

J. BARRANS

**Étude chimique et spectrographique de quelques  
amidoximes et de leurs dérivés**

*Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4<sup>e</sup> série*, tome 25 (1961), p. 7-96

[http://www.numdam.org/item?id=AFST\\_1961\\_4\\_25\\_7\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AFST_1961_4_25_7_0)

© Université Paul Sabatier, 1961, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

# Etude chimique et spectrographique de quelques amidoximes et de leurs dérivés

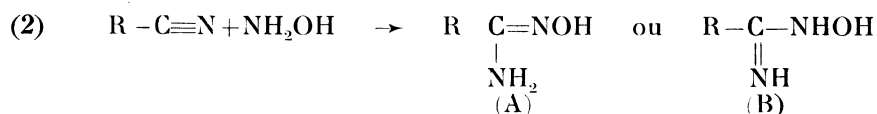
## INTRODUCTION

Si quelques dérivés organiques de l'hydroxylamine comme les oximes, les hydroxylamines et les acides hydroxamiques, ont fait l'objet de nombreuses études, d'autres, comme les amidoximes, appelées aussi oxyamidines ou hydroxamamides, sont moins connues. Elles résultent de l'addition de l'hydroxylamine sur les nitriles :

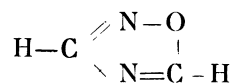


La première synthèse d'amidoxime fut réalisée en 1873 par W. LOSSEN et P. SCHIFFERDECKER [1]. Ces auteurs, faisant agir l'hydroxylamine sur l'acide cyanhydrique, isolèrent un composé de formule brute,  $CH_4 N_2 O$ , l'« isurétine », et proposèrent, pour ce composé, plusieurs formules développées possibles.

En 1884, F. TIEMANN, étudiant l'action de l'hydroxylamine sur le mandelonitrile [2], puis sur le benzonitrile [3], donna un mécanisme de réaction ne conservant que deux des formules suggérées pour l'isurétine :



Pendant les années qui suivirent la publication du mémoire de TIEMANN, on réalisa la synthèse d'un grand nombre d'amidoximes. Cet engouement pour les amidoximes est peut-être dû à la facilité avec laquelle elles donnent des dérivés d'un hétérocycle pentagonal, l'oxadiazole-1, 2, 4 :



dont le premier exemple fut aussi obtenu par TIEMANN [4]. Puis ces composés ne furent plus étudiés que sporadiquement. Depuis quelques années, les chercheurs s'y intéressent à nouveau.

La plupart des publications récentes concernent l'activité pharmacodynamique et antibactérienne des amidoximes. Par exemple, I. D. LAMB et A. C. WHITE [5] ont étudié l'activité de diamidoximes, dérivant du triphénylméthane, sur le trypanosome de la maladie du sommeil; C. H. ANDREWS

a utilisé des amidoximes aromatiques dans le traitement du typhus expérimental chez la souris [6]; A. T. FULLER [7], puis F. CHABRIER et ses collaborateurs [8], ont étudié l'activité bactéricide de nombreuses amidoximes.

Ng. Ph. BUU-Hoï a préparé des halogénosalicyclamidoximes, douées d'action tuberculostatique [9]; G. LÉANDRI [10] a montré que certaines amidoximes sont des hypotenseurs.

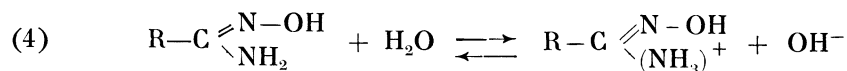
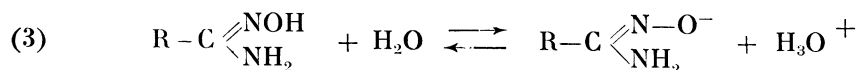
Par ailleurs, on étudia le remplacement des groupements nitrile fixés sur des polymères acryliques (Dralon), par des groupements amidoxime pour la teinture de ces fibres artificielles [11].

Pourtant, malgré les nombreux travaux effectués sur les amidoximes, aucune étude systématique récente n'a été faite. C'est ainsi que la structure des amidoximes n'a pas été établie sûrement, malgré une étude sérieuse de TIEMANN [3].

Par ailleurs, les moyens d'investigation physico-chimique en chimie organique ayant considérablement évolués depuis les travaux de TIEMANN et de ses contemporains, il est possible d'étudier des propriétés physiques telles que l'absorption des amidoximes dans une région du spectre lumineux et d'en déduire des résultats intéressants. Aussi, ayant examiné les spectres d'absorption dans l'infrarouge de quelques amidoximes, ai-je essayé de lever l'incertitude relative à leur structure. Puis, j'ai abordé une étude physico-chimique de ces composés en mesurant :

1) les intensités des bandes d'absorption des vibreurs NH et OH du groupement fonctionnel, que j'ai comparées aux intensités des bandes d'absorption de vibreurs analogues mesurées pour quelques amines, amides et composés hydroxylés (phénylhydroxylamine, alcools méthylique et éthylique, phénol).

2) les pK relatifs aux deux ionisations possibles du groupement fonctionnel :



J'ai ensuite essayé de préparer des amino-2 amidoximes, isologues des amino-2 acides, dont j'ai étudié quelques propriétés chimiques.

Par ailleurs, j'ai préparé une vingtaine d'O-acylamidoximes et autant de dérivés de l'oxadiazole-1, 2, 4, dont j'ai examiné les spectres d'absorption dans l'infrarouge pour essayer d'identifier les bandes dues aux vibrations du cycle oxadiazole-1, 2, 4.

Enfin, j'ai préparé quelques dérivés de l'H-4,5 oxadiazoline-1, 2, 4 dont j'ai étudié les spectres d'absorption dans l'infrarouge en tenant compte des résultats précédents.

## SYNTHÈSE ET ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DE QUELQUES AMIDOXIMES

Ce chapitre comprendra :

- 1° quelques remarques sur la réaction de formation des amidoximes.
- 2° la détermination de leur structure à partir des spectres d'absorption entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .
- 3° les mesures des intensités des bandes d'absorption dues aux vibreurs NH et OH du groupement fonctionnel.
- 4° la mesure des constantes d'ionisation des amidoximes en solution aqueuse.
- 5° une partie préparative.

### A) GÉNÉRALITÉS

W. LOSSEN et P. SCHIFFERDECKER, préparant pour la première fois la formamidoxime, utilisaient une solution aqueuse d'hydroxylamine qu'ils mélangeaient à une solution concentrée d'acide cyanhydrique [1]; ils laissaient reposer quarante-huit heures à 40° C. Par refroidissement, l'amidoxime précipitait avec un rendement voisin de 50 %. Les amidoximes aromatiques étaient préparées par chauffage d'une solution hydroalcoolique d'hydroxylamine et du nitrile correspondant. Les rendements n'étaient pas, en général, indiqués par les auteurs. Si l'on utilise la méthode de TIEMANN pour la synthèse de la benzamidoxime [3], on obtient, après recristallisation, avec un rendement de l'ordre de 50 %, l'amidoxime fondant à 78° C (le composé pur fond à 80° C).

Des différents essais de synthèse effectués au cours de ce travail, il apparaît qu'un chauffage prolongé n'a pas un effet favorable sur le rendement. Il vaut mieux, au contraire, ne pas chauffer le mélange réactionnel. On évite ainsi une décomposition de l'hydroxylamine et probablement d'autres réactions parasites.

En opérant en milieu non aqueux, on évite l'hydrolyse du nitrile, surtout sensible dans la synthèse de la phénylacétamidoxime. On utilisera comme solvant, le méthanol pur du commerce distillé sur oxyde de baryum.

La formamidoxime (I) a été préparée d'après la méthode de J. U. NEF [12]; en opérant vers 0° C dans un vase à pression, on arrive à des rendements voisins de 80 %. On a utilisé pour l'acétamidoxime (II), déjà préparée par J. NORDMANN [13] et H. MODEEN [14], la méthode de TIEMANN, mais en évitant de chauffer le mélange réactionnel et en opérant dans le méthanol. Pour compléter la série des amidoximes aliphatiques, j'ai préparé la propanamidoxime (III), que NORDMANN [13] n'avait pu isoler, la butanamidoxime (IV) et la valéramidoxime (V), qui ne semblent pas avoir été décrites. Ces trois composés sont isolés par distillation sous vide du mélange réactionnel. J'ai aussi re-préparé trois amidoximes aromatiques

connues : la benzamidoxime (VI) [3], la phénylacétamidoxime (VII) [15] et la mandelamidoxime (VIII) [2].

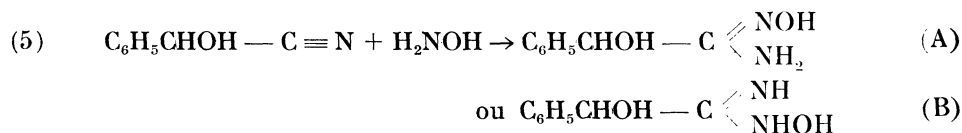
Les rendements sont souvent élevés : 60 à 80 % pour les amidoximes aliphatiques, 100 % pour la benzamidoxime, mais seulement 40 % pour la phénylacétamidoxime. Cette dernière est difficile à purifier lorsqu'on opère en milieu hydroalcoolique car il se forme, lors de la réaction, de l'acide phénylacétique (je n'ai pas essayé de la préparer dans le méthanol).

## B) ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE QUELQUES AMIDOXIMES

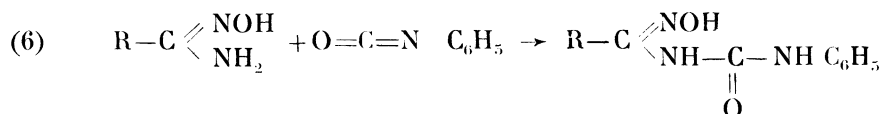
### I. — Détermination de la structure des amidoximes.

#### a) Généralités :

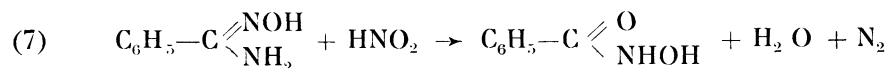
Le problème de la structure des amidoximes avait été posé, dès 1884, par TIEMANN : l'hydroxylamine donne avec la cyanhydrine du benzaldéhyde [2] un composé auquel il attribuait l'une ou l'autre des structures :



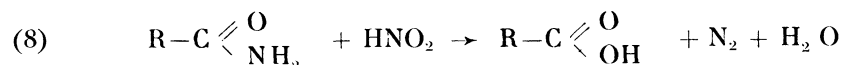
Après avoir réalisé la synthèse de la benzamidoxime [3], il essaya la même année de choisir entre les deux formules possibles [16] et montra la présence probable d'un groupement  $\text{NH}_2$ , d'abord par action de l'isocyanate de phényle sur la benzamidoxime donnant une urée substituée :



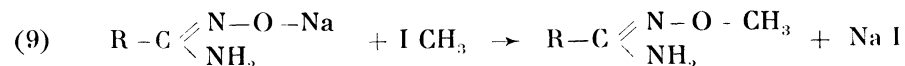
puis en faisant réagir la benzamidoxime sur l'acide nitreux :



il isola de l'acide benzhydroxamique, réaction qui rappelle la formation d'acide carboxylique par action de l'acide nitreux sur les amides primaires :



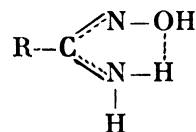
D'autre part, il pensa avoir caractérisé aussi un groupement OH par action des métaux alcalins, les sels obtenus traités par des halogénures d'alcoyle donnant des N—O éthers :



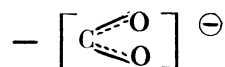
Ainsi, la formule du groupement fonctionnel des amidoximes s'écrirait :  

$$-C \begin{array}{l} \swarrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$$
 ce seraient des oximes d'amides.

Toutefois, l'exemple des acides hydroxamiques montre l'ambiguïté des arguments purement chimiques : la structure du groupement hydroxamique n'a été élucidée que par spectroscopie [17, 18]. G. ODDO [19] avait pensé que l'on pouvait faire disparaître la dualité de structure des amidoximes grâce à la « mésohydrie », en admettant qu'un proton oscille entre l'azote du groupement amine et l'oxygène du groupement oxime :



donnant à l'anion une structure semblable à celle de l'ion carboxyle :



Buu Hoï estime, quant à lui, que la seule méthode sûre pour conclure, serait l'étude des spectres d'absorption, dans l'infrarouge, de ces amidoximes [20].

C'est ce que nous avons fait à partir des amidoximes décrites plus loin.

b) Étude des spectres d'absorption des amidoximes :

Les spectres des amidoximes, pures et dissoutes dans le tétrachlorure de carbone, ont été pris dans la région de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 112 à double passage, monté avec un prisme de chlorure de sodium. Par la suite, ces spectres ont été repris sur un modèle de spectrographe plus récent à double faisceau (Perkin-Elmer modèle 21); ceci a permis de constater que l'élimination des bandes dues à la vapeur d'eau atmosphérique vers 1700  $\text{cm}^{-1}$ , présentes dans les spectres pris sur l'appareil à simple faisceau, avait été faite correctement.

Les spectres obtenus sont assez complexes; néanmoins, on remarque quelques bandes communes dans les régions de 3000, 1760, 1100 et 900  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 1).

Dans la région de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , on voit des bandes d'absorption dues aux vibrations de valence des groupements CH aromatiques ou  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  du radical lié au groupement amidoxime. On remarque aussi de très larges bandes dues aux vibrations de valence des groupements NH et OH associés, ainsi que quelques petites bandes non identifiées, dues probablement à des harmoniques de vibrations de fréquences voisines de 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans ce système de larges bandes, il apparaît deux bandes assez intenses, distantes d'environ 100  $\text{cm}^{-1}$ , et situées entre 3300 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . En solution dans le tétrachlorure de carbone, la fréquence de ces bandes

d'absorption s'élève et leur largeur diminue; la distance des maxima varie suivant les composés entre 104 et 110  $\text{cm}^{-1}$ , comme le montre le tableau I. Ce doublet peut se comparer au doublet des amines et amides primaires, caractéristique de la présence d'un groupement  $\text{NH}_2$ ; J. BELLAMY [21] indique, pour de nombreuses amines, que la fréquence de la vibration symétrique NH est reliée à la fréquence de la vibration antisymétrique par :  $\nu_s = 345,5 + 0,875 \nu_{as}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) avec un écart d'environ 4,8  $\text{cm}^{-1}$ . Cette relation, appliquée au doublet  $\text{NH}_2$  des amidoximes, est valable avec un écart d'environ 10  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 1); pour les amides on trouve environ 20  $\text{cm}^{-1}$ .

On remarque que le spectre de la formamidoxime solide ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, ne présente qu'une seule bande à 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

Vers 1650  $\text{cm}^{-1}$ , une bande très intense pourrait être due à la vibration de valence du groupement  $\text{C}=\text{N}$  comme pour les oximes [22] et les imines; on trouve ensuite, vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ , une bande intense, ce qui confirme la présence du groupement  $\text{NH}_2$ , dont la vibration de déformation a une fréquence voisine de 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Remarquons que l'amino-2 phenyl-2 acétimidoxime a deux groupements  $\text{NH}_2$  qui donnent deux bandes de déformation, d'intensités voisines, à 1605 et 1588  $\text{cm}^{-1}$ ; cette différence de fréquence s'explique par l'environnement différent de chaque groupement  $\text{NH}_2$ .

Cette bande intense de déformation ne peut être attribuée à des groupements NH d'imine ou d'hydroxylamine, car, d'après BELLAMY [23] et JONES [24], ces groupements ne donnent qu'une faible bande de déformation dont la fréquence est toujours inférieure à 1600  $\text{cm}^{-1}$ ; on ne peut donc retenir la structure (B).

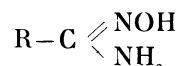
Vers 1600 et 1490  $\text{cm}^{-1}$ , on trouve dans les spectres des amidoximes aromatiques, deux bandes d'intensité moyenne qui pourraient être dues au noyau benzénique; les spectres des amidoximes aliphatiques montrent vers 1450  $\text{cm}^{-1}$ , une bande qui semble due à la vibration de déformation  $\nu(\text{CH}_3)_{as}$  du groupement méthyle.

A 1400  $\text{cm}^{-1}$ , toutes les amidoximes présentent une bande qui pourrait être due à la vibration du groupement  $\text{C}-\text{N}$  comme dans les amides primaires [25], l'amino-2 phenyl-2 acétamidoxime a, à 1390 et 1410  $\text{cm}^{-1}$ , deux bandes. Puis, vers 1100  $\text{cm}^{-1}$ , apparaît une bande non attribuée. La région de 900  $\text{cm}^{-1}$  présente plusieurs bandes, dont l'une pourrait être due à la vibration de valence du groupement  $\text{N}-\text{O}$ ; la benzamidoxime et la formamidoxime ne présentent dans cette région qu'une seule bande, respectivement à 925  $\text{cm}^{-1}$  et à 940  $\text{cm}^{-1}$ : cette attribution concorde avec celles faites au sujet des oximes, des hydroxylamines, des acides hydroxamiques et des oxydes d'amines [26, 21, 27, 28], (Tableau 2, ci-dessous).

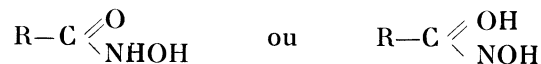
TABLEAU 2

$\nu$ (NO) $\text{cm}^{-1}$	amidoximes	oximes	hydroxy- lamines	acides hydroxa- miques	oxydes d'amines
	920-940	880-960	910-920	975-985	940-970

En résumé, la présence, dans les spectres d'absorption des amidoximes, en solution dans le tétrachlorure de carbone, de deux bandes dues à la vibration de deux groupements  $\text{NH}_2$  et dans les spectres des produits purs, d'une bande intense due à la déformation d'un groupement  $\text{NH}_2$ , paraît lever l'incertitude de structure de ces composés, et l'on peut considérer que les amidoximes ont la structure amino-oxime (A) :



Il est curieux de comparer cette structure à celle des acides hydroxamiques qui avaient posé un problème de constitution analogue :



Des deux formes ci-dessus, c'est la première qui a été retenue, après examen des spectres d'absorption infrarouge [17], et non la forme hydroxy-oxime. Il est probable que l'atome d'azote de la fonction oxime a un caractère plus basique dans le groupement hydroxamique que dans le groupement amidoxime.

Lorsque ces résultats, sur la structure des amidoximes, ont été publiés [29], il n'avait pas été possible de conclure que la formamidoxime avait la même structure, puisque l'on ne trouvait dans ses spectres qu'une bande due à un groupement  $\text{NH}$ ; mais comme ces spectres étaient très mauvais (la formamidoxime est très peu soluble dans les solvants utilisés en spectrographie infrarouge) on ne pouvait guère en tirer de conclusion. Depuis, W. J. ORVILLE-THOMAS [30], dans une étude détaillée des spectres de la formamidoxime, solide ou dissoute dans divers solvants, a montré que c'était bien à la forme amino-oxime qu'il fallait conclure : les deux formes tautomères ne peuvent coexister, sinon les spectres montreraient quatre bandes  $\text{NH}$ , on a donc affaire à l'une seulement des deux structures; il trouve, dans les spectres d'absorption en solution, deux bandes, l'une à  $3530 \text{ cm}^{-1}$ , l'autre à  $3424 \text{ cm}^{-1}$ , qu'il compare aux bandes du groupement  $\text{NH}_2$  de la formamide, puis dans le spectre du solide une bande à  $1618 \text{ cm}^{-1}$  qu'il attribue à la déformation du groupement  $\text{NH}_2$ ; ceci est confirmé par une deutération, l'intensité de cette bande diminue beaucoup, ce qui semble



indiquer que la bande à  $1618 \text{ cm}^{-1}$  est due à un mode de vibration des atomes d'hydrogène.

D. PREVORSEK [31], examinant d'autres amidoximes, est arrivé aux mêmes conclusions, de même J. MOLLIN et F. KASPAREK [32].

Signalons, enfin, que H. E. UGNADE et L. W. KISSINGER [33], trouvent que : la fréquence de la bande  $\nu$  ( $\text{C} = \text{N}$ ) est plus élevée dans le spectre de la formamidoxime que dans ceux de quelques oximino-éthers et oximino-acides; d'après des considérations théoriques, écrivent-ils, la fréquence de la bande  $\nu$  ( $\text{C} = \text{N}$ ) pour les imines est plus élevée ( $40 \text{ cm}^{-1}$  environ) que la fréquence  $\nu$  ( $\text{C} = \text{N}$ ) pour les oximes, aussi proposent-ils pour la formamidoxime la structure (B), mais ils ne tiennent pas compte de la résonance entre la double liaison du carbonyle et la double liaison du groupement  $\text{C} = \text{N}$  qui abaisse la fréquence de la vibration  $\nu$  ( $\text{C} = \text{N}$ ) dans les spectres des oximino-éthers et des oximino-acides, aussi ne peut-on guère retenir leur conclusion.

## II. — Mesure de l'intensité des bandes d'absorption dues aux groupements $\text{NH}_2$ et $\text{OH}$ .

### a) Généralités :

L'intensité intégrée A d'une bande d'absorption due à la vibration de valence  $\nu$  (AB) d'un vibreur AB, c'est-à-dire la surface comprise entre le contour de la bande d'absorption et la courbe de référence, est proportionnelle au carré de la dérivée du moment électrique  $\mu$  de la molécule AB par rapport à la distance internucléaire  $Q_{AB}$  :

$$A = \int K(\nu) d\nu = \frac{N\pi}{3C^2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_{AB}} \right)^2$$

où C est la vitesse de la lumière et N le nombre d'Avogadro; K ( $\nu$ ) est le coefficient d'absorption spécifique :

$$K(\nu) = \frac{1}{cl} \cdot \text{Ln} \frac{I_0}{I_t}$$

avec : c concentration de la solution du vibreur AB,

l longueur de la cuve de mesure,

$I_0$  intensité du faisceau incident,

$I_t$  intensité du faisceau transmis à travers la solution.

On ne peut guère espérer obtenir directement cette intensité intégrée A,

aussi mesure-t-on  $B = \frac{1}{cl} \int \text{Ln} \frac{T_0}{T} d\nu$ , intensité intégrée apparente,

où T et  $T_0$  sont les intensités apparentes — c'est-à-dire pratiquement les réponses du spectrographe — à travers la solution et le solvant; on cherche alors à atteindre A soit par extrapolation de B à concentration nulle, soit en multipliant B par un facteur correctif.

## 1) Méthodes de passage de B à A :

Elles relèvent de deux types :

α) La méthode de BOURGUIN et celle de WILSON-WELLS qui reposent sur la mesure de l'aire B à différentes concentrations et extrapolation à dilution infinie.

Nous avons appliqué la méthode de BOURGUIN à la mesure de l'intensité de la bande  $\nu$  (OH) du phénol, déjà donnée par BROWN [33<sup>bis</sup>] pour vérifier que nos conditions expérimentales n'étaient pas trop défavorables (paragraphe 3.b).

Si l'on considère l'intégrale  $A' = \frac{1}{cl} \int \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) d\nu$ , on peut démontrer que cette intégrale est indépendante du pouvoir de résolution de l'appareil et écrire :  $A' = \frac{1}{cl} \int \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) d\nu$  où I et  $I_0$  sont les intensités vraies des faisceaux à travers la solution et à travers le solvant, correction faite des pertes par réflexion. En remplaçant I par  $I_0 e^{-kcl}$  et en développant en série, on trouve que si cl tend vers 0, A' tend vers A :  $(\lim A')_{cl \rightarrow 0} = A$ .

On peut ainsi obtenir l'intensité intégrée « vraie » en faisant plusieurs mesures à des concentrations différentes et en extrapolant à dilution infinie, mais on constate que la courbe donnant A' en fonction de cl n'est pas une droite, aussi faut-il faire des mesures à grande dilution, nécessairement moins précises; d'autre part, le pouvoir de résolution n'intervenant pas dans cette méthode, l'amélioration des conditions expérimentales n'entraîne pas une amélioration des mesures, aussi n'utilise-t-on pratiquement plus la méthode de BOURGUIN.

E. B. WILSON et A. J. WELLS ont amélioré la méthode de BOURGUIN : considérant l'intensité vraie A et sa valeur apparente B, ils démontrent que  $(\lim B)_{cl \rightarrow 0} = A$ ; on peut aussi démontrer que l'intensité apparente est pratiquement proportionnelle à cl, ainsi il n'est plus nécessaire de faire des mesures à faible dilution, si, du moins, il n'y a pas de phénomène d'association. Néanmoins, cette méthode ne présente d'intérêt que dans le cas où des associations persistent à faible concentration et on lui préfère des méthodes plus récentes.

β) Les méthodes de J. J. FOX et A. E. MARTIN, de D. A. RAMSAY, de A. CABANA et C. SANDORFY :

Dans ces méthodes, A est calculée directement à partir des caractéristiques principales de la bande d'absorption :

$$\text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\max} \text{ et } \left( \Delta \nu_{\frac{1}{2}} \right)^a$$

T et  $T_0$  sont les intensités du faisceau transmis à travers la solution et le solvant,

$\left( \frac{T_0}{T} \right)_{\max}$  leur rapport au maximum d'absorption de la bande,

$(\Delta\nu_{\frac{1}{2}})^a$  la largeur apparente de la bande d'absorption pour  $\frac{1}{2} \text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}}$ .

Ces méthodes sont applicables à condition que la courbe d'absorption  $K(\nu)$  soit représentée par une fonction de Lorentz :

$$\text{Ln} \left( \frac{I_0}{I} \right) = K(\nu) = \frac{a}{(\nu - \nu_{\text{max}})^2 + b^2}$$

où  $I_0 d\nu$  et  $I d\nu$  sont les intensités du faisceau de fréquence comprise entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$  après passage dans la solution et le solvant pur respectivement (ce qui assure la compensation des pertes par réflexion et par absorption dues au solvant),  $\nu_{\text{max}}$  la fréquence du maximum d'absorption. La signification des constantes  $a$  et  $b$  est précisée par les relations :

$$\frac{a}{b^2} = \text{Ln} \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\text{max}}$$

$$2b = \Delta\nu_{\frac{1}{2}} \quad (\text{largeur de la bande d'absorption pour } \frac{1}{2} \text{Ln} \left( \frac{I_0}{I} \right))$$

$A$  est donnée par une intégration simple :

$$A = \frac{1}{cl} \int_{\text{bande}} K(\nu) d\nu = \frac{1}{cl} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{a}{b} = \frac{1}{cl} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \text{Ln} \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\text{max}} \Delta\nu_{\frac{1}{2}}$$

En réalité, le spectrographe fournit une courbe donnant, non pas  $\frac{I_0}{I}$  en fonction de la fréquence  $\nu$  d'un rayonnement de largeur spectrale arbitrairement petite, mais  $\frac{T_0}{T}$  en fonction d'une fréquence  $\nu$  qui n'est que la fréquence moyenne d'un faisceau dont la largeur spectrale ne peut pas descendre au-dessous de la largeur  $S$  de la fente dans le spectre.

On peut écrire :

$$A = \frac{k}{cl} \text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}} (\Delta\nu_{\frac{1}{2}})^a$$

avec :

$$k = \frac{\pi}{2} \frac{\text{Ln} \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\text{max}} \cdot \Delta\nu_{\frac{1}{2}}}{\text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}} \cdot (\Delta\nu_{\frac{1}{2}})^a}$$

D. A. RAMSAY a fourni un tableau des valeurs de  $k$ , calculées en fonction de  $\text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}}$  et de  $\frac{S}{(\Delta\nu_{\frac{1}{2}})^a}$  dans un domaine de conditions expérimentales très étendu.

Ainsi, l'intensité d'une bande d'absorption s'obtient à partir des caractéristiques simples de la bande, à condition que la largeur spectrale de la

fente soit assez petite devant la largeur apparente de la bande à mi-hauteur

(le rapport  $\frac{S}{\left(\Delta \nu_{\frac{1}{2}}\right)^a}$  devant être en tout cas inférieur à 0,3, sinon les

bandes se déforment considérablement) et que le contour de la bande soit symétrique et assez voisin d'une fonction de Lorentz.

La méthode de A. CABANA et C. SANDORFY modifie celle de RAMSAY, mais conserve sa simplicité; elle consiste à découper la bande d'absorption en zones horizontales pour diverses valeurs de

$$\text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}} : \frac{3}{4} \text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}}, \frac{1}{2} \text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}}, \frac{1}{4} \text{Ln} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}}, \frac{1}{8} \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\text{max}}$$

puis à calculer l'aire de chaque portion en fonction de la largeur correspondante de la bande et du facteur correctif  $k$  propre à chaque zone, calculé par les auteurs; on se rapproche ainsi un peu plus de la courbe d'absorption apparente qui n'est plus déterminée par trois points seulement comme dans la méthode précédente.

La méthode de CABANA - SANDORFY s'applique assez bien à des courbes qui ne sont pas strictement de LORENTZ.

2) Largeur spectrale de la fente :

On calcule la largeur de la fente  $S$  dans le spectre par la formule de WILLIAMS applicable au spectrographe utilisé (Perkin-Elmer modèle 21, à double faisceau et prisme de fluorure de calcium) :

$$S = \nu^2 \cdot \frac{\left[ 1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right]^{1/2}}{4 \sin \left( \frac{\alpha}{2} \right) \cdot \frac{dn}{d\lambda}} \cdot \frac{s}{f} + F(s) \frac{\nu}{2b \frac{dn}{d\lambda}} + \Phi$$

$\nu$  : fréquence moyenne du faisceau utilisé en  $\text{cm}^{-1}$ .

$n$  : indice de réfraction du prisme à la fréquence moyenne utilisée.

$\alpha$  : angle au sommet du prisme.

$\frac{dn}{d\lambda}$  : dispersion du prisme pour le fluorure de calcium.

$s$  : largeur de la fente d'entrée ou de sortie en cm.

$f$  : distance focale du miroir situé entre la fente et le prisme en cm.

$b$  : longueur de la base du prisme en cm.

$F(s)$  : fonction variant entre 0,9 et 0,5 pour  $s$  variant entre 0 et  $\frac{\nu}{2b \frac{dn}{d\lambda}}$

$\Phi$  : terme provenant des imperfections optiques et mécaniques de l'appareil.

Pour l'appareil utilisé, on trouve :

$$S \text{ cm}^{-1} = 0,22 \cdot 10^4 \cdot s \text{ (cm)} + 4,5$$

Lors de l'enregistrement du spectre, on fixe pratiquement la largeur géométrique  $s$  de la fente, de manière que sa largeur spectrale soit petite devant la largeur apparente de la bande à mi-hauteur et en tout cas que

le rapport  $\frac{S}{\left(\Delta \nu_{\frac{1}{2}}\right)^a}$  soit inférieur à 0,3.

### 3) Utilisation des mesures d'intensité des bandes d'absorption :

Il est intéressant de comparer entre elles les intensités des bandes d'absorption de groupements identiques diversement environnés; on peut espérer relier les résultats obtenus à des propriétés physiques ou chimiques des molécules comportant ces groupements.

On a déjà relié quelques caractéristiques physiques à la fréquence de la bande de vibration due à un groupement dans une molécule : par exemple, J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS [34] ont, pour des molécules  $CF_3$ ,  $COX$  et  $COX_2$  dans lesquelles l'effet mésomère est négligeable, relié la fréquence de vibration du groupement carbonyle au moment dipolaire de ce groupement.

On a relié la constante de HAMMETT <sup>(1)</sup> à la fréquence de la vibration de valence pour les groupements  $NH_2$  et  $OH$  dans les anilines et phénols substitués [35, 36]. De même on a relié la constante de HAMMETT, relative au groupement  $CH$  dans des dérivés aromatiques, et la fréquence de vibration de déformation de ce groupement [37].

M. G. BAVIN et W. J. CANADY [38] ont trouvé une relation linéaire entre la fréquence de vibration de valence  $OH$  dans les phénols et le  $pK$  de ces composés, de même entre la fréquence de vibration  $OH$  dans quelques acides carboxyliques et le  $pK$  de ces acides.

Les amidoximes dont nous disposions étaient trop semblables pour qu'on puisse espérer obtenir des valeurs de  $pK$  ou des intensités d'absorption très différentes; nous avons néanmoins mesuré l'intensité des bandes d'absorption des vibrateurs  $NH$  et  $OH$  du groupement amidoxime pour plusieurs amidoximes.

#### b) Conditions expérimentales :

1. L. P. HAMMET [39] puis H. H. JAFFÉ [40], étudiant les effets inductif et mésomère des substituants sur le noyau benzénique, établirent la relation :  $\rho \sigma = \log k_o/k$   
 $k_o$  est la constante de vitesse ou la constante d'équilibre pour une certaine réaction du corps de référence (par exemple,  $k_o$  sera la constante de dissociation de l'acide benzoïque;

$k$  la constante d'ionisation de l'acide substitué considéré;

$\rho$  une constante dépendant de la réaction considérée;

$\sigma$  appelée constante de Hammett, est caractéristique du substituant et indépendante de la réaction considérée; elle donne la valeur de l'effet polaire (effet inductif plus effet mésomère) du substituant.

C. K. INGOLD [41] et R. W. TAFT [42, 43, 44], ont réussi à séparer, par la suite, l'effet mésomère de l'effet inductif, grâce à une constante  $\sigma^*$ , dite coefficient de Taft, qui mesure l'effet inductif pur du substituant.

On a utilisé, comme solvant, le tétrachlorure de carbone séché par distillation en circuit fermé, pendant plusieurs heures, sur oxyde de baryum [45]; sa grande transparence, dans la région de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , permet l'emploi de cuves ayant jusqu'à 7 cm de longueur; cela est indispensable car les amidoximes sont peu solubles dans le tétrachlorure de carbone (les concentrations des solutions étudiées sont de l'ordre de  $10^{-2}\text{ gr/1}$ ).

Les amidoximes, après purification, sont soigneusement séchées sous vide, sur anhydride phosphorique.

Les solutions sont préparées dans des fioles jaugées de 50 ou 100 cc, soigneusement séchées sous vide : le remplissage est fait sous air sec.

Les pesées sont effectuées à 0,01 mg près.

Le corps des cuves est en verre pyrex, les deux fenêtres sont des lames de chlorure de sodium collées aux extrémités, rectifiées, des cuves par de l'araldite qui se polymérise à basse température en assurant une parfaite étanchéité.

La rectification des sections des cuves permet une adhérence parfaite avec les lames de sel; l'araldite ne doit, en effet, pénétrer ni dans la cuve, ni entre les lames et les sections de la cuve; les sections sont parallèles et les longueurs des cuves sont mesurées à 0,02 mm près avant collage. On a utilisé 4 couples de cuves d'épaisseur :

7,000 cm	7,000 cm
4,501 cm	4,498 cm
2,486 cm	2,481 cm
1,439 cm	1,453 cm

On peut alors admettre que l'absorption du solvant, ainsi que les pertes d'énergie par réflexion et diffusion, sont identiques pour les deux cuves. Ceci évite pratiquement d'enregistrer une courbe de zéro; nous l'avons néanmoins fait, à chaque mesure, pour nous assurer que cette courbe était bien une droite.

c) Résultats des mesures :

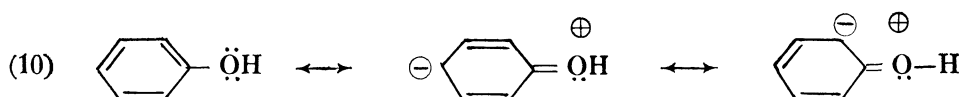
Les intensités sont mesurées en  $\text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{l}$ , unité non cohérente, mais traditionnelle. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 3.

1) Intensité de la bande de vibration de valence OH :

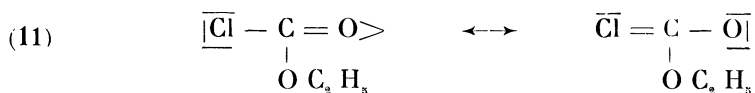
Les valeurs mesurées pour la bande  $\nu(\text{OH})$  des amidoximes sont voisines de celles mesurées pour le phénol et plus grandes que celles des alcools méthylique et éthylique; dans le tableau 6, on peut comparer les intensités de la bande  $\nu(\text{OH})$  des amidoximes à celles de quelques alcools aliphatiques [46] et phénols substitués [33 bis], mesurées par T. L. BROWN, et celles des acides acétique et benzoïque, mesurées par J. WENOGRAD et R. A. SPURR [47].

On peut remarquer que les intensités de la bande  $\nu(\text{OH})$  des amidoximes aliphatiques et de la benzamidoxime étant pratiquement égales,

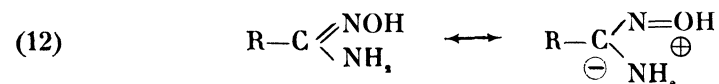
l'effet mésomère dû au noyau benzénique semble négligeable; aussi peut-on penser que le rôle prépondérant dans les valeurs élevées de ces intensités, est tenu par la double liaison C = N en  $\alpha$  du groupement OH. Si l'on compare ces valeurs à celles des alcools, mesurées par BROWN, il faut penser que l'effet inductif seul ne peut expliquer les valeurs élevées trouvées pour les amidoximes. BROWN explique les valeurs élevées de l'intensité de la bande  $\nu(\text{OH})$  du phénol et de quelques dérivés par une résonance [33 bis] :



De même, L. GUTJAHR [48] suppose que les valeurs quelquefois élevées de l'intensité de la vibration de valence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  sont dues à des résonances; par exemple, dans le chloroformiate d'éthyle, il suppose qu'il y a résonance entre un doublet du chlore et la double liaison C = O :



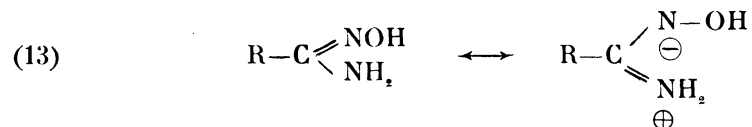
On peut envisager de telles résonances dans le cas des amidoximes :



Il serait intéressant de mesurer l'intensité de la bande de vibration  $\nu(\text{OH})$  pour quelques oximes et de la comparer à l'intensité de la bande correspondante pour les amidoximes.

## 2) Intensité des bandes de vibration de valence $\nu(\text{NH})$ :

Les bandes d'absorption des vibrations de valence  $\nu(\text{NH})$  symétrique et antisymétrique du groupement  $\text{NH}_2$  des amidoximes aliphatiques, ont des intensités voisines de celles des amides aliphatiques, comme le montrent les mesures effectuées sur l'hexanamide et la valéramide; elles sont légèrement plus élevées que celles indiquées pour les diarylamines [49], ou pour les amines aromatiques [50], mais environ 100 fois plus intenses que celles des dialkylamines [49]. Il est probable que ces intensités élevées sont liées à la résonance entre les deux structures (13) :



Dans la benzamidoxime, cette résonance pourrait être perturbée par l'effet inductif du noyau benzénique et l'intensité des bandes  $\nu(\text{NH})$  symétrique et antisymétrique est légèrement diminuée.

**C) PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES AMIDOXIMES**
**I. — Généralités.**

La plupart des amidoximes sont des composés bien cristallisés [52]. Les points de fusion des amidoximes aliphatiques varient comme ceux des oximes isologues (*fig.* 19). La butanamidoxime est liquide à la température ordinaire comme la butanaldoxime; la propanamidoxime et la valéramidoxime sont souvent en surfusion.

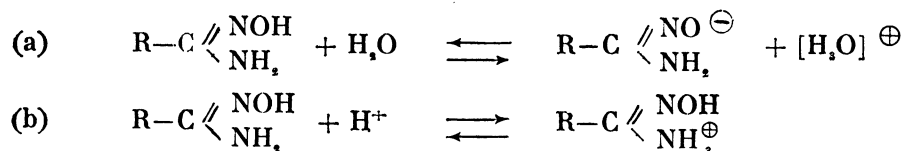
En série aromatique, les amidoximes fondent plus bas que les acides carboxyliques isologues; on observe l'inverse en série aliphatique.

Ces composés sont, en général, incolores et semblent, sauf les premiers termes de la série aliphatique, peu hygroscopiques; ils sont d'ordinaire peu stables à la chaleur.

Les amidoximes (sauf les premiers termes de la série aliphatique dont l'eau est le meilleur solvant) sont bien solubles dans les alcools éthylique et méthylique, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le benzène, peu solubles dans l'éther et le tétrachlorure de carbone, insolubles dans l'éther de pétrole.

**II. — Mesure des constantes d'ionisation des amidoximes.**

Les amidoximes sont amphotères; acides par le groupement oxime, basiques par le groupement amine :



Les constantes d'ionisation correspondantes sont :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}^- \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}]}{[\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}]} \quad \text{et} \quad K_b = \frac{[\text{R}-\text{C}=(\text{NOH})(\text{NH}_2)] [\text{H}^+]}{[\text{R}-\text{C}=(\text{NOH})(\text{NH}_3^+)]}$$

Lorsqu'on dissout une amidoxime dans l'eau, la solution a une réaction alcaline (pH voisin de 8 pour une solution N/5), la fonction basique semble plus forte que la fonction acide.

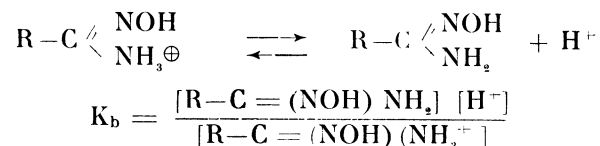
J'ai essayé de déterminer les constantes relatives aux équilibres (a) et (b) par dosage titrimétrique d'une solution aqueuse d'amidoxime, soit par l'acide sulfurique, soit par la soude.

Il m'a été facile d'atteindre la constante relative à l'ionisation (b), mais je n'ai pu mesurer la constante  $K_a$ , même en opérant dans des solvants comme le glycérol ou l'éthanol, les courbes obtenues ne montrent pas de point d'inflexion jusqu'à pH 12. Le pK des oximes est très élevé [51], de l'ordre de 10, aussi peut-on s'attendre à ce que celui de la fonction



acide des amidoximes le soit aussi, de sorte qu'il n'est pas mesurable à l'aide de l'électrode de verre.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5; le pK donné est relatif à l'ionisation :



En résumé, si l'acidité des amidoximes semble très faible, par contre le caractère basique assez marqué de ces composés peut être comparé à celui de la pyridine et de certaines amines aromatiques : para-chloraniline pK : 4,8; para-toluidine pK : 5,07; N, N-diméthylaniline pK : 5,21, etc... On peut remarquer que non seulement les pK de ces composés sont voisins, mais aussi les intensités des bandes d'absorption de vibration de valence  $\nu(\text{NH})$ , alors que pour les amines aliphatiques fortement basiques, l'intensité des bandes d'absorption des vibrateurs NH est beaucoup plus faible (Tableau 6).

#### D) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES AMIDOXIMES

##### I. — Généralités.

Par suite de la présence sur le même carbone d'un groupement oxime et d'un groupement amine, ces composés présenteront à la fois des propriétés des oximes et des amines, la réactivité de chaque fonction pouvant être modifiée par la présence de l'autre : la présence de la double liaison  $\text{C} = \text{N}$  diminue la réactivité de la fonction amine vis-à-vis des aldéhydes et la formation du chlorhydrate de la base empêche l'acylation de la fonction oxime.

##### II. — Réactions du groupement NOH.

###### a) Sels métalliques :

L'hydrogène de la fonction oxime est remplaçable par un métal; F. TIEMAN et P. KRÜGER ont fait les sels de sodium, de potassium et de cuivre de la benzamidoxime [53], mais n'ont pas réussi à isoler le sel d'argent, qui se décompose après précipitation.

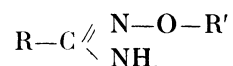
J'ai essayé de faire le sel de sodium de l'acétamidoxime en la traitant par le méthylate de sodium  $5\text{N}$ ; il y a décomposition de l'amidoxime avec formation d'acétamide; dans les mêmes conditions, la formamidoxime se décompose aussi.

L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  donne avec les amidoximes un sel, rouge brun, caractéristique de cette fonction; c'est certainement un complexe comme les sels ferriques des acides hydroxamiques.

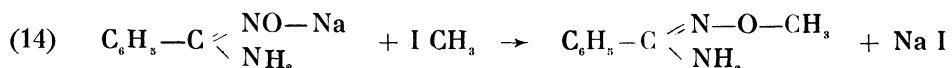
D'une manière générale, il semble que les sels des amidoximes, avec les métaux de transition, sont des complexes [54] : par exemple, les sels de nickel, où l'ion métallique paraît lié à trois molécules organiques. Les sels de cuivre et de cobalt de la benzamidoxime sont paramagnétiques [55], ceux de nickel et de palladium diamagnétiques. Ces composés sont susceptibles d'applications analytiques [56, 57, 58].

b) Action des halogénures d'alcoyle :

Ces halogénures réagissent sur les amidoximes en donnant des O-ethers :

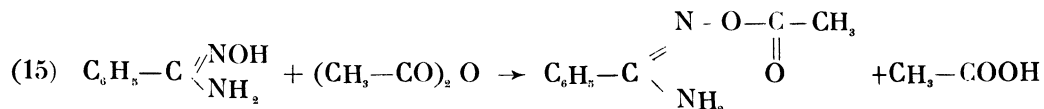


ces composés furent préparés pour la première fois par TIEMANN [59], par action de l'iodure de méthyle sur la benzamidoxime sodée :

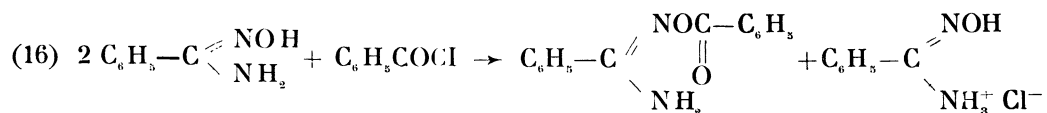


c) Action des chlorures et anhydrides d'acides :

On obtient des O-acylamidoximes : par action de l'anhydride acétique sur la benzamidoxime, TIEMANN obtint la O-acétylbenzamidoxime :



et par action du chlorure de benzoyle la O-benzoylbenzamidoxime [59] :

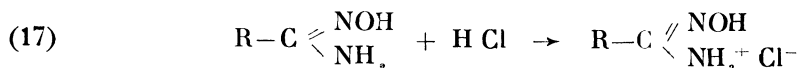


J'ai réussi la préparation des premiers dérivés d'acylation aliphatique d'amidoximes aliphatiques, décrits au chapitre suivant.

### III. — Réactions du groupement $NH_2$ et réactions mixtes.

a) Action des acides minéraux :

On obtient des sels d'amidoximes :



les acides chlorhydrique, sulfurique, oxalique ont été utilisés [60, 61].

La salification du groupement  $NH_2$  empêche l'acylation de la fonction oxime; ainsi j'ai pu recristalliser le chlorhydrate de benzamidoxime dans l'anhydride acétique à l'ébullition sans attaquer le groupement NOH.

## b) Transamination :

Par action de l'aniline sur l'acétamidoxime on obtient l'acétanilidoxime correspondante [62].



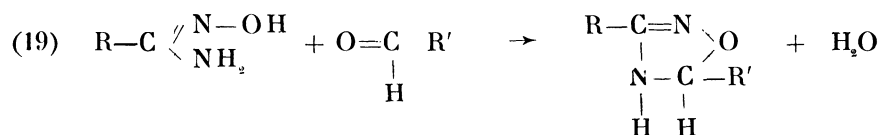
Nous avons repris cette réaction, puis nous avons essayé, sans résultat, de l'étendre à la benzamidoxime.

## c) Action des acides organiques :

Les acides aliphatiques organiques réagissent sur les amidoximes en donnant des dérivés de l'oxadiazole -1,2,4 : la benzamidoxime en présence d'acide acétique, propionique ou butyrique donne du diphényl -3,5 oxadiazole -1,2,4 [63].

## d) Action des aldéhydes :

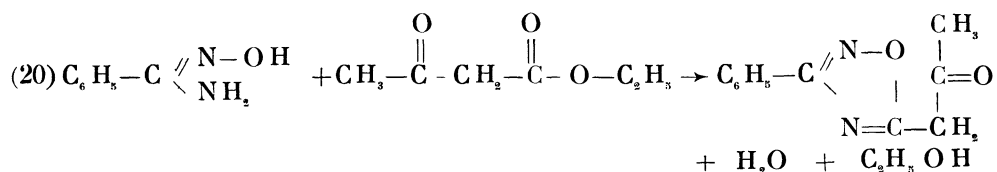
Les aldéhydes réagissent sur les amidoximes en donnant des dérivés de H - 4,5 oxadiazoline -1,2,4 [64] :



Il paraît d'abord se former un composé intermédiaire que j'ai vainement essayé de purifier dans le cas de la benzamidoxime et du propanal. Il est hygroscopique et fond au-dessous de 60° C; si l'on essaye de le purifier, on obtient toujours la phényl-3 éthyl-5 H - 4,5 oxadiazoline -1,2,4.

## e) Action des cétones :

L'acétone est sans action sur les amidoximes que j'ai étudiées. F. TIEMANN [64] signale que l'acétylacétate d'éthyle réagit sur la benzamidoxime d'après :

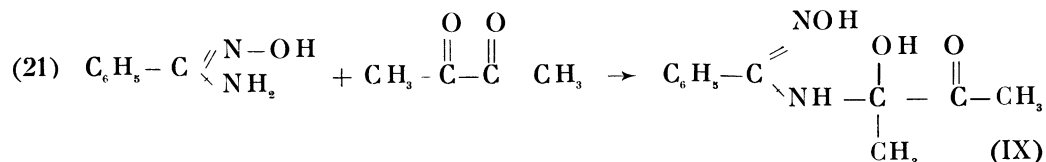


réaction que je n'ai pu reproduire.

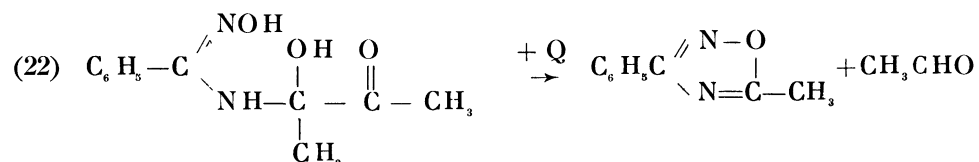
## f) Action du diacétyle :

La butanedione-2,3 réagit vivement sur la benzamidoxime en donnant un produit d'addition (IX), de même sur l'acétamidoxime.

Le spectre d'absorption infrarouge d'une solution de (IX) dans le tétrachlorure de carbone (*fig. 17-IX*) semble indiquer une addition d'après le schéma :

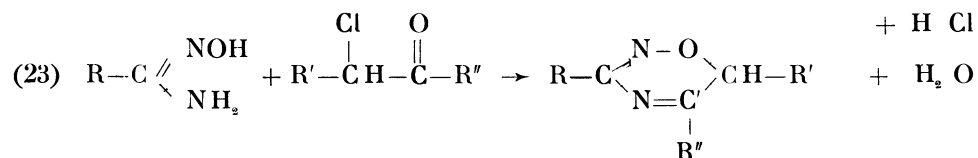


L'acide chlorhydrique environ 4N, décompose, à l'ébullition, ce produit d'addition avec formation de chlorhydrate de benzamidoxime. Chauffé au-dessus de son point de fusion ( $F = 130^\circ$ ), (IX) donne du phényl-3 méthyl-5 oxadiazole-1,2,4, peut-être d'après la réaction :



g) Chlorures  $\alpha$ -cétoniques et esters  $\alpha$ -chlorés :

On obtient des dérivés de l'oxadiazine-1,2,4 [65, 66] :



## E) PARTIE PRÉPARATIVE

### 2) Formamidoxime (I) :

On dissout d'une part 70 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 200 cc d'eau, d'autre part 55 g de cyanure de sodium (ou 70 g de cyanure de potassium) dans 200 cc d'eau chaude. On refroidit les deux solutions à  $0^\circ\text{C}$ , puis on les mélange dans un vase à pression que l'on ferme rapidement. On laisse tiédir le récipient, puis on le plonge dans de la glace broyée; on laisse reposer deux jours sans renouveler la glace. On ouvre alors avec précaution le récipient sous une hotte efficacement ventilée (de l'acide cyanhydrique se dégage lors de l'ouverture). On évapore sous vide vers  $40^\circ\text{C}$ ; on reprend le résidu solide trois ou quatre fois par 200 cc d'alcool à  $95^\circ$  à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne donne qu'une faible coloration rouge avec le chlorure ferrique. La solution alcoolique est ensuite concentrée sous vide à 100 cc. Au refroidissement, la formamidoxime cristallise en belles aiguilles blanches; on filtre, on lave à l'éther, les cristaux fondent à  $110-112^\circ\text{C}$ ; poids

des cristaux : 45 g (Rdt : 78 %). On doit conserver cette amidoxime à l'abri de l'humidité car elle est hygroscopique et se décompose à l'air assez rapidement avec dégagement d'ammoniac; conservée sous air sec, elle ne s'altère pas.

2) Acétamidoxime (II) :

10 g d'acétonitrile sont mélangés à une solution méthanolique d'hydroxylamine préparée à partir de 18 g de chlorhydrate de la base dissous dans 100 à 150 cc de méthanol; on filtre et on laisse reposer pendant deux jours; on évapore alors le solvant sous vide. L'amidoxime cristallise directement sous forme de belles aiguilles fondant à 133-135° C; poids des cristaux : 7,5 g (Rdt : 40 %).

3) Propanamidoxime (III) :

La préparation de la propanamidoxime a été conduite comme celle de l'acétamidoxime, mais elle ne cristallise pas dans la solution méthanolique, même après concentration : à 22,5 g de propanenitrile on ajoute une solution méthanolique d'hydroxylamine et de méthylate de sodium 5N préparée à partir de 35 g de chlorhydrate d'hydroxylamine; on laisse reposer 2 jours vers 25° C, puis on évapore l'alcool sous vide. On obtient alors une huile verdâtre, très hygroscopique, qui se décompose si l'on essaie de la distiller dans le vide de la trompe à eau; l'amidoxime distille par contre sous une pression de quelques dixièmes de mm de mercure à 78° C. Suivant la pression de distillation, j'ai noté pour plusieurs préparations des points d'ébullition variant entre 70 et 105° C; à cette dernière température, l'amidoxime se décompose rapidement. Si le refroidissement est suffisant, lors de la condensation, on peut voir l'amidoxime cristalliser dans le réfrigérant. Les cristaux sont extrêmement hygroscopiques, incolores, ils fondent à 24-25° C, le produit restant facilement en surfusion : indice de réfraction du liquide  $n_D^{20} = 1,506_1$ . Les rendements varient de 62 à 78 % suivant le vide obtenu lors de la distillation de l'amidoxime.

4) Butanamidoxime (IV) :

La préparation est conduite comme celle de la propanamidoxime. L'amidoxime distille à 89° C sous quelques dixièmes de mm Hg, elle ne cristallise qu'à une température voisine de — 40° C ( $n_D^{20} = 1,496_0$ ).

Très hygroscopique, cette amidoxime est conservée sous air sec, sinon elle se décompose avec dégagement d'ammoniac.

5) Valeramidoxime (V) :

On fait agir en quantité stoechiométrique l'hydroxylamine sur le valéronitrile en suivant le mode opératoire précédent.

L'amidoxime distille à 100° C dans le vide de la trompe à mercure en se décomposant partiellement : il se forme de la valéramide qui, entraînée par

l'amidoxime, cristallise dans le distillat; on refroidit celui-ci vers 15° C, l'amide cristallise et l'amidoxime reste en surfusion ( $F = 27^{\circ} \text{C}$ ); on centrifuge et l'on peut obtenir l'amidoxime cristallisée. Les cristaux sont incolores, peu hygroscopiques, moyennement solubles dans l'eau; le produit fondu reste facilement en surfusion :  $n_D^{20} = 1,486_0$ .

J'ai, depuis, pu distiller cette amidoxime, sans décomposition, à 92° C sous vide de quelques centièmes de mm Hg.

#### 6) Purification de la phénylacétamidoxime (VII) :

Lors de la préparation de la phénylacétamidoxime, il se forme, par hydrolyse du nitrile, de l'acide phénylacétique, dont la solubilité, dans les solvants courants, est voisine de celle de l'amidoxime. On sépare ces composés de la matière suivante :

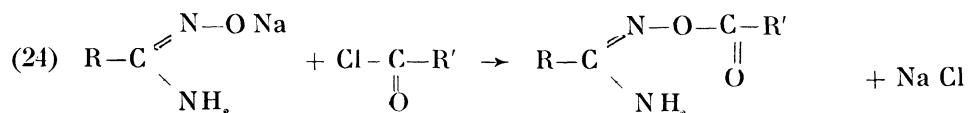
On concentre, vers 40° C, la solution alcoolique d'amidoxime et d'acide sous vide; après refroidissement vers 0° C, on filtre le précipité d'amidoxime et d'acide, puis on le met en suspension dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 2N, l'amidoxime se dissout : on filtre l'acide organique, peu soluble; on concentre le filtrat sous vide, sans chauffer, on lave à l'éther pour extraire l'acide légèrement soluble dans l'eau. On neutralise par la soude, on obtient une émulsion que l'on épuise au benzène, on sèche la solution benzénique sur sulfate de calcium sec, puis on concentre sous vide; l'amidoxime précipite sous forme de filaments blancs fondant à 68,5° C (il peut être nécessaire d'ajouter un peu d'éther de pétrole pour faciliter la précipitation).

Les résultats d'analyse sont rassemblés dans le tableau 4.

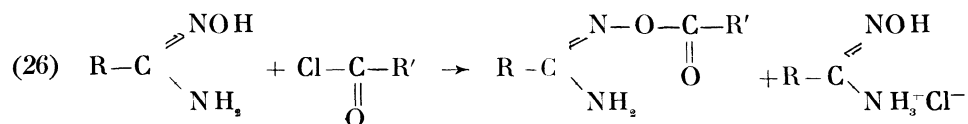
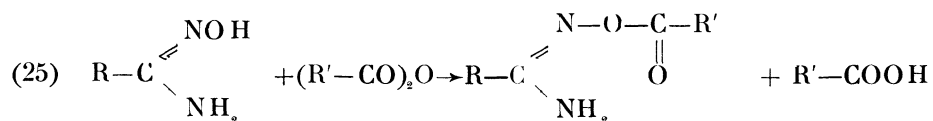
## O-ACYL AMIDOXIMES

### A) GÉNÉRALITÉS

On obtient ces dérivés soit par action d'un chlorure d'acide sur le sel de sodium de l'amidoxime :



soit par action d'un chlorure ou d'un anhydride d'acide sur l'amidoxime :



Ces réactions sont très exothermiques; aussi faut-il refroidir très énergiquement le mélange réactionnel pour éviter la décomposition de l'amidoxime.

Dans cette partie, j'indique la préparation des dérivés d'acylation aliphatique d'amidoximes aliphatiques, dont la préparation n'avait pas été réussie, semble-t-il, à ce jour.

Le premier dérivé que j'ai préparé est la O-acétylacétamidoxime (X) : si l'on traite directement l'acétamidoxime par l'anhydride acétique, la température s'élève jusqu'à 130° C; rien ne précipite par refroidissement, ni même par addition d'éther, de benzène ou d'éther de pétrole.

Si l'on essaye de distiller le mélange, la température de la distillation varie d'une manière continue de 90° C à 125° C, il passe ensuite, à 220° C, de l'acétamide.

J'ai donc, lors du mélange des deux réactifs, refroidi très énergiquement pour que la température ne dépasse pas 60-65° C, et j'ai ainsi obtenu l'O-acétylacétamidoxime (X); puis, par la même méthode, l'O-acétylformamidoxime (XI), l'O-acétylpropanamidoxime (XII), l'O-acétylbutanamidoxime (XIII), l'O-propionylacétamidoxime (XIV) et l'O-propionylpropanamidoxime (XV).

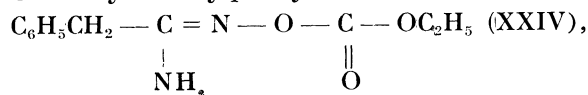
J'ai aussi isolé, pour préparer les oxadiazoles correspondants, d'autres O-acylamidoximes, mais elles n'ont pas été analysées, car j'avais suffisamment de dérivés de ce type pour étudier leurs spectres d'absorption infrarouge; je donne — sous réserve — leur point de fusion :

O-acétylbutanamidoxime F : 84° C (XVI);

O-propionylpropanamidoxime F : 92° C (XVII).

Les autres O-acylamidoximes préparées comportent un ou deux noyaux aromatiques; certaines n'avaient pas été décrites :

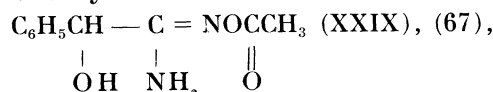
- O-benzoylpropanamidoxime (XVIII),
- O-benzoylbutanamidoxime (XIX),
- O-phénacétylacétamidoxime (XX),
- O-phénacétylbenzamidoxime (XXI);
- O-butyrylbenzamidoxime (XXII),
- O-(p-nitro-)benzoylbenzamidoxime (XXIII),
- O-éthoxycarbonylphénylacétamidoxime :



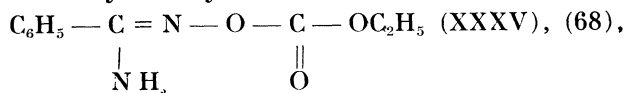
- O-nicotinylformamidoxime (XXV),
- O-stearoylbenzamidoxime (XXVI).

Les autres ont été préparées d'après les méthodes de la littérature :

- O-acétylbenzamidoxime (XXVII), (59),
- O-acétylphénylacétamidoxime (XXVIII), (15),
- O-acétylmandelamidoxime :



- O-benzoylacétamidoxime (XXXI), (13),
- O-benzoylbenzamidoxime (XXXII), (59),
- O-benzoylphénylacétamidoxime (XXXIII), (15),
- O-benzoylmandelamidoxime (XXXIV), (67),
- O-éthoxycarbonylbenzamidoxime :



Je n'ai pu préparer les O-benzoylformamidoxime, O-(o-chloro)benzoylformamidoxime et O-phénacétylformamidoxime dans l'eau, l'éther, la pyridine ou sans solvants.

Lorsqu'on essaye de préparer la O-benzoylformamidoxime, on obtient un solide (F= 160° C) (XXXVI), qui, chauffé au-dessus de son point de fusion, se décompose en donnant de la diphenylurée.

L'acide benzhydroxamique chauffé au-dessus de son point de fusion donne aussi de la diphenylurée.

J'ai identifié (XXXVI) comme le dérivé benzoylé de l'acide benzhydroxamique ou N—O dibenzoylhydroxylamine :

Analyse : C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N O <sub>3</sub>	: Calc. % :	C 69,77	H 4,60
		69,51	5,01
		69,45	4,85



J'ai identifié de même, dans le cas du chlorure d'(ortho-chloro) benzoyle, la di(ortho-chloro) benzoylhydroxylamine (XXXVII) :

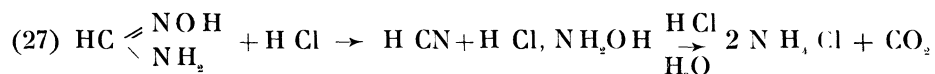
Analyse : C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> : Calc. % :	C 54,41	H 2,83	N 4,53
	54,23	2,99	4,69
	54,31	3,00	4,83

et avec la formamidoxime et le chlorure de phénacétyle, la diphénacétylhydroxylamine (XXXVIII) :

Analyse : C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N O <sub>3</sub> : Calc. % :	C 71,43	H 5,62	N 5,21
	71,37	5,59	5,53
	71,34	5,67	5,40

On peut expliquer ces réactions par une décomposition de la formamidoxime par l'acide chlorhydrique naissant; on obtient du chlorhydrate d'hydroxylamine qui réagit sur le chlorure d'acide et donne la diacylhydroxylamine.

On peut confirmer cette explication en faisant bouillir pendant quelques heures une solution chlorhydrique aqueuse de formamidoxime : à côté d'un peu d'acide cyanhydrique, il se forme presque quantitativement du chlorure d'ammonium :



LOSSEN et SCHIFFERDECKER [1] étudiant l'hydrolyse de la formamidoxime en présence d'acides dilués ont aussi obtenu du chlorure d'ammonium comme produit de décomposition, à côté d'acide formique et de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Récemment, ELOY a réussi à isoler ces acylformamidoximes [69]; la préparation n'est pas décrite; il est possible qu'il ait utilisé l'anhydride d'acide, méthode qui m'a donné l'acétylformamidoxime (IX).

## B) PROPRIÉTÉS DES O-ACYL AMIDOXIMES

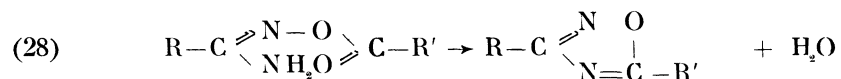
### I. — Propriétés physiques.

Les O-acylamidoximes sont des solides bien cristallisés, incolores et, sauf les esters d'amidoximes aliphatiques et d'acides aliphatiques, peu hygroscopiques.

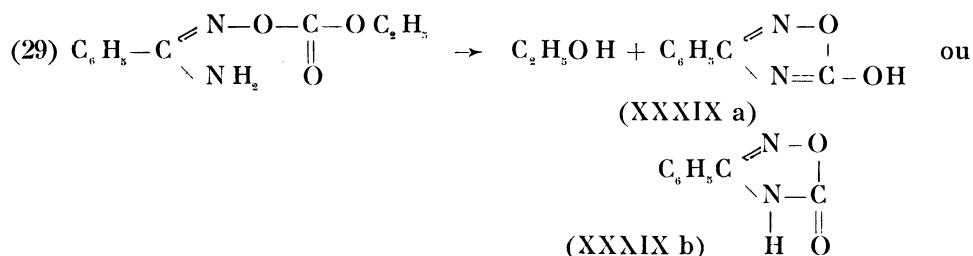
### II. — Propriétés chimiques.

#### a) Action de la chaleur :

Chauffés au-dessus de leur point de fusion, ces composés se cyclisent, par déshydratation, en donnant des dérivés de l'oxadiazole- 1, 2, 4. (4) :



La O-éthoxycarbonylbenzamidoxime (XXXV) chauffée au-dessus de son point de fusion donne un composé (XXXIX), déjà décrit par TIEMANN [68] :



On peut envisager pour (XXIX) l'une ou l'autre des structures indiquées. TIEMANN pensait que la structure la plus probable était (XXXIX b) car, s'il y avait un radical oxhydrile on pourrait le remplacer par un chlore ou l'estérifier, ce qu'il n'avait pu réussir. Lorsque j'eus re préparé ce composé, j'ai essayé de remplacer le groupement OH par un atome de chlore par diverses méthodes; ayant échoué, comme TIEMANN, j'ai étudié les spectres d'absorption infrarouge de solutions de ce dérivé dans le tétrachlorure de carbone : on trouve une bande de vibration C = O très intense à 1740 cm<sup>-1</sup> (fig. 20 - LXXXV). Il n'y a ainsi aucun doute, c'est l'amide cyclique qui existe et non le dérivé hydroxylé.

b) Les O-acylamidoximes ne réagissent pas sur les anhydrides d'acides, les chlorures d'acides, les aldéhydes, les cétones et le diacétyl. Sans doute le voisinage du carbonyle et du groupement NH<sub>2</sub> empêche l'attaque de celui-ci par des réactifs nucléophiles.

### C) ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DES O-ACYLAMIDOXIMES

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge de ces dérivés sont intéressants car ils permettent une meilleure compréhension des spectres d'absorption des oxadiazoles correspondants.

Dans la région de 3000 cm<sup>-1</sup> il y a encore quelques bandes assez larges dues à des associations C = O --- HN; on ne voit qu'une des deux bandes dues aux vibrations ν(NH) vers 3200 cm<sup>-1</sup>, l'autre doit être masquée par les bandes d'association.

En solution dans le tétrachlorure de carbone, les spectres de ces composés montrent deux bandes d'absorption ν(NH) libres à 3525 et 3420 cm<sup>-1</sup> (fig. 7 - XXVII).

On trouve ensuite les bandes de vibration de valence des groupements CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> aliphatiques et CH aromatiques.

Puis entre 1750 et 1700 cm<sup>-1</sup>, une bande assez intense due sans doute à la vibration ν(C = O) du radical acyle (elle est double dans l'O-acétylacétamidoxime : 1745 et 1760 cm<sup>-1</sup>).

Entre 1630 et 1660 cm<sup>-1</sup>, on remarque, dans les spectres des acylamido-

ximes comportant un noyau benzénique, une bande très intense (c'est la plus intense du spectre); il est probable qu'elle se compose de deux bandes dues, l'une à la vibration de valence  $C = N$ , l'autre à la vibration de déformation du groupement  $NH_2$  dont la fréquence s'élève un peu lorsque ce groupement est voisin d'un noyau benzénique (déjà vu dans le cas des amidoximes), l'une recouvrant presque entièrement l'autre.

Dans les amidoximes aliphatiques, ces deux bandes sont séparées :  $1640\text{ cm}^{-1}$  pour la vibration  $\nu(C = N)$  et  $1625\text{ cm}^{-1}$  pour la vibration de déformation du groupement  $NH_2$ . La vibration  $\nu(C = C_{arom.})$  pourrait donner une bande située à  $1600 - 1620\text{ cm}^{-1}$  en partie masquée par la précédente.

Entre  $1300$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , on trouve dans tous les spectres examinés une bande intense dont la fréquence est légèrement plus élevée dans les spectres des composés ayant un radical benzoyle (Tableau 7). On peut la comparer à celle que l'on rencontre dans la même région dans les spectres des esters d'acides carboxyliques et attribuée par de nombreux auteurs à la vibration de valence du groupement  $C - O$ ; l'élévation de fréquence est en accord avec les valeurs trouvées pour les esters benzoïques ( $1310-1250\text{ cm}^{-1}$ ) et acétiques ( $1250-1230\text{ cm}^{-1}$ ).

La région de  $1200$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$  comporte de nombreuses bandes non attribuées, dues sans doute aux vibrations du squelette. On remarque, dans la région de  $880$  à  $910\text{ cm}^{-1}$ , une bande d'intensité moyenne attribuée dans les amidoximes à la vibration de valence du groupement  $N - O$ . La fréquence de cette bande ne semble pas varier sensiblement suivant les radicaux  $R$  et  $R'$  de l'acylamidoxime (Tableau 8).

#### D) PARTIE PRÉPARATIVE

##### 1) O-acétylacétamidoxime (X) :

On verse par petites fractions, sur  $3\text{ g}$  d'acétamidoxime finement pulvérisée et en suspension dans  $10\text{ g}$  d'éther anhydre,  $4\text{ g}$  d'anhydride acétique dissous dans  $5\text{ cc}$  d'éther bien sec. La température ne doit pas dépasser  $60-65^\circ\text{ C}$ ; on refroidit si cela est nécessaire. L'addition terminée, on refroidit à la température ordinaire et on ajoute, goutte à goutte, en agitant, de l'éther sec, ce qui amène la précipitation du dérivé cherché. On filtre, on lave soigneusement à l'éther sec pour entraîner l'acide acétique qui souille les cristaux. Poids des cristaux :  $3,4\text{ g}$ . On recristallise plusieurs fois dans l'alcool absolu du commerce; séchés, les cristaux fondent à  $96^\circ\text{ C}$ . Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique. Très hygroscopiques, ils doivent être conservés à l'abri de l'humidité.

Analyse :

$C_4H_8N_2O_2$	Calc. % :	C 41,41	H 6,95	N 24,15
		41,59	7,09	23,89

##### 2) O-acétylformamidoxime (XI) :

On utilise la même méthode que pour l'acétylacétamidoxime; F = 80° C.

Analyse :

$C_3H_6N_2O_2$	Calc. % :	C 34,98	H 5,93	N 27,47
		35,10	6,44	27,45
		34,71	6,46	27,45

3) O-acétylpropanamidoxime (XII) :

Par la méthode précédente on obtient des cristaux fondant à 84° C.

Analyse :

$C_5H_{10}N_2O_2$	Calc. % :	C 46,19	H 7,75	N 21,55
		46,59	7,82	21,60
		46,42	7,74	21,61

4) O-butyrylbenzamidoxime (XXII) :

On traite 0,01 mole de benzamidoxime par 2 cc de méthylate de sodium 5N; on évapore l'alcool sous vide; on lave à l'éther sec. Le précipité (sel de sodium de la benzamidoxime) est mis en suspension dans 5 cc d'éther sec et on ajoute, goutte à goutte, en refroidissant 0,01 de mole de chlorure de butyryle dissous dans 5 cc d'éther anhydre; après réaction, on évapore à sec, on lave à l'eau, on sèche et on dissout dans l'alcool absolu, après plusieurs recristallisations, F = 96,2-96,5° C.

Analyse :

$C_{11}H_{14}N_2O_2$	Calc. % :	C 64,13	H 6,85
		63,98	6,73
		63,93	7,03

5) O-stéaroylbenzamidoxime (XXVI) :

La réaction se fait en phase solide : on ajoute 0,01 mole de chlorure de stéaroyle à 0,01 mole de benzamidoxime, par petite quantités, en mélangeant soigneusement les deux produits; il peut être nécessaire de chauffer légèrement. On obtient une masse blanche et dure que l'on pulvérise et lave à l'eau chaude contenant 5 % d'ammoniac. On dissout dans l'alcool absolu à l'ébullition; après plusieurs recristallisations, le produit fond à 96,5° C.

Analyse :

$C_{25}H_{42}N_2O_2$	Calc. % :	C 74,50	H 10,51
		74,62	10,75
		74,58	11,28

6) O-(2-phényl)acétylbenzamidoxime (XXI) :

A 0,01 mole du sel de sodium de la benzamidoxime mis en suspension dans 5 cc d'éther sec, on ajoute goutte à goutte en refroidissant 1,6 g de chlorure de phénacétyle dissous dans 5 cc d'éther; on évapore à sec sous vide, on lave à l'eau; après 4 cristallisations dans l'alcool à 95° bouillant, les cristaux fondent à 128,5° C.

Analyse :

$C_{15}H_{14}N_2O_2$	Calc. % :	C 70,86	H 5,51	N 11,02
		70,75	5,35	10,80
		70,75	5,57	10,93

7) O-benboylpropanamidoxime (XVIII) :

A 0,8 g de propanamidoxime, on ajoute 0,8 g de chlorure de benzoyle dissous dans 3 cc d'éther séché sur sodium : le mélange s'échauffe; on refroidit un peu pour éviter une évaporation trop rapide de l'éther; en cours de réaction, on ajoute quelques cristaux de carbonate acide de sodium pour décomposer le chlorhydrate d'amidoxime qui se forme. On lave à l'eau, on évapore l'éther sous vide et on filtre; après séchage, le solide est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 95° bouillant; F = 102-103° C.

Analyse :

$C_{10}H_{12}N_2O_2$	Calc. % :	C 62,55	H 6,30
		62,41	6,45
		62,35	6,45

8) O-benzoylbutanamidoxime (XIX) :

On utilise la méthode précédente : à 0,8 g de butanamidoxime, on ajoute 1,1 g de chlorure de benzoyle; en cours de réaction, on ajoute par petites fractions, 1 g de carbonate acide de sodium. Après trois cristallisations, les cristaux fondent à 115° C.

Analyse :

$C_{11}H_{14}N_2O_2$	Calc. % :	C 64,13	H 6,85
		63,90	6,93
		63,93	7,05

9) O-phénacétylacétamidoxime (XX) :

0,7 g d'acétamidoxime sont mélangés à 1,5 g de chlorure de phénacétyle dans 5 cc d'éther sec; après réaction, on évapore l'éther, puis on recristallise plusieurs fois dans l'alcool à 95° à l'ébullition; F = 141° C.

Analyse :

$C_{10}H_{12}N_2O_2$	Calc. % :	C 62,55	H 6,30
		62,07	6,40
		62,15	6,44

10) O-(p-nitrobenzoyl)benzamidoxime (XXIII) :

La réaction se fait en milieu hétérogène. A 0,01 mole de sel de sodium de la benzamidoxime on ajoute 1,86 g de chlorure de paranitrobenzoyle; on mélange soigneusement; la réaction ne s'amorce qu'au bout de 30 secondes environ. Il faut, à ce moment, refroidir très rapidement en ajoutant quelques centimètres cubes de benzène refroidi vers 5° C; on agite quelques minutes, on filtre, on lave à l'eau, puis avec du benzène bouillant. Le pro-

duit de condensation, très peu soluble dans les solvants usuels, est recristallisé dans le dioxane  $F = 191^{\circ} \text{ C}$ . Les cristaux sont jaune pâle.

Analyse :

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$	Calc. % :	C 58,79	H 4,23
		58,77	4,02
		58,75	4,12

11) O-(éthoxy carbonyl)phénylacétamidoxime (XXIV) :

Le mode opératoire est le même que les précédents; il est seulement nécessaire de refroidir plus énergiquement; on recristallise plusieurs fois dans l'alcool aqueux à l'ébullition;  $F = 92,5-93,5^{\circ} \text{ C}$ .

Analyse :

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	Calc. % :	C 59,51	H 6,36
		59,45	6,43
		59,70	6,78



Si l'on fait réagir l'hydroxylamine sur le nitrile dans le méthanol pur, le rendement est amélioré, mais la solution devient verte et fluorescente, ce qui est l'indice de réactions secondaires que je n'ai pas étudiées.

Finalement, j'ai obtenu le meilleur rendement (près de 70 % par rapport au nitrile) en faisant agir en solution méthanolique, l'hydroxylamine sur le chlorhydrate de l'aminonitrile.

La solution reste incolore, ce qui semble indiquer que les réactions secondaires précédentes n'ont plus lieu.

J'ai utilisé la première méthode pour préparer l'amino-2 propanamidoxime (XL); celle-ci se forme lors de la réaction, car le solide brut isolé donne bien avec le chlorure ferrique la coloration rouge caractéristique des amidoximes, mais sa purification est très difficile.

Ceci pourrait expliquer que l'on ait préparé seulement des dérivés N-substitués de cette amidoxime.

Cette amidoxime paraît soluble seulement dans l'eau et dans le méthanol; elle est extrêmement hygroscopique. J'ai essayé de l'extraire sous forme de dérivé acétylé, après avoir évaporé à sec la solution méthanolique; l'anhydride acétique réagit violemment en donnant une solution rouge et un fort dégagement d'acétaldéhyde. Cette préparation serait à reprendre à la lumière des résultats de la précédente.

## B) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

J'expose ici les résultats concernant l'action des cétones et des aldéhydes sur l'amino-2 phényl-2 acétamidoxime.

### I. — Action des cétones.

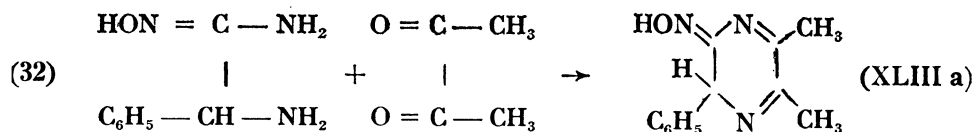
#### a) Acétone :

L'acétone est sans action sur l'amino-2 phényl-2 acétamidoxime, ce qui est normal, étant donné le peu de réactivité de l'acétone sur l'ammoniac et sur les amines.

#### b) Butanedione-2, 3, (diacétyle) :

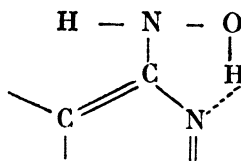
La réaction est rapide et, après plusieurs cristallisations, on obtient un composé (XLIII) jaune, fondant à 148° C, dont la masse moléculaire, mesurée par cryométrie dans l'acide acétique, est 235. L'analyse indique avec une excellente précision l'enlèvement de deux molécules d'eau par molécule de butanedione-2, 3 et d'amidoxime réagissante.

On pourrait envisager le schéma de réaction:

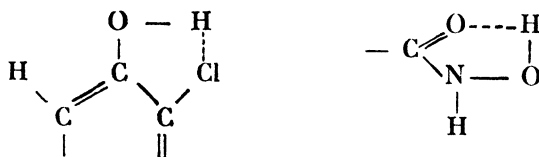




mais l'examen du spectre d'absorption infrarouge du produit obtenu ne confirme pas la structure (XLIII a). En effet, dans le spectre du solide on voit (*fig. 11-XLIII*) une forte bande attribuable à des associations OH ou NH entre 3200 et 2900  $\text{cm}^{-1}$  mais aussi une bande due à la vibration d'un groupement NH située à 3250  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre du composé (XLIII) en solution dans le tétrachlorure de carbone (*fig. 11-XLIII*), à la concentration de 0,90 g/1, montre toujours la bande due au vibrateur NH dont la fréquence s'est élevée à 3319  $\text{cm}^{-1}$ , mais il apparaît une autre bande beaucoup moins intense à 3552  $\text{cm}^{-1}$  qui semble due à un groupement OH peu libéré; malgré la dilution, il y a encore des associations comme le montre la large bande entre 3450 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  d'où émergent les bandes caractéristiques dues aux vibrations de valence des groupements CH aliphatiques et benzéniques. On pourrait expliquer cela par une association interne par liaison hydrogène :



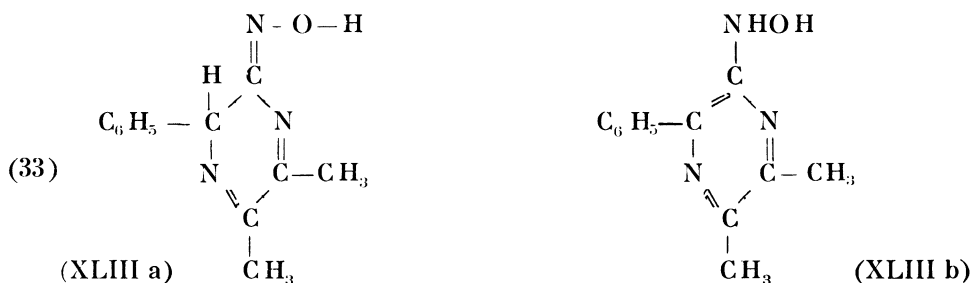
que l'on rencontre dans les acides hydroxamiques [18] et dans les phénols orthohalogénés [24, p. 429] :



Indiquons que pour la phénylhydroxylamine en solution dans le tétrachlorure de carbone, on trouve pour la fréquence de vibration du groupement NH : 3325  $\text{cm}^{-1}$ ; celle du groupement OH : 3580  $\text{cm}^{-1}$ , est moins élevée que celle des alcools ou des oximes (3600  $\text{cm}^{-1}$ ).

On remarque aussi, dans le spectre de cette solution, à 3060  $\text{cm}^{-1}$  émergeant de la large bande due aux associations, la bande multiple correspondant à la vibration de valence des groupements CH aromatiques, puis à 2918 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ , les bandes dues aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique des groupements méthyle apportés par la butanedione; ces deux fréquences sont basses, ce qui se produit généralement, selon R. N. JONES et C. SANDORFY, p. 392 [24], quand le groupement méthyle est porté directement par un noyau aromatique. De cet examen, il semble ressortir que le composé obtenu présente un groupement NH et un groupement OH, ce dernier restant associé en solution; on peut penser qu'il existe dans ce composé (XLIII) un groupement hydroxylamine et l'on peut expli-

quer sa présence en considérant que l'oxime se transpose en son isomère l'hydroxylamine (XLIII b) :



dans laquelle le cycle pyrazinique à trois doubles liaisons conjuguées est stabilisé par résonance.

Cette transposition ne peut se produire dans la réaction analogue [31].

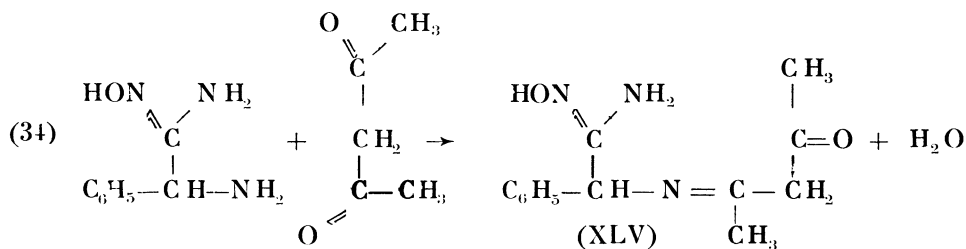
L'hydroxylamine (XLIII) traitée par la poudre de zinc et l'acide acétique en milieu hydroalcoolique est réduite, mais, lors de l'extraction, une oxydation très rapide à l'air donne un solide rouge brique, fondant à 161° C de formule brute  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ , (XLIV). Il se peut que la réduction de (XLIII) donne une amino-pipérazine très oxydable à l'air (cette réaction d'oxydation est courante pour les pipérazines); la structure de (XLIV) n'a pas été établie.

c) Benzile :

Si l'on chauffe au bain-marie une solution benzénique d'amino-2 phényl-2 acétamidoxime et de benzile, il n'y a pas réaction et l'on peut retrouver au bout de quelques heures le benzile inattaqué. La réaction a été essayée sans solvants : on chauffe, en les mélangeant, les deux réactifs solides; si l'on chauffe jusqu'à fusion du benzile, l'amidoxime se dissout et semble se décomposer; en refroidissant et en dissolvant le mélange dans le toluène on obtient, par évaporation partielle, des cristaux de benzile; on arrive ainsi à recristalliser la plus grande partie du benzile de départ.

d) Pentanedione-2-4 :

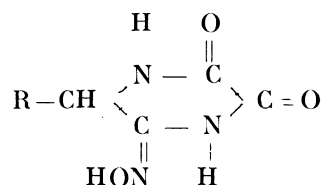
Cette dicétone réagit sans difficulté selon le schéma :



le composé (XLV) obtenu renferme, en effet, le groupement amidoxime, car il donne avec le chlorure ferrique la coloration rouge caractéristique des amidoximes.

### II. — Action de l'oxalate diéthylique.

Cet essai qui aurait pu conduire à des produits de structure voisine des barbituriques

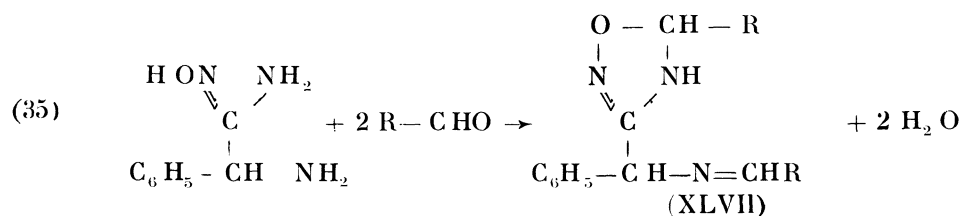


a échoué; opérant en solution dans le benzène en présence d'un peu d'éthylate de sodium ou sans solvants, j'ai obtenu dans chaque cas un solide jaune (XLVI) en quantité trop faible pour que je puisse l'identifier, et de l'acide oxalique.

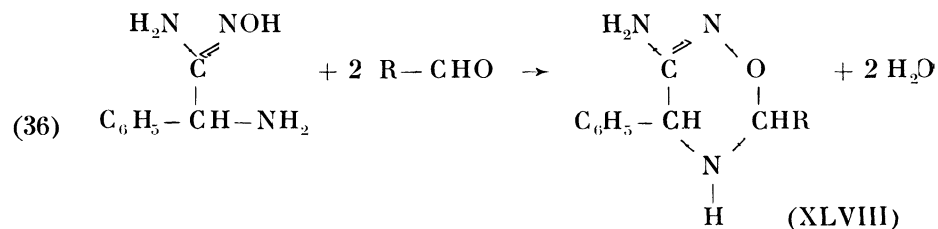
### III. — Action des aldéhydes.

#### a) Généralités :

Les propriétés chimiques des amines et des amidoximes font naturellement penser au schéma de réaction suivant :



mais le voisinage des deux groupements  $\text{NH}_2$  permet d'imaginer un autre schéma de réaction :



La cyclisation, au lieu de donner l'oxadiazoline (XLVII) pourrait se faire entre le groupement  $\text{NH}_2$  de la fonction amine et le groupement oxime; on obtiendrait alors des oxadiazines-1, 2,5 substituées (XLVIII).

Ces considérations m'ont amené à essayer de faire réagir les aldéhydes sur l'amino-2-phényl-2-acétamidoxime. J'ai choisi un aldéhyde aromatique, le benzaldéhyde, et un aldéhyde aliphatique, le propanal, peut-être moins réactif que l'acétaldéhyde, mais moins volatil et donc l'emploi plus commode.

b) Action d'une molécule d'aldéhyde sur une molécule d'amidoxime :

Dans les composés isolés, la fonction amidoxime subsiste comme le montrent l'action du chlorure ferrique et les spectres d'absorption I.R.; ceci prouve que le groupement  $\text{NH}_2$  de la fonction amidoxime est moins réactif vis-à-vis des aldéhydes que le groupement amine vrai.

J'ai préparé les deux imines (XLIX), (L) correspondant aux aldéhydes benzoïque et propionique, et celle correspondant à l'aldéhyde cinnamique (LI).

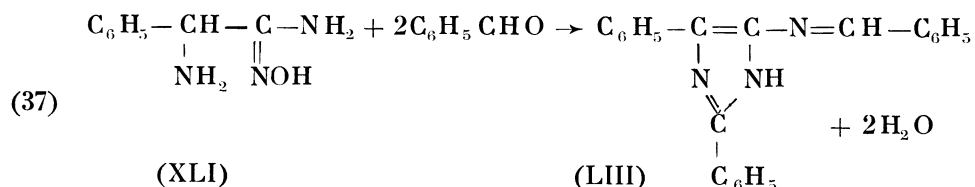
c) Action de l'amidoxime sur un excès d'aldéhyde :

Les réactions conduisent de façon assez inattendue à des composés ne renfermant plus d'oxygène.

1) Action du benzaldéhyde :

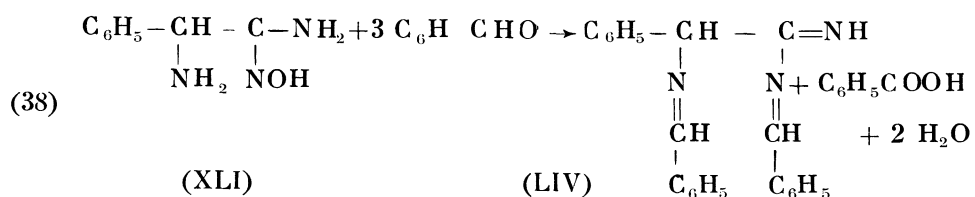
Les résultats d'analyse indiquent que deux molécules d'aldéhyde réagissent sur une molécule d'amidoxime avec élimination de trois molécules d'eau pour donner un composé (LII) de formule brute ambiguë,  $\text{C}_{22}\text{H}_{17,8,19}\text{N}_3$ , la masse moléculaire ayant été mesurée dans le camphre; il y a incertitude sur le nombre d'atomes d'hydrogène.

Comment se fait l'enlèvement de l'oxygène? On peut envisager au moins deux schémas plausibles de réaction (37) et (38) :



Dans le premier il y aurait cyclisation par déshydratation et formation de benzilidène amino-4, (ou 5)-diphényl-2,5 (ou 4)-imidazole (LIII), de formule brute  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3$ , ce qui correspond bien à la formule globale indiquée plus haut.

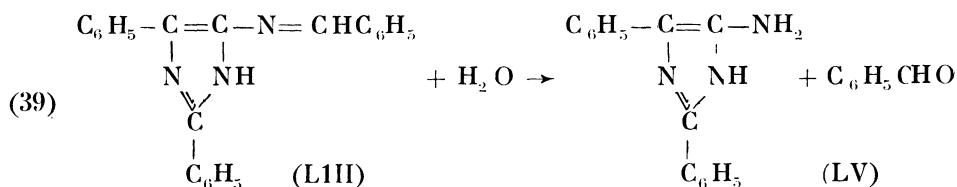
Mais les aldéhydes sont des réducteurs; aussi peut-on envisager un autre schéma de réaction, où le groupement oxime serait réduit par l'aldéhyde :



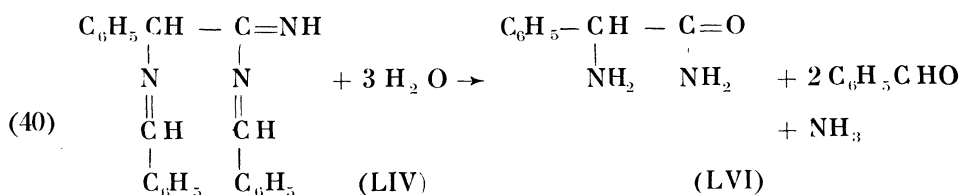
Le composé obtenu (LIV) aurait pour formule globale :  $C_{22}H_{19}N_3$ .

Le spectre d'absorption infrarouge d'une solution de (LII) dans le tétrachlorure de carbone, montre à  $3447\text{ cm}^{-1}$ , une bande due à la vibration de valence d'un groupement NH; différents auteurs indiquent, d'après BELLAMY [23], p. 252, que la fréquence de la bande de vibration du groupement NH d'une imine serait plus basse ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) que celle d'un groupement amine secondaire ( $3400\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ ), aussi est-il possible que (LII) possède un groupement amine secondaire et la structure (LIII); néanmoins l'argumentation est trop fragile et il faut le vérifier par voie chimique, car, toujours d'après BELLAMY, d'autres auteurs sont moins affirmatifs quant à cette attribution.

On peut espérer choisir entre les formules (LIII) et (LIV) en hydrolysant le composé (LII). Dans le premier cas, on obtiendra le diphenyl-2,4 (ou 5) amino-5, (ou 4) imidazole (LV) :



Dans le deuxième cas on obtiendra l'amino-2 phényl-2 acétamide (LVI) :



Après hydrolyse en milieu chlorhydrique aqueux, on obtient, après neutralisation, un composé (LVII) qui, séché et recristallisé dans l'alcool, fond à  $162^\circ\text{C}$ ; (LVII) donne un hydrate (LVIII) fondant à  $103^\circ\text{C}$ ; en solution alcoolique (LVII) présente une belle fluorescence bleue; son chlorhydrate (LIX) fond à  $263^\circ\text{C}$ .

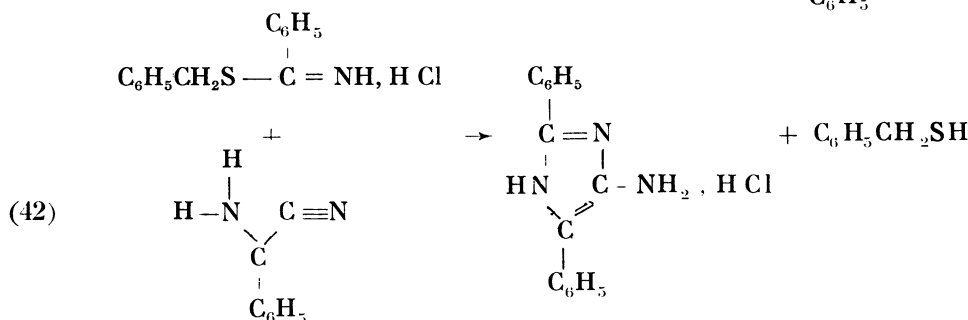
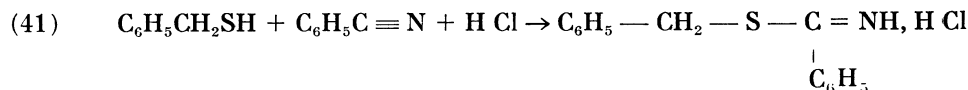
(LVII) donne avec l'acide picrique un picrate bien cristallisé (LX), rouge orangé, qui commence à se décomposer vers  $200^\circ\text{C}$  et fond à  $217^\circ\text{C}$ . Le produit d'hydrolyse (LVII) traité par le benzaldéhyde redonne instantanément (LII). L'analyse de (LVII) correspond à la formule brute  $C_{15}H_{13}N_3$ , ce qui est en accord avec le schéma de réaction (39).

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet entre 200 et 400  $\mu$  montre deux bandes d'absorption à 2340 et 3400 Å (*fig. 10-LVII*).

Une étude bibliographique faite sur (LV) indique qu'il a été préparé, ainsi que quelques-uns de ses dérivés, indépendamment, par trois groupes

de chercheurs, les amino-4 imidazoles substitués faisant l'objet d'études pharmacologiques comme sympathomimétiques.

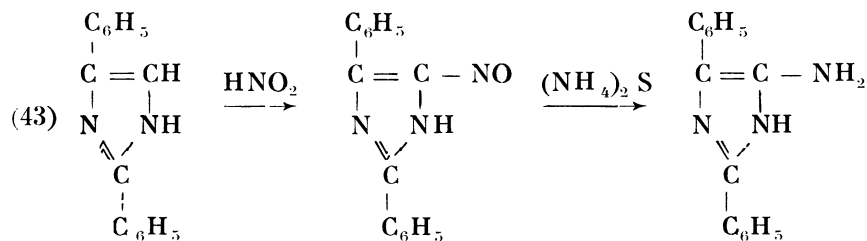
En 1949, A. H. COOK, A. C. DAVIS et leurs collaborateurs [74] isolèrent le picrate de (LV) fondant à 220° C, le chlorhydrate non isolé est préparé d'après les schémas de réaction suivants :



On mélange mole à mole le benzonitrile et l'alcool thiobenzyle, puis on fait passer 1,1 mole d'acide chlorhydrique gazeux et sec; on laisse reposer de 1 à 10 jours à 0° C et on filtre le précipité de chlorhydrate de l'iminoether; on le condense ensuite mole à mole avec l'amino-2 phényl-2 acétonitrile en chauffant à reflux pendant une ou deux heures dans le chloroforme; le chlorhydrate de (LV) précipite.

En 1950, H. BADER et ses collaborateurs isolèrent (LV) fondant à 165° C et son chlorhydrate fondant à 261° C [75]; leur méthode de synthèse est la même que la précédente.

En 1955, S. CUSMANO et M. RUCCIA préparèrent (LV) et plusieurs de ses dérivés par une méthode différente [76, 77] : on part du diphényl-2,4 (ou 5) imidazole que l'on traite par le nitrite de sodium en présence d'éthylate de sodium, puis, après 5 ou 6 jours de repos, on dilue à l'eau, on lave à l'éther et la solution aqueuse est acidifiée par barbotage d'anhydride carbonique; il précipite le nitroso-5 (ou 4) diphényl-2, 4 (ou 5) imidazole réduit ensuite (par action de l'acétylacétone et hydrolyse acide du produit obtenu ou par action du sulfure d'ammonium) en amino-5 (ou 4) diphényl-2, 4 (ou 5) imidazole (LV) :



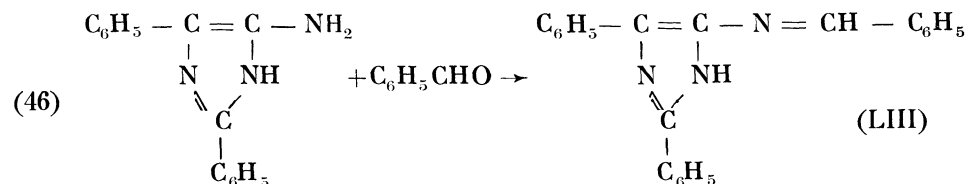
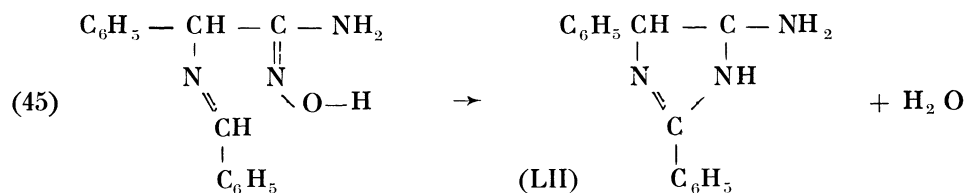
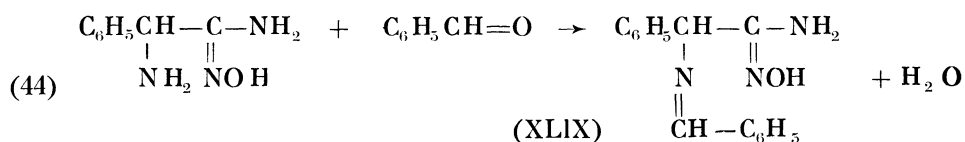
Par action du benzaldéhyde sur (LV), ils obtinrent la benzaldimine correspondante fondant à 219° C (77).

Le tableau 9 montre l'identité du produit (LII) que j'obtiens et du diphenyl amino imidazole (LV).

La synthèse de cet imidazole à partir de l'amino-2 phényl-2 acétamidoxime peut se résumer ainsi : on fait agir à la température ordinaire un mole d'amino-2 phényl-2 acétonitrile sur un mole d'hydroxylamine; l'amidoxime isolée est traitée par deux moles de benzaldéhyde dans le benzène à l'ébullition pendant quelques heures; on obtient la benzaldimine de l'amino-5, (ou 4) diphenyl-2, 4 (ou 5) imidazole, que l'on hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué; on obtient le chlorhydrate de (LV).

Comment expliquer la formation du cycle imidazole au cours de cette réaction?

Il y a d'abord formation quasi instantanée de l'imine (XLIX); puis on peut penser que l'atome d'hydrogène fixé sur le carbone du groupement imine (auquel on peut attribuer une mobilité analogue à celle de l'hydrogène aldéhydique du benzaldéhyde) s'unit, dans un état de transition par liaison hydrogène, à l'oxygène du groupement oxime; il y aurait alors cyclisation avec enlèvement d'une molécule d'eau et le groupement NH<sub>2</sub> de la fonction amidoxime réagirait ensuite sur la deuxième molécule de benzaldéhyde pour donner (LIII).

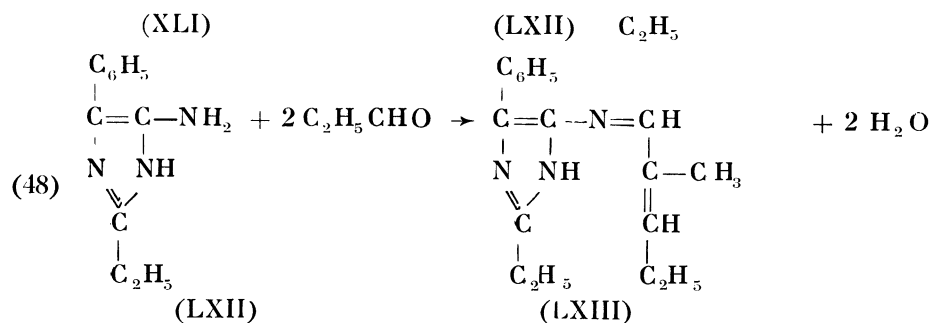
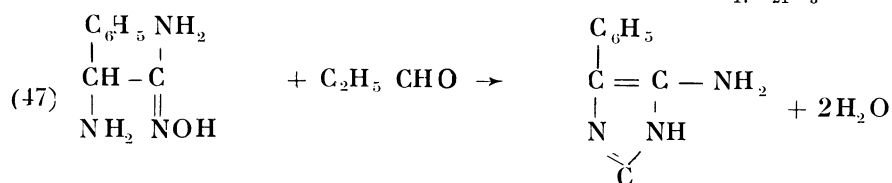


J'ai essayé sans succès de vérifier cette hypothèse à partir de (XLIX); l'aminoimidazole étant peu stable, il est probable qu'il se décompose au fur et à mesure de sa formation, c'est sans doute pour cela que je n'ai pu l'isoler.

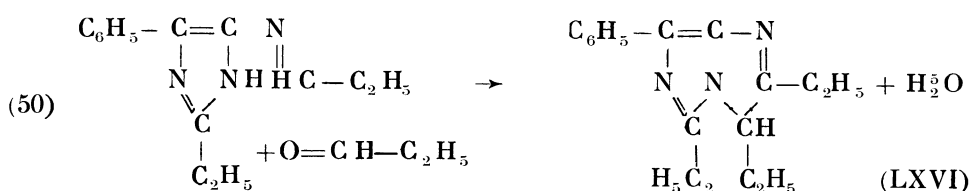
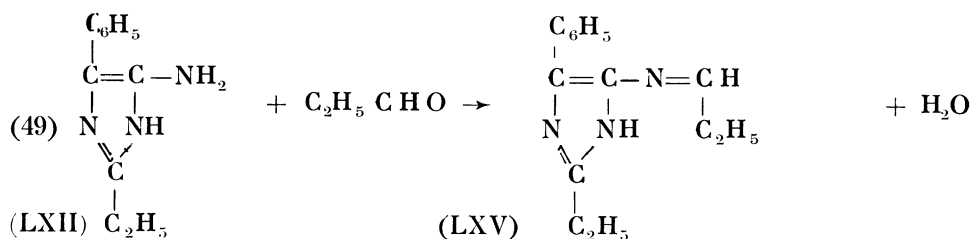
2) Action du propanal en excès sur l'amino-2 phényl-2 acétamidoxime :

L'action d'un aldéhyde aliphatique est plus complexe : trois molécules d'aldéhyde réagissant sur une molécule d'amidoxime avec élimination de quatre molécules d'eau pour donner un produit jaune (LXI) de formule brute :  $C_{17}H_{21}N_3$ .

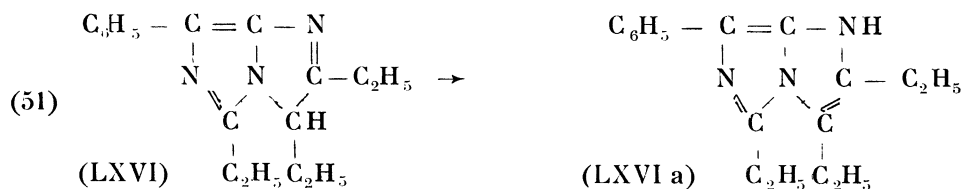
On peut penser que l'on a, comme dans le cas du benzaldéhyde, formation de l'aminoimidazole (LXII); ensuite, tandis que la cyclisation progresse, l'aldéhyde en excès dans le milieu réactionnel a pu se condenser sur lui-même en donnant (LXIII) de formule brute :  $C_{17}H_{21}N_3$  :



On peut envisager un autre schéma de réaction comportant la formation d'un dérivé d'imidazo-imidazole (LXIV) de forme brute  $C_{17}H_{21}N_3$ , composé bicyclique dont quelques exemples sont connus : après formation de l'amino-imidazole (LXII), l'aldéhyde propionique réagira sur le groupe-ment  $NH_2$  pour donner le propylidène amino imidazole (LXV); ce composé pourrait ensuite se condenser avec une troisième molécule d'aldéhyde pour donner (LXVI) :





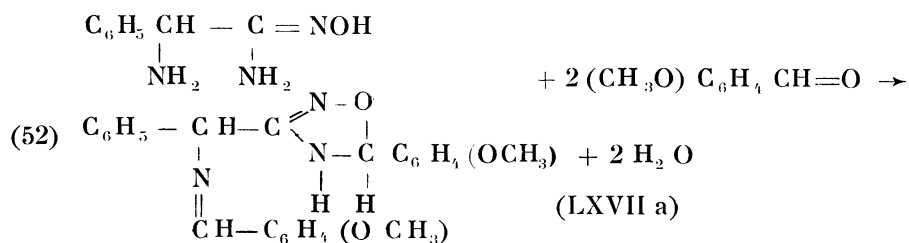


Le schéma de réaction (47), (48) est probablement le bon car le spectre d'absorption infrarouge de (LXI) montre à  $1645 \text{ cm}^{-1}$  (*figure 18 - LXIII*), une bande correspondant à l'absorption caractéristique d'un groupement  $\text{C} = \text{C}$  éthylénique placé sur une chaîne aliphatique. Le spectre de (LXI), en solution dans le tétrachlorure de carbone, montre aussi à  $3460 \text{ cm}^{-1}$  la bande de vibration  $\nu(\text{NH})$  du groupement amine secondaire de l'imidazole.

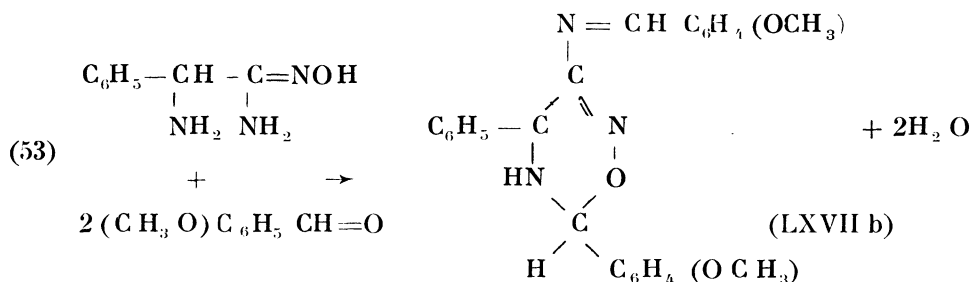
L'hydrolyse de (LXI) est complexe; je n'isole pas de composés en quantité suffisante pour les identifier : un solide contenant du chlore et quelques gouttes d'une huile d'odeur forte qui se polymérise si l'on essaie de la distiller. Il est possible que cette hydrolyse amène une dégradation du noyau imidazole moins stable avec un seul substituant benzénique qu'avec deux (le triphényloxazole résiste à l'hydrolyse acide à l'ébullition alors qu'un alcoxyoxazole est dégradé par hydrolyse acide à la température ordinaire).

3) Action d'un excès d'anisaldéhyde sur l'amino-2phényl-2acétamidoxime :

On isole un produit jaune (LXVII); les résultats d'analyse, assez peu satisfaisants en carbone, conduisent à la formule brute  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ ; (LXVII) semble donc résulter de l'action d'une molécule d'amidoxime sur deux molécules d'aldéhyde avec enlèvement de deux molécules d'eau (au lieu de trois dans le cas du benzaldéhyde). Le spectre d'absorption infrarouge de (LXVII), en solution dans le tétrachlorure de carbone, montre une bande d'absorption due à un groupement  $\text{NH}$  à  $3469 \text{ cm}^{-1}$ ; cette fréquence est très différente de celle que l'on obtient dans les spectres des dérivés de l'oxadiazoline-1, 2, 4 ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ); des deux schémas de réaction envisagés, le premier comportant la formation d'une oxadiazoline-1, 2, 4 (LXVII a) :



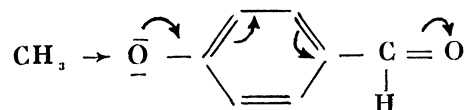
et l'autre la formation d'une H-5, 6-oxadiazine-1, 2, 4 (LXVII b) :



c'est le second qui me paraît le plus probable, car on ne peut expliquer autrement la grande différence de fréquence entre la position de la bande  $\nu$  (NH) des oxadiazolines et celle de la bande  $\nu$  (NH) de (LXVII).

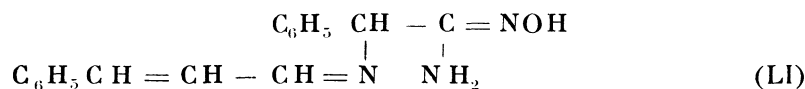
Je n'ai pu encore choisir entre les formules (LXVII a) et (LXVII b) pour le composé (LXVII).

On peut remarquer que le benzaldéhyde et l'ansaldéhyde réagissent différemment sur (XLI); il est probable que la présence du groupement méthoxyle diminue la réactivité du carbonyle dans l'ansaldéhyde :



4) Action d'un excès d'aldéhyde cinnamique sur l'amino-2phényl-2 acétamidoxime :

Cet aldéhyde qui ne réagit pas sur les amidoximes ne conduit qu'à l'imine (LI) :



En résumé, si l'on compare l'action des aldéhydes propionique, benzoïque, anisique et cinnamique, on peut dire que les deux premiers conduisent à la formation du cycle imidazole, le troisième, déjà moins réactif que l'aldéhyde benzoïque à cause du groupement méthoxyle, conduit seulement à une réaction (52 ou 53) dans laquelle l'hydrogène aldéhydique n'intervient pas; quant au dernier aldéhyde, encore moins réactif (à cause de la double liaison en  $\alpha$  du carbonyle introduisant une conjugaison du

type : (54)  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{O} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H} = \overset{\ominus}{\text{C}}\text{H} - \text{O}$ , il n'agit que sur le groupement  $\text{NH}_2$  amine.

Il serait certainement très intéressant de faire agir les aldéhydes à substituants ( $-I$ ), comme l'aldéhyde (*o*-chloro) benzoïque; il serait intéressant également de comparer les intensités des vibrateurs  $\nu$  ( $\text{C} = \text{O}$ )

dans les aldéhydes déjà utilisés pour voir s'ils se classent dans le même ordre que celui de leur action vis-à-vis de l' amino-2 phényl-2 acétamidoxime.

### C) PARTIE PRÉPARATIVE

Les points de fusion indiqués ne sont pas corrigés.

#### 1) Chlorhydrate de l' amino-2 phényl-2 acétonitrile :

On dissout dans 150 cc d'eau, 45 g de cyanure de sodium, finement pulvérisé pour faciliter sa dissolution, puis 50 g de chlorure d'ammonium dans la quantité d'eau nécessaire pour qu'il ne précipite pas à 0° C (environ 200 cc). Après avoir refroidi vers 0° C les deux solutions, on verse dans un vase à pression et l'on ajoute 100 g de benzaldéhyde dissous dans 100 à 200 cc de méthanol du commerce. Il se forme deux phases; on ferme rapidement le vase, on agite un peu et on plonge dans la glace pilée pendant environ un quart d'heure (la réaction est exothermique). Ensuite, on agite pendant deux heures, on décante, on extrait deux fois la solution aqueuse à l'éther et on mélange les deux solutions étherées avec la première solution décantée. On ajoute à cette solution refroidie vers 0° C une solution aqueuse d'acide chlorhydrique obtenue à partir de 80 cc d'acide ( $d = 1,19$ ) et 100 cc d'eau glacée.

On décante et on évapore sous vide la solution aqueuse à une température ne dépassant pas 20° C. On obtient 65 g de chlorhydrate sec (Rdt : 40 %).

#### 2) Amino-2 phényl-2 acétamidoxime (XLI) :

60 g de chlorhydrate d' amino-2 phényl-2 acétonitrile sont dissous dans environ 50 cc d'alcool méthylique pur, on ajoute une solution méthanolique d'hydroxylamine préparée à partir de 29 g de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Le mélange est laissé au repos à la température ordinaire, puis, au bout de deux jours, on évapore l'alcool sous vide à basse température, on reprend le résidu par le minimum d'eau, et on libère la base par de la soude à 45 % en refroidissant énergiquement. L'amidoxime précipite, on filtre, on sèche, et on recristallise dans l'alcool méthylique. Poids des cristaux : 39 g (Rdt : 67 %),  $F = 148^{\circ} C$ .

Analyse :

$C_8H_{11}N_3O$	Calc. % :	C 58,18	H 6,66	N 25,45
		58,14	6,66	25,03
		58,07	6,82	24,80

Le chlorhydrate de la base fond à 170° C (XLI a) : Calc. % Cl 13,17  
12,80  
13,24

3) Diméthyl-5,6 phényl-3 hydroxylamino-2 diazine-1,4 (XLIII) :

On mélange 1 g d' amino-2 phényl-2 acétamidoxime et 0,5 g de butanedione-2, 3 dans 5 cc de benzène séché sur sodium. On chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure environ, la solution se trouble, puis il y a formation de deux phases : l'eau et la solution benzénique. On sèche sur sulfate de sodium sec; on concentre sous vide, il précipite un solide jaune qui fond à 113° C. Après plusieurs recristallisations dans le benzène à l'ébullition le point de fusion se stabilise à 144° C. Les cristaux ainsi obtenus sont jaunes, mais si l'on isole le produit en manipulant sous anhydride carbonique, on a un composé pratiquement blanc.

Analyse :

$C_{12}H_{13}N_3O$	Calc. % :	C 67,03	H 6,09	N 19,46
		67,15	6,08	19,85

(Acétonylacétylidène) amino-2 phényl-2 acétamidoxime (XLV) :

0,8 g (0,005 mole) d' amino-2 phényl-2 acétamidoxime sont mélangés à 0,6 g d'acétylacétone (0,006 mole) dans 5 cc de benzène; on chauffe pendant 3 ou 4 heures, il précipite un solide que l'on filtre; il est recristallisé dans l'alcool absolu éthylique du commerce à l'ébullition : F = 157° C. On peut réaliser cette réaction directement en mélangeant les réactifs : il y a échauffement et dissolution; au refroidissement, il précipite un solide qu'on recristallise dans l'alcool éthylique.

Analyse :

$C_{13}H_{17}N_3O_2$	Calc. % :	C 63,21	H 6,94	N 17,01
		63,21	6,78	16,65
		63,35	6,91	16,68

5) (Benzylidène) amino-2 phényl-2 acétamidoxime (XLIX) :

On mélange 1,65 g de amino-2phényl-2acétamidoxime et 1,06 g de benzaldéhyde en chauffant doucement jusqu'à 80° C; l'amidoxime se dissout; quand on laisse refroidir il y a prise en masse; le solide obtenu est finement pulvérisé, lavé à l'éther, recristallisé deux fois dans l'alcool éthylique du commerce et séché, F = 130° C.

Analyse :

$C_{15}H_{15}N_3O$	Calc. % :	C 71,21	H 5,98	N 16,61
		71,40	5,89	16,03
		71,40	6,00	16,09

6) (Propylidène) amino-2 phényl-2 acétamidoxime (L) :

On met en suspension 1,65 g d' amino-2 phényl-2 acétamidoxime dans 3 ou 4 cc de benzène; on ajoute 0,6 g de propanal, le mélange s'échauffe,

l'amidoxine se dissout; au refroidissement précipite un solide blanc. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95° C, à l'ébullition, les cristaux fondent à 143° C.

Analyse :

$C_{11}H_{15}N_3O$	Calc. % :	C 64,44	H 7,38	N 20,50
		64,88	7,47	20,77
		64,91	7,37	20,89

7) (Benzylidène) amino-4 (ou 5) diphenyl-2, 5 (ou 4) imidazole (LIII) :

0,7 g d'amino-2 phenyl-2 acetamidoxime sont mélangés à 3 cc de benzène; on ajoute alors 2 g de benzaldéhyde, puis on chauffe à reflux pendant 3 ou 4 heures. La solution brunit et il apparaît de l'eau. On refroidit après avoir évaporé sous vide une partie du benzène. Il précipite un solide jaune, moyennement soluble dans le benzène; recristallisé dans le benzène bouillant, il fond en se décomposant à 219-220° C.

Analyse :

$C_{22}H_{17}N_3$	Calc. % :	C 81,80	H 5,31	N 13,0
		81,57	5,62	13,23
		81,48	5,77	13,30

8) Amino-4 (ou 5), diphenyl-2, 5 (ou 4) imidazole (LV) :

1 g de (LIII) est mélangé à 20 cc d'acide chlorhydrique 2N et chauffé au bain-marie pendant 4 heures, puis à légère ébullition à feu nu pendant une heure. Le solide ne se dissout pas (c'est le chlorhydrate de la base, F= 263° C), on filtre, on lave très soigneusement à l'eau ammoniacale ce qui libère la base; les cristaux, d'abord presque blancs, deviennent jaune vif; on sèche sous vide sur  $H_2SO_4$  pendant une nuit, puis on recristallise qui libère la base; les cristaux, d'abord presque blancs, deviennent jaune vert fond à 162-164° C en se décomposant :

Analyse :

$C_{15}H_{13}N_3$	Calc. % :	C 76,66	H 5,58	N 17,88	O 0,0
		76,85	5,89	18,15	0,0
		76,88	5,73	18,04	0,0

9) Picrate de l'amino-4 (ou 5) diphenyl-2, 5 (ou 4) imidazole (LX) :

250 mg de (LV) sont dissous dans 1,5 cc d'alcool, puis 250 mg d'acide picrique sont dissous dans 5 cc d'alcool à l'ébullition; on mélange les deux solutions. Au bout de quelques instants, un solide rouge précipite sous forme de belles aiguilles : recristallisé dans l'alcool absolu à l'ébullition, il commence à verdier à 195° C, se décompose à 205° C et fond à 217° C.

Analyse :

$C_{21}H_6N_6O_7$	Calc. % :	C 54,3	H 3,5	N 18,2
		54,41	4,20	18,17
		54,48	3,9	18,35

10) (2-méthyl-3-pentène-1-aldimino)-4 (ou 5) phényl-5 (ou 4) éthyl-2-imidazole (LXIII) :

1,65 g (0,01 mole) de 2-amino-2-phénylacétamidoxime sont mélangés à 2 cc de benzène; on ajoute 1,30 g de propanal, soit 0,022 mole; la réaction est exothermique, l'amidoxime se dissout, puis un solide reprécipite; on ajoute alors 0,6 cc de propanal et 8 cc de benzène, on chauffe au bain-marie à reflux pendant 4 heures. On évapore le benzène en excès après avoir séché sur sulfate de sodium anhydre. On reprend par un peu de méthanol à l'ébullition; au refroidissement, il précipite un solide jaune; on filtre, on recristallise dans le méthanol à l'ébullition, F = 170° C, poids des cristaux : 1,3 g (Rdt : 50 %).

Analyse :

$C_{17}H_{21}N_3$	Calc. % :	C 77,29	H 7,85	N 15,41
		77,12	7,95	15,59

11) (Cinnamylidène) amino-2 phényl-2 acétamidoxime (LI) :

1,65 g d'amino-2 phényl-2 acétamidoxime sont mélangés à 1,22 g d'aldéhyde cinnamique; on chauffe légèrement, l'amidoxime se dissout, puis il y a prise en masse. On recristallise plusieurs fois dans l'alcool méthylique F = 154-155° C. (Le produit de la réaction est le même si on chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures.)

Analyse :

$C_{17}H_{17}N_3O$	Calc. % :	C 73,18	H 6,14	N 15,06	O 5,73
		72,38	5,95	15,29	6,19
					6,20

12) Action de l'aldéhyde anisique sur l'amino-2 phényl-2 acétamidoxime (LXII) :

1,65 g de (XLI) sont mélangés à 3 cc d'aldéhyde anisique, on ajoute 10 cc de benzène; on chauffe au bain-marie pendant quatre heures. On laisse refroidir et on sèche la solution benzénique sur sulfate de magnésium anhydre; on concentre cette solution, il précipite un solide sous forme de feuillets jaunes (2, 4 g; Rdt : 60 %). Après plusieurs recristallisations dans le benzène F = 106-109° C.

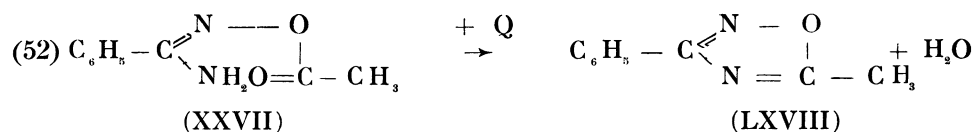
Analyse :

$C_{24}H_{23}N_3O_3$	Calc. % :	C 71,88	H 5,78	N 10,48
		72,62	6,03	10,08
		72,45	5,83	9,96

## SYNTHÈSE ET ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE L'OXADIAZOLE-1, 2, 4

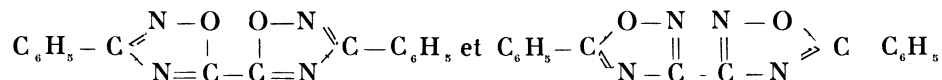
### A) GÉNÉRALITÉS

Chauffée au-dessus de son point de fusion, la O-acétylbenzamidoxime (XXVII) se déshydrate en se cyclisant et donne le phényl-3méthyl-5 oxadiazole-1, 2, 4 (LXVIII), (4) :



Cette réaction de déshydratation des O-acétylamidoximes, assez exothermique, s'entretient d'elle-même après avoir été amorcée.

La synthèse des oxadiazoles suivit celle des amidoximes et de nombreux chercheurs réussirent la synthèse d'oxiadazoles les plus divers; on prépara même des dioxadiazoles à partir de diamidoximes [78] ou de chlorures de diacides [79] :



Plus récemment, des chercheurs se sont intéressés aux oxadiazoles substitués en étudiant leur activité bactéricide [10], sympathomimétique [80], leur utilisation comme colorants [81] ou initiateurs de coloration dans la photographie en couleur [82].

Le cycle oxadiazole intéresse aussi les physicochimistes dans la recherche des fréquences de vibration des liaisons des hétérocycles.

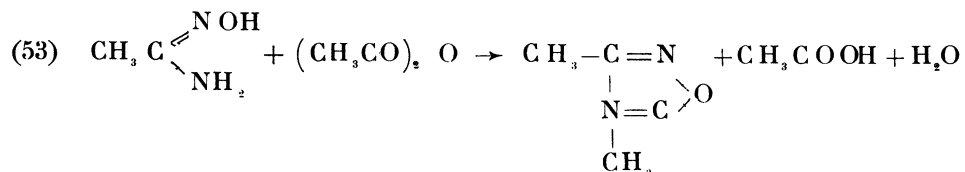
En 1951, E. BORELLO et M. MILONE [83], après deux études sur les noyaux oxadiazoles symétriques 1,2,5 et 1,3,4, publièrent un essai de recherche des bandes d'absorption du noyau oxadiazole-1, 2, 4 en partant de 4 oxadiazoles : diphényl-3, 5 oxadiazole-1, 2, 4, méthyl-3 phényl-5, phényl-3 méthyl-5 et benzyl-3 méthyl-5 oxadiazole-1,2,4.

Ils isolèrent 6 bandes vers 900, 980, 1020, 1070, 1370 et 1560  $\text{cm}^{-1}$ , après comparaison avec les spectres d'oxadiazoles symétriques 1, 3, 5 et 1, 3, 4. Ils pensent que la bande à 1560  $\text{cm}^{-1}$  a une fréquence trop basse pour être due à la vibration de valence du groupement  $\text{C} = \text{N}$  mais l'attribuent quand même au cycle pentaatomique comme la bande à 1370  $\text{cm}^{-1}$ ; la bande à 1100  $\text{cm}^{-1}$  n'a pas non plus été attribuée, ni celles situées à 900 et 980  $\text{cm}^{-1}$ ; seule une bande située à 1200  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à la vibration de valence du groupement  $\text{C} - \text{O}$ . Ils estiment impossible de tirer des conclusions définitives de ces spectres trop peu nombreux.



Cette étude sommaire a été reprise, et, pour conclure avec plus de sûreté, j'ai essayé de faire la synthèse d'oxadiazoles simples.

Bien qu'ayant isolé la O-acétylformamidoxime (XI) il ne m'a pas été possible de faire la synthèse du méthyl-5 oxadiazole-1, 2, 4; lors du chauffage au-dessus de son point de fusion, la déshydratation de cette acylamidoxime s'amorce vers 100 ° C, et il faut refroidir très énergiquement dans un mélange glace-sel, car cette réaction est très exothermique. Lorsqu'on essaie de distiller la solution obtenue, on n'observe pas de palier de distillation, et vers 120° C apparaît dans le liquide à distiller un solide jaune sale (LXIX), qui semble être un polymère. Il est insoluble dans tous les solvants usuels et contient de l'azote; à 300 ° C il n'est pas fondu. Très récemment, en 1961, F. ELOY [69] a réussi la synthèse de dérivés mono-substitués de l'oxadiazole-1, 2, 4, mais n'indique pas la technique utilisée. A défaut de ces oxadiazoles mono-substitués, j'ai réussi la première synthèse de dialcoyl-3,5 oxadiazole-1,2,4 [84], et en particulier du diméthyl-3,5 oxadiazole-1, 2, 4 qui n'avait pu être isolé par J. NORDMANN [62] : en faisant réagir directement l'acétamidoxime sur l'anhydride acétique, il réalise à la fois l'acétylation et la cyclisation :



Distillant la solution obtenue, il pensait avoir vu passer l'oxadiazole à 40° C, ce qui paraît assez improbable, si l'on compare les points d'ébullition des métamères de cet oxadiazole :

diméthyl-2, 5 oxadiazole-1, 3, 4	Eb = 178° C
diméthyl-3, 4 oxadiazole-1, 2, 5	Eb = 156° C

On peut penser que le point d'ébullition du diméthyl-3, 5 oxadiazole-1, 2, 4 sera supérieur à 100° C.

Si l'on essaie de préparer cet oxadiazole comme NORDMANN, on isole, lors de la distillation, de l'eau, de l'acide acétique et de l'acétamide (due à la décomposition de l'acétamidoxime par la chaleur dégagée lors du mélange des deux réactifs). Apparemment, l'oxadiazole a échappé à NORDMANN, parce qu'il distillait avec l'acide acétique.

Ayant réussi à isoler l'O-acétylacétamidoxime (X), j'ai obtenu le diméthyl-3, 5 oxadiazole-1, 2, 4 d'après le schéma de réaction [52] : c'est un liquide bouillant à 124,5° C à la pression ordinaire. J'ai alors, en utilisant la même méthode, fait quelques autres dialcoyl oxadiazoles constituant une série intéressante pour l'étude complète du spectre du noyau oxadiazole-1, 2, 4 entre 600 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

Avant de réussir la synthèse d'oxadiazoles à deux substituants aliphatiques, j'ai préparé quelques nouveaux oxadiazoles à substituant aromatique et d'autres en suivant les méthodes de la littérature : (LXVIII), (LXXXII), (4); (LXXXI), (63), (LXXXIII), (LXXXIV), (16). Tous ces oxadiazoles (LXVIII, LXX à LXXXV) figurent dans le Tableau 11.

## B) ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE L'OXADIAZOLE-1, 2, 4

Dans ce qui suit, on a comparé les spectres d'absorption de 17 dérivés de l'oxadiazole-1, 2, 4.

Ces spectres ont été enregistrés entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide de deux spectrographes Perkin-Elmer (modèle 112 et modèle 21) à prisme de chlorure de sodium et d'un spectrographe Unicam (modèle S.P. 100) à prisme de chlorure de sodium également. Il n'a pas été nécessaire, sauf en une occasion, de faire des spectres et ces composés en solution.

Les spectres des oxadiazoles à deux substituants aliphatiques sont moins complexes que ceux des oxadiazoles à substituants aromatiques : le spectre du diméthyl oxadiazole (*fig. 15-LXX*) montre douze bandes moyennes ou intenses, celui du diphényloxadiazole (*fig. 13-LXXXII*) en montre 26.

Dans la région de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , les spectres montrent des bandes intenses ou moyennes dues aux vibrations de valence des groupements  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}$  aliphatiques ou aromatiques; on rencontre aussi, au-delà de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , quelques bandes faibles, correspondant probablement à des harmoniques ou à des combinaisons des bandes fondamentales de la région de 1600  $\text{cm}^{-1}$  : aucune de ces bandes ne nous intéresse pour cette étude.

### I. — Étude particulière des dialcoyloxadiazoles.

#### a) Région de 1600-1300 $\text{cm}^{-1}$ :

On remarque plusieurs bandes intenses communes à : 1600, 1500, 1450, 1390 et 1340-70  $\text{cm}^{-1}$ .

La bande à 1600  $\text{cm}^{-1}$  (1597  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du diméthylloxadiazole, *fig. 15-LXX*) est la plus intense de toutes les bandes du spectre dans un grand nombre d'oxadiazoles.

On observe une bande correspondante (à 1650  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'O-acétylamidoxime et à 1655  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de l'amidoxime) dans les composés non cyclisés; on peut l'attribuer à la vibration de valence d'un groupement  $\text{C} = \text{N}$ . E. BORELLO ne l'avait pas attribuée, mais la considérait comme caractéristique du cycle oxadiazole-1, 2, 4. Il apparaît, après cyclisation, une bande d'intensité moyenne vers 1530  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des oxadiazoles (1526  $\text{cm}^{-1}$  pour le diméthyl-3, 5 oxadiazole-1, 2, 4) qui pourrait être due à la vibration du second groupement  $\text{C} = \text{N}$  formé lors de la cyclisation.

L'abaissement des fréquences de ces bandes, dues aux vibreurs  $C = N$  ( $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1530\text{ cm}^{-1}$ ), par rapport aux valeurs habituelles (environ  $1650\text{ cm}^{-1}$ ), doit être attribué au fait que ces vibreurs font partie d'un cycle.

Dans le spectre du diméthylloxadiazole, on voit vers  $1440$ ,  $1390$  et  $1340\text{ cm}^{-1}$ , trois bandes fortes (elles existent à des fréquences voisines dans les spectres des autres dialcoyloxadiazoles mais sont environnées de bandes moins intenses, sans doute dues à la déformation des groupements méthylène).

On peut penser qu'à  $1440$  et  $1390\text{ cm}^{-1}$  apparaissent les bandes de vibration antisymétrique et symétrique de déformation des groupements méthyle.

Le spectre de l'O-acétylacétamidoxime présente un doublet à  $1420$ - $1430\text{ cm}^{-1}$  et un autre à  $1370$ - $1380\text{ cm}^{-1}$ . Les deux doublets correspondraient à chacun des groupements méthyle influencés différemment par leur voisinage.

Dans le diméthyl-3,5 oxadiazole-1,2,4 les bandes dues aux vibrations de déformation de chaque groupement méthyle sont indiscernables; on a seulement deux bandes très intenses au lieu de deux doublets, ce qui montre que les deux groupements méthyle sont influencés de la même manière par le noyau oxadiazole. La bande  $1340\text{ cm}^{-1}$  du spectre du diméthylloxadiazole, se retrouve entre  $1340$  et  $1390\text{ cm}^{-1}$ , dans les spectres de tous les oxadiazoles, quels que soient les substituants (Tableau 12, 2<sup>e</sup> colonne). Elle n'existe pas dans les spectres des O-acylamidoximes, et l'on peut affirmer avec BORELLO que cette bande est caractéristique du cycle oxadiazole.

b) Région de  $1300$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$  :

Entre  $1300$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , on observe un système de bandes complexes qu'on peut essayer de résoudre en partie. Vers  $1250$ - $1300\text{ cm}^{-1}$ , on trouve, en général, une bande intense (Tableau 12, 1<sup>e</sup> colonne).

On retrouve, dans les spectres des O-acylamidoximes, la bande précédente vers  $1250$ - $1300\text{ cm}^{-1}$ ; c'est la plus intense du spectre et sa fréquence est un peu plus basse que dans les oxadiazoles. (Dans l'O-acétylacétamidoxime, elle est multiple, son maximum se trouve à  $1250\text{ cm}^{-1}$ , dans le diméthylloxadiazole, elle est simple à  $1260\text{ cm}^{-1}$ .)

D'après BELLAMY [23, p. 188], de nombreux auteurs situent à cet endroit, dans les spectres infrarouge des esters et des acides carboxyliques, la bande intense due à la vibration  $\nu(C-O)$ ; d'autres précisent davantage et indiquent pour les esters carboxyliques deux bandes intenses, l'une à  $1250$ - $1300\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu(C-O)$  (côté acyle), l'autre vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  due à  $\nu(C-O)$  (côté alcoyle). Dans le cas des acylamidoximes, on ne

doit trouver pour le groupement  $= \text{N} - \text{O} - \text{C} -$  qu'une des deux ban-



des précédentes vers 1250-1300  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration  $\nu(\text{C} - \text{O})$  (côté acyle); c'est bien ce que l'on remarque, et la bande située à 1250-1300  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres des oxadiazoles peut être attribuée au groupement  $\text{C} - \text{O}$  du cycle.

On trouve ensuite dans le spectre des oxadiazoles quelques petites bandes non attribuées, puis vers 1000  $\text{cm}^{-1}$  deux ou plusieurs bandes de faible intensité (980 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  pour le diméthylloxadiazole) qui pourraient être dues aux vibrations des groupements  $\text{C} - \text{C}$ ; la simplicité, dans cette région, du spectre du diméthylloxadiazole, s'explique parce qu'il n'existe, dans la molécule, que deux groupements  $\text{C} - \text{C}$ , différant peu par leur environnement, l'absorption pourrait alors se faire à la même fréquence pour les deux groupements et donner l'une des deux bandes relativement intenses à 1050 ou 980  $\text{cm}^{-1}$ .

Ce sont les bandes observées par E. BORELLO et M. MILONE.

c) Région de 1000 à 600  $\text{cm}^{-1}$  :

Vers 900  $\text{cm}^{-1}$  tous les oxadiazoles présentent une bande d'intensité assez forte; cette bande située pour le diméthylloxadiazole à 886  $\text{cm}^{-1}$ , se retrouve dans l'O-acétylacétamidoxime et dans l'amidoxime correspondante à une fréquence légèrement plus élevée (p. 12) : 920-940  $\text{cm}^{-1}$ ; cette bande, par la régularité de sa position dans ces composés contenant un groupement  $\text{N} - \text{O}$  (Tableau 13), [85], peut être attribuée presque sûrement à la vibration de ce groupement dans l'oxadiazole; l'abaissement de fréquence dans les spectres de l'oxadiazole par rapport aux spectres des amidoximes ou des acylamidoximes est sans doute dû à la cyclisation.

Dans la région 700-600  $\text{cm}^{-1}$ , tous les dialcoyloxadiazoles présentent deux bandes d'intensité moyenne (Tableau 13); ces deux bandes pourraient être caractéristiques du cycle oxadiazole. On les retrouve dans les spectres des arylalcoyloxadiazoles et elles n'apparaissent pas dans les spectres des O-acylamidoximes. Enfin, à 650-660  $\text{cm}^{-1}$ , une bande assez faible pourrait être attribuée à un mode de vibration de déformation des groupements  $\text{C} - \text{H}$  aliphatiques.

II. — *Oxadiazoles comportant un ou deux noyaux benzéniques sur les chaînes latérales.*

a) Région de 1600 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  :

Les spectres des oxadiazoles substitués par un ou deux noyaux aromatiques sont beaucoup plus complexes que ceux des oxadiazoles à deux substituants aliphatiques.

On retrouve à 1570 et 1530  $\text{cm}^{-1}$  les bandes d'absorption dues aux vibrations  $\nu(\text{C} = \text{N})$ ; leur intensité relative est comparable à celle que

l'on observe dans les spectres des dialcoyloxadiazoles. Puis, un peu au-dessus de  $1600\text{ cm}^{-1}$  et à  $1480\text{ cm}^{-1}$  on remarque les bandes généralement attribuées au noyau benzénique.

Les spectres de ces composés entre  $1400$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  sont très complexes, mais ils montrent de façon constante à  $1360\text{ cm}^{-1}$  une bande très intense qui n'existe pas dans ceux des acylamidoximes. Il est vraisemblable que cette bande correspond à celle qui apparaît à  $1390\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des dialcoyloxadiazoles (Tableau 12); l'écart de  $30\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la conjugaison entre le noyau benzénique et le noyau oxadiazole.

On trouve aussi les bandes dues aux vibrations de déformation des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  dans les phénylcoyloxadiazoles, puis, vers  $1300\text{ cm}^{-1}$ , la bande que l'on a attribuée au vibreur  $\text{C—O}$  dans les dialcoyloxadiazoles (dans le méthyl-3 phényl-5 oxadiazole-1, 2, 4, on a, vers  $1300\text{ cm}^{-1}$ , trois bandes d'intensités voisines; l'une d'elles doit être attribuée à la vibration du groupement  $\text{C—O}$ ).

Entre  $1300$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , les spectres sont trop complexes pour que l'on puisse faire des attributions valables. On remarque sur la plupart des spectres une bande assez fixe vers  $1050\text{ cm}^{-1}$ , mais on ne peut en établir l'origine.

*b) Région de  $1000$  à  $600\text{ cm}^{-1}$  :*

On remarque, vers  $900\text{ cm}^{-1}$ , la bande due, vraisemblablement, à la vibration de valence  $\nu(\text{N—O})$  et, en outre, une bande faible, à la fréquence à peu près fixe de  $960\text{ cm}^{-1}$ . Il se pourrait que la bande à  $960\text{ cm}^{-1}$  et la bande à  $1050\text{ cm}^{-1}$ , indiquée plus haut, soient les homologues des bandes trouvées dans les alcoyloxadiazoles vers  $1050$  et  $968\text{ cm}^{-1}$ , et attribuées aux vibrations des groupements  $\text{C—C}$  liés au noyau oxadiazole.

Vers  $700\text{ cm}^{-1}$ , on note, pour tous ces spectres, 4 bandes intenses dont les fréquences sont indiquées dans le tableau 10; les O-acylamidoximes correspondantes n'ont, dans cette région, que deux bandes vers  $690$  et  $730\text{ cm}^{-1}$ . On peut penser que les deux bandes communes aux spectres des oxadiazoles et des O-acylamidoximes (légèrement déplacées dans les spectres des oxadiazoles) sont dues aux vibrations de déformation, hors du plan, des groupements  $\text{C—H}$  benzéniques (ces bandes sont en général intenses) et les deux autres au noyau oxadiazole. Ces attributions ne font pas de doute, pour la plupart des spectres; pourtant, il faut faire quelques remarques à propos des spectres du diphenyl-3, 5 oxadiazole, du benzyl-3 méthyl-5 oxadiazole et du « phényl-3 hydroxy-5 oxadiazole » qui est en fait la phényl-3 H-4 oxadiazoline-1, 2, 4, one-5 (p. 30).

1) Le spectre du benzyl-3méthyl-5oxadiazole présente une bande extrêmement intense et large dont le maximum se trouve à  $735\text{ cm}^{-1}$ ; cette bande recouvre presque totalement une autre bande, intense elle

aussi, dont le maximum, indiqué par un épaulement sur la précédente, est à 729  $\text{cm}^{-1}$ .

2) Le spectre du phényl-3 H-4 oxadiazoline-1, 2, 4, one-5 ne montre dans cette région (700  $\text{cm}^{-1}$ ) qu'une bande, mais il ne comporte pas, à proprement parler, le noyau oxadiazole (p. 30).

3) Le cas du diphényl-3, 5 oxadiazole doit être étudié à part : dans cette région du spectre, on trouve non plus 4, mais 6 bandes dont les fréquences sont indiquées dans le tableau 14; la O-benzoyl benzamidoxime montre dans la même région, 4 bandes intenses à 680, 696, 715 et 770  $\text{cm}^{-1}$ ; on voit que les bandes du noyau oxadiazole pourraient être situées aux fréquences 689 et 726  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est en accord avec les conclusions précédentes.

$\begin{array}{c} \varphi - \text{C} - \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C} - \varphi \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	$\delta$ (CH) ?	$\delta$ (CH)	cycle	$\delta$ (CH)	cycle	$\delta$ (CH)
	675	681	689	707	726	793
$\begin{array}{c} \varphi - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{N} - \text{O} - \text{C} - \varphi \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	680	696		715		770

TABLEAU 14

Enfin, à 650-660  $\text{cm}^{-1}$ , on trouve une bande faible, présente aussi dans les spectres des alcoyloxadiazoles, qui pourrait être due à un mode de vibration des groupements C—H aliphatiques ou benzéniques.

Tous ces résultats sont résumés dans le tableau 13 où sont indiquées les fréquences des bandes dues aux vibrations de valence des groupements N—O, C—O, C=N, et des bandes semblant caractéristiques du cycle mais non interprétées.

### C) PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

A la température ordinaire, les oxadiazoles peuvent être liquides ou solides suivant la structure des chaînes latérales.

Les oxadiazoles aliphatiques sont des liquides assez mobiles, incolores, d'indice de réfraction élevé (Tableau 11). L'odeur, légèrement irritante pour le premier terme, le diméthyl oxadiazole, devient agréable lorsque la longueur des chaînes latérales augmente. Les premiers termes sont miscibles à l'eau, hygroscopiques, et moyennement stables.

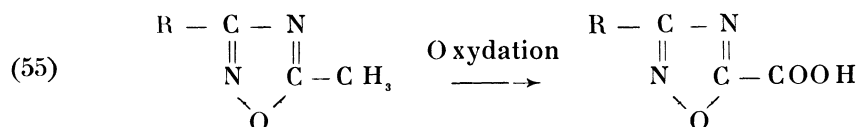
Le point d'ébullition croît régulièrement avec la condensation en carbone des chaînes latérales. Les oxadiazoles métamères (isomères de compensation) ont des constantes physiques voisines (Tableau 11).

Les oxadiazoles ayant un ou plusieurs noyaux aromatiques dans les chaînes latérales sont, en général, des solides bien cristallisés, assez facilement sublimables au voisinage de leur point de fusion. Quelques-uns sont liquides, ils ont une forte odeur aromatique, un point d'ébullition et un indice de réfraction élevés (Tableau 11). On peut remarquer qu'un aryl alcoyl oxadiazole est liquide lorsqu'il y a plus d'un groupement  $\text{CH}_2$  par noyau benzénique dans les chaînes latérales : benzyl-3 méthyl-5 oxadiazole, phényl-3 éthyl-5 oxadiazole, etc...

#### D) PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

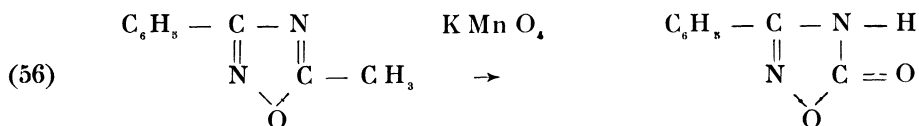
Les oxadiazoles sont assez stables, sauf les premiers termes des dialkyl oxadiazoles et les oxadiazoles monosubstitués [69]; lorsqu'on distille le butyl-3 méthyl-5 oxadiazole-1, 2, 4 on obtient de la valéramide si la température de distillation est trop élevée :  $110^\circ \text{C}$  sous 30-40 mm de mercure. Ils résistent à l'action des alcalis concentrés. Les oxadiazoles n'ont pas de caractère basique : l'acide chlorhydrique concentré, par exemple, ne réagit pas sur le phényl-3 méthyl-5 oxadiazole-1, 2, 4. Les oxadiazoles monosubstitués donnent des complexes avec les sels métalliques, en particulier l'oxadiazole-1, 2, 4 donne avec le chlorure de cadmium un complexe dont il peut être libéré par chauffage [69].

Par oxydation des chaînes latérales aliphatiques, on pourrait espérer préparer des oxadiazoles acides carboxyliques selon le schéma :



Si l'on essaie d'oxyder les phényl-3 méthyl-5 et méthyl-3 phényl-5 oxadiazole-1, 2, 4, on constate une réaction différente pour chacun d'eux : dans le premier cas, par oxydation au permanganate, en solution alcaline, on obtient la phényl-3 H-4 oxadiazoline-1, 2, 4, one-5.

Dans le second cas, le noyau oxadiazole est dégradé, et l'on obtient de l'acide benzoïque. Un essai d'oxydation par l'acide chromique (mélange sulfochromique) a laissé l'oxadiazole intact.



**E) PARTIE PRÉPARATIVE**

## 1) Diméthyl-3,5 oxadiazole-1,2,4 (LXX) :

On fond doucement la O-acétylacétamidoxime, puis le liquide est chauffé avec précaution au-dessus de 100° C, la réaction de déshydratation s'amorce (il y a apparition de bulles dans le liquide) ; il faut alors refroidir très rapidement car la réaction pourrait ne plus être contrôlée et il y aurait décomposition de l'amidoxime; on chauffe et refroidit alternativement plusieurs fois, on laisse bouillir pendant une ou deux minutes, la réaction est terminée. On sèche sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, puis on distille : il passe d'abord une fraction peu abondante vers 91° C, puis à 124,5° C, l'oxadiazole. C'est un liquide mobile, d'odeur légèrement irritante, miscible à l'eau,  $n_D^{20} = 1,425_1$ .

Analyse :

C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	Calc. % :	C 49,02	H 6,17	N 28,59
		49,03	6,52	28,62

## 2) Ethyl-3 méthyl-5 oxadiazole-1, 2, 4 (LXXXVI) :

On traite de la manière précédente la O-acétylpropanamidoxime. L'oxadiazole distille à 140° C à la pression ordinaire,  $n_D^{20} = 1,429_7$ . C'est un liquide mobile, incolore, miscible à l'eau, d'odeur assez forte mais non désagréable.

Analyse :

C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	Calc. % :	C 53,62	H 7,20	N 25,01
		53,60	7,69	25,04

## 3) Méthyl-3 ethyl-5 oxadiazole-1, 2, 4 (LXXXV) :

A partir de la O-propionylacétamidoxime (F = 92° C), la méthode précédente conduit à un liquide distillant à 139° C sous la pression ordinaire, incolore, mobile, miscible à l'eau.

Analyse :

C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	Calc. % :	C 53,62	H 7,20	N 25,01
		53,66	7,65	25,13

## 4) Butyl-3 méthyl-5 oxadiazole-1, 2, 4 (LXXXVI) :

5,8 g de valéramidoxime sont refroidis vers 0° C, on ajoute alors petit à petit 5,5 g d'anhydride acétique, en maintenant la température au-dessous de 60° C; l'acylamidoxime, trop soluble, n'a pas été isolée : on chauffe doucement le mélange jusqu'à l'ébullition, que l'on entretient quelques minutes, puis on distille; d'abord à la pression ordinaire jusqu'à 130° C, puis sous vide. A 99°-100° C, sous une pression de 35 mmHg environ distille un liquide; la température de distillation monte ensuite d'une manière



continue jusqu'à 134° C; un solide commence à cristalliser dans le réfrigérant. On arrête la distillation et on rectifie la fraction qui a passé à 100° C sous vide; sous 20 mmHg, il passe une fraction (I) à 79° C, d'indice  $n_D^{20} = 1,435_5$  et  $n_D^{20} = 1,434_2$ , une fraction (II) à 80° C, d'indice  $n_D^{20} = 1,435_3$ , une fraction à 81° C d'indice  $n_D^{20} = 1,436_5$ .

L'analyse des fractions (I) et (II) donne :

Analyse :

$C_7H_{12}N_2O$	Calc. % :	C 60,05	H 8,64	N 20,01
	(I)	59,88	8,68	19,99
	(II)	59,33	8,60	20,11

Ainsi, c'est la première fraction qui est l'oxadiazole cherché, la deuxième étant légèrement souillée d'impuretés; le liquide est visqueux, non miscible à l'eau, d'odeur agréable. Le rendement en produit pur est assez mauvais.

5) Diéthyl-3,5 oxadiazole-1, 2, 4 (LXXIX) :

On chauffe au-dessus de son point de fusion l'O-propionylpropanamidoxime ( $F = 82^\circ$ ); l'eau de déshydratation se sépare en partie; on décante, puis on distille à la pression ordinaire; à 95° C passe une fraction qui, à la condensation, donne deux phases, l'eau et l'oxadiazole; on continue la distillation et l'oxadiazole pur passe à 154,5° C. La première fraction ( $Eb = 95^\circ C$ ) est reprise après séparation de l'eau, séchée sur  $SO_4Na_2$  anhydre, puis rectifiée; elle donne une nouvelle quantité d'oxadiazole ayant même indice que la précédente. On rectifie le tout, l'oxadiazole distille à 154,5° C,  $n_D^{24} = 1,403_9$ .

Analyse :

$C_6H_{10}N_2O$	Calc. % :	C 57,19	H 8,00	N 22,23
		57,09	8,18	21,95

6) Propyl-3 ethyl-5 oxadiazole-1,2,4 :

On l'obtient par action directe de l'anhydride propionique sur la butanamidoxime. Cette fois encore, l'acylamidoxime n'est pas isolée, car, comme on peut le prévoir, les points d'ébullition de l'oxadiazole et de l'acide propionique résultant de la réaction, seront assez différents.

On verse peu à peu 2,6 g d'anhydride propionique sur 2 g de butanamidoxime en maintenant la température au-dessous de 60° C, puis on chauffe doucement jusqu'à début d'ébullition (environ 130° C); on modère la réaction qui s'amorce en refroidissant un peu, puis on maintient une douce ébullition pendant 3 ou 4 minutes. On distille; après distillation de l'eau et l'acide propionique, la température monte rapidement à 172° C où l'on observe un palier donnant la majeure partie du distillat,  $n_D^{24} = 1,433_1$ . Il reste dans le récipient de distillation quelques gouttes d'un produit qui passe vers 175° C, cristallise par refroidissement et n'a pas été

étudié. Lors d'une nouvelle rectification, l'oxadiazole distille à 173,5° C,  $n_D^{25} = 1,433_5$ . C'est un liquide visqueux d'odeur agréable.

Analyse :

$C_7H_{12}N_2O$	Calc. % :	C 60,05	H 8,64	N 20,01
		60,23	8,88	19,87

7) Ethyl-3 phényl-5 oxadiazole-1, 2, 4 :

On chauffe vers 130° C la O-benzoylpropanamidoxime, le solide fond, puis entre en ébullition, il faut alors refroidir très rapidement lorsque apparaissent les premières bulles pour éviter que la réaction ne soit trop vive; on entretient ensuite une ébullition ménagée pendant quelques minutes. L'eau se sépare de l'oxadiazole, on décante, on sèche sur  $Na_2SO_4$  anhydre, puis on distille; lors de la rectification, l'oxadiazole distille à 125° C sous 9 à 10 mmHg.

Analyse :

$C_{10}H_{10}N_2O$	Calc. % :	C 69,02	H 5,79
		68,89	5,83
		69,03	5,83

8) Propyl-3 phényl-5 oxadiazole-1, 2, 4 (LXXII) :

Il s'obtient en fondant la O-benzoylbutanamidoxime et en chauffant doucement jusqu'à ce qu'apparaissent les premières bulles, vers 130° C; on refroidit alors très rapidement et énergiquement dans un mélange glace-sel sinon il y a décomposition violente; puis on réchauffe de nouveau jusqu'à ce qu'apparaisse un léger trouble brun. On refroidit, on centrifuge et on distille : l'oxadiazole distille à 100° C sous 1 mmHg. Au refroidissement, il apparaît dans le distillat un précipité que l'on sépare par centrifugation; on rectifie, l'oxadiazole distille à 102° C sous la pression indiquée. C'est un liquide visqueux, d'odeur aromatique.

Analyse :

$C_{11}H_{12}N_2O$	Calc. % :	C 70,25	H 6,43	N 14,43
		69,48	6,22	13,91
		69,62	6,25	14,16

9) Phényl-3 propyl-5 oxadiazole-1, 2, 4 :

On le prépare de la même manière que le précédent à partir de l'O-propionylbenzamidoxime. Il distille à 139° C sous 9 à 10 mmHg.

Analyse :

$C_{11}H_{12}N_2O$	Calc. % :	C 70,25	H 6,43
	Tr.	70,25	6,52
		69,98	6,60

## 10) Phényl-3 benzyl-5 oxadiazole-1, 2, 4 (LXXXIV) :

Par chauffage de la O-phénylacétylbenzamidoxime au-dessus de son point de fusion, on obtient, après refroidissement, un solide qui est recristallisé dans l'alcool absolu du commerce à l'ébullition, puis sublimé sous vide : F = 44° C.

Analyse :

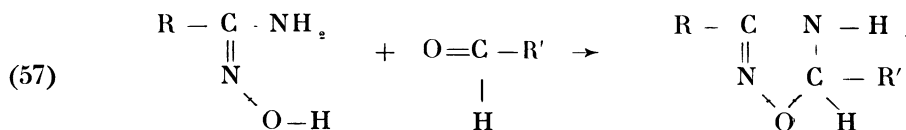
$C_{15}H_{12}N_2O$	Calc. % :	C 76,27	H 5,08	N 11,86
		76,05	5,25	11,51
		75,92	5,02	11,35

Le point de fusion que j'observe (44° C) diffère de celui donné par ZIMMER [86] : 115° C; il préparait l'oxadiazole par oxydation permanganique de l'oxadiazoline-1, 2, 4 correspondante; il est possible que l'oxydation ait été poussée trop loin et que ZIMMER ait eu un mélange d'oxadiazole (F = 44° C) et d'oxadiazoline-1, 2, 4 one-5 (LXXXV) (F = 202° C).

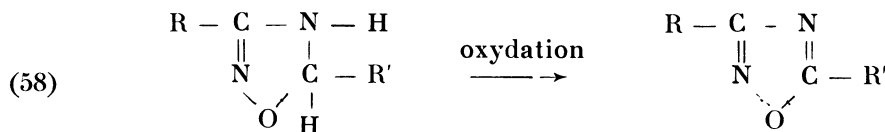
## ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE DE QUELQUES DÉRIVÉS DU DIHYDRO-4, 5 OXADIAZOLINE-1, 2, 4

### A) GÉNÉRALITÉS

On obtient les dérivés de l'H-4,5 oxadiazoline-1, 2, 4 par action d'un aldéhyde sur une amidoxime [64] :



On ne connaît pas beaucoup de dérivés de cette oxadiazoline-1, 2, 4. Par oxydation permanganique, on obtient facilement l'oxadiazole correspondant [86] :



### B) ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES DÉRIVÉS DE LA H-4, 5 OXADIAZOLINE-1, 2, 4

Les spectres des oxadiazolines-1, 2, 4 sont beaucoup plus simples que ceux des oxadiazoles correspondants.

On note vers 3000 cm<sup>-1</sup>, plusieurs bandes intenses. La bande située à 3200 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des solides est due à la vibration de valence du groupement N—H du cycle; en solution dans le tétrachlorure de carbone, sa fréquence s'élève jusque vers 3400 cm<sup>-1</sup> : 3394 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des phényl-3 alcoyl-5 oxadiazolines et 3400 cm<sup>-1</sup> dans les spectres des benzyl-3 alcoyl-5 oxadiazolines (ces fréquences ont été mesurées de manière précise (à ± 1,5 cm<sup>-1</sup>) à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer modèle 112 à prisme de fluorure de lithium. La position de cette bande est donc légèrement influencée par le voisinage du noyau benzénique.

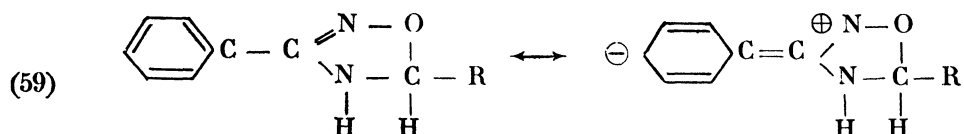
Entre 3000 et 2800 cm<sup>-1</sup> apparaissent les bandes de vibration de valence des groupements CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> aliphatiques et du vibreur CH aromatique. La bande due à la vibration de valence du groupement CH du cycle oxadiazoline n'est malheureusement pas identifiable.

Dans la région de 1620-1560 cm<sup>-1</sup>, on trouve dans les spectres de tous ces composés :

1) la bande due aux groupements C = C du noyau benzénique; sa fréquence est légèrement plus basse dans les dérivés de la benzamidoxime

(1596-1603  $\text{cm}^{-1}$ ) que dans ceux de la phénylacétamidoxime (1612-1618  $\text{cm}^{-1}$ ).

2) une bande intense que l'on pourrait attribuer à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  du cycle : sa fréquence (1560-1610  $\text{cm}^{-1}$ ) est toujours nettement plus basse que dans les O-acylamidoximes (1650  $\text{cm}^{-1}$ ) par suite de la cyclisation; elle est, par ailleurs, plus basse dans les spectres des dérivés de la benzamidoxime (1566-1570  $\text{cm}^{-1}$ ) que dans ceux de la phénylacétamidoxime (1602-1608  $\text{cm}^{-1}$ ). Ceci pourrait être expliqué par une conjugaison de la double liaison  $\text{C}=\text{N}$  avec le noyau benzénique contigu,



conjugaison qui n'existe pas dans les dérivés benzyliques.

A 1580  $\text{cm}^{-1}$ , on observe dans les dérivés de la phénylacétamidoxime une faible bande probablement due à la vibration de déformation du groupement  $\text{N}-\text{H}$ ; cette bande est masquée, dans les spectres des dérivés de la benzamidoxime, par la bande  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . A 1500  $\text{cm}^{-1}$ , la bande souvent moyenne du noyau benzénique devient plus intense que dans les spectres des phénylalcyl oxadiazoles.

On trouve ensuite vers 1470  $\text{cm}^{-1}$ , une bande non attribuée; y a-t-il une relation entre cette bande et la bande trouvée dans les oxadiazoles vers 1360-1390  $\text{cm}^{-1}$ ? Il n'est pas possible de répondre actuellement.

Les bandes dues aux déformations symétrique et antisymétrique des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  sont facilement repérées vers 1440 et 1380  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans la région de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , tous les spectres examinés ont en commun plusieurs bandes, seule l'une d'entre elles, remarquable par sa position (1070-1090  $\text{cm}^{-1}$ ) et son intensité relativement constantes est retenue, mais n'est pas attribuée.

On pourrait associer l'une des bandes rencontrées vers 900  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration de valence du groupement  $\text{N}-\text{O}$ ; vers les fréquences plus basses, on rencontre, dans tous ces spectres, deux bandes dues aux vibrations de déformation des groupements  $\text{CH}$  aromatique à 700-710  $\text{cm}^{-1}$  et 680-690  $\text{cm}^{-1}$ , mais on ne retrouve pas les bandes intenses rencontrées dans les spectres des oxadiazoles à 740 et 690-700  $\text{cm}^{-1}$  qui avaient été attribuées au cycle oxadiazole : on ne retrouve pas non plus la bande intense de 1360-1390  $\text{cm}^{-1}$ .

Sans doute le noyau oxadiazole a un caractère aromatique, caractère qui disparaît dans les oxadiazolines dont le noyau n'a plus qu'une double liaison, entraînant la disparition des bandes citées plus haut.

Les fréquences des bandes communes aux spectres sont rassemblées dans le tableau 15.

**C) PARTIE PRÉPARATIVE**

1) Les composés (LXXXVII) : phényl-3 H-4,5 méthyl-5 oxadiazoline-1, 2, 4 et (LXXXVIII) : phényl-3 H-4,5 éthyl-5 oxadiazoline-1, 2, 4 ont été préparés d'après H. ZIMMER [86]. Le point de fusion de (LXXXVIII) est 72°-72,5° C contre 64° dans la littérature, son analyse donne les résultats suivants :

Analyse :

$C_{10}H_{12}N_2O$	Calc. % :	C 68,24	H 6,87
		68,14	6,89
		68,03	7,07

2) Phényl-3 H-4 5 propyl-5 oxadiazoline-1, 2, 4 (LXXXIX) :

à 1,35 g (0,01 mole) de benzamidoxime, j'ajoute 0,8 g de butanal (0,011 mole) ; il y a dissolution de la benzamidoxime. Je chauffe au bain-marie à reflux pendant 3 ou 4 heures. Au refroidissement, il y a prise en masse. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 95° à l'ébullition, F = 74-74,5° C.

Analyse :

$C_{11}H_{14}N_2O$	Calc. % :	C 69,53	H 7,43
		69,43	7,44
		69,33	7,62

3) Phényl-3 H-4,5 hexyl-5 oxadiazoline-1, 2, 4 (XC) :

On mélange 1,35 g (0,01 mole) de benzamidoxime et 1,3 g d'heptanal (0,011 mole) ; il y a échauffement et l'amidoxime se dissout ; on chauffe au bain-marie pendant 7 heures. Au refroidissement, il y a prise en masse. On recristallise plusieurs fois dans l'alcool à 95° à l'ébullition, F = 78° C.

Analyse :

$C_{14}H_{20}N_2O$	Calc. % :	C 72,41	H 8,62
		72,34	8,35
		72,23	8,88

4) Benzyl-3 H-4,5 hexyl-5 oxadiazoline-1, 2, 4 (XCI) :

On utilise la même méthode que pour la préparation de (XC) ; après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 95° à l'ébullition, F = 83° C.

Analyse :

$C_{15}H_{22}N_2O$	Calc. % :	C 73,23	H 8,62
		73,43	8,81
		72,95	8,91

5) Benzyl-3 H-4,5 méthyl-5 oxadiazoline-1, 2, 4 (XCII) :

On mélange 0,01 mole de phénylacétamidoxime (1,49 g) et 0,011 mole de propanal (0,65 g); on chauffe à reflux au bain-marie pendant quelques heures, puis on recristallise plusieurs fois dans l'alcool à l'ébullition. Il peut être nécessaire d'ajouter quelques gouttes d'eau pour faciliter la précipitation, F = 84° C.

Analyse :

$C_{10}H_{12}N_2O$	Calc. % :	C 68,24	H 6,87
		68,46	7,24
		68,06	7,70

6) Benzyl-3 H-4,5 éthyl-5 oxadiazoline-1, 2, 4 (XCIII) :

La préparation est conduite comme la précédente. On recristallise dans l'alcool aqueux, F = 73° C.

Analyse :

$C_{11}H_{14}N_2O$	Calc. % :	C 69,53	H 7,43
		69,33	7,62
		69,44	7,34

## CONCLUSION

De ce travail on peut retenir deux aspects : l'un physico-chimique, l'autre chimique.

Il a été fait appel à l'une des techniques les plus utilisées en chimie organique : la spectrographie infrarouge.

L'examen des spectres d'absorption infrarouge donne des résultats qualitatifs, précieux pour la détermination des structures, et la mesure de l'intensité d'une bande d'absorption due à la vibration d'un groupement XH, par exemple, renseigne sur la mesure de la liaison XH et son environnement électronique; ceci peut permettre d'expliquer certaines réactions et d'en prévoir d'autres.

Ce genre de mesures, encore peu utilisé, est appelé à un grand développement.

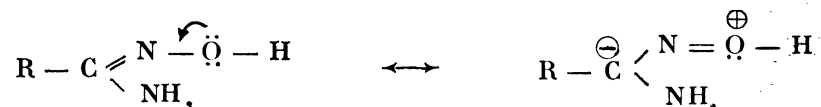
J'ai pu ainsi :

- 1° Fixer d'une manière qui semble définitive la structure des amidoximes.
- 2° Établir la structure de quelques composés nouveaux.
- 3° Donner, dans le cadre d'une étude entreprise au Laboratoire, la position des bandes dues aux vibrations NH, OH, C = N, NO, C — N, dans les amidoximes, les oxadiazoles-1, 2, 4 et les oxadiazolines-1, 2,4.
- 4° Isoler les bandes de vibration caractéristiques du noyau oxadiazole-1,2,4.
- 5° Étudier les spectres d'absorption de quelques oxadiazolines-1, 2, 4, puis en déduire le caractère aromatique du noyau oxadiazole.
- 6° Mesurer les intensités des bandes d'absorption dues aux vibreurs NH et OH des amidoximes et les comparer aux intensités des bandes d'absorption des vibreurs analogues dans les alcools, les phénols, les amines, les amides, etc... et en déduire :

a) que l'intensité des bandes d'absorption dues au groupement NH<sub>2</sub> des amidoximes, beaucoup plus élevée que celle des bandes correspondantes des amines aliphatiques, est comparable à l'intensité des bandes du groupement NH<sub>2</sub> des amides et des amines aromatiques.

La mesure de l'acidité du groupement NH<sub>2</sub> des amidoximes confirme qu'il est tout à fait comparable à celui des amines aromatiques.

b) que l'intensité de la bande d'absorption du groupement OH des amidoximes, plus élevée que celle des alcools, est voisine de l'intensité de la bande correspondante dans les spectres des acides carboxyliques et des phénols; cette intensité assez élevée peut être expliquée par une résonance entre un doublet libre de l'atome d'oxygène et les électrons  $\pi$  de la double liaison C = N :







ou d' amino quinazolines à partir de l'(ortho-amino) benzamidoxime :

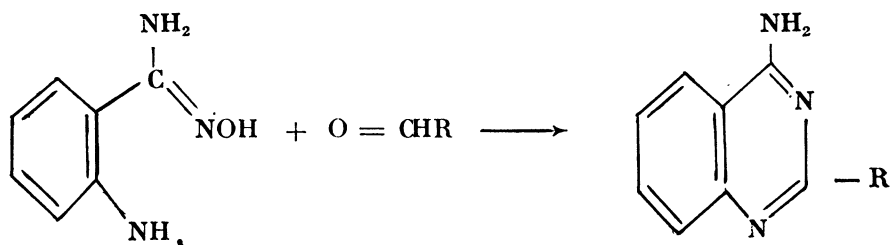




TABLEAU 1

RADICAL AMIDOXIME	N°	Fréquences en $\text{cm}^{-1}$							
		$\nu$ (N-O)	$\nu$ (C-N)	$\delta$ ( $\text{NH}_2$ )	$\nu$ (C=N)	$\nu_{\text{AS}}$ (NH)	$\nu_{\text{S}}$ (NH)	$\Delta \nu$ NH	$\nu$ (OH)
H	I	940	1425	1620?	1685	en solution dans $\text{CCl}_4$			
$\text{CH}_3$ -	II	915 ou 910	1400	1590	1655				
$\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -	III	920 ou 913	1393	1591	1647	3516	3410	106	3620
$\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_2$ -	IV	922 ou 910	1400 ou 1390	1590	1660	3510	3400	110	3610
$\text{CH}_2$ - $(\text{CH}_2)_3$ -	V	900 ou 940	1380	1590	1650	3509	3406	103	3616
$\text{C}_6\text{H}_5$ -	VI	925	1395	1597	1647	3515	3410	105	3615
$\text{C}_6\text{H}_5$ - $\text{CH}_2$ -	VII	930	1400	1600	1655	3506	3406	100	3615
$\text{C}_6\text{H}_5$ -CH   OH	VIII	920	1394	1600	1660	3400*	3300*	100	3615 3616
$\text{C}_6\text{H}_5$ -CH-   $\text{NH}_2$	XLI	926	1387 1411	1590 1605	1682	3502 3488	3383 3319		

Fréquence des bandes d'absorption communes aux spectres de quelques amidoximes.

\* solide

TABLEAU 3

AMIDOXIME	C mg/l	l. cm <sup>-1</sup>	S cm <sup>-1</sup>	( $\Delta v_{1/2}$ ) <sup>a</sup>	A val. limites	A moyenne
Formamidoxime	4	7	7	OH 46	0,93	0,93
Acetamidoxime (OH) = 3610 cm <sup>-1</sup>	16	2,48	7	OH 28	1,2-1,3	1,25
(NH) <sub>AS</sub> = 3515 cm <sup>-1</sup>	32,5	OH seul. 7	à	NH <sub>a</sub> 40	0,85	0,85
(NH) <sub>S</sub> = 3412 -			44	NH <sub>s</sub> 34	0,61	0,61
Propanamidoxime (OH) = 3620 cm <sup>-1</sup>	97	2,48	7	OH 28 à 46	1,17-1,22	1,20
(NH) <sub>AS</sub> = 3516 -	110	4,50	à	NH <sub>a</sub> 40 à 54	0,90-1,06	0,96
(NH) <sub>S</sub> = 3410 -			44	NH <sub>s</sub> 36 à 44	0,67-0,70	0,68
Butanamidoxime (OH) = 3620 cm <sup>-1</sup>	89	2,48	7	OH 26 à 46	1,10-1,24	1,17
(NH) <sub>AS</sub> = 3510 -	124	4,50	7	NH <sub>a</sub> 40 à 46	0,75-0,85	0,82
(NH) <sub>S</sub> = 3400 -	130	7		NH <sub>s</sub> 30 à 40	0,59-0,60	0,60
Benzamidoxime (OH) = 3615 cm <sup>-1</sup>	56	2,48	7	OH 25 à 42	1,17-1,25	1,19
(NH) <sub>AS</sub> = 3515 -	76	4,50	à	NH <sub>a</sub> 32 à 42	0,62-0,63	0,63
(NH) <sub>S</sub> = 3410 -		7	23	NH <sub>s</sub> 21 à 34	0,43-0,48	0,46
Valeramide (NH) <sub>AS</sub> = 3535 cm <sup>-1</sup>	61	7		NH <sub>a</sub> 18 à 24		0,76 *
(NH) <sub>S</sub> = 3418 -	27		7	NH <sub>s</sub> 16 à 23		0,51 *
Hexanamide (NH) <sub>AS</sub> = 3540 cm <sup>-1</sup>	77	7		NH 18 à 24		0,74 *
(NH) <sub>S</sub> = 3420 -	38		7	NH <sub>s</sub> 16 à 32		0,49 *

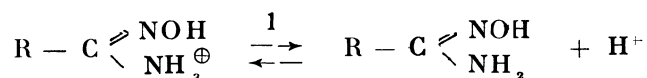
\* valeurs de A extrapolées

A est exprimé en 10<sup>4</sup>. mole<sup>-1</sup>. litre. cm<sup>2</sup>

Intensités intégrées des bandes d'absorption des vibrateurs XH de quelques amidoximes et amides.

	C %		H %		N %	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
Propanamidoxime $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$	40,94	39,92 40,01	9,16	9,19 8,94		
Butanamidoxime $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$	47,10	47,19 47,22	9,88	10,14 9,78		
Valéramidoxime $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$	51,77	51,80	10,43	10,39	24,15	24,22
Phénylacétamidoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$	64,05	63,91 64,26	6,72	6,67 6,85		

TABLEAU 4



Amidoxime	pK <sub>b</sub>
Formamidoxime	5,03
Propanamidoxime	5,90
Acétamidoxime	5,95
Butanamidoxime	5,72
Valéramidoxime	5,90
Benzamidoxime	5,10
Pyridine (mesuré)	5,10

 pK<sub>b</sub> des amidoximes.

TABLEAU 5

	A (NH) <sub>a</sub>	A (NH) <sub>s</sub>	A (OH)	pK
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	0,01*			10,7*
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	0,01*			11 *
p-Cl aniline	0,36*	0,27*		4,8*
p-toluidine	0,32*	0,28*		5,07*
acétamidoxime	0,85*	0,61	1,25	5,95
butanamidoxime	0,82	0,62	1,17	5,72
benzamidoxime	0,63	0,46	1,19	5,1
valeramide	0,76	0,51		
méthanol			0,45	
3-Cl propanol			0,63*	
phénol			0,99	
m-Cl phénol			1,31*	
m-NO <sub>2</sub> phénol			1,71*	
acide acétique			1,22*	
acide benzoïque			1,60*	

\* ces valeurs sont empruntées à la littérature.  
 Comparaison des intensités intégrées des bandes d'absorption  
 de quelques vibrateurs OH et NH.

TABLEAU 6

R \ R'	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(NO <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
H	1228				
CH <sub>3</sub>	1250	1250		1280	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1250			1280	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1220		1220	1280	1270

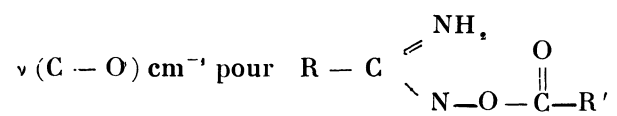


TABLEAU 7

R	R'	$\nu(\text{NO}) \text{ cm}^{-1}$
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	889
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	893
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	890
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	875
H	CH <sub>3</sub>	873
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	892
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	895
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	850 ou 910

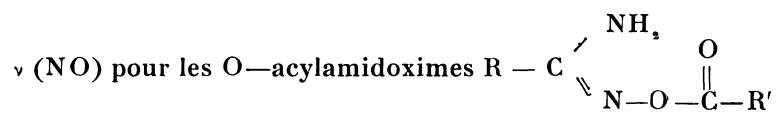


TABLEAU 8



	COOK	BADER	CUSMANO	Ce travail
(LV)	220° C	165° C	165° C	163-65° C
HCl, (LV)		261° C		263° C
Picrate de (LV)	220° C			217° C
Benzaldimine de (LV)			219° C	220° C
Spectre U. V.	2330 Å			2340 Å
	3370 Å			3400 Å

TABLEAU 9

phényl phényl	650 f	689 tf	707 f	726 tf	793	917
phényl benzyl	650 f	700 tf	717 tf	740 tf	790	913 (893)
phényl éthyl	666 f	690 tf	713 tf	746 m	785 m	900 f
phényl méthyl	656 f	689	720 tf	726 tf	785	904
méthyl phényl		688	722		787	901
propyl phényl		689	708	725	775-787	895
benzyl méthyl	660	696		735	797	885
éthyl phényl	670	685 f	710	740	780	896
benzyl phényl		690	718	737	785	886 (915)
		(3 bandes)				

Fréquences des bandes de vibration des spectres de phényl alcoyl oxadiazoles :  
Région de 600 à 1000 cm<sup>-1</sup>.

TABLEAU 10

$  \begin{array}{c}  \text{R}-\text{C}=\text{N} \\    \quad \diagup \text{O} \\  \text{N}=\text{C} \\    \\  \text{R}'  \end{array}  $	R	R'	Eb °C ou F °C	$n_D$ (t°)
LXVIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	F 41°	
LXXX	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F 56°	
LXXXI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	E (ss qq 1/10 mm Hg) 81°	1,5442 (15°)
LXXXII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F 108°	
LXXXIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	E (ss 2 mm Hg) 112°	
LXXXIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	F 88°	
LXXXV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH (?)	F 202°	
LXX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	E 124°5	1,4251 (18°)
LXXI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	E (ss 9 à 10 mm Hg) 125°	1,5391 (25°)
LXXII	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	E (ss qq 1/10 mm Hg) 100°	
LXXIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	E (ss 9 à 10 mm Hg) 139°	
LXXIV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	F 44°	
LXXV	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	E 139°	
LXXVI	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	E 140°	1,4297 (22°)
LXXVII	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	E 173°5	1,4331 (24°)
LXXVIII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	E (ss 20 mm Hg) 79°	1,4342 (20°)
LXXIX	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	E 154°5	1,4309 (24°)
LXXXVI	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	E (ss 20 mm Hg) 79°	1,4355 (20°)

TABLEAU 11

Oxadiazole-1, 2, 4	$\nu$ (CO) $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$
diméthyl-3, 5	1275	1335
éthyl-3, méthyl-5	1259	1389
propyl-3, éthyl-5	1315	1384
butyl-3, méthyl-5	1275	1390
propyl-3, méthyl-5	1264	1382
méthyl-3 éthyl-5	1318	1390
phényl-3, phényl-5	1261	1365
éthyl-3, phényl-5	1280 (1250?)	1367
benzyl-3, méthyl-5	1268	1367
phényl-3, propyl-5	1280	1367
phényl-3, méthyl-5	1266	1369
méthyl-3, phényl-5	1276 (1298?)	1399 (1344?)
benzyl-3, phényl-5	1275	1360
propyl-3, phényl-5	1282	1377
phényl-3, éthyl-5	1309	1370
phényl-3, benzyl-5	1266 (1310?)	1365

Fréquences des bandes d'absorption communes aux spectres des oxadiazoles-1, 2, 4 dans la région de 1600-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

TABLEAU 12

R-3	R'-5	N°	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Cycle	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	Cycle	Cycle	
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	LXX	1589	1534	1335	1260	1048	888	743	695
$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	LXXV	1575	1520	1390	1318	1076	885	793	714
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	LXXVI	1592	1527	1389	1259	1020 1080	889	746	714
$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	LXXXVI	1582	1512	1382	1264	1035 1083	880	780	705
$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3$	LXXVIII	1592	1529	1390	1275	1042	880	780	730(?)
$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_2\text{H}_5$	LXXVII	1585	1521	1384	1315	1020 1080	884	741	690 620
$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	LXXX	1585	1530	1399	1276	1073	901	722	689
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	LXXI	1593	1530	1367	1280	1048	886	710	685
$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_6\text{H}_5$	LXXII	1587	1520	1377	1282	1070	895	725	689
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	LXVIII	1563	1522	1369	1266	1071 1025	917 920	726	689
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	LXXXI	1577	1535	1370	1309	1070 1020	900	713	695
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_3\text{H}_7$	LXXIII	1565	1522	1367	1280	1065 1025	887	719	690
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	LXXXII	1563	1522	1365	1261	1071 1025	917	726	689
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$	LXXIV	1565	1527	1365	1266	1075	913 893	740	700
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	LXXXIII	1590	1521	1367	1268	3 bandes	885	735	696
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	LXXXIV	1564	1517	1360	1275	3 bandes	886 915	718	690 3 bandes

Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes communes aux spectres des oxadiazoles-1, 2, 4 substitués en 3,5.

TABLEAU 13

Radic. R <sub>3</sub> , R <sub>5</sub>	N°	$\nu$ NH solide	$\nu$ NH solut.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\delta$ NH	C = N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\nu$ NO	$\delta$ CH aromatique
phényl méthyl	LXXXVII	3200	3392	1596	Z	1564	1504	870	770 690
phényl éthyl	LXXXVIII	3195	3393	1603	masqués par C =	1566	1508	860	760 690
phényl propyl	LXXXIX	3170	3393	1603	masqués par C =	1570	1511	850 860	760 690
benzyl hexyl	XCI	3170	3400	1618	1586	1608	1495	860	720 690
benzyl éthyl	XCIII	3180	3400	1612	1584	1602	1495	860	715 690
benzyl méthyl	XCII	3190	3400	1612	1584	1602	1495	855	715 692

Fréquences (cm<sup>-1</sup>) des bandes communes aux spectres des oxadiazolines-1, 2, 4.

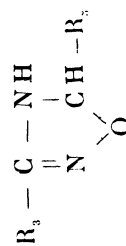


TABLEAU 15

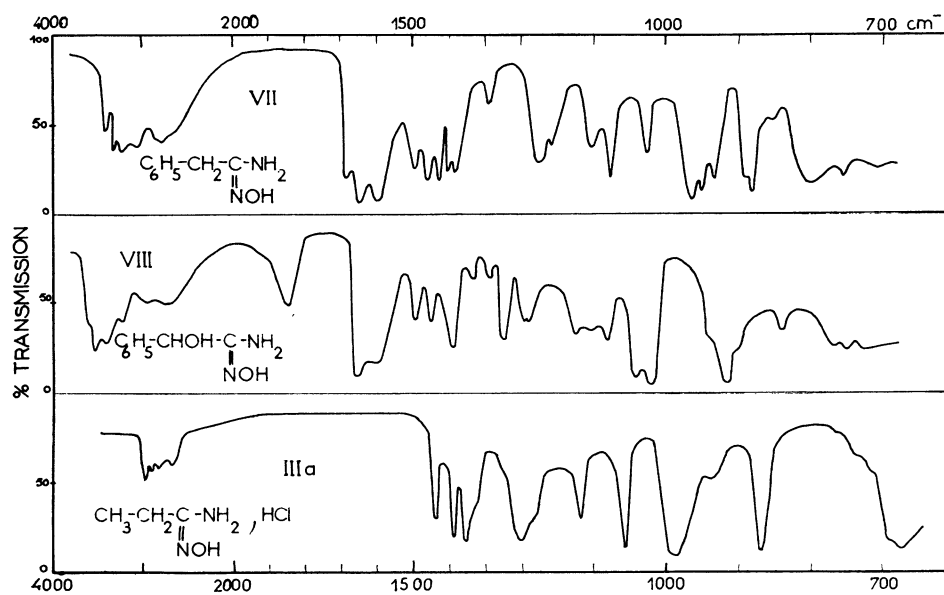


FIG. 1.

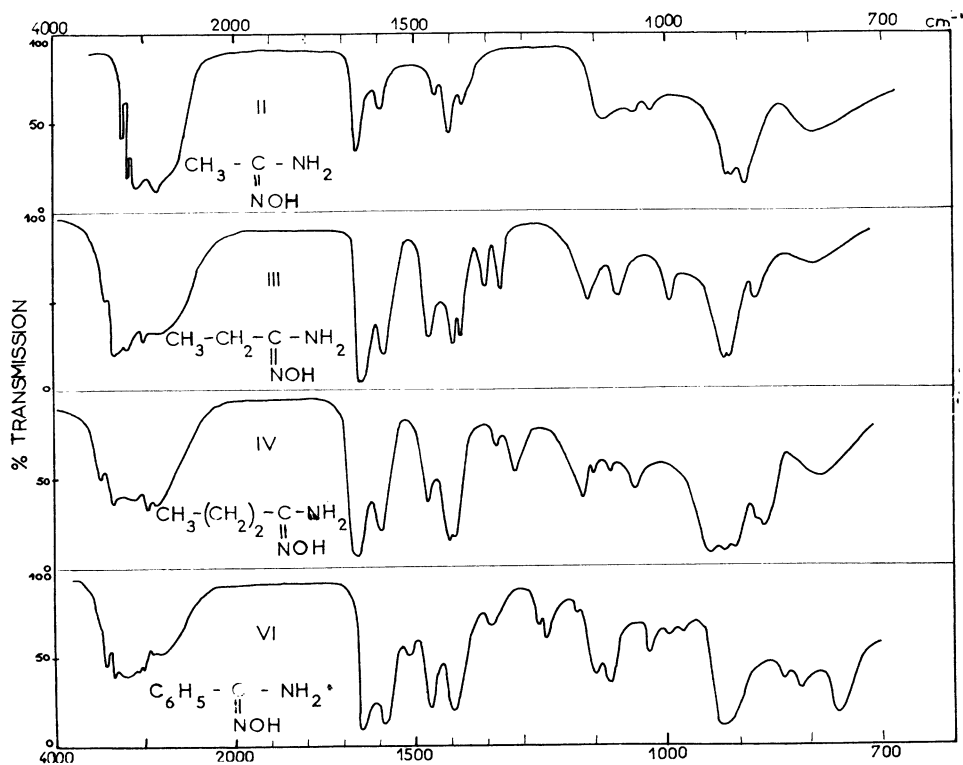


FIG. 2.

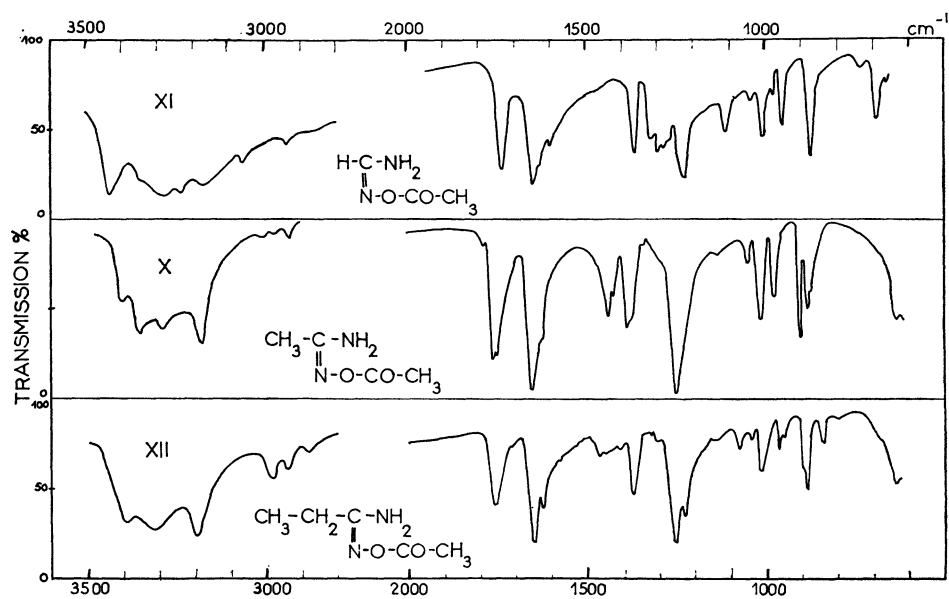


FIG. 3.

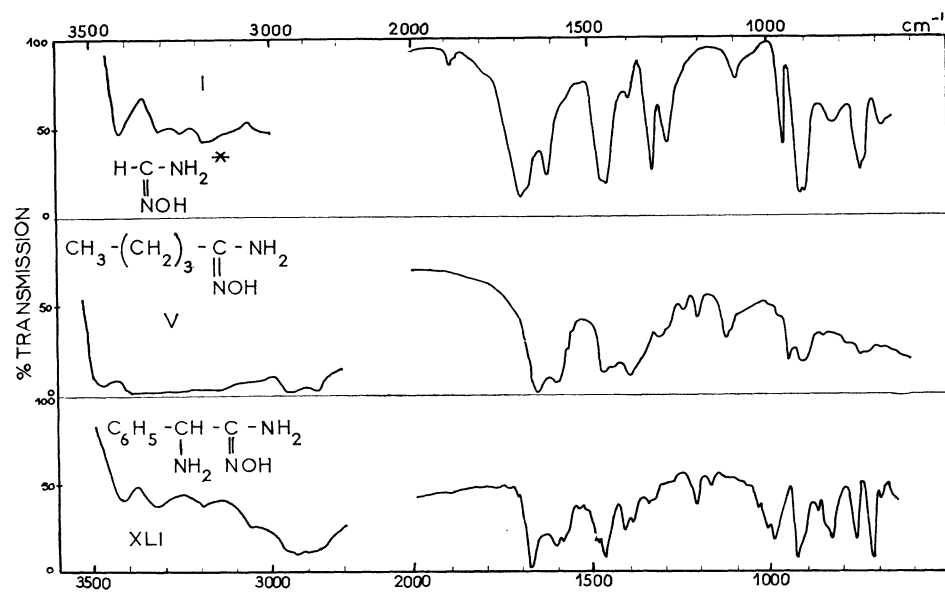


FIG. 4.

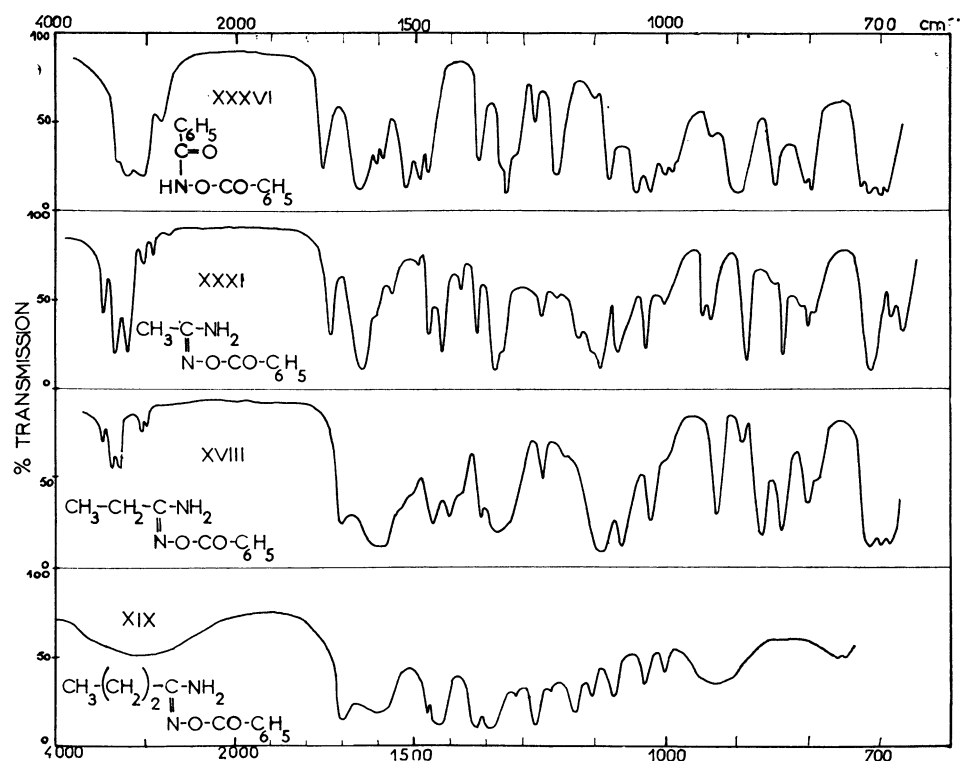


FIG. 5.

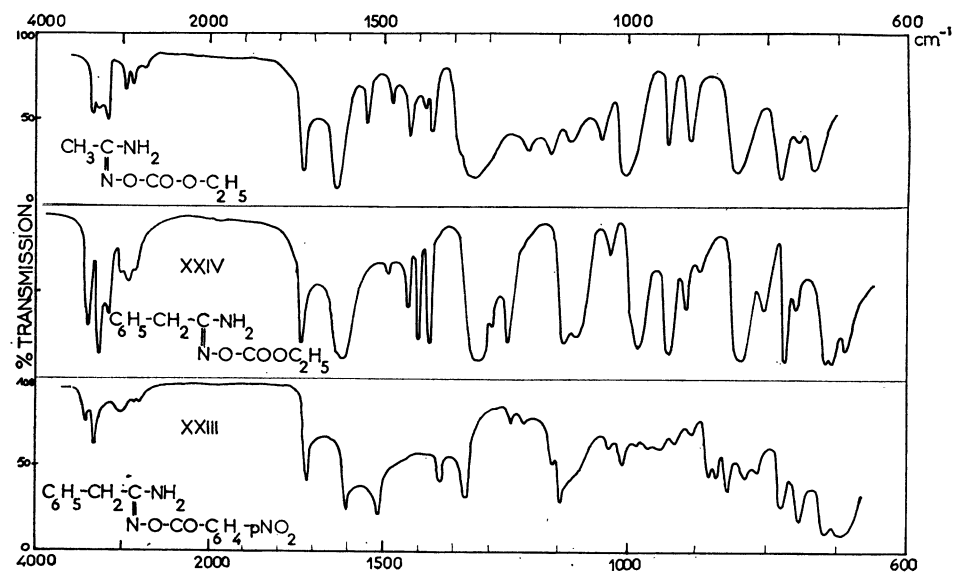


FIG. 6.



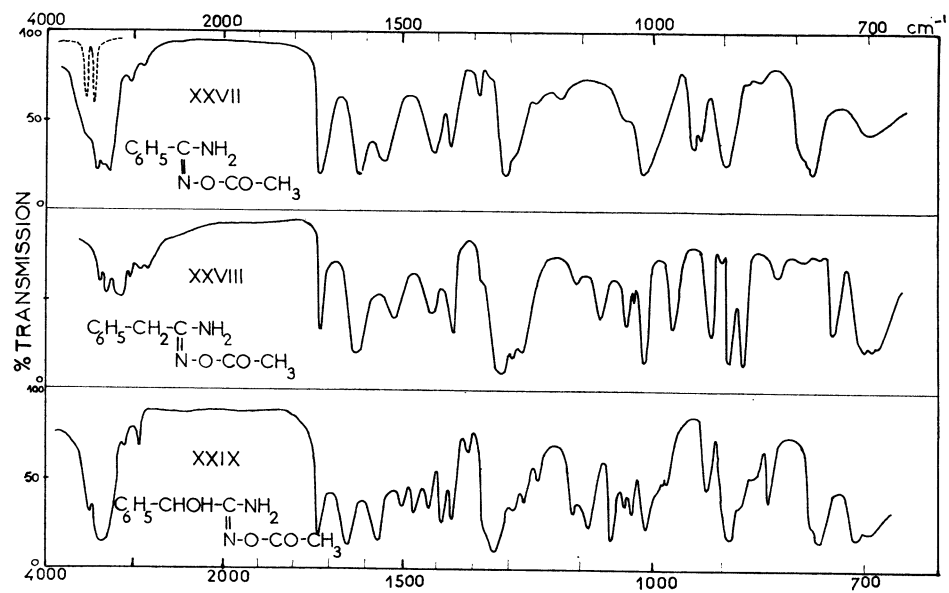


FIG. 7.

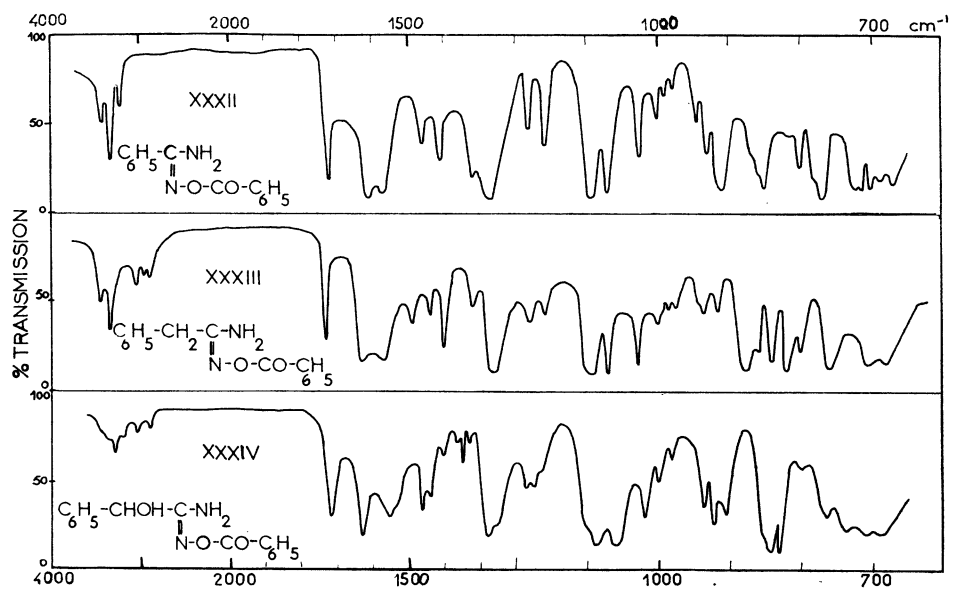


FIG. 8.

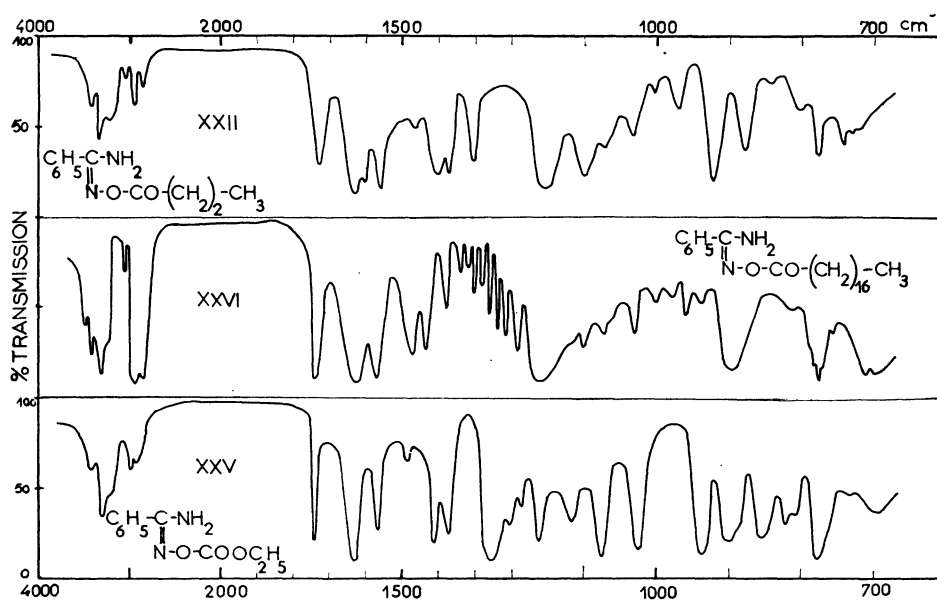


FIG. 9.

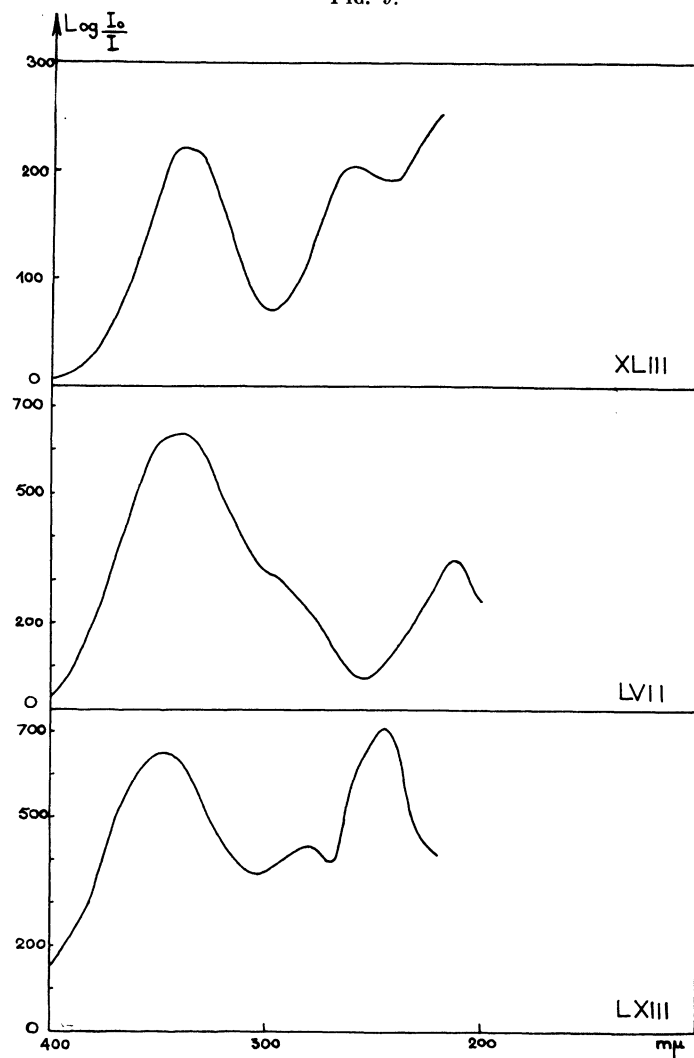


FIG. 10.

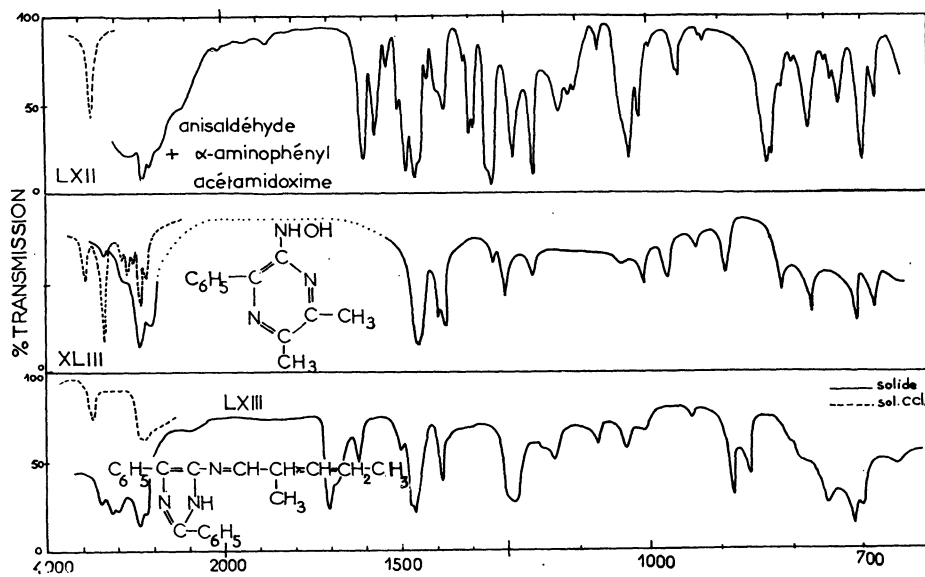


FIG. 11.

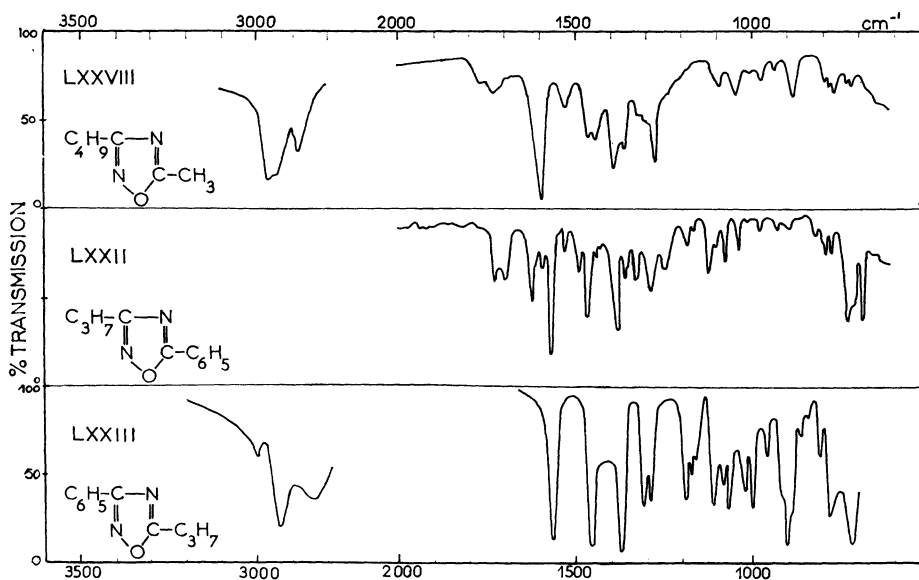


FIG. 12.

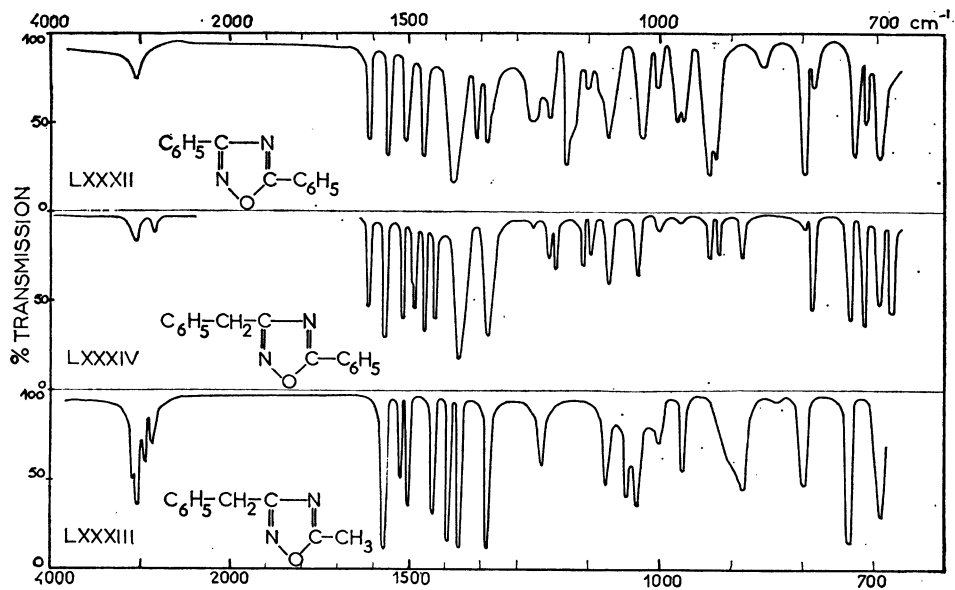


FIG. 13.

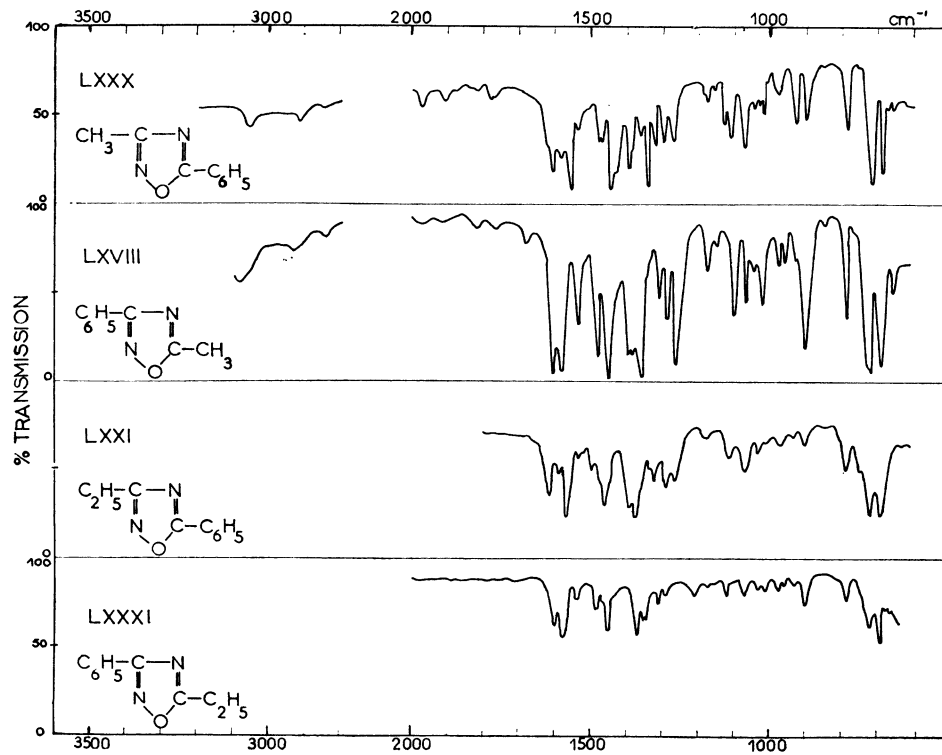


FIG. 14.

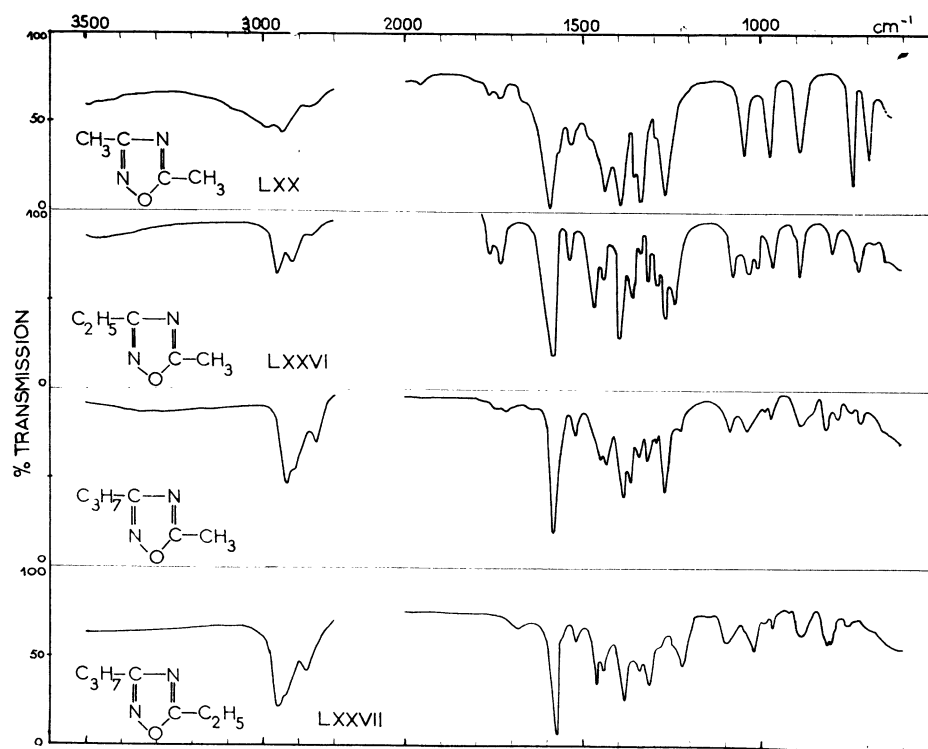


FIG. 15.

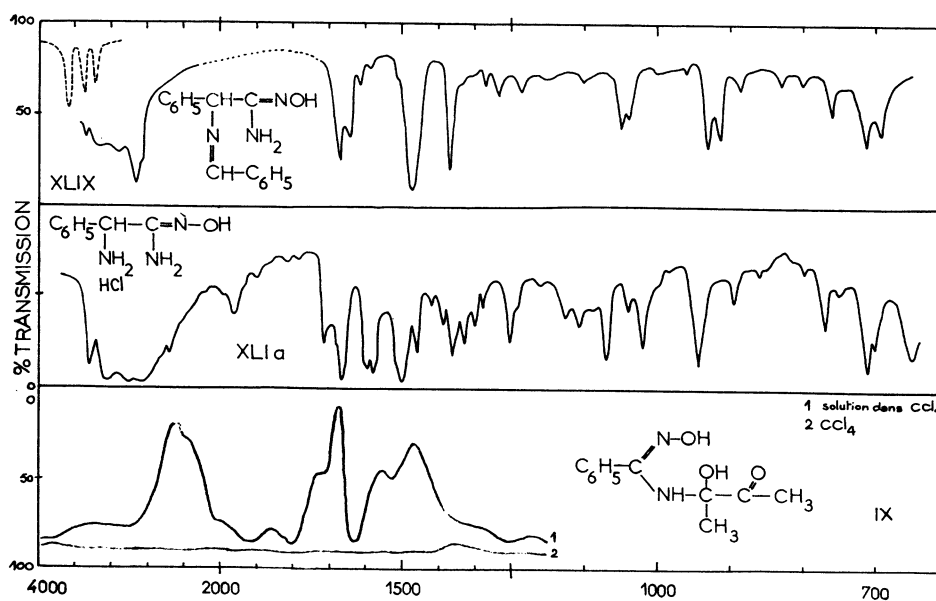


FIG. 17.

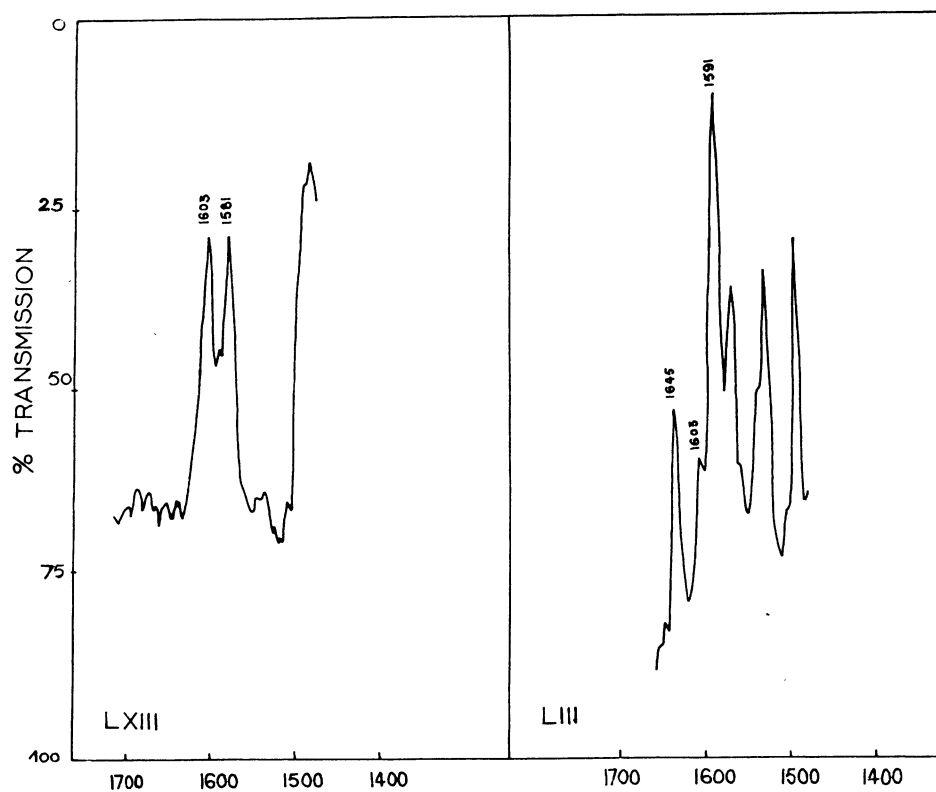


FIG. 18.

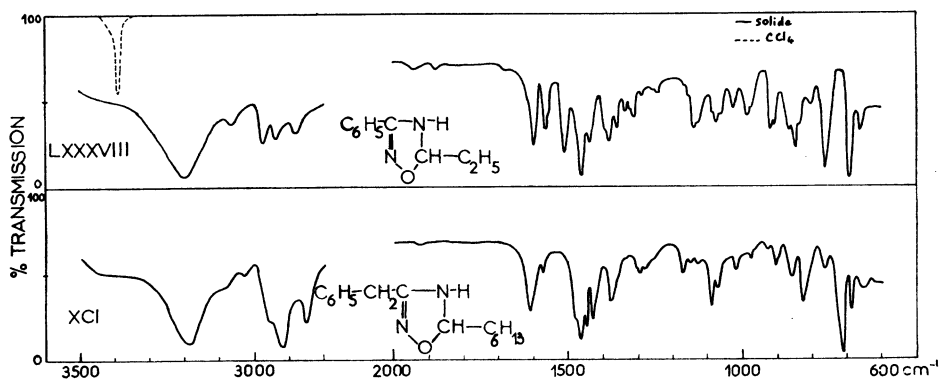


FIG. 19.

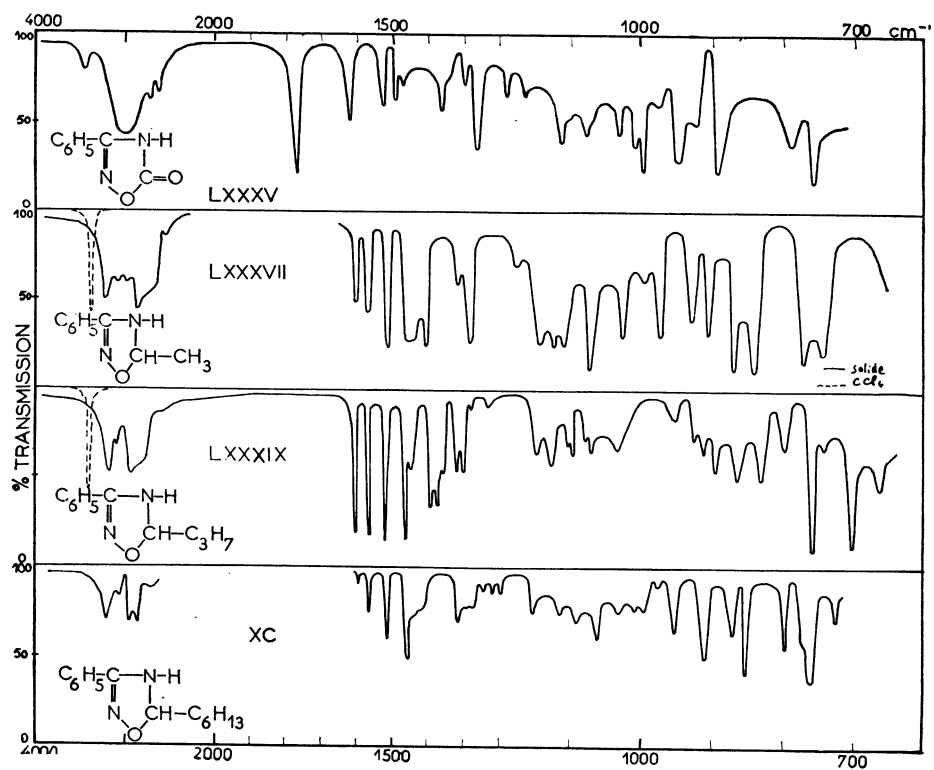


FIG. 20.

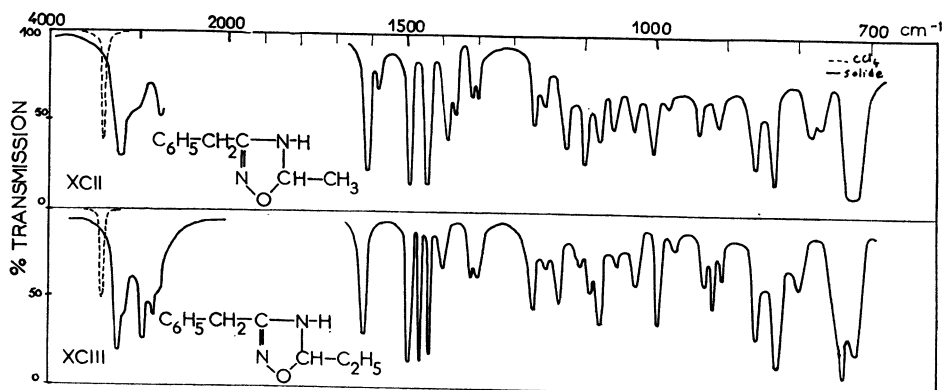


FIG. 21.

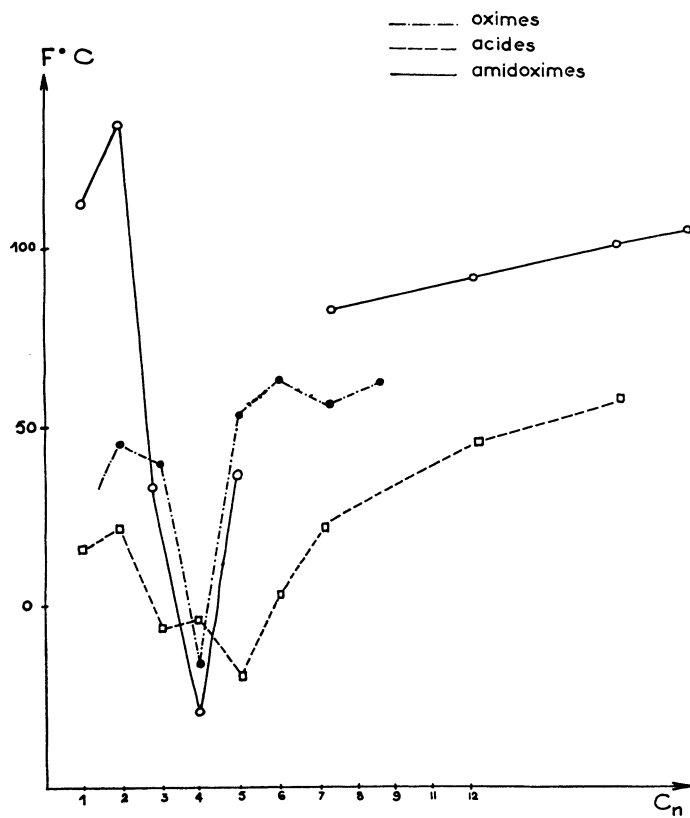


FIG. 22.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. LOSSÉN et P. SCHIFFERDECKER, *Liebig's Annalen*, 1875; *166*, 295.
- [2] F. TIEMANN, *Ber.*, 1884, *17*, 126.
- [3] F. TIEMANN et P. KRÜGER, *Ber.*, 1884, *17*, 1685.
- [4] F. TIEMANN et P. KRÜGER, *Ber.*, 1884, *17*, 1696.
- [5] I. D. LAMB et A. C. WHITE, *J. chem. Soc.*, 1939, 1253.
- [6] C. H. ANDREWS, H. KING, J. WALKER, *Proc. Roy. Soc., B.* 133, 20.
- [7] A. T. FULLER et H. KING, *J. chem. Soc.*, 1947, 963.
- [8] F. CHABRIER, G. MAILLARD et A. QUEVAUVILLER, *Ann. pharm. fr.*, 1956, *14*, 720.
- [9] Ng. Ph. BUU-HOÏ, *Experientia*, 1954, *10*, 169.
- [10] G. LEANDRI, L. MAIOLI et L. RUZZIER, *Boll. sci. Fac. Chim. industr. Bologna*, 1957, *15*, n° 3, 57.
- [11] F. SCHOUTEDÉN, *Melliand Textilber*, 1957, *38*, 65.
- [12] J. U. NEF, *Ann. Chem.*, 1894, *280*, 320.
- [13] J. NORDMANN, *Ber.*, 1884, *17*, 2746.
- [14] H. MODEEN, *Ber.*, 1894, *27*, Ref. 261.
- [15] P. KNUDSEN, *Ber.*, 1885, *18*, 1068.
- [16] F. TIEMANN, *Ber.*, 1885, *18*, 1060.
- [17] F. MATHIS, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, *232*, 505.
- [18] D. HADZI, D. PREVORSEK, *Spectrochim. Acta*, 1957, *10*, 38.
- [19] G. ODDO, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1929, *48*, 875.
- [20] V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, 1<sup>re</sup> édition, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1937, t. 15, p. 699.
- [21] J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *Spectrochim. Acta*, 1957, *9*, 341.
- [22] S. CALIFANO, W. LÜTTKE, *Z. phys. Chem.*, (Frankfort), 1956, *6*, 83.
- [23] L. J. BELLAMY, *The infra-red spectra of complex molécules*, 2<sup>e</sup> éd., Methuen, London, 1960, p. 257, p. 217.
- [24] R. N. JONES, C. SANDORFY, *Chemical applications of spectroscopy*, 1<sup>re</sup> éd., Interscience Publishers, Inc., New York, 1956, p. 520.
- [25] H. M. RANDALL, R. G. FOWLER, N. FUSON and J. R. DANGL, *Infra-red determination of organic structures*, 2<sup>e</sup> éd., Van Nostrand, New York, 1952, p. 43.
- [26] A. PALM et H. WERBIN, *Canad. J. Chem.*, 1954, *32*, 858.
- [27] P. A. GIGUÈRE et D. LIU, *Canad. J. Chem.*, 1952, *30*, 948.
- [28] A. MUÑOZ, F. MATHIS, R. MATHIS-NOËL, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, *244*, 1751.
- [29] J. BARRANS, R. MATHIS-NOËL, F. MATHIS, *C. R. Acad. Sci.* 1957, *245*, 419.
- [30] W. J. ORVILLE-THOMAS, *Trans. Faraday Soc.*, 1958, *54*, 460.
- [31] D. PREVORSEK, *C. Acad. Sci.*, 1958, *247*, 1333.
- [32] J. MOLLIN et F. KASPAREK, *Coll. czech. chem. Comm.*, 1961, *26*, 1882.
- [33] H. E. UGNADE et L. W. KISSINGER, *J. org. Chem.*, 1958, *23*, 1794.
- [33<sup>bis</sup>] T. L. BROWN, *J. phys. Chem.*, 1957, *61*, 820.
- [34] L. J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *J. chem. Soc.*, 1957, 4294.
- [35] S. CALIFANO et R. MOCCIA, *Gazz. chim. ital.*, 1956, *86*, 1014.
- [36] L. L. INGRAHAM, J. CORSE, G. F. BAILEY, F. STITT, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, *74*, 2297.
- [38] P. M. G. BAVIN et W. J. CANADY, *Canad. J. Chem.*, 1957, *35*, 1555.
- [39] L. P. HAMMETT, *Physical organic chemistry*, Mac Graw Hill, New York, 1940, p. 184.
- [40] H. H. JAFFE, *Chem. Rev.*, 1953, *53*, 191.
- [41] C. K. INGOLD, *J. chem. Soc.*, 1930, 1032.
- [42] R. W. TAFT, M. S. NEWMAN, F. H. VERBACK, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, *72*, 4511.
- [43] R. W. TAFT, Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1952, *74*, 3120.
- [44] *Steric effect in organic chemistry*, John Wiley Sons, New York, 1956, Chap. XIII, p. 556.

- [45] R. SCHUPP et R. MECKE, *Z. Elektrochem.*, 1948, 52, 54.
- [46] T. L. BROWN, M. T. ROGERS, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 577.
- [47] J. WENOGRAD, R. A. SPURR, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 5844.
- [48] L. GUTJAHR, *Spectrochem. Acta*, 1960, 16, 1209.
- [49] R. A. RUSSEL et H. W. THOMPSON, *J. chem. Soc.*, 1955, 148, 483.
- [50] S. CALIFANO et R. MOCCIA, *Gazz. chim. ital.*, 1957, 137, 58.
- [51] G. KORTIN, W. VOGEL, K. ANDRUSSOW, *Pure and applied chemistry*, 1961, 1, 518.
- [52] C. KLEIN, *Ann. Chem.*, 1873, 166, 179.
- [53] F. TIEMANN et P. KRÜGER, *Ber.*, 1885, 18, 1055.
- [54] L. MALATESTA et F. MONTI, *Gazz. chim. ital.*, 1930, 70, 842.
- [55] DEBADRATA BANDYOPADHAYAY, *J. indian chem. Soc.*, 1953, 30, 119.
- [56] M. KURAS, J. MOLLIN, *Coll. Chem. Listy*, 1958, 52, 344.
- [57] M. KURAS et J. BARTOS, *Coll. czech. chem. Comm.*, 1959, 24, 1720.
- [58] M. KURAS, V. STUZKA, F. KASPAEK, J. MOLLIN et J. SLOUKA, *Coll. czech. chem. Comm.*, 1961, 26, 315.
- [59] F. TIEMANN, *Ber.*, 1884, 17, 1689.
- [60] P. KRÜGER, *Ber.*, 1889, 18, 1054.
- [61] A. WURM, *Ber.*, 1889, 22, 3131.
- [62] J. NORDMANN, *Ber.*, 1884, 17, 2752.
- [63] O. SCHULZ, *Ber.*, 1885, 18, 1080.
- [64] F. TIEMANN, *Ber.*, 1889, 22, 2412.
- [65] H. KOCH, *Ber.*, 1889, 22, 3161.
- [66] A. WERNER et E. SONNENFELD, *Ber.*, 1894, 27, 3351.
- [67] F. GROSS, *Ber.*, 1885, 18, 2477.
- [68] F. TIEMANN, *Ber.*, 1885, 18, 2467.
- [69] F. ELOY, R. LENAERS, C. MOUSSEBOIS, *Chem. and Ind.*, 1961, 292.
- [70] P. E. PETERSON et C. NIEMANN, *J. amer. chem. Soc.*, 1957, 79, 1389.
- [71] G. DUNN, J. A. ELVIDGE, G. T. SWEENEY, D. W. C. RAMSAY, *J. chem. Soc.*, 1949, 2709.
- [72] J. BARRANS et F. MATHIS, *Bull. Soc. chim.*, 1961, 896.
- [73] P. L. DE BENNEVILLE et S. HOLLANDER, *U. S.*, 2, 947, 782, August 2, 1960.
- [74] A. H. COOK, A. C. DAVIS, Sir I. HEILBRON, G. H. THOMAS, *J. chem. Soc.*, 1949, 2, 1071.
- [75] H. BADER, J. D. DOWNER, P. DRIVER, *J. chem. Soc.*, 1950, 2775.
- [76] S. CUSMANO et M. RUCCIA, *Gazz. chim. ital.*, 1955, 85, 1339.
- [77] S. CUSMANO et M. RUCCIA, *Gazz. chim. ital.*, 1955, 85, 208.
- [78] W. ZINKEISEN, *Ber.*, 1889, 22, 2948.
- [79] A. WURM, *Ber.*, 1889, 22, 3138.
- [80] A. BAUER, *Communication personnelle*.
- [81] A. E. VAN DORMAEL, P. DE SMET, *Brit. Pat.*, 656, 515 (1951).
- [82] GEVAERT PHOTOPRODUKTEN N-V, *Germ.*, 1045, 230 (1958).
- [83] M. MILONE et E. BORELLO, *Gazz. chim. ital.*, 1951, 81, 677.
- [84] J. BARRANS, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, 249, 1096.
- [85] A. CHAUVEAU, F. MATHIS, R. MATHIS-NOËL, A. MUÑOZ (à paraître).
- [86] H. ZIMMER, *Ber.*, 1889, 22, 3141.

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION. ....	7
CHAPITRE I. — <i>Synthèse et étude physicochimique de quelques amidoximes</i> . ....	9
A) Généralités. . . . .	9
B) Étude spectrographique. ....	10
I. — Structure. ....	10
II. — Mesure de l'intensité des bandes d'absorption. ....	14
C) Propriétés physiques. ....	21
I. — Généralités. ....	21
II. — Constantes d'ionisation. ....	21
D) Propriétés chimiques. ....	22
I. — Généralités. ....	22
II. — Réactions du groupement NOH. ....	22
III. — Réactions du groupement NH <sub>2</sub> et réactions mixtes. .	23
E) Partie préparative. ....	25
CHAPITRE II. — <i>O-acylamidoximes</i> . ....	28
A) Généralités. ....	28
B) Propriétés. ....	30
I. — Propriétés physiques. ....	30
II. — Propriétés chimiques. ....	30
C) Étude des spectres d'absorption. ....	31
D) Partie préparative. ....	32
CHAPITRE III. — <i>Amino-2 amidoximes</i> . ....	36
A) Synthèse. ....	36
B) Propriétés chimiques. ....	37
I. — Action des cétones. ....	37
II. — Action des aldéhydes. ....	40
C) Partie préparative. ....	48
CHAPITRE IV. — <i>Synthèse et étude spectrographique de quelques dérivés de l'oxadiazole-1, 2, 4</i> . ....	53
A) Généralités. ....	53
B) Étude spectrographique. ....	55
I. — Dialcoyloxadiazoles. ....	55
II. — Arylalcoyloxadiazoles. ....	57
C) Propriétés physiques. ....	59
D) Propriétés chimiques. ....	60
E) Partie préparative. ....	61
CHAPITRE V. — <i>Synthèse et étude spectrographique de quelques oxadiazolines-1, 2, 4</i> . ....	65
A) Généralités. ....	65
B) Étude spectrographique. ....	65
C) Partie préparative. ....	67
CONCLUSION. ....	69