

**ACTION DE L'HYDRAZINE ET DE SES
DÉRIVÉS SUR LES γ -CÉTONITRILES**
Synthèse de diamino et de triazolodihydropyridines

A. HAFIDH, H. ZANTOUR, B. BACCAR

*Laboratoire de synthèse organique, Département de chimie,
Faculté des sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en février 1994, accepté en décembre 1995)

RESUME:

Les hydrazines primaires réagissent, par chauffage à reflux dans le toluène, sur les γ -cétonitriles **1** pour donner des diaminodihydropyridines **3**. Des triazolodihydropyridines **4**, sont obtenues en condensant dans le toluène un mélange équimoléculaire de γ -cétonitrile **1** et d'hydrazides, de thiosemicarbazide, de N-phénylsemicarbazide ou de carbazate d'éthyle.

La structure des divers composés obtenus est confirmée par spectroscopie IR, de RMN du ^1H et pour quelques uns par RMN de ^{13}C .

ABSTRACT:

γ -cétonitriles **1** react with hydrazine, methylhydrazine and phenylhydrazine in refluxing ethanol to lead to hydrazones **2** which are relatively stable. The cyclization of hydrazones **2** to diaminodihydropyridines **3**, needs longer heating time at higher temperature ($>100^\circ\text{C}$). The same heterocyclic compounds **3** can be synthesized directly by reacting an equimolecular mixture of hydrazines and γ -cétonitriles **1** in refluxing toluene. On the other hand, the reaction of γ -cétonitriles **1** with hydrazides, thiosemicarbazide, N-phenyl-semicarbazide and ethyl carbazate in refluxing toluene leads to the formation of a variety of Triazolodihydropyridines **4**. The yields of the formation of the compounds **2**, **3** and **4** are good (70 - 85%).

I- INTRODUCTION:

La synthèse hétérocyclique utilise une grande variété de cétones fonctionnalisées¹⁻¹⁰. Les cétones γ -cyanées sont les moins bien connues. Elles ont été utilisées cependant pour l'accès à quelques hétérocycles: oxazoles et 2-aminopyridines¹¹, cycloalkanepyridones¹² et cycloalkanepipéridines¹³⁻²⁰.

Nous montrons dans ce travail, que la condensation des γ -cétonitriles **1** avec les hydrazines, les hydrazides, le carbazate d'éthyle, la thiosemicarbazide et la N-phénylsemicarbazide constitue une voie de synthèse intéressante de diaminodihydropyridines **3** et de triazolodihydropyridines **4**.

II- RESULTATS ET DISCUSSION:

II-1 Action des hydrazines:

Par chauffage dans l'éthanol absolu, les hydrazines réagissent sur les γ -cétonitriles pour fournir les hydrazones correspondantes **2** (schéma-1 voie-a). Celles-ci apparaissent relativement stables; leur cyclisation nécessite un chauffage prolongé à des températures supérieures à 100°C. La durée de la réaction dépend de la température; elle est, par exemple de 42 heures au reflux de toluène (Eb = 112°C) et de 36 heures au reflux de DMF (Eb = 153°C).

Des deux possibilités de cyclisation conduisant l'une à des diamino-dihydropyridines **3** (schéma-1, voie-a₁) et l'autre à des diazépines **3'** (schéma-1, voie-a₂), la réaction engendre sélectivement les dérivés pyridiniques **3**.

Ces mêmes hétérocycles **3** se forment directement lorsque l'on chauffe le mélange des deux réactants (hydrazine et γ -cétonitrile) dans le toluène (schéma-1, voie-b). Cette voie de synthèse a l'avantage d'être plus rapide et de donner un meilleur rendement que celle qui passe par l'intermédiaire de l'hydrazone.

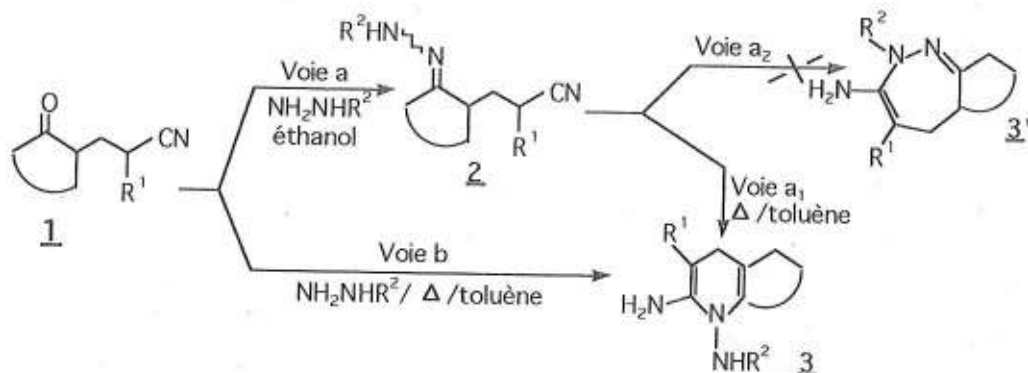
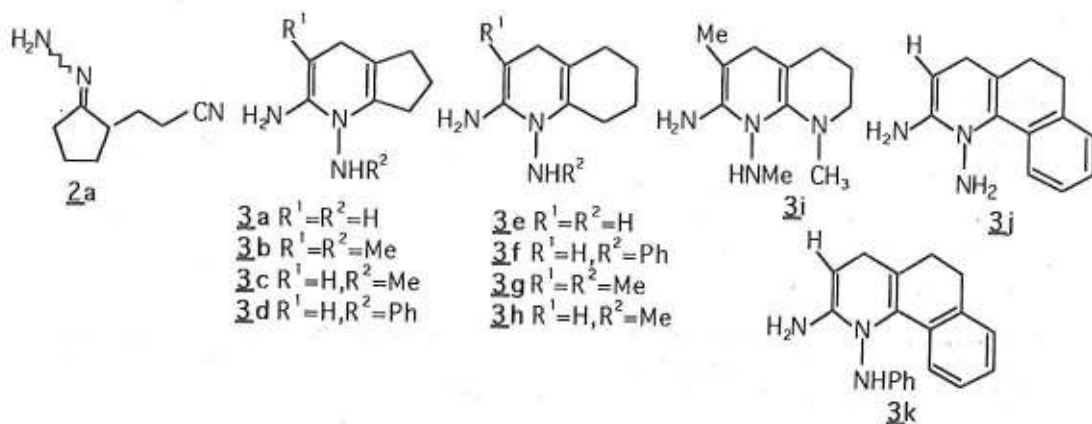


Schéma-1



II - 2 Action des hydrazides, du carbazate d'éthyle, de la thiosemicarbazide et de la N-phénylsemicarbazide:

Si on remplace les hydrazines par les hydrazides ($RC(O)NH-NH_2$ (i)), la thiosemicarbazide ($NH_2-C(S)-NH-NH_2$ (ii)), la N-phénylsemicarbazide ($PhNH-C(O)-NH-NH_2$ (iii)) ou le carbazate d'éthyle ($EtOC(O)-NH-NH_2$ (iv)) le chauffage des deux réactants dans l'éthanol absolu conduit aux hydrazones correspondantes **2b** (c, d ou e) (schéma-2, voies-a, b, c ou d). Chauffées dans le toluène ces hydrazones sont transformées en triazolodihydropyridines **4** (schéma-2, voies a', b', c', et d').

Ces mêmes triazolodihydropyridines **4** sont obtenues directement en chauffant dans le toluène un mélange équimoléculaire de γ -cétonitrile et d'un des réactifs ((i), (ii), (iii) ou (iv)). (schéma-2, voies-a'', b'', c'' et d'').

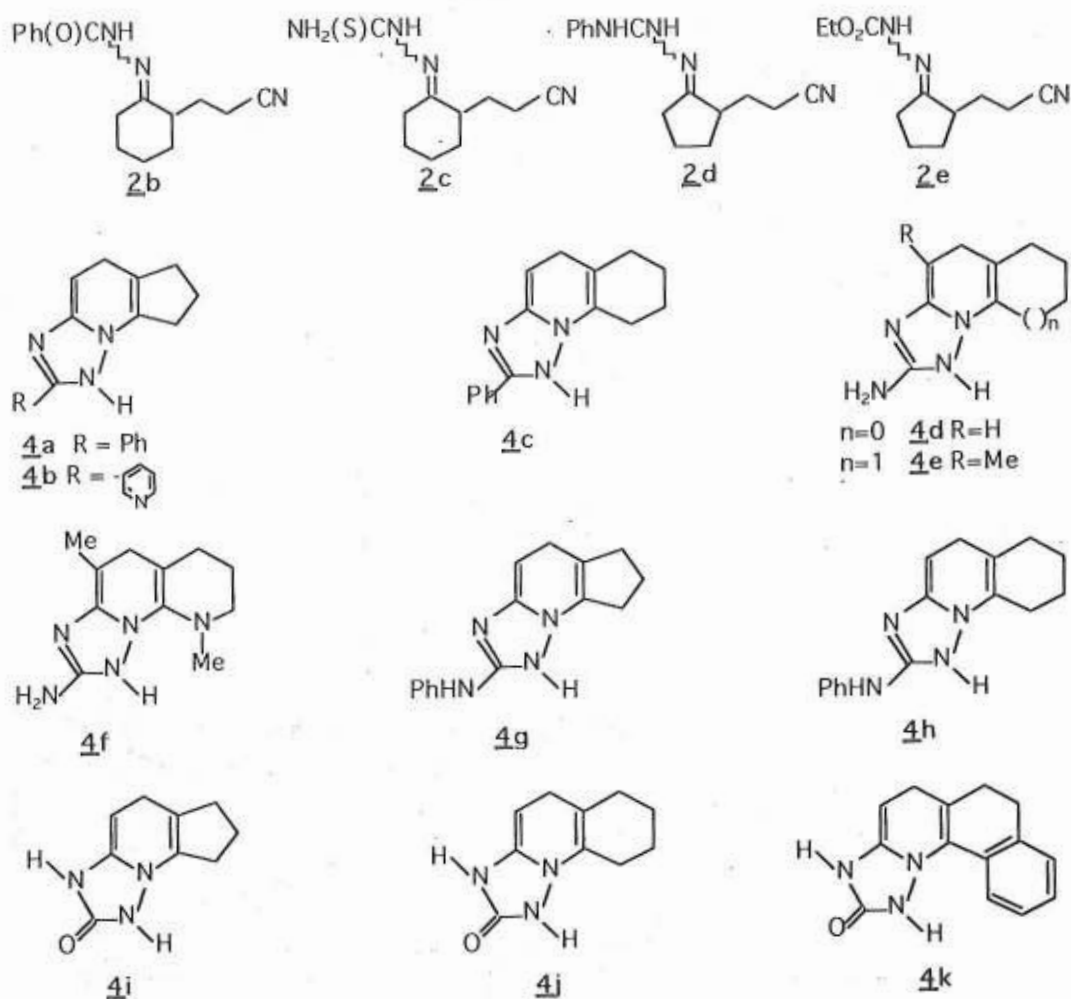


Schéma - 2

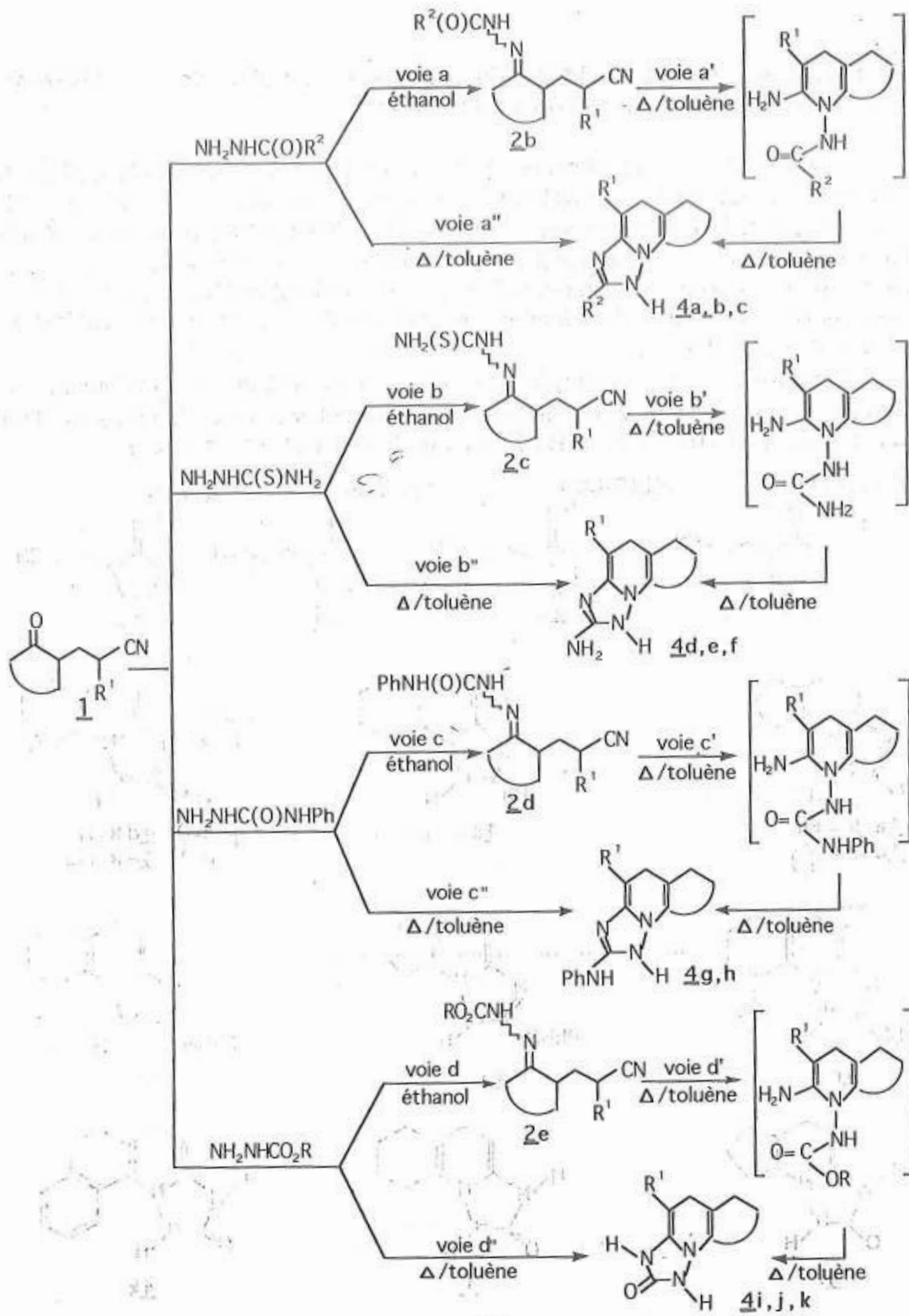


Schéma-2

Lors de la synthèse des hydrazones **2**, nous n'avons pas observé de différence notable de réactivité du motif NH_2 des divers réactifs utilisés (hydrazides, thiosemicarbazide, N-phénylsemicarbazide ou carbazate); la durée de la réaction est comprise entre 6 à 8 heures. Par contre au cours de la cyclisation des hydrazones **2** en dérivés bihétérocycliques **4** nous avons remarqué que la durée de la réaction varie d'une hydrazone à une autre. Le groupement $\text{C}=\text{S}$ étant plus réactif que le groupement $\text{C}=\text{O}$, ce sont les hydrazones issues de la thiosemicarbazide qui ont l'action la plus rapide (48 heures), viennent ensuite celles issues du carbazate d'éthyle (60 heures), des hydrazides (66 heures) puis de la N-phénylsemicarbazide (72 heures).

Les composés **2**, **3**, et **4**, sont des solides recristallisables dans le méthanol, l'éthanol, le benzène ou le toluène. Leur identification a été faite par spectroscopie IR, de RMN de ^1H et pour quelques uns par RMN de ^{13}C et analyse élémentaire.

III- PARTIE EXPERIMENTALE:

Les spectres IR ont été enregistrés en solution dans le chloroforme, ou en suspension dans un hydrocarbure perfluoré à des concentrations de l'ordre de 1/1000. L'appareil utilisé, un spectromètre Perkin-Elmer modèle 681, donne la position des bandes d'absorption avec une précision de 2 cm^{-1} (cuve NaCl d'épaisseur 2 mm). Les nombres d'ondes sont donnés en cm^{-1} .

L'enregistrement des spectres de RMN de ^1H s'est fait en solution dans le CDCl_3 ou dans le $\text{DMSO } d_6$ sur un Jeol 60 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et comptés positivement vers les champs faibles par rapport au TMS pris comme référence interne.

Les spectres de RMN de ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil BRUKER à 75 MHz. Le solvant utilisé est le chloroforme deutérié ou le $\text{DMSO } d_6$.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg (France).

Les points de fusion ont été déterminés en capillaire avec un appareil Büchi.

La pureté des produits est vérifiée par chromatographie sur couche mince de gel de silice; l'épaisseur de la couche est 0,2 mm avec indicateur fluorescent 254 nm. L'éluant utilisé est un mélange de 50% d'éther et 50% d'éther de pétrole.

III-1 Synthèse des γ -cétonitriles **1**:

Les γ -cétonitriles ont été préparés selon un mode opératoire décrit dans la littérature²¹

III-2 Synthèse des hydrazones γ -cyanées **2**:

On porte sous reflux d'éthanol absolu un mélange équimoléculaire d'hydrazine, d'hydrazide, de thiosemicarbazide, de N-phénylsemicarbazide ou de carbazate d'éthyle et de γ -cétonitrile **1** respectivement pendant 6, 8, 6, 8 et 7 heures. Après évaporation du solvant on récupère un solide que l'on recristallise dans le méthanol absolu. Les hydrazones étant pour nous des intermédiaires réactionnels, nous n'avons pas cherché à les isoler systématiquement. Nous donnons à titre indicatif quelques caractéristiques de cinq d'entre elles.

2a F = 55°C. Rdt = 62%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3480, 3380 et 3350, $\nu_{\text{C=N}}$ = 2220, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1660, δ_{NH_2} = 1620. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm): 1,4 à 2,1 (massif, 6H); 2,2 à 2,4 (m, 4H); 2,5 (m, 1H) et 6,0 (raie large, 2H, NH₂).

2b F = 95°C. Rdt = 80%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3440 et 3320, $\nu_{\text{C=N}}$ = 2220, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1670 et $\nu_{\text{C=N}}$ = 1660. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 1,4 à 2,1 (massif, 8H); 2,2 à 2,4 (m, 4H); 2,5 (m, 1H); 7,5 (m, 5H) et 8,8 (raie large, 1H, NH). RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 14,95; 23,63; 26,65; 27,1; 27,6; 33,12; 42,92; 119,98; 127,3 - 133,1; 156,2; 178,0

2c F = 110°C. Rdt = 85%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3460, 3380 et 3360, $\nu_{\text{C=N}}$ = 2220, $\nu_{\text{C=N}}$ = 1650, δ_{NH_2} = 1620 et $\nu_{\text{C=S}}$ = 1200. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 1,4 à 2,1 (massif, 8H); 2,2 à 2,4 (m, 4H); 2,5 (m, 1H); 7,0 (raie large, 2H, NH₂) et 9,0 (raie large, 1H, NH). RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 14,90; 23,88; 26,35; 26,53; 26,64; 33,152; 42,61; 119,44; 156,62; 179,97.

2d F = 180°C. Rdt = 68%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3450 3420 et 3360, $\nu_{\text{C=N}}$ = 2220, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1690 et $\nu_{\text{C=N}}$ = 1650. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 1,4 à 2,1 (massif, 6H); 2,2 à 2,4 (m, 4H); 2,5 (m, 1H); 7,0 à 7,5 (m, 5H aromatiques); 8,0 (raie large, 1H, NH) et 9,0 (raie large, 1H, NH).

2e F = 96°C. Rdt = 60%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3500 et 3390, $\nu_{\text{C=N}}$ = 2220, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1730 et $\nu_{\text{C=N}}$ = 1650. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 1,1 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 1,4 à 2,1 (massif, 8H); 2,2 à 2,4 (m, 4H); 2,5 (m, 1H); 4,2 (q, 4H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz) et 7,8 (raie large, 1H, NH).

III-3 Synthèse des diaminodihydropyridines **3**:

La synthèse des diaminodihydropyridines **3**, peut être réalisée soit à partir des hydrazones **2**, soit à partir d'un mélange de γ -cétonitrile **1** et d'hydrazine.

a) - A partir des hydrazones γ -cyanées **2**:

On chauffe dans 20 ml de toluène anhydre, pendant 42 heures, 0,01 mole d'hydrazone **2**, précédemment synthétisée puis on évapore le solvant

sous vide. Le précipité qui apparait est lavé à l'éther anhydre et recristallise dans le benzène. Si on utilise comme solvant le DMF le temps de réaction est réduit à 36 heures.

b) - Par action directe des hydrazines sur les γ -cétonitriles 1:

Un mélange de 0,01 mole d'hydrazine et de 0,01 mole de γ -cétonitrile 1 dans 20 ml de toluène anhydre est chauffé à reflux durant 48 heures. On élimine les 2/3 du solvant par distillation sous vide et on laisse reposer. Le solide qui précipite est lavé à l'éther puis recristallisé dans un mélange de 50% benzène et 50% toluène. Les rendements donnés ci - dessous correspondent à la méthode directe qui est légèrement plus performante.

3a F = 206°C. Rdt = 65%. IR (suspension dans HCPF, ν cm^{-1}): ν_{NH_2} = 3480, 3380 et 3350, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ^1H DMSO d_6 , δ ppm): 1,5 à 2,0 (massif, 6H); 2,9 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 6,2 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz) et 5,4 (raie large, 4H, 2xNH₂).

3b F = 214°C. Rdt = 60%. IR (CHCl₃, ν cm^{-1}): ν_{NH_2} = 3450, 3350 et 3330, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ^1H (CDCl₃, δ ppm): 1,5 à 2,0 (massif, 6H); 2,1 (s, 3H); 2,3 (s, 3H); 2,8 (s, 2H); 5,2 (raie large, 1H, NH) et 5,4 (raie large, 2H, NH₂).

3c F = 218°C. Rdt = 58%. IR (CHCl₃, ν cm^{-1}): ν_{NH} = 3450, 3350 et 3330, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ^1H (CDCl₃, δ ppm): 1,5 à 2,0 (massif, 6H); 2,3 (s, 3H); 2,9 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 6,1 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 5,2 (raie large, 1H, NH) et 5,4 (raie large, 2H, NH₂).

3d F = 216°C. Rdt = 65%. IR (suspension dans HCPF, ν cm^{-1}): ν_{NH} = 3460, 3360 et 3350, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ^1H (DMSO d_6 , δ ppm): 1,5 à 2,0 (massif, 6H); 2,9 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 5,3 (raie large, 2H, NH₂); 6,1 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 7,1 à 7,4 (m, 5H aromatiques) et 8,0 (raie large, 1H, NH). RMN ^{13}C : 25,153; 29,470; 29,603; 30,026; 106,447; 121,324; 128,225; 128,545; 129,198; 130,374; 153,346; 157,172. Analyse(%): Cal. C: 74,00; N: 18,51; H: 7,49. Tr. C: 73,94; N: 18,52; H: 7,54.

3e F = 220°C. Rdt = 55%. IR (suspension dans HCPF, ν cm^{-1}): ν_{NH} = 3470, 3370 et 3360, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ^1H (DMSO d_6 , δ ppm): 1,4 à 2,4 (massif, 8H); 2,8 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 5,4 (raie large, 4H, 2xNH₂) et 6,1 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz).

3f F = 230°C. Rdt = 68%. IR (CHCl₃, ν cm^{-1}): ν_{NH} = 3410, 3310 et 3300, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ^1H (CDCl₃, δ ppm): 1,4 à 1,8 (massif, 8H); 2,9 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 6,1 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7Hz); 5,3 (raie large, 2H, NH₂); 7,1 à 7,5 (ml, 5H) et 8,0 (raie large, 1H, NH). Analyse (%): Cal. C: 74,69; N: 17,42; H: 7,89. Tr. C: 74,81; N: 17,34; H: 7,85.

3g F = 240°C. Rdt = 60%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3450, 3350 et 3320, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 1,5 à 1,8 (massif, 8H); 2,1 (s, 3H); 2,3 (s, 3H); 2,8 (s, 2H); 5,2 (raie large, 1H, NH) et 5,4 (raie large, 2H, NH₂).

3h F = 235°C. Rdt = 58%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3460, 3360 et 3320, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm): 1,4 à 1,8 (massif, 8H); 2,3 (s, 3H); 2,9 (d, 2H, ³J_{HH} = 7Hz); 6,1 (t, 1H, ³J_{HH} = 7Hz); 5,2 (raie large, 1H, NH) et 5,4 (raie large, 2H, NH₂). RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 25,153; 26,230; 29,603; 29,635; 29,726; 35,517; 121,447; 106,122; 153,228; 157,120.

3i F = 242°C. Rdt = 60%. IR (suspension dans HCPF, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3490, 3390 et 3350, δ_{NH_2} = 1630, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm): 1,4 à 1,8 (massif, 6H); 2,1 (s, 3H); 2,2 (s, 3H); 2,3 (s, 3H); 2,9 (s, 2H); 5,2 (raie large, 1H, NH); 5,4 (raie large, 2H, NH₂).

3j F = 254°C. Rdt = 54%. IR (suspension dans HCPF, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3480, 3380 et 3360, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm): 1,4 à 2,3 (massif, 4H); 2,9 (d, 2H, ³J_{HH} = 7Hz); 5,4 (raie large, 2H, NH₂); 5,6 (raie large, 2H, NH₂); 6,2 (t, 1H, ³J_{HH} = 7Hz) et 7,0 à 7,4 (q, 4H aromatiques).

3k F = 260°C. Rdt = 64%. IR (suspension dans HCPF, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3480, 3380 et 3350, δ_{NH_2} = 1620, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1600. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm): 1,4 à 2,1 (massif, 4H); 2,9 (d, 2H, ³J_{HH} = 7Hz); 6,2 (t, 1H, ³J_{HH} = 7Hz); 5,3 (raie large, 2H, NH₂); 7,1 à 7,8 (m, 9H aromatiques) et 8,2 (raie large, 1H, NH).

III - 4 Synthèse des triazolodihydropyridines **4**:

Ces hétérocycles peuvent être obtenus soit en deux étapes à partir des hydrazones **2**, soit directement à partir du mélange γ -cétonitrile-réactif (hydrazide, carbazate d'éthyle, thiosemicarbazide ou N-phénylsemicarbazide). Les rendements sont voisins. Ceux donnés ici correspondent à la voie directe qui est la plus rapide.

a) - A partir des hydrazones **2b**, **c**, **d** ou **e**:

On chauffe à reflux une solution de 0,1 mole d'hydrazone **2** dans 30 ml de toluène anhydre pendant 72 heures (**2b**), 60 heures (**2c**), 72 heures (**2d**) et 66 heures (**2e**). On évapore le solvant sous vide; le solide qui apparaît est lavé à l'éther et recristallisé dans le toluène.

b) - Par action directe des hydrazides et de ses dérivés sur les γ -cétonitriles: Un mélange de 0,1 mole de γ -cétonitrile **1** et de 0,1 mole d'un des réactifs (hydrazide (**i**), thiosemicarbazide (**ii**), N-phényl-semicarbazide (**iii**) ou carbazate d'éthyle (**iv**)) dans 30 ml de toluène anhydre est chauffé à reflux durant 60 heures quand le réactif est (**i**), 36 heures quand le réactif est (**ii**), 66 heures

quand le réactif est (iii) et 48 heures quand le réactif est (iv). Après évaporation du solvant un solide blanc précipite. Il est lavé à l'éther et recristallisé dans le toluène.

4a F = 204°C. Rdt = 80%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3462 et 3263 ; $\nu_{\text{C=N}}$ = 1550 ; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 1,25 à 2,35 (massif, 6H) ; 2,86 (d, 2H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 6,22 (t, 1H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 7,90 (raie large, 1H, NH) et 7,44 à 7,87 (m, 5 H aromatiques). RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm) : 25,16 ; 29,6 ; 29,8 ; 30,1 ; 107,1 ; 121,4 ; 128,4 ; 128,6 ; 129,2 ; 131,02 ; 153,8 ; 157,3 ; 159,8. Analyse(%) : Cal. C : 75,95 ; N : 17,72 ; H : 6,33. Tr. C : 76,03 ; N : 17,64 ; H : 6,36.

4b F = 198°C. Rdt = 66%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): ν_{NH} = 3481,19 et 3262,9 ; $\nu_{\text{C=N}}$ = 1571,87 ; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 1,21 à 2,55 (massif, 6H) ; 2,80 (d, 2H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 6,21 (t, 1H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 7,11 (raie large, 1H, NH) et 7,28 à 7,51 (m, 4H).

4c F = 224°C. Rdt = 70%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹) : ν_{NH} = 3480 et 3250, $\nu_{\text{C=N}}$ = 1550, $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 1,4 à 2,3 (massif, 8H) ; 2,8 (d, 2H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 6,2 (t, 1H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 6,7 (raie large, 1H, NH) et 6,8 à 7,2 (m, 10H aromatiques).

4d F = 196°C. Rdt = 80%. IR (suspension dans HCPF, ν cm⁻¹) : ν_{NH} = 3420, 3240, 3200 et 3140, δ_{NH_2} = 1630, $\nu_{\text{C=N}}$ = 1580, $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm) : 1,4 à 2,4 (massif, 6H) ; 2,8 (d, 2H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 6,2 (t, 1H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 7,1 (raie large, 1H, NH) et 5,1 (raie large, 2H, NH₂). Analyse (%) : Cal. C : 61,36 ; N : 31,82 ; H : 6,82. Tr. C : 61,29 ; N : 31,88 ; H : 6,84.

4e F = 200°C. Rdt = 80%. IR (suspension dans HCPF, ν cm⁻¹) : ν_{NH} = 3480, 3440 et 3380, δ_{NH_2} = 1630, $\nu_{\text{C=N}}$ = 1590, $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm) : 1,4 à 2,2 (massif, 8H) ; 2,2 (s, 3H) ; 2,8 (s, 2H) ; 5,3 (raie large, 2H, NH₂) et 7,1 (raie large, 1H, NH). RMN ¹³C : 17,834 ; 25,173 ; 26,251 ; 29,672 ; 29,691 ; 29,618 ; 106,349 ; 121,122 ; 153,241 ; 157,526 ; 159,560.

4f F = 240°C. Rdt = 70%. IR (suspension dans HCPF, ν cm⁻¹) : ν_{NH} = 3502 ; 3403 et 3360, δ_{NH_2} = 1623 ; $\nu_{\text{C=N}}$ = 1591, $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm) : 1,3 à 2,8 (massif, 6H) ; 2,1 (s, 3H) ; 2,3 (s, 3H) ; 2,7 (s, 2H) ; 5,3 (raie large, 2H, NH₂) ; 7,1 (raie large, 1H, NH).

4g F = 210°C. Rdt = 68%. IR (suspension dans HCPF, ν cm⁻¹) : ν_{NH} = 3480, 3470 et 3380 ; $\nu_{\text{C=N}}$ = 1590 ; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm) : 1,50 à 2,35 (massif, 6H) ; 2,8 (d, 2H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 6,22 (t, 1H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 7,00 (m, 5 H aromatiques) ; 7,16 (raie large, 1H, NH) et 7,8 (raie large, 1H, NH).

4h F = 212°C. Rdt = 65%. IR (suspension dans HCPF, ν cm⁻¹) : ν_{NH} = 3453, 3350 et 3260 ; $\nu_{\text{C=N}}$ = 1590, $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (DMSO d₆, δ ppm) : 1,4 à 2,3 (massif, 8H) ; 2,8 (d, 2H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 6,2 (t, 1H, ΔJ_{HH} = 7,0 Hz) ; 7,1 (raie large, 1H) ; 7,2 (m, 5H) et 7,8 (raie large, 1H).

4i F = 190°C. Rdt = 54%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹) : ν_{NH} = 3420 et 3384, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1678 et $\nu_{\text{C=C}}$ = 1600. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 1,25 à 2,35 (massif, 6H) ; 2,86 (d,

2H, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz) ; 6,22 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz) et 8,8 (raie large, 2H, 2 x NH).

4j F = 202°C. Rdt = 50%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹) : $\nu_{NH} = 3420$ et 3384, $\nu_{C=O} = 1670$ et $\nu_{C=C} = 1600$. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 1,3 à 2,3 (massif, 8H) ; 2,8 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz) ; 6,2 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz) et 8,8 (raie large, 2H, 2 x NH).

4k = 240°C. Rdt = 60%. IR (CHCl₃, ν cm⁻¹) : $\nu_{NH} = 3400$; $\nu_{C=O} = 1670$ et $\nu_{C=C} = 1600$. RMN ¹H (CDCl₃, δ ppm) : 2,06 (t, 2H, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz) ; 2,20 (t, 2H, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz) ; 2,88 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz) ; 6,22 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7,0$ Hz) ; 7,6 (m, 4H aromatiques) ; 8,8 (raie large, 2H, 2 x NH). RMN ¹³C : 25,172 ; 29,617 ; 29,629 ; 121,447 ; 128,324 ; 129,513 ; 129,198 ; 131,117 ; 134,231 ; 157,142 ; 153,253 ; 170,096.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 - M. E. Jung ; Tetrahedron., 32, 3, (1976).
- 2 - R. E. Gawley ; Synthesis, 777, (1976).
- 3 - G. S. Reddy et M. V. Bhatt ; Indian. J. Chem. Sect., B 20, 322, (1981).
- 4 - M. V. Bhatt et G. S. Reddy ; Tetrahedron. Lett., 21, 2359, (1980).
- 5 - G. M. Reddy et M. V. Bhatt ; Synthesis, 223, (1981).
- 6 - S. D. Darling et N. Subramanian ; Tetrahedron. Lett., 38, 2279, (1982).
- 7 - A. Gaetnan, D. L. J. Clive ; J. Chem. Soc. Commun., 941, (1985).
- 8 - H. O. House, B. M. Trost, R. W. Magin, R. G. Carlson, R. W. Franck et G. H. Rasmusson ; J. Org. Chem., 30, 2513, (1965).
- 9 - J. P. Schaefer, J. Lark, C. A. Flegal et L. M. Honig ; J. Org. Chem., 32, 1372, (1967).
- 10 - A. A. Elbarbary, S. Carlsson et S. Lawesson ; Tetrahedron., 38, 405, (1982).
- 11 - R. J. Vijn, H. J. Arts, P. J. Maas et A. M. Castelijnis ; J. Org. Chem., 58, 887, (1993).
- 12 - A. I. Mayers et G. Garcia-Munoz ; J. Org. Chem., 29, 1435, (1964).
- 13 - F. Plenat, C. Montginoul et H. Christol ; Bull. Soc. Chim., Fr. 2, 697, (1973).
- 14 - H. Henecka ; Ber., 82, 104, (1942).
- 15 - N. F. Alberton ; J. Am. Chem. Soc., 72, 2594, (1963).
- 16 - H. L. Lochte et A. G. Pittman ; J. Am. Chem. Soc., 82, 469, (1960).
- 17 - T. Henshall et E. V. Parnell ; J. Chem. Soc., 661, (1962).
- 18 - F. Plenat, C. Montginoul et H. Christol ; Bull. Soc. Chim., Fr. 2, 691, (1973).
- 19 - L. Mandell, K. P. Singh, J. T. Greshman et W. J. Freeman ; J. Am. Chem. Soc., 87, 5234, (1965).
- 20 - R. A. Robinson, B. F. Lambert, L. Dorfman et W. G. Pierson ; J. Org. Chem., 31, 3220, (1966).
- 21 - G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkowicz et R. Terrell ; J. Am. Chem. Soc., 85, 207, (1963).