

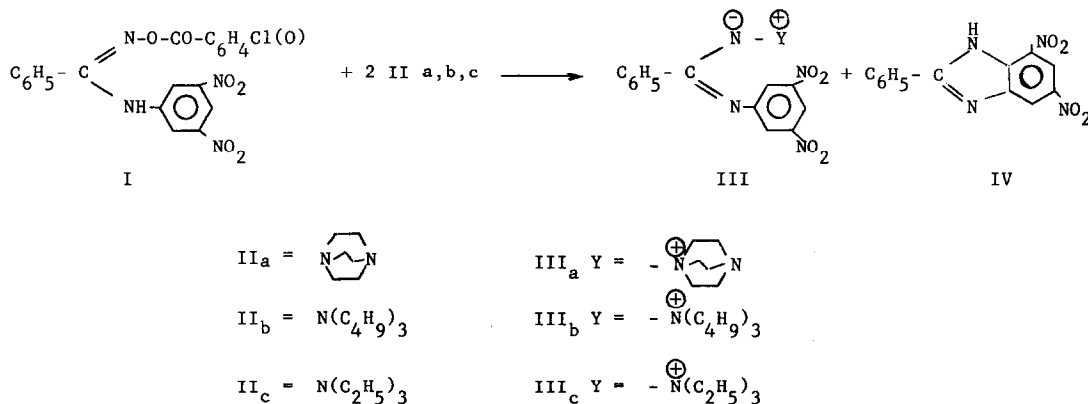
REACTIONS D'ELIMINATION EN MILIEU BASIQUE SUR DES CARBOXYLATES D'ANILIDOXIMES :
FORMATION D'ARYLIMINOAMINIMIDES

J. Garapon et B. Sillion

Institut Français du Pétrole - CEN-G - B.P n° 85 - Centre de Tri - 38041 Grenoble-Cedex
(Received in France 16 November 1973; received in UK for publication 23 November 1973)

Le récent article de Smith et Craig décrivant le premier iminoaminimide (1) nous incite à publier rapidement nos résultats obtenus dans cette série.

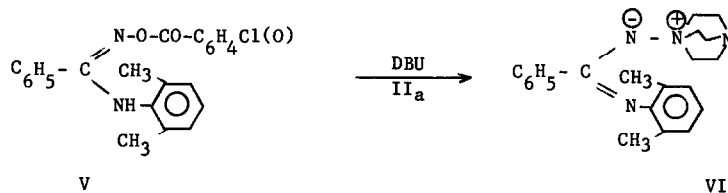
Lorsque l'o-chlorobenzoate de dinitro-3',5' benzanilide-oxime I est traité à 80° pendant 4 heures par deux moles de diaza-1,4 bicyclo(2.2.2) octane II_a dans le diméthylformamide, l'on isole avec un rendement de 53% le dinitro-3,5 phényliminobenzimide III_a [F_{inst} 262° (dec)]. Dans des conditions semblables la tri-n-butylamine II_b conduit à l'aminimide III_b (F_{inst} 100°) après 5 heures alors que la triéthylamine II_c permet d'isoler, après 6 heures, 25% d'aminimide III_c (F_{inst} 194°) et 7,6% de phényl-2 dinitro-5,7 benzimidazole IV (F 274°) que l'on n'a pas cherché à isoler dans les autres cas. Il a été vérifié que IV ne provenait pas d'une décomposition thermique de III_c dans les conditions utilisées.



Les structures des produits III_a, III_b, III_c et IV ont été établies par analyse élémentaire (2) et par l'examen des spectres IR, RMN et de masse dont les caractéristiques essentielles sont rassemblées dans le tableau suivant :

			III _a	III _b	III _c	IV
IR γ KBr Max	cm ⁻¹	$\oplus\ominus$ $\geq N-N-C=N-$ N-H	1490	1500	1500	3340
RMN(CDCl ₃) (CF ₃ CO ₂ H)	δ ppm	$\ominus\oplus$ $-N-N\equiv CH_2$ \oplus $>N-CH_2-CH_n$ (NO ₂) ₂ C ₆ H ₂	4,10(6H,t,j=7,5Hz) 3,20(6H,t,j=7,5Hz)	3,90(6H,m) 1,00-1,60(21H,m)	3,95(6H,q,j=7,4Hz) 1,35(9H,t,j=7,4Hz)	9,20(1H, d,j=2Hz) 9,35(1H, d,j=2Hz)
SM	m/e	\oplus^\bullet M \oplus^\bullet M-II II	396 284 112	469 284 185	385 284 101	284

Cette formation de phényliminoaminimides par réaction des o-chlorobenzoates de benzanilide-oximes sur les bases tertiaires se vérifie dans le cas de l'ester diméthylé V. Ce composé, traité par une mole de diaza-1,5 bicyclo(5.4.0) undécène-5 (DBU) (3) dans le toluène en présence d'un large excès de II_a, conduit au diméthyliminoaminimide VI (F_{inst} 210°) avec un rendement de 39% ; IR (KBr) 1530 (γ N - N - C = N-); RMN (CDCl₃) δ : 2,00 (6H,s,CH₃-Ar), 3,10 (6H,t,j=7,5Hz,CH₂-N<), 4,10(6H,t,j=7,5Hz, CH₂-N<); SM m/e : 334 (M⁺), 222 (M⁺ - II_a), 112 (II_a).



Références

- 1 - R.F. SMITH, T.A. CRAIG Tetr. Lett , 3941 (1973)
- 2 - Les résultats d'analyse CHN sont en accord avec la théorie
- 3 - H. OEDIGER, F. MÜLLER, K. EITER, Synthesis, 11, 591 (1972)