

Jean Deletré, Renée Bally et Jean-Paul Mornon*

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université de Paris VI, Tour 16, 4, Place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05, France

Ermitas Alcalde et Javier de Mendoza

Departamentos de Química Orgánica, Facultades de Farmacia y Ciencias, Universidad de Barcelona,
Barcelona, España

et

Robert Faure, Emile-Jean Vincent et José Elguero*

Laboratoires de Chimie Organique Physique et de Chimie Moléculaire, Université d'Aix-Marseille III,
Rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4, France

Reçu le 15 Avril 1977

Les structures moléculaires de trois isomères décrits par Meyer [méthyl-3 (amino-5' méthyl-3' pyrazolyl-1)-3 acrylonitrile; azine de l'acétylacetonitrile; diméthyl-2,5 amino-7 pyrazolo[1,5-a]pyrimidine] ont été déterminées et comparées à celle du quatrième isomère, diméthyl-2,7 amino-5 pyrazolo[1,5-a]pyrimidine. Des calculs CNDO/2 et CNDO/S ont été effectués utilisant comme base ces géométries pour déterminer les paramètres suivants: transitions électroniques, moments dipolaires, potentiels d'ionisation, charges et indices de liaison, énergies totales. On compare les valeurs calculées à une série de grandeurs expérimentales: spectres uv, déplacements chimiques ¹³C, constantes de couplage J_{HH} et stabilité relative des quatre isomères.

J. Heterocyclic Chem., 15, 185 (1978)

En 1895, Meyer (1) obtient par action de l'hydrazine sur le β-aminocrotonitrile (1), trois isomères de formule C₈H₁₀N₄ qu'il nomme A, B et C. Dans un travail précédent, certains d'entre nous (2), avaient proposé les formules de la Figure 1 pour ces trois composés, en utilisant la rmn du proton pour établir les structures. Indépendamment, McKillop et Kobylecki (3), ont effectué le même travail, isolant même un quatrième isomère, que nous appellerons D, dont la structure a été définitivement établie par une étude radiocristallographique du dérivé N-acétylé (5) (4).

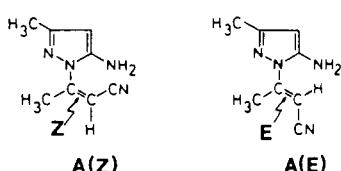
Le but du présent travail est de présenter les résultats de l'étude radiocristallographique des isomères A, B et C, de comparer les structures ainsi obtenues à celles déduites

de l'étude en solution (2) et, enfin, avec les géométries expérimentales comme support, d'effectuer des calculs semi-empiriques sur les propriétés spectroscopiques et sur la stabilité relative des différents isomères.

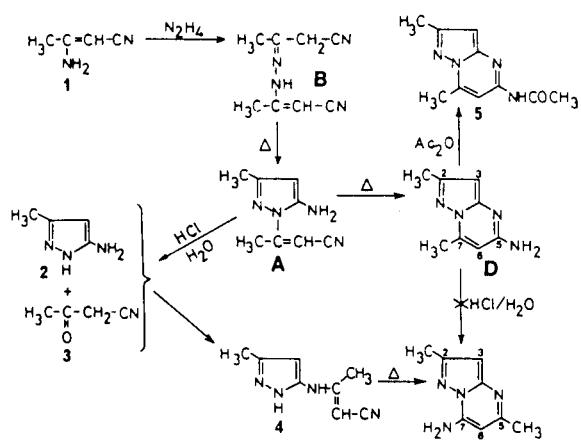
Résultat de l'étude par rayons X.

Isomère A: méthyl-3 (amino-5' méthyl-3' pyrazolyl-1)-3 acrylonitrile monohydrate (5).

Nous avions proposé pour cet isomère la structure A(Z) (2); l'étude radiocristallographique montre qu'il a, en réalité, une structure A(E), moins encombrée.



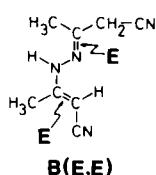
Pour établir la configuration autour de la double liaison, nous avions utilisé (2) le fait que la constante de couplage allylique ⁴J entre le méthyle et le proton était de 0,65 Hz. Dans le β-aminocrotonitrile (1), où les configurations E et Z ont pu être établies grâce à des expériences d'effet nucléaire Overhauser (6), les constantes de couplage allyliques ont les valeurs suivantes: ⁴J_Z = 0,9 et ⁴J_E < 0,4 Hz. La valeur observée, 0,65 Hz, doit correspondre à ⁴J_E, ce qui conduit à admettre que le remplacement du groupe NH₂ par un noyau pyrazolique augmente la valeur du couplage allylique. Cette hypothèse est raisonnable, car la double liaison doit être plus localisée dans le cas du dérivé pyrazolique A (doublet de

Fig. 1. Relations existant entre les quatre isomères C₈H₁₀N₄.

l'azote non disponible) que dans le cas du β -amino-crotononitrile (**1**).

Isomère B: Azine de l'acétylacetonitrile.

D'après l'étude rmn dans le DMSO-d₆, l'espèce prédominante a une structure de type hydrazone-énehydrazine B(E,E) (**2**):



La détermination de la structure cristalline de l'isomère B confirme cette conclusion. L'obtention de cristaux convenables a été fort difficile et, en définitive, un seul cristal, celui permettant cette étude, a pu être isolé. Il a été sélectionné parmi une masse polycristalline obtenue par lente évaporation d'une solution du produit dans un mélange benzène-méthanol largement majoritaire en benzène. Les cristaux apparaissent sous forme d'aiguilles jaune pâle et fondent à 106-107° (7). Tous les détails cristallographiques sont donnés dans l'Appendice I: nous nous limiterons à donner ici la Figure 2 pour prouver l'identité avec la structure proposée par rmn.

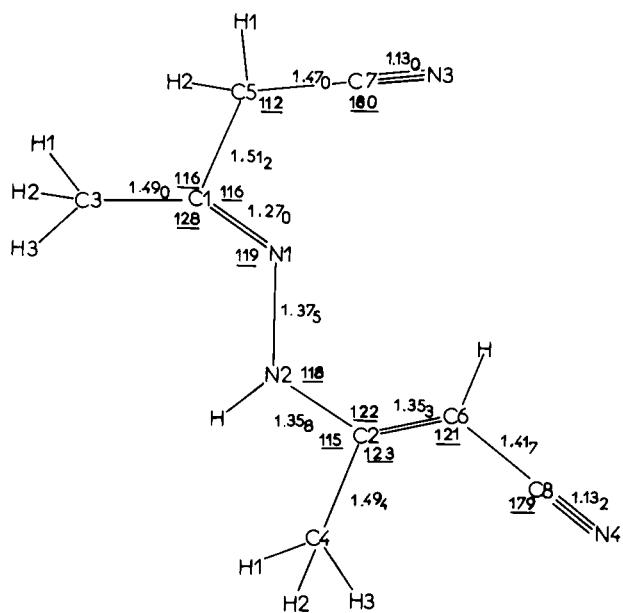


Fig. 2. Longueurs de liaisons et angles de valence de l'isomère B de Meyer.

Isomère C: Diméthyl-2,5 amino-7 pyrazolo[1,5-a]-pyrimidine hemihydrate (8).

Ce composé appartient à la très intéressante famille des pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, connue pour posséder des propriétés pharmacologiques antitumorales, anal-

gésiques, antiinflammatoires et antipirétiques (voir référence 9 pour celles de l'isomère C). La structure proposée (**2**) et celle déterminée par rayons X (**8**) sont en tous points identiques, en particulier la position relative des groupes NH₂ et CH₃ dans la partie pyrimidique.

Isomère D: Dérivé N-acétylé **5** (diméthyl-2,7 acétylamino-5 pyrazolo[1,5-a]pyrimidine) (4).

Nous rappelons que pour le quatrième isomère de Meyer, F = 185-186°, la structure n'ayant pu être établie sur des preuves spectroscopiques en solution (3) elle le fut par rayons X (4) (signalons cependant que les atomes d'hydrogène n'ont pas été localisés dans ce cas).

Le Tableau I contient les données cristallographiques des quatre isomères de Meyer.

Calculs semiempiriques.

Les méthodes CNDO/2 (10a) et CNDO/S (10b) ont été appliquées dans leur paramétrisation originale; dans la partie interaction de configuration, seules les trentesix premières transitions monoexcitées ont été prises en considération. Les déplacements chimiques du ¹³C ont été calculés par la méthode de Pople (10c) en déterminant la fonction d'onde dans l'approximation CNDO/S. Les géométries utilisées sont celles déterminées par rayons X (11).

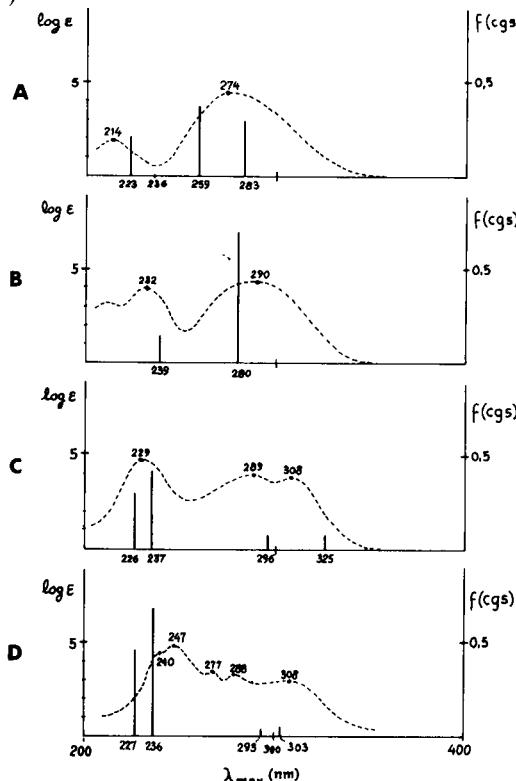


Fig. 3. Spectres uv expérimentaux et calculés des quatre isomères de Meyer.

Caractéristiques cristallographiques des quatre isomères de Meyer

Composés	Système de cristallisation	Groupe	Z	D (g/cm ³)	R
A(H ₂ O)	Monoclinique	P2 ₁ /c	4	1,30	0,061
B	Orthohombique	Pbca	8	1,19	0,061
C(1/2H ₂ O)	Monoclinique	C2	4	1,21	0,058
D(N-COCH ₃)	Monoclinique	C2/c	8	1,29	0,113

Spectres d'absorption électronique.

Les spectres ont été calculés par la méthode CNDO/S (11). L'accord avec l'expérience (Figure 3 et référence 2) est satisfaisant sans être excellent.

Moments dipolaires et potentiels d'ionisation.

Ces grandeurs ont été calculées (11) mais ne seront pas discutées faute de données expérimentales.

Diagrammes électriques.

Les charges (π et $\sigma + \pi$) et les indices de liaison des quatre isomères de Meyer ont été calculés (CNDO/2, CNDO/S) (11).

Charges électroniques.

Afin d'avoir des données expérimentales susceptibles d'être corrélatées avec les charges électroniques, nous avons procédé à l'étude en rmn du ¹³C des quatre produits (l'attribution des signaux sera discutée dans l'Appendice II). Les valeurs des déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS sont données dans la Figure 4.

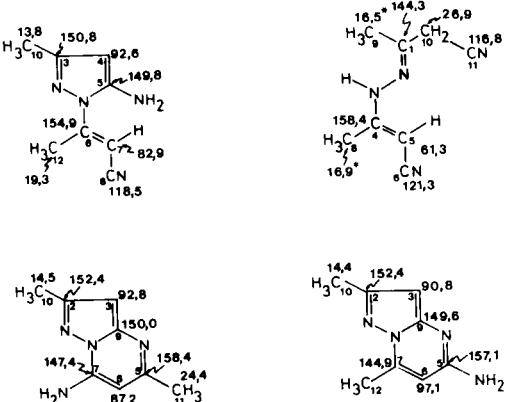


Fig. 4. Déplacements chimiques des carbones (solvant: DMSO-d₆) (Les valeurs notées d'un astérisque peuvent être inversées).

Les déplacements chimiques ¹³C expérimentaux ont été portés sur des diagrammes en fonction des charges totales $\pi + \sigma$ calculées par les méthodes CNDO/2 et CNDO/S et en fonction des déplacements chimiques ¹³C calculés par la méthode de Pople. En utilisant les charges

totales, et quelle que soit la méthode de calcul, les seuls atomes de carbone qui sont relativement bien corrélés sont les atomes sp² des produits "aromatiques" A, C et D (A: C₃, C₄, C₅, C₆, C₇; C et D: C₂, C₃, C₅, C₇, C₉), équation 1.

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}} = 724 (\pm 42) - 151 (\pm 11) q_{\pi} + \sigma$$

$r^2 = 0,92$, nombre de points: 17, méthode CNDO/2.

(Eq. 1)

Dans d'autres séries hétérocycliques nous avons obtenu des pentes allant de -140 (12) à -215 (13).

Le calcul des déplacements chimiques selon Pople (10c) représente un progrès considérable, si l'on veut inclure des atomes de carbone d'hybridation différente. Si l'on exclut le carbone C₅ de B, on trouve (Equation 2):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}} = 276 (\pm 11) - 1,7 (\pm 0,1) \delta^{13}\text{C}_{\text{calc}}$$

$r^2 = 0,91$, nombre de points: 31.

(Eq. 2)

Malgré cela l'accord est loin d'être satisfaisant (à remarquer également le fait que la pente de la droite de la seconde corrélation est assez différente de l'unité). Outre le carbone C₅ de B "anormalement" blindé, aucune méthode de calcul n'explique pourquoi le carbone C₁₁ de C est si différent du carbone C₁₂ de D ni, a fortiori, ne permet d'attribuer des signaux séparés par moins de 10 ppm sur la base des valeurs calculées.

Ceci montre que, contrairement à la critique la plus fréquemment émise, ce n'est pas le fait d'utiliser des géométries "idéales" qui est responsable des écarts entre déplacements chimiques calculés et expérimentaux.

Indices de liaison.

Dans notre précédente publication (2) n'ayant pas observé en résonance du proton de couplage ⁴J entre le méthyle pyrimidinique et le proton adjacent, nous avions conclu à la structure C, écrivant "si l'amino se trouvait en position 5 et le méthyle en position 7, D, on aurait dû observer un couplage ⁴J d'environ 1 Hz".

L'étude ultérieure du produit D (14) montre en effet un couplage ⁴J₆₋₁₂ de 1,0 Hz et un couplage ⁴J₃₋₁₀ de

0,5 Hz [CH₃(10) 2,42; H(3) 5,92; H(6) 5,86; CH₃(12) 2,60 ppm, solvant deutérochloroforme]. Les indices de liaison I₅₆ (méthode CNDO/2) expliquent cette différence de comportement entre les séries C et D: I₅₆(C) = 0,568 et I₅₆(D) = 0,756.

Stabilité relative des quatre isomères.

Comme le montre la Figure 1, l'isomère C n'est pas le produit "normal" de la cyclisation de A en milieu acide; pour expliquer sa formation il faut admettre (2) une hydrolyse suivie d'une réaction entre l'aminopyrazole 2 et l'acétylacétone (3). Comme Kobylecki et McKillop l'ont montré (3) si l'on chauffe A en l'absence de solvant on obtient l'isomère D. Nous avons essayé de transformer ce dernier en C par chauffage à reflux dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique [condition (1) de transformation de A en C], mais après un mois de reflux nous avons récupéré uniquement du chlorhydrate de D.

L'ordre expérimental de stabilité semble donc être B < A < D ≤ C. Nous avons calculé les énergies totales de ces composés par la méthode CNDO/2 en utilisant pour l'énergie de repulsion des coeurs:

- le modèle des charges ponctuelles,

$$ET_1 = E_{\text{élec}} + \sum \sum Z_A Z_B / R_{AB}$$

$$A < B$$

- le modèle du puits positif,

$$ET_2 = E_{\text{élec}} + \sum \sum Z_A Z_B \delta_{AB}$$

Les résultats sont réunis dans le Tableau II. Ils montrent que quel que soit le modèle théorique utilisé, l'ordre de stabilité est le suivant:

$$E_B \ll E_A \ll E_D < E_C$$

ordre en bon accord avec l'expérience.

Tableau II

Energies totales (méthode CNDO/2)

Composés	ET ₁ (eV)	ET ₂ (eV)
A	- 3017,867	- 3199,209
B	- 3010,483	- 3193,442
C	- 3026,757	- 3026,070
D	- 3026,485	- 3205,836

PARTIE EXPERIMENTALE

La synthèse des produits A, B et C est décrite dans la référence (2) et celle de D dans la thèse de R. J. Kobylecki (3).

Les spectres rmn du ¹³C ont été enregistrés sur un appareil Varian CFT 20 travaillant à 28°; dans tous les cas le solvant utilisé est le diméthylsulfoxyde hexadeutérié.

Appendice I

Détermination de la structure cristalline de l'isomère B.

Les paramètres de la maille ont pour valeur a = 18,231, b = 13,892 et c = 7,142 Å. Les intensités diffractées ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 avec la radiation CuKα, seules les intensités ont été mesurées, le fond continu résultant d'une série unique de mesures en fonction de θ.

La structure a été déterminée sans difficultés particulières à l'aide du programme de multisolutions MULTAN (15), la solution de plus faible "resid" permettant de positioner tous les atomes de carbone et d'azote. L'affinement des paramètres atomiques effectué par moindres carrés en matrice complète s'est déroulé normalement. Les atomes d'hydrogène ont été positionnés sur série différence au stade R = 0,10 et affinés. La valeur finale de R pour les 1534 réflexions observées et non pondérées est de 0,061, R_w valant 0,056.

Le Tableau III regroupe les paramètres atomiques obtenus à l'issue de l'affinement. Les longueurs de liaisons et angles de valence principaux sont reportés sur la Figure 2. Ces grandeurs sont proches des valeurs généralement observées et aucune particularité remarquable n'est à signaler.

La molécule est dans son ensemble relativement plane, l'extrémité N₂-C₂-C₄-C₆-C₈-N₄, siège d'une forte délocalisation, est nettement plus plane que l'extrémité N₁-C₁-C₃-C₅-C₇-N₃. Le Tableau IV regroupe les écarts atomiques pour divers plans moyens et illustre cette question.

La planéité d'ensemble de la molécule s'accompagne de contacts intramoléculaires H...H de l'ordre de grandeur de la somme des rayons de van der Waals (2,4 Å): H₁(C₄)...H(N₂), 2,37 Å; H₃(C₃)...H(N₂)...H(N₂), 2,32 Å; H₂(C₃)...H(N₂), 2,46 Å; H₁(C₃)...H₂(C₅), 2,34 Å.

La cohésion cristalline est assurée notamment par une liaison hydrogène N₂(x,y,z)-H(N₂)...N₄(2-x, 1/2 + z, 3/2-z) de 3,106 Å, les angles N₂-H(N₂)...N₄ et C₈=N₄...N₂ valant respectivement 155 et 165°.

Le seul contact de type van der Waals qui soit relativement court met en présence N₃ et H₂(C₅): N₃(x,y,z)...H₂(C₅) (x, 3/2-y, 1/2 + z), 2,60 Å, les angles C₇=N₃...H₂(C₅) et C₅-H₂(C₅)...N₃ valant respectivement 108 et 125°.

Les figures 5, 6 et 7 illustrent les géométries moléculaires et cristallines.

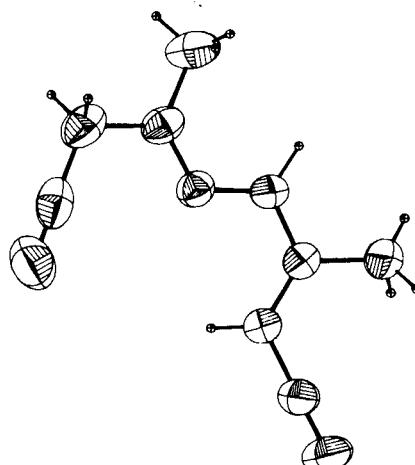


Fig. 5. Projection de la molécule selon l'axe c, les ellipsoïdes d'agitation thermique tracés par le programme ORTEP sont à 50% de probabilité.

Tableau III

Paramètres atomiques obtenus à l'issue de l'affinement ($\times 10^4$) sauf pour B et B_{eq}.

x	y	z	β_{11} ou B	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B _{eq}
C ₁	8135 (2)	8412 (2)	8813 (4)	36 (1)	48 (1)	171 (6)	8 (1)	-7 (2)	4,0
C ₂	9479 (1)	6694 (2)	7814 (4)	27 (1)	46 (1)	150 (5)	3 (1)	-2 (2)	3,4
C ₃	8422 (2)	9373 (2)	8242 (5)	58 (1)	47 (2)	315 (9)	8 (1)	14 (3)	5,9
C ₄	10269 (2)	6724 (2)	7260 (5)	30 (1)	56 (2)	303 (8)	2 (1)	18 (2)	2 (3)
C ₅	7375 (2)	8374 (2)	9656 (4)	39 (1)	65 (2)	270 (8)	15 (1)	4 (3)	-23 (3)
C ₆	9106 (1)	5864 (2)	8075 (4)	28 (1)	42 (1)	224 (6)	2 (1)	1 (2)	-2 (2)
C ₇	7102 (2)	7409 (3)	9941 (4)	27 (1)	91 (2)	226 (7)	7 (1)	-3 (2)	-39 (4)
C ₈	9459 (2)	4960 (2)	7878 (4)	34 (1)	45 (1)	255 (7)	-1 (1)	-9 (2)	1 (3)
N ₁	8455 (1)	7662 (2)	8691 (3)	29 (1)	44 (1)	187 (5)	3 (1)	-2 (2)	-10 (2)
N ₂	9164 (1)	7573 (2)	8032 (3)	29 (1)	38 (1)	215 (5)	2 (1)	3 (2)	-2 (2)
N ₃	6893 (2)	6652 (2)	10164 (5)	40 (1)	98 (2)	397 (9)	-15 (1)	5 (3)	-39 (4)
N ₄	9737 (2)	4235 (2)	7734 (5)	49 (1)	44 (1)	417 (9)	9 (1)	-16 (3)	6,1
H(N ₂)	9949 (16)	8159 (21)	7858 (44)	3,7 (0,7)					
H(C ₆)	8613 (16)	5831 (21)	8305 (42)	2,2 (0,7)					
H ₁ (C ₅)	7417 (19)	8746 (24)	11114 (47)	5,0 (0,8)					
H ₂ (C ₅)	7062 (18)	8793 (24)	8679 (49)	4,7 (0,8)					
H ₁ (C ₃)	8066 (19)	9808 (25)	8151 (52)	6,9 (0,9)					
H ₂ (C ₃)	8778 (20)	9580 (25)	9004 (53)	6,6 (0,9)					
H ₃ (C ₃)	8638 (20)	9399 (25)	7159 (53)	6,3 (0,9)					
H ₁ (C ₄)	10464 (17)	7245 (24)	6794 (47)	6,2 (0,8)					
H ₂ (C ₄)	10339 (18)	6294 (25)	6000 (49)	5,6 (0,8)					
H ₃ (C ₄)	10583 (18)	6344 (24)	8100 (49)	7,3 (0,8)					

Tableau IV

Ecarts atomiques aux plans moyens.

Plan moyen calculé pour les atomes C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇, C₈, N₁, N₂, N₃, N₄; écarts en Å à ce plan: C₁ (0,02), C₂ (-0,02), C₃ (0,16), C₄ (-0,14), C₅ (-0,08), C₆ (0,08), C₇ (-0,04), C₈ (0,06), N₁ (-0,04), N₂ (-0,03), N₃ (0,00), N₄ (0,03).

Plan moyen calculé pour les atomes N₁, C₁, C₃, C₅, C₇, N₃; écarts en Å à ce plan: N₁ (-0,04), C₁ (-0,01), C₃ (-0,08), C₅ (-0,09), C₇ (0,00), N₃ (0,07).

Plan moyen calculé pour les atomes N₂, C₂, C₄, C₆, C₈, N₄; écarts en Å à ce plan: N₂ (-0,01), C₂ (0,00), C₄ (0,01), C₆ (0,02), C₈ (0,00), N₄ (-0,01), H(N₂) (-0,04), H(C₆) (-0,09).

Appendice II

Attribution des déplacements chimiques ¹³C aux quatre isomères de Meyer.

Cette attribution nécessite l'examen préalable d'autres composés: le β -aminocrotonitrile (**1**), l'amino-3 méthyl-5 pyrazole (**2**) et la phénylhydrazone de l'acétone (**6**).

Le β -aminocrotonitrile commercial (Fluka) fond à 52-53° et c'est l'isomère Z pur (6,16) (rmn ¹H: CH₃ 1,94; CH 3,94; NH 6,46 ppm); avec le temps les signaux de l'isomère E apparaissent et augmentent d'intensité. L'obtention de deux spectres du ¹³C

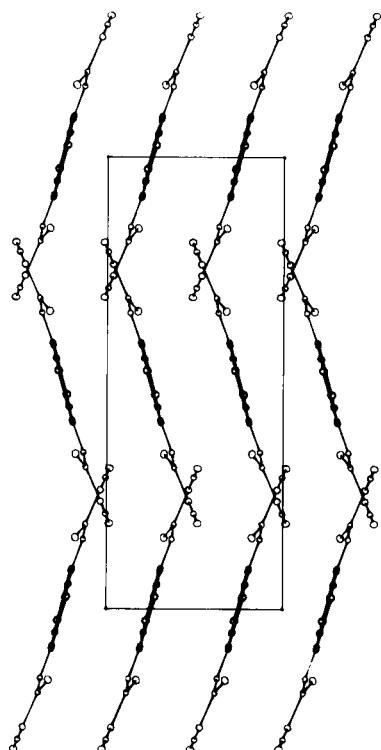


Fig. 6. Projection de la structure selon l'axe b.

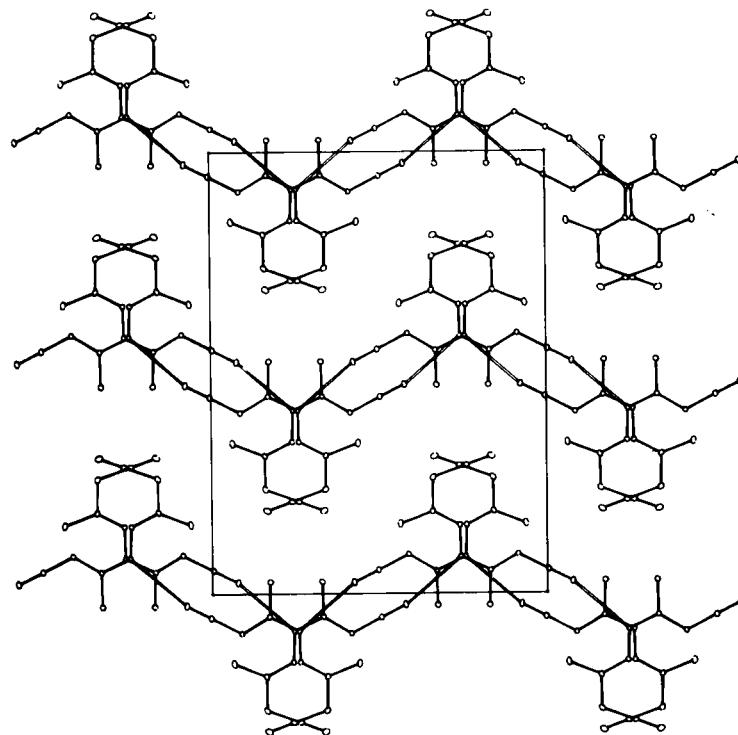
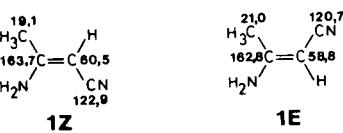


Fig. 7. Projection de la structure selon l'axe c.

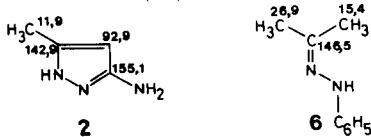
à temps de mise en solution différents permet une attribution univoque:

	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
A	—	2J = 5,6	1J = 175,8	2J = 7,6	(a)	1J = 175,0	singulet	—	1J = 127,2	—	1J = 130,6
		2J = 5,6	3J = 2,6			3J = 5,0				3J = 6,8	
C	(a)	1J = 176,9	—	2J = 8,9	1J = 165,0	2J = 1,2	—	2J = 7,1	1J = 127,3	1J = 127,0	—
		3J = 3,0		2J = 6,3	3J ~2				3J = 1,9		
D		2J = 5,7	1J = 175,4	—	singulet	1J = 168,4	2J = 8,4	—	2J = 7,1	1J = 126,9	—
		2J = 5,7	3J = 3,0			3J ~6 (b)	2J = 6,3			3J = 3,2	
						3J ~3					

(a) Multiplet mal résolu. (b) Couplage avec les protons du groupement NH₂.



Nous avions décrit précédemment (13) le spectre de l'aminopyrazole **2**; quant à la phénylhydrazone **6**, nous avons utilisé les résultats de Martin et coll. (17).



Avec ces valeurs et compte tenu de la multiplicité des signaux, l'attribution des carbones des différents isomères de Meyer ne pose pas de problème majeur.

Isomère A.

La seule ambiguïté concerne les carbones C₃ et C₆, car ils ont même multiplicité; la comparaison avec **2** est délicate, car ce dernier est sous la forme tautomère amino-3 méthyl-5 (13). Vraisemblablement, le signal à 142,9 ppm de **2** correspond à celui à 150,8 ppm de A. Quant au signal à 149,8 ppm c'est un doublet (²J = 7,6 Hz, Tableau V), ce qui montre qu'il appartient à C₅.

Isomère B.

Nous n'avons pas su attribuer les carbones C₈ et C₉ (16,5 et 16,9 ppm). De toute façon on peu affirmer que le méthyle C₉ est *cis* par rapport au NH, en tenant compte de la valeur, 15,4 ppm, de l'hydrazone **6**; ceci confirme la stéréochimie E de la partie hydrazonique de B. L'attribution des deux groupes cyano (C₆ et C₁₁) résulte de leur multiplicité: le premier est un singulet (comme le C₈ de A) et le second un triplet (par couplage avec les protons de C₁₀).

Dans le spectre de B on observe trois signaux supplémentaires à 16,0, 63,4 et 160,2 ppm qui doivent correspondre aux carbones C₈, C₄ et C₅ d'une partie énehydrazine de configuration Z.

Isomères C et D.

Pour ces produits il n'existe aucune ambiguïté dans l'attribution des signaux. Les méthyles de la partie pyrimidinique ont un couplage ³J absent dans les méthyles pyrazoliques (Tableau V). De même les carbones C₃ et C₆ sont aisement identifiables d'après la valeur de ¹J; elle est de l'ordre de 176 Hz pour le carbone pyrazolique (C₄ de A et C₃ de C et D) et seulement de 168 Hz pour le carbone C₅ de la pyrimidine (18).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) E. Meyer, *J. Prakt. Chem.*, [2] **52**, 81 (1895).
- (2) E. Alcalde, J. de Mendoza, J. M. García-Marquina, C. Almera et J. Elguero, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 423 (1974).
- (3) R. J. Kobylecki, Ph. D. Thesis, University of East Anglia, Norwich (1973).
- (4) R. E. Ballard, E. K. Norris et G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **B31**, 295 (1975).
- (5) J. Delettre, R. Bally et J. P. Mornon, *ibid.*, **B31**, 2117 (1975).
- (6) S. Deswarthe, C. Bellec, C. Courteix et M. C. Paris, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, **275**, 411 (1972).
- (7) Meyer (1) décrit ce produit avec un point de fusion de

107°; nous mêmes (2) nous avions trouvé 107-109°. On peut donc penser que ce solide est un produit unique et que le crystal choisi est représentatif de la structure de l'ensemble.

(8) J. P. Mornon, J. Deletré et R. Bally, *Acta Cryst.*, **B31**, 2119 (1975).

(9) A. Takamizawa, *Brevets Japonais*, 2680 et 18755 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 1803 (1965) et **64**, 12696 (1965).

(10a) J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966); (b) J. Del Bene et H. H. Jaffe, *ibid.*, **48**, 1807, 4050 (1968); *ibid.*, **49**, 1221 (1968); *ibid.*, **50**, 1226 (1969); (c) J. A. Pople, *ibid.*, **37**, 53 (1962).

(11) Afin de ne pas alourdir ce mémoire par de larges Tableaux nous avons supprimé ceux relatifs aux spectres d'absorption électronique, moments dipolaires, potentiels d'ionisation, charges et indices de liaison; ceux-ci sont cependant disponibles sur simple demande à l'un d'entre nous (R. F.).

(12) J. Elguero, A. Fruchier et M. C. Pardo, *Can. J. Chem.*, **54**, 1329 (1976).

(13) R. Faure, E. J. Vincent, R. M. Claramunt et J. Elguero, *Org. Magn. Reson.*, **9**, 508 (1977).

(14) Nous remercions M. le Professeur A. McKillop (University of East Anglia, Norwich) pour un échantillon du produit D et

le Dr. C. Marzin (Université de Montpellier II) pour l'étude en rmn du proton de ce composé sur un appareil Varian HA-100.

(15) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **A27**, 268 (1971).

(16) E. Bullock et B. Gregory, *Can. J. Chem.*, **43**, 332 (1965).

(17) N. Naulet, M. L. Filleux, G. J. Martin et J. Pomet, *Org. Magn. Reson.*, **7**, 326 (1975).

(18) K. Tori et T. Nakagawa, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3163 (1964).

English Summary.

The molecular structures of the three Meyer isomers [3-methyl-3-(5'-amino-3'-methyl-1-pyrazolyl)acrylonitrile; acetylacetone azine; 2,5-dimethyl-7-aminopyrazolo[1,5-a]pyrimidine] have been compared with that of the fourth isomer, 2,7-dimethyl-5-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidine. The CNDO/2 and CNDO/S calculations utilizing these geometries have been accomplished. These include electronic transitions, dipole moments, ionisation potentials, charge densities, bond orders and total energies. The calculated values have been compared to some experimental data. Uv spectra, ¹³C chemical shifts, ¹H-¹H coupling constants and relative stability of the four isomers are included.