

REARRANGEMENT DE TIEMANN DES AMIDOXIMES
SYNTHÈSE DE CARBODIIMIDES

J. GARAPON* ,B. SILLION* ,J.M. BONNIER **

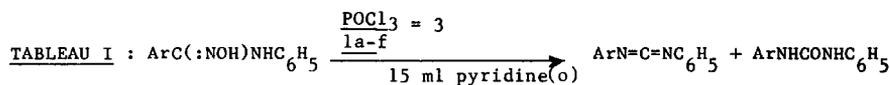
* INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, CENG, Cedex 85 - 38/Grenoble

** Laboratoire de Chimie Générale, FACULTE DES SCIENCES, Cedex 53 - 38/Grenoble
(Received in France 26 October 1970; received in UK for publication 5 November 1970)

Partridge et Turner (1,2) ont montré que l'action du chlorure de benzène sulfonyle sur les amidoximes conduisait aux benzimidazoles en milieu anhydre et aux urées (vraisemblablement par l'intermédiaire des carbodiimides) en milieu basique aqueux. Tout récemment, Boyer et Frints (3) reprenant les travaux de Partridge et Turner en milieu anhydre, ont mis en évidence la formation de carbodiimides à côté de benzimidazoles et d'amidines. Notre objectif était d'isoler directement les carbodiimides en déshydratant des amidoximes en milieu anhydre et cette dernière publication nous incite à publier nos premiers résultats.

Dans une recherche préliminaire d'agent déshydratant, nous avons fait réagir la benzanilidoxime 1a en présence d'anhydride phosphorique (P_2O_5) et d'acide polyphosphorique (APP).

Ainsi 1a (0,405 g, $1,910^{-3}$ mole) dissoute dans C_6H_6 anhydre (14 ml) est traitée par P_2O_5 (2,7 g, $1,910^{-2}$ mole). Le mélange est porté 3 h au reflux. Après filtration et évaporation, le résidu brut est analysé par chromatographie sur plaques (CCM). On discerne du diphenyl carbodiimide 2a (IR 2100, 2115 cm^{-1} , Rf identique à celui d'un échantillon authentique) et du carbanilide 3a (IR, CCM). Si P_2O_5 filtré est hydrolysé et la solution extraite, on distingue par CCM la présence de 3a et de phényl-2 benzimidazole 4a. Nous avons constaté que cette réaction n'était pas reproductible en raison sans doute de la difficulté d'opérer avec P_2O_5 rigoureusement anhydre.



1a-f (510 ⁻³ mole)		2a-f		3a-f
(i) Ar	(j) Rdt(%) en 2	Température(°C) et temps de réac- tion (minutes)	(l) Autres produits identifiés	(m) Rdt(%) en 1 non réagie
C ₆ H ₅ (1a)	51	115° , 30	3a	0
p-CH ₃ C ₆ H ₄ (1b)	74 39	115° , 30 60° , 5	3b	} 0
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ (1c)	77,5 71	115° , 30 60° , 5	3c	
p-ClC ₆ H ₄ (1d)	41	115° , 30	3d	15
p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ (1e)	(k) 70	115° , 30	3e	11
p-NO ₂ C ₆ H ₄ (1f)	traces	115° , 60	3f p-NO ₂ C ₆ H ₄ CN ⁽ⁿ⁾	isolée mais non dosée.

(i) Les anilidoximes 1a-f ont été préparées par la méthode de Muller (9) à partir des thioanilides correspondants. Leur structure a été élucidée par spectrographie de masse, par leurs spectres IR,UV,RMN et des analyses satisfaisantes.

(j) Les carbodiimides 2a-f ont été isolés par chromatographie sur colonne de silicagel (10g silicagel Merck H dans l'hexane, activation 1/2 h à 110°C, éluant C₆H₆/hexane 1:1). Ils présentent tous une bande IR caractéristique entre 2100-2150 cm⁻¹(10). L'absence de dismutation en carbodiimides symétriques (11) a été démontrée par CCM comparative avec 2a (CCM sur silicagel, éluant C₆H₆/hexane ou C₆H₆/éther de pétrole).

(k) Ce carbodiimide non décrit auparavant satisfait à une bonne analyse (F 68-70°, IR $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}} = 2110 \text{ cm}^{-1}$, KBr).

(l) Les carbanilides ont été isolés par CCM préparative (plaque 20 x 20, 2mm Merck, activation une nuit à 90°, éluants CHCl₃/AcOEt) et comparés (F, IR, CCM) à d'authentiques échantillons préparés par les méthodes décrites.

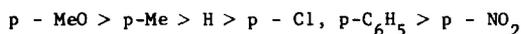
(m) 1d, 1e et 1f ont été isolées par CCM préparative en même temps que les carbanilides. Elles ont été identifiées par comparaison avec les produits de départ (F, IR, CCM). On constate de légères différences dans le point de fusion et les spectres IR, dues peut-être à un polymorphisme.

(n) Le nitro-4 benzonitrile a été identifié par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon commercial et par CCM (silicagel, éluant C₆H₆/CHCl₃ 3:1). Outre le nitrile, d'autres produits ont été isolés et sont en cours de détermination.

(o) Distillée ainsi que stockée sur KOH (teneur en H₂O < 0,1 % par CPV). Les déshydratations ont été effectuées sous courant de N₂ sec.

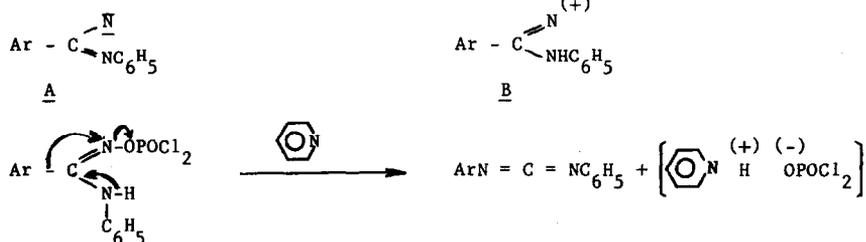
La formation de p-nitrobenzonnitrile par déshydratation de 1f peut s'expliquer par une fragmentation concurrente au réarrangement. Une réaction semblable a été observée par Tiemann lors de la déshydratation par le pentachlorure de phosphore d'une amidoxime du type $RC(:NOH)NH_2$ (7).

Les résultats du tableau I montrent que le réarrangement de Tiemann tel que nous l'avons effectué, est sensible aux influences électroniques du groupe migrant Ar; de plus, l'ordre des aptitudes migratrices observées :



l'apparente étroitement au réarrangement de Beckmann et plus généralement aux migrations 1, 2 vers un atome d'azote déficitaire en électrons (8).

L'absence de benzimidazoles (résultant de l'insertion d'un nitrène A ou d'un iminocation B sur une liaison C-H aromatique) et l'impossibilité de déceler une amidoxime O phosphorylée intermédiaire, suggèrent une migration concertée avec l'élimination du groupe partant proposée initialement par Partridge et Turner (2) et confirmée par Boyer et Frints(3).



REFERENCES

- (1) M.W. Partridge, H.A. Turner J. Pharm. Pharmacol. 5, 103 (1953)
- (2) M.W. Partridge, H.A. Turner J. Chem. Soc. , 2086 (1958)
- (3) J.H. Boyer, P.J.A. Frints J. Org. Chem. , 35, 2449 (1970)
- (4) G.B. Bachman, J.E. Goldmacher J. Org. Chem. , 29, 2576 (1964)
- (5) P. Fischer Brevet allemand 1.131.661 (1962), Chem. Abstr. 58, 1427 (1963)
- (6) P.M. Streeter, F.J. Bartulin Rev. Real. Acad. Cienc. Exact., Fis. Nat., Madrid, 62 497 (1968)
- (7) F. Tiemann Ber. 24, 4162 (1891)
- (8) P.A.S. Smith dans Molecular Rearrangements (I), P. de Mayo, Ed., Interscience, New-York, 1963, p.564
- (9) H. Muller Ber. 19, 1669 (1886)
- (10) G.D. Meakin, R.J. Moss J. Chem. Soc. , 993 (1957)
- (11) I.G. Hinton, R.F. Webb J. Chem. Soc., 5051 (1961)