

PRÉPARATION DES HYDRAZONATES À PARTIR DES ORTHOESTERS ET PHÉNYLHYDRAZINE

PREPARATION OF HYDRAZONATES FROM ORTHOESTERS AND PHENYLHYDRAZINE

George BRĂTULESCU*

Université de Craiova, Faculté de Chimie, Département de Chimie Organique,
13 A.I.Cuza, 200396 CRAIOVA - Roumanie

Reçu le 15 Octobre, 2000

Huit hydrazonates ont été préparés par une méthode originale en milieu hétérogène sur support d'alumine et irradiation avec micro-ondes. Le temps d'irradiation est à l'alentour six et dix minutes et les rendements sont bons. Les produits ont été caractérisés par analyse élémentaire et les spectres IR.

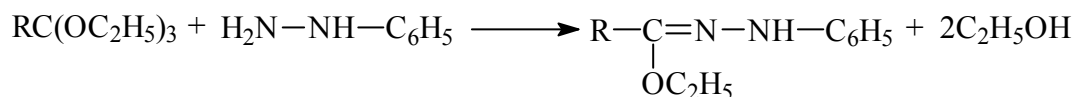
Eight hydrazonates were prepared by an original method in heterogeneous medium on alumina support and microwaves. The irradiation time was between six and nine minutes and the yields were good. The products were characterised by elemental analysis and IR spectroscopy.

INTRODUCTION

Les micro-ondes sont utilisées avec succès en synthèse organique depuis un certain nombre d'années.^{1,2} Les deux techniques employées, l'utilisation des solvants ou des supports minéraux solides, apportent les mêmes avantages dont le plus important consiste en la forte réduction des durées de réactions.²⁻⁸ Les hydrazonates ou les esters des acides hydrazoniques s'obtiennent généralement par condensation en milieu liquide des orthoesters avec les hydrazines.⁹⁻¹²

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons réalisé la synthèse des *N*-phénylhydrazonates d'éthyle par une technique expérimentale en mettant en valeur l'activation spécifique des micro-ondes électromagnétiques et les propriétés du milieu hétérogène. La réaction de synthèse a la forme suivante:

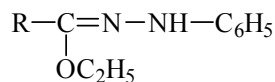


Les orthoesters réagissent avec la phénylhydrazine sur un support d'alumine. Les deux réactifs sont imprégnés dans le support inorganique et le mélange est soumis aux micro-ondes dans un four d'usage ménager. Le milieu réactionnel est polaire et il absorbe facilement les micro-ondes. De plus, les produits de réaction sont

polaires et surtout l'éthanol qui absorbe excellentement les micro-ondes. De cette manière se réalise le transfert d'énergie électromagnétique sous forme d'énergie thermique nécessaire au processus chimique. Les structures des produits consignés dans le Tableau 1 ont été établies par analyse élémentaire et spectrophotométrie IR.

* Corresponding author: gbratulescu@yahoo.com

Tableau 1

Synthèse des *N*-phénylhydrazonates d'éthyle sous micro-ondes

Nr.	R	Formule moléculaire	Analyse élémentaire			Temps [min.]	Rend. [%]	IR [cm ⁻¹]	T _{eb} /15mmHg (T ₁)[°C]
			calculé / trouvé						
			%C	%H	%N				
1	H	C ₉ H ₁₂ N ₂ O	65.85 65.83	7.31 7.28	17.07 16.87	6.5	53	v _{NH} :3352m v _{C=N} :1601i	159-162 (155-160) ⁹
2	CH ₃	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	67.41 67.39	7.86 7.80	15.73 15.63	8	64	v _{NH} :3350m v _{C=N} :1602i	171-173 (169-174) ⁹
3	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	68.75 68.72	8.33 8.28	14.58 14.52	7	52	v _{NH} :3347m v _{C=N} :1604i	174-176 (174-177) ⁹
4	(CH ₃) ₂ CH	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	69.90 69.85	8.73 8.70	13.59 13.53	7.5	50	v _{NH} :3340m v _{C=N} :1603i	178-181 (177-182) ⁹
5	C ₆ H ₅	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O	75.00 74.97	6.66 6.61	11.66 11.60	9	56	v _{NH} :3365i v _{C=N} :1601m	189-192 (188-194) ⁹
6	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O	75.59 75.54	7.08 7.06	11.02 10.97	8	58	v _{NH} :3354m v _{C=N} :1604m	198-201 (196-200) ⁹
7	pCH ₃ C ₆ H ₄	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	76.11 76.08	7.46 7.42	10.44 10.41	7.5	55	v _{NH} :3357i v _{C=N} :1609m	203-206 (200-204) ⁹
8	pClC ₆ H ₄	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O	65.57 65.52	5.46 5.40	10.20 10.13	7	57	v _{NH} :3353m v _{C=N} :1600i	209-211 (208-213) ⁹

Obs. : m- médium, i- intense

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les réactifs utilisés sont des produits Aldrich.

Les analyses élémentaires ont été faites avec un appareil Carlo Erba modèle 1106.

Les spectres IR/FT ont été enregistrés en solution d'acétone au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 1600.

Le four à micro-ondes d'usage domestique a la puissance d'émission de 650W, λ=2.2 cm.

Protocole expérimental

Dans un bêcher ouvert, on mélange vigoureusement 10 mmol d'orthoester, 10 mmol de phénylhydrazine et 10 g d' Al₂O₃. Le mélange est irradié aux micro-ondes pendant le temps requis. Après refroidissement, on ajoute 25 mL de dioxane et on agite une demi-heure à 95°C. On filtre et on retient le filtrat. Le solvant d'extraction est séparé par évaporation dans un retrovapeur. L'huile restante est purifiée par rectification sous vide.

CONCLUSIONS

En conclusion, les *N*-phénylhydrazonates d'éthyle sont aisément préparés en milieu hétérogène sous micro-ondes. Même si les rendements ne sont pas

élevés, les durées de réaction sont réduites ce qui fait le procédé de synthèse efficient.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan et G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4945-4948.
2. R. N. Gedye, F. E. Smith, K. C. Westaway, A. Humera, L. Laberge et J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 279-282.
3. R. A. Abramovitch, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1991**, 23, 683-711.
4. A. Loupy, G. Bram et J. Sansoulet, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 232-242.
5. S. Cadick, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 10403-10432.
6. D. Michael, P. Mingos et D. R. Baghurst, *Microwave Enhanced Chem.*, **1997**, 3-53.
7. A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boulet, P. Jacquault et D. Mathé, *Synthesis*, **1988**, 1213-1234.
8. S. A. Galena, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, 26, 233-238.
9. L. Claisen, *Chem. Ber.*, **1895**, 28, 360-371.
10. A. D. Garnovskii, A. E. Mistrekov, S. G. Kochin, V. S. Sergienko, I. S. Vasilchenko et M. A. Porat-Koshlts, *Mendeleev Commun.*, **1991**, 3, 110-111.
11. I. V. Magedov, M. I. Usorov et Yu. L. Smushkevich, *Zh. Org. Khim.*, **1991**, 27, 282-284.
12. B. Singh et A. K. Srivastav, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1991**, 21, 513-530.