

ACTION DES HYDRAZONES SUR LES IMIDATES : NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX TRIAZOLES -1,2,4.

M. L. BENKHOUD, B. HAJJEM et B. BACCAR.

Département de chimie, Faculté des sciences de Tunis. 1060
Le Bélvédère. Tunisie

RESUME

La condensation des hydrazones de cétones α -cyanées sur les imidates constitue une excellente voie d'accès aux triazoles-1,2,4.

ABSTRACT

Hydrazones of type [I], have been shown to react with imidates of type [II] to give [1,2,4] triazoles in good yields. The process of the reaction is discussed.

1-INTRODUCTION

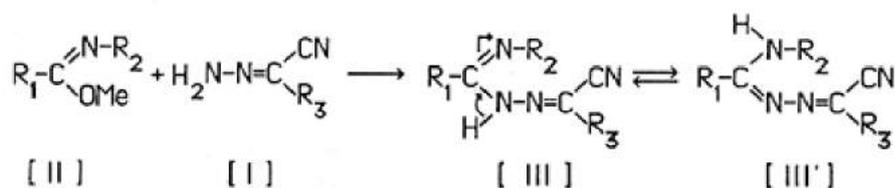
Depuis leur découverte en 1893 (1), les triazoles n'ont pas cessé d'être, chaque année, l'objet de dizaines de publications. L'intérêt des chimistes pour ces composés s'explique aisément, à travers les multiples applications auxquelles ils ont donné lieu dans des domaines aussi variés que les herbicides (2), fongicides (3), inhibiteurs de corrosion (4), copolymers (5) etc...

Diverses méthodes ont été utilisées pour la préparation de ces hétérocycles (6). Dans cet article, nous décrivons une nouvelle voie d'accès aux triazoles, utilisant, l'action des hydrazones de cétones α -cyanées [I] sur les imidates N-substitués [II]. Rappelons que de tels imidates ont été déjà utilisés pour préparer des purines (7), des triazines (8), des imidazoles (9), des triazoles (10), des oxazolines (11) etc...

2- RESULTATS ET DISCUSSIONS

Mises au contact avec les imidates, les hydrazones de cétones α -cyanées réagissent pour donner des amidrazones [III].

Schéma -1-



La stabilité de ces derniers composés dépend de la nature du substituant R_2 . Les amidrazones [III] pour les quelles $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ et COCH_3 ont été isolées, purifiées et identifiées grâce à leurs spectres I.R. et de R.M.N. du proton.

Sous l'action de la chaleur, et dans certains cas spontanément, les amidrazones [III] se transforment en composés cycliques. Théoriquement deux hétérocycles différents peuvent se former : les imino-5 triazines [IV] [schéma-2, voie a] et/ou les triazoles-1,2,4 [V] [schéma-2, voie b].

Schéma -2-

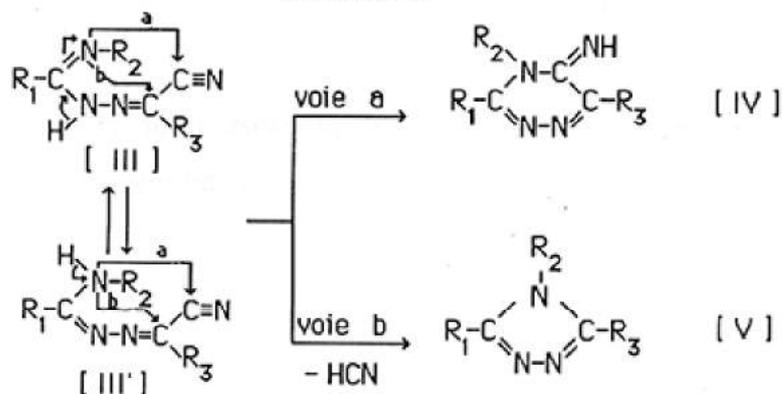


Tableau -1 -

Composés	R ₁	R ₂	R ₃	Rdt (%)	F°C
V ₁	ΦCH ₂	CH ₂ CO ₂ Et	CH ₃	80	125
V ₂	ΦCH ₂	CH ₂ CO ₂ Et	CH ₂ CH ₃	80	82
V ₃	Φ	CH(Me)CO ₂ Et	CH ₃	75	95
V ₄	Φ	CH(Me)CO ₂ Et	CH ₂ CH ₃	70	84
V ₅	Φ	COCH ₃	CH ₃	70	85
V ₆	ΦCH ₂	COCH ₃	CH ₃	75	112
V ₇	Φ	COCH ₃	CH ₂ CH ₃	70	72
V ₈	ΦCH ₂	COCH ₃	CH ₂ CH ₃	75	92
V ₉	CH ₃	N=CH Φ	CH ₃	55	83
V ₁₀	CH ₃	N=CH Φ	CH ₂ CH ₃	60	85
V ₁₁	CH ₂ CH ₃	N=CH Φ	CH ₂ CH ₃	70	75
V ₁₂	Φ	N=CH Φ	CH ₃	60	195
V ₁₃	Φ	N=CH Φ	CH ₂ CH ₃	65	110
V ₁₄	CH ₃		CH ₃	75	265
V ₁₅	Φ	pCH ₃ Φ	CH ₃	60	162
V ₁₆	ΦCH ₂	Φ	CH ₃	75	165
V ₁₇	CH ₃	Φ	CH ₃	80	218
V ₁₈	CH ₂ CH ₃	Φ	CH ₃	80	130

3- PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres I.R. ont été enregistrés sur un spectromètre du type PERKIN-ELMER 681. Ceux de R.M.N. du proton ont été mesurés à 60 MHz sur un appareil JEOL 60, la référence interne est toujours le T.M.S.

Les imidates N-acylés, N-méthylène-éthoxycarbonylés et N-iminés (hydrazonates) ont été préparés selon les modes opératoires décrits dans la littérature (13), (14), (15).

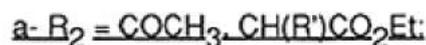
3.1. Amidrazones [III]

Pour obtenir les amidrazones [III] dans lesquelles $R_3 = \text{COR}$ et $\text{CH}(R')\text{CO}_2\text{Et}$, on mélange en l'absence de solvant et à froid deux quantités équimoléculaires d'imidate [II] et d'hydrazone [I]. Le précipité qui se forme quelques minutes après est lavé deux à trois fois à l'éther.

III ₁ :	$R_1 = \Phi$	$R_2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	$R_3 = \text{CH}_3$	Rdt= 90%
III ₂ :	$R_1 = \Phi$	$R_2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	$R_3 = i\text{Pr}$	Rdt= 80%
III ₃ :	$R_1 = \Phi$	$R_2 = \text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Et}$	$R_3 = i\text{Pr}$	Rdt= 80%
III ₄ :	$R_1 = \Phi\text{CH}_2$	$R_2 = \text{COCH}_3$	$R_3 = \text{CH}_3$	Rdt= 90%
III ₅ :	$R_1 = i\text{Pr}$	$R_2 = \text{COCH}_3$	$R_3 = i\text{Pr}$	Rdt= 70%

3.2. Triazoles-1,2,4 [V]

Le mode opératoire dépend de la nature du radical R_2 .



Un mélange de 0,01 mole d'hydrazone [I] et de 0,01 mole d'imidate [II] dans 20 ml de chlorobenzène est chauffé à reflux du solvant durant 48 heures. On chasse le solvant ; le précipité qui apparaît est lavé deux à trois fois à l'éther. Les produits obtenus sont purs comme le confirme l'analyse centésimale de l'un d'entre eux [V₁] et les spectres I.R. et R.M.N. des huit composés isolés [V₁ à V₈].

Analyse:	$V_1: \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2$			
	C%	H%	N%	O%
Calculé	63,13	6,48	16,39	14
Trouvé	63,37	6,55	16,54	13,54

Tableau -3- (suite)

V ₉		1615	1600	2,40 (s, 6, Ha), 7,50 (m, 5, Hb) 8,00 (s, 1, Hc).
V ₁₀		1620 1520	1600	1,30 (t, 3, Ha), 2,35 (q, 2, Hb) 2,40 (s, 3, Hc), 7,40 (m, 5, Hd) 7,90 (s, 1, He).
V ₁₁		1625 1535 1520	1600	1,25 (t, 6, Ha), 2,25 (q, 4, Hb) 7,30 (m, 5, Hc), 8,15 (s, 1, Hd)
V ₁₂		1615 1540 1480	1600	2,60 (s, 3, Ha), 7,35 (m, 10, Hb) 8,20 (s, 1, Hc).
V ₁₃		1615 1535 1510	1600	1,10 (t, 3, Ha), 2,55 (q, 2, Hb) 7,35 (m, 10, Hc), 8,2 (s, 1, Hd)
V ₁₄		1550 1500	1605 1585	2,10 (s, 6, Ha), 6,4 (s, 1, Hb) 7,30 (m, 10, Hc), 9,3 (m, 1, Hd)
V ₁₅		1515 1500	1600	2,30 (s, 3, Ha), 2,45 (s, 3, Hb) 7,40 (m, 9, Hc).
V ₁₆		1520 1500	1600	2,30 (s, 3, Ha), 4,0 (s, 2, Hb) 7,30 (m, 10, Hc).
V ₁₇		1535 1500	1600	2,25 (s, 6, Ha), 7,5 (m, 5, Hb)
V ₁₈		1530 1505	1600	1,25 (t, 3, Ha), 2,65 (q, 2, Hb) 2,30 (s, 3, He), 7,30 (m, 5, Hd)

Soumis en janvier 1990
Accepté en avril 1990

Références:

- 1 A. PINNER, Ber. 26 2126 (1893).
- 2 T. SHIDA, Y. KUBOTA, I. ICHINOSE, S. YMAKAZAKI et H. SHINKAWA, EUR. PAT. APP. E. P. 284, 422. Chem. Abst. 110 56672 (1989).
- 3 G. RENTZA, E. AMMEHAN, E. H. POHMER, Germ. Offen D. E. 3,011,258 Chem. Abst. 96 35250 (1982).
- 4 H. R. A.GADIYAR, R. V. GADAG, M. R. GAJENDRAGAD, H. V. NAYAK et T. RAMACHANDRAN, Trans. SAEST 18 (2) 101-8 (1983). Chem. Abst. 99 183 931 (1983).
- 5 K. CHIMURA, S. TAKASHIMA et M. KAWASHIMA, Japan 7127, 865 Chem. Abst. 77 36 208 (1972).
- 6 K.T.POTTS, Chem. Revs. 87, 127 (1960).
- 7 B. HAJJEM, M. T. KADDACHI et B. BACCAR, J. Soc. Chim. Tunisie, 2 (2) (1985).
- 8 B. HAJJEM, B. BACCAR et A. KALLEL, Acta Cryst. C. 44 1440-1442 (1988).
- 9 G. SHAW, R. N. WARRENER, D. N. BUTTLER et R. K. RALPH J. Chem. Soc. 1648 (1959).
- 10 B. BACCAR, C. R. Acad. Scien. Paris 264, 352 (1967).
- 11 B. HAJJEM, B. BACCAR, M. BELASSOUED et M. GAUDMAR, Bull. Soc. Chim. Belge, 95 65 (1986).
- 12 J. E. BALDWIN, R. C. THOMAS, L. I. KRUSE et L. SELBERMAN J. Org. Chem., 42 24 3846 (1977).
- 13 H. L. WHELLER et P. T.WALDEN, Amer. Chem. J. 19 129 (1987).
- 14 J. W. CORNFORTH et R.H. CORNFORTH, J. Chem. Soc. 96 (1947).
- 15 L. CLAISEN, 287, 360 (1895).