

Synthèse et Propriétés des aroylhydrazones du benzoate d'éthyle.  
Synthèses d'hétérocycles azotes

*R. Milcent\* et C. Redeuilh*

Laboratoire de pharmacochimie moléculaire, Université de Paris VII, 2 Place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05

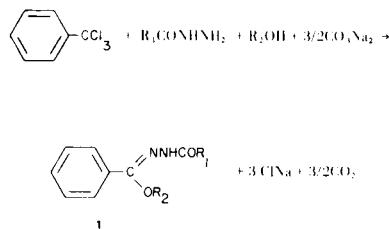
Reçu le 27 Avril 1976

L'action des aroylhydrazines sur le chlorhydrate de benziminoéther conduit aux aroylhydrazones du benzoate d'éthyle. Ces composés se cyclisent thermiquement ou dans l'alcool en présence de carbonate de sodium pour donner les aryl-5 phényl-2 oxadiazoles-1,3,4 correspondants. L'action de l'hydrazine conduit aux amino-4 aryl-5 phényl-3 4*H* triazoles-1,2,4 et au diphenyl-3,6 tétrazine-1,2,4,5. Enfin, l'iode de méthylmagnésium réagit sur ces hydrazones en formant les aroylhydrazones de l'acétophénone. Les spectres IR, RMN, et UV des nouveaux composés sont étudiés.

*J. Heterocyclic Chem.*, 14, 53 (1977).

Les hydrazones du benzoate d'éthyle (**1**) ont déjà été obtenus par action du trichlorotoluéne sur les hydrazides aliphatiques dans l'alcool en présence de carbonate de sodium (**1**) selon l'équation:

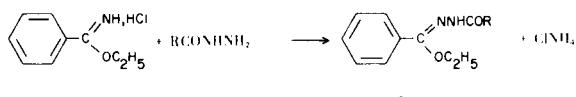
Schéma 1



Dans le cas où l'hydrazide est aromatique, la réaction conduit non pas aux hydrazones (**1**) correspondants, mais avec des rendements supérieurs à 85% aux oxadiazoles-1,3,4 (**2**) qui en dérivent.

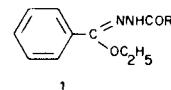
La préparation des hydrazones (**1**) en série aromatique a fait l'objet de travaux, de la part de Pesson et coll. (2) avec un résultat négatif et de Baiocchi et Palazzo (3) avec l'obtention d'un seul composé (**1a**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Ces auteurs ont utilisé la réaction des aroylhydrazines sur le chlorhydrate de benziminoéther:

Schéma 2



En reprenant cette réaction, et en faisant varier les conditions expérimentales (température de réaction: 0°, concentrations variables selon la nature du groupe aroyl) on a pu augmenté sensiblement le rendement en (**1a**) puis étendre la réaction à d'autres aroylhydrazines.

Tableau 1

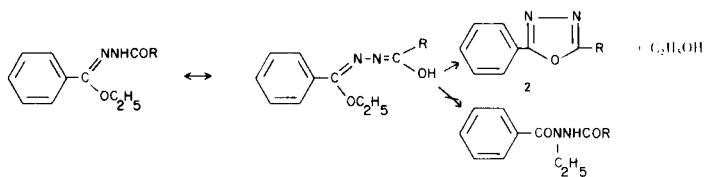


R=	composé	R	rendement
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1a</b>	120°	82%
p-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1b</b>	124°	65%
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1c</b>	120°	60%
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1d</b>	110°	64%
<i>o</i> -HO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1e</b>	160°	90%

Ces hydrazones (**1**), longtemps considérés comme des intermédiaires instables dans diverses réactions (4) sont en réalité très stables à température ordinaire, mais par chauffage à leur point de fusion, ils se cyclisent quantitativement en aryl-5 phényl-2 oxadiazoles-1,3,4 avec élimination d'une molécule d'alcool. La transposition de Chapman des imidates en amides n'a donc pas lieu, aucune trace de N<sub>1</sub> aroyl N<sub>2</sub> benzoyl N<sub>2</sub> éthyl hydrazine n'ayant été trouvée.

De même, l'action des iodures d'alkyles en tubes scellés à 170°, réaction de Lander (5), ne donne aucun autre produit que l'oxadiazole-1,3,4 (**2**). La cyclisation des

Schéma 3



hydrazones (**1**) est aussi réalisée quantitativement dans l'éthanol à l'ébullition en présence de petite quantité de carbonate de sodium, en  $\frac{1}{2}$  heure (ce qui explique les résultats obtenus pour la réaction du trichlorotoluène sur les hydrazides aromatiques en présence de carbonate de sodium).

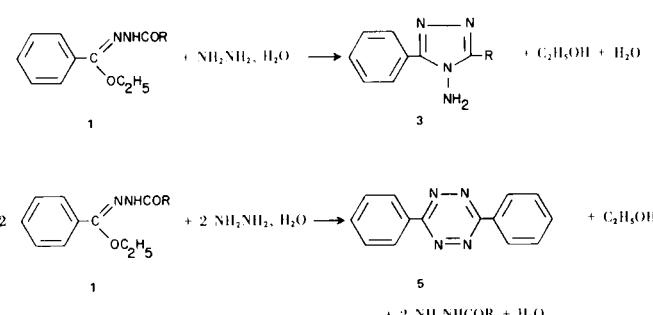
Les oxadiazoles-1,3,4 préparés par cette méthode sont présentés ci-dessous:

Tableau 2

R=	composé	F	F (litt.)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2a</b>	138°	138° (6)
p-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>2b</b>	146°	146° (7)
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>2c</b>	209°	209° (7)
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>2d</b>	163°	163° (7)
<i>o</i> -HOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>2e</b>	165,5	—

L'hydrate d'hydrazine réagit sur les hydrazones (**1**) en formant, d'une part, des amino-4 aryl-5 phényl-3 4*H* triazoles-1,2,4 (rendements supérieurs à 50%) et, d'autre part, la diphenyl-3,6 dihydrotétrazine-1,2,4,5 si la réaction est conduite sous azote, ou la diphenyl-3,6 tétrazine-1,2,4,5 si on opère en présence d'oxygéné (rendement < à 10%).

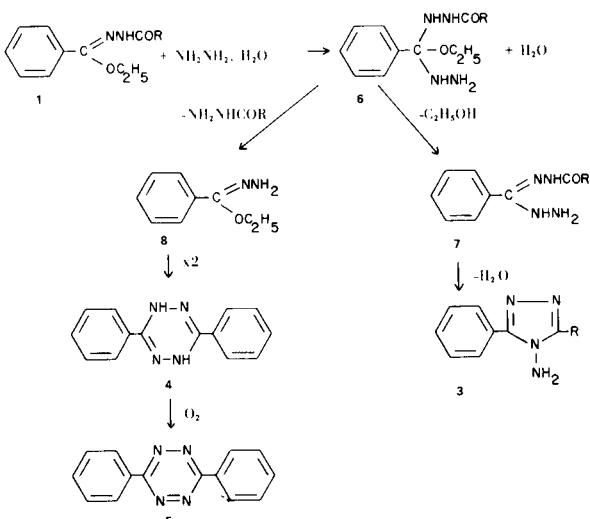
Schéma 4



Ces résultats peuvent être expliqués par les mécanismes présentés ci-dessous et qui comprennent trois étapes. D'abord, l'hydrazine s'additionne sur la fonction imine de (**1**) de façon similaire à celle indiquée par Pinner (**8**) pour les iminoéthers, puis, le composé ainsi formé (**6**)

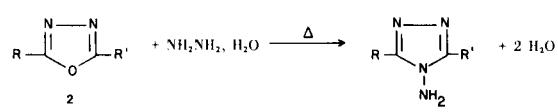
élimine, soit une molécule d'éthanol pour fournir une aroylhydrazidine (**7**) qui se cyclise en amino-4 4*H* triazole-1,2,4 (**3**), soit une molécule d'aroylhydrazine pour former un hydrazinoéther (**8**), lequel se cyclise avec une molécule identique en diphenyl-3,6 dihydrotétrazine-1,2,4,5 (**4**), composé qui s'oxyde très facilement à l'air en diphenyl-3,6 tétrazine-1,2,4,5 (**5**).

Schéma 5



Les oxadiazoles-1,3,4 (**2**) se forment aussi dans ce milieu basique; ils pourraient être considérés comme les précurseurs des amino-4 4*H* triazoles-1,2,4 (**3**) car on sait que l'hydrazine réagit sur les composés (**2**) dans certaines conditions pour donner les produits (**3**) selon l'équation:

Schéma 6



Cette hypothèse a pu être écartée en mettant du diphenyl-2,5 oxadiazole-1,3,4 (**2a**) en présence d'hydrazine dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les arroylhydrazones (**1**): aucune trace d'amino-4 (4*H*) triazole-1,2,4 (**3**) n'a été observée.

En fin de réaction, trois composés hétérocycliques sont

présents. Ils sont très facilement séparés par différence de solubilité dans les solvants et par chromatographie. Ces réactions n'ont lieu que dans les solvants polaires. Le produit intermédiaire (**6**) ne donne pas de cyclisation en dihydrotétrazine-1,2,4,5 comme sa structure pourrait le suggérer. La formation des aminotriazoles (**3**) est favorisée par:

-la température de la réaction (le propanol à l'ébullition fournit les meilleurs rendements).

-la faible dilution des réactifs.

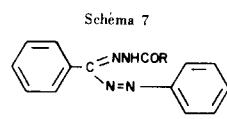
-l'utilisation d'un excès d'hydrazine.

La formation de la dihydrotétrazine (**4**) et de la tétrazine (**5**) est peu affectée par les variations des conditions expérimentales, les rendements restant toujours faibles. Les oxadiazoles (**2**) sont obtenus en quantités importantes à chaud et en milieu dilué. Ces résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Les aminotriazoles (**3**) ont été caractérisés sous forme de dérivés "benzal," par action du benzaldehyde dans l'acide acétique. Cette méthode a permis de préparer les composés suivants:

L'action de la phénylhydrazine sur les hydrazones (**1**) a été tentée mais sans succès: par chromatographie, un nombre important de produits très colorés sont difficile-

ment séparés. L'un d'eux, fortement coloré en rouge et en quantité assez grande pourrait être un formazane (**9**) du type suivant:



Enfin, l'étude des hydrazones (**1**) s'est poursuivie avec la réaction des magnésiens: l'iode de méthyle-magnésium s'additionne et fournit, après hydrolyse du composé formé et élimination d'une molécule d'éthanol, une arylhydrazone de l'acétophénone (**10**). Ce processus est identique à celui des imides, dans les mêmes conditions (**9**):

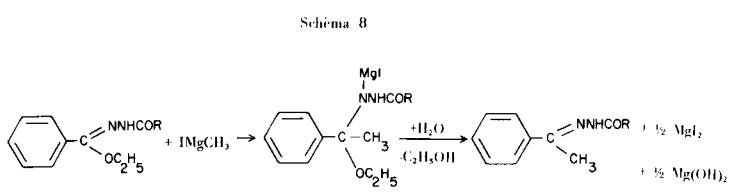
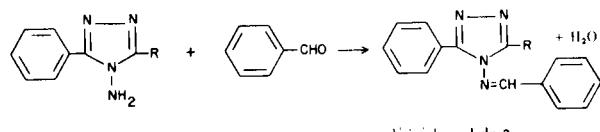


Tableau 3

<b>1a</b> moles	Réactifs	Solvant $T^\circ = Eb.$	Vol. de solvant	Rdt/ <b>1a</b> Triazole	Rdt/ <b>1a</b> Tétrazine	Rdt/ <b>1a</b> Oxadiazole
1/800	1/800	Methanol	100	25	1	73
1/800	1/800	Methanol	50	32	6	61
1/800	1/800	Methanol	25	44	9,7	35
1/800	1/800	Methanol	12,5	64	11,6	23,5
1/800	1/400	Methanol	50	45	5,2	46
1/800	1/200	Methanol	50	60	4,5	34
1/800	1/100	Methanol	50	66	2,3	31
1/200	1/100	1-Propanol	50	83	6	10

Tableau 4



<b>R</b> =	composé	rendement	F	F (dérivé benzal)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>3a</b>	83	265°	210°
p-CH <sub>3</sub> OCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>3b</b>	76	248°	175°
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>3c</b>	80	319°	190°
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>3d</b>	52	285°	198°
o-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>3e</b>	64	275°	167°

Les structures des produits nouveaux sont confirmés par:

-l'examen de leurs spectres "infrarouge": les hydrazones (**1**) absorbent entre 3100 et 3240 cm<sup>-1</sup> (vibrations de valence NH), puis entre 1620 et 1650 cm<sup>-1</sup> (bande forte due à la vibration de valence C=N qui porte une inflexion entre 1660 et 1630 cm<sup>-1</sup> assignée à la vibration de valence C=O); les aminotriazoles (**3**) absorbent vers 3360-3290 cm<sup>-1</sup> et 3250-3140 cm<sup>-1</sup>, ces bandes sont attribuées aux vibrations de valence du groupement NH<sub>2</sub>, à 1600 cm<sup>-1</sup>, une absorption très forte peut correspondre à la vibration de valence C=N. Les bandes d'absorption dues au groupe OH des dérivés "salicylyl" (**1e**, **2e**, **3e**) sont très larges et couvrent la région du spectre comprise entre 2700 et 2500 cm<sup>-1</sup>, ce résultat est la conséquence des chélations possibles avec les hétéroéléments environnantes dont la littérature donne plusieurs exemples pour des hétérocycles substitués par un groupe "salicylyl" (10).

-l'examen des spectres ultraviolet: les hydrazones (**1a**, **1b**, **1d**) possèdent en commun une bande caractéristique entre 280 et 290 nm présente dans le spectre du produit (**1a**) préparé selon la méthode de Baiocchi (3); un effet bathochrome et de double maximum est observé pour le dérivé paranitrophényl (**1c**) (bandes à 302 nm et 257 nm) et un effet identique accompagné d'un triple maximum pour le dérivé salicylyl, dus dans ce cas aux chélations possibles, ceci est en accord avec les résultats obtenus en IR (bandes à 312, 295 et 232 nm). Les aminotriazoles (**3**) absorbent entre 262 et 265 nm (composés **3a**, **3b**, **3d**), ces valeurs sont en accord avec les travaux de Grammatikakis (11). Ici encore un effet bathochrome est remarqué pour le dérivé paranitrophényl (**3c**) avec double maximum (302 et 235 nm) et pour le dérivé salicylyl (**3e**) (285 et 252 nm).

Tableau 5

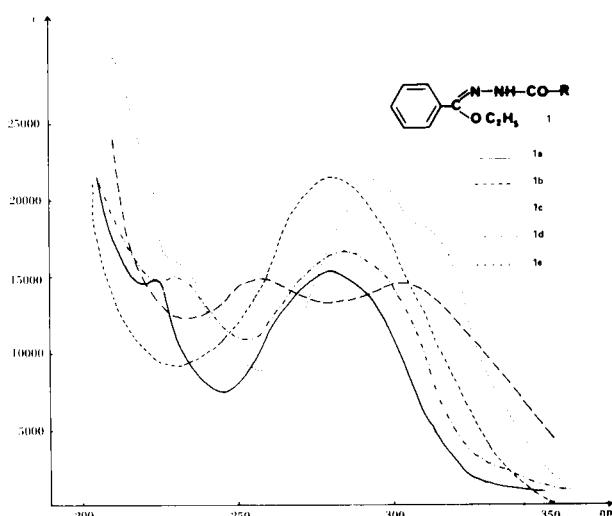
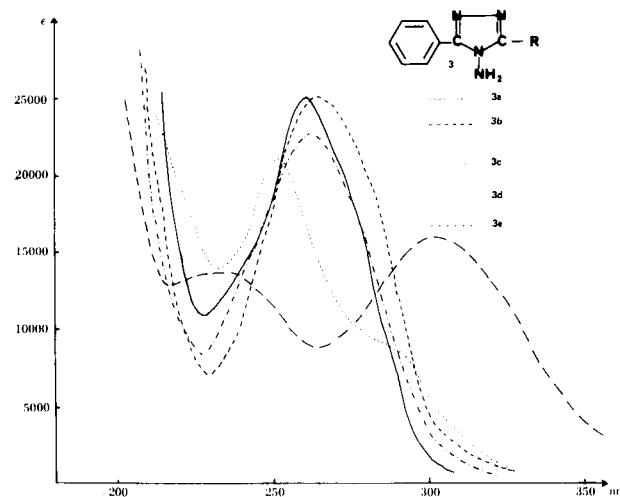


Tableau 6



-l'examen des spectres RMN des hydrazones (**1**). Les déplacements chimiques en RMN du proton porté par l'azote (singulet) varient, selon les substituants, de 9,65 à 10 ppm et ceux dus aux protons portés par le CH<sub>2</sub> du groupe éthoxy varient de 4,1 à 4,2 ppm ce qui correspond à la structure annoncée.

-l'examen des spectres de masse dont les fragmentations sont en rapport avec celles attendues théoriquement pour ces composés et feront l'objet d'une prochaine publication.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés avec un microscope Kofler à platine chauffante et ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer 337, les échantillons étant sous forme de pastilles dans le bromure de potassium. Les spectres UV ont été obtenus avec un appareil Beckman Acta III, le solvant est l'éthanol à 95°. Les spectres RMN ont été enregistrés avec un appareil Varian T60, le deutériochloroforme étant le solvant, et sont donnés en valeur de δ, le TMS étant pris comme référence. Les spectres de masse ont été enregistrés avec un appareil Varian CH5. Les résultats obtenus, qui ne sont pas reproduits ici, sont en accord avec les structures indiquées. Les Rf chromatographiques qui sont donnés correspondent aux résultats obtenus sur microplaques analytiques recouvertes de gel de silice Merck 254, de 0,5 mm d'épaisseur en utilisant pour éluer le mélange éther de pétrole/éther:1/1. Les résultats d'analyse élémentaire sont en accord avec les formules brutes des composés et sont indiqués seulement pour les produits nouveaux.

#### Aroylhydrazones du benzoate d'éthyle (**1**).

#### Benzoylhydrazone du benzoate d'éthyle (**1a**).

A une solution de 5 g (2,7.10<sup>-2</sup> moles) de chlorhydrate de benziminoéther sec dans 40 cm<sup>3</sup> d'éthanol anhydre, refroidie à 0°, sont ajoutés 3,4 g (2,5.10<sup>-2</sup> moles) de benzoylhydrazine. La suspension ainsi formée est laissée à 0° sous agitation durant 6 heures, puis à 15° durant 2 heures. Le mélange est alors versé dans

80 cm<sup>3</sup> d'eau et 20 g de glace. Quelques instants plus tard, l'hydrazone précipite, le chlorhydrate d'ammonium formé durant la réaction reste en solution. Le précipité est filtré, puis lavé avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau glacée, essoré et recristallisé. Rendement: 82%. F: 120° (benzène-cyclohexane) (litt. (3) (16) F: 102°). Spectre IR: 3100, 1630, 1595, 1510, 1305, 1270, 1080, 1065, 1005, 880, 750, 690 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 280 nm ε: 15186; 220 nm ε: 14918. Spectre RMN: CH<sub>3</sub> 1,37 (triplet); CH<sub>2</sub> 4,15 (quadruplet); protons aromatiques 7,5 (massif); NH 9,7 (singulet). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 268 (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 268,32). Chromatographie: Rf 0,2.

*p*-Méthoxybenzoylhydrazone du benzoate d'éthyle (**1b**).

A une solution de 5 g (2,7.10<sup>-2</sup> moles) de chlorhydrate de benziminoéther sec dans 90 cm<sup>3</sup> d'éthanol anhydre, refroidie à -5°, sont ajoutés 4,15 g (2,5.10<sup>-2</sup> moles) de *p*-méthoxybenzoylhydrazine. Le mélange est laissé sous agitation à -5° durant 10 heures puis le chlorure d'ammonium est filtré et l'alcool évaporé sous vide à une température inférieure à 45°. Une huile jaune est obtenue qui cristallise très difficilement. Rendement: 65%. F: 124° (benzène-cyclohexane). Spectre IR: 3190, 2960, 2900, 1640, 1595, 1480, 1360, 1300, 1240, 1160, 1090, 1020, 875, 835 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 288 nm ε: 21471. Spectre RMN: CH<sub>3</sub> 1,35 (triplet) CH<sub>2</sub> 4,1 (quadruplet); OCH<sub>3</sub> 3,85 (singulet); protons aromatiques 7,7,5 (massifs) NH 9,65 (singulet). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 298 (M: 298,32). Chromatographie: Rf: 0,25.

*p*-Nitrobenzoylhydrazone du benzoate d'éthyle (**1c**).

A une solution de 9,2 g (5.10<sup>-2</sup> moles) de chlorhydrate de benziminoéther sec dans l'éthanol anhydre, refroidie à 0°, sont ajoutés 6,1 g (3,3.10<sup>-2</sup> moles) de *p*-nitrobenzoylhydrazine. Après 10 heures d'agitation à cette température, le mélange est versé sur 300 g de glace pilée; deux heures après, le précipité est filtré et la partie pâteuse additionnée de quelques gouttes de méthanol pour activer la cristallisation, puis filtrée. L'hydrazone est ensuite lavée avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau glacée. Après essorage, le produit est recristallisé. Rendement: 60%. F: 120° (benzène-cyclohexane). Spectre IR: 3115, 2960, 1650, 1590, 1340, 1310, 1270, 1130, 1095, 1005, 885, 860, 840, 770, 690 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 302 nm ε: 14464 257 nm: 14830. Spectre RMN: CH<sub>3</sub> 1,4 (triplet); CH<sub>2</sub> 4,2 (quadruplet); protons aromatiques 7,5-8,2 (massifs 9H); NH 10 (singulet). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 313 (M: 313,30). Chromatographie: Rf: 0,15.

*Anal. calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: C, 61,3; H, 4,8; N, 13,4. Trouvé: C, 61,4; H, 4,8; N, 13,5.*

*p*-Chlorobenzoylhydrazone du benzoate d'éthyle (**1d**).

Même méthode que pour le composé (**1c**). Rendement: 64%. F: 110° (benzène-cyclohexane). Spectre IR: 3130, 2960, 1640, 1585, 1515, 1470, 1305, 1270, 1170, 1130, 1080, 1050, 1000, 875, 835, 755, 720, 685 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 280 nm ε: 16616, 230 nm ε: 14911. Spectre RMN: CH<sub>3</sub> 1,4 (triplet); CH<sub>2</sub> 4,15 (quadruplet); protons aromatiques 7,45 (massif 9H); NH 9,70 (singulet). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 302 (M: 302,76). Chromatographie: Rf: 0,2.

*Anal. calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 63,4; H, 4,9; N, 9,2; Cl, 11,7. Trouvé: C, 63,4; H, 5; N, 9,1; Cl, 11,6.*

*o*-Hydroxybenzoylhydrazone du benzoate d'éthyle (**1e**).

Même méthode que pour (**1c**). Rendement: 90%. F: 160° (acetonitrile). Spectre IR: 3230, 3000, 2900, 2660, 2560, 1610, 1510, 1490, 1440, 1370, 1300, 1235, 1150, 1095, 1065, 890, 750, 690 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 312 nm ε: 17678 295 nm ε: 21328, 232 nm: ε 15960. Spectre RMN: CH<sub>3</sub> 1,45 (triplet); CH<sub>2</sub>

4,2 (quadruplet); protons aromatiques 7,7,5 (massifs 9H); NH 10 (singulet); OH 12,2 (singulet). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 284 (M: 284,31). Chromatographie: Rf: 0,15.

*Anal. calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, 67,5; H, 5,6; N, 9,8. Trouvé: C, 67,4; H, 5,6; N, 9,8.*

Aryl-5-phényl-2-oxadiazoles-1,3,4 (**2**).

Méthode A: les hydrazones (**1**) sont chauffés à sec à leur point de fusion +5°, durant ½ heure. Par refroidissement, les oxadiazoles (**2**) cristallisent. Méthode B: les hydrazones (**1**) sont dissous dans l'éthanol à la concentration de 1/25 mole pour 100 cm<sup>3</sup>. On ajoute 1 g de carbonate de sodium par 100 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique. Le mélange est porté à l'ébullition durant ½ heure puis le carbonate est filtré et le solvant évaporé. Le produit obtenu est alors recristallisé. Ces deux méthodes donnent des rendements quantitatifs en oxadiazoles. Le composé (**2e**) ne peut être préparé dans de bonnes conditions que par la méthode A.

Diphényl-2,5-oxadiazole-1,3,4 (**2a**).

Ce composé avait F: 138° (alcool) (litt. (6) F: 138°). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 222 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O: 222,24). Chromatographie: Rf: 0,7.

*p*-Méthoxyphényl-5-phényl-2-oxadiazole-1,3,4 (**2b**).

Ce composé avait F: 146° (alcool) (litt. (7) F: 146°). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 252 (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 252,27). Chromatographie: Rf: 0,8.

*p*-Nitrophényl-5-phényl-2-oxadiazole-1,3,4 (**2c**).

Ce composé avait F: 209° (toluène) (litt. (7) F: 209°). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 267 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: 267,24). Chromatographie: Rf: 0,6.

*p*-Chlorophényl-5-phényl-2-oxadiazole-1,3,4 (**2d**).

Ce composé avait F: 163° (alcool) (litt. (7) F: 163°). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 256 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>O: 256,69). Chromatographie: Rf: 0,7.

*o*-Hydroxyphényl-5-phényl-2-oxadiazole-1,3,4 (**2e**).

Ce composé avait F: 165,5° (alcool). Spectre IR: 3170, 3025, 1615, 1580, 1530, 1475, 1440, 1400, 1250, 1230, 1150, 1060, 1020, 970, 830, 770, 740, 700, 695, 680 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 325 nm ε: 12795, 315 nm ε: 15183, 285 nm ε: 17236, 275 nm ε: 19277. Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 238 (M: 238,24). Chromatographie: Rf: 0,7. Ce composé donne la coloration violette caractéristique des phénols avec une solution alcoolique de FeCl<sub>3</sub>. Une coloration jaune est obtenue avec une solution alcoolique de CuCl<sub>2</sub>.

*Anal. calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 70,6; H, 4,2; N, 11,7. Trouvé: C, 70,5; H, 4,3; N, 11,7.*

Amino-4-aryl-5-phényl-3 (*4H*) triazoles-1,2,4 (**3**).

Méthode générale: à 50 cm<sup>3</sup> de propanol sont ajoutés 0,5.10<sup>-2</sup> moles d'aryloylhydrazone du benzoate d'éthyle (**1**) et 10<sup>-2</sup> mole d'hydrate d'hydrazine. Le mélange est porté à l'ébullition et laissé ainsi, sous agitation, jusqu'à disparition du produit de départ (déterminé par C.C.M.), environ 24 heures. Après refroidissement de la solution, une grande partie de l'aminotriazole cristallise: il est filtré et lavé par 20 cm<sup>3</sup> de benzène, puis séché. Les solvants contenus dans le filtrat sont ensuite

évaporés et le résidu obtenu repris par 30 cm<sup>3</sup> de benzène. L'aminotriazole, insoluble, précipite tandis que l'oxadiazole (**2**), la tétrazine (**5**) de coloration violette et parfois la dihydrotétrazine (**4**) de coloration jaune (si on opère sous azote), restent en solution. L'aminotriazole est filtré, lavé par le benzène et ajouté à la quantité déjà obtenue pour être recristallisé dans le solvant adéquat. Dans le mesure où l'on veut récupérer les traces de produits secondaires (**2**), (**4**), (**5**), le filtrat benzénique est évaporé à sec puis les produits obtenus sont chromatographiés sur une colonne de silice en utilisant le mélange benzene-cyclohexane 4/1.

#### Dérivés "benzal" des aminotriazoles (**3**).

Dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, sont ajoutés 0,5.10<sup>-2</sup> moles d'aminotriazole (**3**) et 10<sup>-2</sup> moles de benzaldéhyde. Le mélange est porté à l'ébullition et laissé à reflux durant 4 heures. La solution, après refroidissement, est versée dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau glacée. Le produit qui précipite est filtré, essoré puis recristallisé.

#### Amino-4-diphényl-3,5 (4*H*) triazole-1,2,4 (**3a**).

Ce composé avait F: 265° (propanol) (litt. (12) F: 267°). Rendement: 83%. Spectre IR: 3360, 3200, 3040, 1615, 1480, 1280, 1070, 1030, 965, 925, 915, 900, 760, 700, 690 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 262 nm ε: 25000. Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 236 (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>: 236,27). Chromatographie: Rf: 0,05. Dérivé benzal, F: 210° (alcool) (litt. (13) F: 207°).

#### Amino-4-*p*-méthoxyphényl-5 phényl-3 (4*H*) triazole-1,2,4 (**3b**).

Ce composé avait F: 248° (éthanol). Rendement: 76%. Spectre IR: 3340, 3290, 3060, 1620, 1585, 1500, 1250, 1175, 1110, 1070, 1035, 970, 910, 835, 765, 690 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 265 nm ε: 25100. Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 266 (M: 266,30). Chromatographie: Rf: 0,1.

*Anal. calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O: C, 67,6; H, 5,3; N, 21,4. Trouvé: C, 67,8; H, 5,4; N, 21,2.*

Ce dérivé "benzal" avait: F: 175° (éthanol).

*Anal. calculé pour C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O: C, 74,5; H, 5,1; N, 15,8. Trouvé: C, 74,7; H, 5,2; N, 15,8.*

#### Amino-4-*p*-nitrophényl-5 phényl-3 (4*H*) triazole-1,2,4 (**3c**).

Ce composé avait F: 319° (éthanol). Rendement: 80%. Spectre IR: 3300, 3200, 1640, 1620, 1540, 1500, 1360, 1300, 1290, 1110, 1075, 1035, 1000, 970, 860, 780, 710 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 302 nm ε: 15872 235 nm ε: 13746. Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 281 (M: 281,27). Chromatographie: Rf: 0,0.

*Anal. calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: C, 59,8; H, 3,8; N, 24,9. Trouvé: C, 59,7; H, 3,9; N, 25.*

Ce dérivé "benzal" avait F: 190° (butanol).

*Anal. calculé pour C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: C, 68,2; H, 4,1; N, 18,9. Trouvé: C, 68,4; H, 4,1; N, 19,0.*

#### Amino-4-*p*-chlorophényl-5 phényl-3 (4*H*) triazole-1,2,4 (**3d**).

Ce composé avait F: 285° (propanol). Rendement: 52%. Spectre IR: 3340, 3190, 3020, 1630, 1590, 1510, 1460, 1085, 1065, 1000, 960, 900, 830, 820, 760, 720, 685 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 262 nm ε: 22556. Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 270 (M: 270,72). Chromatographie: Rf: 0,05.

*Anal. calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>4</sub>: C, 61,0; H, 4,1; N, 20,7; Cl, 13,1. Trouvé: C, 61,1; H, 4,2; N, 20,5; Cl, 13,1.*

Ce dérivé "benzal" avait F: 198° (propanol).

*Anal. calculé pour C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>: C, 67,6; H, 4,0; N, 18,7. Trouvé: C, 67,8; H, 4,1; N, 18,7.*

#### Amino-4-*o*-hydroxyphényl-5 phényl-3 (4*H*) triazole-1,2,4 (**3e**).

Ce composé avait F: 275° (propanol). Rendement: 64%. Spectre IR: 3340, 3260, 3000, 1600, 1575, 1480, 1450, 1400,

1250, 1230, 1150, 1100, 1065, 1040, 1010, 985, 940, 825, 760, 725, 700, 685 cm<sup>-1</sup>. Spectre UV: 285 nm ε: 9083, 252 nm ε: 21046. Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 252 très faible. (M: 252,27). Chromatographie: Rf: 0,0. Coloration violette avec une solution alcoolique de FeCl<sub>3</sub>.

*Anal. calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O: C, 66,6; H, 4,7; N, 22,2. Trouvé: C, 66,8; H, 4,7; N, 22,4.*

Ce dérivé "benzal" avait F: 167° (éthanol).

*Anal. calculé pour C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O: C, 74,1; H, 4,7; N, 16,4. Trouvé: C, 74,0; H, 4,7; N, 16,5.*

#### Diphényl-3,6-dihydrotétrazine-1,2,4,5 (**4**).

Ce composé avait F: 160-170° (éthanol) (s'oxyde à son point de fusion pour donner la tétrazine (**5**)) (litt. (14) F: 160-190°).

#### Diphényl-3,6-tétrazine-1,2,4,5 (**5**).

Ce composé avait F: 195° (cyclohexane). Composé violet (litt. (14) F: 195°). Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 234 (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>: 234,38). Chromatographie: Rf: 0,9.

#### Benzoylhydrazone de l'acétophenone (**10**).

Une solution de 0,268 g (10<sup>-3</sup> mole) d'hydrazone (**1a**) dans 15 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à une solution de 2,10<sup>-3</sup> moles d'iode de méthyle-magnésium dans 15 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre à 25°. Le mélange est laissé sous agitation durant 20 minutes puis encore 20 minutes à l'ébullition. Après refroidissement, 10 cm<sup>3</sup> d'eau glacée sont ajoutés. Par extraction à l'éther et évaporation du solvant, 0,2 g de produit blanc sont obtenus. F: 154° (éthanol) (litt. (15) F: 153°). Rendement: 84%. Spectre de masse: M<sup>+</sup>: 238 (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O: 238,28).

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Golfier, R. Milcent, résultats non publiés.
- (2) M. Pesson, M. S. Dupin, M. Antoine, *Bull. Soc. Chim. France*, 1364 (1962).
- (3) L. Baiocchi, G. Palazzo, *Ann. Chim. Rome*, 58, 520 (1968).
- (4) C. Runti, L. Sinderalli, C. Nisi, *ibid.*, 49, 1649 (1957).
- (5) G. D. Lander, *J. Chem. Soc.*, 414 (1903). B. C. Challis, A. D. Frenkel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 303 (1972).
- (6) R. Stolle, *J. Prakt. Chem.*, 69, 157 (1904).
- (7) A. P. Grekov, N. L. Kulakova, O. P. Shvaika, *Zh. Obshch. Khim.*, 29, 3054 (1959).
- (8) A. Pinner, *Ann. Chem.*, 297, 221 (1897).
- (9) R. Roger, D. G. Neilson, *Chem. Rev.*, 61, 179 (1961).
- (10) R. Branch, *Nature*, 177, 671 (1956).
- (11) P. Grammatikakis, *Compt. Rend. Acad. Sci. France*, 271, Ser. C, 75 (1970).
- (12) E. Steininger, *Monatsh. Chem.*, 97, 1195 (1966).
- (13) R. Stolle, *J. Prakt. Chem.*, 71, 33 (1905).
- (14) H. Wuyts, A. Lacourt, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 48, 165 (1939).
- (15) T. Curtius, R. Struve, *J. Prakt. Chem.*, 70, 397 (1904).
- (16) Ces composés se cyclisent partiellement à leur point de fusion, seul, le point de fusion instantané est valable.

(\*). Auteur auquel doit être adressé le courrier.

#### English Summary.

The arylhydrazones of ethyl benzoate have been prepared in fair yield by the action of arylhydrazines on ethyl benzimidate hydrochloride. These products give rise, quantitatively, at their melting point, to 5-aryl-2-phenyl-1,3,4-oxadiazoles, and, in the presence of hydrazine hydrate, in boiling 1-propanol to 4-amino-5-aryl-3-phenyl(4*H*)-1,2,4-triazoles (Yields 50%). The addition of methylmagnesium iodide to these products give arylhydrazones of acetophenone.