

**ACTION DES ALCOOLS SUR LES ARYLIMIDATES
ET PHÉNYLACÉTIMITATES N-ACYLES**
Voie d'accès aux N-(aryl ou benzyldialcoxyméthyl) amides

B. HAJJEM, A.HARIZI, B.BACCAR

*Laboratoire de synthèse hétérocyclique, Département de chimie,
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Soumis en novembre 1993, accepté en juillet 1994)

ABSTRACT:

Alkyl N-acylbenzimidates and phenylacetimidates react with alcohols at room temperature to give the corresponding conjugate products : N-(aryl or benzyl dialcoxy methyl) amides, in good yields.

RESUME:

L'action des alcools sur les benzimidates et phenylacetimidates d'alkyles N-acylés conduit, avec de bons rendements, à des N-(aryl ou benzyldialcoxyméthyl) amides (produits d'addition 1-4).

INTRODUCTION

L'action des iminoesters simples et de leurs dérivés N-substitués sur divers agents nucléophiles (eau, amines, hydrazines, hydroxylamine, alcools, organométalliques) a été étudiée par de nombreux chercheurs¹⁻¹⁰ Elle conduit, dans la plupart des cas, à la substitution du groupement alcoyle. Dès 1914, Schmidt² proposa pour cette réaction, un mécanisme d'addition-élimination (Schéma-1).

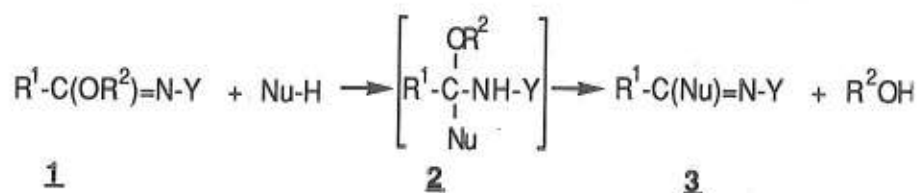


Schéma -1

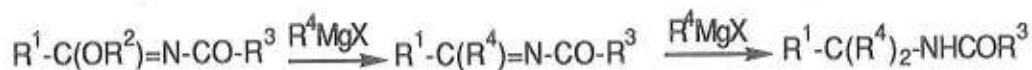
Quelques lactames acétals ont été synthétisées et utilisées en synthèse organique¹¹⁻¹². Nous montrons dans ce travail, qu'il est possible, dans le cas de l'action des alcools sur les imidates N-acylés, d'isoler et d'identifier des lactames acétals du type **2**.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'acylation de l'azote rend le carbone imidique beaucoup plus réactif vis à vis des agents nucléophiles que dans les imidates simples ou N-substitués par des groupements hydrocarbonés. De ce fait les réactions des N-acylimidates avec la plupart des réactifs nucléo-philes (eau, alcools amines, hydrazines, organométalliques,...) sont rapides et souvent exothermiques¹³⁻¹⁴. Le mélange des deux réactants fournit directement des produits de substitution.



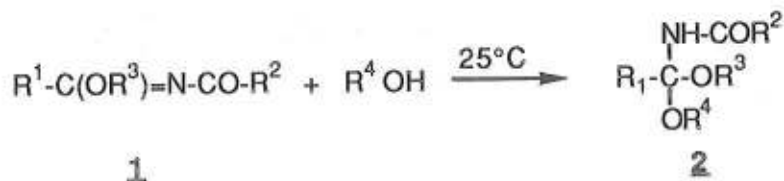
Avec les organométalliques¹⁵, la réaction consomme deux équivalents molaires de réactif. Le bilan laisse apparaître en effet une substitution du groupement alcoyle et une addition sur l'insaturation C=N.



L'addition d'alcool conduit, comme dans le cas des iminoesters simples, à la formation d'orthoesters avec passage par un intermédiaire du type **2** jusqu'ici jamais isolé.

En opérant à la température ambiante et en présence d'une quantité équimoléculaire d'alcool, nous avons pu obtenir les N-(aryl ou benzyl-dialcoxyméthyl) amides **2** avec de bons rendements.

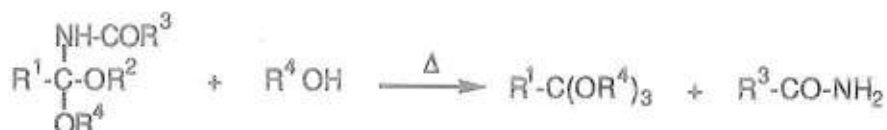
La réaction est générale et les composés formés sont relativement stables.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴
2a	Ph	Me	Me	Me	2g	Ph	iPr	Me	Allyl
2b	Ph	Me	Et	Et	2h	PhCH ₂	Me	Me	Me
2c	Ph	Me	Et	2-Furyl	2i	PhCH ₂	iPr	Me	Me
2d	Ph	iPr	Me	Me	2j	p.Cl-Ph	Me	Me	Me
2e	Ph	iPr	Me	Et	2k	p.Cl-Ph	iPr	Me	Me
2f	Ph	iPr	Me	2-Furyl					

Schéma-2

Cependant, chauffés dans de l'alcool les amides **2** sont transformés en orthoesters et amides primaires.



La réaction du **Schéma-2** outre le fait qu'elle apporte une confirmation au mécanisme d'addition-élimination généralement admis, constitue une méthode originale de synthèse d'amides secondaires dont le carbone lié à l'azote est tertiaire et porte deux groupements alcoxyles. Des amides de ce type ont trouvé de nombreuses applications dans des domaines biologiques très variés: herbicides¹⁶⁻¹⁸, insecticides¹⁹⁻²¹, bactéricides²²⁻²³, fongicides²⁴⁻²⁵.

Onze amides secondaires du type **2** ont pu être synthétisés et identifiés grâce à leurs spectres IR et de RMN du proton et pour l'un d'entre eux (N-(diméthoxy-4-chlorophénylméthyl)-acétamide **2j**) par diffractométrie des rayons X²⁶.

Les spectres IR des amides **2** montrent les absorptions caractéristiques des deux groupements fonctionnels C=O et NH amide. Le groupement C=O absorbe à 1700 cm⁻¹; la bande correspondante est relativement intense. Quant au vibreur NH, il apparaît sous forme de deux bandes fines peu intenses; l'une à 3450 cm⁻¹ attribuable à un ν_{NH} libre et l'autre à 3400 cm⁻¹ à ν_{NH} associé. Comme le montre la diffractométrie des RX²⁶ cette association est du type intermoléculaire (Figure-1).

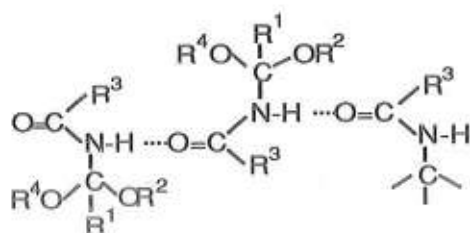


Figure-1

Les spectres de RMN du proton confirment bien la structure des composés **2**. Ils présentent les signaux ou les groupes de signaux caractéristiques des différents types de protons. En outre la deutération fait disparaître le signal du motif NH vers 6.5 ppm.

Les déplacements chimiques des mêmes groupes d'hydrogènes varient peu d'un composé à un autre.

PARTIE EXPERIMENTALE

APPAREILLAGE

L'enregistrement des spectres IR a été réalisé à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 681 dont la précision des mesures est de 2cm^{-1} dans le domaine $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Les composés ont été spectrographiés à l'état liquide en solution dans CHCl_3 à des concentrations de l'ordre de $1/1000$.

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 à 60 MHz sur un appareil JEOL 60. Les déplacements chimiques, exprimés en ppm sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au signal du TMS en référence interne.

Les points de fusion ont été déterminés en capillaire à l'aide d'un appareil "Buchi".

SYNTHESE DES AMIDES **2**

Le mode opératoire est général. Nous décrivons à titre d'exemple la préparation de l'amide **2a**.

A 0,2 mole d'imidate N-acylé **1a** on ajoute goutte à goutte 0,2 mole de méthanol. Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel est abandonné à température ambiante jusqu'à précipitation d'un composé que l'on recristallise dans le cyclohexane. Le temps de réaction (t.r) varie beaucoup d'un composé à un autre.

2a: Rdt= 92%. F= 80°C. t.r= 24 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}= 1700.

¹H.RMN(CDCl₃) (ppm):1.8 (s, 3H); 3.2 (s, 6H); 7.0 (s,1H); 7.6 (m, 5H).

2b: Rdt= 85%. F= 118°C. t.r= 24 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹) ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}= 1700.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm): 1.2 (t, 6H); 1.8 (s, 3H); 3.5 (q, 4H); 7.0 (s,1H); 7.7(m, 5H.).

2c: Rdt= 85%. F= 108°C. t.r= 72 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}= 1700.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm): 1.2 (t, 3H); 1.85 (s, 3H); 3.5(q, 2H); 4.2(s, 2H); 6.15(m, 3H); 6.35 (s,1H); 7.5(m, 5H).

2d: Rdt= 95%. F= 143°C. t.r= 12 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}=1700.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm): 1.15(d, 6H); 2.3 (sept,1H); 3.3(s, 6H); 6.4(s,1H); 7.55(m, 5H).

2e: Rdt= 80%. F= 102°C. t.r= 36 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}=1700.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm) : 1.15(d, 6H) ; 1.2(t, 3H) ; 2.25(sept,1H) ; 3.15(s, 3H); 3.3(q, 2H); 6.25(s, 1H); 7.6(m, 5H).

2f: Rdt= 88%. F= 115°C. t.r= 24 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}=1700.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm): 1.0(d, 6H); 2.3(sept, 1H); 3.15(s, 3H); 4.2(s, 2H); 6.2(m, 3H); 6.3(s, 1H); 7.6(m, 5H).

2g: Rdt= 92% . F= 80°C. t.r= 24 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}=1700.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm): 1.05(d, 6H); 2.4(sept, 1H); 4.1(m, 2H) 5.2(m, 2H);
5.8(m, 1H); 3.15(s, 3H); 6.3(s, 1H); 7.4(m, 5H).

2h: Rdt= 90%. F= 98°C. t.r= 72 heures.

IR(CHCl₃) (cm⁻¹): ν_{NH} (libre)= 3440; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}= 1700.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm) : 2.0(s,3H); 3.5(s,2H) ; 3.6(s, 6H); 6.7(s,1H);
7.25(s, 5H).

2i: Rdt= 94%. F= 120°C. t.r= 48 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹): ν_{NH} (libre)= 3440; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}= 1690.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm): 1.1(d, 6H); 2.2(sept, 1H); 3.3(s, 6H); 3.5(s, 2H);
5.6(s, 1H); 7.25(s, 5H).

2j: Rdt= 82%. F= 105°C. t.r= 12 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹) ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400; ν_{C=O}= 1700

¹H.RMN(CDCl₃)(ppm): 2.05(s,3H); 3.5(s, 6H); 6.35(s,1H); 7.6(m,4H).

2k: Rdt= 80%. F= 112°C. t.r= 12 heures.

IR (CHCl₃) (cm⁻¹) ν_{NH} (libre)= 3450; ν_{NH} (ass)= 3400 ; ν_{C=O}= 1700.

¹H.RMN (CDCl₃) (ppm): 1.1(d, 6H) ; 2.6(sept, 1H) ; 3.45(s, 6H) 6.4(s,
1H) ; 7.6(m, 4H).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. Pinner; Be (1883) **16** 1443.
- (2) E. Schmidt; Ber (1914) **47** 3852.
- (3) F. A. Hussein et A. A. Kadir; J. Indian. Chem. Soc. (1928) **45** 724.
- (4) P. P.T. Sab, S. Y. Ma et C. H. Kao; J. Chem. Soc. (1931) 305.
- (5) R. Roger et D. G. Nelson; "The chemistry of imidates";
Chem. Rev. (1961) 179.

- (6) E. Weintraub, R. S. Olès et N. Kalish; *J. Org. Chem* (1968) **33** 1679.
- (7) A. V. Kursanov et V. A. Shokol; *Zh Obshch. Khim* (1961) **31** 582.
- (8) T. Okuyama, T. C. Pletcher, D. J. Sahr et G. L. Shmir;
J. Am. Chem. Soc. (1973) **95** 1253.
- (9) E. S. Hand et W. P. Jenks; *J. Am. Chem. Soc.* (1962) **84** 3505.
- (10) W. Oberhammer; *Monatsh Chem* (1931) **57** 106.
- (11) M. Paetzel, A. Knoll, W. E. Siems, G. Heder et J. Liebscher; *Ger. (East) DD*
266, 571 (Cl. C07D 409/12), 5 Avril 1989. *Chem. Abstr.* **112**, 7399b (1990).
- (12) M. L. Graziano et G. Cimminiello; *J. Chem. Res., Synop.* (1989), (2), 42.
- (13) B. Baccar et F. Mathis; *C. R. Acad. Sci. Paris*; (1965) **261** 174-177.
- (14) B. Hajjem, M.T. Kaddachi et B. Baccar; *J. Soc. Chim. Tunisie* (1985) **2** 15-22.
- (15) M. L. El Efrif, B. Hajjem et B. Baccar; *J. Soc. Chim. Tunisie* (1985) **2** 23-26.
- (16) Idemitsu Kosan Co. Ltd. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*; JP. 59, 101, 746.
Chem. Abstr. **102**, 24294 (1985).
- (17) Sunitomo. Chemical Co. Ltd. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*; JP. 81,152, 447.
Chem. Abstr. **96**, 122450 (1982).
- (18) O. Kirino, S. Machimoto; *Ger. Offen.* 2, 945, 837; *Chem. Abstr.* **93**, 20498 (1980)
- (19) Sunitomo. Chemical Co. Ltd. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*; JP. 81, 26, 853.
Chem. Abstr. **95**, 186902 (1981) .
- (20) V. M. Gavryushina, Yu. A. Naumov; *Khim, Sredstva Zahch, Rast.* (1975), 5, 82-6.
- (21) J. R. Norrell, U.S. Patent; 3, 846, 492- *Chem. Abstr.* **82**, 111623 (1975).
- (22) Sunitomo. Chemical Co. Ltd. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*; JP. 58, 29,751.
Chem. Abstr. **99**, 38237 (1983) .
- (23) United States Departement of Agriculture-US. Patent; Appl.18, 084
Chem. Abstr. **92**, 22288 (1980).
- (24) Sunitomo. Chemical Co. Ltd. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*; PP. 57,188,551.
Chem. Abstr. 160447 (1983)
- (25) J. R. Norrell. (Phillips Petroleum Co.). Patent, 3, 822, 313.
Chem. Abstr **81**, 104789 (1974)
- (26) B. Hajjem, A. Kallel, I. Svoboda et B. Baccar; *Acta. Cryst.* (1993) **C49**,
898-900.