

**ACTION DES HYDRAZINES SUR LES
N-(N-PHÉNYLCARBOTHIOAMIDO) IMIDATES
Synthèse de 3-amino-1,2,4 triazoles**

M.L. EL EFRIT, A. ZARGUIL, B. BACCAR

*Laboratoire de synthèse organique, Département de chimie,
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en janvier 1993, accepté en juin 1993)

RÉSUMÉ. L'action des hydrazines sur les N-(N-phényl-carbothioamido) imidates conduit avec de bons rendements aux 3-amino-1,2,4 triazoles correspondants.

ABSTRACT. The reaction of N-(N-phenylcarbothioamido) imidates with hydrazines leads to the corresponding 3-amino-1,2,4 triazols with good yields.

I- INTRODUCTION

Les 3-amino-1,2,4 triazoles sont largement utilisés en agrochimie comme herbicides¹⁻⁴, dans la biosynthèse des chlorophylles⁵ et pour le développement de certaines plantes⁶. En pharmacologie, ils sont connus pour leurs propriétés antitumorales⁷⁻⁸.

Plusieurs méthodes de synthèse sont décrites dans la littérature. Elles utilisent comme substrats de départ des hydrazonates⁹, des amidrazones¹⁰⁻¹¹, des hydrazides¹², des thiocarbohydrazides¹³, des hydrazones¹⁴...

Nous nous proposons de montrer dans ce travail que les N-(N-phénylcarbothioamido) imidates **1** peuvent être utilisés comme substrats pour accéder à des 3-amino-1,2,4 triazoles.

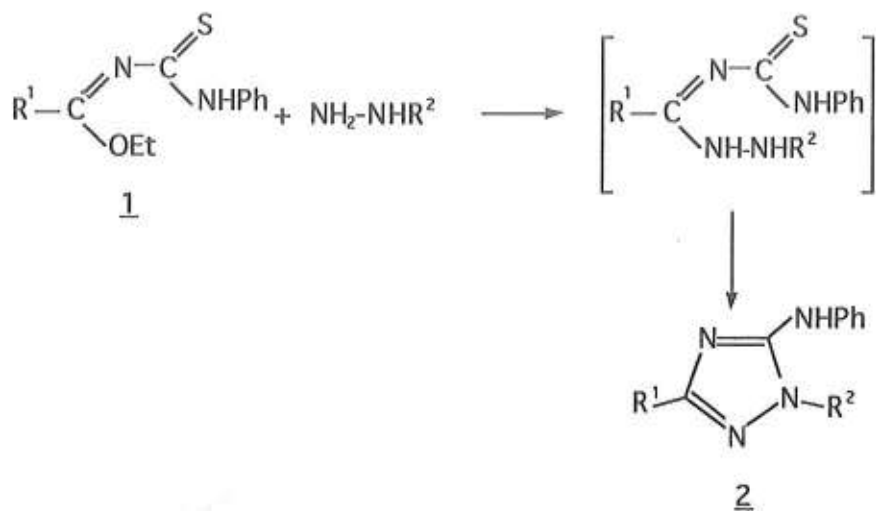
II-SYNTHESE

Les imidates dont le carbone fonctionnel est activé par la présence sur l'azote d'un groupement attracteur (COR, CO₂R, CN...) sont connus pour réagir avec les réactifs nucléophiles azotés (amines, hydroxylamine, hydrazides, hydrazines...) et donner des produits de substitution

du groupement alcoyle¹⁵⁻¹⁸.

Les N-(N-phénylcarbothioamido)imidates, bien que moins réactifs que leurs isologues acylés, éthoxycarboxylés ou cyanés, donnent ce type de réactions.

Les hydrazines les transforment en N-(N-phénylcarbothioamido)amidrazones non isolables qui se cyclisent facilement en aminotriazoles correspondants. Le processus réactionnel peut être décrit par le schéma suivant:



<u>1.a</u> R ¹ =Ph	<u>2.a</u> R ¹ =Ph	R ² =Me	<u>2.f</u> R ¹ =PhCH ₂	R ² =Ph
<u>1.b</u> R ¹ =PhCH ₂	<u>2.b</u> R ¹ =Ph	R ² =H	<u>2.g</u> R ¹ =mMePh	R ² =H
<u>1.c</u> R ¹ = mMePh	<u>2.c</u> R ¹ =Ph	R ² =Ph	<u>2.h</u> R ¹ =mMePh	R ² =Me
	<u>2.d</u> R ¹ =PhCH ₂	R ² =H	<u>2.i</u> R ¹ =mMePh	R ² =Ph
	<u>2.e</u> R ¹ =PhCH ₂	R ² =Me		

Ce schéma réactionnel constitue une voie d'accès, simple et originale, aux 3-amino-1,2,4 triazoles. La réaction est menée à froid et les rendements sont assez élevés.

III-PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les produits obtenus sont des solides recristallisables dans le méthanol. Leurs points de fusion ont été déterminés en capillaires avec un appareil Büchi. Les spectres Infra-rouge ont été enregistrés soit en

solution dans le chloroforme, soit en suspension dans un hydrocarbure perfluoré sur un Perkin-Elmer 681. Les spectres de RMN du proton ont été réalisés sur un JEOL C-HL60. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS pris comme référence interne. L'analyse centésimale des composés 2.a et 2.b a été effectuée au centre de microanalyse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

a/ Préparation des N-(N-phénylcarbothioamido) imidates

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on ajoute sur une solution de 30ml d'éther anhydre et de 0,1 mole d'iminoester, 0,1 mole de phénylthioisocyanate à 0°C. Au bout de 12 heures d'agitation à température ambiante (20°C), on chasse le solvant. Le solide qui précipite est recristallisé dans l'éthanol (Rdt = 80 %).

1.a: F°C = 112 Rdt% = 80
 IR(CHCl₃) : $\nu_{C=N} = 1660 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3390 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (CDCl₃): 1,35(t,3H) ; 4,35(q,2H) ; 7 à 8(m,10H) ; 9,95(m,1H)

1.b: F°C=77 Rdt%=75
 IR(CHCl₃) : $\nu_{C=N} = 1665 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3400 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (CDCl₃) : 1,3 (s,3H) ; 3,98(s,2H) ; 4,32(q,2H) ; 7 à 7,5(m,9H);
 9,6(m,1H)

1.c: F°C=122 Rdt%=76
 IR(CHCl₃) : $\nu_{C=N}=1660 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH}=3390 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (CDCl₃) : 1,32(t,3H) ; 2,30(s,3H) ; 4,32(q,2H) ; 7 à 7,5(m,9H);
 9,6(m,1H)

b/ Préparation des 3-N-phénylamino-1,2,4 triazoles

Dans un erlenmeyer muni d'une agitation magnétique, on pèse 0,01 mole de N-(N-phénylcarbothioamido) imldate d'éthyle, que l'on dissout

dans 10ml de méthanol puis on ajoute 0,012 mole d'hydrazine. Le mélange est abandonné sous agitation pendant 24 heures. Le solide obtenu est recristallisé dans le méthanol.

- 2.a: F°C = 132 Rdt% = 65
 IR(CHCl₃) : $\nu_{C=N} = 1540 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3435 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (CDCl₃) : 3,67(s,3H) ; 6,33(m,1H) ; 7 à 7,6(m,10H).
 Anal. Cent.% : Cal.: C 72; N 22,4 ; H 5,6
 (C₁₅H₁₄N₄) : Tr.: C 71,58 ; N 22,51 ; H 5,63
- 2.b: F°C = 253 Rdt% = 70
 IR(suspension) : $\nu_{C=N} = 1550 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3300 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (DMSO) : 6,55 à 7,28(m,15H) ; 7,91(m,1H) ; 8,97(m,1H).
- 2.c: F°C = 265 Rdt% = 62
 IR(suspension) : $\nu_{C=N} = 1540 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3300 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (DMSO) : 6,75 à 7,45(m,15H) ; 7,85(m,1H).
- 2.d: F°C = 185 Rdt% = 58
 IR(suspension) : $\nu_{C=N} = 1550 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3300 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (DMSO): 3,82(s,2H) ; 7,35 à 7,85(m,10H); 7,98(m,1H);
 9,1(m, 1H).
- 2.e: F°C = 88 Rdt% = 90
 IR(CHCl₃) : $\nu_{C=N} = 1560 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3440 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (CDCl₃) : 3,5(s,3H) ; 3,93(s,2H) ; 6,45(m,1H) ; 7,1 à
 7,5(m,10H).
 Anal. Cent.% : Cal.: C 72,72; N 21,21 ; H 6,06
 (C₁₆H₁₆N₄) : Tr.: C 71,33 ; N 21,42 ; H 6,03
- 2.f: F°C = 146 Rdt% = 67
 IR(suspension) : $\nu_{C=N} = 1560 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3320 \text{ cm}^{-1}$
 RMN ¹H (DMSO) : 3,82(s,2H) ; 6,7 à 7,5(m,15H) ; 10,3(m,1H).

- 2.g: F°C = 212 Rdt% = 72
IR(suspension) : $\nu_{C=N} = 1580 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3320 \text{ cm}^{-1}$
RMN ^1H (DMSO) : 2,4(s,3H) ; 6,7 à 7,9(m,9H) ; 9,2(m,1H) ;
13,56(m,1H).
- 2.h: F°C = 80 Rdt% = 65
IR(suspension) : $\nu_{C=N} = 1550 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3300 \text{ cm}^{-1}$
RMN ^1H (DMSO) : 2,42(s,3H) ; 3,56(s,3H) ; 6,8 à 7,8(m,9H) ;
9,1(m,1H).
- 2.i: F°C = 176 Rdt% = 69
IR(CHCl₃) : $\nu_{C=N} = 1550 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{NH} = 3420 \text{ cm}^{-1}$
RMN ^1H (CDCl₃) : 3,43(s,3H) ; 6,48(m,1H) ; 7 à 8(m,14H).

BIBLIOGRAPHIE

- 1- TEIJIN Ltd., Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP.59, 199, 609. C.A. 102, 127340r, (1985).
- 2- TEIJIN Ltd., Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP.59, 193, 809. C.A. 102, 127342t, (1985).
- 3- MOTHEs, W.U; REITZ, H.K.; Exp. App. Acarol., 8(1-2), 27(1990).
- 4- FINDEISEN, K.; SANTEL, H.J.; Eur. Pat. Appl. EP. 412, 358. C.A. 114, 185517n, (1991).
- 5- RUEDIGER, W.; BENZ, J.; Z. Naturforsch, C: Biosci., 34C(11),1055 (1979).
- 6- PADMANABHAM, D.; REGUPATHY, D.; Adv. Plant Reprod. Physiol. 1st, 254(1976).
- 7- WISHE, H.I.; ROLLE-GETZ, G.; GOLDSMITH, E.D.; Growth, 43(4), 238 (1979).
- 8- HIASA, Y.; OHSHIMA, M.; KITAHORI, Y.; Carcinogenesis, 3(4), 381 (1982).
- 9- CHIHAOUI, M.; BACCAR, B.; C.R.Acad.Sci., Paris, 287, 121(1978).

- 10- KATZ, R.; SCHROEDER, H.; J.Org.Chem., 23, 1931(1958).
- 11- STOLLE, R.; CHATZLEIN, C.; J.Prakt.Chem., 69, 503(1964).
- 12- CHIHAOUI, M.; BACCAR, B.; C.R.Acad.Sci. Paris série II, 293, 573 (1981).
- 13- BEYER, H.; KROEGER, C.F.; BUSSE, G.; Ann. 637, 135(1960).
- 14- BENKHOUD, M.L.; HAJJEM, B.; BACCAR, B.; J.Soc.Chim.Tunisie, 2, 3(1990).
- 15- BACCAR, B.; MATHIS, R.; C.R.Acad.Sci. Paris, 261, 174(1965).
- 16- GOMPPER, R.; NOPPEL, H.E.; Angew. Chem., 75, 918(1963).
- 17- BACCAR, B.; MATHIS, F.; C.R.Acad.Sci. Paris, 258, 6470(1964).
- 18- HUFFMAN, K.R.; SCHAEFER, F.C.; J.Org.Chem., 28, 1812(1963).