

**NOUVELLE VOIE D'ACCÈS AU PYRIMIDO-PYRAZOLINONES
ET TRIAZOLOTRIAZINES PAR ACTION DES IMIDATES
N-ACYLES ET N-ETHOXY-CARBONYLES SUR L'AMINO-5
MÉTHYL-1 PYRAZOLINE-4 ONE-3 ET L'AMINO-4-TRIAZOLE-1, 2, 4**

M.T. KADDACHI*, B. HAJJEM** et B. BACCAR**

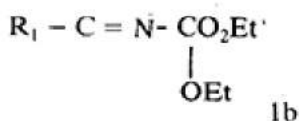
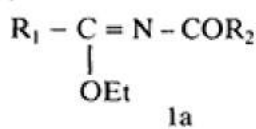
* Ecole nationale d'ingénieurs, 6029 Gabès (Tunisie)

** Département de chimie, Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis (Tunisie).

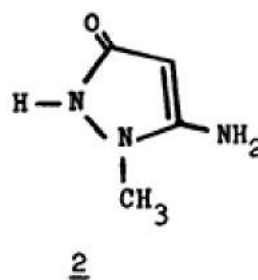
RÉSUMÉ : Nous avons mis au point, au cours de ce travail une nouvelle méthode de synthèse des pyrimidopyrazolinones et des triazolotriazines, qui consiste à faire réagir les imidates N-acylés et N-éthoxy carbonylés sur l' amino-5 méthyl-1 pyrazoline-4 one-3 et l' amino-4-triazole-1, 2, 4.

I. Introduction.

La condensation des amines hétérocycliques avec des réactifs bifonctionnels 1-3 (dicétones, céto-esters, cétonitriles, etc.) est une réaction très utilisée en synthèse hétérocyclique [1, 6]. Au cours de travaux antérieurs [7, 8], nous avons mis en évidence des méthodes de synthèse originales de purines, d'oxopurines, de benzimidazolotriazines, de pyrazolotriazines et de triazolotriazines par simple condensation d'imino-esters N-acylés (**1a**) et N-éthoxy carbonylés (**1b**) avec diverses amines hétérocycliques.



Nous poursuivons notre travail en décrivant dans cet article l'action des imidates **1a** et **1b** sur l' amino-5 méthyl-1 pyrazoline-4 one-3 (**2**) et l' amino-4 triazole -1, 2, 4 (**3**).

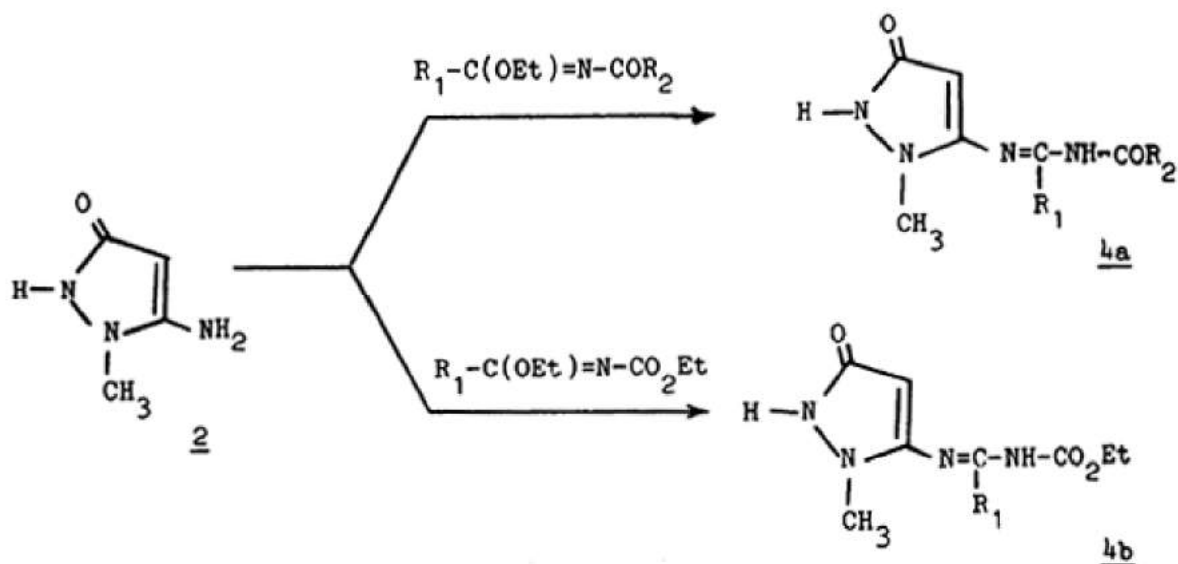


Les pyrimidopyrazolinones (**5a** et **5b**) et les triazolotriazines (**7a** et **7b**) obtenus peuvent trouver des applications en chimiothérapie. Des composés à structure similaire se sont révélés actifs contre certaines tumeurs cancéreuses [9] et la goutte [10].

II. Résultats.

1) Action des imidates **1a et **1b** sur l'aminopyrazolinone **2**.**

Les imidates du type **1a** et **1b** sont connus pour réagir avec les réactifs à motif NH₂- (amines, hydrazines, etc.) pour conduire à des produits de substitution du motif alcoyle. La mise en contact dans un solvant de quantités équimoléculaires d'imino-esters **1a** ou **1b** et d'aminopyrazoline **2**



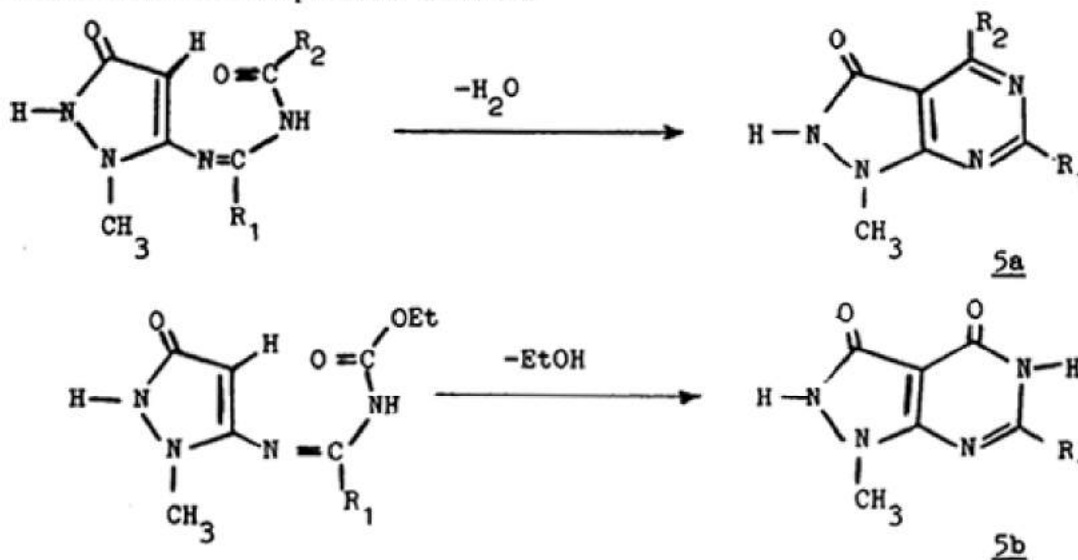
fournit quantitativement les amides **4a** ou **4b** correspondantes. De tels intermédiaires sont généralement isolables et purifiables par recristallisation dans les alcools. Ils sont facilement identifiables grâce à leurs spectres IR et de RMN du proton.

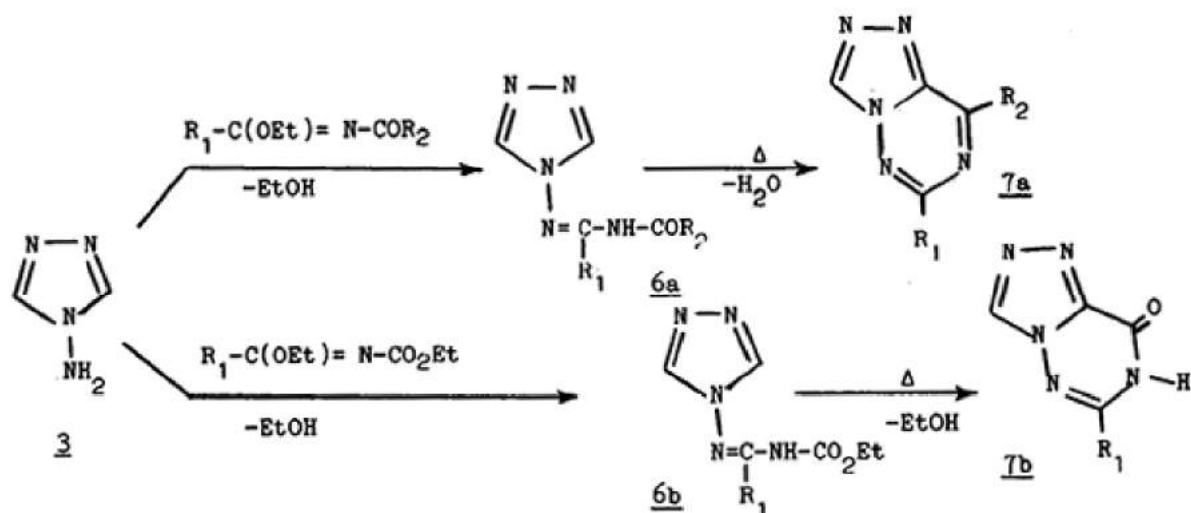
page à 30°C dans le xylène les transforme en pyrimidopyrazolinones (**5a** et **5b**). Le carbone en position 4 de l'hétérocycle est suffisamment nucléophile pour attaquer les carbones des fonctions COR_2 et CO_2Et

- 4a - 1 : $R_1 = \emptyset, R_2 = Me$
- 4a - 2 : $R_1 = \emptyset, R_2 = Et$
- 4a - 3 : $R_1 = p.Me\emptyset, R_2 = Me$
- 4a - 4 : $R_1 = p.Me\emptyset, R_2 = Et$
- 4a - 5 : $R_1 = p.Me\emptyset, R_2 = iPr$
- 4b - 1 : $R_1 = \emptyset$
- 4b - 2 : $R_1 = p.Me\emptyset$

- 5a - 1 : $R_1 = \emptyset, R_2 = Me$
- 5a - 2 : $R_1 = \emptyset, R_2 = Et$
- 5a - 3 : $R_1 = p.Me\emptyset, R_2 = Me$
- 5a - 4 : $R_1 = p.Me\emptyset, R_2 = Et$
- 5a - 5 : $R_1 = p.Me\emptyset, R_2 = iPr$
- 5a - 6 : $R_1 = p.Me\emptyset, R_2 = tBu$
- 5a - 7 : $R_1 = \emptyset, R_2 = iPr$
- 5a - 8 : $R_1 = \emptyset, R_2 = tBu$
- 5b - 1 : $R_1 = \emptyset$

Les amines **4b** et **4b** sont stables à la température ambiante ou basse température. Un chauffage





La réaction de cyclisation des amidines intermédiaires peut être suivie en spectroscopie IR. Le passage de **4a** à **5a**, par exemple, s'accompagne de la disparition sur les spectres IR de la bande vers 1690 cm^{-1} due au motif $=N-COR_2$. La transformation de **4b** en **5b** se traduit par le remplacement de la bande ν_{CO_2Et} par une bande ν_{N-C-C} de cycle non tendu.

2) Action de **1a** et **1b** sur l'amino-4-triazole-1, 2, 4, (3).

Le mécanisme de la réaction de **1a** et **1b** avec **3** est similaire à celui de **1a** ou **1b** avec **2**. La synthèse de l'hétérocycle binucléaire se fait en deux étapes: formation dans un premier temps d'une amidine (**6a** ou **6b**) qui par chauffage se cyclise dans un deuxième temps en triazolo-triazines (**7a**) ou en oxotriazolo-triazines (**7b**).

- 6a - 1 : $R_1 = \emptyset$, $R_2 = Me$
 6a - 2 : $R_1 = \emptyset$, $R_2 = Et$
 6a - 3 : $R_1 = \emptyset$, $R_2 = tBu$
 6b - 1 : $R_1 = \emptyset$
 7a - 1 : $R_1 = \emptyset$, $R_2 = Me$
 7a - 2 : $R_1 = \emptyset$, $R_2 = Et$
 7a - 3 : $R_1 = \emptyset$, $R_2 = tBu$
 7a - 4 : $R_1 = p.Me\emptyset$, $R_2 = tBu$
 7b - 1 : $R_1 = \emptyset$

Les intermédiaires **6a** et **6b** sont beaucoup plus stables que leurs homologues **4a** et **4b**. Le passage de **6a** et **6b** respectivement à **7a** et **7b** nécessite un chauffage prolongé dans des solvants à température d'ébullition supérieure à 100° . Cette inertie semble être due à la faible nucléophilie du carbone 3 du cycle triazolique.

III. Partie expérimentale.

Les aspects IR ont été enregistrés sur un spectromètre du type Perkin Elmer 681, ceux de la RMN du proton ont été mesurés à 60MHz sur un appareil Jéol 60. La référence interne est le TMS. Les déplacements chimiques sont exprimés en p.p.m. (s: singulet; d: doublet; t: triplet; q: quadruplet; m: multiplet ou massif). Les spectres de masse ont été réalisés à 70 électron-volts sur un spectrographe MS50AEI. Les microanalyses ont été effectuées par le service de microanalyse du CNRS de Vernaison en France.

Les imidates N-acylés **1a** et N-éthoxycarbonylés **1b** ont été préparés suivant un mode opératoire décrit dans la littérature [11] et l'amino-5 méthyl-1 pyrazoline-4 one-3 [12]. L'amino-4 triazole-1, 2, 4 (3) est vendu dans commerce.

1) Préparation des amidines N-acylées et N-éthoxycarbonylées.

On mélange 0,01 mole d'amino-5 méthyl-1 pyrazoline-4 one-3, ou d'amino-4 triazole-1, 2, 4, et 0,01 mole d'imidate N-acylé **1a** ou N-éthoxycarbonylé **1b** dans 15 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé pendant deux heures à $40^\circ C$. On concentre la solution; l'amidaine qui précipite est séparée par filtration puis lavée plusieurs fois à l'éther. Le mode opératoire est général pour toutes les amidines. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 80%.

4a-1: $F = 145^\circ C$

● IR : (en suspension dans un hydrocarbure perfluoré)

- $\nu_{N-H} = 3330-3150\text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{C=O} = 1685\text{ cm}^{-1}$,
 $\nu_{C-N} = 1645\text{ cm}^{-1}$

● Analyse :

	%C	%H	%N	%O
Cal.	60,46	5,43	21,70	12,40
Tr.	60,40	5,39	21,68	12,53

4a - 2 : 130°C

● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{N-H} = 3330-3150 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=O} = 1685 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=N} = 1645 \text{ cm}^{-1},$$

4a - 3 : F = 143°C

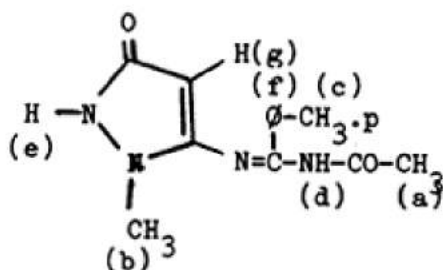
● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{N-H} = 3330-3150 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=O} = 1680 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=N} = 1645 \text{ cm}^{-1},$$

● RMN du ¹H (solvant : DMF (d₆))



$$\delta_{(a)} = 3,02 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{(b) \text{ et } (c)} = 3,25 \text{ p.p.m. (d)}$$

$$\delta_{(d) \text{ et } (e)} = 4,52 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{(f) \text{ et } (g)} = 7,75 \text{ p.p.m. (m)}$$

4a - 4 : F = 138°C

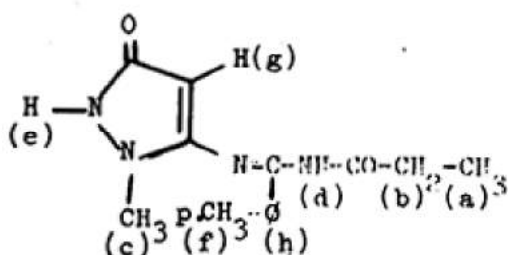
● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{N-H} = 3330-3150 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=O} = 1685 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=N} = 1645 \text{ cm}^{-1},$$

● RMN du ¹H (dans DMF (d₆))



$$\delta_{(a)} = 1,40 \text{ p.p.m. (t)}$$

$$\delta_{(b)} = 3,15 \text{ p.p.m. (q)}$$

$$\delta_{(c), (d) \text{ et } (e)} = 3,82 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{(f)} = 2,41 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{(g)} = 7,90 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{(h)} = 7,25 - 8,37 \text{ p.p.m. (2d)}$$

4a - 5 : F = 141°C

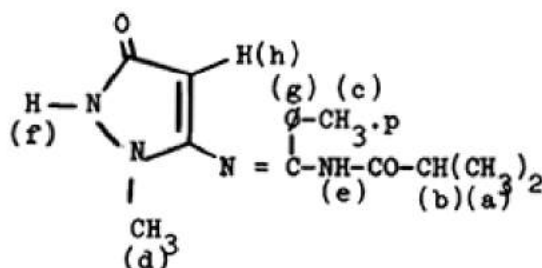
● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{N-H} = 3350-3160 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=O} = 1690 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=N} = 1650 \text{ cm}^{-1},$$

● RMN du ¹H (solvant DMF (d₆))



$$\delta_{(a)} = 1,15 \text{ p.p.m. (d)}$$

$$\delta_{(b)} = 2,90 \text{ p.p.m.}$$

$$\delta_{(c)} = 3,00 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{(d)} = 3,22 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{(e) \text{ et } (f)} = 4,50 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{(g)} = 7,55 \text{ p.p.m. (m)}$$

$$\delta_{(h)} = 7,90 \text{ p.p.m. (s)}$$

4b - 1 : F = 182°C

● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{NH} = 3390-3300 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=N} = 1615 \text{ cm}^{-1}$$

4b - 2 : F = 196°C

● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{NH} = 3390-3300 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=N} = 1615 \text{ cm}^{-1}$$

6a - 1 : F = 158°C

● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{NH} = 3200 \text{ cm}^{-1}, \nu_{CO} = 1705 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=N} = 1610 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=C} = 1580 - 1510 - 1490 \text{ cm}^{-1}$$

● Analyse :

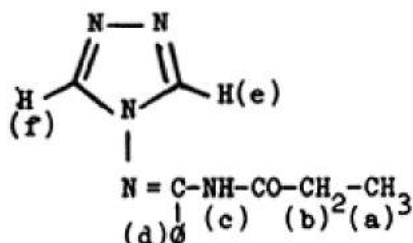
	%C	%H	%N	%O
Cal.	57,64	4,80	30,57	6,98
Tr.	57,25	4,85	30,56	7,31

6a - 2 : F = 155°C

● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\begin{aligned} \nu_{N-H} &= 3200 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{CO} &= 1695 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C-N} &= 1605 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C=C} &= 1580 - 1510 - 1490 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

● RMN du ^1H (solvant : DMSO (d_6))



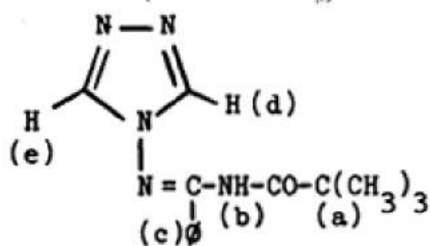
$$\begin{aligned} \delta_{(a)} &= 1,07 \text{ p.p.m. (t)} \\ \delta_{(b)} &= 2,50 \text{ p.p.m. (q)} \\ \delta_{(c)} &= 3,28 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{(d)} &= 7,45 \text{ p.p.m. (m)} \\ \delta_{(e) \text{ et } (f)} &= 8,37 \text{ p.p.m.} \end{aligned}$$

6a - 3 : F = 116°C

● IR (en suspension dans un HCPF)

$$\begin{aligned} \nu_{N-H} &= 3205 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{CO} &= 1700 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C-N} &= 1610 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{C=C} &= 1585 - 1510 - 1490 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

● RMN du ^1H (solvant CDCl_3)



$$\begin{aligned} \delta_{(a)} &= 1,2 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{(b)} &= 8,15 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{(c)} &= 7,60 \text{ p.p.m. (m)} \\ \delta_{(d) \text{ et } (e)} &= 8,32 \text{ p.p.m. (s)} \end{aligned}$$

6b - 1 : F = 179°C

● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{NH} = 3200, \nu_{CN} = 1700 \text{ cm}^{-1}$$

● Analyse :

	%C	%H	%N	%O
Cal.	55,60	5,02	27,03	12,35
Tr.	55,52	4,90	27,47	12,11

2) Préparation des pyrimidopyrazolinones.

On dissout 0,01 mole d'aminopyrazoline 2 dans 5ml de diméthyl formamide puis on ajoute 0,01 mole d'imidate N-acylé ou N-éthoxycarbonylé. Le mélange est chauffé pendant 24 heures à 130°C. Après refroidissement, un solide précipite, on le sépare et on le recristallise dans un mélange de diméthyl formamide et d'éthanol absolu (à volumes égaux). Le rendement est de l'ordre de 55%.

5a - 1 : F = 278°C

● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{C-N} = 1605 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1580 - 1565 \text{ cm}^{-1}$$

● RMN du ^1H (solvant DMSO (d_6))

$$\begin{aligned} \delta_{CH-N} &= 3,80 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{CH_3-C-N} &= 2,73 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{NH-CO} &= 8,23 \text{ p.p.m.} \\ \delta_{C_6H_5} &= 7,96 \text{ p.p.m. (m)} \end{aligned}$$

● Masse (70 ev) : m/c = 240

5a - 2 : F = 275°C

● IR : (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{C-N} = 1605 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1580 - 1565 \text{ cm}^{-1}$$

● RMN du ^1H (solvant DMSO (d_6))

$$\begin{aligned} \delta_{CH_3-CH_2-} &= 1,40 \text{ p.p.m. (t)} \\ \delta_{CH_3-CH_2-} &= 3,08 \text{ p.p.m. (q)} \\ \delta_{CH_3-N} &= 3,88 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{C_6H_5 \text{ et } <NH} &= 7,98 \text{ p.p.m. (m)} \end{aligned}$$

5a - 3 : F = 282°C

● IR (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{C-N} = 1605 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1590 - 1565 \text{ cm}^{-1}$$

● RMN du ^1H (solvant : DMSO (d_6))

$$\begin{aligned} \delta_{CH_3-N} &= 3,76 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{CH_3-C-N} &= 2,68 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{>NH} &= 8,20 \text{ p.p.m.} \\ \delta_{p,CH_3-\phi} &= 2,35 \text{ p.p.m. (s)} \\ \delta_{p,CH_3-C_6H_4-} &= 7,27 - 8,35 \text{ p.p.m. (2d)} \end{aligned}$$

● Analyse :

	%C	%H	%N	%O
Cal.	66,14	5,51	22,04	6,30
Tr.	66,20	5,51	22,37	6,49

- Masse (70 ev) : m/e = 254

5a - 4 : F = 265°C

- IR (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{C=N} = 1605 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=C} = 1585 - 1565 \text{ cm}^{-1}$$

- RMN du ^1H (solvant : DMSO (d_6))

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{N}^<} = 3,75 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 1,35 \text{ p.p.m. (t)},$$

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{CH}_2-} = 3,10 \text{ p.p.m. (q)}$$

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-} = 2,35 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4} = 7,17 - 8,10 \text{ p.p.m. (2d)}$$

5a - 5 : F = 245°C

- IR (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{C=N} = 1605 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=C} = 1590 - 1558 \text{ cm}^{-1}$$

- RMN du ^1H (solvant : DMSO (d_6))

$$\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{CH}-} = 1,35 \text{ p.p.m. (d)},$$

$$\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{CH}-} = 3,50 \text{ p.p.m. (m)},$$

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{N}^<} = 3,78 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{\text{p.CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-} = 2,40 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{\text{p.CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4} = 7,18 - 8,30 \text{ p.p.m. (2d)}$$

- Analyse:

	%C	%H	%N	%O
Cal.	68,09	6,38	19,86	5,67
Tr.	68,00	6,30	19,91	5,79

5a - 6 : F = 269°C

- IR (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{C=N} = 1580 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1575 - 1550 \text{ cm}^{-1}$$

- R.M.N. du ^1H (solvant D.M.S.O. (d_6))

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{N}^<} = 3,85 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{-\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 1,55 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{\text{p.CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-} = 2,30 \text{ p.p.m. (s)}$$

$$\delta_{\text{p.CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4} = 7,32 - 8,60 \text{ p.p.m. (2d)},$$

$$\delta_{>\text{NH}} = 8,28 \text{ p.p.m.}$$

- Analyse :

	%C	%H	%N	%O
Cal.	68,92	6,76	18,92	5,40
Tr.	69,54	6,73	18,74	5,74

- Masse : m/e = 296

5a - 7 : F = 251°C

- IR (un suspension dans un HCPF)

$$\nu_{C=N} = 1605 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1580 - 1565 \text{ cm}^{-1}$$

RMN du ^1H (solvant DMSO (d_6))

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{N}^<} = 3,90 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{-\text{CH}(\text{CH}_3)_2} = 1,41 \text{ p.p.m. (d)},$$

$$\delta_{-\text{CH}(\text{CH}_3)_2} = 2,60 \text{ p.p.m.}$$

$$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5-} = 8,00 \text{ p.p.m. (m)},$$

$$\delta_{>\text{NH}} = 7,95 \text{ p.p.m.}$$

5a - 8 : F = 240°C

- IR (solvant CHCl_3)

$$\nu_{C=N} = 1590 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1575 - 1560 \text{ cm}^{-1}$$

- RMN du ^1H (solvant DMSO (d_6))

$$\delta_{\text{CH}_3-\text{N}^<} = 4,02 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{-\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 1,62 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{<\text{NH}} = 7,30 \text{ p.p.m.}$$

$$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} = 8,06 \text{ p.p.m. (m)}$$

5b - 1 : F = 216°C

- IR (en suspension dans un HCPF)

$$\nu_{C=N} = 1615 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1590 - 1560 \text{ cm}^{-1}$$

- Analyse :

	%C	%H	%N	%O
Cal.	59,50	4,13	23,14	13,22
Tr.	59,43	4,10	23,18	13,29

3) Préparation des triazolotriazines.

Le chauffage de 0,01 mole d'imidate N-acylé ou N-éthoxycarbonylé et de 0,01 mole d' amino-4 triazole-1, 2, 4 dans 10 à 15 ml de xylène pendant 72 heures donne un produit qu'on purifie par recristallisation dans l'éthanol absolu. Le rendement est de l'ordre de 70%.

7a - 1 : F = 176°C

- IR (solvant CHCl_3)

$$\nu_{C-H} 1650 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1590 - 1570 - 1530 \text{ cm}^{-1}$$

- RMN du ^1H (solvant : CDCl_3)

$$\delta_{\text{CH}_3} = 3,00 \text{ p.p.m. (s)},$$

$$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5-} = 7,96 \text{ p.p.m. (m)},$$

$$\delta_{-\text{CH}=\text{N}} = 9,20 \text{ p.p.m. (s)}$$

● Analyse

	%C	%H	%N
Cal.	62,55	4,26	33,17
Tr.	62,33	4,30	33,10

7a - 2 : F = 124°C

● IR (solvant CHCl₃)

$$\nu_{C=N} = 1590 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1565-1530-1505 \text{ cm}^{-1}$$

● RMN du ¹H (solvant : CCl₄)

$\delta_{CH_3-CH_2} = 1,56 \text{ p.p.m. (d)}$,
 $\delta_{CH_3-CH_2-} = 3,43 \text{ p.p.m. (q)}$,
 $\delta_{C_6H_5-} = 7,84 \text{ p.p.m. (m)}$
 $\delta_{CH=N-} = 9,00 \text{ p.p.m. (s)}$

● Analyse :

	%C	%H	%N
Cal.	64,00	4,89	31,11
Tr.	62,83	4,76	30,27

7a - 3 : F = 151°C

● IR (solvant CHCl₃)

$$\nu_{C=N} = 1590 \text{ cm}^{-1}, \nu_{C=C} = 1565-1550-1530 \text{ cm}^{-1}$$

● RMN du ¹H (solvant CDCl₃)

$\delta_{-C(CH_3)_3} = 2,70 \text{ p.p.m.}$,
 $\delta_{C_6H_5-} = 7,68 \text{ p.p.m. (m)}$,
 $\delta_{-CH=N-} = 8,85 \text{ p.p.m. (s)}$

● Analyse :

	%C	%H	%N
Cal.	66,40	5,93	27,66
Tr.	66,38	5,95	27,64

● Masse (70 ev) : m/e = 253

7a - 4 : F = 170°C

● IR (solvant CHCl₃)

$$\nu_{C=N} = 1615 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{C=C} = 1585-1550-1515 \text{ cm}^{-1}$$

● RMN du ¹H (solvant CDCl₃)

$\delta_{-C(CH_3)_3} = 1,30 \text{ p.p.m. (s)}$,
 $\delta_{p,CH_3-C_6H_4-} = 2,22 \text{ p.p.m. (s)}$
 $\delta_{p,CH_3-C_6H_4-} = 7,00-8,00 \text{ p.p.m. (2d)}$,
 $\delta_{-CH=N-} = 8,80 \text{ p.p.m. (s)}$

7a - 1 : F = 213°C

○ IR (en suspension dans un HCPF)

$\delta_{NH} = 3240 \text{ cm}^{-1}$,
 $\delta_{CO} = 1730 \text{ cm}^{-1}$,
 $\delta_{C=N} = 1630 \text{ cm}^{-1}$

● RMN du ¹H (solvant : C₅D₅N)

$\delta_{-CH=N- \text{ et } >NH} = 8,67 \text{ p.p.m.}$,
 $\delta_{C_6H_5} = 7,33 \text{ p.p.m.}$

Soumis en novembre 1988 – Accepté en avril 1989

RÉFÉRENCES

1. Dornow A. Siebrecht M. – *Ber.* 1960, **93**, 1106.
2. Taylor E.C., Barton J.W. – *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 2448.
3. Ried W., Köcher E.U. – *Ann. Chem.*, 1961, **647**, 116.
4. Ried W., Peuchert K.P. – *Ann. Chem.*, 1962, **660**, 104.
5. Papini P. – *Cazz. Chim. Ital.*, 1953, **83**, 861.
6. Schmidt P., Meier K., Druey J. – *Angew. Chem.* 1958, **70**, 344.
7. Hajjem B., Kaddachi M.T., Baccar B. – *J. Soc. Chim. Tunisie*, 1985, **2**, 2:15.
8. Kaddachi M.T., Hajjem B., Baccar B. – *J. Soc. Chim. Tunisie*, 1980, **2**, 7.
9. Griengl H., Gunzl F. – *Heterocycl. Chem.*, 1984, **21**, 505.
10. Slišković D.R., Siegel M., Lin Y. – *Synthesis*, 1986, 1:71.
11. Wheeler H.L., Walden P.T. – *Am. Chem. J.*, 1897, **19**, 136 ; 1986, **20**, 64 et 568.
12. Valters R., Baumanis E., Stradina L., Liepins E. – *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1981, **4**, 516.