

**SYNTHÈSE DES N-AMIDOTRIAZOLONES :
STRUCTURE CRISTALLINE DU
1-PHÉNYL-3-ÉTHYL-4-BENZAMIDO-1,2,4-TRIAZOL-5-ONE, C₁₇H₁₆N₄O₂**

A. REKIK *, S. CHAABOUNI **, F. CHABCHOUB *, S. KAMOUN **, M. SALEM *

* *Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie Organique, Faculté des Sciences de Sfax, 3018 Sfax, Tunisie.*

** *Laboratoire de Cristallographie du Solide, École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 3018 Sfax, Tunisie.*

(Soumis en janvier 2000, accepté en mai 2000)

ABSTRACT : The hydrazides **1** react with hydrazonates N-1-ethoxycarbonylated **2** to give 1,2,4-triazol-5-ones **3**. The X ray crystal structure of one compound has been analysed and confirms the proposed structure. The C₁₇H₁₆N₄O₂ is monoclinic P2₁/n with the following unit cell dimensions : a = 13.460(6)Å, b = 7.370(2)Å, c = 15.747(6)Å, β = 96.30(2)°, z = 4, ρ_x = 1.319 g.cm⁻³. The average structure was determined at R = 0.0622 and R_w = 0.2210. Examination of the structure shows isolated dimers of C₃₄H₃₂N₈O₄ parallel to the c axis : the molecules are connected through intermolecular hydrogen bonds.

Keywords : Hydrazonates-triazolones ; Crystal structure.

RESUME : Les hydrazides **1** réagissent avec les hydrazonates N-1-éthoxycarbonylés **2** pour conduire aux 1,2,4-triazol-5-ones **3**. Une étude cristallographique aux rayons X de l'un des composés synthétisés a été effectuée pour confirmer la structure exacte. Le C₁₇H₁₆N₄O₂ cristallise dans le système monoclinique P2₁/n avec les paramètres suivants : a = 13,460(6)Å, b = 7,370(2)Å, c = 15,747(6)Å, β = 96,30(2)°, z = 4, ρ_x = 1,319 g.cm⁻³. La structure moyenne a été déterminée jusqu'à R = 0,0622 et R_w = 0,2210. L'examen de cette dernière montre des dimères de C₃₄H₃₂N₈O₄ isolés parallèles à l'axe c : les molécules sont reliées par des liaisons hydrogène intermoléculaires.

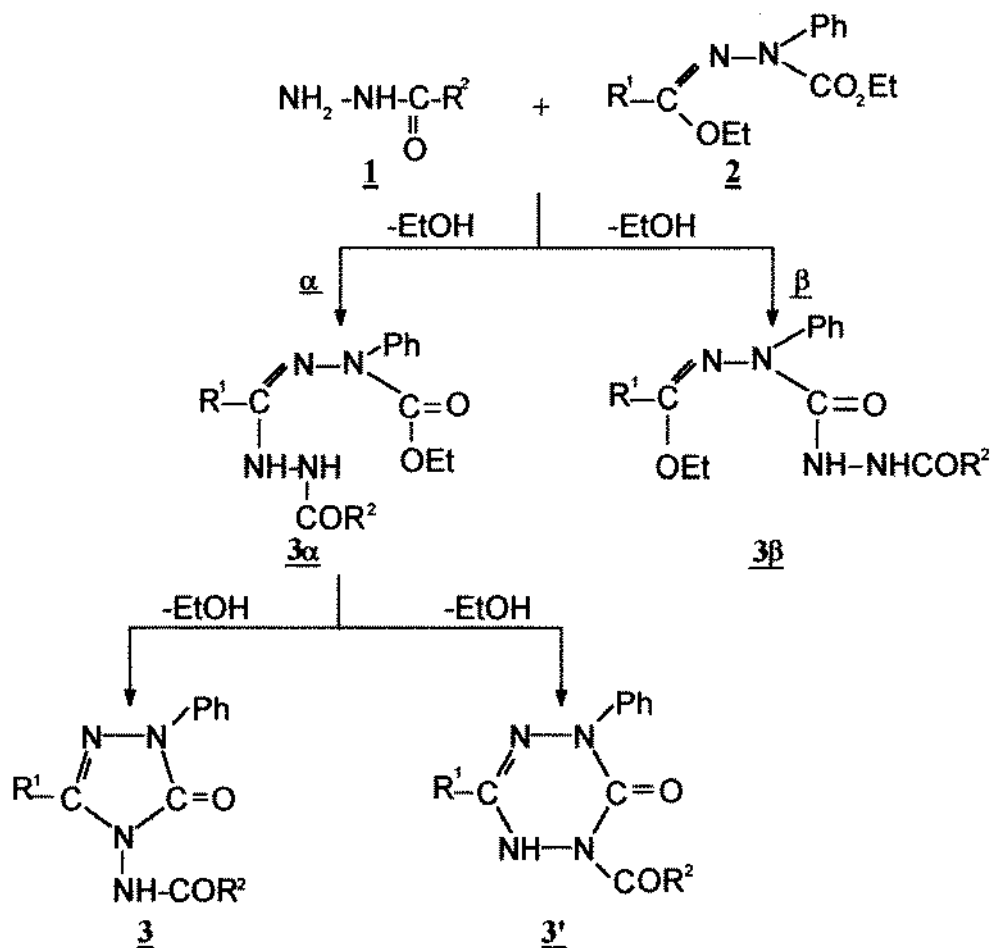
Mots clés : Hydrazonates-triazolones ; Structure cristalline.

INTRODUCTION

La condensation des hydrazides **1** avec les hydrazonates N-1-éthoxycarbonylés **2** a permis d'aboutir à des composés solides. Deux processus réactionnels peuvent avoir lieu conduisant l'un à des tétrazines **3'** et l'autre à des N-amidotriazolones **3**. L'étude spectroscopique I.R. et de R.M.N. du ¹H et du ¹³C confirme l'obtention de ces hétérocycles, mais ne permet pas de choisir entre ces deux structures. Pour cela nous avons entrepris l'analyse cristallographique du composé obtenu où R¹ = Et et R² = Ph (composé **3a**).

RESULTATS ET DISCUSSION

Les hydrazonates N-1-éthoxycarbonylés **2** contiennent deux centres électrophiles, le carbone hydrazonique et celui carboxylique. L'action des hydrazides **1** fournit l'un des composés cités précédemment.



Il semble que la première attaque se déroule sur le carbone hydrazonique (voie α) qui est plus réactif [1-3] et l'intermédiaire **3 α** non isolable évolue probablement vers l'obtention du composé **3** à cause d'une nette différence de réactivité des deux azotes. En effet l'azote placé en α du -C=N est plus nucléophile que celui en α du -C=O .

L'étude spectroscopique ne permet pas de déterminer la structure moléculaire exacte. Pour cela nous avons entrepris l'étude cristallographique du composé obtenu

La résolution de la structure du composé obtenu par action du benzhydrazide sur le N-1-éthoxycarbonyl N-1-phénylpropiohydrazonate d'éthyle permet de trancher entre les deux mécanismes réactionnels possibles. Elle confirme l'obtention de l'aminotriazolone **3**.

Analyse radiocristallographique :

Aucune correction d'absorption n'a été effectuée. La variation des positions et des intensités des raies de références est négligeable (inférieur à 1%). La résolution structurale a été faite au moyen des programmes SHELXS-86 [5] et SHELXL-93 [6] installés sur un Pentuim II. Les facteurs de diffusions atomiques sont ceux des atomes neutres relevés dans International Tables for X-Ray Crystallography [7].

Détermination de la structure :

La recherche du modèle de l'arrangement structural est effectuée à partir de l'exploitation de la fonction tridimensionnelle de Patterson qui permet de localiser les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées et affinées à l'aide du programme SHELXL-93 [6].

Les conditions et les résultats des affinements sont consignés dans le tableau -II-. Les coordonnées atomiques finales de $C_{17}H_{16}N_4O_2$ ainsi que les facteurs d'agitation thermique équivalents (U_{eq}) pour les non hydrogènes et ceux isotopes pour les hydrogènes sont reportés dans les tableaux -III- et -IV-. Les paramètres thermiques anisotropes sont disponibles chez les auteurs.

Description de la structure :

La figure -1- représente la structure cristalline d'une molécule de $C_{17}H_{16}N_4O_2$. L'examen de cette dernière révèle l'existence d'un cycle à cinq atomes formé par trois atomes d'azote (N_1, N_2, N_3) et deux atomes de carbone (C_3, C_4) : l'attaque du doublet d'électrons de l'atome d'azote sur le carbone du groupement carbonyle s'est faite de l'atome d'azote N_3 sur l'atome de carbone C_4 .

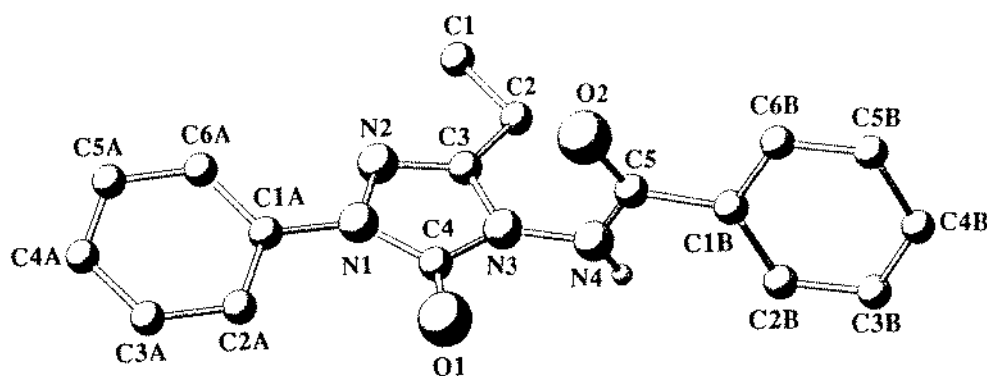


Figure-1- : Structure moléculaire de $C_{17}H_{16}N_4O_2$

La figure-2- représente une projection de la structure sur le plan (a,c) : l'examen de cette dernière montre des dimères de $C_{34}H_{32}N_8O_4$ isolés parallèles à l'axe c. La maille élémentaire renferme quatre groupements formulaires. Ces derniers sont centrosymétriques et ils sont placés sur les centres d'inversion en (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2).

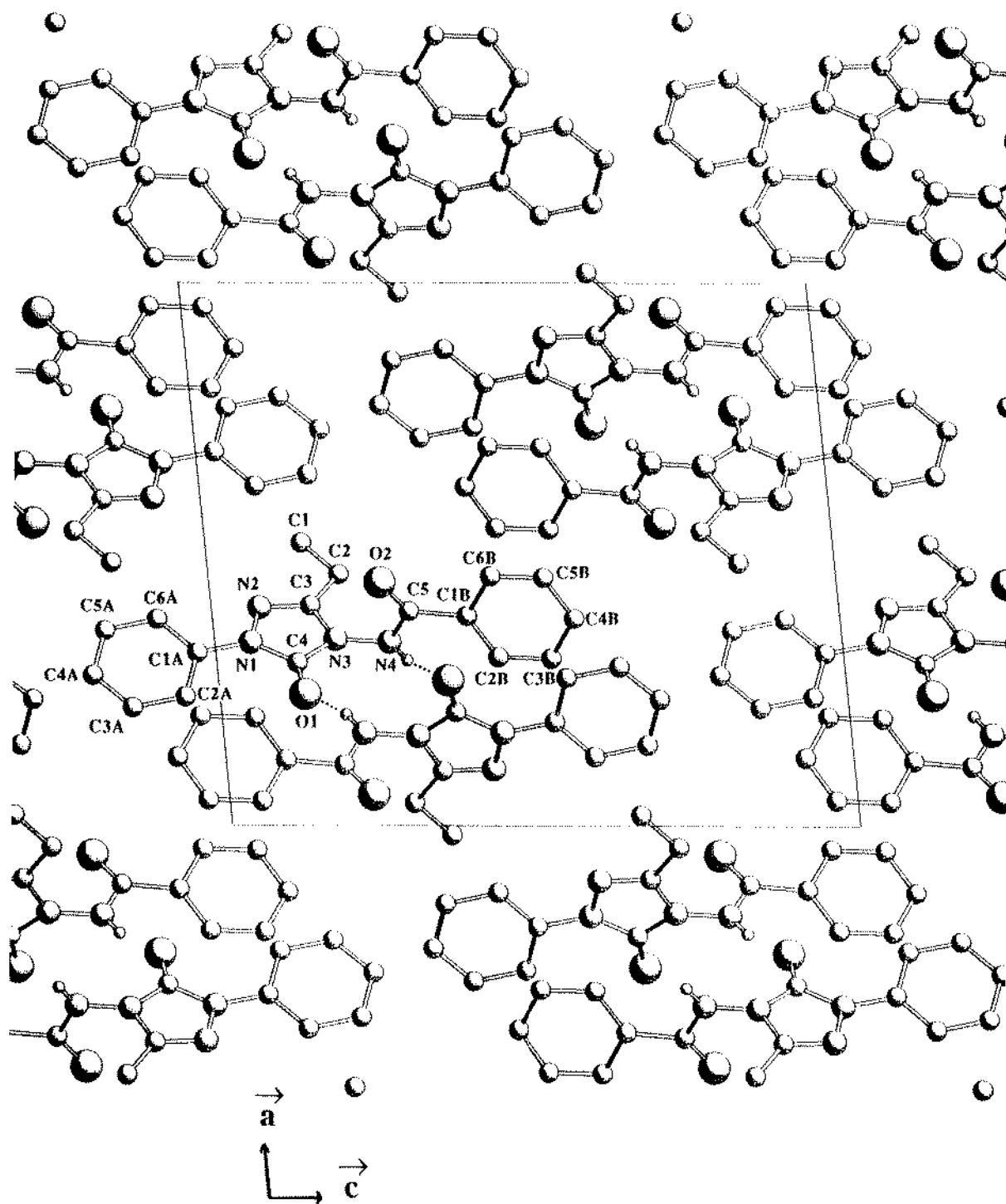


Figure-2- : Projection de la structure sur le plan (a,c)

Tableau-II- : Conditions expérimentales de l'enregistrement et résultats de l'affinement de la structure de $C_{17}H_{16}N_4O_2$

Formule	$C_{17}H_{16}N_4O_2$
Couleur/Forme	incolore/parallélépipédique
Masse molaire, $g.mol^{-1}$	308.3
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Paramètres de la maille	
a, Å	13.460(6)
b, Å	7.370(2)
c, Å	15.747(6)
β , deg	96.30(2)
V, Å ³	1552.6(6)
Z	4
ρ_x , $g.cm^{-3}$	1.319
μ_{cal} , mm^{-1}	0.09
Diffractomètre	KAPPA.CCD
Radiation, monochromateur graphite	MoK_{α} ($\lambda = 0.71216\text{Å}$)
Dimension du cristal,	0,3 x 0,3 x 0,5
Domaine angulaire	1 à 30,1
Nombre de réflexions utilisées pour l'affinement final	3107
Critère de sélection	$F_o > 4\sigma(F_o)$
Variation de h, k, l	18, 10, ± 22
F(000)	648,0
S	1,095
Pondération	$W = [\sigma^2(F_o^2) + (0,1188P)^2 + 0,27P]^{-1}$ avec $P = \text{Max}(F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0622
$R_w =$	0,2210
$\Delta\rho$, $e.\text{Å}^{-3}$	0,44

Le tableau -V- regroupe les principales distances et les angles de liaisons calculés, elles sont de même ordre de grandeur que celles relevées dans la bibliographie.

Dans les noyaux aromatiques, toutes les distances C-C sont comprises entre 1,375(3) et 1,399(3)Å, elles sont nettement proches de la valeur moyenne (1,384Å), les atomes de carbone et d'azote assurant la liaison entre les deux noyaux aromatiques et le reste de la molécule sont distants respectivement de 1,490(2) et 1,423(2)Å, ce qui correspond à des liaisons simples de type σ .

Par ailleurs, dans le cycle à cinq atomes, les valeurs des distances sont reportées dans les tableaux -III et IV.

Tableau-III- : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents $U_{eq}(\text{Å})$
pour les atomes autres que les atomes d'hydrogène dans $C_{17}H_{16}N_4O_2$

Atomes	X/a	Y/b	Z/c	U_{eq}
C(1A)	0,3136(2)	-0,0042(2)	-0,0296(1)	0,0402(4)
C(2A)	0,2323(2)	-0,1130(3)	-0,0554(2)	0,0529(5)
C(3A)	0,2122(2)	-0,1603(3)	-0,1412(1)	0,0595(5)
C(4A)	0,2734(2)	-0,0998(3)	-0,2002(1)	0,0575(5)
C(5A)	0,3554(2)	0,0062(3)	-0,1738(1)	0,0550(5)
C(6A)	0,3764(2)	0,0548(3)	-0,0884(1)	0,0474(4)
C(1B)	0,3825(1)	-0,1131(2)	0,4053(1)	0,0420(4)
C(2B)	0,3060(2)	-0,0463(3)	0,4488(2)	0,0465(4)
C(3B)	0,3035(2)	-0,0878(3)	0,5347(2)	0,0550(5)
C(4B)	0,3777(2)	-0,1946(3)	0,5772(2)	0,0596(5)
C(5B)	0,4540(2)	-0,2605(4)	0,5347(1)	0,0629(6)
C(6B)	0,4564(2)	-0,2219(3)	0,4491(2)	0,0563(5)
C(1)	0,5181(3)	0,4856(4)	0,1526(2)	0,0822(9)
C(2)	0,4598(2)	0,3673(3)	0,2072(1)	0,0609(6)
C(3)	0,4016(1)	0,2232(2)	0,1574(1)	0,0436(4)
C(4)	0,2954(1)	-0,0116(2)	0,1278(1)	0,0457(4)
C(5)	0,3915(2)	-0,0745(2)	0,3136(1)	0,0465(4)
N(1)	0,3332(2)	0,0541(2)	0,0568(1)	0,0435(4)
N(2)	0,3984(1)	0,1999(2)	0,0761(1)	0,0445(4)
N(3)	0,3389(1)	0,1014(2)	0,1918(1)	0,0474(4)
N(4)	0,3340(2)	0,0650(2)	0,2774(1)	0,0519(4)
O(1)	0,2372(1)	-0,1370(2)	0,1350(1)	0,0652(5)
O(2)	0,4449(2)	-0,1627(2)	0,2712(1)	0,0715(5)

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j$$

Tableau -IV-: Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes $U_{iso}(\text{Å})$ pour les atomes
d'hydrogène dans $C_{17}H_{16}N_4O_2$

Atomes	X/a	Y/b	Z/c	U_{iso}
H(C2A)	0,191(2)	-0,154(3)	-0,014(2)	0,065(7)
H(C3A)	0,154(2)	-0,245(4)	-0,160(2)	0,081(8)
H(C4A)	0,262(2)	-0,142(3)	-0,262(2)	0,073(7)
H(C5A)	0,404(2)	0,051(4)	-0,215(2)	0,083(8)
H(C6A)	0,434(2)	0,136(3)	-0,070(1)	0,059(6)
H(C2B)	0,251(2)	0,026(3)	0,418(1)	0,059(6)
H(C3B)	0,244(2)	-0,042(4)	0,565(2)	0,077(8)
H(C4B)	0,372(2)	-0,224(4)	0,641(2)	0,081(8)
H(C5B)	0,505(2)	-0,336(4)	0,565(2)	0,083(8)
H(C6B)	0,508(2)	-0,268(4)	0,413(2)	0,077(8)
H(1C1)	0,565(3)	0,411(4)	0,123(2)	0,098(1)
H(2C1)	0,555(3)	0,576(5)	0,188(2)	0,106(1)
H(3C1)	0,471(3)	0,544(4)	0,115(2)	0,099(1)
H(1C2)	0,505(2)	0,307(4)	0,249(2)	0,084(8)
H(2C2)	0,412(2)	0,435(4)	0,239(2)	0,082(8)
H(1N4)	0,300(2)	0,148(3)	0,303(2)	0,065(7)

Tableau-V- : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans C₁₇H₁₆N₄O₂

Liaisons C-C conjuguées (groupements phényle)			
C(1A)-C(2A)	1,382(3)	C(4A)-C(5A)	1,378(3)
C(2A)-C(3A)	1,393(3)	C(5A)-C(6A)	1,390(3)
C(3A)-C(4A)	1,382(3)	C(6A)-C(1A)	1,391(2)
C(1B)-C(2B)	1,387(3)	C(4B)-C(5B)	1,375(3)
C(2B)-C(3B)	1,391(3)	C(5B)-C(6B)	1,382(3)
C(3B)-C(4B)	1,385(3)	C(6B)-C(1B)	1,399(3)
Liaisons simples		Liaisons doubles	
C(1)-C(2)	1,505(4)	N(1)-C(4)	1,365(2)
C(2)-C(3)	1,490(3)	N(3)-C(4)	1,388(2)
C(5)-C(1B)	1,490(2)	N(4)-C(5)	1,372(3)
N(1)-N(2)	1,399(2)	N(1)-C(1A)	1,423(2)
N(3)-N(4)	1,383(2)	C(3)-N(3)	1,383(2)
C(3)-N(2)	1,287(2)	C(4)-O(1)	1,225(2)
		C(5)-O(2)	1,221(2)
Liaisons C-H			
C(2A)-H(C2A)	0,95(3)	C(2B)-H(C2B)	0,99(3)
C(3A)-H(C3A)	1,02(3)	C(3B)-H(C3B)	1,03(3)
C(4A)-H(C4A)	1,02(3)	C(4B)-H(C4B)	1,04(2)
C(5A)-H(C5A)	1,02(3)	C(5B)-H(C5B)	0,97(3)
C(6A)-H(C6A)	0,99(3)	C(6B)-H(C6B)	1,01(3)
C(1)-H(1C1)	0,99(4)	C(1)-H(2C1)	0,97(4)
C(2)-H(1C2)	0,95(3)	C(2)-H(2C2)	1,00(3)
		C(1)-H(3C1)	0,93(4)
		N(4)-H(1N4)	0,89(3)
Angles autour des atomes hybridés en Sp ²			
C(1A)-C(2A)-C(3A)	119,6(2)	C(1B)-C(2B)-C(3B)	120,0(2)
C(2A)-C(3A)-C(4A)	120,4(3)	C(2B)-C(3B)-C(4B)	120,1(3)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	119,8(3)	C(3B)-C(4B)-C(5B)	120,2(2)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	120,6(3)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	120,1(1)
C(5A)-C(6A)-C(1A)	119,4(2)	C(5B)-C(6B)-C(1B)	120,5(2)
N(1)-C(4)-N(3)	102,5(2)	N(4)-C(5)-C(1B)	116,3(3)
		C(2)-C(3)-N(3)	124,3(2)
Angles autour des atomes hybridés en Sp ³			
C(1)-C(2)-C(3)	112,9(2)	N(2)-N(1)-C(1A)	119,0(2)
C(3)-N(3)-N(4)	127,2(3)	N(2)-N(1)-C(4)	128,9(1)
C(3)-N(3)-C(4)	109,3(2)	N(3)-N(4)-C(5)	117,7(3)

Les distances N(1)-N(2), N(1)-C(4), N(3)-C(4) et C(3)-N(3) sont respectivement 1,399(2), 1,365(2), 1,388(2) et 1,383(2) sont en bon accord avec des liaisons simples, les distances C-N et C-O sont respectivement de l'ordre de 1,287(2) et 1,223(2) Å sont indicatrices de liaisons doubles, les distances des liaisons simples C(1)-C(2) et C(2)-C(3) sont respectivement 1,505(4) et 1,490(3) Å confirment bien les valeurs observées d'une chaîne aliphatique.

Chaque atome d'azote du type N(4) partage au moyen de son atome d'hydrogène une liaison par pont hydrogène du type N-H...O avec l'atome d'oxygène du groupement carbonyle de la molécule voisine formant ainsi des dimères isolés (Figure-2-).

PARTIE EXPERIMENTALE :

Appareillage :

- R.M.N. : Les spectres de R.M.N. du ^1H , ^{13}C ont été enregistrés en solution dans le CDCl_3 sur spectrographe BRUKER à 80 et 300 MHz. Les déplacements chimiques, exprimés en p.p.m. sont comptés positivement à champ faible par rapport au T.M.S comme référence interne, les multiplicités des signaux sont indiquées par des abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, mu : multiplet, les constantes de couplage 3J sont exprimées en Hz.

-I.R. : Les spectres I.R. ont été réalisés dans le KBr sur un spectromètre JASCO FT-IR-420 dont la précision est de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine 4000-200 cm^{-1} .

- Point de fusion : Les points de fusion ont été déterminés sur banc Koffler. Les hydrazonates N-1-éthoxycarbonylés **2** ont été préparés suivant un mode opératoire connu dans la littérature [4].

Synthèses :

Dans 20 ml de méthanol on condense 0,01 mol d'hydrazide **1** sur 0,01 mol d'hydrazonate N-1-éthoxycarbonylé **2**. On laisse le mélange à température ambiante jusqu'à apparition d'un solide que l'on recristallise dans le méthanol.

3a : Rdt = 80 %; F = 162°C; I.R.: $\text{VC}=\text{N}$: 1604 cm^{-1} ; VCO : 1685 cm^{-1} et 1708 cm^{-1} ; VNH : 3241 cm^{-1} .

R.M.N. ^1H (300MHz): 1.25(t, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$, 3H); 2.52(q, $^3J_{\text{HH}} = 7.45$, 2H); 7.2-7.9(mu, 10H); 11.2(s, 1H).

3b : Rdt = 78 %; F = 198°C; I.R. : $\text{VC}=\text{N}$: 1603 cm^{-1} ; VCO : 1688 cm^{-1} et 1709 cm^{-1} ; VNH : 3186 cm^{-1} .

R.M.N. ^1H (300MHz): 1.3(t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, 3H); 2.57(q, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, 2H); 7.25-8.7 (mu, 9H); 11.69(s, 1H).

3c : Rdt = 80%; F = 195°C; I.R. : $\text{VC}=\text{N}$: 1604 cm^{-1} ; VCO : 1670 et 1696 cm^{-1} ; VNH : 3175 cm^{-1}

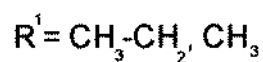
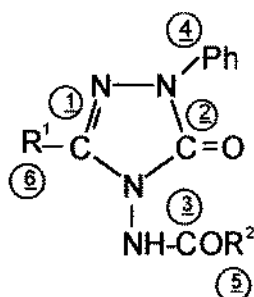
VOH : 3303 cm^{-1} .

R.M.N. ^1H (80MHz): 1.4(t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 3H); 2.5(q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H); 6.65-8. (mu, 2H); 11.1(s, 1H); 11.35(s, 1H).

3d : Rdt = 65 %; F = 193°C; I.R. : $\text{VC}=\text{N}$: 1606 cm^{-1} ; VCO : 1670 cm^{-1} et 1697 cm^{-1} ; VNH : 3178 cm^{-1}

VOH : 3306 cm^{-1}

R.M.N. ^1H (300MHz) : 2.26(s, 3H); 6.70-7.96(mu, 9H); 11.15(s, 1H); 11.48(s, 1H).



	<u>3a</u>	<u>3b</u>	<u>3c</u>	<u>3d</u>
C ₁	149.63	149.35	149.45	151.21
C ₂	165.78	164.10	168.31	169.26
C ₃	151.23	151.17	160.10	161.00
C ₄ et C ₅	118.86-137.44	119 -137.27	113.10-144.69	111.10-145.90
C ₆	9.54	9.61	9.75	10.80
C ₇	18.40	18.48	18.56	-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.L. Benkhoud et B. BACCAR, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1991**, 3, 3.
 [2] M.L. Benkhoud et B. Baccar, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1990**, 3, 497.
 [3] F. Chabchoub, M. Trabelsi et M. Salem, *J. Soc. Chim. Tunisie*, **1998**, 4, 171.
 [4] M. Chihaoui, B. Baccar, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1981**, 293, 573.
 [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for the Solution of Crystal Structure*, Gottingen, **1986**.
 [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Determination*, Gottingen, **1993**.
 [7] International Tables for X-ray Crystallography II, *Birmingham, Kynoch Press*, **1974**.

