

## SYNTHESE ET CARACTERISATION DE BENZYLIDENEAMINES DERIVEES D'ALDEHYDES AROMATIQUES - RMN $^1\text{H}$ ET $^{13}\text{C}$ -

C. CATUSSE\*, R. CATUSSE\*, A. GASET\*\* et J.P. CORRICHON\*\*

\* Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique

Ecole Nationale d'Ingénieurs, 3038 Sfax - TUNISIE

\*\* Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie E.N.S.C.T.

118, Route de Narbonne - 31077 Toulouse Cedex France

### RESUME :

Des benzylidèneamines ont été synthétisées à partir d'aldéhydes aromatiques et de diverses amines. Elles ont été testées pour leurs propriétés antifongiques. L'étude spectrale en IR, RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  confirme la configuration non plane de ce type de molécules.

### I - INTRODUCTION

Nous avons synthétisé un certain nombre de nouvelles benzylidèneamines diversement substituées. Ce type de composés outre leur rôle d'intermédiaires réactionnels (1, 2) peuvent présenter des propriétés intéressantes liées à leur structure (existence de phases nématiques et smectiques stables (3, 4) ) et diverses applications dans le domaine des agents brillanceur (5), anti-inflammatoire (6), anti-convulsant (7) ou antifongique (cf. composé 14).

L'étude réalisée en RMN du proton et du carbone-treize, sur les différents composés synthétisés, confirme les résultats expérimentaux de la littérature précisant d'une part l'existence d'un seul isomère E pour ces dérivés (8, 9) et d'autre part, que la structure des benzylidèneanilines n'est pas plane (10, 11).

### II - ETUDE EN RMN DU PROTON

La résonance du proton azométhinique apparaît entre 8, 10 et 8,70 ppm (cf. tableau 1). Ce proton est donc sensible à la variation de la substitution sur le groupement phényle de l'aldéhyde de départ. En accord avec Al-TAI et coll. (12), nous pouvons préciser que l'accumulation de substituants donneurs d'électrons sur cette partie aromatique de la molécule entraîne un blindage de ce proton.

En revanche, pour les dérivés synthétisés à partir des dialdéhydes, on note un fort déblindage de ce même proton. Ceci serait lié à la présence de deux formes mésomères, déjà décrites par TABELI et SAITOU (10), pouvant exister en raison du caractère attracteur d'électrons du groupement azométhine considéré ici comme substituant.

La comparaison des résultats obtenus avec les composés du type benzylidènebenzylamine (série B du tableau 1), où il n'existe pas de conjugaison entre la fonction  $\text{C}=\text{N}$  - et le cycle aromatique du groupement benzyle, et les homologues de la série benzylidèneaniline (série A), montre une légère augmentation (environ 0,1 ppm) du déplacement chimique du proton azométhinique dans ce dernier cas. Ceci confirme la non planéarité des benzylidèneanilines (10, 11), où la conjugaison entre la fonction  $\text{C}=\text{N}$  - et le groupement phényle est alors affaiblie.

Les résultats d'une étude en spectrométrie IR vont dans le même sens : les valeurs des fréquences d'absorption du groupement  $\text{C}=\text{C}$  - se situent entre 1620 et 1645  $\text{cm}^{-1}$  et on observe une variation de la fréquence  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  (environ 17  $\text{cm}^{-1}$ ) entre les molécules des séries A et B (tableau 1). Ceci implique une absence quasi-totale de formes mésomères dans les composés de type A. De plus la comparaison des mêmes fréquences entre les composés 6 et 10 et leurs homologues non fluorés (10), pour lesquels une structure non plane a été démontrée, ne révèle aucune différence significative.

### III - ETUDE EN RMN DU $^{13}\text{C}$

L'attribution des déplacements des divers carbones de ces molécules a été réalisée à partir de résultats déjà connus dans la littérature pour les aldéhydes et les amines utilisées (13).

On note, en accord avec ARROWSMITH et coll. (14), qu'un changement de substituant sur l'un ou l'autre des cycles aromatiques influe sur les déplacements chimiques de carbones situés à 10 ou 11 liaisons de ce substituant.

En ce qui concerne les carbones azométhiniques, la différence d'environ 2 ppm décelée entre les déplacements chimiques de ces carbones dans les séries A et B peut s'expliquer par une légère délocalisation des électrons dans le cas des composés du type A (13). Ceci est, encore, en faveur de la non planéarité de ces molécules.

### IV - PARTIE EXPERIMENTALE

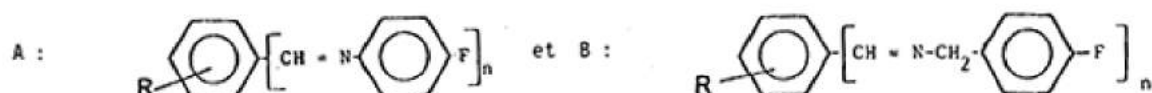
#### 1 - Enregistrement des spectres

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer 177 à partir de pastilles de KBr (Le spectre du composé N° 1 a été réalisé dans le chloroforme).

R	Série	N°	$\nu_{\text{C=N}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{-CH=N-}}$ ppm	$\delta_{\text{-C H=N-}}$ ppm
p.OH	A	10	1620	8,45 (a)	159,8 (a)
	B	9	1632	8,25 (a)	160,1 (a)
p.OCH <sub>3</sub>	A	6	1625	8,33	159
	B	5	1640	8,32	161,3
p.OH m.OCH <sub>3</sub>	A	2	1625	8,33	160,4
	B	1	1642 (b)	8,20	162,4
p.OH 2 x m.OCH <sub>3</sub>	A	14	1622	8,23	160,0
	B	13	1645	8,10	162,1
n = 2 (para) R = H	A	18	1620	8,45	159
	B	17	1638	8,37	161,4
n = 2 (méta) R = H	A	22	1622	8,70	160
	B	21	1639	8,38	-

(a) dans le DMSO  $d_6$ . (b) Spectre réalisé dans le chloroforme

Tableau I : Caractéristiques IR et RMN pour les aldimines de type

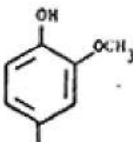


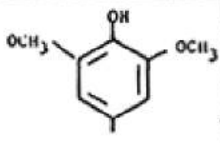

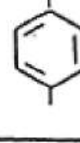


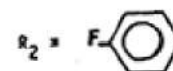
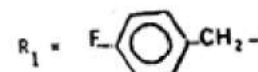
Les spectres de RMN <sup>1</sup>H ont été réalisés dans CDCl<sub>3</sub> (sauf indication contraire) avec le TMS comme référence interne sur un appareil EM 360 A travaillant à 60 MHz.

Les spectres de RMN <sup>13</sup>C ont été réalisés dans les mêmes solvants sur un appareil BRUKER WP 60 travaillant à 15,08 MHz.

2 - Synthèse des aldimines : mode opératoire :

Dans un réacteur de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'un système Dean et Stark, on introduit du toluène (250 ml), de la résine Amberlyst 15 sous forme H<sup>+</sup> (50 meq) et l'aldéhyde (10<sup>-2</sup> mole). Le milieu est chauffé à reflux jusqu'à sa complète déshydratation. On introduit alors l'amine (10<sup>-2</sup> mole pour les monoaldéhydes et 2.10<sup>-2</sup> mole pour les dialdéhydes). Le mélange réactionnel est à nouveau porté au reflux (1 heure), puis refroidi et filtré pour éliminer la résine. Le solvant est évaporé. Le produit obtenu, lorsqu'il est solide, est recristallisé dans l'éther de pétrole.

R	N°	R <sub>x</sub>	température de fusion	Rendement %	δ-CH=N- ppm	δ-CH=N- ppm
	1	R <sub>1</sub>	75	80	8,20	162,4
	2	R <sub>2</sub>	111	63	8,33	160,4
	3	R <sub>3</sub>	139	60	8,27	162,8
	4	R <sub>4</sub>	130,5	78	8,20	163,1
	5	R <sub>1</sub>	40	87	8,32	161,7
	6	R <sub>2</sub>	62	70	8,33	159,0
	7	R <sub>3</sub>	liquide	94	8,38	162,0
	8	R <sub>4</sub>	liquide	77	8,23	161,8
	9	R <sub>1</sub>	liquide	82	8,25 (b)	160,1 (b)
	10	R <sub>2</sub>	143	75	8,45 (b)	159,8 (b)
	11	R <sub>3</sub>	90	72	8,37 (b)	160,3 (b)
	12	R <sub>4</sub>	172	86	8,30 (b)	160,1 (b)
	13	R <sub>1</sub>	166	92	8,10	162,1
	14	R <sub>2</sub>	187	74	8,23	160,0
	15	R <sub>3</sub>	137	92	8,27	162,9
	16	R <sub>4</sub>	137	92	8,17	(c)
	17	R <sub>1</sub>	58	75	8,38	(c)
	18	R <sub>2</sub>	88	88	8,70	160,0
	19	R <sub>3</sub>	77	78	8,40	(c)
	20	R <sub>4</sub>	57	75	8,30	(c)
	21	R <sub>1</sub>	170	83	8,37	161,4
	22	R <sub>2</sub>	153	98	8,45	159,0
	23	R <sub>3</sub>	170	77	8,45	161,8
	24	R <sub>4</sub>	109	78	8,33	162,2



(a) cf. réf. 12  
 (b) dans le DMSO d<sub>6</sub>  
 (c) insuffisamment soluble

Tableau II : Caractéristiques principales des aldimines du type : R-CH=N-R<sub>x</sub>

La capacité de la résine est mesurée avant et après réaction. Dans tous les cas, nous avons retrouvé la même valeur (4,9 meq/g de résine sèche).

Nous donnons dans le tableau 2, les caractéristiques principales des aldimines synthétisées.

### 3 - Propriétés antifongiques :

Le produit dispersé dans l'eau à la dose de 1g/l est pulvérisé (40 ml) à l'aide d'une cabine de pulvérisation sur des plants de vigne, tomate, orge et blé. Après 48 heures, les plants sont inoculés. Après la mise en conditions favorisant la maladie (8 jours), un contrôle de contamination est effectué. Seul, parmi les composés testés, le dérivé 14 montre une efficacité de 80% sur *Plasmopara viticola* responsable du mildiou de la vigne. Ce résultat est à comparer avec ceux obtenus lors de tests antifongiques réalisés avec des produits similaires (15, 16).

*Soumis en Février 1985*

*Accepté en Novembre 1985*

### BIBLIOGRAPHIE

1. E. ZIEGLER, W. RUEF et J.G. ZWAINZ, Z. Naturforsch B, Anorg. Chem., Org. Chem., 30B, 755, 1975.
2. K.A. ANDRIANOV, V. I. SIDOROV, N.M. SINITSYN, A.S. SOLOMONOVA et M.I. FILIMONOVA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 2128, 1975.
3. J. BILLARD, J.C. DUBOIS et A. ZANN, J. Phys., Paris Colloq., 355, 1975.
4. K. NAKAMURA, T. JINNAI, S. FURUTA et K. TOYA, Japanese Patent, 79-38, 994, 1979.
5. N.T. KUDRYAVTSEV, K.M. TITINA, A.N. POPOV, G.A. SELIVANOVA, A.A. IOFAN, V.I. TRIFONOV et A.V. KUBASOV, Otkrytiya, Izobzet., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki, 74, 1979.
6. G.H. DOUGLAS, G.W. NUSS et N.J. SANTORA, U.S. Patent, 4, 198, 349 et 4, 200,648, 1980.
7. J.P. KAPLAN, Ger. Offen., 2, 914, 801, 1979.
8. E. MELENDEZ, R. PEREZ-OSSORIO et V. SANCHEZ DELOLMO, An. Quim. 66, 87, 1970.
9. P.A.S. SMITH et C.V. DANGO, J. Org. Chem., 41, 2013, 1976.
10. K. TABELI et E. SAITOU, Bull. Chem. Soc. Japan. 42, 1440, 1969.
11. V.A. IZMAILSKY et E.A. SMIRNOV, Zh. Obshch. Khim., 26, 3042, 1956.
12. A.S. AL-TAI, D.M. HALL et A.R. MEARS, J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 133, 1976.
13. E. BREITMAIER et W. WOELTER, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, Ed. Verlag. Chemie, Weinheim, 1974.
14. J.E. ARROWSMITH, M.J. COOK et D.J. HARDSTONE, Org. Magn. Res., 11, 3, 1976.
15. Brevet français N° 1517178, 1968.
16. M. SATOSHI, Shinkin to Shinkinsho. 19, 172, 1978.