

Synthèse et étude rmn du proton des dérivés du méthylène-1,1' diimidazole et du méthylène-1,1' dibenzimidazole

Rosa María Claramunt*

Química Orgánica, Universidad Nacional de Educación a Distancia,
Ciudad Universitaria, Madrid-3, Espagne

José Elguero et Teresa Meco

Instituto de Química Médica, CSIC, Juan de la Cierva 3,
Madrid-6, Espagne

Reçu le 3 decembre 1982

Un certain nombre de sels quaternaires du méthylène-1,1' diimidazole et du méthylène-1,1' dibenzimidazole ont été préparés et étudiés par résonance magnétique du proton comparativement aux sels quaternaires de méthyl-1 imidazole et méthyl-1 benzimidazole. L'effet des chélates d'euporium ainsi que des expériences d'effet overhauser nucléaire ont été utilisées pour l'attribution des protons.

J. Heterocyclic Chem., **20**, 1245 (1983).

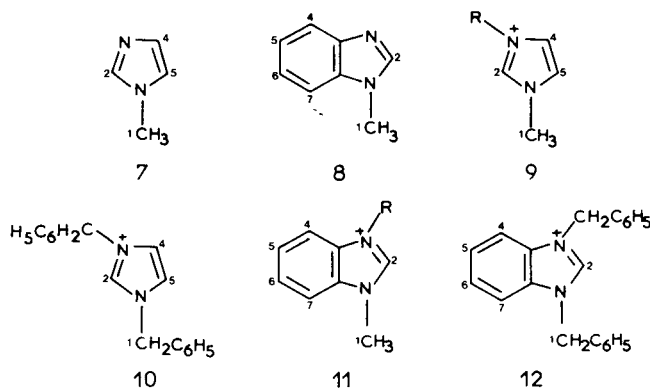
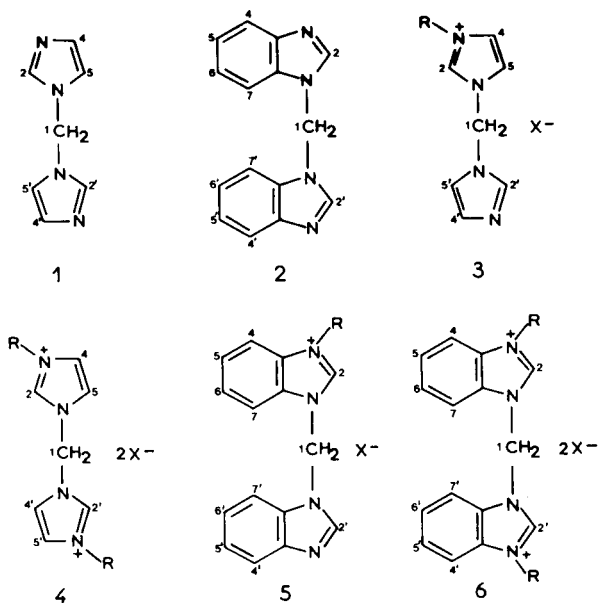
La synthèse des deux composés faisant l'objet de cette Note, **1** et **2**, a déjà été décrite [2]. La méthode utilisée faisait appel à la réaction de l'hétérocycle correspondant avec le dichlorométhane dans les conditions de la catalyse par transfert de phase, liquide-liquide pour le premier et solide-liquide pour le second. Ayant eu besoin de quantités importantes de ces deux produits pour étudier leur réactivité, leur synthèse a été optimisée (voir partie expérimentale), atteignant maintenant des rendements convenables.

naire, **4** et **6**, mais, sauf avec le chloro-1 dinitro-2,4 benzène, seuls les produits de double addition ont été isolés, prouvant que la nucléophilie de l'atome d'azote N₃, n'est pas affectée n'est pas affectée par la charge positive de l'autre noyau hétérocyclique. Ainsi ont été préparés **3d**, **4a**, **4b**, **4c**, **6a** et **6b**. Compound **4c** was tested against HeLa cells and was found inactive.

Etude en résonance magnétique nucléaire du proton. Attribution des signaux.

a) Molécules neutres.

Aussi surprenant que cela puisse paraître, les spectres du ¹H des substances de référence, les dérivés de l'imidazole et du benzimidazole sont fort mal connus. Aussi avons nous décidé de mener parallèlement l'étude de quelques produits monohétérocycliques et de leur sels.



a, R = CH₃, **b**, R = CH₂CH=CH₂, **c**, R = CH₂C₆H₅, **d**, R = C₆H₄(NO₂)₂, 2,4

Nous avons préparé une série de sels quaternaires par addition électrophile sur les atomes d'azote pyridiniques en positions 3 et 3'. Les réactifs employés ont été: iodure de méthyle **a**, bromure d'allyle **b**, chlorure de benzyle **c** et chloro-1 dinitro-2,4 benzène **d**. Chaque fois de deux produits sont possibles, le monosel, **3** et **5**, et le disel quater-

Les signaux du méthyl-1 imidazole (**7**) dans le deutério-chloroforme avaient été attribués [3] par comparaison avec les spectres des diméthyl-1,4 et diméthyl-1,5 imidazoles. Les valeurs du Tableau I diffèrent légèrement ($\leq 0,1$

ppm), mais le fait important est que le classement $\delta_{H_4} > \delta_{H_5}$ (le signal du proton H_4 résonne aux fréquences les plus élevées) est respecté. Cette attribution fut confirmée [4] en utilisant l'effet paramagnétique des chélates d'euporium: les signaux des protons les plus proches de l'atome d'azote nucléophile, N_3 , sont les plus déplacés. Dans la figure 1 sont réunies les valeurs des pentes en ramenant à 100 celle du signal le plus sensible, celui de proton H_2 .

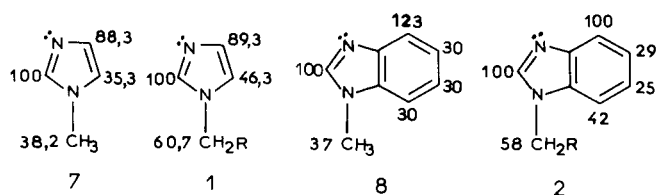


Figure 1. Déplacements des signaux produits par l'euporium (pentes des droites) (solvant: deutériochloroforme).

L'attribution des signaux dans l'hexadeutéridiméthylsulfoxyde (DMSO- d_6) repose sur le fait que, dans le deutériochloroforme $J_{25} > J_{24}$. Il est généralement admis que les constantes de couplage sont relativement peu sensibles aux effets de solvant. Cette attribution a été vérifiée en étudiant un mélange des deux solvants: on voit clairement (Tableau I) que les signaux des protons H_4 et H_5 se croisent (dans le DMSO- d_6 , $\delta_{H_5} > \delta_{H_4}$).

Pour attribuer les signaux du méthylène-1,1' diimidazole (1) (Tableau I) dans les mêmes solvants, nous avons utilisé les trois critères ci-dessus discutés: le fait que $J_{25} > J_{24}$, les mélanges de solvants et les réactifs de déplacement [$Eu(fod)_3$: tris (heptafluoro-6,6,7,7,8,8,8 diméthyl-2,2 octane-3,5-dionate) d'euporium] (Figure 1). Tous les résultats sont cohérents entre eux et avec ceux du cas précédent, même l'inversion des signaux des protons H_4 et H_5 dans les deux solvants. L'effet de l'euporium montre des analogies (protons H_2 et H_4) mais aussi des différences: le signal du méthylène se déplace, proportionnellement, beaucoup plus que celui du méthyle, ce qui traduirait une complexation simultanée sur les deux noyaux imidazoliques.

Le spectre du méthyl-1 benzimidazole (8) dans l'hexadeutéridiméthylsulfoxyde a fait l'objet d'une analyse rigoureuse par la méthode Laocoon [5]; les déplacements chimiques figurent dans le tableau II. Dans le deutériochloroforme et à 90 MHz, un seul des quatre protons benzéniques apparait différencié à 7,76 ppm. D'après sa multiplicité (une seule constante de couplage *ortho*) il ne peut s'agir que de H_4 ou H_7 . Les spectres effectués en présence d' $Eu(fod)_3$ démontrent, sans ambiguïté, qu'il s'agit de H_4 , dont le signal se déplace encore plus que celui de H_2 .

Nous avons enregistré le spectre du méthylène-1,1' di-

benzimidazole (2) dans le deutériochloroforme, l'hexadeutéridiméthylsulfoxyde et dans un mélange de ces deux solvants. Ceci ajouté à l'effet de l'euporium (Figure 1) a permis d'attribuer les signaux de H_4 et H_7 . Dans cette série le croisement des signaux a lieu exclusivement en série dibenzimidazole: 8, $\delta_{H_4} > \delta_{H_7}$ (deutériochloroforme et DMSO- d_6); 2, $\delta_{H_4} > \delta_{H_7}$ (deutériochloroforme) et $\delta_{H_7} > \delta_{H_4}$ (DMSO- d_6). Quant aux valeurs de la Figure 1, elles montrent un parallélisme des couples 7-1 et 8-2. L'effet sur H_7 dans le dérivé 2 pourrait s'expliquer avec une conformation privilégiée proche de celle de la Figure 2, en équilibre dynamique avec une conformation identique où les deux noyaux benzimidazole auraient leurs positions permutées.

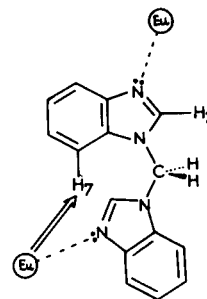


Figure 2. Possible conformation du complexe 2- $[Eu(fod)_3]_2$.

b) Cations.

Le problème de l'attribution des signaux dans les cations imidazolium est plus compliqué à cause de la plus grande symétrie de la molécule qui se traduit par le fait que $\delta_{H_4} \cong \delta_{H_5}$. Expérimentalement, deux des critères antérieurement utilisés ne sont plus applicables; d'un côté, $J_{24} \cong J_{25}$, même quand les deux azotes portent des substituants différents; d'un autre côté, les chélates de lanthanide deviennent inutilisables car la molécule ne possède pas des paires libres. Il reste, pour faire l'attribution des signaux, la comparaison entre différentes molécules convenablement substituées.

Dans le tableau III figurent les sels quaternaires dérivés de l'imidazole. Le spectre du diméthyl-1,3 imidazolium (9a) a donné lieu à une controverse en ce qui concerne l'attribution des signaux [5,6,7]. Le problème est aujourd'hui résolu: les valeurs du tableau III dans l'eau lourde sont celles de Caesar et Overberger [6].

Le seul problème est l'attribution des signaux dûs à H_4 et H_5 quant $R_1 \neq R_3$; dans certains cas ils coïncident, produit 9b dans d'autres, ils sont très proches et l'attribution ne présente pas d'intérêt (produit 3d en solution dans l'eau lourde). Pour les autres, l'attribution du tableau III correspond à l'hypothèse raisonnable suivante: le signal de H_4 doit être plus sensible que celui de H_5 au changement de nature de R.

Tableau I

Molécules neutres, série de l'imidazole (δ en ppm, J en Hz)

Produit	Solvant	1	2	4	5	J ₂₄	J ₂₅	J ₄₅
7	CDCl ₃	3,55	7,33	6,95	6,83	0,73	1,22	1,30
	DMSO-d ₆	3,64	7,50	6,92	7,09	0,83	1,15	1,25
	60% CDCl ₃ -40% DMSO-d ₆	3,61	7,41	6,93	6,90	—	—	—
1	CDCl ₃	6,02	7,64	7,08	6,98	0,88	1,36	1,40
	DMSO-d ₆	6,25	7,93	6,92	7,38	0,80	1,25	1,35
	67% CDCl ₃ -33% DMSO-d ₆	6,14	7,78	7,03	7,13	—	—	—

CDCl₃: deutériochloroforme.

Tableau II

Molécules neutres, série du benzimidazole (δ en ppm, J en Hz)

Produit	Solvant	1	2	4	5	6	7
8	CDCl ₃	3,74	7,77	7,76	7,3	7,3	7,3
	DMSO-d ₆ (5)	3,82	8,17	7,69	7,22	7,27	7,54
2	CDCl ₃	6,43	8,09	7,77	7,32	7,32	7,32
	DMSO-d ₆	6,88	8,75	7,62	7,25	7,25	7,87
	40% CDCl ₃ -60% DMSO-d ₆	6,81	8,58	7,66	7,23	7,23	7,72

CDCl₃: deutériochloroforme.

Tableau III

Sels quaternaires, série de l'imidazole (δ en ppm, J en Hz)

Produit	Solvant	1	2	4	5	J ₂₄	J ₂₅	J ₄₅	J ₁₂
9a	DMSO-d ₆	3,88	9,18	7,85	7,85	1,6	1,6	—	0,4
	eau lourde [6]	4,01	8,78	7,53	7,53	1,7	1,7	—	0,45
9b	DMSO-d ₆	4,03 [a]	9,60	8,03	8,03	1,5	1,5	—	—
9c	DMSO-d ₆	3,93 [b]	9,90	8,05	7,91	1,7	1,7	1,9	0,4
	eau lourde	3,97 [c]	8,87	7,50	7,50	—	—	—	0,5
9d	DMSO-d ₆	4,02 [d]	9,90	8,17	8,03	1,7	1,7	1,9	—
	eau lourde	4,05 [e]	9,16 [f]	7,74	7,69	—	—	2,1	—
10	DMSO-d ₆	5,57 [g]	10,02	7,97	7,97	1,5	1,5	—	—
	eau lourde	5,62 [h]	9,49	7,70	7,70	1,7	1,7	—	—
3d	DMSO-d ₆ (90°)	6,77 [i]	10,38	8,33	8,13	1,7	1,7	1,9	—
		[j]	8,20	6,95	7,61	—	—	—	—
	eau lourde	6,72 [k]	9,64 [f]	7,95	7,99	—	—	2,3	—
		[j]	8,13	7,17	7,47	—	—	—	—
4a	DMSO-d ₆	6,70 [l]	9,41	7,80	7,99	1,65	1,65	1,85	—
4b	DMSO-d ₆	6,92 [m]	9,79	7,93	8,29	—	—	2,1	—
4c	DMSO-d ₆ (90°)	6,89 [n]	10,09	7,82	8,28	—	—	—	—

[a] Méthyle; allyle en 3': 5,09 (d), 6,20 (m), 5,42 (m). [b] Méthyle; benzyle en 3': 5,62 (CH₂), 7,5 (H₀), 7,3 (H_{m,p}). [c] Méthyle; benzyle en 3': 5,42 (CH₂), 7,50 (Ph). [d] Méthyle; dinitro-2',4' phényle en 3': 8,26 (H_{6'}), 8,85 (H_{5'}), 9,01 (H_{3'}), J₀ = 8,4, J_m = 2,6 Hz. [e] Méthyle; dinitro-2',4' phényle en 3': 8,04 (H_{6'}), 8,75 (H_{5'}), 9,14 (H_{3'}), J₀ = 8,6, J_m = 2,6 Hz. [f] Ce proton s'échange avec le solvant. [g] CH₂; phényle: 7,45. [h] CH₂; phényle: = 7,6. [i] CH₂; dinitro-2',4' phényle en 3': 8,27 (H_{6'}), 8,75 (H_{5'}), 8,94 (H_{3'}), J₀ = 8,5, J_m = 2,5 Hz. [j] Signaux de la molécule neutre. [k] CH₂; dinitro-2',4' phényle en 3': 8,10 (H_{6'}), 8,83 (H_{5'}), 9,25 (H_{3'}), J₀ = 8,5, J_m = 2,5 Hz. [l] CH₂; méthyle en 3': 3,95; [m] CH₂; allyle en 3': 4,92 (d), 6,10 (m), 5,45 (m). [n] CH₂; benzyle en 3': 5,44 (CH₂), 7,33 (Ph).

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons procédé à une expérience d'effet Overhauser nucléaire (NOE): quand on irradie le méthyle de la position 1 du composé **9c** le signal à 7,91 ppm augmente d'intensité (environ 10%) tandis que celui à 8,05 ppm (solvant, DMSO-d₆) ne voit pas son intensité modifiée. Cela prouve

que ces signaux appartiennent à H₅ et H₄, respectivement.

L'iodométhylate de méthyl-1 benzimidazole (**11a**) a été étudié dans la littérature en solution dans l'acide trifluoroacétique [8]. Le tableau IV contient nos résultats dans l'hexadeutériodiméthylsulfoxyde. Les protons H₄ et H₇ résonnent à des fréquences plus élevées que les protons H₅

Tableau IV

Sels quaternaires, série du benzimidazole (δ en ppm)

Produit	Solvant	1	2	4	5	6	7
11a	DMSO-d ₆	4,13 [a]	9,70	7,99	7,68	7,68	7,99
11b	DMSO-d ₆	4,16 [b]	10,07	8,08	7,68	7,68	8,08
11c	DMSO-d ₆	4,14 [c]	10,37[d]	8,00	7,65	7,65	8,00
11d	DMSO-d ₆	4,29 [e]	10,44	8,20	7,70	7,70	7,85
12	DMSO-d ₆	5,88 [f]	10,62	7,99	7,58	7,58	7,99
6a	DMSO-d ₆	7,48 [g]	10,24	8,10	7,80	7,80	8,40
6b	DMSO-d ₆	7,52 [h]	10,52	8,08	7,75	7,75	8,44

[a] Doublet, $J_{12} = 0,45$ Hz. [b] Méthyle; allyle en 3': 5,27 (d), 6,17 (m), 5,53 (m). [c] Méthyle; benzyle en 3': 5,80 (CH₂), 7,6 (H_O), 7,4 (H_{m,p}). [d] Dans l'eau lourde, ce signal apparaît à 9,41 ppm avant de s'échanger avec le solvant; [e] Méthyle; dinitro-2',4' phényle en 3', 8,38 (H_{G'}), 8,96 (H_{5'}), 9,14 (H_{3'}), $J_0 = 8,4$, $J_m = 2,7$ Hz. [f] CH₂; phényle: 7,4 (H_O), 6,9 (H_{m,p}). [g] CH₂; méthyle en 3': 4,17. [h] CH₂; allyle en 3': 5,26 (d), 6,19 (m), 5,52 (m).

et H₆. Ces derniers apparaissent toujours ensemble, tandis que les signaux de H₄ et H₇ se séparent quand les deux atomes d'azote portent des substituants différents. Nous avons attribué le signal qui résonne aux fréquences les plus élevées à celui qui est proche du substituant encombrant: **11d**, H₄: 8,20 ppm; **6a**, H₇: 8,40 ppm; **6b**, H₇: 8,44 ppm. Dans le cas du composé **6a** l'attribution a été confirmée grâce à une expérience de NOE: en irradiant le signal du méthyle de la position 3, des trois multiplets correspondant aux protons aromatiques, seul celui à 8,40 ppm augmente d'intensité (environ 7%): il appartient donc à H₄.

Discussion des déplacements chimiques.

Si l'on compare les dérivés *N*-méthylés avec les méthylène-1,1' diazoles, on voit que le fait de remplacer un des hydrogènes du méthyle par un azole affecte principalement les protons restants du méthyle: imidazole, +2,6; cation imidazolium, +2,9; benzimidazole, +3,05; cation benzimidazolium, +3,35 ppm. Les protons H₂, H₅ (imidazole) et H₇ (benzimidazole) sont également déplacés vers les hautes fréquences, tandis que H₄ (imidazoles et benzimidazoles) est très peu perturbé.

L'effet de l'annélation apparaît quand on compare imidazoles et benzimidazoles identiquement substitués: cet effet se traduit surtout au niveau de H₂ (environ +0,5 ppm en série *N*-méthyle et +0,8 ppm en série méthylène-1,1') et du substituant uni à l'azote (environ +0,2 ppm sur le CH₃ et +0,7 ppm sur le CH₂). Les effets plus grands observés en série méthylène-1,1' diazole sont dus, en partie, au fait qu'il s'agit d'une double annélation, mais à cela s'ajoute, probablement, un changement conformationnel d'origine stérique, car il est peu vraisemblable que le signal de H₂ soit directement sensible à l'annélation de l'autre noyau.

L'effet de solvant, entre l'hexadeutéridiméthylsulfoxyde et l'eau lourde ($\Delta\delta = \delta_{\text{DMSO}} - \delta_{\text{D}_2\text{O}}$) n'a été étudié que dans la série des sels d'imidazolium: pour les trois protons hétérocycliques, $\Delta\delta$ est toujours positif et plus grand pour H₂ que pour H₄ et H₅. Quand l'atome d'azote

porte un groupement dinitrophényle, cas des composés **3d** et **9d**, le proton H₂ devient très acide et s'échange rapidement dans l'eau lourde. On n'observe pas le signal de ce proton et le produit récupéré par évaporation du solvant montre en infrarouge des bandes caractéristiques de la vibration ν_{CD} vers 2230 cm⁻¹. Nous avons dû enregistrer les spectres dans l'eau ordinaire pour observer les signaux du proton H₂ qui figurent dans le Tableau III.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres rmn ont été enregistrés par Mmes M. D. Casado et M. Plaza sur un appareil Varian EM-390 travaillant à 90 MHz. Les points de fusion non corrigés, ont été pris en capillaire.

Le méthyl-1 imidazole (**7**) est un produit commercial. Un certain nombre d'autres produits ont été préparés selon les indications de la littérature: méthyl-1 benzimidazole (**8**) [9], iodure de diméthyl-1,3 imidazolium (**9a**) [5], iodure de diméthyl-1,3 benzimidazolium (**11a**) [8], bromure de méthyl-1 allyl-3 imidazolium (**9b**) [10], iodure de méthyl-1 benzyl-3 imidazolium (**9c**) [11], iodure de méthyl-1 benzyl-3 benzimidazolium (**11c**) [12], chlorure de méthyl-1 (dinitro-2,4 phényl)-3 imidazolium (**9d**) [13], chlorure de méthyl-1 (dinitro-2,4 phényl)-3 benzimidazolium (**11d**) [14], chlorure de dibenzyl-1,3 imidazolium monohydraté (**10**) [15].

Méthylène-1,1' diimidazole (**1**).

On chauffe à reflux pendant 16 heures, en agitant au moyen d'un barreau aimanté, un mélange biphasique de 4,75 g d'imidazole (0,07 mole) dans 100 ml de dichlorométhane, de 40 g de soude à 45% et de 0,44 g de bromure de tétraéthylammonium (relation molaire imidazole/catalyseur, 1/0,03). A la fin de la réaction, on ajoute 150 ml d'eau distillée et on extrait l'ensemble, en continu, pendant 24 heures avec du dichlorométhane. On évapore le solvant et on extrait le résidu au Soxhlet pour éliminer des composés minéraux. On obtient 4,95 g de méthylène-1,1' diimidazole (**1**), $F = 167^\circ$, $\text{rdt} = 96\%$, litt. $F = 168^\circ$, $\text{rdt} = 73\%$ [2].

Anal. Calculé pour C₇H₈N₄: C, 56,74; H, 5,44; N, 37,81. Trouvé: C, 56,54; H, 5,56; N, 37,49.

Méthylène-1,1' dibenzimidazole (**2**).

On chauffe à reflux pendant 2 jours, en agitant vigoureusement au moyen d'un barreau aimanté, une suspension de 10 g (0,07 mole) de carbonate de potassium, 4 g (0,07 mole) de potasse en poudre et 0,44 g (0,00021 mole) de bromure de tétraéthylammonium dans 200 ml de dichlorométhane contenant 8,2 g (0,07 mole) de benzimidazole. En fin de réaction, on décante le dichlorométhane et la partie solide est extraite au Soxhlet avec le même solvant. Les solutions organiques sont mélangées et évaporées jusqu'à résidu sec. On obtient 4,2 g (48%) de méthylène-1,1' dibenzimidazole (**7**) ($F = 240^\circ$) suffisamment pur pour la synthèse (rmn

du proton et CCM). Une petite quantité a été purifiée par sublimation, $F = 245^\circ$, litt, $F = 245^\circ$, rdt = 21% [2].

Anal. Calculé pour $C_{15}H_{12}N_4$: C, 72,56; H, 4,87; N, 22,56. Trouvé: C, 72,37; H, 4,69; N, 22,79.

Méthode générale d'obtention des sels quaternaires.

Presque tous les sels ont été obtenus de la même manière: dans un ballon pourvu d'un barreau aimanté et fermé par un tube de chlorure de calcium, on dissout le substrat (0,025 mole) et l'agent alkylant (proportions variables) dans vingt fois leur volume d'acétone anhydre. On agite un certain temps à température ambiante ou à reflux, selon les cas. On refroidit et on essore le sel quaternaire que l'on recristallise dans un mélange méthanol-éther.

Chlorure d'(imidazol-1-yl méthyl)-1 (dinitro-2,4 phényl)-3 imidazolium (**3d**).

Par la méthode générale et en partant du composé **1** et de chloro-1 dinitro-2,4 benzène (rapport molaire 1/10) on obtient, au bout de 2 jours à reflux, 20% du sel **3d**, $F = 195^\circ$ déc.

Anal. Calculé pour $C_{13}H_{11}ClN_6O_4$: C, 44,52; H, 3,16; N, 23,97. Trouvé: C, 44,18; H, 2,84; N, 24,04.

Diiodure de diméthyl-3,3' méthylène-1,1' diimidazolium (**4a**).

Ce composé a été préparé suivant la méthode générale en partant du composé **1** et d'iode de méthyle (rapport molaire 1/10). Après 4 jours à température ambiante, on obtient le sel **4a** avec un rendement de 70%, $F = 260^\circ$ déc.

Anal. Calculé pour $C_8H_{14}I_2N_4$: C, 25,02; H, 3,26; N, 12,96. Trouvé: C, 25,07; H, 2,92; N, 12,62.

Diiodure de diméthyl-3,3' méthylène-1,1' dibenzimidazolium (**6a**).

On part du composé **2** et d'iode de méthyle (rapport molaire 1/4). Au bout de 2 jours à température ambiante, le sel **6a** précipite, $F = 240^\circ$ déc, rdt = 81%.

Anal. Calculé pour $C_{17}H_{18}I_2N_4$: C 29,88; H, 4,10; N, 16,67. Trouvé: C, 30,05; H, 4,29; N, 16,42.

Dibromure de diallyl-3,3' méthylène-1,1' diimidazolium (**4b**).

On obtient le sel **4b** en suivant la méthode générale au départ du produit **1** et de bromure d'allyle (rapport molaire 1/10). Au bout de 4 jours à température ambiante il se forme un précipité, $F = 188^\circ$, rdt = 52%.

Anal. Calculé pour $C_{13}H_{18}Br_2N_4$: C, 40,02; H, 4,65; N, 14,36. Trouvé: C, 39,85; H, 4,68; N, 14,53.

Dibromure de diallyl-3,3' méthylène-1,1' dibenzimidazolium (**6b**).

Ce dérivé a été préparé selon la méthode générale en partant du composé **2** et de bromure d'allyle (rapport molaire 1/4). Après 24 heures à reflux, on obtient le sel **6b**, $F = 142^\circ$, rdt = 43%.

Anal. Calculé pour $C_{21}H_{22}Br_2N_4$: C, 43,08; H, 5,30; N, 13,39. Trouvé: C, 43,19; H, 5,42; N, 13,12.

Dichlorure de dibenzyl-3,3' méthylène-1,1' diimidazolium (**4c**).

Après 4 jours à reflux d'un mélange de composé **1** et de chlorure de benzyle (rapport molaire 1/4) dans de l'acétone anhydre, on obtient le sel **4c**, $F = 257^\circ$ déc, avec un rendement de 27%.

Anal. Calculé pour $C_{21}H_{22}Cl_2N_4$: C, 62,84; H, 5,52; N, 13,96. Trouvé: C, 62,56; H, 5,52; N, 14,24.

Bromure de méthyl-1 allyl-3 benzimidazolium (**11b**).

Par la méthode générale à partir du benzimidazole **8** et de bromure d'allyle (rapport molaire 1/2) on obtient, au bout de 3 jours à température ambiante, le sel **11b** avec un rendement de 78%, $F = 163^\circ$.

Anal. Calculé pour $C_{11}H_{13}BrN_2$: C, 52,19; H, 5,17; N, 11,06. Trouvé: C, 52,45; H, 5,27; N, 10,95.

Chlorure de dibenzyl-1,3 benzimidazolium (**12**).

On chauffe à reflux pendant 4 heures 0,025 mole de benzyl-1 benzimidazole [12] avec 50 ml de chlorure de benzyle anhydre qui sert également de solvant. En fin de réaction, il se forme un précipité abondant du sel **12** qui est essoré, lavé abondamment avec de l'éther anhydre et cristallisé dans le méthanol, $F = 199^\circ$, rdt = 96%.

Anal. Calculé pour $C_{21}H_{19}ClN_2$: C, 75,33; H, 5,72; N, 8,37. Trouvé: C, 75,18; H, 5,49; N, 8,42.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] Partie II: R. M. Claramunt, H. Hernández, J. Elguero et S. Juliá, *Bull. Soc. Chim. France*, II, 5 (1983).
 - [2] S. Juliá, P. Sala, J. M. del Mazo, M. Sancho, C. Ochoa, J. Elguero, J. P. Fayet et M. C. Vertut, *J. Heterocyclic Chem.*, **19**, 1141 (1982).
 - [3] J. Elguero, J. L. Imbach et R. Jacquier, *J. Chim. Phys.*, **62**, 643 (1965).
 - [4] R. M. Claramunt, J. Elguero et R. Jacquier, *Org. Magn. Reson.*, **3**, 595 (1971).
 - [5] C. G. Overberger, J. C. Salamone et S. Yaroslavsky, *J. Org. Chem.*, **30**, 3580 (1965).
 - [6] F. Caesar et C. G. Overberger, *ibid.*, **33**, 2971 (1968).
 - [7] R. F. Borne, H. Y. Aboul-Enein et J. K. Baker, *Spectrochim. Acta*, **28A**, 393 (1972).
 - [8] J. L. Aubagnac, J. Elguero, R. Jacquier et R. Robert, *Bull. Soc. Chim. France*, 3184 (1971).
 - [9] J. Elguero, A. Fruchier et S. Mignonac-Mondon, *ibid.*, 2916 (1972).
 - [10] J. B. Jones et D. W. Hysert, *Can. J. Chem.*, **49**, 325 (1971).
 - [11] E. F. Godefroi, *J. Org. Chem.*, **33**, 860 (1968).
 - [12] K. von Auwers et W. Mauss, *Chem. Ber.*, **61**, 2411 (1928).
 - [13] E. E. Glover, K. T. Rowbottom et D. C. Bishop, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2927 (1972).
 - [14] A. M. Simonov et N. D. Vitkevich, *J. Gen. Chem. USSR*, **29**, 2369 (1959).
 - [15] H. A. Staab et G. A. Schwalbach, *Ann. Chem.*, **715**, 128 (1968).
- English Summary.

Several quaternary salts derived from 1,1'-methyleneimidazole and 1,1'-methylenebimidazole have been prepared. A comparative study with the salts derived from 1-methylimidazole and 1-methylbenzimidazole has been carried out using proton magnetic resonance. Nuclear Overhauser effect and shift reagents have been used for the assignment of heterocyclic protons.