

46. Synthèse de *N*-Alkyl-arylamines par Thermolyse ou Photolyse d'Alkyl-3-diaryl-1,3-triazènes

par Michel Julliard¹), Gaston Vernin et Jacques Metzger

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Associé au CNRS LA 126, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cedex 4

(18.IX.79)

Synthesis of *N*-Alkyl-arylamines by Thermolysis or Photolysis of 3-Alkyl-1,3-bis(*p*-chlorophenyl)triazenes

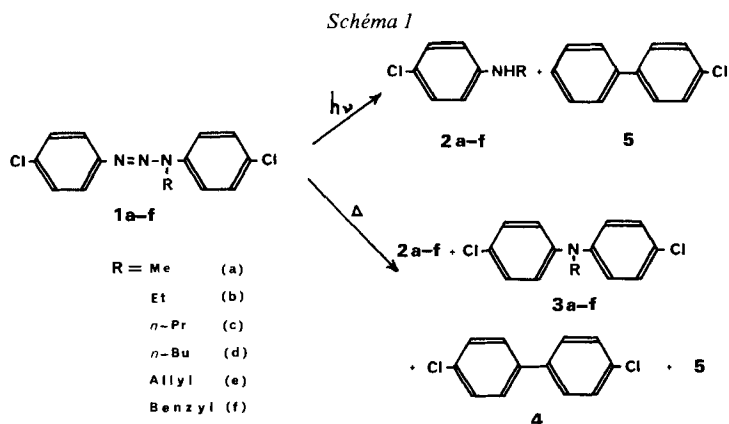
Summary

The thermolysis of 3-alkyl-1,3-bis(*p*-chlorophenyl)triazenes in benzene or methanol leads to the formation of *N*-alkyl-*p*-chloroanilines (**2**) in 19–50% yield, *N*-alkyl-bis(*p*-chlorophenyl)amines (**3**) in 7.5–15.5% yield and 4,4'-dichlorobiphenyle (**4**) in 1–7% yield; besides with benzene as the substrate, 4-chlorobiphenyle (**5**) (12–20% yield) was also formed. The photolysis in methanol gives only the *N*-alkyl-*p*-chloroanilines (**2**) in 32–40% yield. In these two cases the results are consistent with a radical pair formation in a solvent cage, recombination (thermolysis) and/or diffusion (thermolysis and photolysis) with intermolecular abstraction of hydrogen. A free radical chain mechanism is involved in the photolytic process and the quantum yield is high.

Introduction. - Nous avons décrit récemment [1] la synthèse d'alkyl-3-diaryl-1,3-triazènes (**1**) par alkylation en catalyse par transfert de phase des diaryl-1,3-triazènes. L'intérêt biologique de ces triazènes en tant qu'antitumoraux potentiels et l'exploitation d'une nouvelle voie de synthèse de *N*-alkylanilines (**2**) nous ont incités à étudier le comportement thermique et photochimique de ces produits peu connus [2]. Il était également intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus précédemment [3] [4].

Résultats. - 1. *Décomposition thermique des alkyl-3-bis(p-chlorophényl)-1,3-triazènes. Synthèse de N-alkyl-p-chloroanilines.* Les triazènes **1a-f** ont été décomposés en milieu neutre par chauffage à reflux dans le benzène ou le méthanol, en donnant (cf. Schéma 1) les *N*-alkyl-*p*-chloroanilines **2a-f**, les *N*-alkyl-bis(*p*-chlorophényl)-amines **3a-f** et le dichloro-4,4'-biphényle (**4**). En outre, dans le benzène, il se forme le chloro-4-biphényle (**5**). Les rendements en amines secondaires **2** et tertiaires **3** d'une part et la réactivité des triazènes de départ d'autre part sont du même ordre de grandeur dans les deux solvants. Dans le benzène, les rendements en chloro-4-

¹) Auteur de correspondance.



biphényle (5) sont nettement moins élevés que lors de la décomposition photochimique des triazènes 1 et des diaryl-1,3-triazènes [3] [4]. De plus, d'après les résultats de réactions compétitives, les alkyl-3-bis(*p*-chlorophényl)-1,3-triazènes 1 se décomposent environ 6 fois plus vite que le bis(*p*-chlorophényl)-1,3-triazène.

2. *Décomposition photochimique des alkyl-3-bis(p-chlorophényl)-1,3-triazènes. Synthèse sélective de N-alkyl-p-chloroanilines (2).* Les photolyses ont été effectuées à température ambiante sous atmosphère d'azote. Dans le méthanol on observe uniquement la formation de *N*-alkyl-*p*-chloroanilines (2a-f) (Rdt. moyen 40%). La photolyse des alkyl-3-diaryl-1,3-triazènes dans les solvants non aromatiques constitue donc une méthode de synthèse intéressante des *N*-alkylanilines qui ne sont pas aisément accessibles par les méthodes classiques.

Dans le benzène, le chloro-4-biphényle (5) est le principal produit de la réaction (Rdt. 50%) comme dans le cas des diaryl-1,3-triazènes. Les *N*-alkyl-bis(*p*-chlorophényl)amines (3) et le dichloro-4,4'-biphényle (4) n'ont pas été décelés dans le milieu réactionnel. La paire de radicaux formée à la lumière n'est donc pas équiva-

Tableau 1. Rendements en produits de décomposition thermique des triazènes 1

Triazènes	Solvant Méthanol (a) Benzène (b)	Rendements en produits %			
		2	3	4	5
1a	(a)	34,2	13,2	5,0	-
	(b)	34,5	11,0	5,0	20,0
1b	(a)	37,2	15,5	5,0	-
	(b)	36,7	10,0	4,0	20,5
1c	(a)	40,0	15,2	6,2	-
	(b)	50,7	13,0	4,0	22,0
1d	(a)	37,0	15,4	6,2	-
	(b)	47,0	13,5	4,0	19,2
1e	(a)	23,3	8,4	2,0	-
	(b)	36,6	11,3	1,0	14,2
1f	(a)	19,3	7,5	1,0	-
	(b)	32,4	12,5	7,2	12,5

Tableau 2. Rendements en produits de photolyse des triazènes **1**

Triazènes	Solvant Méthanol (a) Benzène (b)	Rdt.(%)	
		2	5
1a	(a)	37,1	-
	(b)	36,2	47,0
1b	(a)	37,2	-
	(b)	37,5	50,3
1c	(a)	40,4	-
	(b)	38,7	52,0
1d	(a)	37,6	-
	(b)	39,5	50,5
1e	(a)	33,5	-
	(b)	32,4	45,6
1f	(a)	39,0	-
	(b)	38,1	53,8

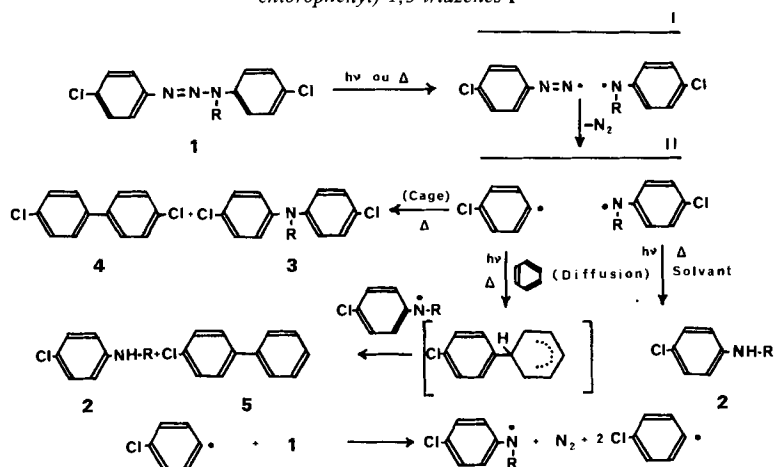
lente à la paire de radicaux formée thermiquement. De plus la réactivité photochimique des alkyl-3-bis(*p*-chlorophényl)-1,3-triazènes (**1**) est plus grande que celle des diaryl-1,3-triazènes [3] (*cf. Tabl. 3*). Alors que ces derniers ont un rendement quantique de disparition plus élevé dans le benzène ($\Phi \approx 2$) que dans le méthanol ($\Phi \approx 0,1$), les alkyl-3-bis(*p*-chlorophényl)-1,3-triazènes (**1**) ont des rendements quantiques de disparition élevés, du même ordre de grandeur dans les deux solvants, ce qui implique un mécanisme radicalaire en chaîne.

Discussion. - Les *N*-alkyl-bis(*p*-chlorophényl)-1,3-triazènes **1a-f** se décomposent thermiquement et photochimiquement en donnant des paires de radicaux. La rupture homolytique des triazènes évoquée par d'autres auteurs [5-7] et confirmée par la mise en évidence d'un effet P(A)NIC en ¹H-RMN. dynamique [8] conduit à une première paire de radicaux *N*-alkyl-*p*-chlorophénylamine et *p*-chlorophénylazo (*cf. Schéma 2*). La perte rapide d'une molécule d'azote forme une deuxième paire de radicaux chloro-4-phényle et *N*-alkyl-*p*-chlorophénylaminyle.

Par voie thermique on observe une réaction de recombinaison en cage de ces radicaux conduisant d'une part aux amines tertiaires **3a-f** ($\approx 10\%$ du mélange global) et d'autre part au dichloro-4,4'-biphényle (**4**). Cette réaction n'est pas observée photochimiquement. Dans les deux cas, la réaction principale est une

Tableau 3. Photoréactivités et rendements quantiques de disparition à 360 nm des triazènes **1**

Triazènes	Photoréactivités par rapport au diazoaminobenzène		Rendements quantiques de disparition à 360 nm	
	CH ₃ OH	C ₆ H ₆	CH ₃ OH	C ₆ H ₆
Diazoaminobenzène	1	1	0,11	2,85
1 R = H	0,59	0,88	0,06	2,50
1a	54,6	1,22	6,0	3,48
1b	54,5	1,44	6,0	4,12
1c	50,9	1,46	5,6	4,17
1d	48,2	1,52	5,3	4,33
1e	57,3	2,02	6,3	5,75
1f	61,8	2,72	6,8	7,75

Schéma 2. Mécanisme de la décomposition thermique (Δ) et photochimique ($h\nu$) des *N*-alkyl-3-bis(*p*-chlorophényl)-1,3-triazènes 1

diffusion des radicaux de la paire II à l'extérieur de la cage de solvant. Les radicaux *N*-alkyl-(*p*-chlorophényl)aminyle conduisent après arrachement intermoléculaire d'hydrogène aux *N*-alkyl-*p*-chloroanilines **2a-f**. Dans le benzène le radical *p*-chlorophényle forme un complexe intermédiaire σ -arylcyclohexadiényle et l'oxydation par les radicaux *N*-alkyl-(*p*-chlorophényl)aminyle donne le chloro-4-biphényle (**5**) et l'amine secondaire **2**. Les radicaux aminyle ne donnent pas cette réaction [9]. Les rendements quantiques de disparition des triazènes supérieurs à 1 lors des réactions de photolyse impliquent un mécanisme radicalaire en chaîne que l'on peut expliquer par une attaque des radicaux chloro-4-phényle sur le triazène avec régénération du radical. D'autre part la formation par voie photochimique des seuls produits de diffusion est logique si l'on admet que la paire de radicaux qui leur donne naissance est une paire triplet alors que par voie thermique cette paire est singulet. Le fait que la photolyse des triazènes **1** est piégée par le naphthalène, le stilbène-(*E*) et le pentadiène-1,3-(*Z*) appuie cette hypothèse. L'état excité mis en jeu dans la réaction photochimique est vraisemblablement le premier état triplet T_1 (au lieu du singulet S_1 dans le cas des diaryl-1,3-triazènes). Cette différence peut provenir de la modification de la géométrie de l'état excité (notamment à cause de la *N*-alkylation de l'atome d'azote en position 3) aboutissant à un meilleur rendement de passage inter-système $S_1 \rightarrow T_1$. La conséquence pratique intéressante déjà évoquée [4] est la possibilité de synthèse sélective des *N*-alkyl-arylamines par décomposition des alkyl-3-di-aryl-1,3-triazènes dans les solvants non aromatiques.

Partie expérimentale

1. *Généralités.* Le benzène et le méthanol (*Merck*) de qualité «pour analyse» sont utilisés tels quels. Les irradiations sont effectuées avec une lampe plongeante de brûleur *Mazda* MAF 400 W. CCM.: les plaques de silice *Merck* PF 254 + 366 sont éluées avec le benzène. CG.: les analyses sont réalisées sur un appareil à ionisation de flamme type 5750 de *Hewlett Packard* (colonne SE 30, $\frac{1}{8}$ " , longueur 1,5 m, 10% sur *Chromosorb* WAW DMCS 80/100 en programmation de température $10^\circ/\text{min}$ de 120 à 260°).

Couplage CG./SM.: l'appareil utilisé est un *Varian* Mat 111 à 80 eV couplé avec un chromatographe *Aerograph* 1400 (colonne *Apiezon* W 5% - KOH 3% sur *Chromosorb* W 80/100). $^1\text{H-RMN.}$: les spectres sont enregistrés sur un appareil R 32 à 90 MHz de *Perkin Elmer*. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au TMS. Les abréviations utilisées sont les suivantes: *s* singulet, *d* doublet, *t* triplet, *qa* quadruplet, *m* massif.

2. *Synthèse des triazènes 1*. Les solutions de diaryl-1,3-triazènes [3] [4] dans le mélange benzène/NaOH 10N 1:1 sont agitées 10 min à 50-60° en présence d'une quantité catalytique (10%) de chlorure de triéthylbenzèneammonium et d'un excès (20%) d'halogénure d'alkyle. Après disparition de la coloration rouge (complexe entre l'anion triazényle et le cation ammonium) on obtient une solution claire d'où est extrait le triazène 1.

3. *Détermination des rendements*. Les rendements sont déterminés par CG. (SE 30) selon la méthode de l'étalon interne ou par isolation du produit (CCM. prép. pour **2a-f** et **5**). Les rendements donnés dans les *Tableaux 2* et *3* sont les moyennes des deux valeurs.

4. *Détermination des rendements quantiques*. L'irradiation est effectuée dans un «carrousel» équipé de 20 tubes de 5 ml de capacité. L'énergie lumineuse utilisée est émise par un monochromateur à réseau construit au laboratoire et délivrant un faisceau monochromatique de 20 nm de largeur de bande passante. La lampe source de cet équipement est une *Osram* HBO 1000 W à vapeur de Hg. Le taux de disparition des triazènes est déterminé spectroscopiquement par mesure de la densité optique des solutions à 350 nm avant et après irradiation. Les produits identifiés dans le milieu réactionnel n'absorbent pas dans cette zone spectrale. Les faibles taux de conversion adoptés constituent une précaution supplémentaire. La bande à 350 nm pour une solution irradiée dans ces conditions reste bien résolue et ne subit pas d'élargissement. Les mesures actinométriques sont faites suivant la méthode de *Parker* [10]. Les tubes de ferrioxalate de potassium sont irradiés en 10 fractions successives d'1 min au cours de la photolyse. Les concentrations des solutions sont telles que leurs densités ne deviennent jamais inférieures à 2.

5. *Décomposition thermique*. Les triazènes **1** (1 mmol) dans 0,1 mol de solvant sont portés à une température voisine de la température d'ébullition du solvant jusqu'à disparition complète (contrôle CCM.). Le solvant en excès est ensuite éliminé sous vide et les produits résiduels séparés par CCM. prép. (*Silice Merck* PF 254+366, benzène/hexane 1:1).

6. *Décomposition photochimique*. Les triazènes **1** (1 mmol) dans 200 ml de solvant sont irradiés, à température ambiante, avec un filtre *Pyrex* et sous N_2 jusqu'à disparition complète. Le mélange réactionnel est ensuite traité comme lors des décompositions thermiques.

7. *Réactions compétitives*. Le mode opératoire est identique aux précédents mais on opère en présence d'un mélange équimoléculaire de 2 ou plusieurs triazènes **1**. Après réaction, le solvant est éliminé sous vide et le mélange résiduel est analysé par CG. par la méthode de l'étalon interne (biphényle).

8. *Identification des produits réactionnels*. Les *N*-alkyl-*p*-chloroanilines (**2**) et le chloro-4-biphényle (**5**) sont isolés par CCM.

8.1. *N-Méthyl-p-chloroaniline (2a)*. - $^1\text{H-RMN.}$ (CDCl_3): 7,10 (*d*, 2 H); 6,48 (*d*, 2 H); 3,70 (*s*, 1 H); 2,77 (*s*, 3 H). - SM.: 143, 141 (100, M^+); 142, 140 ($M^+ - \text{H}$); 129, 127 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN}$).

8.2. *N-Ethyl-p-chloroaniline (2b)*. - $^1\text{H-RMN.}$ (CDCl_3): 7,15 (*d*, 2 H); 6,53 (*d*, 2 H); 3,50 (*s*, 1 H); 3,16 (*qa*, 2 H); 1,25 (*t*, 3 H). - SM.: 157, 155 (M^+); 156, 154 ($M^+ - \text{H}$); 142, 140 (100).

8.3. *N-Propyl-p-chloroaniline (2c)*. - $^1\text{H-RMN.}$ (CDCl_3): 7,15 (*d*, 2 H); 6,55 (*d*, 2 H); 3,45 (*s*, 1 H); 3,12 (*t*, 2 H); 1,75 (*qa*, 2 H); 1,10 (*t*, 3 H). - SM.: 171, 169 (M^+); 170, 168 ($M^+ - \text{H}$); 142, 140 (100).

8.4. *N-Butyl-p-chloroaniline (2d)*. - $^1\text{H-RMN.}$ (CDCl_3): 7,20 (*d*, 2 H); 6,58 (*d*, 2 H); 3,60 (*s*, 1 H); 3,15 (*t*, 2 H); 1,80-1,30 (*m*, 4 H); 1,08 (*t*, 3 H). - SM.: 185, 183 (M^+); 184, 182 ($M^+ - \text{H}$); 142, 140 (100).

8.5. *N-Allyl-p-chloroaniline (2e)*. - $^1\text{H-RMN.}$ (CDCl_3): 7,13 (*d*, 2 H); 6,53 (*d*, 2 H); 6,20-5,70 (*m*, 1 H); 5,28 (*d*, 2 H); 3,73 (*d*, 2 H). - SM.: 169, 167 (M^+); 168, 166 ($M^+ - \text{H}$); 142, 140 (100); 132, 131, 130, 76, 74.

8.6. *N-Benzyl-p-chloroaniline (2f)*. - $^1\text{H-RMN.}$ (CDCl_3): 7,32 (*s*, 5 H); 7,11 (*d*, 2 H); 6,53 (*d*, 2 H); 6,53 (*d*, 2 H); 4,30 (*s*, 2 H); 4,02 (*s*, 1 H). - SM.: 219, 217 (M^+); 218, 216 ($M^+ - \text{H}$); 155, 153, 151, 105 (100, C_7H_7^+); 77.

8.7. *Chloro-4-biphényle (5)*. CG.: ce composé a été identifié par comparaison des temps de rétention relatifs avec un échantillon authentique. - SM.: 190, 188 (100, M^+); 153, 152, 76.

9. *Identification des produits secondaires.* - 9.1. *Méthyl-bis(p-chlorophényl)amine (3a).* - CG./SM.: 255, 253, 251 (M^+); 241, 239, 237 ($C_{12}H_9Cl_2N^+$); 217, 216, 215, 214, 201, 180, 167, 140.

9.2. *Ethyl-bis(p-chlorophényl)amine (3b).* - CG./SM.: 269, 267, 265 (M^+); 254, 252, 250 ($M^+ - Me$); 241, 239, 237 ($C_{12}H_9Cl_2N^+$); 217, 216, 215, 214, 201, 180, 167, 140.

9.3. *n-Propyl-bis(p-chlorophényl)amine (3c).* - CG./SM.: 283, 281, 279 (M^+); 254, 252, 250 ($M^+ - Et$); 217, 216, 215, 214, 180.

9.4. *n-Butyl-bis(p-chlorophényl)amine (3d).* - CG./SM.: 297, 295, 293 (M^+); 254, 252, 250 ($M^+ - Pr$); 217, 216, 215, 214, 180.

9.5. *Allyl-bis(p-chlorophényl)amine (3e) et benzyl-bis(p-chlorophényl)amine (3f).* CG.: elles sont identifiées par rapport aux alkyl-bis(p-chlorophényl) amines **3a-d** d'après les temps relatifs de rétention et les indices de Kováts.

Dichloro-4,4'-biphényle (4). - CG./SM.: 226, 224, 222 (100, M^+); 152 ($C_{12}H_8^+$).

Nous remercions Madame C. Charlot du centre de couplage CG./SM. pour son amicale collaboration.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Vernin & J. Metzger, *Synthesis* 12, 921 (1978).
- [2] K. Vaughan & M. F. G. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* 7, 377 (1978).
- [3] M. Julliard, M. Scelles, A. Guilemonat, G. Vernin & J. Metzger, *Tetrahedron Letters* 1977, 375.
- [4] M. Julliard, G. Vernin & J. Metzger, *Helv.* 63, 456 (1980).
- [5] L. I. Skripnik, V. Ya. Pochinok & T. F. Prikhod'ko, *Chim. Geter. Soed.* 2, 201 (1971); *Chem. Abstr.* 75, 48111n (1971).
- [6] I. Szczerek, J. Kalinowski & P. Nantka-Namirski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. chim.* 21, 83 (1973); *Chem. Abstr.* 79, 4642q (1973).
- [7] S. A. Kathiriya, Ph. D. Thesis, Université de Détroit, Michigan 1973.
- [8] G. Vernin, C. Siv, J. Metzger, M. Chanon & A. Archavlis, *Nouveau J. Chim.* 2, 625 (1978).
- [9] D. Mckay & W. A. Waters, *J. chem. Soc.* 1966, 813.
- [10] C. G. Hatchard & C. A. Parker *Proc. Roy. Soc. A* 235, 518 (1956).