

SUR UNE VOIE D'ACCES ORIGINALE A UNE AMINO-2 IMIDAZOLONE-5

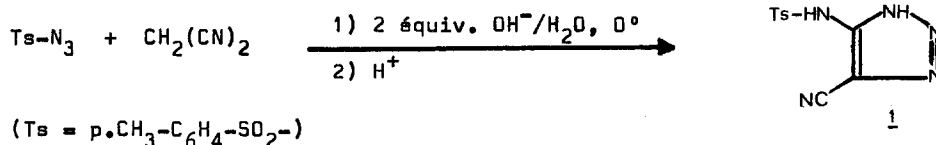
Jean-Pierre Fleury, Gilbert Keller et Bernard Libis

Laboratoire de Chimie Organique Générale

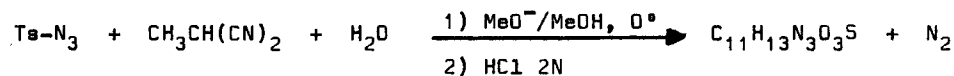
Ecole Supérieure de Chimie - 68093 - Mulhouse - F

(Received in France 11 January 1974; received in UK for publication 21 January 1974)

Nous avons mentionné antérieurement (1) la réaction du tosylazide sur le malodinitrile. Après réaction en milieu basique, l'acidification du milieu conduit au cyano-4 tosylamino-5 triazole-1,2,3 1. Ce dérivé résulte d'une cyclisation suivie de transposition d'un adduit triazénique provenant de l'attaque du tosylazide par l'anion malodinitrile.



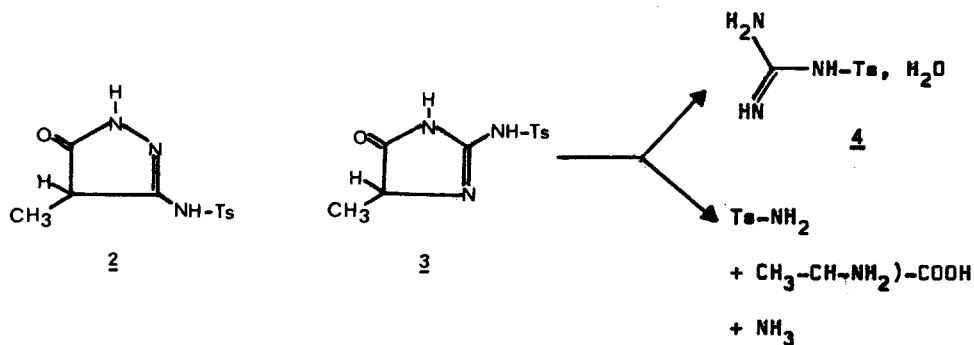
Avec le méthylmalodinitrile, le tosylazide réagit en milieu méthanolate/méthanol (2), mais l'on constate lors de l'acidification du milieu réactionnel un violent dégagement d'azote et l'on isole par extraction un dérivé de formule brute C₁₁H₁₃N₃O₃S, ce qui correspond à la stoechiométrie suivante :



La structure de ce dérivé découle des propriétés spectrales et chimiques suivantes :

- spectre de masse : $m/e = 267$, conforme à la formule brute $C_{11}H_{13}N_3O_3S$;
- IR (pastille KBr, cm^{-1}) : 3279 et 3106 (ν NH), 1770 (ν CO d'un lactame à 5 chaînons), 1667 (ν C=N), 1606, 1282 et 1165 (substituant tosylo) ;
- RMN (dans l'acétone D_6 , δ en ppm par rapport au TMS) : 3H à 1,44 (d, $J = 7$ Hz, CH_3-CH), 3H à 2,38 (s, $CH_3-C_6H_4$), 1H à 4,33 (q, $J = 7$ Hz, CH_3-CH), 4H centrées à 7,57 (q, C_6H_4 parasubstitué), 1H échangeable à 7,3 (massif, N-H), 1H échangeable à 8,2 (massif, NH) ;
- hydrolyse acide : le traitement du dérivé $C_{11}H_{13}N_3O_3S$ au reflux de l'acide chlorhydrique 1/1 (3) permet d'isoler du tosylamide et de mettre en évidence de l'alanine ;
- hydrolyse basique : au reflux de la soude 2N (4), on observe également une dégradation en tosylamide et alanine ;
- oxydation en milieu basique : dans la soude 2N à 40° et en présence d'oxygène (5) on isole la tosylguanidine 4 sous forme de son hydrate.

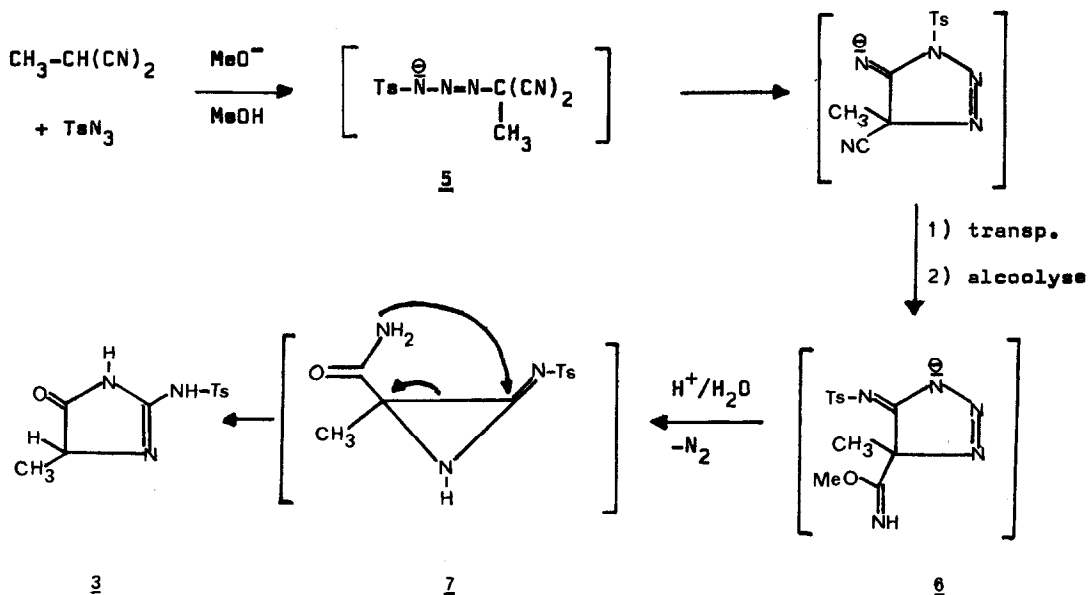
Les propriétés spectrales permettent d'envisager deux structures ; la méthyl-4 tosylamino-3 Δ -2 pyrazolone-5 2, dans laquelle on reconnaît encore le squelette initial du méthylmalodinitrile, est exclue par la tosylguanidine observée en milieu basique.



Une structure méthyl-3 tosylamino-2 Δ -2 imidazolone-5 3 par contre est compatible avec l'ensemble des propriétés connues de ce dérivé. L'oxydation de cette imidazolone en tosylguanidine passe vraisemblablement par l'intermédiaire

d'un hydroperoxyde sur le carbone 4 ; un type de dégradation analogue a été récemment signalé (6,7) sur des amino-5 oxazoles.

Il reste à trouver une transposition qui permet de passer d'un squelette méthylmalodinitrile à une structure imidazolone 3. Le schéma réactionnel que nous proposons ci-dessous n'est pour l'instant qu'une hypothèse de travail :



Dans une première étape l'adduit triazénique 5 résultant de l'attaque nucléophile de l'azote terminal du tosylazide par l'anion méthylmalodinitrile se cyclise en un dérivé triazolique tosylé sur l'azote 1 ; celui-ci conduit par une transposition de Dimroth (8) et alcoolyse du nitrile au tosylimino-5 triazole 6. A ce niveau la réaction n'est pas différente de celle observée avec le malodinitrile. Mais la protonation de l'anion 6 ne peut conduire à un système triazolique à caractère aromatique, le carbone 4 du cycle étant disubstitué. On peut alors supposer la formation par perte d'azote d'une aziridine 7 (ou tautomère) et c'est à ce niveau que peut avoir lieu la transposition (rupture de la liaison $\text{C}_2\text{-C}_3$ de l'aziridine et recyclisation par l'azote amidique) qui conduit à l'imidazolone 3. Des ruptures

de liaison carbone-carbone sur aziridines ont été abondamment décrites dans la littérature (9) ; l'azométhine-ylide formé se combine avec des dipolarophiles pour former un cycle à 5 maillons. Dans le cas de l'aziridine 7, l'azométhine-ylide d'ouverture réagirait évidemment intramoléculairement avec le nucléophile amidique présent. Nous poursuivons des travaux pour confirmer cette hypothèse.

Bibliographie

- 1) R. Mertz, D. Van Assche, J.P. Fleury et M. Regitz, Bull. Soc. chim., 1973 (sous presse)
- 2) A une solution de méthanolate (0,29g Na pour 40cm³ MeOH) on ajoute à 0° 1g de méthylmalodinitrile (dans 10cm³ MeOH), puis 2,46g de tosylazide (dans 10cm³ MeOH). On conserve le mélange à 0° pendant 16h, puis coule rapidement dans 100cm³ HCl 2N. L'imidazolone 3 est extraite au benzène et recristallisée (CH₂Cl₂/CCl₄) ; F : 164° ; Rdt : 60% / CH₃CH(CN)₂.
- 3) 1g de dérivé 3 dans 50cm³ HCl 1/1 au reflux pendant 2,5 heures. Précipitation de tosylamide après refroidissement. Evaporation du filtrat et mise en évidence d'alanine (chromatographie sur papier bidimensionnelle, formation de tosylalanine, F : 139°).
- 4) 1g de dérivé 3 dans 50cm³ de soude 2N au reflux pendant 3 heures. Traitement après réaction analogue au précédent.
- 5) 1g de dérivé 3 dissous dans 50cm³ de soude 2N, barbotage d'oxygène dans la solution à 40° pendant 1 semaine. Identification de la tosylguanidine précipitée par rapport à un échantillon authentique, F : 206°-207° (10).
- 6) J.A. Deyrup et K.K. Killion, J. heter. chem., 1972, 2, 1045
- 7) D. Clerin et J.P. Fleury, Bull. soc. chim., 1973 (sous presse)
- 8) O. Dimroth, Ann. Chem., 1909, 364, 183
- 9) H.C. Van Der Plas, Ring Transformations of Heterocycles, Academic Press, 1973, Vol. 1, p. 55 et suiv.
- 10) R. Perrot, Bull. Soc. chim., 1946, 554.