

This article was downloaded by:

On: 27 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Hydrazinolyse de la 2-Benzoyl-3-oxo-1,4-benzothiazine

Y. Baryala^a; A. Zerzouf^a; M. Salem^a; E. M. Essassi^b; S. Lazar^c; J. M. Leger^d; C. Jarry^d; G. Guillaumet^e

^a Laboratoire de Chimie Organique et Études Physicochimiques, ENS, Rabat, Maroc ^b Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Université Mohammed V, Rabat, Maroc ^c Laboratoire de Biochimie, FST, Mohammedia, Maroc ^d Pharmacochimie, Université Victor Segalen Bordeaux II, France ^e Institut de Chimie Organique et Analytique, Université d'Orléans, France

To cite this Article Baryala, Y. , Zerzouf, A. , Salem, M. , Essassi, E. M. , Lazar, S. , Leger, J. M. , Jarry, C. and Guillaumet, G.(2008) 'Hydrazinolyse de la 2-Benzoyl-3-oxo-1,4-benzothiazine', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 183: 8, 1862 – 1869

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500701778031

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500701778031>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Hydrazinolysé de la 2-Benzoyl-3-oxo-1,4-benzothiazine

Y. Baryala,¹ A. Zerzouf,¹ M. Salem,¹ E. M. Essassi,²
S. Lazar,³ J. M. Leger,⁴ C. Jarry,⁴ and G. Guillaumet⁵

¹Laboratoire de Chimie Organique et Études Physicochimiques, ENS,
Rabat, Maroc

²Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Université
Mohammed V, Rabat, Maroc

³Laboratoire de Biochimie, FST, Mohammedia, Maroc

⁴Pharmacochimie, Université Victor Segalen Bordeaux II, France

⁵Institut de Chimie Organique et Analytique, Université d'Orléans,
France

The hydroxypyrazole derivatives 2 and 3 have been synthesized by hydrazinolysis of 2-benzoyl-3-oxo-1,4-benzothiazine 1 by ring transformation of the thiazine ring. The mechanism of the hydrazinolysis is described. Products 2 and 3 have been characterized by IR, ¹H and, ¹³C NMR spectroscopy, as well as by mass spectrometry. The crystal structure of 4-[(2-aminophenyl)sulfonyl]-5-hydroxy-3-phenyl-1H-pyrazole 2 has been determined. The compound crystallizes monoclinic in the space group P2₁/n with two ethanol molecules in the formula unit.

Keywords Benzothiazine; crystal structure; hydrazinolysis; pyrazole

INTRODUCTION

Dans des travaux précédents, nous avons montré que les hétérocycles à six chaînons de type pyran-2-one, subissent des réactions d'ouverture sous l'influence des réactifs binucléophiles, pour conduire à de nouveaux composés, dérivés du pyrazole,¹ de la 1,5-benzodiazépine,² du benzimidazole,³ de la pyrimidine⁴ et du 1,2,4-triazole.⁵

Poursuivant nos recherches dans ce domaine, nous rapportons, dans ce travail, les résultats de l'étude de l'action de l'hydrazine et de la

Received 6 June 2007; accepted 30 October 2007.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Pôle de Compétences Pharmacochimie et du PROTARS III D13/71.

Address correspondence to E. M. Essassi, Laboratoire Chimie Organique Hétérocyclique, Université Mohammed V, Maroc. E-mail: emessassi@yahoo.fr

phénylhydrazine sur la 2-benzoyl-3-oxo-1,4-benzothiazine **1** obtenue par condensation de la dithiodianiline avec le benzoylacétate d'éthyle.⁶

Il est à noter qu'à notre connaissance, aucune réaction de ce type n'a été décrite dans la littérature.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'action de l'hydrazine, en quantité stoechiométrique ou en excès, sur la benzothiazine **1**, au reflux de l'acide acétique, conduit à la 4-[(2-aminophényl)sulfanyl]-5-hydroxy-3-phényl-1*H*-pyrazole **2** avec un rendement de 90%. Lorsque la phénylhydrazine est utilisée comme réactif binucléophile, en quantité stoechiométrique ou en excès, il nous a été possible d'isoler la 4-[(2-aminophényl)sulfanyl]-5-hydroxy-1,3-diphényl-1*H*-pyrazole **3** avec un rendement satisfaisant (Schéma 1).

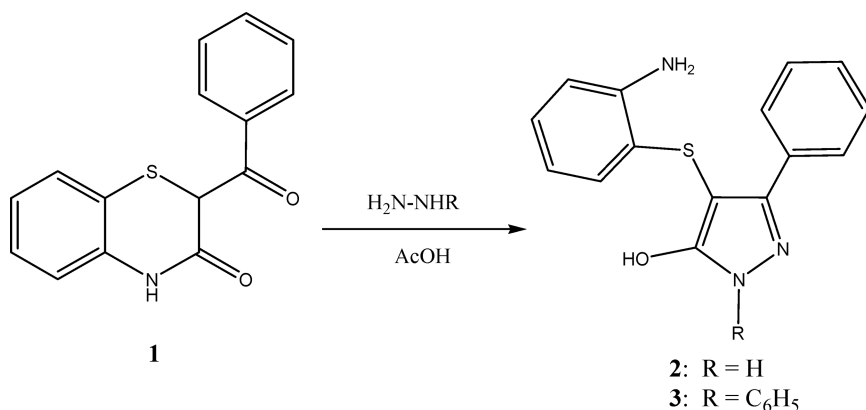


SCHÉMA 1

Les structures des produits **2** et **3** ont été établies sur la base des données spectrales (IR, RMN ^1H et ^{13}C , masse et RX). En effet, le spectre IR du composé **2** révèle la présence, en particulier, de bandes à 3399 et 3315 cm^{-1} caractéristiques des vibrations des liaisons N-H et d'une bande à 3189 cm^{-1} attribuable à la vibration de la liaison O-H. Le spectre de masse pris en mode impact électronique révèle la présence du pic moléculaire à $m/z = 283$.

Le spectre de RMN ^1H du composé **2**, pris dans le CDCl_3 en présence d'acide trifluoroacétique, révèle la présence de signaux correspondant aux protons aromatiques entre 7,28 et 7,83 ppm. D'autre part, le spectre RMN ^{13}C du composé **2** met en évidence tous les signaux correspondant

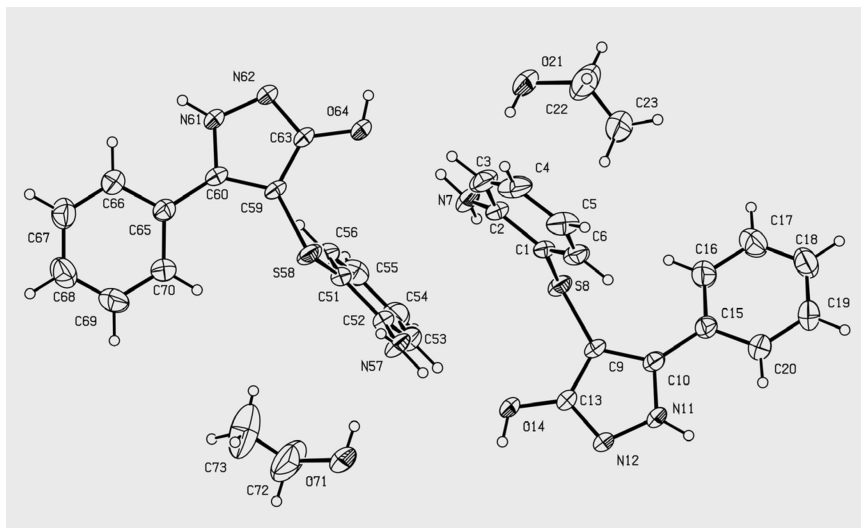


FIGURE 1 ORTEP du composé **2**.

aux atomes de carbone quaternaires et en particulier, un signal à 95,9 ppm attribuable à l'atome de carbone de la fonction émol en position 5.⁷

L'étude du composé **2** par diffraction des rayons X nous a permis d'établir sa structure avec exactitude (Figure 1). La collecte des intensités de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique de type CAD-4⁸ utilisant une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$. Les données cristallographiques⁹ et les conditions expérimentales sont rapportées dans les Tableaux (I–III).

Le composé **2** cristallise avec de l'éthanol dans un système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$. Les paramètres de la maille cristalline sont: $a = 16,753 \text{ \AA}$, $b = 11,025 \text{ \AA}$, $c = 18,272 \text{ \AA}$; $\beta = 96,10^\circ$ et $Z = 4$, et il y a dans l'unité asymétrique deux molécules de **2** et deux d'éthanol. Une fonction hydroxyle est liée au cycle pyrazole et la longueur de liaison $\text{C}(13)\text{--O}(14) = 1,332(3) \text{ \AA}$ est proche de celle de la liaison $\text{O}(71)\text{--C}(72) = 1,366(6) \text{ \AA}$. Pour la partie phényl-1*H*-pyrazole, les plans des deux cycles sont légèrement décalés. La cohésion cristalline est assurée par des liaisons hydrogène (Tableau IV). Les intensités ont été corrigées par des facteurs de polarisation de Lorentz et d'absorption. 4881 réflexions indépendantes ayant des intensités supérieures à 2σ ont été utilisées pour l'affinement de 415 paramètres pour conduire à des facteurs $R = 0,053$ et $R_w = 0,065$ en utilisant le programme SHELXL.¹⁰

TABLEAU I Données Cristallographiques

Formule	C ₃₄ H ₃₈ N ₆ O ₄ S ₂
M	658,8
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spacial	P2 ₁ /n
a [Å]	16.753(2)
b [Å]	11.025(4)
c [Å]	18.272(2)
β [°]	96.10(0)
V [Å ³]	3355.8(13)
D _{calc} [g · cm ⁻³]	1,304
Z	4
F(000)	1392
λ (CuK α) [Å]	1.54178
T [K]	296(2)
Nombre de réflexions uniques collectées	4881 / 4881
Données/ paramètres	4881/415
R, wR2 (I > 2 σ I)	0.0536 0.1467
R, WwR2 (all data)	0.0654 0.1576
S	1.060
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min)[e Å ⁻³]	0.389/-0.446

TABLEAU II Longueurs de Liaisons Intramoléculaires (Å)

C(1)-C(6)	1.375(4)	C(51)-S(58)	1.775(3)
C(1)-C(2)	1.406(4)	C(52)-C(53)	1.379(4)
C(1)-S(8)	1.775(3)	C(52)-N(57)	1.396(4)
C(2)-C(3)	1.380(4)	C(53)-C(54)	1.366(5)
C(2)-N(7)	1.391(4)	C(54)-C(55)	1.381(5)
C(3)-C(4)	1.351(5)	C(55)-C(56)	1.370(5)
C(4)-C(5)	1.391(5)	S(58)-C(59)	1.742(3)
C(5)-C(6)	1.384(4)	C(59)-C(60)	1.400(4)
S(8)-C(9)	1.739(3)	C(59)-C(63)	1.401(4)
C(9)-C(10)	1.396(4)	C(60)-N(61)	1.349(4)
C(9)-C(13)	1.396(4)	C(60)-C(65)	1.462(4)
C(10)-N(11)	1.348(4)	N(61)-N(62)	1.360(3)
C(10)-C(15)	1.466(4)	N(62)-C(63)	1.325(4)
N(11)-N(12)	1.366(3)	C(63)-O(64)	1.332(3)
N(12)-C(13)	1.327(4)	C(65)-C(70)	1.387(4)
C(13)-O(14)	1.332(3)	C(65)-C(66)	1.392(4)
C(15)-C(20)	1.384(4)	C(66)-C(67)	1.373(5)
C(15)-C(16)	1.386(5)	C(67)-C(68)	1.369(6)
C(16)-C(17)	1.375(5)	C(68)-C(69)	1.367(6)
C(17)-C(18)	1.365(6)	C(69)-C(70)	1.369(5)
C(18)-C(19)	1.361(6)	O(21)-C(22)	1.427(5)
C(19)-C(20)	1.381(5)	C(22)-C(23)	1.340(5)
C(51)-C(56)	1.381(4)	O(71)-C(72)	1.366(6)
C(51)-C(52)	1.411(4)	C(72)-C(73)	1.298(8)

TABLEAU III Angles Intramoléculaires (°)

C(6)-C(1)-C(2)	119.9(3)	C(56)-C(51)-S(58)	124.7(2)
C(6)-C(1)-S(8)	123.9(2)	C(52)-C(51)-S(58)	116.2(2)
C(2)-C(1)-S(8)	116.1(2)	C(53)-C(52)-N(57)	120.8(3)
C(3)-C(2)-N(7)	121.0(3)	C(53)-C(52)-C(51)	118.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.1(3)	N(57)-C(52)-C(51)	120.8(3)
N(7)-C(2)-C(1)	120.7(3)	C(54)-C(53)-C(52)	121.8(3)
C(4)-C(3)-C(2)	121.9(3)	C(53)-C(54)-C(55)	119.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.5(3)	C(56)-C(55)-C(54)	119.7(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.7(3)	C(55)-C(56)-C(51)	121.2(3)
C(1)-C(6)-C(5)	120.8(3)	C(59)-S(58)-C(51)	102.82(13)
C(9)-S(8)-C(1)	104.08(13)	C(60)-C(59)-C(63)	105.1(2)
C(10)-C(9)-C(13)	105.3(2)	C(60)-C(59)-S(58)	129.9(2)
C(10)-C(9)-S(8)	130.8(2)	C(63)-C(59)-S(58)	124.8(2)
C(13)-C(9)-S(8)	123.7(2)	N(61)-C(60)-C(59)	105.5(2)
N(11)-C(10)-C(9)	105.6(2)	N(61)-C(60)-C(65)	121.5(2)
N(11)-C(10)-C(15)	121.6(2)	C(59)-C(60)-C(65)	132.9(2)
C(9)-C(10)-C(15)	132.7(3)	C(60)-N(61)-N(62)	113.0(2)
C(10)-N(11)-N(12)	112.8(2)	C(63)-N(62)-N(61)	104.7(2)
C(13)-N(12)-N(11)	104.4(2)	N(62)-C(63)-O(64)	122.6(3)
N(12)-C(13)-O(14)	122.5(2)	N(62)-C(63)-C(59)	111.7(2)
N(12)-C(13)-C(9)	111.8(2)	O(64)-C(63)-C(59)	125.7(2)
O(14)-C(13)-C(9)	125.7(2)	C(70)-C(65)-C(66)	117.7(3)
C(20)-C(15)-C(16)	117.6(3)	C(70)-C(65)-C(60)	122.3(3)
C(20)-C(15)-C(10)	120.8(3)	C(66)-C(65)-C(60)	120.0(3)
C(16)-C(15)-C(10)	121.6(3)	C(67)-C(66)-C(65)	120.7(3)
C(17)-C(16)-C(15)	120.9(3)	C(68)-C(67)-C(66)	120.9(4)
C(18)-C(17)-C(16)	121.0(4)	C(69)-C(68)-C(67)	118.9(3)
C(19)-C(18)-C(17)	118.7(3)	C(68)-C(69)-C(70)	121.3(4)
C(18)-C(19)-C(20)	121.3(4)	C(69)-C(70)-C(65)	120.6(3)
C(19)-C(20)-C(15)	120.4(4)	C(23)-C(22)-O(21)	119.6(4)
C(56)-C(51)-C(52)	119.1(3)	C(73)-C(72)-O(71)	126.7(6)

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton de composé **3**, pris dans le CDCl₃ en présence d'acide trifluoroacétique, révèle, la présence de signaux correspondant aux protons aromatiques entre 7,20 et 7,85 ppm. Le spectre de RMN ¹³C du composé **3** présente, en

TABLEAU IV Distances des Liaisons Hydrogène (Å)

D—H...A	d(H...A)	Code de symétrie
N(7)—H(7A)...O(64)	2.954(3)	
O(14)—H(14)...N(62, II)	2.645(3)	[x,y-1,z]
O(64)—H(64)...N(12, III)	2.649(3)	[x,1+y,z]
N(61)—H(61)...O(71, III)	2.794(3)	[x,1+y,z]

particulier, un signal à 97,4 ppm attribuable au carbone de la fonction éno1 en position 5.⁷ Dans le spectre de masse du composé **3** pris en electrospray mode positif ES⁺, on relève les ions caractéristiques [M+1]⁺ = 360, [M+Na]⁺ = 382 et [2M+Na]⁺ = 741.

La formation des pyrazoles **2** et **3** peut s'expliquer par l'attaque initiale du carbonyle du groupe benzoyle par l'hydrazine pour donner, après perte d'une molécule d'eau, l'hydrazone correspondante **A** (Schéma 2). L'attaque du groupe carbonyle en position 3 du cycle benzothiazine, par le groupe amino provoque l'ouverture du cycle benzothiazinique au niveau de la liaison C₃ – N₄ pour donner la pyrazolone **B** qui se présente sous la forme hydroxy, comme cela a été précédemment observé par nous-mêmes à propos des hydroxy pyrazoles.¹¹

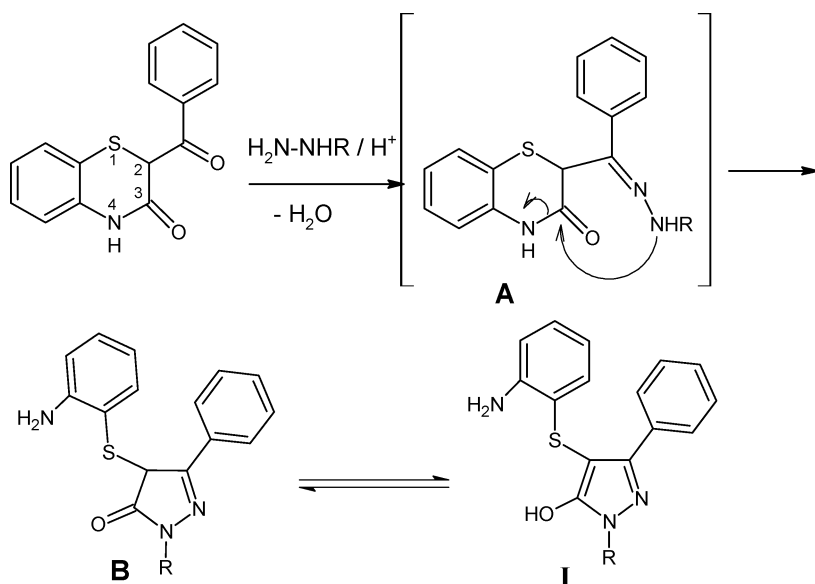


SCHÉMA 2

Ainsi, dans ce travail, il nous a été possible de décrire pour la première fois la synthèse des 4-[(2-aminophényl)sulfanyl]-5-hydroxy-3-phényl-1*H*-pyrazoles, obtenus par hydrazinolyse de la 2-benzoyl-3-oxo-1,4-benzothiazine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion non corrigés ont été pris en tube capillaire sur un appareil Büchi et les spectres RMN ^1H (300 MHz) et RMN ^{13}C (75 MHz) ont été enregistrés sur un appareil Brüker Avance 300A; les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre IRTF VERTEX 70 (ATR cristal Diamant) et les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre de masse de type Trappe d'ions pour l'impact électronique et sur un spectromètre de masse LCQ Advantage MAX de type trappe d'ions pour l'électrospray.

4-[(2-Aminophényl)sulfanyl]-5-hydroxy-3-phényl-1-H-pyrazole (2)

A 1 g (3,7 mmol) de la 2-benzoyl-3-oxo-1,4-benzothiazine **1** dissout dans 80 mL d'acide acétique, on ajoute goutte à goutte un excès d'hydrate d'hydrazine (5 mL). La solution est portée à reflux pendant 15 min ou laissée sous agitation magnétique à température ambiante pendant 5 jours. On évapore l'acide acétique sous pression réduite, on obtient une huile visqueuse qui cristallise après refroidissement à température ambiante. Le produit ainsi formé est lavé à l'éther puis recristallisé dans l'éthanol. On isole à l'état pur 0,95 g (90%) de 5-hydroxy pyrazole **2** sous forme de monocristaux verts. F $^{\circ}\text{C}$: 234–236; IR (ATR) (ν_{max} , cm^{-1}): 3399; 3315; 3189; 1607. RMN ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): δ = 7,28–7,83 (m, H-arom). RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): δ = 95,9 (C-q); 124,3 (C-q); 126,8 (C-q); 128,3 (C-q); 131,5 (C-q); 150,3 (C-q); 159,1 (C-q); 124,1 (CH-arom); 129,6 (CH-arom); 131,6 (CH-arom); 132,3 (CH-arom); 132,6 (CH-arom); 137,2 (CH-arom). MS (IE) m/z = 283.

4-[(2-Aminophényl)sulfanyl]-5-hydroxy-1,3-diphényl-1-H-pyrazole (3)

1 g (3,7 mmol) de 2-benzoyl-3-oxo-1,4-benzothiazine **1** est placé dans 80 mL d'acide acétique, un léger excès de phénylhydrazine est ajouté goutte à goutte. La solution est maintenue à température ambiante sous agitation magnétique pendant 7 jours. Le solvant est évaporé sous pression réduite, on obtient une huile. Un produit précipite rapidement, il est filtré et lavé à l'éthanol. Après recristallisation à l'éthanol, on obtient le produit **3** (0,86 g, 65%). F $^{\circ}\text{C}$: 148–150; IR (ATR) (ν_{max} , cm^{-1}): 3100; 2850; 1597. RMN ^1H ($\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): δ = 7,28–7,85 (m, H-arom). RMN ^{13}C ($\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): δ = 97,4 (C-q); 125,6 (C-q); 127,9 (C-q); 132,7 (C-q); 132,8 (C-q); 151,3 (C-q); 162,3 (C-q); 123,9 (CH-arom); 124,3 (CH-arom); 128,5 (CH-arom); 129,7 (CH-arom); 129,8 (CH-arom);

129,9 (CH-arom); 130,9 (CH-arom); 131,9 (CH-arom); 132,8 (CH-arom); 137,1 (CH-arom). SM (ES⁺) [M+1] = 360; [M+23] = 382 et [2M+23] = 741.

RÉFÉRENCES AND NOTES

- [1] (a) B. Djerrari, J. Fifani, N. H. Ahabchane, E. M. Essassi, B. Garrigues, and M. Pierrot, *Indian J. Chem.*, **42B**, 2558 (2003); (b) E. M. Rakib, M. Benchidmi, E. M. Essassi, A. El Bouadili, M. Khouili, M. Visseaux, and M. Dolors Pujol, *Heterocycles*, **53**, 2617 (2000).
- [2] B. Djerrari, J. Fifani, E. M. Essassi, B. Garrigues, and M. Pierrot, *Indian J. Chem.*, **42B**, 2820 (2003).
- [3] (a) B. El Otmani, M. El Mahi, and E. M. Essassi, *C. R. Chimie*, **5**, 517 (2002); (b) B. El Otmani, A. El Hakmaoui, J. Fifani, E. M. Essassi, and A. Gueifier, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **4**, 285 (2001).
- [4] (a) B. Djerrari, E. M. Essassi, J. Fifani, and B. Garrigues, *C. R. Chimie*, **5**, 177 (2002); (b) B. Djerrari, E. M. Essassi, J. Fifani, and M. Pierrot, *Acta. Cryst.*, **E57**, 0500 (2001).
- [5] B. El Otmani and E. M. Essassi, *J. Mar. Chim. Heterocycl.*, **2**, 38 (2003).
- [6] A. Keita, E. M. Essassi, and M. Salem; *J. Soc. Chim. Tunisie*, **4**, 747 (2000).
- [7] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991).
- [8] Enraf-Nonius CAD-4 Software, Version 5.0, (Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1989).
- [9] CCDC 649329 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [10] G. M. Sheldrick, C. Krüger, and R. Goddard, *SHELX 86 in Crystallography*, (Oxford University Press, New York, 1985), pp 175–189.
- [11] B. Djerrari, E. M. Essassi, and J. Fifani, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **128**, 521 (1991).