SRC - Mai 1991

ISOXAZOLOPYRIMIDINES : aspects synthétiques, comportement en spectrométrie de masse et en pyrolyse-éclair sous vide.

M.Flammang-Barbieux, R.Flammang et S.Laurent
Laboratoire de Chimie Organique
Université de Mons - Hainaut.

L'intérêt biologique des pyrimidines fusionnées à d'autres hétérocycles a fait de ces substances d'intéressantes cibles de synthèse. Cette communication décrit la synthèse aisée des systèmes isoxazolo [5,4-d] pyrimidine-4(5H)-ones, I, et 4-aminoisoxazolo [5,4-d] pyrimidines, II, par action d'orthoesters sur des o-aminoesters ou o-aminonitriles dérivés de l'isoxazole suivie de cyclisation par une amine primaire (schéma 1).

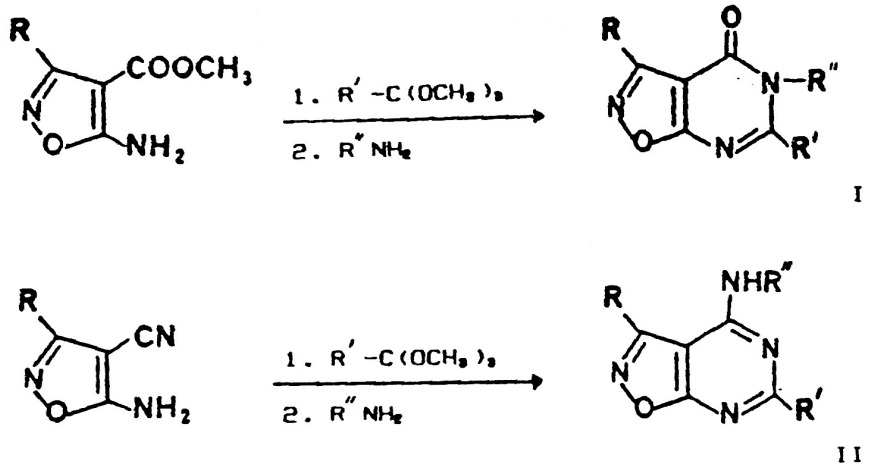

Schéma 1.

R = CH_3, C_6H_5 R' = H, CH_3 R'' = H, CH_3

Les substances de type I sont remarquablement stables après ionisation par impact électronique et caractérisées par une fragmentation commune conduisant à des ions fragments $[R,C_3,N,O]^{+\cdot}$. L'activation collisionnelle permet de leur conférer la structure cumulénique $[R-N=C=C=C=O]^{+\cdot}$, vinylogue d'isocyanates. Les molécules de type II présentent un comportement analogue et génèrent des ions $[R-N=C=C=C=N-H]^{+\cdot}$, ce qui implique un réarrangement de Dimroth durant le processus de fragmentation des ions moléculaires.

Dans les conditions de pyrolyse-éclair sous vide (couplée à la spectrométrie de masse en tandem), deux processus compétitifs sont mis en évidence :

i) un processus d'isomérisation de I et II probablement en systèmes oxazolopyrimidines (le spectre CA des ions moléculaires est modifié vers 500°)

ii) la formation à plus haute température (800°) de systèmes cumuléniques neutres initiés par un clivage du lien N-O et transposition de Wolff du groupe R.