

folgte deshalb bei möglichst tiefer Temperatur. Die Reinigung gelang ebenfalls durch Destillation im Kugelrohr, unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis. Redestillation bei 40°/0,05 mm ergab 1,3 g (34,1%) eines beinahe farblosen Öls.

$C_4H_{10}O_2N_2$ Ber. C 40,66 H 8,53 N 23,71% Gef. C 40,34 H 8,82 N 23,58%

1,4-Dimethyl-1,4-dicarbäthoxy-tetrazen-(2) (Vc). Zur Lösung von 300 mg IVc in 40 cm³ dest. Wasser wurde bei 20° unter Rühren während 30 Min. Bromwasser getropft, bis die gelbbraune Färbung bestehen blieb. Bereits während des Zutropfens schied sich das farblose Tetrazen aus. Aus 5 cm³ abs. Äther Smp. 124–124,5° (Lit.⁴) 127–128°).

$C_8H_{18}O_4N_4$ Ber. C 41,37 H 6,94 O 27,56% Gef. C 41,72 H 7,10 O 27,64%

Hydrazone des N-Methyl-N-carbäthoxyhydrazins (VIIc und VIIIc).
a) Mit *o*-Nitrobenzaldehyd: VIIc. Das Hydrazon wurde aus 120 mg IVc und 150 mg *o*-Nitrobenzaldehyd wie bei VIIa gewonnen. Aus abs. Äthanol Smp. 73–73,5°.

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ Ber. N 16,73% Gef. N 16,72%

b) Mit *p*-Methoxybenzaldehyd: VIIIc. Äquimolare Mengen wurden, wie bei VIa beschrieben, zum Hydrazon kondensiert. Aus Petroläther-Äther (10:1) Smp. 53–54°.

$C_{12}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 11,86% Gef. N 11,82%

Die Mikroanalysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft Basel (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt (E. Thommen).

SUMMARY.

The synthesis of several further compounds of the general formula R'-N(NH₂)COR is described.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

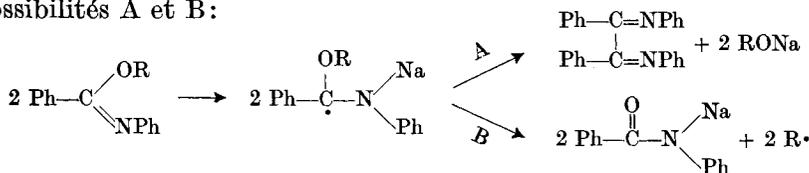
152. Action du sodium sur les phénylimino-éthers.

II. Condensation de quelques dérivés *o*- et *p*-substitués du phénylimino-benzoate de phényle

par Roland Jaunin et Gabriel Séchaud.

(8. VI. 56.)

Dans la première partie de ce travail¹⁾, nous avons constaté que les éthers phénylimino-benzoïques réagissent avec le sodium en milieu indifférent pour donner, suivant la nature de l'imino-éther, soit du benzile-dianile, soit du benzanilide; nous avons supposé qu'il se forme tout d'abord un radical libre qui peut ensuite réagir suivant les deux possibilités A et B :



¹⁾ Helv. 37, 2088 (1954).

Le phénylimino-benzoate de phényle (I) ayant donné le meilleur rendement en benzile-dianile, il nous a paru intéressant d'étudier dans les mêmes conditions le comportement des phénylimino-o- et p-toluates de phényle (resp. II et III) ainsi que des phénylimino-o- et p-méthoxybenzoates de phényle (resp. IV et V). Ces imino-éthers, qui se préparent comme le composé I à partir des anilides correspondants, ont donc été traités par une suspension de sodium dans de l'éther éthylique (Tableau I). Nous avons ainsi constaté que la réaction A se produit aussi facilement avec les dérivés méthylés II et III qu'avec le composé I; en revanche, cette réaction est nettement plus difficile dans le cas du dérivé o-méthoxylé IV, et elle ne se produit pratiquement pas à partir du dérivé p-méthoxylé V. Quant à la réaction B, elle n'a qu'une faible tendance à se réaliser avec les composés II-V; ce n'est en effet que dans le cas du dérivé p-méthylé III que nous avons pu isoler du produit de la réaction une faible quantité d'anilide.

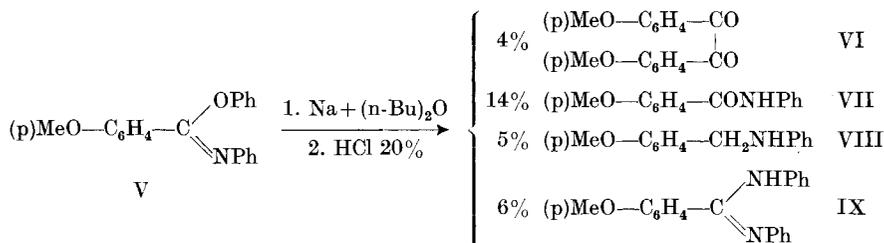
Tableau I.

$\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OPh} \\ \diagdown \text{NPh} \end{array} \xrightarrow[1 \text{ h à reflux}]{\text{Na} + \text{Et}_2\text{O}} \begin{array}{l} \xrightarrow{A} \text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{NPh} \\ \text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{ }{\text{C}}=\text{NPh} \\ \xrightarrow{B} \text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHPh} \end{array}$				
	Y	dianile	anilide	prod. de départ
I	H	50% ^{a)}	17% ^{a)}	—
II	o-Me	69% ^{b)}	—	—
III	p-Me	48% ^{a)}	6% ^{a)}	—
IV	o-OMe	31% ^{a)}	—	—
V	p-OMe	env. 1% ^{c)}	—	82%

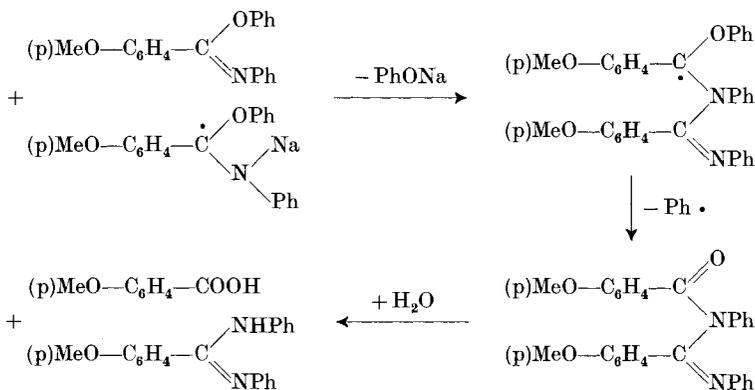
^{a)} Rdt. en produit purifié.
^{b)} Rdt. en produit brut.
^{c)} Rdt. déterminé sous forme de diméthoxy-4,4'-benzile.

Les dianiles ainsi obtenus sont des composés nouveaux; par contre, les dicétones correspondantes étaient connues; c'est pourquoi il nous a suffi d'hydrolyser les dianiles pour prouver leur constitution.

Etant donné la faible réactivité du dérivé p-méthoxylé V, nous l'avons fait réagir dans des conditions plus énergiques: l'éther éthylique a été remplacé par de l'éther n-butylique et la durée de réaction augmentée considérablement. Nous avons ainsi obtenu un mélange complexe qui a fourni, après hydrolyse partielle avec de l'acide chlorhydrique à 20%, de faibles quantités de diméthoxy-4,4'-benzile (VI), de p-méthoxybenzanilide (VII), de N-(p-méthoxybenzyl)-aniline (VIII) et de N,N'-diphényl-p-méthoxybenzamidine (IX):



Tandis que le diméthoxy-4,4'-benzile (VI) et le p-méthoxybenzanilide (VII) peuvent être considérés comme les produits normaux résultant des réactions A et B, la N-(p-méthoxybenzyl)-aniline (VIII) provient vraisemblablement d'une réduction énergique du produit de départ; quant à la N,N'-diphényl-p-méthoxybenzamidine (IX), elle résulte probablement d'une réaction entre le radical libre initial et l'imino-éther en excès, selon le schéma:



Partie expérimentale.

Tous les F. ont été corrigés.

1. *Anilides*. On dissout 0,30 moles de chlorure d'acide dans 200 cm³ d'éther anhydre et ajoute, lentement et en agitant énergiquement, 60 g (0,64 moles) d'aniline fraîchement distillée. Après évaporation du solvant au bain-marie, le résidu solide est trituré avec de l'acide chlorhydrique dilué, lavé à l'eau, et recristallisé dans l'éthanol dilué. Rendement: 95—98%.

2. *Imino-éthers*. On dissout 0,30 moles d'anilide dans 180 cm³ de toluène anhydre, ajoute 62,5 g (0,30 moles) de pentachlorure de phosphore, et chauffe au bain-marie à 70° jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique. On chasse alors sous pression réduite l'oxychlorure de phosphore et le toluène, dissout l'imino-chlorure brut dans 140 cm³ de chloroforme absolu, et introduit en agitant 41,5 g (0,36 moles) de phénate de sodium sec et finement pulvérisé. Après une nuit de repos à la température ordinaire, la solution chloroformique est lavée à l'eau et le solvant évaporé.

Phénylimino-o-toluate de phényle: recristallisé dans l'éthanol, F. 89—90°, rdt. 62%.
C₂₀H₁₇ON (287,34) Calculé C 83,59 H 5,96% Trouvé C 83,87 H 6,14%

Phénylimino-p-toluate de phényle: recristallisé dans l'éthanol, F. 86—87°, rdt. 50%.
C₂₀H₁₇ON (287,34) Calculé C 83,59 H 5,96% Trouvé C 83,48 H 6,05%

Phénylimino-o-méthoxybenzoate de phényle: après distillation sous pression réduite, la fraction Eb. 185—187°/0,9 mm a été recristallisée dans l'éthanol; F. 71—72°; rdt. 53%.

$C_{20}H_{17}O_2N$ (303,34) Calculé C 79,18 H 5,65% Trouvé C 79,03 H 5,65%

Phénylimino-p-méthoxybenzoate de phényle: après distillation sous pression réduite, la fraction Eb. 190—192°/0,15 mm a été recristallisée dans l'éthanol; F. 83—85°²⁾; rdt. 38%.

3. *Action du sodium sur le phénylimino-o-toluato de phényle*. 1,5 g (0,065 équiv.) de sodium en poudre sont mis en suspension dans 8,62 g (0,03 moles) d'imino-éther dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre, puis, en agitant énergiquement, on chauffe 1 h à reflux dans une atmosphère d'azote exempt d'oxygène³⁾. On neutralise ensuite la solution brune par l'acide acétique glacial et extrait le phénol à l'aide de soude caustique diluée; l'extrait aqueux donne, après acidification et traitement à l'eau de brome, 9,42 g (rdt. 95%) de tribromo-2,4,6-phénol, F. 91—92°.

Après avoir lavé à l'eau la solution éthérée⁴⁾, on réduit le volume à 20 cm³ et laisse cristalliser pendant 24 h; on obtient ainsi 3,68 g d'o-tolile-dianile, F. 172—176°. Par distillation du filtrat, on isole une fraction Eb. 200—300°/2 mm qui, recristallisée dans un mélange tétrahydro-furanne éthanol, donne encore 0,35 g de dianile F. 177—180°. Rendement total en dianile brut: 69%. Après recristallisation dans un mélange tétrahydro-furanne éthanol, F. 183—184° (cristaux octaédriques jaunes).

$C_{28}H_{24}N_2$ (388,49) Calculé N 7,21 Trouvé N 6,94%

Hydrolyse de l'o-tolile-dianile: On introduit 150 mg de dianile dans 5 cm³ d'acide sulfurique à 60% et chauffe 1 h à reflux. Après avoir ajouté 10 cm³ d'eau, on extrait à l'éther, chasse le solvant et recristallise trois fois le résidu dans l'éthanol; on obtient 40 mg d'un produit F. 91—93° identique à l'o-tolile préparé à partir de chlorure d'otolyle⁵⁾ (F. et F. du mélange). La solution aqueuse acide contient de l'aniline que nous avons identifiée sous forme de tribromo-2,4,6-aniline (F. et F. du mélange avec un échantillon authentique).

4. *Action du sodium sur le phénylimino-p-toluato de phényle*. 8,62 g (0,03 moles) d'imino-éther sont traités comme ci-dessus par 1,5 g de sodium. Après neutralisation par l'acide acétique glacial, on agit avec de la soude caustique diluée, acidifie l'extrait aqueux, et traite par l'eau de brome. Rendement: 8,93 g (90%) de tribromo-2,4,6-phénol.

Après avoir séché la solution éthérée, on évapore le solvant et recristallise le résidu dans l'éthanol; on obtient ainsi 2,69 g de p-tolile-dianile F. 148—149°. Par distillation du filtrat alcoolique sous pression réduite, on isole deux fractions Eb. 175—210°/0,8 mm et Eb. 210—280°/0,8 mm. La fraction 175—210° cristallise par addition d'éther en donnant 0,38 g (rdt. 6%) de p-toluanilide F. 148°, et la fraction 210—280° cristallise par addition d'éthanol en donnant encore 0,08 g de p-tolile-dianile F. 148—149°. Rendement total en dianile: 48%. Après recristallisation dans un mélange dioxanne-éthanol, F. 150—150,5° (paillettes jaunes).

$C_{28}H_{24}N_2$ (388,49) Calculé N 7,21% Trouvé N 7,38%

Hydrolyse du p-tolile-dianile: On chauffe le dianile à reflux durant 30 min avec de l'acide chlorhydrique à 20%; après extraction à l'éther, évaporation du solvant et recristallisation du résidu dans l'éthanol, on obtient des cristaux jaune pâle de p-tolile F. 103—104° (*D. Vorländer & C. van der Merve*⁶⁾: F. 104—105°). Ce composé se transpose, sous l'action de l'éthylate de potassium en milieu éthéré⁷⁾, en donnant de l'acide p-tolilique F. 130—131° (*L. Gattermann*⁸⁾: F. 131°).

²⁾ Cet imino-éther a déjà été préparé d'une manière analogue par *A. W. Chapman* (*J. chem. Soc.* **1927**, 1748) qui n'indique toutefois aucun rendement.

³⁾ L'azote est purifié selon *L. J. Brady*, *Anal. Chemistry* **20**, 1033 (1948).

⁴⁾ Il est préférable de ne pas sécher la solution éthérée, car le dianile commence souvent à cristalliser avant la concentration de cette solution.

⁵⁾ *R. C. Fuson & A. I. Rachlin*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 343 (1946).

⁶⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**, 2461 (1911).

⁷⁾ *A. Schönberg & K. T. Keller*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **56**, 1641 (1923).

⁸⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **347**, 364 (1906).

La solution aqueuse acide contient de l'aniline que nous avons identifiée sous forme de dérivé tribromé.

5. *Action du sodium sur le phénylimino-o-méthoxybenzoate de phényle*. 9,10 g (0,03 moles) d'imino-éther, traités exactement comme sous 4., ont donné 8,93 g (rdt. 90%) de tribromo-2,4,6-phénol et 2,34 g de diméthoxy-2,2'-benzile-dianile brut, F. 196—203°, Eb. 290—320°/0,8 mm. Il n'a pas été isolé d'anilide. Par recristallisation du dianile brut dans un mélange dioxanne-éthanol, on obtient 1,95 g (rdt. 31%) de produit F. 203—204° (paillettes jaunes).

$C_{25}H_{24}O_2N_2$ (420,49) Calculé C 79,97 H 5,76% Trouvé C 80,21 H 5,68%

Hydrolyse du diméthoxy-2,2'-benzile-dianile: En procédant comme dans le cas du p-tolile-dianile, on obtient du diméthoxy-2,2'-benzile F. 129—130° (F. B. Garner & S. Sugden⁹): F. 130°. Sous l'action de l'éthylate de potassium en milieu étheré⁷, ce composé donne l'acide diméthoxy-2,2'-benzique F. 159—160° (A. Schönberg & K. T. Keller⁷): F. 160°.

6. *Action du sodium sur le phénylimino-p-méthoxybenzoate de phényle*. a) *En milieu étheré*. 9,10 g (0,03 moles) d'imino-éther sont traités comme précédemment par 1,5 g de sodium dans 100 cm³ d'éther anhydre, etc. On obtient 1,29 g (rdt. 13%) de tribromo-2,4,6-phénol.

Après avoir séché la solution étherée, on chasse le solvant, distille le résidu sous pression réduite et recristallise dans l'éthanol la fraction Eb. 180—210°/0,2 mm; on récupère ainsi 7,46 g (82%) de produit de départ F. 84—85°. Les eaux-mères de la recristallisation sont réunies au résidu de la distillation et le mélange est hydrolysé par ébullition à reflux durant 30 min avec de l'acide chlorhydrique à 20%. On extrait ensuite à l'éther, chasse le solvant et recristallise le résidu dans l'éthanol; rendement: 0,026 g (0,7%) de diméthoxy-4,4'-benzile, F. 126—132° (M. Boesler¹⁰): F. 133°.

b) *En milieu d'éther n-butylique*. On ajoute 9,10 g d'imino-éther à une émulsion de 1,5 g de sodium dans 100 cm³ d'éther n-butylique bouillant, puis on chauffe à reflux pendant 13 h dans une atmosphère d'azote purifié. En procédant comme précédemment, on obtient 6,06 g (rdt. 61%) de tribromo-2,4,6-phénol.

Après avoir filtré la solution étherée qui contenait en suspension une certaine quantité de p-méthoxybenzanilide, on chasse le solvant et hydrolyse le résidu par ébullition à reflux durant 30 min avec de l'acide chlorhydrique à 20%. En extrayant à l'éther le produit de l'hydrolyse, on obtient une solution étherée E, une solution aqueuse A et un produit insoluble P.

La solution étherée E donne, après évaporation du solvant, un résidu que l'on recristallise dans l'éthanol et redissout partiellement dans l'éther. La partie insoluble, qui est du p-méthoxybenzanilide, est filtrée et jointe à l'anilide obtenu précédemment; en recristallisant le tout dans l'éthanol, on obtient 0,935 g (rdt. 13,7%) de p-méthoxybenzanilide, F. 168°. Le filtrat étheré est évaporé à sec, et le résidu recristallisé dans l'éthanol; rendement: 0,137 g (3,7%) de diméthoxy-4,4'-benzile, F. 130—132° (M. Boesler¹⁰): F. 133°. Traité par l'éthylate de potassium en milieu étheré⁷, ce composé donne l'acide diméthoxy-4,4'-benzique, F. 163—164° (M. Boesler¹⁰): F. 164°.

Après avoir alcalinisé la solution A, on l'épuise à l'éther, élimine le solvant et distille le résidu sous pression réduite. La fraction Eb. 160—170°/0,5 mm donne, après recristallisation dans l'isopropanol, 0,326 g d'un produit F. 62—64° identique à la p-méthoxybenzyl-aniline obtenue par hydrogénation catalytique de la p-méthoxybenzylidène-aniline¹¹ (F. et F. du mélange).

Le produit insoluble P (0,29 g) est un chlorhydrate, F. 250—257°; trituré avec de la soude caustique éthanolique, il donne une base qui, après lavage avec beaucoup d'eau et recristallisation dans l'éthanol, fond à 133,5—134°. Cette base est identique à la N,N'-diphényl-p-méthoxybenzamidine préparée, d'après M. W. Partridge¹², par l'action de l'aniline sur le chlorure de p-méthoxybenzylidène-aniline (F. et F. du mélange).

⁹) J. chem. Soc. 1927, 2882.

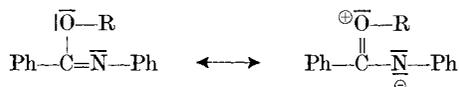
¹⁰) Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 327 (1881).

¹¹) 2 g d'anile + 10 cm³ d'éthanol absolu + 0,5 g de nickel de Raney, température et pression ordinaires.

¹²) J. chem. Soc. 1949, 3045.

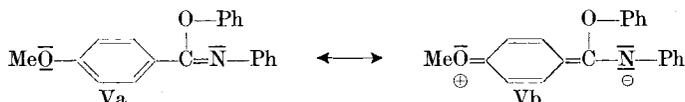
Discussion.

Nous avons vu précédemment¹⁾ que la réaction entre les éthers phénylimino-benzoïques et le sodium pouvait être comparée avec la réaction entre la benzylidène-aniline et le sodium. Les éthers phénylimino-benzoïques sont cependant, d'une manière générale, nettement moins réactifs que la benzylidène-aniline. Ce fait doit provenir de l'existence chez ces imino-éthers d'un effet de mésomérie qui affaiblit le caractère électrophile de l'atome d'azote et diminue ainsi son affinité pour le sodium métallique:

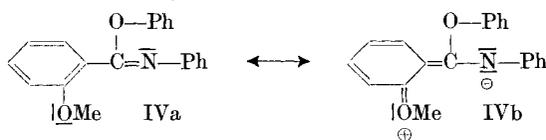


Cet effet s'atténue si le radical R est lui-même électrophile, par ex. s'il s'agit d'un radical phényle; c'est ainsi que le phénylimino-benzoate de phényle (R = Ph) est beaucoup plus réactif vis-à-vis du sodium que le phénylimino-benzoate d'éthyle (R = Et¹⁾).

On peut interpréter d'une manière analogue la faible réactivité du phénylimino-p-méthoxybenzoate de phényle (V). En effet, par suite de mésomérie, le groupe méthoxyle en position para provoque également un affaiblissement du caractère électrophile de l'atome d'azote:



Dans le cas du dérivé o-méthoxylé IV, un effet semblable existe certainement, mais il est plus faible en raison d'une contribution relativement moins importante de la structure limite o-quinonique IVb à l'hybride de résonance¹³⁾:



SUMMARY.

Phenyl phenylimino-o- and p-toluates (II and III resp.) and phenyl phenylimino-o-methoxybenzoate (IV) react readily with metallic sodium in ethyl ether to produce mainly substituted benzildianils. Under the same conditions, phenyl phenylimino-p-methoxybenzoate (V) fails to react appreciably, but yields in boiling n-butyl ether a complex mixture which can be partially hydrolyzed to give compounds VI-IX.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹³⁾ On sait en effet qu'une structure o-quinonique est moins stable qu'une structure p-quinonique; voir aussi C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, p. 267, London 1953.