	51,3
" "	ClO ₄ ⁻	1811,0	1674,5	11,9	50,9
" "	BPh ₄ ⁻	1811,5	1674,5	11,5	52,6
CH ₃ O-PyO	Cl ⁻	1816,5	1675,5	11,8	49,4
	ClO ₄ ⁻	1817,0	1675,5	11,3	49,9
	BPh ₄ ⁻	1816,5	1676,0	11,7	48,8
CH ₃ -PyO	Cl ⁻	1820,5	1676,5	10,6	48,1
	ClO ₄ ⁻	1821,0	1677,0	11,1	49,3
	BP h ₂ ⁻	1820, 5	1676, 5	10,9	48,4
PyO	Cl ⁻	1821,0	1679,0	11,7	46,4
	ClO ₄ ⁻	1821,0	1679,0	11,5	47,8
	BPh ₄ ⁻	1821,0	1679,0	11,2	46
(CH ₃) ₂ N-Py	Cl ⁻	1767,5	1657,5	18,7	-
	ClO ₄ ⁻	1767,5	1657,5	19,8	-
	BPh ₄ ⁻	1767,5	1657,5	19,3	-
-CH ₃	Cl ⁻	1771,0	1668,0	18,7	62,5
	ClO ₄ ⁻	1771,5	1668,5	19,1	61,8

* Py : pyridine, PyO : N-oxyle pyridine ; tous les substituants sont en position para.

TABLEAU 3 : Fréquences (ν_{g_n} , ν_{sb}) et intensités (B_{g_n} , B_{sb}) des vibrations de valence des sels de *N,N*-diéthylloxamoylonium (dans CH_3CN , 298K)

Base	Anion	ν_{g_n} cm ⁻¹	ν_{sb} cm ⁻¹	B_{g_n} L/mol cm ²	B_{sb} L/mol cm ²
(CH ₃) ₂ NPyO	Cl ⁻	1642,0	1571,5	22800	8700
" "	ClO ₄ ⁻	1642,2	1571,5	22300	9100
" "	BPh ₄ ⁻	1642,0	1571,5	22000	-
CH ₃ O-PyO	Cl ⁻	1632,0	1574,0	9600	2100
	ClO ₄ ⁻	1631,5	1574,5	9800	2200
	BPh ₄ ⁻	1632,0	1574,0	9550	-
CH ₃ -PyO	Cl ⁻	1630,0	1578,0	2750	120
	ClO ₄ ⁻	1821,0	1677,0	11,1	49,3
	BPh ₄ ⁻	1820,5	1676,5	10,9	48,4
PyO	Cl ⁻	1821,0	1679,0	11,7	46,4
	ClO ₄ ⁻	1821,0	1679,0	11,5	47,8
	BPh ₄ ⁻	1821,0	1679,0	11,2	46
(CH ₃) ₂ N-Py	Cl ⁻	1767,5	1657,5	18,7	-
	ClO ₄ ⁻	1767,5	1657,5	19,8	-
	BPh ₄ ⁻	1767,5	1657,5	19,3	-
-CH ₃	Cl ⁻	1771,0	1668,0	18,7	62,5
	ClO ₄ ⁻	1771,5	1668,5	19,1	61,8

*Py : pyridine, PyO : N-oxydepyridine ; tous les substituants sont en position para.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - KOST A.N., SUMINOV L.S., SHEINKMAN A.K. (1979), N-acylpyridinium salts.-IN : Imminium salts in organic chemistry. Part 2, Ed. H.Bohme, H.C.Viehe N.Y., *J. Wiley*. pp.573-654.
- [2] - TITOV E.V., RYBACHENKO V.I., CHOTII C.JU. (1990), Molecular spectra and structure of acyl ammonium salts, *J. Mol. Struct.*, 238, pp 289 – 305
- [3] - RYBACHENKO V.I., S CHROEDER G., CHOTII C.JU., LENSKA B., KOVALENKO V. V., RED'KO A. N. (2003), Effect of Structure of the acyl group on the kinetics of exchange between O-Nucleophiles, *J. Theoretical and Experimental Chemistry*, 39 (6) : 359-363.
- [4] - EFIMOVSKY O. (1959), Synthesis and pharmacological study of acyl derivatives of hydrazobenzen, *J. Rech. Cent. Nat. Rech.Sci.*, (47), pp.147-190. (*Chem.Abstr.*1962. – (56). p. 4744).
- [5] - Chimie de l'azote : (1956), Ed. Université de rostov, pp 589.
- [6] - JERHEL D., FISHER H., THOMAS K. (1956), Synthesen mit pirydilpyridinium halogenidum : einfuhrung von halogen der thiother gruppe in die 4-stellung des pyridinrerms, *J. Chem. Ber*, 89 (12), pp.2921-2933.
- [7] - KATRITZKY A.R., RANDALL E.W., SUTTON L.S., (1957), The electric dipole moments of a series of 4-substituted pyridines and pyridine 1-oxides. *J. Chem. Soc.*, pp. 1769-1775.
- [8] - TITOV E.V., CHOTII C.JU., RYBACHENKO V.I., (1981), sels N-acétyloxy pyridinium, *Russ. J. Chim.*, 51(3), pp. 682 – 688.
- [9] - OLAH G.A., WATKINS M.T., (1980), Comparison of rotational barriers related diphenylmethyl anions and cations studied by ¹³C NMR spectroscopy : mechanistic and structural considerations, *Proc. Natl. Sci. USA.*, 77 (2), pp. 103-107.

- [10] - GOLDCHEIN L.P., GOULIANOVA E.N., KARPORVICH I.R., (1965), Détermination de la chaleur de formation et la constante de dissociation des composés moléculaires par la méthode de titrage calorimétrique, *J. Chim. Phys.* 39. (4), pp. 932- 937.
- [11] - TITOV E.V., GOLDCHEIN I.R., RYBACHENKO V.I., BRAVERMAN O.V., CEMENOV R.G. (1988), Enthalpie de l'interaction entre les acétyles halogénés et les dérivés de la pyridine dans le chloroforme, *J.Chim. Phys.* 62. (1). pp. 14-17.
- [12] - RYBACHENKO V.I., TITOV E.V., GOLDSHTEIN I.P., GREBENYUK L.V., CHOTI K.YU. (1997). Heats of acyl transfer from N-acyl salts of organic bases to 4-dimethylaminopyridine-N-oxyl.// *Russ. J. Phys. Chem.*-1997. 71(2), p. 192.
- [13] - RYBACHENKO V.I., CHOTI K.YU. KOVALENKO V.V., SCHROEDER H., (2001), Equilibrium of acetyl transfer between pyridine N-oxides and their acetylonium salts, *Russ. J. Gen. Chem.* 71 (5). p. 786-788.
- [14] - KATRITZKY A.R., PALMER C.R., SWINBOURNE F.J., TIDWELL T.T., TOPSOM R.D., (1969), Infrared intensities as a quantitative measure of intermolecular interactions, VI; Pyridine-1-oxide and monosubstituted derivatives. The ν_{16} band near 1600 cm^{-1} , *J. Am. Chem. Soc.*,91 (3), pp. 636-641.
- [15] - Cook D., (1961), Vibrational spectra of pyridinium salts, *Canad. J. Chem.*, 39 (10), pp. 2009-2024.