

concerning the substituent-dependent spin density distribution (table II) suggest that the substituent at position 2 does not necessarily influence the spin density distribution dramatically. This is also the case for the MO calculation. This might imply that the dibenzo group, which produces large proton hfccs except for position 2, is located far from position 2. Thus, the influence seems to smear out at the dibenzo-carbons.

The ESR spectrum of the radical anion of **2c** is similar to that of the radical cation (fig 5), leading to almost the same hfccs as shown in table II. This fact also suggests a similarity between the HOMO and the LUMO. However, this property is not predicted even from the simple MO calculation if the planar nitrogen conformation is taken into account. On the other hand, the peripheral 18π system without the central nitrogen atom possesses the same HOMO and LUMO within the simple MO treatment. Thus, the ESR spectrum of the radical anion of **2c** also suggests the important role of the peripheral 18π system. However, the possibility of the accidental coincidence of the proton hfccs at the different positions and the equivalent proton numbers cannot be ruled out.

Experimental section

Materials

Compounds **2a–d** and **3** were prepared by 1,3-dipolar cycloaddition of pyridinium dicyanomethanides with benzyne as reported previously [6].

Oxidation potentials [8]

CV measurements were carried out using a function-generator (NFG-3) and a potentiogalvanostat (NPGS-301) of Nikko Keisoku Corp. A platinum working electrode was used. Purified and dried acetonitrile and tetra-*n*-propylammonium perchlorate of special grade for polarography were used as a solvent and a supporting electrolyte, respectively. In order to avoid the ambiguity of the potential of the reference electrode in the CV measurements, a small amount of ferrocene was added and the position of the waves of the compounds under consideration was directly compared to that of ferrocenium/ferrocene peak (0.400 V vs NHE) as an internal standard.

Preparation of the radical ions [5]

The neutral compounds **2a–c** and **3** were oxidized to their radical cations by reaction with silver perchlorate in dried and degassed dichloromethane. The reduction of the compound **2c** to its radical anion was performed with potassium in dimethoxyethane. The ESR spectra were obtained by an X-band ESR spectrometer (Jeol PE-3X) at room temperature [11].

Acknowledgments

This work was supported in part by Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science, Sports, and Culture, Japan (Nos 06242210 and 07231214 to KM). The authors are also grateful to the Ministry of Education, Science, Sports and Culture, Japan for purchasing the high-field NMR instruments and the ESR instrument by the special fund (to KM as a representative in 1992).

References

- 1 a) Boekelheide V, Windgassen Jr RJ, *J Am Chem Soc* (1958) 80, 2020
 b) Windgassen Jr RJ, Sanders Jr WH, Boekelheide V, *J Am Chem Soc* (1959) 81, 1459
 c) Galbraith A, Small T, Boekelheide V, *J Org Chem* (1959) 24, 582
 d) Galbraith A, Small T, Barns RA, Boekelheide V, *J Am Chem Soc* (1961) 83, 453
 e) Boekelheide V, Miller A, *J Org Chem* (1961) 26, 431
 f) Boekelheide V, Kertelj SS, *J Org Chem* (1963) 28, 3212
- 2 a) Flitsch W, In: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol 4, (Katritzky A, Rees CW, eds), Pergamon, Oxford, 1984
 b) Flitsch W, Kramer U, *Adv Heterocyclic Chem* (1978) 22, 322
 c) Taurin A, *Chem Heterocycl Compd* (1977) 30, 245
 d) Matsumoto K, Uchida T, Yamauchi J, *J Syn Org Chem Jpn* (1977) 35, 739
 e) Lee SJ, Cook JM, *Heterocycles* (1983) 20, 87
 f) Matsuda A, Gotou H, *Heterocycles* (1987) 26, 2757
- 3 More recent examples, see:
 cycl[2.2.3]azine:
 a) Daich A, Ohier P, Decroix B, *Tetrahedron Lett* (1995) 36, 83
 b) Rees CW, Smith DI, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1987) 1159
 c) Leaver D, Skinner D, *J Chem Soc, Chem Commun* (1984) 821
 d) Matsumoto K, Uchida T, Yoshida H, Toda M, Kakehi A, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1992) 2437
 e) Buchan R, Fraser M, Kong Thoo Lin PVS, *J Org Chem* (1989) 54, 1074
 f) Kurihara T, Ohta A, *J Heterocycl Chem* (1994) 31, 929
 g) Noguchi M, Yamamoto T, Kajigaeshi S, Saito K, Arai T, *Bull Chem Soc Jpn* (1988) 61, 423
 cycl[2.3.3]azine:
 h) Fourmigue M, Eggert H, Bechgaard K, *J Org Chem* (1991) 56, 4858
 i) Selby TP, *J Org Chem* (1988) 53, 2386
 cycl[2.3.4]azine:
 j) Bartroff V, Flitsch W, *Liebigs Ann Chem* (1987) 621
 cycl[3.3.3]azine:
 k) Rossman MA, Leonard NJ, Urano S, LeBreton PR, *J Am Chem Soc* (1985) 107, 3884
 l) Leupin W, Magde PG, Wirz J, *J Am Chem Soc* (1986) 108, 17
 m) Fourmigue M, Eggert H, Bechgaard K, *J Org Chem* (1991) 56, 4858
 n) Boutique JP, Verbist JJ, Fripiat JG, Delhalle J, Guillouzo GP, Ashwell GJ, *J Am Chem Soc* (1984) 106, 4374
- 4 According to IUPAC nomenclature, this may be named as pyrrolo[2,1,5-*cd*]indolizine. The nomenclature based upon a proposal of Leaver et al (Jessep MA, Leaver D, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1980) 1319) was adopted in this paper.
- 5 a) Atherton NM, Gerson F, Murrel JN, *Mol Phys* (1963) 6, 265
 b) Gerson F, van Voorst JDW, *Helv Chim Acta* (1963) 46, 2257
 c) Gerson F, Jachimowicz J, Kowert B, Leaver D, *Helv Chim Acta* (1973) 56, 258
 d) Gerson F, Jachimowicz J, Leaver D, *J Am Chem Soc* (1973) 95, 6702
- 6 a) Matsumoto K, Uchida T, Sugi T, Yagi Y, *Chem Lett* (1982) 869

- b) Matsumoto K, Uchida T, Aoyama K, Nishikawa M, Kuroda T, Okamoto T, *J Heterocycl Chem* (1988) 25, 1798
- 7 Ollis WD, Stanforforth SP, Ramsden CA, *Tetrahedron* (1985) 41, 2295
- 8 Terahara A, Ohya-Nishiguchi H, Hirota N, Oku A, *J Phys Chem* (1986) 90, 1564
- 9 McLachlan AD, *Mol Phys* (1960) 3, 233
- 10 McConnell HM, *J Chem Phys* (1956) 24, 632
- 11 a) Fujita H, Yamauchi J, Matsumoto K, Ohya-Nishiguchi H, *J Chem Soc, Perkin Trans 2* (1982) 895
b) Fujita H, Matsumoto K, Ohya-Nishiguchi H, *Nippon Kagakukaishi* (1988) 1777

Réaction de divers 5-aminobenzazoles N-méthylés avec les dérivés éthoxyméthylène des pentane-2,4-dione et 3-oxobutanoates substitués

Viktor Milata^{1*}, Dušan Ilavský¹, Igor Goljer¹, Ján Leško¹, Erica Henry-Basch², Jean Barry²

¹ Faculté de chimie et technologie, Université technique slovaque, 81237 Bratislava, Slovaquie ;

² Faculté des sciences, Université Paris-Sud, 91405 Orsay cedex, France

(Reçu le 6 mai 1996 ; accepté le 2 juillet 1996)

Summary — Reaction of various N-methyl-substituted 5-aminobenzazoles with ethoxymethylene derivatives of pentane-2,4-dione and 3-oxobutanoic acid. Reaction of 5-amino-1-methylbenzimidazole **1a**, 5-amino-1-methylbenzotriazole **1b** or 5-amino-2-methylbenzotriazole **1c** with alkoxymethylene derivatives of pentane-2,4-dione, 3-oxobutanenitrile, methyl or ethyl 3-oxobutanoates yielded the products of nucleophilic substitution (**3-6**). The structures of derivatives **3-6** are discussed on the basis of their spectral characteristics: IR, UV, ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectra.

5-amino-1-methylbenzimidazole / 5-amino-1-methylbenzotriazole / nucleophilic substitution / alkoxymethylene compound / substituted enaminketone / 3,4-disubstituted but-3-en-2-one

Résumé — Les réactions de substitution nucléophile entre les 5-amino-1-méthylbenzimidazole **1a**, 5-amino-1-méthylbenzotriazole **1b** et 5-amino-2-méthylbenzotriazole **1c** d'une part et les dérivés éthoxyméthylène substitués des pentane-2,4-dione, 3-oxobutanenitrile, 3-oxobutanoates de méthyle et d'éthyle d'autre part ont été réalisées. Les structures des différents produits obtenus ont été déterminées par leurs caractéristiques spectrales (IR, UV, RMN du proton et du ¹³C, masse).

5-amino-1-méthylbenzimidazole / 5-amino-1-méthylbenzotriazole / substitution nucléophile / composés alcoxy-méthylène / énamino-cétone substituée / but-3-én-2-one 3,4-disubstituée

Introduction

Les dérivés aminométhylène des 3-oxobutanoates de méthyle ou d'éthyle sont le plus souvent obtenus par réaction de substitution entre une amine et les oxoesters substitués par le groupement éthoxyméthylène [1] ; de plus, ces dérivés sont des précurseurs d'acides 1,4-dihydro-4-oxopyridine-3-carboxyliques qui présentent des activités antibactériennes [2]. En revanche, des dérivés aminométhylènes de la pentane-2,4-dione n'ont pas été utilisés en synthèse, mais examinés seulement en physicochimie [3]. En série dérivée du 3-oxobutanenitrile, nous sommes les seuls à en avoir précédemment rapporté la synthèse [4]. Enfin la substitution nucléophile entre les amines **1a**, **1b** ou **1c** et les dérivés éthoxyméthylène de la série malonique (diester, dinitrile ou cyanoester) a également été publiée [5].

Dans ce travail nous décrivons la préparation et les propriétés spectrales des énamines présentant en β deux substituants mésomères attracteurs (l'un de ceux-ci est toujours le groupement acétyle, l'autre étant un groupement acétyle, cyano ou alkoxycarbonyl) ; les différentes amines utilisées sont les composés **1a**, **1b** ou **1c** (schéma 1). Ces dernières ont été obtenues par

hydrogénation catalytique sur nickel de Raney des composés nitrés correspondants et, sans traitement post-réactionnel, ajoutées au dérivé éthoxyméthylène convenable. Les rendements, points de fusion et analyses élémentaires sont reportés dans le tableau I.

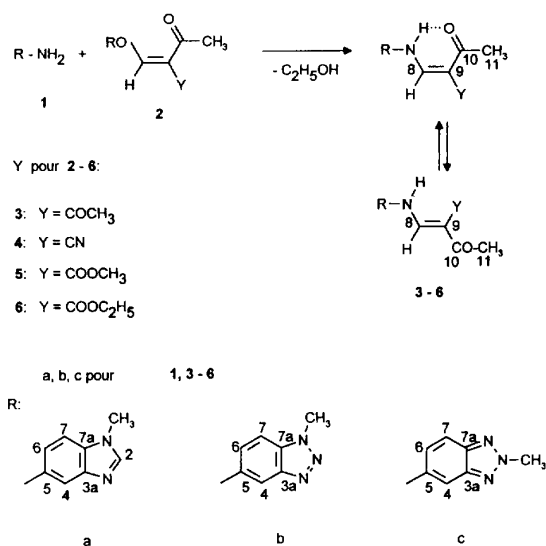
Spectres IR (tableau II)

Les fréquences de vibration de valence du carbonyle des composés **3** à **6** sont toujours supérieures à 1 600 cm⁻¹. Pour les composés **3** possédant deux groupements acétyle, le groupement non-associé absorbe à 1 630 cm⁻¹ et celui engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire à 1 615 cm⁻¹. En revanche, pour les composés **4** la présence du groupement cyano fortement attracteur entraîne une augmentation de fréquence d'absorption à 1 650 cm⁻¹. Enfin, les divers composés **5** et **6** présentent deux bandes d'absorption respectivement à 1 705 cm⁻¹ (alkoxycarbonyl) et 1 635 cm⁻¹ (acétyle) ; la fréquence à 1 705 cm⁻¹ nous permet d'affirmer que les structures obtenues présentent la stéréochimie *E*, de plus la fréquence d'absorption du groupement acétyle lié par liaison H intramoléculaire augmente en

* Correspondance et tirés à part

Tableau I. Rendements et caractéristiques physico-chimiques des composés **3-6**.

Composé	Formule	M	T _F (°C)	Rdt (%)	Anal calc (tr)		
					% C	% H	% N
3a	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂	257.3	178-180	78	65.36 (65.28)	5.88 (5.76)	16.33 (16.09)
3b	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂	258.2	208-209	82	60.47 (60.31)	5.47 (5.49)	21.70 (21.68)
3c	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂	258.2	160-163	81	60.47 (60.52)	5.47 (5.23)	21.70 (21.45)
4a	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O	240.3	259-263	89	64.99 (65.11)	5.03 (4.88)	23.32 (23.09)
4b	C ₁₂ H ₁₁ N ₅ O	241.1	252-256	84	59.78 (59.87)	4.60 (4.44)	29.05 (29.12)
4c	C ₁₂ H ₁₁ N ₅ O	241.1	205-209	91	59.78 (59.61)	4.60 (4.55)	29.05 (28.97)
5a	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₃	273.3	178-180	64	61.53 (61.64)	5.53 (5.38)	15.38 (15.29)
5b	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₃	274.2	143-144	59	56.95 (56.88)	5.15 (5.05)	20.43 (20.29)
5c	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₃	274.2	134-135	62	56.95 (56.78)	5.15 (4.99)	20.43 (20.20)
6a	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₃	287.3	167-168	51	62.71 (62.71)	5.96 (5.94)	14.62 (14.56)
6b	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₃	288.2	120-122	57	58.19 (57.98)	5.58 (5.45)	19.39 (19.21)
6c	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₃	288.2	114-116	49	58.19 (58.11)	5.58 (5.49)	19.39 (19.23)

**Schéma 1**

passant de **3** à **5** ou **6** du fait de la nature électroattractive du groupement alkoxy-carbonyl présent dans ces derniers.

Spectres UV (tableau II)

La fonction énamine présente une bande d'absorption caractéristique à plus de 340 nm [3]. Dans le cas des

dérivés du 2-méthylbenzotriazole, le passage de l'azote de l'énamine de la position 4 [4] à la position 5 (composés **3c-6c**) entraîne un abaissement de la bande d'absorption de 15 nm, ce qui permet de conclure que la conjugaison entre les deux motifs insaturés est plus forte dans le premier cas que dans le second. En outre, la comparaison de cette absorption entre les composés précédemment synthétisés [5] présentant en β un groupement cyano ou alkoxy-carbonyl montre que l'acétyle en position β provoque un effet bathochrome. Ce dernier peut également s'expliquer par une forte liaison hydrogène impliquant la fonction NH et le carbonyl de l'acétyle; en effet, le remplacement de l'un des groupements cyano des dérivés aminométhylène du malonodinitrile par un groupement alkoxy-carbonyl provoque un déplacement bathochrome de 5 nm [5].

De plus tous les composés présentent une absorption entre 220 et 240 nm sauf pour les dérivés **3** de la pentane-2,4-dione où celle-ci existe à 260 nm. Enfin, les dérivés du 1-méthylbenzotriazole (**3b-6b**) présentent une bande d'absorption caractéristique légèrement supérieure à 263 nm [5], celle-ci se présentant à 284 nm pour les dérivés du 2-méthylbenzotriazole **3c-6c** [4, 5].

RMN du proton (tableau III)

Très généralement les divers composés synthétisés possèdent des spectres de RMN du proton attendus : ainsi le proton H-4 apparaît comme un doublet avec une constante de couplage $J_{4,6} = 1,2-2,1$ Hz, le proton H-7 est également un doublet avec $J_{6,7} = 8,4-9,3$ Hz, enfin le

Tableau II. Caractéristiques spectrales IR et UV des composés **3-6**.

<i>Composé</i>	<i>IR, ν_{max}, [cm⁻¹]</i>				<i>UV, λ_{max}, [nm] (log ε)</i>			
	$\nu(C=O)$	$\nu(C\equiv N)$	$\nu(N-H)$					
3a	1 610	–	3 440	–	258.8	–	–	341.5
	1 630				(3.28)			(3.41)
3b	1 615	–	3 440	–	261.0	273.0	–	341.5
	1 630				(3.26)	(3.19)		(3.43)
3c	1 625	–	3 440	–	264.3	–	284.0	344.4
	1 635				(3.20)		(3.09)	(3.49)
4a	1 615	2 210	3 430	228.1	257.0	264.0	–	343.4
	1 650			(3.34)	(2.97)	(2.94)		(3.42)
4b	1 615	2 200	3 430	222.8	–	266.0	274.0	341.5
	1 655			(3.04)		(2.64)	(2.64)	(3.12)
4c	1 620	2 210	3 425	224.0	–	–	284.7	345.3
	1 655			(3.29)			(3.02)	(3.42)
5a	1 630	–	3 450	239.0	–	–	–	340.6
	1 690			(3.30)				(3.39)
5b	1 645	–	3 440	235.0	–	263.0	272.0	339.7
	1 710			(3.26)		(2.90)	(2.88)	(3.39)
5c	1 635	–	3 430	234.1	–	–	284.1	343.4
	1 695			(3.22)			(3.01)	(3.42)
6a	1 640	–	3 440	239.0	–	–	–	341.5
	1 710			(3.29)				(3.38)
6b	1 640	–	3 440	235.0	–	263.0	273.0	340.6
	1 700			(3.31)		(2.95)	(2.92)	(3.45)
6c	1 635	–	3 435	234.1	–	–	284.7	344.4
	1 715			(3.28)			(3.06)	(3.45)

Tableau III. RMN du proton des composés **3-6**.

<i>Composé</i>	<i>H-2</i>	<i>H-4</i>	<i>H-6</i>	<i>H-7</i>	<i>H-8</i>	<i>NH</i>	<i>NMe</i>	<i>COMe</i>	<i>X</i>		<i>J_{4,6}</i>	<i>J_{6,7}</i>	<i>J_{s,NH}</i>
3a	8.22	7.87	7.36	7.59	8.47	12.77	3.83	2.40	2.39s		1.8	9.0	12.9
3b	–	8.28	7.71	7.90	8.53	12.67	4.31	2.42	2.41s		1.8	9.0	12.6
3c	–	7.97	7.45	7.84	8.39	12.52	4.38	2.31	2.31s		1.8	9.0	12.9
4a	8.23	7.84	7.41	7.60	8.50	12.30	3.84	2.34	–		*	8.4	13.5
		7.78		7.61	8.40s	10.80s		2.32					
4b	–	8.14	7.73	7.88	8.55	12.23	4.30	2.34	–		1.8	9.0	13.2
		8.22	7.72	7.90	8.48s	10.85s		2.32			1.2	9.0	12.9
4c	–	7.86	7.51	7.83	8.46	12.07	4.38	2.24	–		*	*	13.2
		7.94	7.47		8.36s	10.73s		2.22					
5a	8.23	7.71	7.34	7.61	8.53	12.73	3.84	2.46	3.84s		*	8.7	13.2
			7.33					2.42	3.79s				
5b	–	8.10	7.65	7.88	8.55	12.67	4.30	2.43	3.71s		2.1	9.0	13.5
			7.55		8.53			2.38	3.80s				
5c	–	7.94	7.49	7.93	8.54	12.62	4.47	2.43	3.71s		2.1	9.3	13.2
			7.50	7.89	8.48	10.72		2.37	3.80s		2.1	9.3	13.2
6a	8.23	7.72	7.32	7.61	8.50	12.73	3.84	2.40	4.16q	1.28t	1.8	8.7	13.5
	8.22	7.67	7.33	7.60	8.47	10.88		2.37	4.27q	1.32t	1.8	8.7	13.7
6b	–	8.08	7.62	7.87	8.52	12.65	4.30	2.49	4.17q	1.29t	1.8	9.0	12.9
		8.02	7.63	7.86	8.48	10.90		2.38	4.28q	1.31t	1.8	9.0	13.5
6c	–	7.96	7.52	7.96	8.54	12.62	4.48	2.44	4.18q	1.29t	2.1	9.3	12.9
		7.90	7.53	7.94	8.50	10.84		2.39	4.28q	1.32t	2.1	9.3	13.5

Singulet : H-2, NMe, COMe; doublet : H-4, H-7, H-8, NH; doublet de doublet : H-6; * non déterminables.

Tableau IV. RMN du ^{13}C des composés 3-6.

Composé	3a	3b	3c	4a	4b	4c	5a	5b	5c	6a	6b	6c
C-2	143.9	—	—	143.6 143.9	—	—	143.8	—	—	143.9	—	—
C-3	146.0	145.6	144.3	146.1 145.9	145.5 145.4	144.1 144.0	146.1 146.0	145.6	144.2	146.1	145.6	144.2
C-4	108.4	106.7	112.8	108.6 109.0	106.8 107.0	104.6 104.3	108.5 108.6	106.8 106.7	104.5	108.5	106.7	104.5
C-5	133.9	136.0	137.5	134.7 133.3	136.6 135.3	136.8 138.1	133.9 134.1	135.8	137.4	133.9	135.8	137.4
C-6	114.6	120.6	118.9	114.2 114.5	120.3 120.1	118.7 119.0	114.3	120.1	119.1	114.3	120.1	119.2
C-7	111.0	111.7	120.4	110.8 111.1	111.5 111.8	119.9 120.2	111.3 111.1	111.9	120.0	111.3	111.8	120.0
C-7a	132.7	131.4	137.3	132.9 132.6	131.2 131.5	141.7 142.0	132.8	131.5	141.9	132.8	131.4	142.0
C-8	153.5	153.4	153.0	153.1 153.3	153.2 153.4	152.8 153.1	152.7 152.6	152.6	152.2	152.6	152.4	152.1
C-9	111.8	112.7	112.8	83.0 85.9	83.9 87.0	84.2 87.2	101.2 101.4	102.0	102.2	101.4	102.2	102.5
C-10	199.2	199.4	199.6	191.6 195.6	191.7 195.7	191.8 195.9	198.1 193.8	198.2	198.4	198.0	198.2	198.4
C-11	31.6	31.6	31.6	28.1 26.4	28.2 26.4	28.2 26.4	30.6 30.5	30.6	30.7	30.7	30.7	30.8
NMe	30.8	34.4	43.3	30.9	34.4	43.3	30.9	34.3	43.3	30.9	34.3	43.2 43.2
X	195.1 27.5	195.4 27.6	195.4 27.6	117.2 120.4	116.8 120.2	116.7 120.1	166.8 50.9 51.0	166.7 51.0	166.6 51.0	166.4 59.4 14.3	166.2 59.5 14.3	166.3 59.6 14.3

signal du proton H-6 est un doublet de doublet. La seule anomalie est pour le proton H-2 du composé 6a qui se présente sous forme de deux singulets respectivement à 8,22 et 8,23 ppm. Les déplacements chimiques des protons du cycle benzénique pour les composés benzimidazoles et benzotriazoles sont nettement différents.

Par rapport au benzimidazole lui-même, pour les dérivés méthylés en 2 (3c-6c) les protons H-4 et H-7 sont déplacés de 0,2-0,3 ppm vers les champs faibles, pour ceux méthylés en 1 (3b-6b) le proton H-7 est moins déplacé et le proton H-4 l'est davantage (~0,4 ppm). Ces faits peuvent s'expliquer aisément par une diminution de la symétrie en passant de la première à la deuxième série. Le proton H-6 est toujours également déplacé vers le champ faible surtout pour 3b-6b. Enfin l'effet plus attracteur du noyau triazole par rapport à celui de l'imidazole se fait particulièrement sentir sur le déplacement chimique du méthyle porté par l'azote de l'hétérocycle.

Le motif aminoéthylène peut présenter dans tous les cas l'existence de rotamères et, si les deux substituants attracteurs sont différents (composés autres que 3), une isométrie *E-Z*. Dans tous les cas la valeur de la constante de couplage de H-8 avec l'hydrogène de l'azote ($J = 12,6-13,7$ Hz) confirme l'existence d'un seul rotamère antipériplanaire qui est par ailleurs stabilisé par la liaison hydrogène intramoléculaire, ce qui est corroboré par le spectre IR. De plus, pour 3 le signal de H-8 et des protons aromatiques est unique, il n'en est plus de même dans le cas des autres composés, ce qui

indique la présence de deux isomères *E, Z*. Enfin l'existence de la liaison hydrogène est également démontrée par l'examen du déplacement chimique de N-H. Dans le cas où les deux groupements attracteurs sont des alcoxycarbonyl ce déplacement est d'environ 11 ppm [3], ici la présence du groupement acétyle renforce cette interaction ($\delta \sim 12$ ppm), encore amplifiée lorsque deux groupements acétyle sont présents ($\delta \sim 12,5$ ppm).

RMN du ^{13}C (tableau IV)

Dans le cas des dérivés 4-6, comme pour les spectres du proton, l'examen du ^{13}C montre aussi la présence des deux isomères *E, Z*. Pour les dérivés des 3-oxobutanoates (composés 5, 6) l'isomère *E* est majoritaire et l'isomère *Z* tout juste détectable. L'examen du déplacement chimique du C-9 montre que l'ordre le caractère attracteur croît dans l'ordre acétyle, alcoxycarbonyl puis cyano.

Pour les différents dérivés, le déplacement chimique des carbones du noyau benzénique doit être surtout influencé par la nature de l'hétérocycle accolé. Ainsi pour le C-6 il y a un déplacement d'environ 6 ppm vers les champs faibles en passant des dérivés du benzimidazole aux deux types de dérivés du benzotriazole. Pour les C-7 et C-7a ce déplacement, toujours vers les champs faibles est de l'ordre de 8 à 10 ppm en passant des dérivés du 2-méthylbenzotriazole aux deux autres séries. En outre, le méthyle porté par l'azote résonne respectivement