

# SYSTÈMES AROMATIQUES À DIX ÉLECTRONS $\pi$ DERIVÉS DE L'AZA-3a-PENTALÈNE—XXI

## ETUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE TETRAAZAPENTALÈNES

R. FAURE\* et E.-J. VINCENT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université d'Aix-Marseille III, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4, France

R. M. CLARAMUNT et J. M. FABREGA

Départamento de Química Organica, Facultad de Ciencias, Universidad de Barcelona, Barcelona, Spain

et

J. ELGUERO

Centre de Chimie Organique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Received in France 3 April 1975; Received in the UK for publication 7 July 1975)

**Résumé**—Quatre tétra-azapentalènes, le pyrazolo[1,5-b], le pyrazolo[3,2-c], l'imidazo[1,2-b] et l'imidazo[2,1-c]-triazole, ont été étudiés. Les synthèses de l'avant dernier et d'un sel du dernier composé sont décrites pour la première fois. Les propriétés physico-chimiques théoriques, déterminées dans les approximations CNDO/2 et CNDO/S, du tautomère énergétiquement le plus stable (réactivité, déplacements chimiques du proton, moments dipolaires et spectres d'absorption électronique) sont en bon accord avec les données expérimentales. Les sites de protonation de l'imidazo[1,2-b]-triazole et de l'imidazo[2,1-c]-triazole montrés par UV et par RMN sont comparés aux résultats théoriques.

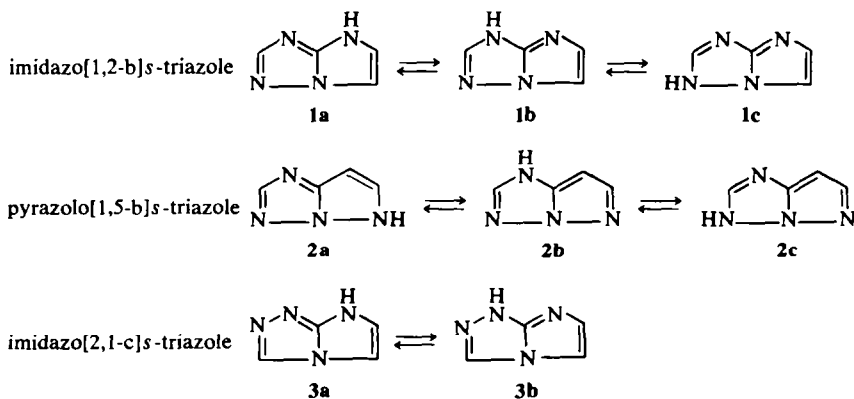
**Abstract**—Four tetra-azapentalenes, pyrazolo[1,5-b], pyrazolo[3,2-c], imidazo[1,2-b] and imidazo[2,1-c]-triazole, have been studied. The synthesis of the third compound and of a salt of the last are described for the first time. Physical properties calculated for the more stable tautomer by CNDO/2 and CNDO/S (reactivity, proton chemical shift, dipole moment and electronic absorption) are in good agreement with experimental values. The protonation sites of imidazo[1,2-b] and imidazo[2,1-c]-triazole as shown by UV and NMR are compared with theoretical results.

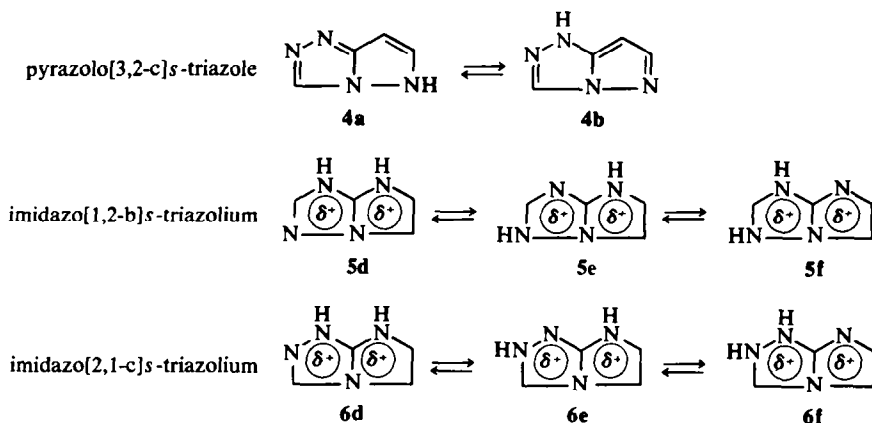
Dans un précédent mémoire<sup>1</sup> nous avons rapporté les résultats des premiers calculs théoriques réalisés sur les azapentalènes aromatiques, et plus précisément sur les noyaux de l'imidazo[1,2-b] pyrazole et du *s*-triazolo[4,3-b]-triazole. Nous avons montré que les propriétés moléculaires de ces composés, déterminées à partir de méthodes semi-empiriques de type CNDO ou PPP étaient en très bon accord avec les valeurs expérimentales correspondantes.<sup>1,4</sup>

Dans le cadre d'un programme de recherches sur les systèmes hétérocycliques azotés à dix électrons  $\pi$  dérivés de l'aza-3a-pentalène, nous avons appliqué les méthodes CNDO/2<sup>5</sup> et CNDO/S<sup>6</sup> à l'étude théorique des propriétés physico-chimiques de quatre tétraazapentalènes, 1–4, et des cations 5 et 6 correspondant respectivement aux molécules neutres 1 et 3. Les différentes formes tautomères qui ont été prises en considération sont indiquées ci-dessous:<sup>†</sup>

Dans le présent mémoire nous décrivons la synthèse et les propriétés physiques des noyaux 1, 5 et 6 (la base libre 3 correspondant à ce dernier cation n'a pu être isolée). En ce qui concerne les autres systèmes hétérocycliques, seule la synthèse du pyrazolo[3,2-c]-triazole a déjà été

<sup>†</sup>Dans le cas de l'imidazo[2,1-c]-triazole et du pyrazolo[3,2-c]-triazole nous n'avons pas envisagé les tautomères zwitterioniques (lorsque le proton pyrrolique est porté par l'atome d'azote en position 2), car ces composés sont relativement peu stables.<sup>7</sup>





décrite;<sup>16</sup> quant au pyrazolo[1,5-*b*]-triazole sa synthèse n'a pu être réalisée.

#### Synthèse, structure et propriétés spectroscopiques des imidazo[1,2-*b*] et [2,1-*c*]-triazoles

Dans le vaste domaine des azapentalènes aromatiques,<sup>8</sup> peu de travaux ont été réalisés sur les imidazo[1,2-*b*] et [2,1-*c*]-triazoles **1** et **3**: nous rapportons ici la première synthèse de ces noyaux non substitués.

L'imidazo[1,2-*b*]-triazole peut être obtenu d'une manière univoque à partir de diamino-1,2 imidazoles; par cette méthode, Hetzheim *et al.*<sup>9,10</sup> ont préparé divers dérivés *C*-substitués de ce noyau. Par contre l'action des acyloïnes sur le diamino-3,5-*s*-triazole<sup>11</sup> peut conduire aux deux systèmes hétérocycliques **1** et **3**; les auteurs<sup>11</sup> décrivent leur produit comme un amino-2 imidazo[1,2-*b*]-*s*-triazole, mais aucune preuve n'est fournie en faveur de cette structure.

En ce qui concerne l'imidazo[2,1-*c*]-triazole dont la synthèse a été réalisée par un des auteurs,<sup>14</sup> seul était connu le dérivé acylé en position 3<sup>12</sup> [voir également<sup>13</sup>].

Signalons enfin que les produits décrits par Gehlen et Drohla<sup>15</sup> comme ayant les structures **1** et **3**, ont en fait la structure **4**.<sup>16</sup>

Le mode de synthèse utilisé pour obtenir ces deux systèmes aromatiques est représenté sur la Fig. 1.

Action de l'amino *s*-triazole sur les acetals du bromoacetaldehyde. L'action du diméthyl ou du

diéthylacétal du bromoacétaldéhyde sur l'amino *s*-triazole **7** conduit à un mélange de trois produits **8**, **9** et **10** dont les proportions (voir Partie Expérimentale) dépendent du mode opératoire utilisé. La position du groupement  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR})_2$  a été déterminée par comparaison avec les données spectroscopiques des dérivés *N*-méthylés correspondants dont les structures avaient été établies lors d'un précédent travail.<sup>17</sup> Ainsi les spectres d'absorption UV (Tableau 1) et de RMN (Tableau 2) permettent d'établir avec certitude les structures des produits **8a**, **9a**, **10a** et **10b**.

Cyclisation des produits **8a** et **10b** par l'acide sulfurique. L'acide sulfurique concentré permet l'hydrolyse de la fonction acétal et la cyclisation de l'aldéhyde intermédiaire. Dans le cas de l'imidazo[1,2-*b*]-triazole nous avons obtenu le sulfate et libéré à partir de celui-ci la

Tableau 1. Spectres UV des aminotriazoles dans EtOH 95%

Composé	<b>8a</b> <sup>a</sup>	<b>9a</b> <sup>a</sup>	<b>10a</b> <sup>a</sup>	<b>10b</b>
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	218 (213)	228 (227)	210 (215)	210
log $\epsilon$	3.32 (3.47)	3.50 (3.47)	3.57 (3.47)	3.54

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses sont celles des dérivés *N*-méthylés correspondants.<sup>17</sup>

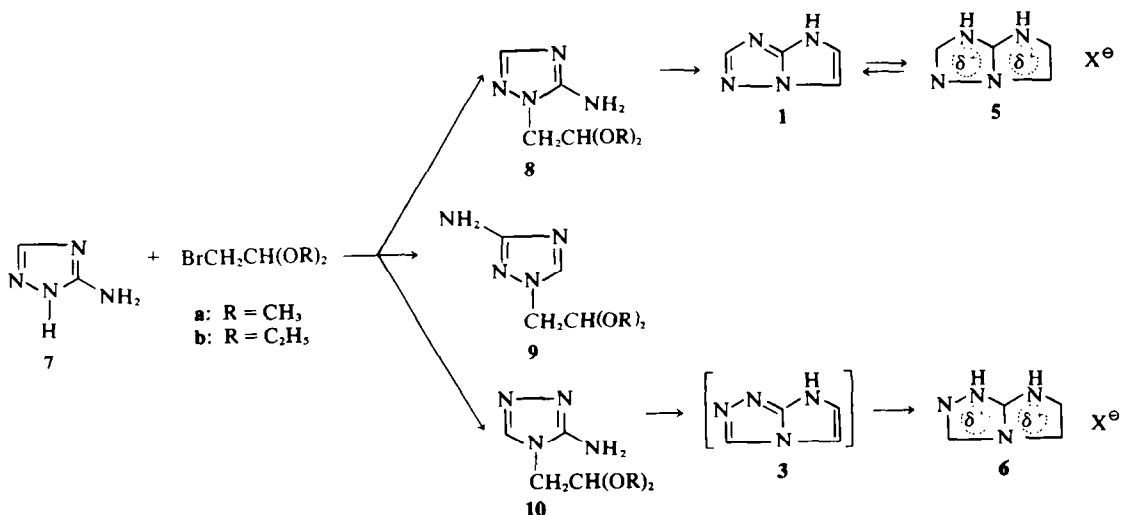


Fig. 1. Synthèse des imidazo *s*-triazoles.

Tableau 2. Spectre RMN des aminotriazoles (en ppm)<sup>a</sup>

Composé	Solvant	Triazole		N-Substitution		
		H	NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	OCH <sub>3</sub>
8a	CDCl <sub>3</sub>	7.43 (7.48)	—	4.03	4.57	3.44
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.50 (7.36)	6.15 (6.18)	3.97	4.67	3.36
	TFA	8.04 (8.12)	—	4.48	4.96	3.64
9a	CDCl <sub>3</sub>	7.70 (7.69)	—	4.03	4.62	3.38
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.90 (7.92)	5.24 (5.24)	4.00	4.63	3.27
	TFA	8.97 (8.91)	—	4.36	4.94	3.66
10a	CDCl <sub>3</sub>	7.80	—	3.91	4.51	3.41
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.85 (7.82)	5.75 (5.70)	3.88	4.57	3.31
	TFA	8.28 (8.15)	—	—	—	—
10b	CDCl <sub>3</sub>	7.75	—	3.87	4.60	—
	DMSO-d <sub>6</sub>	7.83	5.66	3.86	4.68	—
	TFA	8.28	—	4.34	5.05	—

<sup>a</sup> Les valeurs entre parenthèses sont celles des dérivés *N*-méthylés correspondants.<sup>17</sup>

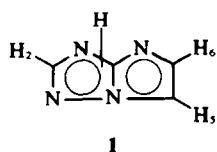
Tableau 3. Comparaisons entre valeurs expérimentales et théoriques

Composés	Réactivité	<sup>1</sup> H RMN	Stabilité	Moments dipolaires électriques (D)	Spectres UV (nm)
1	Exp. Subs. electr.: C <sub>6</sub>	$\delta_2 > \delta_6 > \delta_4$	1a > 1b > 1c		1a: 219 1b: 240 1c: 312
	Calc. Subs. electr.: C <sub>5</sub> <sup>o</sup>	solv. DMSO-d <sub>6</sub> <sup>a</sup> $\delta_2 > \delta_5 > \delta_6$	1a <sup>a</sup>		solv. EtOH 95% <sup>a</sup> 227
4	Exp. Subs. electr.: C <sub>7</sub>	$\delta_2 > \delta_6 \geq \delta_7$	4b > 4a	4b: 2.57 (CNDO/2) 2.52 (CNDO/S)	4a: 219, 308 4b: 216, 223, 289
	Calc. Subs. electr.: C <sub>7</sub> <sup>2s</sup>	solv. DMSO-d <sub>6</sub> $\delta_2 > \delta_6 \geq \delta_7$ (16, 26)	4b <sup>a</sup>	solv.: dioxane 2.58 <sup>a</sup>	solv. EtOH 95 205, 253 <sup>16</sup>
5	Exp.	$\delta_2 \geq \delta_6 > \delta_5$	5d > 5e > 5f		5d: 224 5e: 297 5f: 392
	Calc.	Solv. TFA <sup>a</sup> $\delta_2 \geq \delta_6 > \delta_5$	5d <sup>a</sup>		solv. HCl conc. <sup>a</sup> 219
6	Exp.	$\delta_1 > \delta_6 > \delta_5$	6d > 6e > 6f		
	Calc.	Solv. TFA <sup>a</sup> $\delta_1 \geq \delta_5 \geq \delta_6$	6d ou 6e <sup>a</sup>		

<sup>a</sup> Ce travail (voir partie expérimentale)

base libre 1. En ce qui concerne l'autre isomère nous n'avons pu isoler que le sulfate (cation 6). Dans le Tableau 3 nous avons rassemblé certaines propriétés physiques de ces composés.

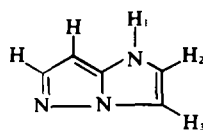
*Etude par RMN du proton des produits 1, 5 et 6.*<sup>†</sup> L'analyse du spectre du proton de l'imidazo[1,2-b]s-triazole 1 en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub> conduit, pour les déplacements chimiques et les constantes de couplage aux valeurs suivantes:



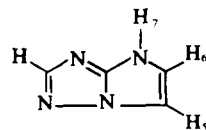
$$\begin{aligned}\delta H_2 &= 7.86 & J_{5,6} &= 2.4 \\ \delta H_5 &= 7.63 & J_{2,6} &= 1.25 \\ \delta H_6 &= 7.30\end{aligned}$$

Le couplage  $J_{2,6}$  caractéristique d'un chemin en zig-zag à travers six liaisons<sup>18</sup> permet l'attribution des déplacements chimiques des protons 5 et 6. Dans l'acide trifluoroacétique (cation 5) on observe un spectre très similaire:  $\delta H_2 = 8.59$ ,  $\delta H_5 = 7.80$ ,  $\delta H_6 = 7.47$ ,  $J_{5,6} = 2.4$ ,  $J_{2,6} = 1.2$  Hz.

Quel que soit le solvant utilisé, aucun couplage avec le proton pyrrolique n'a été mis en évidence, comme nous l'avons observé pour l'imidazo[1,2-b]pyrazole 11,<sup>19</sup> ce qui avait permis la détermination de la structure de la forme tautomère présente en solution.



11

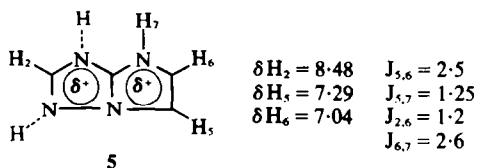


1a

<sup>†</sup> Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm par rapport au TMS et les constantes de couplage  $J_{n,m}$  en Hz.

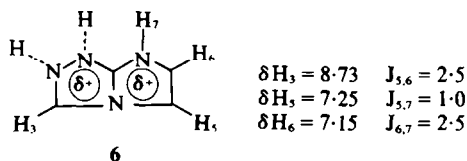
La comparaison des spectres des composés **11** et **1**, en solution dans le DMSO- $d_6$ , permet d'attribuer à ce dernier la structure **1a**: en effet les déplacements chimiques des protons 5 et 6 d'une part et 2 et 3 d'autre part, sont respectivement identiques dans les deux composés et ne sont pas pratiquement affectés par une protonation (dans l'acide trifluoroacétique); l'absence de couplage avec le proton pyrrolique, pour le composé **1a**, est attribué à un échange plus rapide.

Afin de ralentir les échanges, nous avons étudié le spectre de l'imidazo[1,2-b]s-triazole dans l'acide sulfurique 98%. A 50°C (à cette température la solution est plus fluide et la résolution meilleure) on observe alors très nettement les couplages des protons  $H_5$  et  $H_6$  avec le proton pyrrolique: ce qui exclut obligatoirement la structure **5f** pour le cation. On obtient les résultats suivants:



Par élévation de la température on observe d'abord la disparition du couplage  $J_{5,7}$  (à 70°C) puis celle du couplage  $J_{6,7}$  (à 85°C).

Dans le cas de l'imidazo[2,1-c]s-triazole nous n'avons pu étudier que le spectre du cation **6**. Dans l'acide trifluoroacétique on observe trois protons à 8.86 ( $H_1$ ), 7.66 ( $H_5$ ) et 7.58 ( $H_6$ ) dont deux seulement sont couplés  $J_{5,6} = 2.6$ . L'absence de couplage  $J_{3,5}$  corrobore ce que nous avons dit sur la stéréospécificité de ces couplages à longue distance "cross-ring". Dans l'acide sulfurique, à 30°C, on observe les couplages avec le proton pyrrolique et l'analyse des résultats suivants permet d'éliminer le tautomère **6f**.



En ce qui concerne les spectres enregistrés en solution sulfurique nous n'avons pas observé de signaux dus aux protons liés à un atome d'azote.

#### PARTIE THEORIQUE

L'ensemble des composés étudiés **1** à **6** présentent, comme tous les hétérocycles aromatiques azotés dérivés de l'aza-3<sup>2</sup>-pentalène un phénomène de tautomérisation annulaire, qui se traduit par l'échange très rapide d'un proton entre les différents sites hétéro-atomiques de la molécule.<sup>7</sup> La détermination expérimentale des propriétés moléculaires de ces noyaux (moments dipolaires, spectres RMN et UV, etc.) ne permet pas toujours de déterminer avec certitude la stabilité relative de chacune des formes tautomères.

On peut dans une très large mesure, lever cette ambiguïté en calculant théoriquement les énergies des tautomères en présence. La validité du modèle théorique étant vérifiée par la confrontation entre les valeurs théoriques et les mesures expérimentales de diverses propriétés physico-chimiques.

Une telle démarche, a d'ailleurs été appliquée avec succès dans le cas de composés analogues<sup>1-4</sup> pour lesquels on observe un très bon accord entre expérience et théorie.

Nous avons choisi comme modèle théorique les méthodes semi-empiriques CNDO/2<sup>1</sup> et CNDO/S<sup>6</sup> dans la paramétrisation originale de leurs auteurs à l'exception des intégrales bicentriques de répulsion qui dans le cas de la CNDO/S ont été évaluées selon la formule de Nishimoto et Mataga.<sup>20†</sup>

Aucune détermination expérimentale de la géométrie n'ayant à notre connaissance été effectuée sur ce type de composé, nous avons supposé les molécules planes et formées de cycles pentagonaux réguliers de 1.39 Å de côté. Les liaisons C-H et N-H, dirigées suivant les bissectrices externes relatives à chaque sommet ont respectivement une longueur de 1.08 et 1.02 Å.

Le choix des axes de coordonnées et la numérotation des atomes sont indiqués dans la Fig. 2.

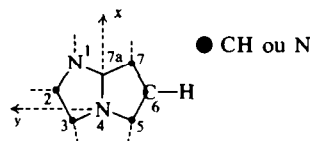


Fig. 2. Axes de coordonnées et numérotation des atomes utilisés dans les calculs CNDO.

*Etude de la stabilité des différents tautomères.* L'énergie totale d'une molécule isolée peut être déterminée en ajoutant l'énergie de répulsion des coeurs à "l'énergie électronique" calculée par une méthode semi-empirique. Deux modèles peuvent être envisagés pour l'évaluation de ces répulsions des coeurs: (a) soit le modèle des charges ponctuelles donné par l'équation  $ER1 = \sum_{A < B} \sum Z_A \cdot Z_B / R_{AB}$ , ou (b) soit le modèle du puits positif dans lequel les répulsions entre les coeurs sont prises égales à l'énergie de répulsion interélectronique:  $ER2 = \sum_{A < B} \sum Z_A \cdot Z_B \cdot \gamma_{AB}$ .

L'influence du solvant sur l'énergie est évaluée en ajoutant à l'énergie totale calculée précédemment un terme de solvation déterminé par la formule de Jano:<sup>21</sup>

$$E_{\text{solv}} = -\left(1 - \frac{1}{D}\right) \left( \frac{1}{2} \sum_A Q_{AA}^2 \gamma_{AA} + \sum_{A \neq B} \sum Q_{AA} Q_{BB} \gamma_{AB} \right)$$

Nous avons pris comme valeur pour la constante diélectrique  $D = \infty$ , ce qui conduit à un effet de solvant maximal.

L'ensemble des résultats concernant la stabilité énergétique des composés étudiés, se trouve rassemblé dans le Tableau 4.

Dans le cas des molécules neutres, quel que soit le modèle théorique, l'ordre de stabilité est le suivant: **1a** > **1b** > **1c**; **2b** > **2a** > **2c**; **3a** > **3b**; **4b** > **4a**.

On peut constater que d'une manière générale, la théorie défavorise les structures caractérisées par deux atomes d'azote adjacents possédant un doublet d'électrons  $\pi$  (structures **1c**, **2a**, **2c** et **4a**), par rapport aux

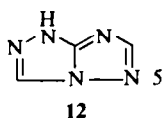
<sup>†</sup>Afin de ne pas alourdir ce mémoire par de larges tableaux, nous avons supprimé l'édition systématique de la totalité des résultats des calculs théoriques; ceux-ci sont cependant disponibles et seront adressés sur simple demande à l'un d'entre nous (R.F.).

Tableau 4. Energies déterminées dans le formalisme CNDO/2 (en eV)

Composés	ET1 <sup>a</sup>	ET2 <sup>b</sup>	E <sub>solv</sub>	ET'1 <sup>c</sup>	ET'2 <sup>d</sup>
(A) Molécules neutres					
<b>1a</b>	-2124.031	-2218.898	-0.763	-2124.794	-2219.661
<b>1b</b>	-2123.777	-2218.643	-0.696	-2124.473	-2219.339
<b>1c</b>	-2123.367	-2218.209	-0.852	-2124.219	-2219.061
<b>2a</b>	-2124.336	-2218.461	-0.756	-2125.092	-2219.217
<b>2b</b>	-2124.689	-2218.839	-0.598	-2125.287	-2219.437
<b>2c</b>	-2124.283	-2218.409	-0.693	-2124.876	-2219.102
<b>3a</b>	-2123.861	-2218.756	-0.788	-2124.649	-2219.544
<b>3b</b>	-2123.779	-2218.646	-0.748	-2124.527	-2219.394
<b>4a</b>	-2124.073	-2218.218	-1.095	-2125.168	-2219.313
<b>4b</b>	-2124.798	-2218.940	-0.590	-2125.388	-2219.530
(B) Cations					
<b>5d</b>	-2139.620	-2239.921	-3.659	-2143.279	-2243.580
<b>5e</b>	-2139.403	-2239.680	-3.751	-2143.154	-2243.431
<b>5f</b>	-2138.116	-2238.392	-4.169	-2142.285	-2242.561
<b>6d</b>	-2139.574	-2239.876	-3.636	-2143.110	-2243.512
<b>6e</b>	-2139.220	-2239.523	-3.737	-2142.957	-2243.260
<b>6f</b>	-2137.929	-2238.207	-4.183	-2142.112	-2242.390

<sup>a</sup> ET1 = E<sub>elec</sub> + ER1.<sup>b</sup> ET2 = E<sub>elec</sub> + ER2.<sup>c</sup> ET'1 = ET1 + E<sub>solv</sub>.<sup>d</sup> ET'2 = ET2 + E<sub>solv</sub>.

autres formes. Nous avons déjà observé ce fait théoriquement et expérimentalement dans le cas du *s*-triazolo[4,3-*b*]-*s*-triazole **12**, molécule pour laquelle on n'a pu isoler le dérivé méthylé en position 5.<sup>1</sup>



Ces conclusions sont en parfait accord avec la mesure du moment dipolaire du pyrazolo[3,2-*c*]-*s*-triazole<sup>1</sup> et le spectre de RMN de l'imidazo[1,2-*b*]-*s*-triazole, qui indiquent comme structures privilégiées respectivement les tautomères **4b** et **1a**.

En ce qui concerne les cations l'ordre de stabilité est le suivant: **5d** > **5e** > **5f**; **6d** > **6e** > **6f**.

Les structures **5f** et **6f** sont très nettement défavorisées et effectivement l'expérience montre que ces formes ne sont pas présentes en solution (voir paragraphe précédent).

Afin de confirmer la validité de ce classement, nous devons vérifier que les propriétés physico-chimiques du tautomère le plus probable de la molécule. Il faut pour cela que l'écart entre les valeurs calculées soit significatif, ce qui n'est pas toujours le cas; en effet dans le Tableau 5 nous pouvons noter que les structures **1a** et **1b** possèdent des moments dipolaires voisins: dans ce cas il ne sera pas possible de savoir par cette méthode quelle sera la forme prépondérante.

**Moments Dipolaires (molécules neutres).** La comparaison des moments dipolaires théoriques des différentes formes tautomères possibles avec les valeurs de l'expérience doit permettre la détermination de la structure la plus probable de la molécule. Il faut pour cela que l'écart entre les valeurs calculées soit significatif, ce qui n'est pas toujours le cas; en effet dans le Tableau 5 nous pouvons noter que les structures **1a** et **1b** possèdent des moments dipolaires voisins: dans ce cas il ne sera pas possible de savoir par cette méthode quelle sera la forme prépondérante.

La seule donnée expérimentale (Tableau 3) que l'on possède, concerne le pyrazolo[3,2-*c*]-*s*-triazole; la valeur obtenue pour ce composé (2.58D) est très proche de la

Tableau 5. Moments dipolaires théoriques

Composés	CNDO/2		CNDO/S	
	$\mu_1$ (D)	$\theta^{oo}$	$\mu_1$ (D)	$\theta^{oo}$
<b>1a</b>	4.10	-75	4.24	-77
<b>1b</b>	3.87	74	3.86	74
<b>1c</b>	7.89	153	8.27	153
<b>2a</b>	4.81	115	4.97	114
<b>2b</b>	6.83	-28	7.00	-28
<b>2c</b>	3.61	-125	3.99	-124
<b>3a</b>	6.86	-110	7.02	-110
<b>3b</b>	2.72	158	2.74	165
<b>4a</b>	8.88	-128	8.40	-128
<b>4b</b>	2.57	9	2.52	4

<sup>a</sup> angle de la direction du moment dipolaire avec l'axe des x, compté positivement dans le sens trigonométrique direct.

valeur calculée pour le tautomère théoriquement le plus stable **4b** (2.57 D en CNDO/2 et 2.52 D en CNDO/S), alors que le moment dipolaire de l'autre forme **4a** est lui nettement plus élevé (> 8 D).

Aucune explication ne peut être avancée sur ces valeurs relativement élevées des moments dipolaires théoriques (elles sont toutefois le plus souvent associées aux formes les moins stables, c'est-à-dire celles possédant deux atomes d'azote "pyrrolique" adjacents), mais le calcul attribue toujours la plus grande énergie de solvation au tautomère possédant le plus fort moment dipolaire, ce qui dénote une cohérence des résultats.

On peut noter que les résultats obtenus par les deux méthodes théoriques sont en bonne concordance, aussi bien pour la valeur du moment dipolaire que pour sa direction.

**Spectres d'absorption électronique.** Les spectres d'absorption électronique ont été évalués dans le formalisme CNDO/S avec interaction de configuration (seules sont prises en compte les trente premières configurations

Tableau 6. Spectres d'absorption électronique (méthode CNDO/S)

		Spectres calculés			Spectres observ.	
Composés	E(eV)	(nm)	F(cgs)	Type de la transition	$\lambda_{\text{max}}^{(\text{nm})}; \log \epsilon$	
1	1a	4.49	276	0.063	$\pi \rightarrow \pi^*$	227; 3.46 <sup>a</sup>
		4.62	268	0.058	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.71	263	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.24	236	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.65	219	0.465	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		5.68	218	0.144	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	1b	4.33	286	0.000	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.42	280	0.046	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.83	256	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.05	245	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.16	240	0.200	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		5.40	229	0.443	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	1c	3.97	312	0.236	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.51	275	0.004	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.52	274	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		4.98	249	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.60	221	0.073	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		5.63	220	0.433	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	4b	4.29	289	0.151	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.44	279	0.038	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.98	249	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.31	234	0.156	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		5.41	229	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.75	216	0.514	$\pi \rightarrow \pi^*$	
4	4a	4.02	308	0.255	$\pi \rightarrow \pi^*$	253; 3.79 <sup>b</sup> 205; 4.01
		4.53	274	0.049	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.89	254	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.29	234	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.66	219	0.117	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		5.80	214	0.476	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	5d	4.27	290	0.042	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		4.64	267	0.005	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		5.19	239	0	$n \rightarrow \pi^*$	
		5.54	224	0.654	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		5.91	210	0.058	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		5	5e	4.18	297	
4.78	259			0.016	$\pi \rightarrow \pi^*$	
5.05	246			0	$n \rightarrow \pi^*$	
5.77	215			0.098	$\pi \rightarrow \pi^*$	
5.87	211			0	$n \rightarrow \pi^*$	
5f	3.16	392	0.132	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4.05	306	0.013	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	4.54	273	0	$n \rightarrow \pi^*$		
	4.77	260	0.368	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5.28	235	0.068	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	5.85	212	0	$n \rightarrow \pi^*$		

<sup>a</sup> solvant EtOH 95%;  
<sup>b</sup> solvant EtOH 95%; ref. 16;  
<sup>c</sup> solvant HCl concentré.

monoexcitées de plus basse énergie). Dans le Tableau 6 nous ne rapportons que les spectres théoriques des composés pour lesquels nous disposons de données expérimentales. On observe que les spectres expérimentaux sont compatibles avec l'existence des formes tautomères 1a et 5d.

En ce qui concerne le pyrazolo[3,2-c]-triazole, aucun des spectres calculés ne traduit l'observation

expérimentale. On peut cependant noter que le massif très élargi centré à 253 nm peut être considéré comme la superposition de deux signaux d'absorption situés de part et d'autre, ce qui serait cohérent avec les valeurs calculées pour la forme 4b, forme la plus stable.

Energies associées aux plus hautes orbitales moléculaires occupées. D'après le théorème de Koopmans,<sup>22</sup> le potentiel d'ionisation moléculaire vertical est

pris égal, au signe près, à l'énergie associée à la plus haute orbitale moléculaire occupée.

Nous avons montré précédemment<sup>23,24</sup> que la méthode CNDO/S donnait dans ce domaine des résultats en très bon accord avec les mesures de potentiel moléculaire obtenues par spectroscopie photoélectronique dans le cas d'hétérocycles azotés ou soufrés.

Nous avons donc rassemblé dans le Tableau 7 les valeurs correspondant aux molécules étudiées: on constatera, à ce propos, qu'à l'exception des structures de type 1

Tableau 7. Energies associées aux plus hautes orbitales moléculaires occupées (méthode CNDO/S)

Composé	Tautomère	Energie PHOMO (en eV)
1	a	-9.64
	b	-9.16
	c	-8.95
2	a	-9.39
	b	-9.44
	c	-9.49
3	a	-9.22
	b	-9.19
4	a	-8.98
	b	-9.34

et de type 4, les diverses formes tautomères ont des énergies de PHOMO trop proches pour que cette méthode puisse servir de critère de sélection.

**Distribution électronique.** En première approximation, on peut considérer les charges électroniques comme un indice statique de réactivité. En Fig. 3 se trouvent indiqués les sites préférentiels pour des substitutions de type nucléophile ou électrophile. Lorsque la comparaison est possible, les résultats théoriques sont en bon accord avec l'expérience.

La tautomérie ne modifie pas cet ordre de réactivité pour les atomes de carbone, mais par contre les atomes d'azote de type pyridinique y sont très sensibles. Si l'on considère la réaction de protonation on peut faire les constatations suivantes: pour l'imidazo[1,2-b]s-triazole

les structures **1a** et **1b** conduisent au tautomère **5d** tandis que la forme **1c** conduit au cation **5e**; en ce qui concerne l'imidazo[2,1-c]s-triazole les deux tautomères qui, d'après nos travaux sont les plus probables, conduisent au cation **6d**.

Beaucoup d'auteurs ont corrélié les charges ( $\sigma + \pi$ ) des atomes de carbone aux déplacements chimiques des protons portés par ces mêmes carbones. Les principaux résultats sont rassemblés dans le Tableau 3 et l'on observe que l'ordre relatif des déplacements chimiques est bien reproduit, mise à part l'inversion des déplacements chimiques des protons 5 et 6 pour les composés **1**, **5** et **6**.

## CONCLUSION

Pour conclure on peut remarquer que, jusqu'à présent, les mesures expérimentales sont en bon accord avec les caractéristiques des modèles théoriques proposés. Il convient cependant de noter que ceux-ci sont des modèles approchés à la fois par la méthode et par les géométries, aussi serait-il, à notre sens, très intéressant de poursuivre plus avant une confrontation extrêmement satisfaisante.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses ont été effectuées par le Patronato Juan de la Cierva (Barcelona). Tous les composés dont le mot "Analyse" est suivi d'une formule moléculaire explicite ont fourni des résultats analytiques avec une précision inférieure à  $\pm 0.3\%$ . Les points de fusion (non corrigés) ont été déterminés en capillaire.

**Action du diméthyl acétal du bromo acétaldéhyde sur l'aminos-triazole en présence d'une base.** On chauffe pendant 48 h un mélange de 8.4 g d'aminos-triazole (0.1 mole) et de 33.8 g de diméthyl-acétal du bromoacétaldéhyde (0.2 mole) dans 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol contenant 2.3 g de sodium (0.1 mole). Le résidu obtenu après évaporation est dissout dans l'eau et neutralisé (pH 6-7) par de l'acide chlorhydrique concentré. Après avoir évaporé le solvant, on effectue une extraction continue au chloroforme (Sohxlet). On obtient ainsi 13 g (Rdt = 75%) d'un produit huileux dont le spectre RMN dans l'acide trifluoroacétique (Tableau 2) montre qu'il s'agit d'un mélange de 35% d'isomère **8a**, 60% d'isomère **9a** et 5% d'isomère **10a** (Tableau 8). Une autre expérience, en l'absence d'éthylate de sodium conduit à un rendement plus faible (Tableau 8).

La séparation des différents isomères a été réalisée de la manière suivante: l'huile obtenue par extraction au chloroforme

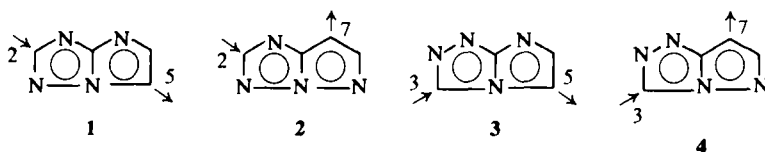


Fig. 3. Réactions de substitution électrophile (C→) et nucléophile (→C) sur les atomes de carbone (calculs CNDO/2).

Tableau 8. Rendement global et proportion relative des *N*-(dialkoxy-2') éthyl amino-s-triazoles

Série	Rapport molaire <sup>a</sup>	Temps de réaction	Rdt global <sup>b</sup>	Proportion relative		
				8	9	10
a	1/1/1	48 h	50%	75	25	—
	1/2/1	48 h	75%	35	60	5
	1/1/-	1 semaine	15%	—	—	100
b	1/1/-	1 semaine	20%	10	20	79
	2/1/-	1 semaine	25%	—	—	100

<sup>a</sup> Amino-s-triazole/dialkylacétal du bromoacétaldéhyde/éthylate de sodium; <sup>b</sup> Calculé par rapport à l'aminos-triazole.

est traitée à la température ambiante par du tétrachlorure de carbone, lequel dissout l'isomère **8a** et une partie de l'isomère **9a**. Ce mélange est ensuite séparé par chromatographie sur colonne (support silicagel) en utilisant comme agent éluant un mélange bnezène-chloroforme dans la proportion de 9 pour 1, l'isomère **8a** étant élué en premier. Le résidu insoluble dans le tétrachlorure de carbone (mélange des isomères **9a** et **10a**) est séparé également par chromatographie sur colonne (support: silicagel) en utilisant comme agent éluant le chloroforme (isomère **9a**) puis un mélange chloroforme-éthanol 95:5 (isomère **10a**). **8a**,  $E_{b,1} = 125^\circ$ ; Analyse  $C_6H_{12}O_2N_4$ ; IR (KBr):  $3340\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$  as.),  $3180\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$  sym.),  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_2$ ). **9a**,  $F = 68-70^\circ$ ; Analyse  $C_6H_{12}O_2N_4$ ; IR (KBr):  $3360\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$  as),  $3180\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$  sym),  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_2$ ). **10a**,  $F = 146-148^\circ$ ; Analyse  $C_6H_{12}O_2N_4$ ; IR (KBr):  $3290\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$  as),  $3105\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$  sym),  $1655\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_2$ ).

*Action du diéthylacétal du bromoacétaldéhyde sur l'amino-s-triazole en l'absence d'une base.* On chauffe à reflux pendant une semaine un mélange de 19.7 g d'acétal (0.1 mole) et de 16.8 g d'aminotriazole (0.2 mole) dans  $150\text{ cm}^3$  d'éthanol absolu. Après évaporation du solvant, on dissout le résidu obtenu dans de l'eau et la solution est neutralisée par de la soude. Le solide obtenu par évaporation est extrait au chloroforme; de cette solution chloroformique cristallise le composé **10b** (Rdt = 25%). D'autres résultats d'alcoylation en l'absence de base sont rassemblés dans le Tableau 8. **10b**,  $F = 158-159^\circ$  Analyse  $C_6H_{16}O_3N_4$ ; IR (KBr):  $3250\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$  as),  $3080\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}_2$  sym),  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_2$ ).

*Imidazo[1,2-b]-s-triazole 1 (5).* On ajoute goutte à goutte en agitant  $7\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique concentré ( $d = 1.84$ ) sur 1.72 g de produit **8a** (0.01 mole). La réaction est exothermique. On maintient l'agitation pendant 1 h, puis on décante l'acide sulfurique surnageant et on lave le résidu plusieurs fois avec de l'éther jusqu'au moment où il se solidifie. Le sulfate d'imidazo[1,2-b]-s-triazolium **5** ( $X = \text{SO}_3\text{H}$ ) obtenu est recristallisé dans l'isopropanol;  $F 175^\circ$  (dec).<sup>†</sup> Afin d'obtenir la base **1** on dissout le sulfate dans de l'eau et on ajoute la quantité stoechiométrique d'acétate de sodium. Par évaporation on obtient un résidu que l'on extrait à l'acétate d'éthyle;  $F = 243-245^\circ$  (dec) Rdt = 45%. Analyse  $C_4H_8N_4$ . Spectres UV: 228 nm (3.45) (méthanol); 227 nm (3.46) (éthanol 95%); 222 nm (3.59) (eau); 233 nm (3.67) (NaOH 1N); 216 nm (3.65) (HCl 1N); 219 nm (3.59) (HCl concentré,  $d = 1.19$ ).

*Sulfate d'imidazo[2,1-c]-s-triazolium 6* ( $X = \text{SO}_3\text{H}$ ). En utilisant le même mode opératoire, mais en partant du produit **10b**,

nous avons obtenu le sulfate **6** sous la forme d'une huile que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser (Rdt ~ 30%).

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R. Faure, E.-J. Vincent et J. Elguero, *Tetrahedron Letters* 2703 (1973).
- <sup>2</sup>J.-P. Fayet, M. C. Vertut, P. Mauret, J. De Mendoza et J. Elguero, *J. Heterocyclic Chem.* **12**, 197 (1975).
- <sup>3</sup>R. M. Claramunt, J. P. Fayet, M. C. Vertut, P. Mauret et J. Elguero, *Tetrahedron* **31**, 545 (1975).
- <sup>4</sup>J. P. Fayet, M. C. Vertut, R. M. Claramunt, J. M. Fabrega et L. Knutsson, *Bull. Soc. Chim.* 393 (1975).
- <sup>5</sup>J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **44**, 3289 (1966).
- <sup>6</sup>J. Del Bene et H. H. Jaffe, *Ibid.* **48**, 1807 (1968).
- <sup>7</sup>J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky et P. Linda, *Tautomerism of Heterocycles*. Academic Press, New York sous presse.
- <sup>8</sup>R. M. Claramunt, J. Elguero et A. J. H. Summers, *Aromatic Azapentalènes* (en préparation).
- <sup>9</sup>A. Hetzheim, H. Pusch et H. Beyer, *Chem. Ber.* **103**, 3533 (1970).
- <sup>10</sup>A. Hetzheim et G. Manthey, *Ibid.* **103**, 2845 (1970).
- <sup>11</sup>A. Kreuzberger et B. Meyer, *Ibid.* **105**, 1810 (1972).
- <sup>12</sup>F. L. Rose, G. J. Stacey, P. J. Taylor et T. W. Thompson, *Chem. Comm.* 1524, (1970); S. Nicholson, G. J. Stacey et P. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin II* 4 (1972).
- <sup>13</sup>L. Alyusufi, V. N. Bubnovskaya et F. S. Babichev, *Ukr. Khim. Zh.* **39**, 1289 (1973).
- <sup>14</sup>R. M. Claramunt, Thèse, Barcelona (Juillet 1973).
- <sup>15</sup>H. Gehlen et R. Drohla, *Arch. Pharm.* **303**, 709 (1970).
- <sup>16</sup>R. M. Claramunt, J. M. Fabrega et J. Elguero, *J. Heterocyclic Chem.* **11**, 751 (1974).
- <sup>17</sup>J. L. Barascut, R. M. Claramunt et J. Elguero, *Bull. Soc. Chim.* 1849 (1973).
- <sup>18</sup>L. Marchetti, L. Pentimalli, P. Lazzeretti, L. Schenetti et F. Taddei, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1926 (1973).
- <sup>19</sup>J. Elguero, A. Fruchier, L. Knutsson, R. Lazaro et J. Sandström, *Can. J. Chem.* **52**, 2744 (1974).
- <sup>20</sup>K. Nishimoto et N. Mataga, *Z. phys. Chem.* **12**, 335 (1957).
- <sup>21</sup>J. Jano, *C. R. Acad. Sci.* **261**, 103 (1965).
- <sup>22</sup>T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- <sup>23</sup>G. Salmona, Y. Ferre et E. J. Vincent, *J. Chim. Phys.* **67**, 1292 (1972).
- <sup>24</sup>G. Salmona, R. Faure et E. J. Vincent, *C. R. Acad. Sci.* (1975) sous presse.
- <sup>25</sup>J. Barley, E. B. Knott et P. A. Marr, *Brevets anglais* 1,252,418 (3 Nov. 1971); 1,253,933 (17 Nov. 1971).
- <sup>26</sup>H. Reimlinger et R. Merenyi, *Chem. Ber.* **103**, 3284 (1970).

<sup>†</sup>Le produit cristallise avec une molécule d'isopropanol. Analyse  $C_7H_{14}O_3N_4$ .