

OXYDATION DES AMINES AROMATIQUES PRIMAIRES.

(1a)

OXYDATION PERMANGANIQUE INHABITUELLE DE LA TRITERTIOBUTYL-2.4.6 ANILINE

Mir HEDAYATULLAH, Francis THEVENET et Léon DENIVELLE

Laboratoire de Chimie Organique , C.N.A.M. , 292, rue Saint Martin , 75141 PARIS CEDEX 03

(Received in France 10 March 1977; received in UK for publication 28 March 1977)

La particularité de la tritertiobutyl-2.4.6 aniline (TBA), 1 , a été soulignée plus spécialement dans des études concernant son oxydation électrochimique (1b , 2), ses propriétés spectrales , IR , UV (3,4) , RMN (5) et sa photolyse (6) .

La présente note met l'accent sur son comportement inhabituel vis à vis du permanganate de potassium , comportement que nous avons étudié dans différentes conditions et qui constitue le premier exemple d'oxydation permanganique d'amines aromatiques primaires donnant naissance à des composés porteurs de la liaison N=O .

En effet, toutes les oxydations de ce type rapportées dans la littérature conduisent principalement à des composés azoïques symétriques (7) ou quelques fois à des quinones ou des quinone-imines (8) .

Nous avons observé tout d'abord que l'action du permanganate de potassium sur la (TBA) , dans le rapport molaire amine/oxydant égal à 1/3 , en milieu de chloroforme-eau , vers 20° , conduit, après un temps de contact de 72 heures, à un mélange complexe duquel on sépare, après plusieurs chromatographies sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole), le tritertiobutyl-2.4.6 nitrosobenzène 2 [15 % , cristaux verts, F = 172° , litt. 168°(9)] , à côté de l'azo-tritertiobutyl-2.4.6 benzène 3 formé en très faible quantité [2 % , cristaux orangés , F = 239° , litt. 239° (1b , 2)] .

Nous avons noté ensuite que la même oxydation effectuée en solution acétonique homogène, à la même température, fournit au bout de 4 heures, un mélange de l'oxime parahydroxylée 4 ou tritertiobutyl-1.3.5 hydroxy-1 hydroxyimino-4 cyclohexadiène-2.5 (27 %) et de tritertiobutyl-2.4.6 nitrosobenzène 2 (3 %) .

Enfin, il nous est apparu qu' en opérant dans des conditions plus énergiques (chauffage à 90° , en milieu de pyridine-eau pendant 4 heures), on obtient aussi l'oxime 4 avec un rendement de 21 % . La structure de 4 a été déterminée par analyse élémentaire, spectrographies IR , de RMN et par spectrométrie de masse .

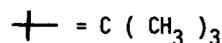
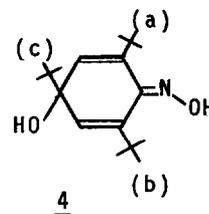
En conclusion, l'oxydation permanganique de la (TBA) se déroule de façon tout à fait différente de celle des autres anilines et plus particulièrement de celle de la triphényl-2.4.6 aniline qui, dans les mêmes conditions, conduit exclusivement au dérivé azoïque correspondant avec un rendement de 96 % (10) . L'encombrement stérique maximum des groupes tertio-butyles favorise la formation préférentielle de produits d'oxydation mononucléaires du type 2 et 4 au détriment de l'azoïque 3 dont la formation nécessite la dimérisation préalable du

radical tritertiobutyl-2.4.6 anilino (A) .

4 : Cristaux blancs (MeOH), F = 173°

Analyse : C₁₈H₃₁NO₂ : Calc % C 73,72 H 10,58 N 4,77
Tr. 73,53 10,53 4,62

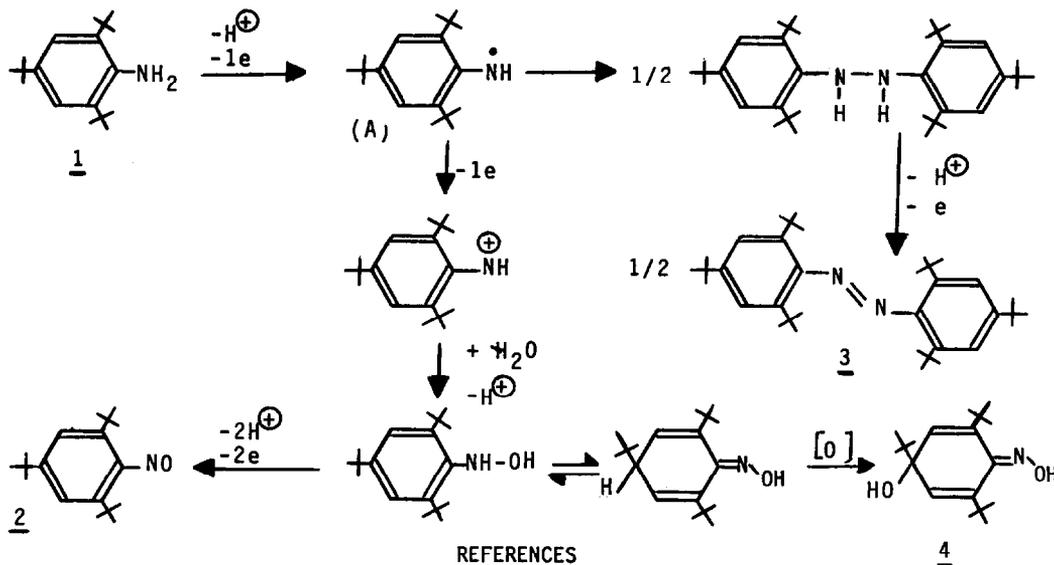
Spectre IR (KBr) : $\nu_{\text{cm}^{-1}}$
OH 3380 et 3320
C=N 1630



Spectre de RMN (CDCl₃, TMS) δ ppm
18 H (a) et (b) 1,23 (s)
9 H (c) 0,97 (s)
2 H (éthyléniques) 5,6 (d)
2 H (hydroxyles) 3,5 (d)

Spectre de masse : m/e (293 :pic moléculaire) ; (278 :perte de CH₃) ; (236 :perte de C(CH₃)₃)

La formation des composés 2, 3 et 4 peut s'expliquer par le schéma réactionnel suivant:



REFERENCES

- (1a) Prtie VIII , partie VII voir : M.Hedayatullah, J.P.Dechâtre et L.Denivelle, Tetrahedron Letters, 2039 (1975)
- (1b) G.Cauquis et M.Geniès, C.R.Acad.Sci., Série C, 265, 1340 (1967)
G.Cauquis et J.Rigaudy, C.R.Acad.Sci., Série C, 264, 1958 (1967)
- (2) G.Cauquis, G.Fauvelot et J.Rigaudy, Bull.Soc.Chim., 4929 (1968)
- (3) J.Burgers, M.A.Hoefnagel, P.E.Verkaide, H.Wisser et B.M.Wepster, Rec.Trav.Chim. des Pays Bas, 77, 491 (1958)
- (4) P.J.Kruger, Canad.J.Chem., 40, 2300 (1962); 41, 363 (1963)
- (5) V.M.S.Gil et W.A.Gibbons, Mol. Phys., 8, 199 (1964); 9, 163 (1965)
- (6) E.J.Land et G.Porter, J.Chem.Soc., 3540 (1961)
N.M.Atherton, E.J.Land et G.Porter, Trans. Faraday Soc., 59, 818 (1963)
- (7) M.Hedayatullah, Bull.Soc.Chim., 2957 (1972)
- (8) J.Rigaudy, J.Barcelo et M.Ribaud, Bull.Soc.Chim., 3538 (1969)
- (9) R.Okazaki et N.Inamoto, Bull.Soc.Chim.Jap., 42, 3611 (1969)
- (10) M.Hedayatullah et L.Denivelle, Bull.Soc.Chim., 4168 (1969)