

## OXYDATIONS PAR LE CARBONATE D'ARGENT—XIII† GROUPES FONCTIONNELS AZOTES

M. FETIZON,\* M. GOLFIER, R. MILCENT et I. PAPADAKIS  
Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 17 rue Descartes,  
75230 Paris Cedex 05, et Laboratoire de Stéréochimie‡, Université de Paris-Sud,  
91405 Centre d'Orsay, France

(Received in France 14 June 1974; Received in the UK for publication 19 July 1974)

**Summary**—Oxidation by silver carbonate on Celite gives azo compounds with primary aromatic amines. Hydrazones are rapidly converted into diazoalkanes, which rearrange into azines. Hydroxylamines give nitrones. Oximes of aromatic aldehydes give nitrile oxides, characterised by their 1,3-dipolar adducts with olefins, nitriles and oximes; 1,2,4-oxadiazoles are obtained in fair yields by this method.

**Résumé**—Le carbonate d'argent déposé sur Célite oxyde les amines aromatiques primaires en dérivés azoïques; les hydrazones sont rapidement transformées en diazoalkanes, qui peuvent ensuite se réarranger en azines. Les hydroxylamines donnent des nitrones. Les oximes d'aldéhydes aromatiques donnent des oxydes de nitrile, qui peuvent être caractérisés par leurs produits d'addition dipolaire 1,3 avec oléfines, nitriles et oximes; cette dernière réaction permet une synthèse simple d'oxadiazoles-1,2,4.

Le carbonate d'argent déposé sur Célite est un excellent réactif d'oxydation des alcools en aldéhydes ou en cétones,<sup>1</sup> des hydroquinones en quinones,<sup>2</sup> des diols en lactones<sup>3</sup> et il permet le couplage oxydant de certains phénols avec des rendements élevés.<sup>3</sup> Poursuivant l'étude des groupes fonctionnels susceptibles de réagir avec le carbonate d'argent, on a étudié l'action de celui-ci sur quelques fonctions azotées: amines aromatiques primaires, dérivés hydrazoïques (hydrazobenzène, hydrazones, hydrazides), hydroxylamines et oximes.

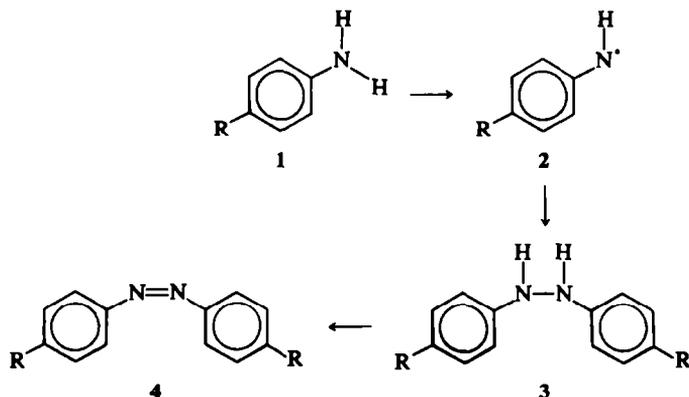
*Oxydation des amines primaires aromatiques.* Les amines aromatiques primaires sont oxydées par le carbonate d'argent sur Célite, au reflux du benzène, en azobenzène. L'oxydation est assez lente (60 h environ, en présence de 10 équivalents de carbonate d'argent). Les azobenzènes correspondants sont obtenus par chromatographie,

avec des rendements de l'ordre de 40–50% (voir partie expérimentale, Tableau 1).

Ces rendements sont moins bons que ceux que fournit l'oxydation des mêmes amines par le bioxyde de manganèse;<sup>4</sup> ils sont comparables ou supérieurs à ceux que donnent d'autres réactifs: ferricyanure de potassium,<sup>5</sup> hypochlorite de sodium,<sup>6</sup> (diacétoxyiodo)-benzène dans l'acide acétique<sup>7</sup> ou le benzène,<sup>8</sup> tétracétate de plomb dans l'acide acétique<sup>9</sup> ou le benzène,<sup>10</sup> oxygène gazeux, dans la pyridine, en présence d'acétate cuivrique<sup>11</sup> ou de chlorure cuivreux,<sup>12</sup> peroxyde de nickel,<sup>13</sup> oxyde d'argent (II).<sup>14</sup>

La formation et le couplage du radical 2, suivis de l'oxydation de l'hydrazobenzène 3, paraissent probables.<sup>15</sup> Un tel mécanisme est compatible avec les oxydations, de type radicalaire, des phénols par le carbonate d'argent<sup>2</sup> et avec l'oxydation, très rapide à froid, des hydrazobenzènes en azobenzènes.

*Oxydation des dérivés hydrazoïques. Hydrazobenzène.* L'hydrazobenzène 3 est oxydé quantitativement en azobenzène 4 en quelques minutes, à température ordinaire.

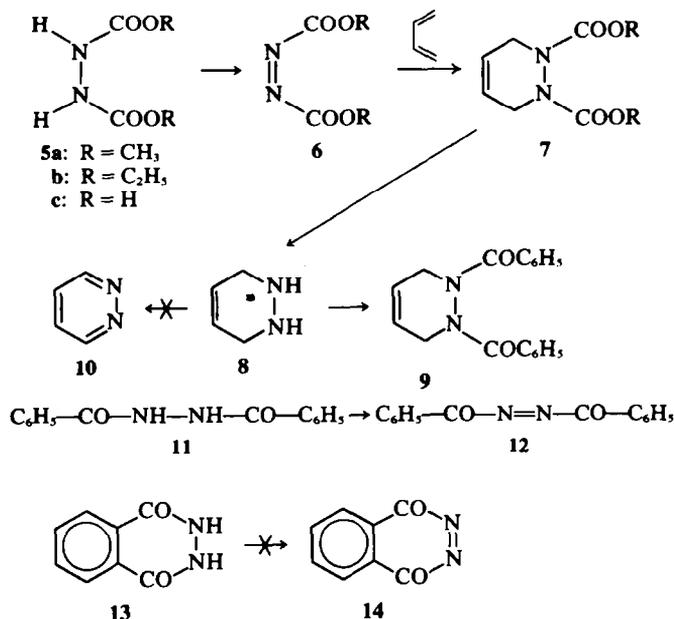


†Mémoire précédent: Ref 23b.

‡Equipe de Recherches Associée au CNRS.

**Esters de l'acide hydrazodicarboxylique.** Dans le benzène à reflux, l'oxydation des esters **5** en esters de l'acide azodicarboxylique **6**, est très rapide (5 minutes) et donne des rendements supérieurs à 80%. Il importe d'utiliser un carbonate séché pendant une heure par distillation azéotropique de benzène: l'eau contenue dans le réactif d'oxydation peut en effet hydrolyser l'ester **6a** (ou **6b**) en acide **6c** et cet acide se décompose<sup>16</sup>:  $\text{HO}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{H} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}=\text{N}-\text{H}$ .

Les diverses décompositions ou réaction ultérieures de la diimine ainsi formée conduisent uniquement à des produits volatils (azote,  $\text{CO}_2$ , éthanol, hydrazine qui est à son tour réoxydé en diimine), ou, par réduction de **6** par la diimine, à l'ester de départ qui est ensuite réoxydé.  $2\text{NH}=\text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_2-\text{NH}_2$ ;  $\text{NH}=\text{NH} + \mathbf{6} \rightarrow \text{N}_2 + \mathbf{5}$ .



De fait, après une heure de reflux dans le benzène, en présence de carbonate d'argent non séché, la solution ne contient pas d'azodicarboxylate d'éthyle et son évaporation ne laisse aucun résidu.

On a utilisé les esters **6a** et **6b** pour préparer, par synthèse diénique avec le butadiène, les tétrahydropyridazines **7a** et **7b**, et, par hydrolyse alcaline, **8**; cette dernière est caractérisée sous forme de dérivé dibenzoylé **9**.

La déshydrogénation catalytique de la tétrahydropyridazine **8** en pyridazine **10** est connue pour être très difficile;<sup>17</sup> on pouvait espérer que le carbonate d'argent en serait capable; cependant aucun des essais d'oxydation de **8** par ce réactif n'a donné **10**.\*

La dibenzoylhydrazide **11** est facilement transformée en

dibenzoyldiazène **12**. Par contre, la phthalylhydrazide **13** est récupérée, inchangée, et ne donne pas **14**.

**Oxydation des hydrazones.** L'oxydation des hydrazones est une méthode commode pour la préparation de certains diazoalcanes. Suivant les réactifs utilisés (oxyde de mercure jaune, oxyde d'argent, bioxyde de manganèse, peroxyde de nickel) et les conditions expérimentales, on isole le diazoalcanes **16** avec des rendements souvent excellents, ou ses produits de décomposition (cétones, azines, produits de couplage).<sup>18</sup>

Avec le carbonate d'argent, on obtient des résultats analogues. Dans le benzène à reflux, ces réactions sont *extrêmement rapides* (quelques minutes). Pour un temps très bref d'oxydation (1 minute) les hydrazones de la benzophénone **15a**, et de la diméthoxy-4,4' benzophénone

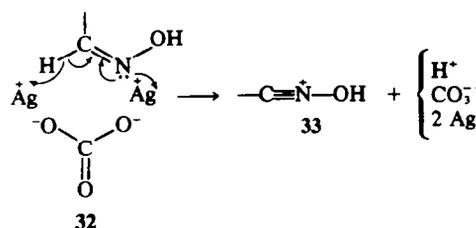
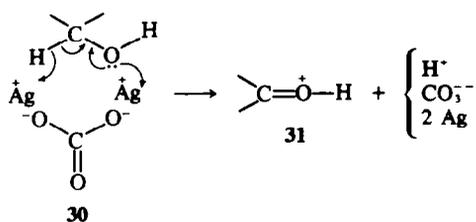
\*L'oxydation de **8** laisse des résines. Il est possible que **8** soit d'abord oxydé en dihydro-3,6 pyridazine, qui se décomposerait ensuite, dans les conditions des l'expérience (benzène à reflux) en azote et butadiène.

**15b**, conduisent aux diaryldiazo méthanes correspondants **16a** et **16b**. Pour un temps d'oxydation plus long, on obtient un mélange, en quantités presque égales, de diarylcétone **18** et de l'azine **17** correspondante. De plus, alors que lorsque l'on chauffe du diazodiphénylméthane pendant trois heures dans le benzène à reflux, il n'y a pas disparition de la coloration violette de la solution, celle-ci devient immédiatement jaune lorsqu'on ajoute du carbonate d'argent en excès et on isole un mélange de cétone **17** et d'azine **18**. Par contre, l'azine **18** pure, n'est pas oxydée en cétone par chauffage dans le benzène, en présence de carbonate d'argent; c'est une différence avec l'action du bioxyde de manganèse qui transforme l'azine en cétone.<sup>20</sup>

L'hydrazone de la fluorénone **19**, en présence d'une suspension benzénique chaude de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Célite}$ , donne instantanément une solution violette dont le spectre IR présente la bande à  $2045\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des diazoalcanes. Si l'oxydation est poursuivie, cette coloration disparaît rapidement et on isole seulement la fluorénone **22** (93%) et des traces (4%) de bifluorenylidène **21** (ce résultat



oxadiazoles-1,2,4 symétriquement substitués, mais dans tous les cas où le dipolarophile n'est pas l'oxime elle-même cet oxadiazole est un sous-produit inévitable de la réaction; (d) l'hydrolyse des oximes dans des conditions oxydantes est une réaction bien connue;<sup>27</sup> elle se produit aussi avec le carbonate d'argent; les réactifs et solvants utilisés doivent être soigneusement séchés pour minimiser cette réaction parasite.



**Addition sur les oximes.** L'oxydation des oximes **34a-c** par le réactif  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Cérite}$ , dans le benzène ou le xylène à reflux, fournit les oxadiazoles-1,2,4 **35** avec des rendements supérieurs à ceux obtenus par les méthodes classiques de préparation des oxydes de nitrile. Selon les travaux de Huisgen *et al.*<sup>24</sup> l'addition des oxydes de nitrile sur les oximes est difficile. Elle ne donne des rendements acceptables (40–54%), qu'en présence d'un acide de Lewis comme  $\text{BF}_3$ .<sup>25</sup> Le carbonate d'argent donne probablement avec l'oxime un complexe qui accentue le caractère électrophile du carbone de la liaison C=N et augmente la réactivité de l'oxime vis-à-vis de l'oxyde de nitrile.

**Addition sur les nitriles.** L'addition d'un oxyde de nitrile sur un nitrile est également une réaction très difficile, spécialement avec les nitriles aliphatiques.<sup>28</sup> Une catalyse

par l'éthérate de  $\text{BF}_3$  permet d'obtenir des rendements de 14 à 40%.<sup>29</sup>

En utilisant l'acétonitrile ou le propionitrile comme solvant pour l'oxydation de l'oxime du benzaldéhyde **34a**, on obtient les oxadiazoles-1,2,4 **36a** (40–61%) et **36b** (37%). Là encore, la réactivité du nitrile est vraisemblablement augmentée par complexation avec le carbonate d'argent.<sup>26</sup>

La réaction concurrente d'addition sur l'oxime entraîne la formation, à côté de **36**, d'une quantité importante de diphenyl-3,5 oxadiazole-1,2,4 **35a**.

**Addition sur les éthyléniques.** En utilisant comme solvant, pour l'oxydation de l'oxime du benzaldéhyde, le méthyl-1 cyclopentène ou le cyclohexène, on a obtenu les produits d'additions **37** (38%) et **38** (13%) déjà connus.<sup>30-32</sup>

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Sauf indication contraire, les points de fusion ont été pris sur un bloc Köfler et ne sont pas corrigés. Les spectres infra-rouge ont été enregistrés avec des appareils Perkin-Elmer 257 et 577. Les spectres de RMN ont été enregistrés avec des appareils Jeol 60 MC et Varian T 60, et les spectres de masse avec des appareils Bell-Howell CEC 21-490 et CH5.\* Le carbonate d'argent sur Cérite est préparé selon.<sup>1</sup> Les chromatographies préparatives sur alumine imprégnée de Morine, sont faites selon.<sup>33</sup>

#### Oxydation des amines aromatiques

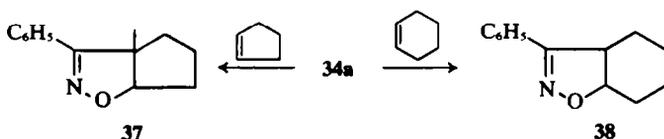
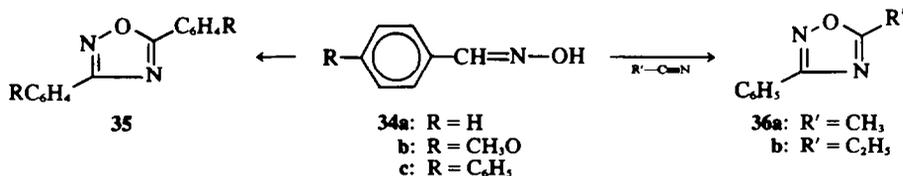
La procédure suivie pour l'oxydation des amines aromatiques est la même dans tous les cas. Elle est décrite seulement dans le cas de l'aniline, les autres résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

**Oxydation de l'aniline.** 500 mg (5.38 mmoles) d'aniline faiblement redistillée, sont chauffés pendant 60 h avec 30 g de carbonate d'argent sur Cérite (équivalent à 54 mmoles de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur) et 120 ml de benzène, dans un ballon de 250 ml muni d'un appareil de Dean-Stark. La solution est filtrée, évaporée et chromatographiée sur plaques d'alumine (éluant:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). On obtient 186 mg (38%) d'azobenzène.  $F = 68-69^\circ$ . Spectre IR identique à celui d'un échantillon authentique. L'identité des autres azobenzènes a été contrôlée par le point de fusion, les spectres IR, et les spectres de RMN et de masse.

#### Oxydation des dérivés hydrazoïques

L'hydrazodicarboxylate de méthyle **5a** ( $F = 131-132^\circ$ ) et l'hydrazodicarboxylate d'éthyle **5b** ( $F = 134-135^\circ$ ) ont été préparés selon<sup>34</sup> par action de l'hydrate d'hydrazine sur le chloroformiate correspondant.

**Azodicarboxylate d'éthyle 6b.** 72 g (125 mmoles) de carbonate d'argent sur Cérite, sont séchés par distillation azeotropique de benzène. On ajoute 4.4 g (25 mmoles) de **5b** dans la suspension



\*Nous remercions B. Cohadon pour la détermination de ces spectres de masse.

Tableau I

R	Amines			Azobenzènes			
		Temps de réaction	Equivalents de Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Rendement %	F	F (Litt.)	
H	<b>1a</b>	60 h	10	<b>4a</b>	38	68–69°	68 <sup>33</sup>
Cl	<b>1b</b>	48 h	10	<b>4b</b>	38	187–189°	184 <sup>99</sup>
Br	<b>1c</b>	60 h	20	<b>4c</b>	48	104–106°	206.5–207.5 <sup>10</sup>
CH <sub>3</sub>	<b>1d</b>	60 h	10	<b>4d</b>	38	144–145°	143 <sup>99</sup>
CH <sub>3</sub> O	<b>1e</b>	60 h	10	<b>4e</b>	50	163–164°	164 <sup>33</sup>
NO <sub>2</sub>	<b>1f</b>	72 h	20	<b>4f</b>	5	223–225°	221 <sup>99</sup>

chaude et agite 1 minute. On filtre dans une colonne à chromatographie contenant une faible épaisseur de Céélite et évapore la majeure partie du benzène. Après refroidissement, on filtre la solution pour la séparer d'un peu de précipité cristallin et évapore le solvant. On obtient 3-6 g (85%) d'un liquide jaune, homogène en chromatographie en phase vapeur sur colonne de SE 30, à 125°, et qui ne présente plus de bande de vibration N-H infrarouge. Spectre de RM (CDCl<sub>3</sub>): 1-4 ppm (triplet de 6H; J = 6 cps); 4-3 ppm (quadruplet de 4H; J = 6 cps).

**Azodicarboxylate de méthyle 6a.** L'hydrazodicarboxylate de méthyle est oxydé de la même façon, en 5 minutes, en azodicarboxylate de méthyle **6a** avec un rendement de 80%. Le liquide obtenu, homogène en CPV sur colonne de SE 30, présente en RMN un seul pic à 4-15 ppm.

**Dicarbométhoxy-1,2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridazine 7a.** Dans un mélange vigoureusement agité de 1-46 g (10 mmoles) de **6a** dans 20 ml de benzène, on fait passer, à température ordinaire, un courant modéré de butadiène. La température s'élève à 45-50° pendant la première heure. Après deux heures, le récipient est fermé et abandonné à température ambiante pendant deux jours. On évapore sous vide et distille. On recueille 1-75 g (88%) d'une huile incolore. E<sub>0.5mm</sub> = 80°. Spectre de RMN: 4-0 ppm (massif complexe de 10H); 5-75 ppm (singulet de 2H).

**Dicarbéthoxy-1,2 tétrahydro-1,2,3,6 pyridazine 7b.** La même réaction, effectuée sur 1-74 g de **6b** donne 2 g (90%) de **7b**. E<sub>0.5mm</sub> = 115°. Spectre de RMN (CDCl<sub>3</sub>): 1-29 ppm (triplet de 6H; J = 6 cps); 4-2 ppm (multiplet de 8H); 5-8 ppm (singulet de 2H).

**Tétrahydro-1,2,3,6 pyridazine 8.** 3-15 g de **7b** sont chauffés à reflux pendant 3 h avec 3-2 g de KOH dans 12-5 ml d'éthanol. On filtre, évapore sous vide et distille le résidu: 870 mg (76%); E<sub>20</sub> = 68°. RMN: 3-30 (4H, s); 3-88 (2H, s) et 5-75 (2H, s) ppm. Dérivé dibenzoylé **9**: F = 160° (éthanol aqueux) (Litt F = 160-5°).<sup>17</sup> Dans les mêmes conditions, 1-00 g de **7a** donne 330 mg (80%) de **8**.

**Azodibenzoylé 12.** 0-01 mole de dibenzoylhydrazide **11** sont chauffés à reflux pendant 8 h avec 6 équivalents du réactif Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite, dans 100 ml de benzène. Après filtration et évaporation, le résidu cristallisé rouge (60%) est recristallisé dans l'éther. F = 118° (Litt F = 117-118°).<sup>17</sup> IR (KBr): 1720, 1598, 1585, 1452, 1316, 1250, 1180, 1012, 718 et 685 cm<sup>-1</sup>. Spectre de masse: m/e = 238 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = 238-24).

#### Oxydation des hydrazones

**Hydrazone de la benzophénone 15a** (préparée par reflux, dans l'éthanol, de 4 moles d'hydrate d'hydrazine à 98% par mole de benzophénone. F = 97-98. Litt F = 98°).<sup>38</sup> Oxydation ménagée: à 4-3 g (7-5 mmoles) du réactif Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite (séché par distillation azéotropique de benzène) dans 100 ml de benzène bouillant, on ajoute 294 mg (1-5 mmoles) et **15a** et agite 5 min. On filtre et évapore pour obtenir 265 mg (88%) de diphenyldiazométhane **16a** caractérisé par son spectre IR (ν<sub>C-N-N</sub> = 2040 cm<sup>-1</sup>) et par la formation de benzoate de diphenylméthyle. F = 89-91° (Litt F = 89°).<sup>39</sup>

Oxydation prolongée: 392 mg (2 mmoles) de **15a**, en solution dans 10 ml de benzène anhydre, sont ajoutés à 11-4 g (20 mmoles) du réactif Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite et chauffés à reflux pendant 5 h, avec élimination d'eau (Dean-Stark). On filtre, évapore, et chromatogra-

phie le résidu sur plaques d'alumine imprégnée de Morine (éluant: pentane/éther: 3/1). On isole: 185 mg (49%) de l'azine de la benzophénone **17a**, F = 161-162° (Litt F = 162°);<sup>40</sup> 174 mg (48%) de benzophénone **18a**; F = 47-48° (seul ou en mélange avec un échantillon authentique).

**Hydrazone de la diméthoxy-4,4' benzophénone 15b** (préparée comme **15a**: F = 86-87°. Litt F = 84-86°).<sup>41</sup> Par oxydation ménagée de **15b** (1 min dans le benzène bouillant, en présence de 10 équivalents de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite) on obtient 90% de dianisylidiazométhane **16b**, F = 102° (Litt F = 103-104°).<sup>41</sup> Par oxydation prolongée (5 min à reflux dans le benzène, avec 10 équivalents de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite) 256 mg (1 mmole) de **15b** donnent, après chromatographie sur silice, 115 mg (48%) de l'azine **17b**. F = 124° (Litt 124-125°)<sup>41</sup> et 103 mg (44%) de diméthoxy-4,4' benzophénone. F = 143-144° (seul ou en mélange avec un échantillon authentique. Spectres IR et de RMN identiques).

**Hydrazone de la fluorénone 19** (préparée comme **15a**: F = 152-153°. Litt F = 155-156°).<sup>42</sup> 98 mg (0-5 mmole) de **19** sont ajoutés à 2-8 g du réactif Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite dans le benzène bouillant. Une coloration violette se développe, qui vire rapidement au jaune. Le spectre IR de la solution violette présente une bande à 2045 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-N-N</sub>). Par chromatographie sur silice, dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, le résidu d'évaporation de la soln benzénique donne 82 mg (91%) de fluorénone-9 **22**; F = 84° (spectre IR et de RMN identiques à ceux d'un échantillon authentique) et 8 mg (4%) de bifluorénylidène **21**, F = 193-194° (Litt F = 195°).<sup>43</sup>

**Hydrazone de la cyclohexanone 23** (E<sub>15</sub> = 105-106°; obtenue, avec un rendement de 4%, à côté de l'azine **24** (70%, F = 36°) en traitant 50 g de cyclohexanone par 35 g d'hydrate d'hydrazine, à reflux pendant 6 h dans 20 ml d'éthanol). 244 mg (2 mmoles) de **23** sont oxydés en 1 min de reflux dans 100 ml de benzène, en présence de 12 g (21 mmoles) du réactif Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite. On obtient 115 mg (98%) de l'azine **24**, F = 34-35°, homogène en CPV sur colonne LAC 446 (20% sur chromosorb W) et identique au produit obtenu directement lors de la formation de l'hydrazone **23**.

**Hydrazone du camphre 25** (obtenue par action de 5 g d'hydrate d'hydrazine à 98% sur 3-04 g de camphre, 120 h à reflux dans le propanol. F = 48-50°. Litt F = 53°).<sup>44</sup> 332 mg de **25**, oxydés dans les mêmes conditions que **23**, montrent la formation de tricyclène **26** et d'un peu de bornylène **27** (dans le rapport 30/1). **26** et **27** ont été isolés par CPV préparative et comparés à des échantillons authentiques.

#### Oxydation des hydroxylamines

**Phenyl N-benzylnitroène 29.** 5 mmoles de N-dibenzylhydroxylamine **28** sont chauffées à reflux dans le benzène, pendant 15 min, avec 2 équivalents du réactif Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite. On obtient, par évaporation, l'α-phenyl N-benzylnitroène **29** (90%) qui est recristallisée (éther-éther de pétrole) F = 81° (Litt F = 81-5°).<sup>45</sup> IR (KBr): 1580, 1455, 1230, 1210, 1150, 1073, 1022 et 943 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>): 5-0 ppm (s; 2H); 7-4 et 8-1 ppm (m; 11H). Spectre de masse: m/e = 211 (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ON = 211-25).

#### Oxydation des oximes

**Diphényl-3,5 oxadiazole-1,2,4 35a.** Le réactif Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Céélite est

préalablement séché par distillation azeotropique de benzène. 1-2 g de benzaldoxime **34a** fraîchement redistillé, en solution dans 25 ml de benzène, sont ajoutés à une suspension de 10 g (1.5 équiv.) de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Célite}$ , dans 75 ml de benzène à 25°. Le mélange est chauffé à reflux pendant 1 h, avec élimination de l'eau formée (Dean-Stark), puis filtré à chaud. Le solvant est évaporé et le résidu huileux est recristallisé dans l'éther de pétrole (0.8 g, 73%).  $F = 108^\circ$  (EtOH) (Litt  $F = 107-108^\circ$ ).<sup>28</sup> IR (KBr): 1606, 1560, 1490, 1456, 1362, 1310, 1272, 1175, 1133, 1070, 1025, 970, 920, 796, 728, 712 et  $690\text{ cm}^{-1}$ . De la même façon ont été préparés: *Di-p-méthoxyphényl-3,5 oxadiazole-1,2,4* **35b**, Rdt = 64%.  $F = 132^\circ$  (EtOH, puis sublimation) (Litt  $F = 135^\circ$ ).<sup>46</sup> IR (KBr): 1605, 1565, 1495, 1418, 1360, 1303, 1248, 1167, 1010, 832 et  $760\text{ cm}^{-1}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.9 ppm ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ). Analyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$  (282.29) Calc. C, 68.18; H, 4.85; N, 10.05; Tr. C, 68.07; H, 5.00; N, 9.92%. *Di-p-phényl-3,5 oxadiazole-1,2,4* **35c**. Rdt = 74%,  $F = 170^\circ$  (EtOH). IR (KBr): 1612, 1592, 1580, 1555, 1520, 1487, 1450, 1410, 1363, 1208, 1188, 1162, 1142, 1130, 1080, 1010, 977, 917, 850, 747 et  $690\text{ cm}^{-1}$ . Analyse:  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_2$  (374.42). Calc. C, 83.21; H, 4.73; N, 7.62; Tr. C, 83.40; H, 4.95; N, 7.48%. *Phényl-3 méthyl-5 oxadiazole-1,2,4* **36a**. 30 mmoles de benzaldoxime sont chauffées à reflux, avec agitation, dans 100 ml d'acétonitrile (redistillé sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), avec 18 g (3 équiv.) de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Célite}$ . La soln est filtrée à chaud et évaporée. L'huile résiduelle (4 g) est chromatographiée sur alumine neutre. Un mélange éther/éther de pétrole élue du diphenyl-3,5 oxadiazole-1,2,4 **35a**.  $F = 108^\circ$  (30%) et du phényl-3 méthyl-5 oxadiazole-1,2,4 **36a**.  $F = 38^\circ$  (40-61%) (Litt  $F = 38-39^\circ$ ).<sup>28</sup> IR (KBr): 1590, 1573, 1473, 1440, 1372 (ép.), 1355, 1260, 1170, 1113, 1067, 1020, 968, 955, 895, 784, 715,  $690\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.59 ppm ( $\text{CH}_3$ ). *Phényl-3 éthyl-5 oxadiazole-1,2,4* **36b**. 3 g de benzaldoxime sont chauffés 2 h à reflux avec 20 g du réactif  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Célite}$ , dans 100 ml de propionitrile. On filtre, évapore, extrait le résidu à l'éther de pétrole et, après évaporation du solvant, distille dans un tube à boules. On obtient 37% de **36b** huileux. IR (film): 1593, 1570, 1445, 1363, 1117, 1067, 900, 780, 710 et  $689\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.4 ppm (t, 3H); 2.9 ppm (q, 2H). Spectre de masse:  $m/e = 174$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2 = 174.20$ ). *Phényl-3 méthyl-4 triméthylène-4,5  $\Delta^2$  isoxazoline* **37**. A 6 g (1 équivalent) du réactif  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Célite}$ , séché par distillation azeotropique dans 100 ml de benzène (Dean-Stark) on ajoute 10 ml de méthylcyclopentène fraîchement distillé, puis, sous agitation, 2.4 g (0.02 moles) de benzaldoxime. On chauffe à reflux pendant 8 h, filtre et évapore le benzène et l'excès de méthylcyclopentène. L'huile brune résiduelle est chromatographiée sur colonne d'alumine neutre (éluant éther-éther de pétrole). On obtient successivement 0.3 g (11%) de benzaldéhyde, 0.66 g (30%) de diphenyl-3,5 oxadiazole-1,2,4 **35a**  $F = 108^\circ$ , et 1.5 g (38%) de **37**,  $F = 51-53^\circ$  (Litt  $F = 54-56^\circ$ ).<sup>30</sup> IR (KBr): 1594, 1565, 1500, 1446, 1376, 1358, 933, 920, 909, 760 et  $690\text{ cm}^{-1}$ . RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.5 (3H, s); 3.5 (1H, q mal résolu). Spectre de masse:  $m/e = 201$  ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON} = 201.26$ ). *Phényl-3 tétraméthylène-4,5  $\Delta^2$  isoxazoline* **38**. 1 g de benzaldoxime, chauffé à reflux pendant 24 h dans 50 ml de cyclohexène, avec 10 g de carbonate d'argent sur Célite, donne, après évaporation et chromatographie, le produit **38** (13%)  $F = 80^\circ$  (éther-éther de pétrole) (Litt  $F = 78-80^\circ$ ).<sup>31</sup> IR (KBr): 1590, 1555, 1500, 1445, 1430, 1350, 1183, 1152, 938, 926, 920, 878, 864, 850, 770 et  $690\text{ cm}^{-1}$ . RMN: 3.3 (1H, m); 4.5 (1H, q) ppm.

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour une aide financière.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>M. Fetizon et M. Golfier, *C.R. Acad. Sci. C* **267**, 900 (1968)  
<sup>2</sup>V. Balogh, M. Fetizon et M. Golfier, *J. Org. Chem.* **36**, 1339 (1971)  
<sup>3</sup>M. Fetizon, M. Golfier et J. M. Louis, *Chem. Comm.* 1102, 1118 (1969)  
<sup>4</sup>E. F. Pratt et T. P. McGovern, *J. Org. Chem.* **29**, 1540 (1964)  
<sup>5</sup>E. Bamberger, *Ber.* **26**, 497 (1893)  
<sup>6</sup>E. Bamberger, *Ber.* **31**, 1523 (1898)  
<sup>7</sup>K. H. Pausacker, G. B. Barlin et N. V. Riggs, *J. Chem. Soc.* 3122 (1954)  
<sup>8</sup>K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* 1989 (1953)  
<sup>9</sup>K. H. Pausacker et J. G. Scroggie, *J. Chem. Soc.* 4003 (1954)  
<sup>10</sup>E. Baer et A. L. Tosoni, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2857 (1956)  
<sup>11</sup>G. Enselma et E. Havinga, *Tetrahedron* **2**, 289 (1958)  
<sup>12</sup>K. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 777, 780 (1959)  
<sup>13</sup>K. Nakagawa, R. Konaka et J. Sugita, *Ann. Rep. Shionogi Research Lab.* n° 19, p. 141 (1969)  
<sup>14</sup>B. Ortiz, P. Villanueva et F. Walls, *J. Org. Chem.* **37**, 2748 (1972)  
<sup>15</sup>L. Horner et J. Dehnert, *Chem. Ber.* **96**, 786 (1963)  
<sup>16</sup>S. Hunig, H. R. Muller et W. Thier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **4**, 271 (1965)  
<sup>17</sup>P. Baranger et J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 704 (1957)  
<sup>18</sup>G. W. Cowell et A. Ledwith, *Quart. Rev.* **24**, 119 (1970) et ref. cit.  
<sup>19</sup>H. Meerwein et J. Van Emster, *Ber.* **53**, 1816 (1920)  
<sup>20</sup>G. Maier et U. Heep, *Angew. Chem.* **77**, 967 (1965)  
<sup>21</sup>E. E. Schweizeg, G. J. O'Neill et J. N. Wemph, *J. Org. Chem.* **29**, 1744 (1964)  
<sup>22</sup>J. A. Massen et Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim.* **90**, 373 (1971)  
<sup>23</sup>M. Fetizon, M. Golfier et P. Mourgues, *Tetrahedron Letters*, 4445 (1972); <sup>4</sup>F. J. Kakis, M. Fetizon, N. Douchkine, M. Golfier, P. Mourgues et T. Prange, *J. Org. Chem.* **39**, 523 (1974)  
<sup>24</sup>K. Bast, M. Christl, R. Huisgen et W. Mack, *Chem. Ber.* **105**, 629 (1972)  
<sup>25</sup>S. Morrocchi et A. Ricca, *Chim. Ind. Milan* **49**, 629 (1967)  
<sup>26</sup>I. M. Kolthoff et J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1852 (1957)  
<sup>27</sup>J. P. Freeman, *Chem. Rev.* **73**, 283 (1973)  
<sup>28</sup>K. Bast, M. Cristl, R. Huisgen et W. Mack, *Chem. Ber.* **105**, 2825 (1972)  
<sup>29</sup>S. Morrocchi, A. Ricca et L. Velo, *Tetrahedron Letters* 331 (1967)  
<sup>30</sup>N. Barbulescu, P. Grünanger, M. R. Langella et M. Quilico, *Tetrahedron Letters* 89 (1961)  
<sup>31</sup>G. Zinner et H. Günter, *Chem. Ber.* **98**, 1353 (1965)  
<sup>32</sup>K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack et R. Sustmann, *Chem. Ber.* **106**, 3258 (1973)  
<sup>33</sup>D. Vorlander, *Ann.* **320**, 130 (1902)  
<sup>34</sup>J. C. Kauer, *Org. Synth.* Wiley, New York, Coll. Vol. 4, 411 (1963)  
<sup>35</sup>V. Cerny, J. Joska et L. Labler, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **26**, 1658 (1961)  
<sup>36</sup>G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2652 (1962)  
<sup>37</sup>R. Stolle, *Ber.* **45**, 273 (1912)  
<sup>38</sup>T. Curtius et F. Rauterberg, *J. Prakt. chem.* (2) **44**, 192 (1891)  
<sup>39</sup>H. Staudinger, E. Anthes et F. Pfenninger, *Ber.* **49**, 1928 (1916)  
<sup>40</sup>M. Busch et R. Knoll, *Ber.* **60**, 2254 (1927)  
<sup>41</sup>H. Staudinger et O. Kupfer, *Ber.* **44**, 2194 (1911)  
<sup>42</sup>H. Wieland et A. Roseau, *Ann.* **381**, 229 (1911)  
<sup>43</sup>C. K. Ingold et J. A. Jessop, *J. Chem. Soc.* 2357 (1929)  
<sup>44</sup>M. Hanack et H. Eggensperger, *Ann.* **648**, 3 (1961)  
<sup>45</sup>A. C. Cope et A. C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4896 (1950)  
<sup>46</sup>P. Robin, *C.R. Acad. Sci.* **171**, 1151 (1920)