

OXYDATION DES AMINES AROMATIQUES PRIMAIRES. VII. SUR L'OXYDATION
D'ANILINES SUBSTITUEES PAR LE CARBONATE D'ARGENT
SUR CELITE

Mir HEDAYATULLAH ,Jean Pierre DECHATRE ET Léon DENIVELLE
Laboratoire de Chimie Organique en vue des Applications-Conserva-
toire National des Arts et Métiers, 292,rue Saint Martin,
75141 PARIS CEDEX 03

(Received in France 3 April 1975; received in UK for publication 8 May 1975)

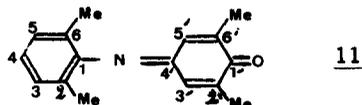
L'oxydation de composés mono et polyhydroxylés ainsi que celle de l'orthoamino-phénoï par le carbonate d'argent sur Célite ont fait l'objet de travaux récents de M.FETIZON et ses collaborateurs (1 - 4) .

Il nous a paru intéressant d'examiner l'action de cet agent oxydant sur quelques monoamines aromatiques primaires dont l'oxydation en général est étudiée depuis plusieurs années dans notre laboratoire (5 - 9) .

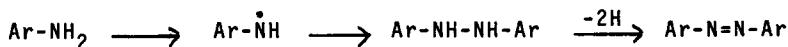
Nous avons noté que l'oxydation des amines 1 à 8 par le carbonate d'argent sur Célite, en milieu benzénique à ébullition, dans le rapport molaire oxydant/amine égal à 4 , conduit essentiellement à trois types de produits résultant de couplages N - N et C - N , à savoir des composés azoïques, des produits quinone-iminiques et des phénazines . Ces dernières ne se forment que si l'amine de départ renferme une position ortho libre (voir tableau) . Contrairement au cas des phénols (3) , nous n'avons isolé aucun produit résultant d'un couplage C - C .

Ainsi, dans un premier temps,nous avons observé que la triméthyl-2.4.6 aniline 1 , après un temps de contact de 4 h , se transforme en azo-triméthyl-2.4.6 benzène 9 avec un bon rendement.

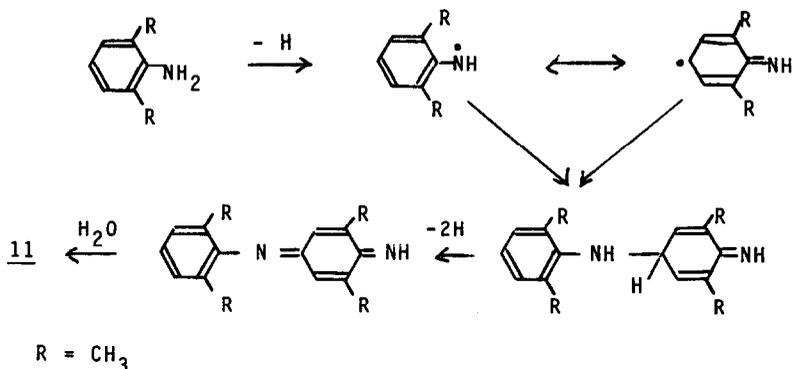
Nous avons ensuite constaté que la diméthyl-2.6 aniline 2 n'est entièrement transformée qu'après 35 h de réaction . La masse réactionnelle dissoute dans l'éther de pétrole et traitée par chromatographie sur colonne d'alumine, permet,par une première élution à l'éther de pétrole,d'isoler l'azo-diméthyl-2.6 benzène 10 . Une deuxième élution au benzène suivie d'une chromatographie sur colonne et d'une chromatographie sur plaque de silice,nous a permis d'isoler la N-(diméthyl-2.6 phényl) diméthyl-2'.6' parabenzoquinone mono-imine 11 identifiée par analyse élémentaire et spectrométrie: IR(KBr) : $\nu_{C=O} = 1645$, $\nu_{C=N} = 1630 \text{ cm}^{-1}$; RMN : δ_{ppm} : 1,98 (CH₃ 2+6) , 2,05 (CH₃ 2'+6') , 6,40 (H 3') , 7,05 (H 3+4+5) , 7,17 (H 5') .



Dans ces réactions, la formation de l'azoïque correspond au mécanisme radicalaire classique ,

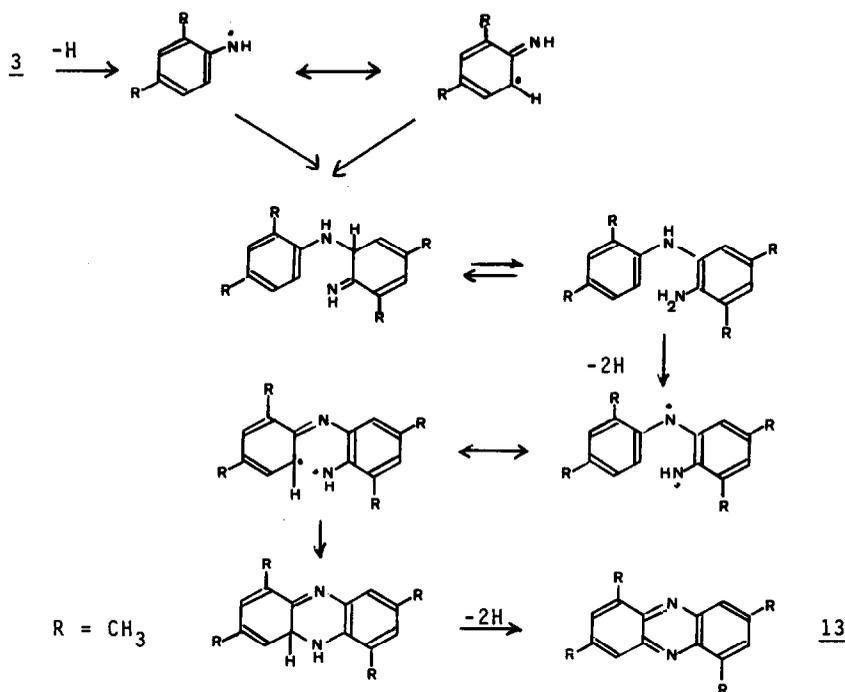


tandis que la formation de 11 peut être interprétée de la façon suivante:



Il nous est apparu ensuite que la diméthyl-2.4 aniline 3 ayant une position ortho libre, traitée pendant 12 h, dans les mêmes conditions, conduit à deux produits principaux, l'azo-diméthyl-2.4 benzène 12 et la tétraméthyl-1.3.5.7 phénazine 13 séparés de la manière suivante: la masse réactionnelle traitée par l'acétone à chaud laisse par refroidissement, un insoluble qui n'est autre que la phénazine 13; le résidu débarrassé du solvant et chromatographié sur colonne de silice permet d'obtenir le dérivé azoïque 12.

Les caractéristiques spectrales du composé 13 sont les suivantes: IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}} = 1630 \text{ cm}^{-1}$; RMN: δ_{ppm} : 3,05 (CH₃ 1+5), 2,88 (CH₃ 3+7), 8,04 (H 2+6), 8,28 (H 4+8). Le mécanisme de sa formation peut être expliqué par le schéma réactionnel suivant:

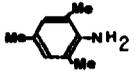
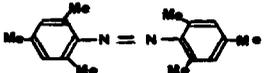
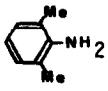
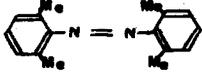
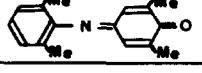
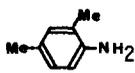
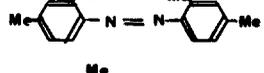
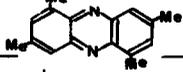
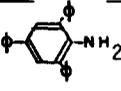
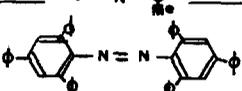
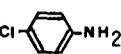
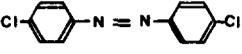
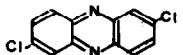
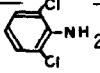
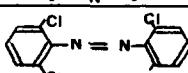


La triphényl-2.4.6 aniline 4, après un temps de contact de 24 h, dans les mêmes conditions, donne naissance à l'azo-triphényl-2.4.6 benzène 14 avec un rendement de 95 %.

Dans un deuxième temps, nous avons examiné la réactivité vis à vis du même agent oxydant d'amines moins basiques et noté tout d'abord que la chloro-4 aniline 5, après 48 h de réaction, conduit à un mélange dont nous n'avons pu identifier que deux constituants principaux, l'azo-chloro-4 benzène 15 et la dichloro-2.6 phénazine 16. La dichloro-2.6 aniline 6 traitée durant 72 h, ne permet d'isoler qu'environ 1 % d'azo-dichloro-2.6 benzène 17 à côté de 90 % d'amine inaltérée et de nombreux autres composés révélés par chromatographie sur couche mince et non identifiés.

Quant à la trichloro-2.4.6 aniline 7 et à la tritertiobutyl-2.4.6 aniline 8, au bout de 72 h de contact avec le carbonate d'argent sur Célite, elles restent totalement inaltérées.

TABLEAU

N°	Amine	N°	Produits d'oxydation	Rdt %	F°C
<u>1</u>		<u>9</u>		75	74
<u>2</u>		<u>10</u>		35	50
		<u>11</u>		10	76
<u>3</u>		<u>12</u>		30	128
		<u>13</u>		25	224
<u>4</u>		<u>14</u>		95	207
<u>5</u>		<u>15</u>		35	186
		<u>16</u>		8	264
<u>6</u>		<u>17</u>		1	93
<u>7</u>	Trichloro-2.4.6 aniline	}	ne s'oxydent pas		
<u>8</u>	Tritertiobutyl-2.4.6 aniline				

Références

- 1) M.FETIZON et M.GOLFIER, C.R.Acad.Sc.(C), 267, 900 (1968)
- 2) P.MOURGUES, thèse d'Etat, ORSAY 1972 N° d'ordre 962
- 3) V.BALOGH, M.FETIZON et M.GOLFIER, J.Org.Chem., 36, 1339 (1971)
- 4) M.FETIZON et P.MOURGUES, Tetrahedron, 30, 327 (1974)
- 4a) Au moment où nous envoyions cette note à la publication, nous avons pris connaissance de l'article de M.FETIZON, M.GOLFIER, R.MILCENT et I.PAPADAKIS, Tetrahedron, 31, 165 (1975), signalant l'oxydation par le carbonate d'argent sur CÉTITE de groupes fonctionnels azotés parmi lesquels figurent l'aniline et quelques uns de ses dérivés monosubstitués
- 5) M.HEDAYATULLAH et L.DENIVELLE, C.R.Acad.Sc., 258, 5467 (1964)
- 6) M.HEDAYATULLAH, C.OLLE et L.DENIVELLE, C.R.Acad.Sc., 265, 106 (1967)
- 7) M.HEDAYATULLAH et L.DENIVELLE, Bull.Soc.Chim., 4168 (1969)
- 8) M.HEDAYATULLAH, Bull.Soc.Chim., 2957 (1972)
- 9) M.HEDAYATULLAH, O.ROBISSON et L.DENIVELLE, C.R.Acad.Sc.(C), 276, 863 (1973)