

ÉTUDE D'AMIDES DÉRIVÉS DU (+) - CAMPHRE ET MOBILITÉ DES HYDROGÈNES SITUÉS SUR LE CARBONE 3

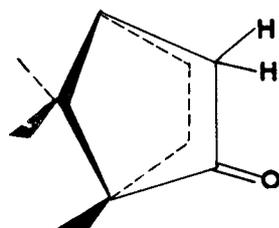
PAR

J. RAKOTONDRAIBE-RANDRIANARIVONY

(Laboratoire de Chimie)

RÉSUMÉ

La mobilité des atomes d'hydrogène fixés sur le carbone 3 du groupement carbonyle du (+) - camphre permet l'obtention facile d'un dérivé sodé.



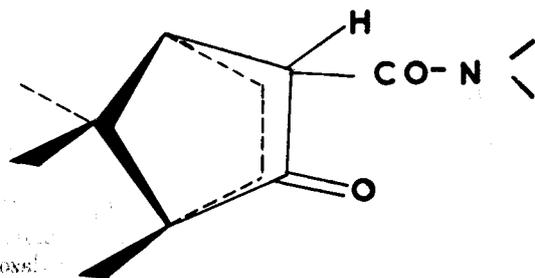
(+) - camphre

Ce dérivé sodé est capable de donner de nombreux produits de substitution ; ainsi, le groupement amide peut y être fixé, rendant l'hydrogène restant encore plus mobile. Pour étudier la mobilité de cet hydrogène en fonction de la nature du groupement amide, nous avons essayé de lui substituer un radical arylazoïque.

ABSTRACT

The mobility of the hydrogens fixed on the carbon-3 near the carbonyl group of the (+) - camphor, permitted the easy obtaining of a sodioderivative. This sodioderivative is able to give many products of substitution. So the amide group can be fixed and the second atom of hydrogen becomes more mobile. To study the mobility of this hydrogen, we have tried to substitute it for an arylazo-radical.

Quelques camphres carboxamides-3 répondant à la formule suivante :



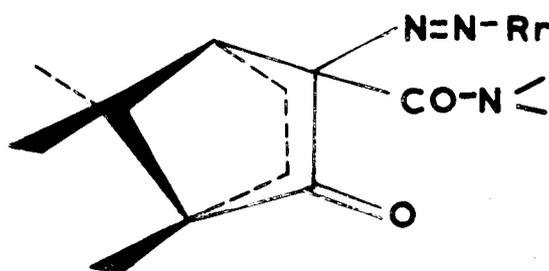
ont été préparés par action du chlorure d'acide camphre carbonique sur des amines aliphatiques et aromatiques et ont fait l'objet de précédentes notes (1) (2).

Tous les camphres carboxamides-3 obtenus, en majorité dextrogyres pour la raie D du sodium, présentent un effet Cotton positif vers 290 nm pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle cétonique.

Nous avons pu montrer, par spectrographie infrarouge, l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire entre l'oxygène du carbonyle du camphre et l'hydrogène des groupements NH dans le cas des arylcamphres carboxamides-3 substitués dans le noyau aromatique (N-phényl, N-tolyl, N-nitrophényl N-anisyl camphres carboxamides-3). Cette liaison hydrogène n'est plus présente dans le cas des camphres carboxamides-3 N-alcylés (N-méthyl et N-éthylcamphres carboxamides-3).

ACTION DES SELS DE DIAZONIUM SUR LES CAMPHRES CARBOXAMIDES

Le groupement électronégatif amide accroît la mobilité de l'atome d'hydrogène en α du carbonyle ; ce qui permet, dans le cas des arylcamphres carboxamides, substitués ou non dans le noyau aromatique, son remplacement par un groupement arylazoïque.



Les dérivés azoïques suivants ont été obtenus :

	F(°C)	I α I β
I — Phénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3	126	84 β

	F(°C)	$I \alpha I_D$
II . — Phénylazo-3 N-o-nitrophényl camphre carboxamide-3.....	136	— 253°
III . — Phénylazo-3 N-m-nitrophényl camphre carboxamide-3.....	123	— 59°
IV . — Phénylazo-3 N-o-tolyl camphre carboxamide-3.....	120	— 148°
V . — Phénylazo-3 N-p-tolyl camphre carboxamide-3.....	143	— 63°
VI . — P. tolylazo-3 N-p-tolyl camphre carboxamide-3....	150	— 98°
VII . — O. chlorophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3.....	120	— 259°
VIII . — O. chlorophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3.....	136	— 71°
IX . — O. bromophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3.....	130	— 224°
X . — O. bromophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3.....	146	— 30°

Nous avons étudié les propriétés optiques de ces substances, ainsi que leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge.

Tous ces dérivés azoïques, colorés en jaune, sont lévogyres pour la raie D du sodium et présentent, en solution dans le dioxane, deux bandes dichroïques négatives, l'une vers 430 nm, l'autre vers 320 nm, suivies d'une troisième positive vers 270 nm.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible font apparaître deux bandes vers 430 et 320 nm dues respectivement à la transition $n \rightarrow \Pi^*$ du chromophore $-N = N -$ et à la transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$ résultant de la conjugaison entre le groupement $-N = N -$ et le noyau aromatique. Pour les composés I, II, VI, pour lesquels la bande due à la transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$ est de forte intensité ($\epsilon > 10\,000$) le groupement $-N = N -$ doit être dans le plan du noyau aromatique ou dans une orientation très proche de la coplanarité, permettant ainsi aux électrons Π du noyau de participer à la conjugaison. Pour les autres azoïques où ϵ est inférieur à 3 000, le système conjugué $-N = N - Ar$ ne serait pas dans le même plan.

Notons que la copulation du N-phényl camphre carboxamide-3 avec les chlorures d'orthochloro et d'orthobromophényldiazonium nous a conduits,

dans chaque cas, à deux composés de propriétés physiques distinctes (composés VII, VIII, IX, X) dont les résultats en spectrographie ultraviolette nous permettent de penser qu'il s'agit des isomères syn-anti par rapport au groupement $-N = N -$ (3) (4).

transition $n \rightarrow \Pi^*$ du chromophore
— N = N —

	λ_{nm}	ϵ
O chlorophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3 (syn) (cristaux jaunes).	428	60
O chlorophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3 (anti) (cristaux rouges).	432	210
O bromophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3 (syn) (cristaux jaunes).	424	215
O bromophénylazo-3 N-phényl camphre carboxamide-3 (anti) (cristaux rouges)	430	240

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge, en solution dans du tétrachlorure de carbone ou en pastilles dans du bromure de potassium, ont montré que le groupement arylazoïque s'est fixé sur le carbone 3 et non sur le groupement $> C = O$ du camphre sous forme de diazoéther comme certaines propriétés le laisseraient prévoir (5). Or note, en effet, l'existence de deux bandes intenses à 1 730 et 1 620 cm^{-1} dues respectivement à la vibration du $> C = O$ cétonique et du $> C = O$ amide.

La mobilité de l'atome d'hydrogène en α du carbonyle est cependant fortement diminuée par la présence sur l'atome d'azote d'un radical alcoyle. En effet, la condensation avec les sels de diazonium devient impossible pour les camphres carboxamides et phényl camphres carboxamides N-alcoylés :

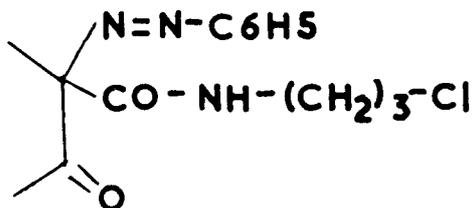
Le produit résultant de l'action du chlorure de phényldiazonium sur les N-méthyl, N-éthyl, N-propyl et N-butyl camphres carboxamides-3 était constitué en très grande partie par de l'amide récupéré et souillé d'une huile rougeâtre non cristallisable.

De même, le produit de l'action du chlorure de phényldiazonium sur le N-méthyl, N-phényl camphre carboxamide et le N-éthyl, N-phényl camphre carboxamide s'est présenté sous forme d'un précipité à peine coloré en brun qui, après purification s'avère être l'anilide initial.

L'empêchement serait dû à l'effet inductif répulsif des radicaux alcoyles car nous avons pu neutraliser cet effet par adjonction d'un chlore dans la chaîne amidique. Ainsi le (+) N-(chloro-3propyl) camphre carboxamide-3, obtenu par action du chlorure d'acide camphre carbonique sur le chloro-3 amino-1 propane (F (°C) = 122° ; $I \alpha I_D = + 45^\circ$) a pu se condenser normalement avec le chlorure de phényldiazonium pour donner le (+) phénylazo-3

N-(chloro-3 propyl) camphre carboxamide-3 avec un rendement de 70 p. 100.

F (° C) = 165° ; I α I_D = + 358°.



BIBLIOGRAPHIE

1. — RAKOTONDRAIBE J., BERTRAND Ch., BÉDOS P. — C.R. Acad. Sci., C. 267, p. 576-578 (1968).
2. — RAKOTONDRAIBE J., BERTRAND Ch. — C.R. Acad. Sci. (C. 269 p. 160-163 (1969).
3. — SCHWARZ J.-C.-P. — Physical methods in organic chemistry p. 151 (1964).
4. — RAO C.-N.-R. — Ultraviolet and visible spectroscopy, p. 44 (1961).
5. — BERTRAND Ch. — Thèse Sc. Phys. Toulouse (1962).