

ACTION DES 5-AMINO-1-PHÉNYL-1,2,4-TRIAZOLES SUR LES ÉTHERS D'ÉNOLS : SYNTHÈSE D'UNE NOUVELLE FAMILLE DE TRIAZOLOPYRIMIDINES

F. CHABCHOUB, M. KOSENTINI, M. SALEM

Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique Faculté des Sciences de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie

(Soumis en mars 1999, accepté en mai 1999)

RESUME : Les 5-amino-1-phényl-1,2,4-triazoles **1**, obtenus par condensation du cyanamide sur les hydrazonates, réagissent sur les dérivés d'éthoxyméthylènes du malonate d'éthyle **2**, du cyanoacétate d'éthyle **3** et du malononitrile **4** pour aboutir à une nouvelle famille de triazolopyrimidines.

Mots-clés : Hydrazonates, aminotriazoles, triazolopyrimidines.

ABSTRACT : 5-amino-1-phényl-1,2,4-triazoles **1**, obtained by condensation of cyanamide with hydrazonate, react with ethoxyméthylène dérivatives of diethyl malonate **2**, ethyl cyanoacétate **3** and malononitrile **4**, to yield a new class of triazolopyrimidines.

Key-words : Hydrazonates, aminotriazoles, triazolopyrimidines.

INTRODUCTION

Divers composés biologiquement importants renferment le squelette pyrimidine. Plusieurs méthodes de préparation de ces hétérocycles ont été largement utilisées [1-10]. Dans le présent travail nous décrivons une voie simple d'obtention d'une nouvelle famille de triazolopyrimidines par condensation des éthers d'énols **2**, **3**, **4** sur les 5-amino-1-phényl-1,2,4-triazoles **1**.

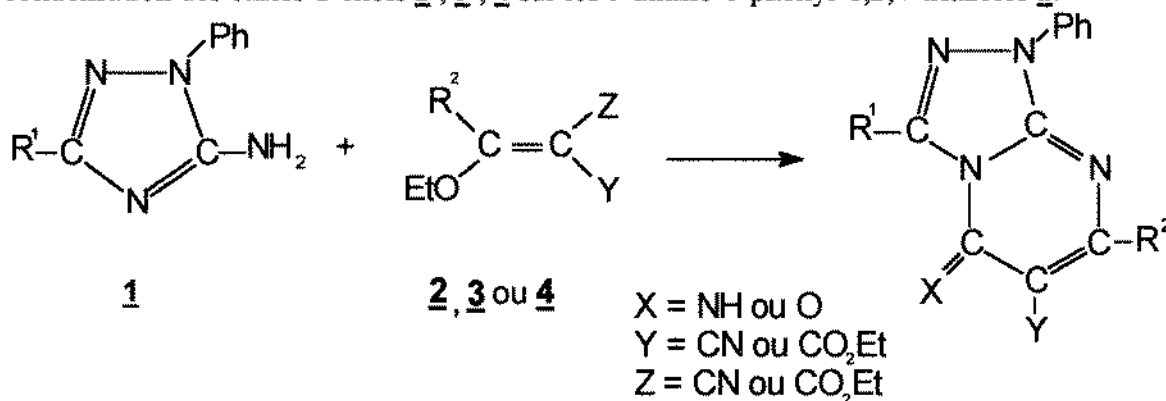


Schéma-1-

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Action des 5-amino-1-Phényl-1,2,4-triazoles 1 sur les dérivés d'éthoxyméthylènes malonate de diéthyle 2 :

En chauffant dans un solvant approprié un mélange de 5-amino-1-phényl-1,2,4-triazoles 1 avec un léger excès d'un dérivé d'éthoxyméthylène du malonate d'éthyle 2 on isole un produit solide. L'étude spectroscopique I.R et ^1H et ^{13}C R.M.N montre qu'il s'agit du produit bicyclique 5.

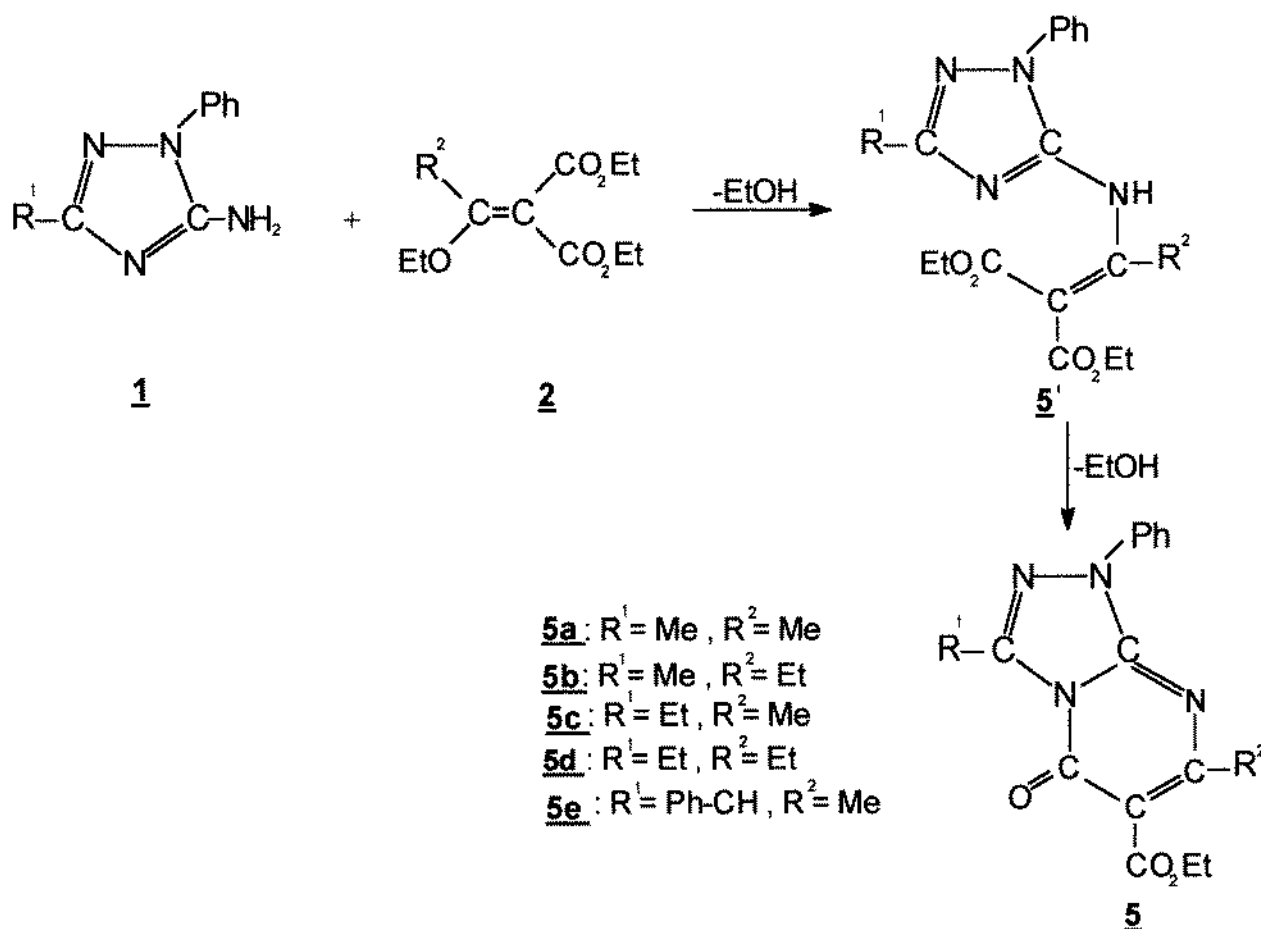


Schéma-2-

Les intermédiaires du type 5' ont pu être isolés et identifiés par leurs spectres I.R et ^1H et ^{13}C R.M.N. En particulier en ^1H R.M.N on observe les signaux des deux groupements $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et ceux relatifs à la présence d'un $-\text{NH}$ vers 11.4 p.p.m.

Action des 5-amino-1-Phényl-1,2,4-triazoles 1 sur les dérivés d'éthoxyméthylènes cyanoacetate d'éthyle 3 :

Les éthers d'énols 3 présentent trois centres électrophiles différents. Si l'on considère que la première attaque se passe, comme dans les cas précédents, au niveau du carbone sp^2 éthylénique

avec départ du groupement éthoxyle, la deuxième attaque peut se dérouler selon deux éventualités pour donner soit 6 et/ou 7 :

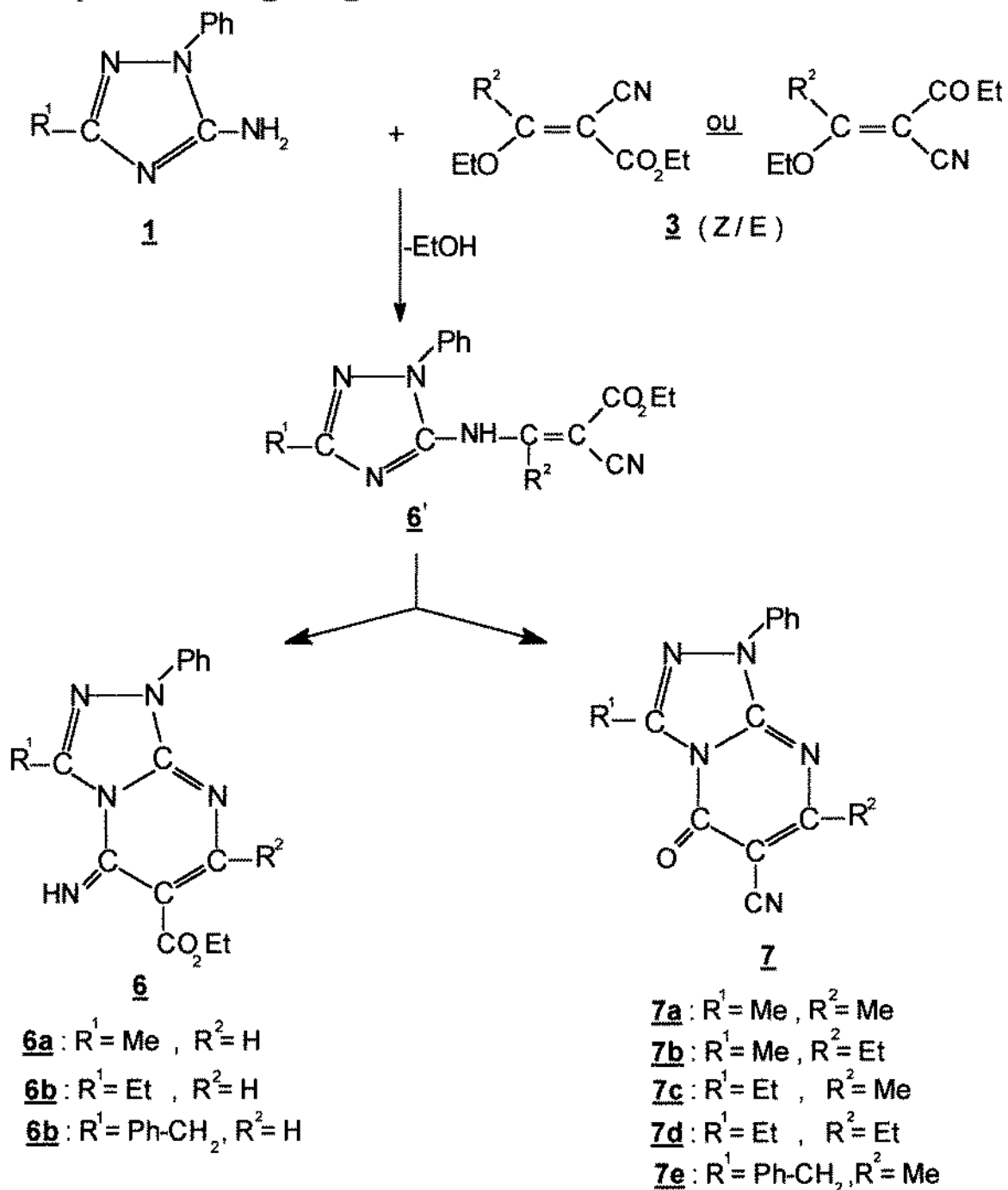


Schéma-3-

Notons que nous n'avons pas isolé les intermédiaires 6'. Cependant en se basant sur les cas précédents, il est légitime d'admettre que la réaction se déroule en deux étapes dont la première est celle qui permet d'aboutir à l'intermédiaire 6'. Dans ces conditions l'azote 4 du cycle triazolique se trouve placer, selon la structure de l'intermédiaire 6', soit vis à vis du -C≡N, soit vis à vis du -CO₂Et et ainsi on peut aboutir aux composés 6 ou 7.

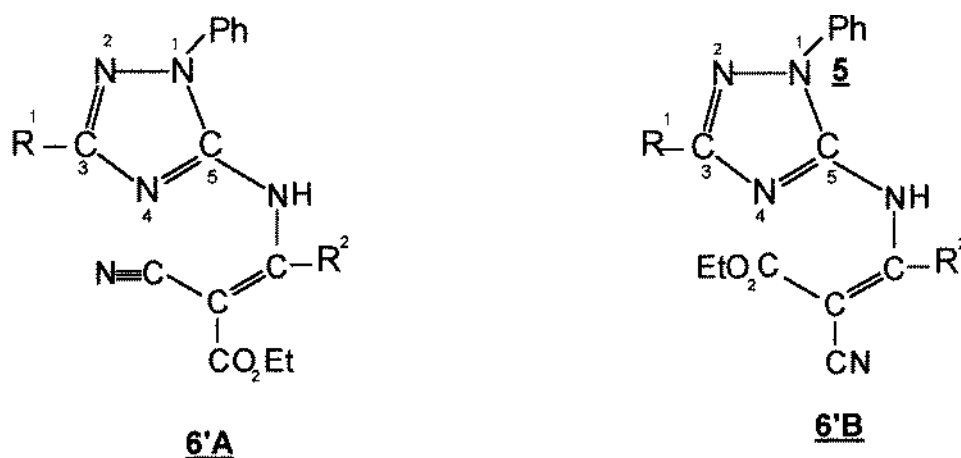


Schéma -4-

Les données spectrales I.R et ^1H et ^{13}C R.M.N montrent que lorsque $\text{R}^2 = \text{H}$, la deuxième attaque se passe au niveau du groupement nitrile, alors que pour $\text{R}^2 = \text{Me}$ ou Et la réaction conduit à une cyclisation par attaque de l'azote 4 du triazole sur le groupement $-\text{CO}_2\text{Et}$. Ceci peut s'expliquer si l'on admet que la deuxième étape est probablement régie par des facteurs stériques. En effet pour $\text{R}^2 = \text{H}$ le groupement volumineux $-\text{CO}_2\text{Et}$ se place préférentiellement en position anti par rapport à $-\text{NH}$ et l'isomère obtenu est E. Ce qui entraîne $-\text{C} \equiv \text{N}$ du même côté que l'azote 4 du triazole (**6'A**) et la cyclisation conduit aux composés **6**. Lorsque R^2 est un Me ou Et, le groupement $-\text{CO}_2\text{Et}$ se place préférentiellement en position anti par rapport au groupement volumineux Me ou Et (**6'B**). La cyclisation de cet intermédiaire conduit aux triazolopyrimidines **7**. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par C.W. Whitehead et al [12] lors de l'action des thiourées sur les éthers d'énols **3**.

Action des 5-amino-1-Phényl-1,2,4-triazoles **1** sur les dérivés d'éthoxyméthylènes malononitrile **4**:

Les 5-amino-1-phényl-1,2,4-triazoles **1** réagissent en solution dans le méthanol et à température ambiante sur les dérivés d'éthoxyméthylènes du malononitrile **4** pour conduire après quelques jours à des produits solides. Les spectres I.R et ^1H et ^{13}C R.M.N des produits obtenus permettent de déterminer, sans équivoque, les structures bicycliques **8**.

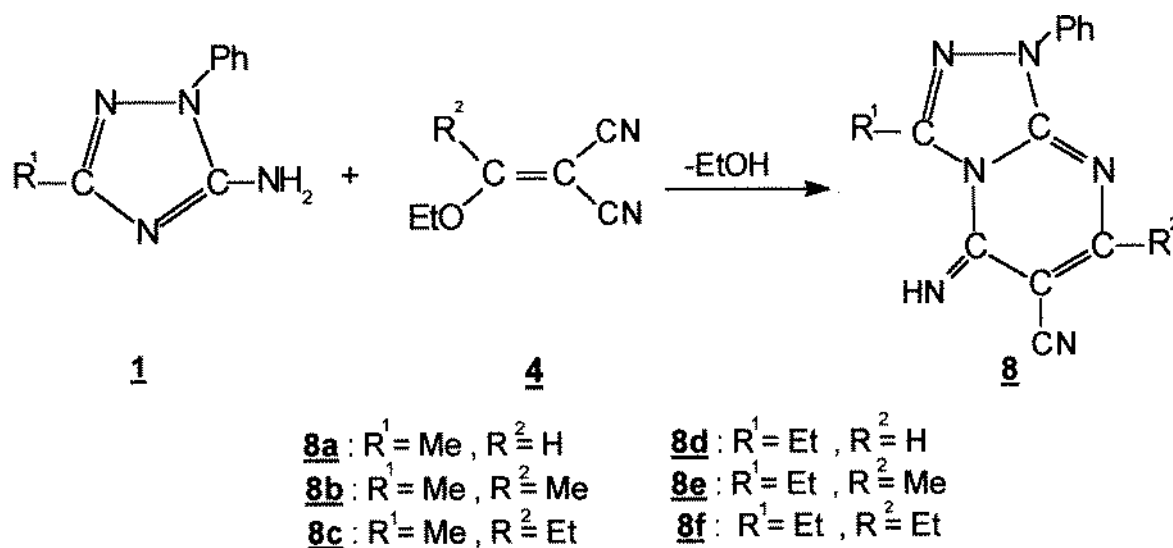


Schéma-5-

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage

-R.M.N : Les spectres de R.M.N du ^1H , ^{13}C ont été enregistrés en solution dans le CDCl_3 sur spectrographe Bruker à 300 MHz, 200 MHz et 80 MHz. Les déplacements chimiques, exprimés en p.p.m sont comptés positivement à champ faible par rapport au T.M.S comme référence interne, les multiplicités des signaux sont indiquées par des abréviations suivantes : s : singulet, d:doublet, t:triplet, q:quadruplet, mu:multiplet, les constantes de couplage ^3J sont exprimées en Hz.

-I.R : Les spectres I.R ont été réalisés en solution dans le CHCl_3 sur un spectromètre Shimadzu I-R-470 dont la précision est de 4 cm^{-1} dans le domaine $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

-U.V : L'enregistrement des spectres U.V s'est fait à l'aide d'un appareil Shimadzu U.V-2100 dans le méthanol.

-Point de fusion : Les points de fusion ont été déterminés sur banc Koffler.

Les aminotriazoles **1** et les éthers d'énols **2**, **3**, **4** ont été préparés suivant un mode opératoire connu dans la littérature [12,13,14].

Synthèse des Triazolopyrimidines **5** :

On chauffe sous reflux de xylène un mélange de d'aminotriazole **1** (7.5 mmol) et d'un dérivé d'ethoxyméthylène malonate de diéthyle **2** (11.25 mmol) durant 48 heures. On chasse le solvant puis on recristallise le solide obtenu plusieurs fois dans le méthanol.

5a : Rdt = 60 % ; F = $137\text{ }^\circ\text{C}$; U.V : $\lambda_{\text{max}} = 324\text{ nm}$; I.R : $\nu_{\text{CO}} : 1685\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}} : 1720\text{ cm}^{-1}$; R.M.N ^1H (80 MHz) : 1.41 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$, 3H) ; 2.50 (s, 3H) ; 2.90 (s, 3H) ; 4.4 (q, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$, 2H) ; 7.5-8.2 (mu, 5H).

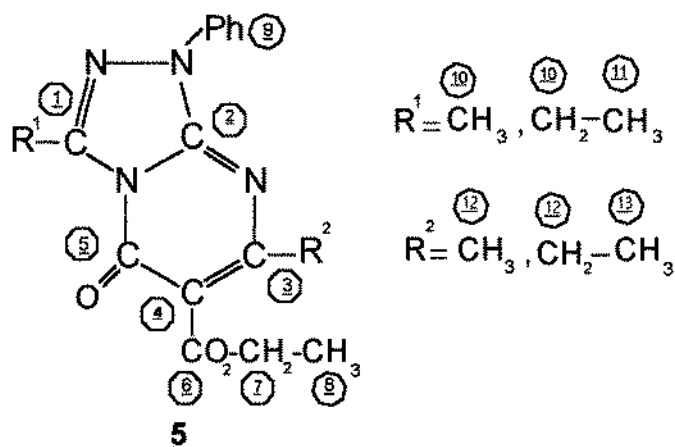
5b : Rdt = 58 % ; F = 128 °C ; U.V : λ_{\max} = 324 nm ; I.R : ν_{CO} : 1689 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1725 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (300MHz) : 1.39 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, 3H) ; 1.4 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, 3H) ; 2.8 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, 2H) ;
2.9 (s, 3H) ; 4.42 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, 2H) ; 7.5-8.16 (mu, 5H).

5c : Rdt = 62 % ; F = 117 °C ; U.V : λ_{\max} = 323 nm ; I.R : ν_{CO} : 1689 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1725 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (300MHz) : 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, 3H) ; 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, 3H) ; 2.53 (s, 3H) ;
3.39 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, 2H) ; 4.4 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, 2H) ; 7.3-8.17 (mu, 5H).

5d : Rdt = 59 % ; F = 108 °C ; U.V : λ_{\max} = 324 nm ; I.R : ν_{CO} : 1690 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1724 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (200MHz) : 1.28-1.38 (mu, 9H) ; 2.80 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, 2H) ; 3.39 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.4$, 2H) ;
4.39 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, 2H) ; 7.31-8.17 (mu, 5H).

5e : Rdt = 40 % ; U.V : λ_{\max} = 324 nm ; I.R : ν_{CO} : 1692 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1723 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (80MHz) : 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, 3H) ; 2.52 (s, 3H) ; 3.9 (s, 2H) ; 4.4 (q, $^3J_{\text{HH}}=7.2$, 2H) ;
7.25-8.17 (mu, 10H).

Tableau I : R.M.N du ^{13}C : δ en p.p.m pour les triazolopyrimidines **5**



| | 5a | 5b | 5c | 5d |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C ₁ | 143.0 | 143.5 | 146.9 | 146.1 |
| C ₂ | 155.6 | 155.6 | 155.3 | 155.8 |
| C ₃ | 145.8 | 146.9 | 148.3 | 147.1 |
| C ₄ | 107.2 | 107.2 | 107.3 | 107.3 |
| C ₅ | 170.2 | 171.2 | 168.2 | 169.2 |
| C ₆ | 166.1 | 165.9 | 166.1 | 165.9 |
| C ₇ | 61.1 | 61.1 | 61.1 | 61.1 |
| C ₈ | 14.1 | 13.7 | 14.2 | 13.8 |
| C ₉ | 119.9-136.3 | 119.9-136.3 | 120.5-136.3 | 120.8-136.7 |
| C ₁₀ | 14.7 | 14.1 | 24.3 | 24.4 |
| C ₁₁ | - | - | 11.26 | 11.4 |
| C ₁₂ | 22.2 | 29.8 | 21.36 | 29.8 |
| C ₁₃ | - | 12.6 | - | 13.1 |

Synthèse des énamines 5' :

On chauffe sous reflux de méthanol durant 24 heures un mélange de d'aminotriazole 1 (7.5 mmol) avec d'un dérivé d'éthoxyméthylène malonate de diéthyle 2 (11.25 mmol). On laisse refroidir jusqu'à apparition d'un solide, qu'on recristallise dans le même solvant.

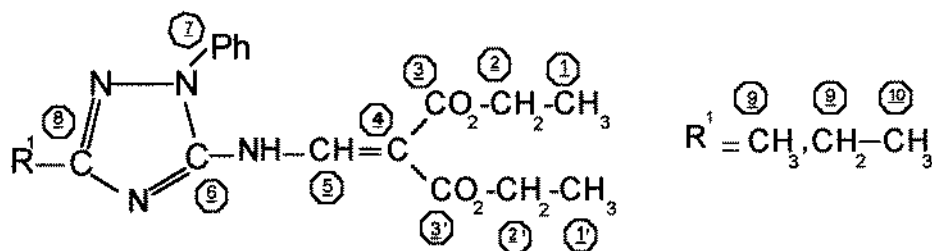
5'a : Rdt = 68% ; F = 124 °C ; U.V : λ_{max} = 305 nm ; I.R : $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1710 cm^{-1} ;

R.M.N ^1H (80MHz): 1.3(2t, $^3J_{\text{HH}}=7.1$, 6H); 2.40 (s, 3H); 4.25 (2q, $^3J_{\text{HH}}=7.1$, 4H); 7.4-7.6 (mu, 5H); 8.75 (d, $^3J_{\text{HH}}=12$, 1H); 11.4 (d, $^3J_{\text{HH}}=12$, 1H).

5'b : Rdt = 61 % ; F = 122°C ; U.V : λ_{max} = 306 nm ; I.R : $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1710 cm^{-1} ;

R.M.N ^1H (200MHz): 1.3(mu, 9H); 2.75(q, $^3J_{\text{HH}}=7.5$, 2H); 4.25(2q, $^3J_{\text{HH}}=7.1$, 4H); 7.4-7.6(mu, 5H); 8.77(d, $^3J_{\text{HH}}=12$, 1H); 11.4(d, $^3J_{\text{HH}}=12$, 1H).

Tableau II: R.M.N du ^{13}C : δ en p.p.m pour les triazolopyrimidines 5'



| | <u>5'</u> | | | <u>5'</u> | |
|-----------------|------------|------------|-----------------|-------------|-------------|
| | <u>5'a</u> | <u>5'b</u> | | <u>5'a</u> | <u>5'b</u> |
| C ₁ | 14.1 | 14.1 | C ₅ | 150.0 | 150.1 |
| C _{1'} | 14.1 | 14.3 | C ₆ | 148.3 | 148.1 |
| C ₂ | 60.4 | 60.4 | C ₇ | 123.5-135.2 | 123.7-135.5 |
| C _{2'} | 60.9 | 60.8 | C ₈ | 159.6 | 164.2 |
| C ₃ | 164.1 | 164.3 | C ₉ | 14.3 | 21.9 |
| C _{3'} | 168.2 | 168.1 | C ₁₀ | - | 12.2 |
| C ₄ | 98.7 | 98.4 | | | |

Synthèse des Triazolopyrimidines 6 et 7 :

Dans un ballon de 50 ml on chauffe sous reflux dans 15ml de xylène un mélange de d'aminotriazole 1 (7.5 mmol) et d'un dérivé d'éthoxyméthylène cyanoacétate d'éthyle 3 (10.5 mmol) durant 24 heures. On chasse le solvant et on recristallise le solide obtenue plusieurs fois dans le méthanol.

6a : Rdt = 62 % ; F = 164 °C ; U.V : λ_{\max} = 357 nm ; I.R : ν_{NH} : 3310 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1702 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (80 MHz) : 1.34 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1, 3H) ; 2.99 (s, 3H) ; 4.28 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1, 2H) ;
7.26-8.12 (mu, 5H) ; 8.36 (s, 1H) ; 9.2 (s, 1H) .

6b : Rdt = 60 % ; F = 139 °C ; U.V : λ_{\max} = 358 nm ; I.R : ν_{NH} : 3312 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1700 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (80MHz) : 1.3 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, 3H) ; 1.4 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1, 3H) ; 3.5 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, 2H) ;
4.3 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1, 2H) ; 7.3-8.2 (mu, 5H) ; 8.4 (s, 1H) ; 9.3 (s, 1H) .

6c : Rdt = 49 % ; U.V : λ_{\max} = 358 nm ; I.R : ν_{NH} : 3312 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}}$: 1700 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (80MHz) : 1.4 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1, 3H) ; 3.85 (s, 2H) ; 4.32 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1, 2H) ;
7.19 -8.2(mu, 5H) ; 8.4(s, 1H) ; 9.3(s, 1H) .

7a : Rdt = 64 % ; F = 223 °C ; U.V : λ_{\max} = 327 nm ; I.R : $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2224 cm^{-1} ; ν_{CO} : 1702 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (200MHz) : 2.66 (s, 3H) ; 2.99 (s, 3H) ; 7.36 - 8.07 (mu, 5H) .

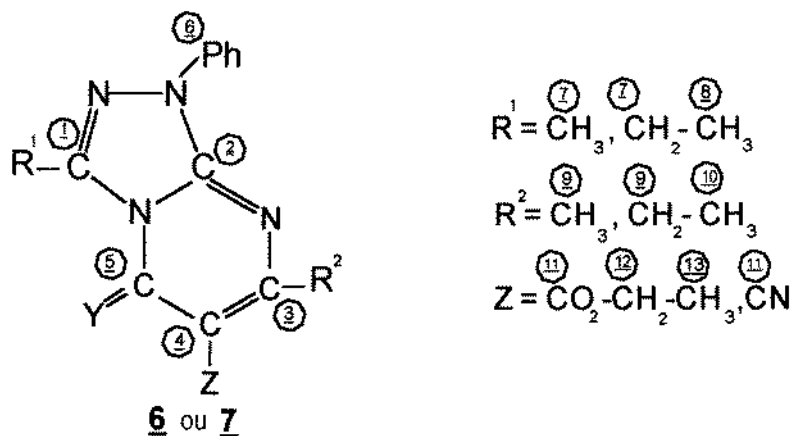
7b : Rdt = 59 % ; F = 193 °C ; U.V : λ_{\max} = 327 nm ; I.R : $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2224 cm^{-1} ; ν_{CO} : 1699 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (300MHz) : 1.33(t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, 3H) ; 2.91(q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, 2H) ; 2.95 (s, 3H) ; 7.4-8.12 (mu, 5H) .

7c : Rdt = 60 % ; F = 180 °C ; U.V : λ_{\max} = 327 nm ; I.R : $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2220 cm^{-1} ; ν_{CO} : 1695 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (200MHz) : 1.47(t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, 3H) ; 2.64(s, 3H) ; 3.4(q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, 2H) ; 7.39-8.13(mu, 5H) .

7d : Rdt = 66 % ; F = 188 °C ; U.V : λ_{\max} = 327 nm ; I.R : $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2220 cm^{-1} ; ν_{CO} : 1702 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (200MHz) : 1.33 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5, 3H) ; 1.47 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, 3H) ; 2.94 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5, 2H) ;
3.4 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4, 2H) ; 7.38-8.17 (mu, 5H) .

7e : Rdt = 42 % ; U.V : λ_{\max} = 326.8 nm ; I.R : $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2220 cm^{-1} ; ν_{CO} : 1702 cm^{-1} ;
R.M.N ^1H (80MHz) : 2.5 (s, 3H) ; 3.85 (s, 2H) ; 7.20-8.17 (mu, 5H) .

Tableau III : R.M.N du ^{13}C : δ en p.p.m pour les triazolopyrimidines **6** et **7**



| | 6a | 6b | 7a | 7b | 7c | 7d |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| C ₁ | 145.5 | 146.6 | 144.1 | 143.9 | 147.1 | 148.0 |
| C ₂ | 157.0 | 156.5 | 157.1 | 156.0 | 156.2 | 156.0 |
| C ₃ | 152.7 | 151.8 | 147.5 | 147.6 | 148.6 | 148.6 |
| C ₄ | 101.6 | 101.4 | 88.2 | 87.6 | 88.1 | 87.8 |
| C ₅ | 150.0 | 151.2 | 174.0 | 178.3 | 173.6 | 178.2 |
| C ₆ | 121.1-136.4 | 121.1-136.2 | 121.2-135.8 | 120.8-135.8 | 121.2-135.9 | 121-136.1 |
| C ₇ | 14.3 | 21.9 | 13.8 | 13.70 | 21.4 | 21.4 |
| C ₈ | - | 12.3 | - | - | 11.2 | 11.2 |
| C ₉ | - | - | 24.6 | 30.8 | 24.5 | 30.8 |
| C ₁₀ | - | - | - | 12.0 | - | 12.1 |
| C ₁₁ | 166.0 | 167.1 | 115.3 | 114.8 | 115.1 | 115.0 |
| C ₁₂ | 60.2 | 60.3 | - | - | - | - |
| C ₁₃ | 15.8 | 15.6 | - | - | - | - |

Synthèse des Triazolopyrimidines **8** :

On mélange d'aminotriazole **1** (7.5 mmol) et d'un dérivé d'ethoxyméthylène malononitrile **4** (11.25 mmol) dans 15 ml de méthanol. On abandonne le mélange à température ambiante jusqu'à l'apparition d'un solide, qu'on le recristallise plusieurs fois dans le même solvant.

8a : Rdt = 63 % ; F = 194 °C ; U.V : λ_{\max} = 352 nm ; I.R : $\nu_{C\equiv N}$: 2210 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3310 cm^{-1} ; R.M.N ¹H (200 MHz) : 2.9 (s , 3H) ; 7.45-8.01 (mu , 6H) ; 8.08 (s , 1H).

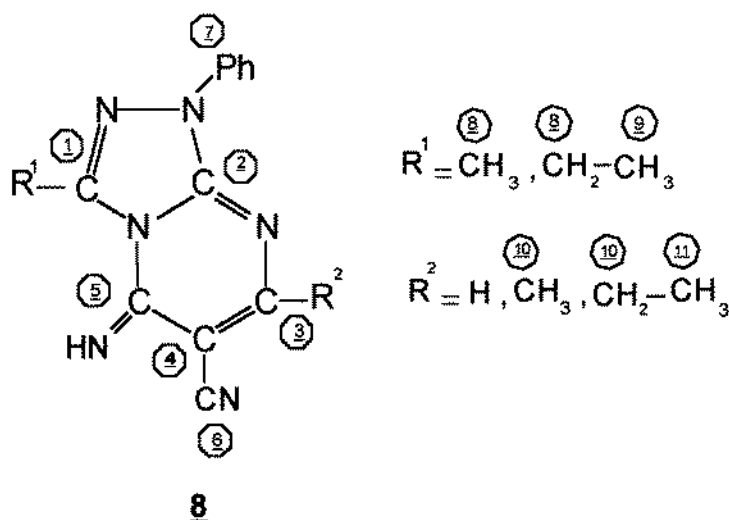
8b : Rdt = 42 % ; F = 176 °C ; U.V : λ_{\max} = 350.5 nm ; I.R : $\nu_{C\equiv N}$: 2205 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3310 cm^{-1} ; R.M.N ¹H (200 MHz) : 2.44 (s, 3H) ; 2.96 (s, 3H) ; 7.26-8.07 (mu, 6H) ; 7.88 (s, 1H).

8c : Rdt = 65 % ; F = 167 °C ; U.V : λ_{\max} = 350.8 nm ; I.R : $\nu_{C\equiv N}$: 2204 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3312 cm^{-1} ; R.M.N ¹H (200 MHz) : 1.33 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5, 3H) ; 2.78 (q, $^3J_{HH}$ = 7.5, 2H) ; 3.0 (s, 3H) ; 7.27-8.14 (mu, 6H).

8d : Rdt = 70 % ; F = 178 °C ; U.V : λ_{\max} = 350 nm ; I.R : $\nu_{C\equiv N}$: 2208 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3315 cm^{-1} ; R.M.N ¹H (200 MHz) : 1.44 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4, 3H) ; 3.5 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4, 2H) ; 7.25-8.04 (mu, 6H) ; 7.86 (s, 1H).

8e : Rdt = 40 % ; F = 164 °C ; U.V : λ_{\max} = 350 nm ; I.R : $\nu_{C\equiv N}$: 2205 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3309 cm^{-1} ; R.M.N ¹H (200 MHz) : 1.43 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4, 3H) ; 3.44 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4, 2H) ; 7.28 - 8.09 (mu , 6H).

8f : Rdt = 62 % ; F = 150 °C ; U.V : λ_{\max} = 350.4 nm ; I.R : $\nu_{C\equiv N}$: 2208 cm^{-1} ; ν_{NH} : 3305 cm^{-1} ; R.M.N ¹H (300 MHz) : 1.29 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4, 3H) ; 1.43 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5, 3H) ; 2.74 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4, 2H) ; 3.44 (q, $^3J_{HH}$ = 7.5, 2H) ; 7.26-8.14 (mu , 6H).

Tableau IV : R.M.N du ^{13}C : δ en p.p.m pour les triazolopyrimidines **8**

| | 8a | 8b | 8c | 8d | 8e | 8f |
|-----------------|-------------|--------------|------------|--------------|--------------|-------------|
| C ₁ | 144.91 | 144.86 | 144.56 | 149.04 | 148.06 | 148.56 |
| C ₂ | 151.07 | 152.43 | 152.47 | 151.92 | 152.39 | 152.12 |
| C ₃ | 158.02 | 168.67 | 173.17 | 157.11 | 172.93 | 167.92 |
| C ₄ | 86.70 | 86.01 | 85.50 | 88.32 | 85.91 | 85.60 |
| C ₅ | 149.04 | 148.14 | 148.19 | 149.78 | 149.17 | 149.46 |
| C ₆ | 116.62 | 116.42 | 116.15 | 116.11 | 116.29 | 116.36 |
| C ₇ | 121.3-135.7 | 121.15-136.1 | 120.68-136 | 121.51-136.1 | 120.95-136.2 | 120.8-136.3 |
| C ₈ | 15.21 | 15.52 | 15.29 | 22.77 | 22.65 | 22.51 |
| C ₉ | - | - | - | 11.41 | 11.35 | 11.24 |
| C ₁₀ | - | 24.21 | 30.39 | - | 25.05 | 30.44 |
| C ₁₁ | - | - | 12.04 | - | - | 12.15 |

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Okamoto, Y. Kurasawa, K. Takagi, A. Takada, T. Ueda. *Chem. Pharma. Bull.*, **1974**, 22, 243.
 [2] R. Rastogi, S. Sharma, *Synthesis*, **1983**, 861.
 [3] M. Shlir, S. S. Israelstam, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 15.
 [4] A. Richardson, F. J. Mc. Carty, *J. Med. Chem.*, **1972**, 12, 1203.
 [5] F. Freeman, *Synthesis*, **1981**, 925.
 [6] H. W. Schmidt, H. Junek, *Montash. Chem.*, **1977**, 108, 517.
 [7] P. Matyus, G. Szilagy, E. Kasztreiner, G. Rabloczky, *Heterocyclic. Chem.*, **1988**, 25, 1535.
 [8] J. Reiter, T. Somorai, Gy. Jerkovich, P. Dvortsak, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1982**, 19, 1157.
 [9] J. Reiter, L. Pongo, *J. Heterocyclic. Chem.*, **1987**, 24, 1149.
 [10] B. Hajjem, M.T. Kaddachi, B. Baccar, *J. Soc. Chim. Tunis*, **1985**, 2, 15.
 [11] C. W. Whitehead, J. J. Traverso, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5294.
 [12] M. Chihaoui (Salem), B. Baccar, *C.R. Acad. Sc. Paris.*, **1978**, 287, 121.
 [13] R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 4889.
 [14] S. Ratton, *Chem. Abst.*, **1977**, 108, 166985y.