

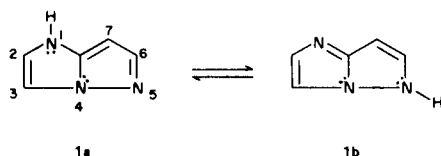
Systèmes aromatiques à 10 électrons  $\pi$  dérivés de l'aza-3a pentalène. III.  
Synthèse et propriétés spectroscopiques du méthyl-6 imidazo[1,2-*b*]pyrazole (1)

José Elguero, Robert Jacquier et Sylviane Mignonac-Mondon

Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E-Bataillon, 34-Montpellier, France

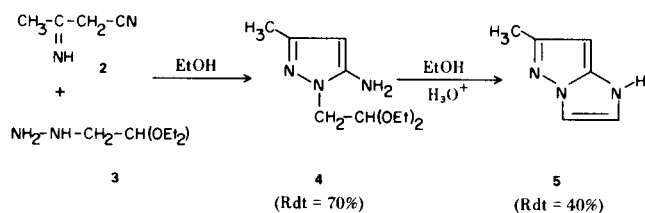
Received June 6, 1972

Dans le cadre d'une étude systématique des hétérocycles à 10 électrons  $\pi$  dérivant de l'aza-3a pentalène (2,3) nous nous sommes intéressés à la synthèse de dérivés de l'imidazo[1,2-*b*]pyrazole 1.



En effet on ne connaissait de ce noyau que des dérivés dihydro-2,3(pyrazolo[2,3-*a*]imidazolines (4,5)) et des dérivés dibenzo(indazolo[2,3-*a*]benzimidazoles (6)). Très récemment (2) nous avons obtenu avec un rendement de 4% un dérivé de la structure 1a, l'éthyl-1 phényl-2 amino-6 carbéthoxy-7 imidazo[1,2-*b*]pyrazole.

L'objet de la présente Note est de décrire une méthode d'accès à ce noyau, simple, donnant de bons rendements et permettant d'atteindre des produits ne possédant que des substituants H ou CH<sub>3</sub> [afin qu'ils aient un comportement spectroscopique calculable (1)]. La séquence de réactions utilisée a été la suivante:



Comportement spectroscopique du méthyl-6 imidazo[1,2-*b*]pyrazole (5).

Spectre IR (Spectromètre Leitz, modèle III G).

Dans le chloroforme en solution diluée, le produit présente dans la région 1500-3500 cm<sup>-1</sup>, une bande très intense à 1596 cm<sup>-1</sup>, un massif situé entre 2900 et 3350 cm<sup>-1</sup> et une bande fine d'intensité moyenne à 3485 cm<sup>-1</sup>. Cette dernière est attribuable à la  $\nu_{\text{NH}}$  non associée [tant le pyrazole que l'imidazole présentent la bande  $\nu_{\text{NH}}$  libre vers 3500 cm<sup>-1</sup> (7)].

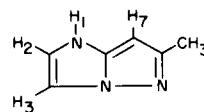
Spectre UV (Spectromètre Beckman, modèle DK 2A).

$\lambda$  Max en nm (log  $\epsilon$ ): solvant H<sub>2</sub>O: 219 (4,53), 245,5 (3,99); solvant C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 95: 246,5 (3,87); solvant CH<sub>3</sub>OH: 248 (3,94); solvant éther: 247 (3,97); solvant isoctane (solution saturée): 221 et 257 (inflexion); phase vapeur (8): 220 et 257 (inflexion), structure fine: 194, 197,2, 201, 204,5, 208,3, 212,3, 214,6 et 226 nm.

Spectre RMN (Spectromètre Varian HA-100).

Solvant CDCl<sub>3</sub>: 2,37 (s) (CH<sub>3</sub>-6); 5,46 (s) (H<sub>7</sub>); 6,75 (d) et 7,19 (d) (H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>, J<sub>23</sub> = 2,25 Hz). Les signaux des trois protons H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> et H<sub>7</sub> sont élargis, peut être à cause de faibles couplages J<sub>27</sub> et J<sub>37</sub>.

Solvant DMSO-d<sub>6</sub>: 2,21 (s) (CH<sub>3</sub>-6); 5,40 (s) (H<sub>7</sub>); 6,95 (d) et 7,33 (d) (H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>, J<sub>23</sub> = 2,3 Hz). Sur un échantillon sublimé dissous dans du DMSO-d<sub>6</sub> rigoureusement anhydre nous avons pu observer que le proton à 6,95 ppm se présentait comme un triplet et que celui-ci devenait un doublet par addition d'une goutte d'acide trifluoroacétique: nous attribuons ce doublet supplémentaire à un couplage avec le NH (pic élargi à 3,4 ppm), J<sub>12</sub> = 2,3 Hz. Ce résultat semble indiquer que le produit 5 a une structure du type 1a et que le signal à 6,95 ppm appartient au proton H<sub>2</sub>.



Spectre de masse (Spectromètre Varian CH 7 (9)).

Emission: 300  $\mu$ A; énergie: 70 eV; température de la source: 150°; pic moléculaire: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Calc.: 121,06399, trouvé: 121,06402.

#### EXPERIMENTAL

Hydrazinoacétaldéhyde diéthylacétal 3 (10).

On chauffe à reflux pendant 6 heures 20 g d'hydrazine anhydre, 25 g de chloracétaldéhyde diéthylacétal dans 100 ml d'éthanol

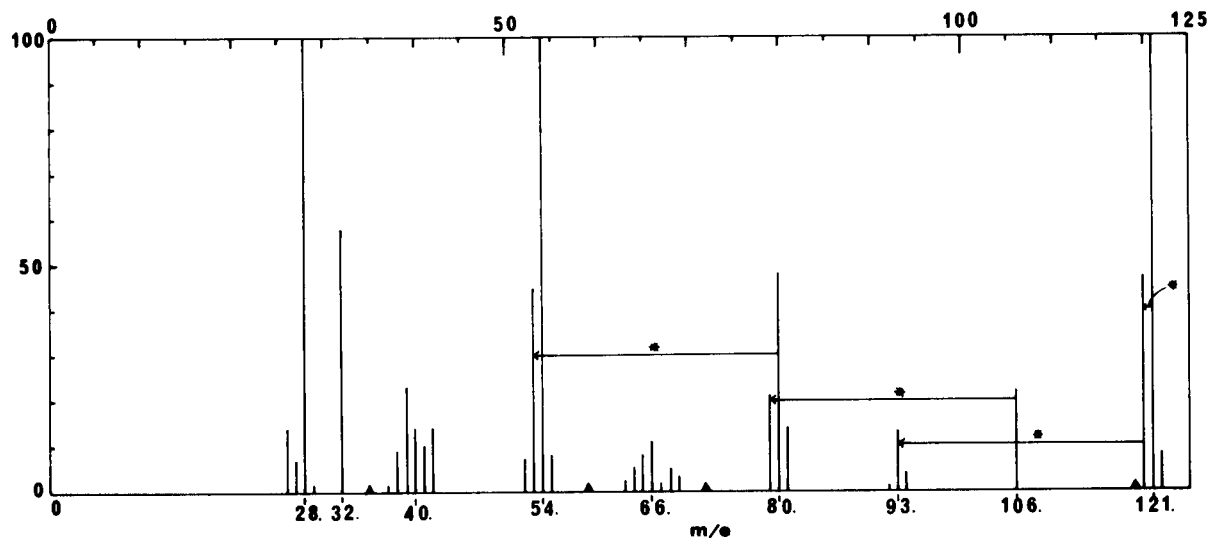


Figure 1

anhydre. On chasse le solvant sous vide, sature le résidu avec de la soude concentrée, extrait à l'éther et distille le résidu sous vide en présence de potasse:  $Eb_{20} = 120^\circ$ , Rdt = 40% (si on emploie l'hydrate d'hydrazine le rendement tombe à 5%).

Spectre RMN ( $CCl_4$ ): 1,18 (t,  $J = 7$  Hz) (6H); 2,81 (d,  $J = 5,5$  Hz) (2H); 3,60 (m) (4H); 4,58 (t,  $J = 5,5$  Hz) (1H).

Synthèse de l'aminopyrazole (4).

On porte à reflux mole à mole le diacétonitrile 2 (11) et l'hydrazine 3 dans l'éthanol pendant 12 h. On chasse le solvant et on distille sous vide:  $Eb_2 = 109-111^\circ$ , Rdt = 70%.

Anal. Calc. pour  $C_{10}H_{19}O_2N_3$ : C, 56,31; H, 8,98; N, 19,70. Trouve: C, 56,53; H, 9,21; N, 19,51.

Spectre RMN ( $CDCl_3$ ): 1,16 (t,  $J = 7$  Hz) (6H); 2,29 (s) (3H); 3,63 (m) (4H); 4,00 (d,  $J = 5,5$  Hz); 4,70 (t,  $J = 5,5$  Hz) (1H); 5,30 (s) (1H).

Méthyl-6 imidazo[1,2-*b*]pyrazole (5).

On porte 3 h. à reflux 500 mg d'aminopyrazole 4 dans un mélange de 40 ml d'éthanol et 10 ml d'acide sulfurique 20%. On ajoute du bicarbonate de sodium solide, on filtre, concentre à sec et sublime le résidu à  $150^\circ$  sous pression réduite (0,05 mm),  $F = 178-179^\circ$ , Rdt = 40%.

#### REFERENCES

- (1) Ce travail a été effectué dans le cadre de la RCP n° 138 "Structure et réactivité d'hétérocycles azotés et sulfurés" dans le but de fournir des données expérimentales aux calculs théoriques effectués dans le laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Provence (13-Marseille, France).
- (2) J. Elguero, R. Jacquier et A. J. H. Summers, *Bull. Soc. Chim. France*, sous presse (1972).
- (3) A. J. H. Summers et J. Elguero, *ibid.*, sous presse (1972).
- (4) J. Druey, P. Schmidt et K. Eichenberger, U. S. P. 2.989.537 (June 20, 1961), *Chem. Abstr.*, 55, 25990 (1961).
- (5) W. Schulze et H. Willitzer, *Chem. Ber.*, 100, 3460 (1967).
- (6) H. N. E. Stevens et M. F. G. Stevens, *J. Chem. Soc., C*, 2289 (1970).
- (7) S. T. King, *J. Phys. Chem.*, 74, 2133 (1970).
- (8) Ce spectre a été mesuré sur le même type d'appareil avec une cuve chauffée (température non mesurée) de 10 cm de parcours optique dans le laboratoire de M. le Professeur Jousset-Dubien à Bordeaux.
- (9) Nous remercions le Dr. D. H. Hunneman du Laboratoire Varian Mat, Bremen (Allemagne) pour avoir enregistré pour nous ce spectre.
- (10) E. Fischer et P. Hunsalz, *Ber.*, 27, 178 (1894).
- (11) E. Bullock et B. Gregory, *Can. J. Chem.*, 43, 332 (1965).