

## REACTIONS DES ARYLDIAZOMETHANES SUR LA N-PHENYLMALÉIMIDE

J. JAZ \* et W. MILLET

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

INSTITUT DE CHIMIE FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES - HEVERLEE

Louvain (Belgique)

(Received 2 February 1967; in revised form 19 May 1967)

Dans le cadre de travaux consacrés à l'étude des réactions des diazoalcanes<sup>1, 2, 3</sup> nous envisageons l'étude de la réaction des aryldiazométhanes substitués avec la N-phénylmaléimide.

L'étude de la réaction de certains diazoalcanes sur la N-phénylmaléimide et ses dérivés a déjà été entreprise par d'autres auteurs<sup>4, 5, 6</sup>

Ce travail porte sur la réaction des diphenyldiazométhanes p. substitués (2a-2e) sur la N-phénylmaléimide.

Nous avons choisi d'abord le p. méthoxydiphényldiazométhane (2a).

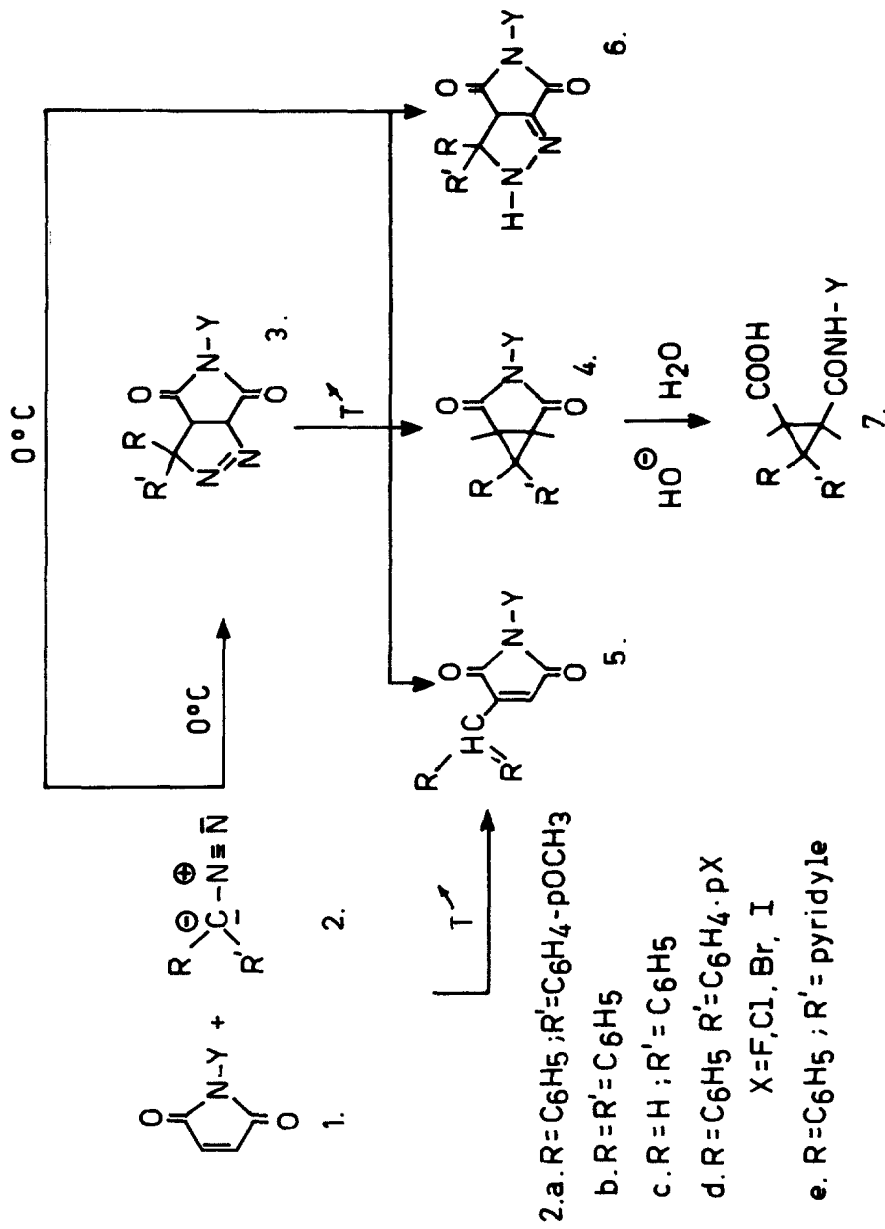
La N-phénylmaléimide (1; Y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 4,5 g. (0,026 mole) est traitée par une solution étherée du diazodérivé. Le produit cristallin obtenu est ensuite séparé et recristallisé dans CHCl<sub>3</sub>-ether (Rdt 90 %) fus. 131° C avec décomposition, % calc. pour C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 71,69; H, 5,14; N, 10,57; % trouvé: C, 71,58; H, 4,38; N, 10,30. Le spectre I.R. révèle la disparition de la fréquence de la liaison double de la N-phénylmaléimide, à 845 cm<sup>-1</sup>, une bande faible à 2830 cm<sup>-1</sup> attribuée au groupe méthoxyle, la fréquence de la fonction carbonyle-imide à 1725 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'à 1195 cm<sup>-1</sup>. Etant donné la présence des groupes phényles, il est difficile de caractériser la fréquence due au système N=N qui se trouve à 1545 cm<sup>-1</sup><sup>7-11</sup>. Par ailleurs, l'absence de la fréquence due au groupe N-H située à 3400 cm<sup>-1</sup> indique qu'il s'agit bien d'une Δ<sub>1</sub> pyrazoline (3a).

Le spectre de R.M.N. n'a pas pu être prélevé étant donné la très faible solubilité du produit.

Le spectre U.V. montre une absorption à λ<sub>max</sub><sup>CHCl<sub>3</sub></sup> = 330 mμ (ε = 250)<sup>9, 12, 13</sup>, qui est généralement attribuée à une Δ<sub>1</sub> pyrazoline. La pyrazoline (3a) est alors soumise à la pyrolyse. Le résidu huileux est extrait plusieurs fois à l'éther de pétrole (t<sub>eb</sub> = 40-60° C) ou à l'alcool et l'on obtient un produit cristallin (Rdt 70 %), fus. 148-150° C; % calc. C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>: C, 78,03; H, 5,18; N, 3,79; % trouvé: C, 77,95; H, 5,17; N, 3,91.

Le spectre I.R. (CHCl<sub>3</sub>) est assez semblable à celui de (3a).

\* Adresse actuelle : J. JAZ, Expert UNESCO - Ecole Nationale Polytechnique de l'Université d'ALGER - ALGER 10e.



Etant donné la faible solubilité du produit, le spectre de R. M. N. a dû être pris dans le  $\text{CHCl}_3$ . Il indique une structure cyclopropanique (4a). En effet, on y distingue une raie unique à  $6,25 \tau$  correspondant à trois protons et qui est attribué au groupe méthoxyle, et une seconde raie unique à  $6,75 \tau$  correspondant à deux protons angulaires du cyclopropane; la dernière raie est fortement déplacée vers des champs faibles par les groupes carbonyle et phényle. La présence de cette seconde raie unique peut s'expliquer par l'environnement identique de ces deux protons ce qui indique leur configuration cis. La structure (5) peut donc être rejetée car le spectre de R. M. N. serait différent.

Le résidu provenant de la première extraction a été de nouveau soumis à plusieurs extractions à l'éther de pétrole ( $70-80^\circ \text{C}$ ), ou mieux encore dans l'alcool mais aucun autre produit n'a été décelé.

2 g. de (4a) sont chauffés en présence d'une solution de potasse alcoolique pendant quelques heures. Après acidification on peut recueillir un produit cristallin (Rdt 70 %); fus.  $215-216^\circ \text{C}$ ; % calc. pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ : C, 74,40; H, 5,46; N, 3,62; % trouvé: C, 73,98; H, 5,48; N, 3,64.

Le spectre I. R. (diglyme) montre les caractéristiques suivantes: à  $3300 \text{ cm}^{-1}$  la bande N-H des amido-acides; à  $3550 \text{ cm}^{-1}$  la bande OH; à  $1730 \text{ cm}^{-1}$  le groupe carbonyle et à  $2600 \text{ cm}^{-1}$  la fréquence des amido-acides; à 1520, 1560, et  $1600 \text{ cm}^{-1}$  les fréquences dues aux groupes phényles, ainsi qu'à 710 et  $770 \text{ cm}^{-1}$  celles dues au groupe phényle substitué.

Quant au spectre de R. M. N., la faible solubilité de la substance rend difficile son étude. Seul dans la pyridine la solubilisation a été possible et le spectre de R. M. N. montre pour les hydrogènes cyclopropaniques une raie à  $6,75 \tau$ .

Toutes ces données nous permettent de conclure qu'il s'agit d'un dérivé cyclopropanique à savoir, l'acide phényl-2, p. méthoxyphényl-N-phénylcarboxamide-3, cyclopropane-carboxylique-1 (7a).

Nous avons également refait la réaction du diphényldiazométhane avec la N-phénylmaléimide.

En procédant de la même manière que plus haut, nous avons trouvé un seul produit de réaction, en l'occurrence (3b); celui-ci par pyrolyse livre un seul produit de réaction (4b). Excepté la raie due au groupe méthoxyle, le spectre de R. M. N. ( $\text{CHCl}_3$ ) de (4b) est identique à celui de (3b). L'hydrolyse de (4b) engendre un produit cristallin (Rdt 80 %), fus.  $202-204^\circ \text{C}$ ; % calc. pour:  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ ; C, 77,29; H, 5,36; N, 3,92; % trouvé: C, 76,91; H, 5,41; N, 3,95. Le spectre I. R. (diglyme) présente les mêmes caractéristiques que celui du (4a) excepté la fréquence du groupe méthoxyle. Le spectre de R. M. N. a été prélevé dans la pyridine.

## Références.

1. E. ZBIRAL, J. JAZ, F. WESSELY, *Monatsh.*, 92, 1155 (1961).
2. J. JAZ, J.P. DAVREUX, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 74, 370 (1965).
3. J. JAZ, J. WEILER, *Tetrahedron Letters*, 3, 273 (1965).
4. A. MUSTAFA, S.M.A. ZAYED, S. KHATTAB, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 145 (1956).
5. W.I. AWAD, S.M.A.R. OMRAN, M. SOBHY, *J. Org. Chem.*, 26, 4126 (1961).
6. W.I. AWAD, S.M.A.R. OMRAN, M. SONHY, *J. Chem. U.A.R.*, 6, 119 (1963).
7. D.E. Mc. GREER, W. WAI, G. CARMICHAEL, *Can. J. Chem.*, 38, 2410 (1960).
8. G.P. MUELLER, B. RIEGEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3686 (1954).
9. J.A. MOORE, *J. Org. Chem.*, 20, 1607 (1955).
10. J.A. MOORE, W.F. HOLTON, E.L. WITTLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 390? (1963).
11. R. WIEHERT, E. KASPAR, *Ber.* 93, 1710 (1960).
12. R.F. REKKER, J.P. BROMBACHER, W.Th. NAUTA, *Rec. Trav. Chim.*, 73, 417 (1954).
13. Th.V.V. VAN AUKEN, K.L. RINEHART, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3736 (1963).