Tetrahedron Letters, Vol.29, No.2, pp 195-198, 1988 0040-4039/88 $3.00 + .00
Printed in Great Britain Pergamon Journals Ltd.

NOUVELLE SYNTHESE DE L' (α-METHYL VINYL)-9 METHYL-3 s-TRIAZOLO[4,3-a]BENZIMIDAZOLE A PARTIR DE LA METHYL-4 BENZODIAZEPINE-1,5 ONE-2.

Reddouane ACHOUR, El Mokhtar ESSASSI et Rachid ZNIBER*

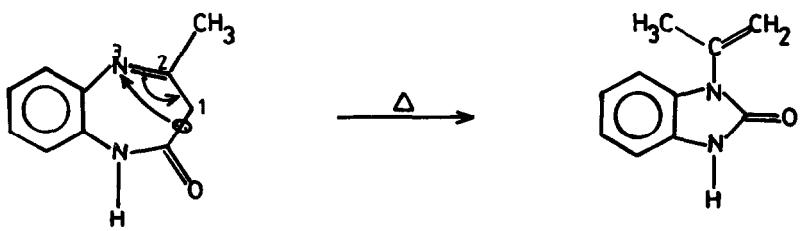
Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Département de Chimie,
Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta, Rabat, MAROC.

SUMMARY : A synthesis of benzimidazoles from 1,5-benzodiazepine 2-one leads to 9- (α-methyl vinyl) 3-methyl [4,3-a] s-triazolo benzimidazole.

Les dérivés des benzodiazépine-1,5 ones-2 constituent d'excellents précurseurs de divers systèmes hétérocycliques de différents chaînons : isoxazole[1], pyrazole[2], triazépine-1,3,5[1] et benzimidazole[2,3]. En effet ces composés possèdant plusieurs centres réactifs subissent des réarrangements sous l'influence d'agents binucléophiles (hydrazine, hydroxylamine) pour conduire à des dérivés d'o-diamines utilisés pour préparer les systèmes hétérocycliques précités.

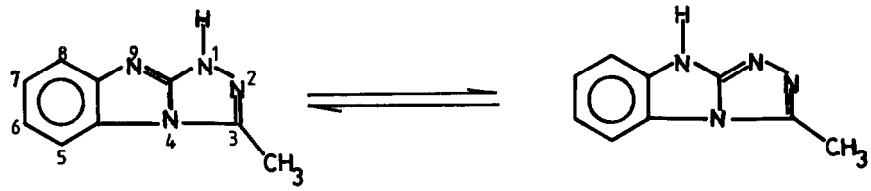
Ainsi, il nous a paru intéressant de poursuivre nos recherches dans ce domaine en préparant de nouveaux composés hétérocycliques dérivés du benzimidazole à partir des benzodiazépine-1,5 ones-2.

Dans des travaux précédants [4,5], il a été montré que les méthyl-4 benzodiazépine-1,5 ones-2 se transposent thermiquement en (α -méthyl vinyl) benzimidazole selon un réarrangement sigmatropique-1,3.



1 2

Lors de la synthèse du noyau s-triazolo [4,3-a] benzimidazole, il se présente à chaque fois le problème de la tautomérie : (A⇌B) suivant que l'hydrogène est porté par les atomes d'azote N_1 ou N_9.



A B

Pour y remédier, nous avons choisi comme molécule de départ l'(∝ -méthyl vinyl)-1 benzimidazole-2 2, composé obtenu en portant à reflux du xylène la méthyl-4 benzodiazépine-1,5 one-2 1. L'action de l'oxychlorure de phosphore sur 2 conduit, avec un rendement de 70 %, au produit chloré 3.

Nous avons préparé l' (∝ -méthyl vinyl)-1 méthoxy-2 benzimidazole 4 (Rdt = 75 %) par action d'une solution de méthylate de sodium sur le chloro -2 (∝ -méthyl vinyl)-1 benzimidazole 3 car il nous a été impossible de traiter ce dernier par l'hydrazine pour obtenir l'hydrazino 5. Les produits de départ restent inaltérés.

L'action de l'hydrazine à 100 % dans l'éthanol absolu sur 4 conduit au produit 5 avec un rendement de 60 % qui, traité par l'orthoacétate d'éthyle, a permis d'isoler un dérivé du s-triazolo benzimidazole 8.
(Schéma 1).

En utilisant une autre voie du synthèse (Schéma 1), il ne nous a pas été possible d'isoler l'hydrazine 5 à partir du méthyl mercaptan correspondant 7 obtenu par méthylation de l' (∝ -méthyl vinyl)-1 benzimidazole thione-2 6 par l'iodure de méthyle avec un rendement de 59 %. Nous avons récupéré les produits initiaux.

Tous les produits synthétisés ont été identifiés par les données spectrales (R.M.N^1 H, I.R et masse) et analytiques.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du composé 8 présente deux signaux correspondant aux groupes méthyles à 2,25 ppm et 2,61 ppm en plus des pics dûs au groupement méthylidène à 5,51 ppm et 5,25 ppm et du massif provenant des signaux des protons du cycle benzénique entre 7,31 ppm et 7,70 ppm.

Le spectre de masse présente un pic à $\frac{m}{z}$ 212 qui correspond à l'ion moléculaire du produit 8.

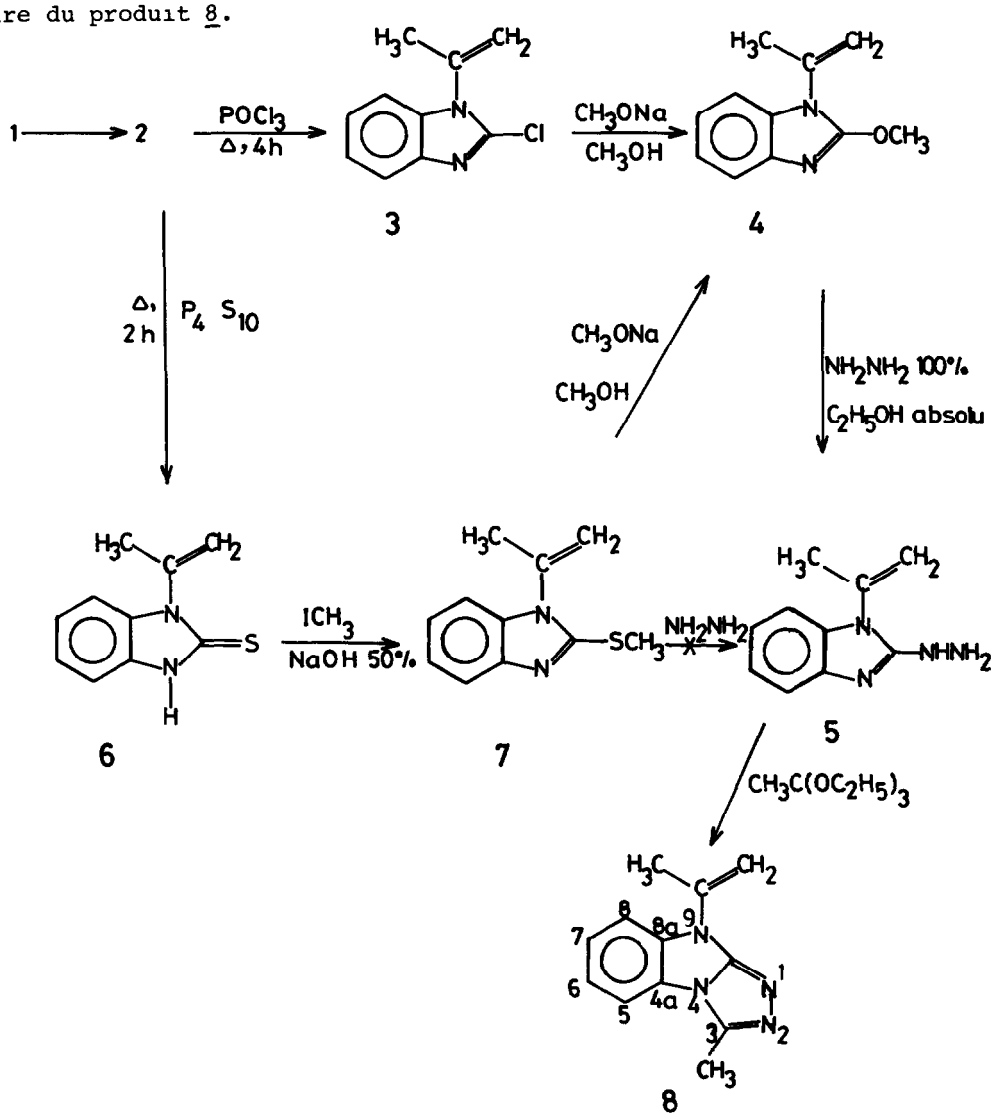


Schéma 1

Le même schéma réactionnel a été effectué à partir de la triméthyl -4,7,8 benzodiazépine-1,5 one-2. Il nous a été possible d'isoler avec un rendement de 67 % l' (α-méthyl vinyl)-9 triméthyl-3,6,7 s-triazolo [4,3-a] benzimidazole. Ceci nous montre que l'introduction de groupes donneurs ($2CH_3$-) sur le cycle benzénique n'influe pas sur la cyclisation. Par contre les rendements des différents produits isolés sont meilleurs[6].

Ainsi, lors de cette étude, nous avons pu isoler une nouvelle molécule dérivée du benzimidazole, produit de type (α-méthyl vinyl)-9 s-triazolo [4,3-a] benzimidazole 8, composé qui a été caractérisé par les données spectrales (RMN ^{1}H et masse) et analytiques.

REFERENCES :

(1) M. SALEM, Thèse de Doctorat d'Etat, Rabat, MAROC (1985)

(2) E.M. ESSASSI, M. SALEM, Bull. Soc. Chim. Belg, 94, 10 (1985)

(3) E.M. ESSASSI, M.E. ABASSI, J. FIFANI, Bull. Soc. Chim. Belg, (1987) (sous presse)

(4) R. ZNIBER, Thèse de Doctorat d'Etat, Rabat, MAROC (1981)

(5) M. ISRAEL, L.C. JONES et E.J. MODEST, Tetrahedron Letters, 4811 (1968)

(6) R. ACHOUR, Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Rabat, MAROC (1987).

(Received in France 27 September 1987)