

ACTION DES AMINES SUR LES HYDRAZONATES: NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX 1,2,4 TRIAZOLES

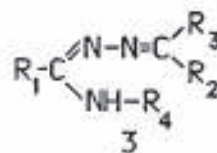
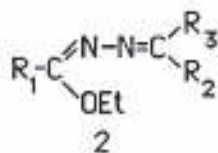
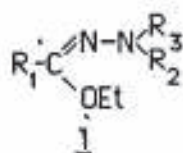
BENKHOUD M.L. et BACCAR B.; Laboratoire de synthèse organique,
Département de chimie, Faculté des sciences de Tunis, 1060 Le
Bélvédère, Tunisie.

RÉSUMÉ L'action des amines sur les hydrazonates d'hydrazones de pyruvonnitrile **2b** conduit à des 1,2,4-triazoles. Le mécanisme de la réaction a été étudié.

ABSTRACT 1,2,4-triazoles have been synthesised by reaction of aromatic amines on hydrazonates of type **2b**. The mechanism has also been studied and the corresponding products were identified by I.R. and ¹H NMR spectroscopy.

1-INTRODUCTION

Contrairement aux hydrazonates d'hydrazines **1** qui sont inertes vis à vis des amines (1) (2) (3), les hydrazonates d'hydrazones **2** se condensent avec ces réactifs pour conduire à des amidrazones **3**. La stabilité de ces derniers composés dépend de la nature des substituants de l'hydrazone (R₂ et R₃).

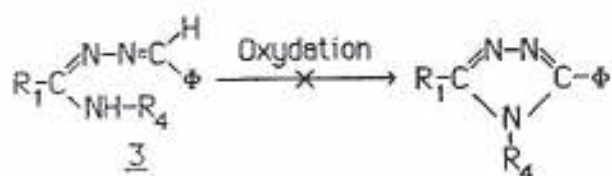


2a : R₂, R₃ = H, Alkyl, Aryl

2b : R₂ = Me, R₃ = C≡N

2c : R₂ = Me, R₃ = CO₂Et

Dans ce travail, nous montrons que l'action des amines aromatiques sur les hydrazonates **2b** constitue une bonne voie d'accès aux 1,2,4-triazoles.



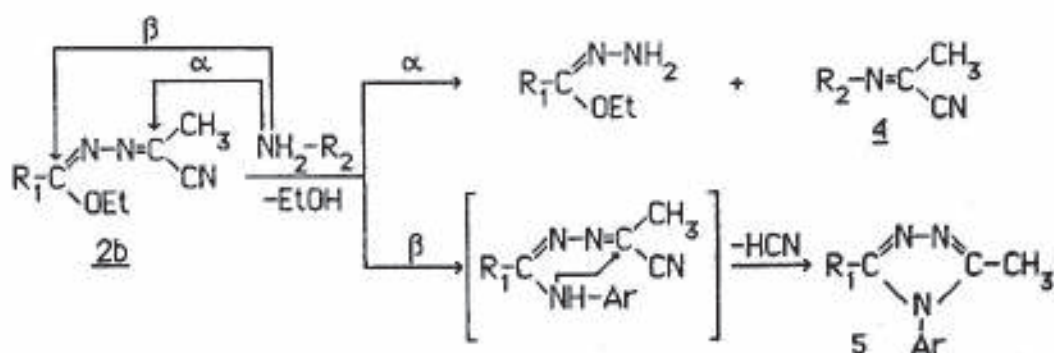
2.2. Action des amines sur les hydrazonates 2b.

Le remplacement de l'un des substituants R_2 ou R_3 par un groupement fonctionnel (-CN) modifie le comportement des hydrazonates vis à vis des amines. Le bilan diffère selon que l'on utilise des amines aromatiques ou des amines aliphatiques.

Quand on oppose un hydrazonate 2b à une amine aliphatique ou benzylique, on isole en fin de réaction l'imine du pyruvonnitrile 4. La formation de cette imine résulte de l'attaque de l'amine sur le carbone hydrazonique (schéma-2- voie α).

La condensation de 2b avec des amines aromatiques fournit, par contre, des 1,2,4-triazoles 5. Le processus réactionnel le plus probable est celui du schéma-2- voie β . L'amine attaque d'abord le carbone imidique et se substitue au motif alcoyle. L'amidrazone qui en résulte, se cyclise rapidement en triazole. La substitution d'un motif -CN porté par un carbone sp^2 du type -C(CN)=N- ou -C(CN)=O est une réaction signalée dans la littérature (11) (12) (13).

Schéma-2-



3-PARTIE EXPERIMENTALE:

Les spectres I.R. ont été enregistrés en solution dans le CHCl_3 à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} mole/l. L'appareil utilisé, un Perkin Elmer 681 donne la position des bandes d'absorption avec une précision de 2 cm^{-1} . L'enregistrement des spectres de R.M.N. du proton s'est fait sur un appareil Geol 60 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et sont comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS pris comme référence interne.

Les hydrazones et les hydrazonates sont préparés suivant un mode opératoire décrit dans la littérature (2).

3.1-Action des amines sur les hydrazonates 2a : synthèse des amidrazones 3.

Un mélange de 0,01 mole d'hydrazonate d'hydrazone de benzaldéhyde ou d'acétophénone 2a et de 0,012 mole d'amine dans 10 ml de méthanol absolu est chauffé légèrement pour amorcer la réaction puis abandonné à température ambiante (20°C) pendant une dizaine de jours. Quand on chasse le solvant un précipité se forme. On le lave deux fois à l'hexane et on le recristallise dans un mélange d'éther-éther de pétrole (20%-80%). Dans le tableau-1- sont rassemblés les données (rendement, point de fusion, caractéristiques spectrales I.R. et de R.M.N. du proton) de quelques amidrazones 3.

3.2-Action des amines sur les hydrazonates 2b:

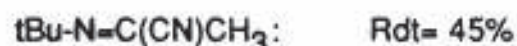
3.2.1. Synthèse d'imines de pyruvitrile 4:

A un mélange de 0,01 mole d'hydrazonate d'hydrazone de pyruvitrile 2b dans 10 ml de méthanol absolu, on ajoute goutte à goutte et à froid (0°C) 0,01 mole d'amine aliphatique. Un abondant précipité se forme. On filtre et on recristallise dans le méthanol.



I.R.*: (en cm^{-1}) ν C=N : 1645 ν CN : 2325

R.M.N.** (en ppm): a:1,70,s,3H b:1,05-2,m,11H



I.R*. (en cm^{-1}) ν C=N : 1645 ν CN : 2320



I.R*. (en cm-1) ν C=N: 1650 ν CN: 2325

* En suspension dans un hydrocarbure perfluoré.

** En solution dans le $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

3.2.2. Synthèse des 1,2,4-triazoles 5:

Un mélange de 0,01 mole d'hydrazonate d'hydrazone de pyruvonnitrile 2b, 0,015 mole d'amine aromatique dans 10 ml de méthanol absolu est abandonné à la température du laboratoire (20°C) pendant 8 jours. On chasse le solvant et on recueille le produit solide qu'on recristallise dans le CCl_4 (tableau-2-).

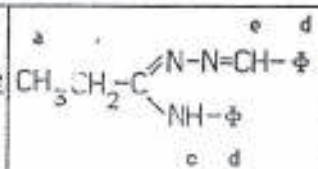
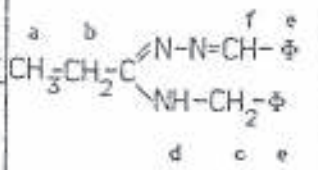
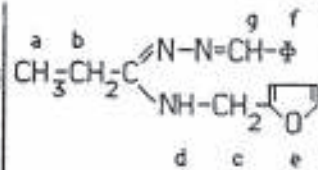
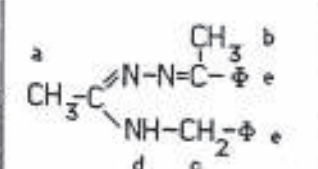
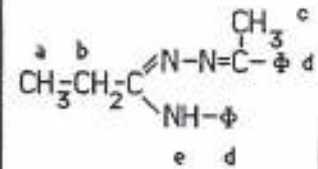
Analyse: 5a: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$

	C%	N%	H%
Calculé	69,40	24,48	6,46
Trouvé	69,38	24,44	6,45

T A B L E A U - 1 -

PRODUITS	Rdt%	F°C	I.R. en cm ⁻¹		R.M.N. en ppm
			$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	
$\text{CH}_3\text{-C} \begin{matrix} \text{a} \\ \text{c} \\ \text{d} \\ \text{N=N=CH-}\phi \\ \text{NH-}\phi \\ \text{b} \end{matrix} \text{d}$	80	122	1680 1585	3460 3395	a: 1,85 ,s, 3H b: 5,15 ,m, 1H c et d: 7,1 ,m, 1H
$\text{CH}_3\text{-C} \begin{matrix} \text{a} \\ \text{d} \\ \text{e} \\ \text{N=N=CH-}\phi \\ \text{NH-CH}_2\text{-}\phi \\ \text{b} \quad \text{c} \quad \text{e} \end{matrix} \text{d e}$	80	51	1640 1595	3460	a: 1,63, s, 2H b et c: 4,1 ,m, 3H d et e: 7,2 ,m, 11H
$\text{CH}_3\text{-C} \begin{matrix} \text{a} \\ \text{f} \\ \text{e} \\ \text{N=N=CH-}\phi \\ \text{NH-CH}_2\text{-}\text{O} \\ \text{b} \quad \text{c} \quad \text{e} \end{matrix} \text{f e}$	80	52	1640 1595	3460	a: 1,85 ,s, 3H b: 4,70 ,m, 1H c: 4,50 ,s, 2H d,e et f: 6,2-8,2 ,m, 9H
$\text{CH}_3\text{-C} \begin{matrix} \text{a} \\ \text{e} \\ \text{d} \\ \text{N=N=CH-}\phi \\ \text{NH-C}_6\text{H}_{11} \\ \text{c} \quad \text{b} \end{matrix} \text{e d}$	30	90	1620 1595	3460 3365	a: 2,05 ,s, 3H b: 1,50 ,m, 1H c: 6,20 ,m, 1H d: 7,30 ,m, 5H e: 8,07 ,s, 1H

TABLEAU-1- suite

PRODUITS	Rdt%	F°C	I.R. en cm ⁻¹		R.M.N. en ppm
			ν _{C=N}	ν _{N-H}	
<p>3e</p> 	55	95	1620 1585	3450 3380	a: 1,25 ,t, 3H b: 2,40 ,q, 2H c et d: 7,2 ,m, 1H e: 8,25 ,s, 1H
<p>3f</p> 	65	63	1620 1585	3450 3380	a: 1,20 ,t, 3H b: 2,35 ,q, 2H c: 4,30 ,s, 2H d: 6,50 ,m, 1H e: 7,15 ,m, 10H f: 8,15 ,s, 1H
<p>3g</p> 	50	81	1620 1590	3460 3380	a: 1,20 ,t, 3H b: 2,35 ,q, 2H c: 4,25 ,s, 2H d: 6,50 ,m, 1H e et f: 6,70 ,m, 8H g: 8,15 ,s, 1H
<p>3h</p> 	50	80	1620 1600	3460 3380	a: 2,1 ,s, 3H b: 2,45 ,s, 3H c: 4,50 ,s, 2H d: 6,80 ,m, 1H e: 7,50 ,m, 10H
<p>3i</p> 	50	84	1615 1600	3450 3340	a: 1,15 ,t, 3H b: 2,55 ,q, 2H c: 2,50 ,s, 3H d: 7,50 ,m, 10H e: 7,00 ,m, 1H

T A B L E A U -2-

	PRODUITS	Rdt. %	F °C	I.R. en cm ⁻¹		R.M.N. en ppm
				ν_{C-N}	$\nu_{C=C}$	
5e		90	218	1505 1535	1600	a: 2,25 ,s, 6H b: 7,35 ,m, 5H
5b		80	130	1505 1530	1602	a: 1,25 ,t, 3H b: 2,65 ,q, 2H c: 2,30 ,s, 3H d: 7,45 ,m, 5H
5c		80	187	1530		a: 2,30 ,s, 6H b: 2,50 ,s, 3H c: 7,65 ,m, 4H
5d		70	96	1520	1590	a: 1,25 ,t, 3H b: 2,60 ,q, 2H c: 2,25 ,s, 3H d: 2,50 ,s, 3H e: 7,25 ,m, 4H
5e		70	178	1505		a: 2,30 ,s, 6H b: 3,90 ,s, 3H c: 7,45 ,m, 4H
5f		60	122	1500 1525	1610	a: 1,30 ,t, 3H b: 2,70 ,q, 2H c: 2,35 ,s, 3H d: 4,00 ,s, 3H e: 7,50 ,m, 4H

Soumis en janvier 1991
Accepté en avril 1991

BIBLIOGRAPHIE

- 1- CHIHAOUI, M. , BACCAR, B. et MATHIS, R.; C. R. Acad. Sciences. Paris 293, 573 (1978)
- 2- CHIHAOUI, M. et BACCAR, B. ; C. R. Acad. Sciences. Paris 287c, 121(1978)
- 3- CHIHAOUI, M. et BACCAR, B. ; C. R. Acad. Sciences. Paris 287, 69 (1978)
- 4- NEUNHOEFFER, H. et HENNING, H; Chem. Ber. 101, 3947 (1968)
- 5- PRESCOTT, B. et GALDES, G. ; J. Phar. Scien. 59, 101 (1970)
- 6- WRIGHT, C. G. et Coll. ; J. Phar. Scien. 59, 105 (1970)
- 7- DAVIS, G.S. ; U. S. Patent 3. 458. 500 (1969)
Chem. Abstr. 71 81 223r (1970).
- 8- SCHOEPPF, A. et MEYER, G. ; U. S. Patent 3. 360. 453 (1971)
Chem. Abstr. 74 885 727 (1971)
- 9- PIRRON, J. et GIRAULT, P. ; German Patent 2 146 192 (1972)
Chem. Abstr. 77 34 128c (1972)
- 10- NELSON, D. G. et Coll. ; Chem. Revs. 4 (1969)
- 11- POCHAT, F. ; Synthesis 146 (1984)
- 12- REINELINGER, H. et Coll. ; Chem. Ber. 103, 1960 (1970)
- 13- BENKHOUD, M. L. ,HAJJEM, B. et BACCAR, B. ; J. Soc. Chim. de Tunisie, Vol2 (sous presse).