

## Recherches dans la série du pyrazolo[1,5-a]benzimidazole.

René Lazaro\* (a) et José Elguero (b)

(a) Laboratoire de Synthèse et d'Etude Physicochimique d'Hétérocycles Azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

et

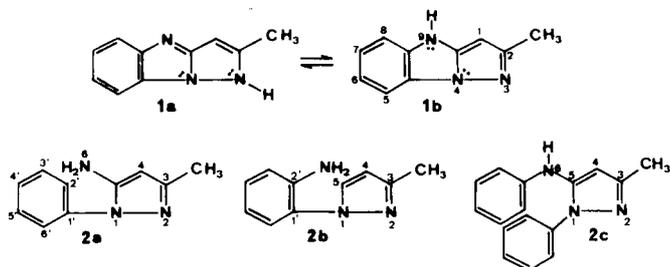
(b) Laboratoire de Chimie Moléculaire, Université d'Aix-Marseille III, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cédex 4, France

Reçu le 5 Septembre 1977

Le problème de l'aromaticité d'un dérivé aza-3a pentalénique, le méthyl-2 pyrazolo[1,5-a]-benzimidazole, a été abordé par l'étude de sa réactivité comparée à celle d'un produit modèle, le phényl-1 méthyl-3 amino-5 pyrazole. La mono- et diprotonation, l'alcoylation, la quaternarisation, la formylation, l'acétylation et le comportement des dérivés *N*-acétylés ont été examinés. On conclue à une structure aromatique fortement polarisée.

*J. Heterocyclic Chem.*, 15, 715 (1978)

Lors d'un précédent travail (1) nous avons décrit la synthèse du méthyl-2 pyrazolo[1,5-a]benzimidazole (1). L'objet de la présente publication est d'étudier la réactivité d'un tel noyau hétéroaromatique comparée à celle du phényl-1 méthyl-3 amino-5 pyrazole (2a). D'autres formes ouvertes correspondant à des coupures différentes au niveau du noyau imidazolique, comme par exemple l'*o*-aminophényl-1 pyrazole (2b) ou l'anilino-5 phényl-1 pyrazole (2c) auraient très certainement pu servir de modèles de comparaison complémentaire. Ceci doit constituer une suite à nos travaux présentement rapportés.



Nous avons établi avec certitude (2) la plus grande stabilité du tautomère 1b. Le but final est de déterminer si le pont azoté qui relie le phényle au pyrazole dans le composé 1b, modifie les propriétés du produit modèle 2a. Autrement dit, le pyrazolo[1,5-a]benzimidazole est-il un système aromatique tricyclique à 14 électrons  $\pi$  ou simplement deux noyaux aromatiques à 6 électrons  $\pi$  unis par une liaison et un pont azoté?



Les réactions que nous avons étudiées sont: l'acétylation (anhydride acétique), la formylation (acide formique), l'action de l'orthoformiate d'éthyle, l'alcoylation (diazo-

méthane, sulfate de méthyle, sulfate d'éthyle), l'alcoylation des dérivés *N*-acétylés (fluoroborate de triéthyl-oxonium) et la réduction des dérivés *N*-acétylés (hydrure d'aluminium et de lithium). Les résultats obtenus sont régroupés dans le Tableau I.

Tableau I

Réactivité comparée du méthyl-2 pyrazolo[1,5-a]benzimidazole et du phényl-1 méthyl-3 amino-5 pyrazole (2a)

Reaction	Produit de départ	
	1	2a
(CH <sub>3</sub> )	3	4
HCO <sub>2</sub> H	6	5
HC(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	6	7
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ne réagit pas	
SO <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8 + 9	
SO <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	10	
BF <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	3	4
AlLiH <sub>4</sub>	1	13

## Acétylation.

C'est la seule réaction où les deux composés se comportent d'une façon identique: formation des dérivés *N*-acétylés 3 et 4;

## Formylation.

Si l'aminopyrazole 2a conduit au formamide normalement attendu 5, le pyrazolobenzimidazole 1 conduit au produit d'addition 6 obtenu par ailleurs, avec un meilleur rendement, par action de l'orthoformiate.

## Action de l'orthoformiate d'éthyle.

Ici encore différence de comportement des séries 1 (formation de 6) et 2a (formation de l'iminoéther 7).

## Alcoylation.

Si le diazométhane ne réagit pas avec le produit 1, le

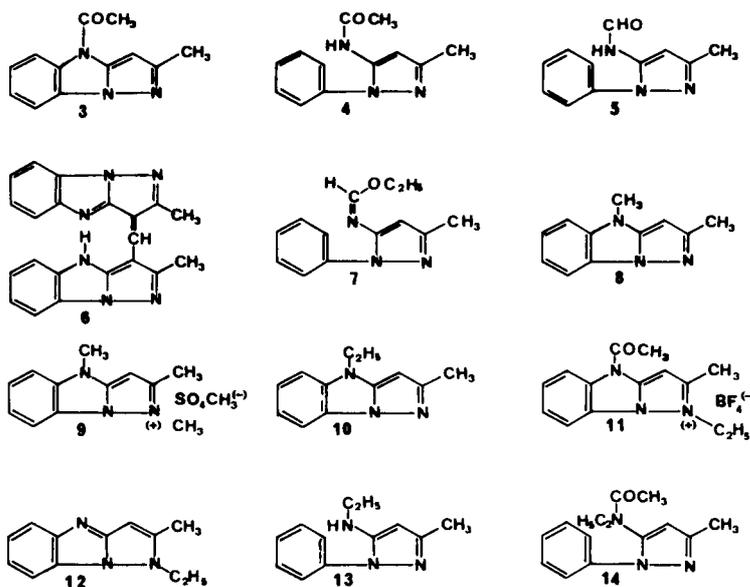


Tableau II

Spectres électroniques,  $\lambda$  max en nm ( $\epsilon$  max  $\times 10^{-4}$ )

Solvant	1	8	12	9	2a
Ethanol 95	229 (2,3)	232 (3,5)	230 (3,8)	222 (5,0)	243 (1,3)
	306 (1,0)	308 (1,6)	308 (1,6)	294 (1,4)	
			321 (1,5)	305 (2,0)	
SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 2H	294 (1,1)	294 (1,1)	291 (1,2)	294 (1,3)	236 (1,3)
	301 (1,4)	306 (1,5)	301 (1,6)	304 (1,9)	

sulfate de méthyle conduit à un mélange de dérivé *N*-méthylé **8** et de sulfométhylate **9**. Avec le sulfate d'éthyle la réaction est plus difficile, mais nous avons pu néanmoins isoler le dérivé *N*-éthylé **10**. Rappelons (4) que les phényl-1 amino-5 pyrazoles réagissent avec les agents d'alcoylation par l'azote pyrazolique N<sub>2</sub>.

Réactivité des dérivés *N*-acétylés.

L'action du fluoroborate de triéthylxonium sur le dérivé *N*-acétylé **3** conduit au sel **11**, dont l'hydrolyse basique donne le dérivé acétylé de départ **3** accompagné de petites quantités du composé **12**, isomère de position du dérivé **10**.

Vis-à-vis de l'hydrure d'aluminium et de lithium le composé **4** se comporte comme un amide conduisant au dérivé *N*-éthylé **13**. Ce dernier peut être acétylé à son tour par l'anhydride acétique conduisant au dérivé **14**. De son côté le dérivé **3** traité par l'hydrure d'aluminium et de lithium est simplement dés-*N*-acétylé (formation de **1**).

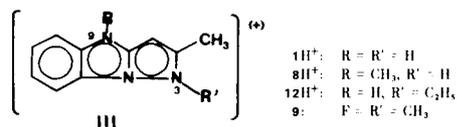
Résultats spectroscopiques.

Spectroscopie électronique.

Les résultats du Tableau II montrent les grandes

différences de comportement des produits **1** et **2a**. D'autre part, le fait que le composé **1** absorbe dans l'éthanol comme le dérivé *N*-méthylé **8** [mis à part un léger effet bathochrome dû au remplacement d'un NH par un N-CH<sub>3</sub> (**5**)] et ne présente pas la bande vers 320 nm caractéristique de la structure N<sub>3</sub>-substituée **12**, montre que dans l'éthanol également le tautomère prédominant est la structure N<sub>9</sub>H, **1b**.

Dans l'acide sulfurique 2*N*, les spectres des produits **1**, **8**, **12** et **9** sont presque identiques: la protonation a lieu sur l'atome d'azote "pyridinique" avec formation du cation III.



Spectroscopie de rmn protonique.

Les dérivés du pyrazolo[1,5-a]benzimidazole figurent dans le Tableau III. Les déplacements chimiques du proton de la position 1 et du méthyle de la position 2 démontrent que les produits **1**, **8**, **10** et **3** ont la même

Tableau III

Spectres rmn ( $\delta$  en ppm) des dérivés du méthyl-2 pyrazolo[1,5-a]benzimidazole

Produit	Solvant	Position 1	Position 2	Position 3	Position 9	Protons H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , H <sub>8</sub>
1	CDCl <sub>3</sub>	CH: 5,58	CCH <sub>3</sub> : 2,47	--	NH: ---	7,2-7,9
8	CDCl <sub>3</sub>	CH: 5,53	CCH <sub>3</sub> : 2,47	--	NCH <sub>3</sub> : 3,62	7,0-7,95
10	CDCl <sub>3</sub>	CH: 5,47	CCH <sub>3</sub> : 2,43	--	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> : 1,33; 3,90	7,0-7,85
12	CDCl <sub>3</sub>	CH: 5,95	CCH <sub>3</sub> : 2,33	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> : 1,13; 4,27	--	7,0-7,85
3	CDCl <sub>3</sub>	CH: 5,80	CCH <sub>3</sub> : 2,45	--	NCOCH <sub>3</sub> : 2,60	7,0-8,4
9	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH: 6,34	CCH <sub>3</sub> : 2,68	NCH <sub>3</sub> : 3,60 (a)	NCH <sub>3</sub> : 4,00	7,5-8,2

(a) Ce signal disparaît dans le produit N-CD<sub>3</sub>, 9'.

Tableau IV

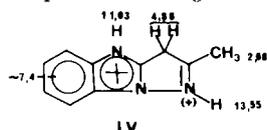
Spectres rmn ( $\delta$  en ppm) des dérivés du phényl-1 méthyl-3 amino-5 pyrazole

Produit	Solvant	Position 3	Position 1	Position 5	Protons aromatiques
2a	CDCl <sub>3</sub>	CCH <sub>3</sub> : 2,25	CH: 5,42	NH <sub>2</sub> : 3,82 (large)	7,5
13	CDCl <sub>3</sub> CD <sub>3</sub> SOCDC <sub>3</sub>	CCH <sub>3</sub> : 2,20 CCH <sub>3</sub> : 2,10	CH: 5,32 CH: 5,33	N-Cl <sub>2</sub> 3,18 2,94 (a)	CH <sub>3</sub> 1,13 1,13
5	CDCl <sub>3</sub> (b)	CCH <sub>3</sub> : 2,23	CH: 5,81 Z: 6,22	NH { E: 8,71 Z: 9,16	CHO { E: 7,99 Z: 7,81
4	CDCl <sub>3</sub>	CCH <sub>3</sub> : 2,24	CH: 6,26	NH: 8,05	COCH <sub>3</sub> : 1,92
14	CDCl <sub>3</sub> (c)	CCH <sub>3</sub> : 2,35	CH: 6,15	N-CH <sub>2</sub> 2,88 4,12	CH <sub>3</sub> 1,12 1,87
7	CDCl <sub>3</sub>	CCH <sub>3</sub> : 2,22	CH: 5,66	O-CH <sub>2</sub> 4,14	CH 7,84

(a) Le couplage H-C-N-H vaut 6,6 Hz; (b) à 0°; (c) à -40°.

structure électronique: il s'agit dans tous les cas des produits  $N_9$ -substitués (tautomère **1b**). Le produit **12**, dont la synthèse à partir du dérivé acétylé **3**, montre qu'il s'agit d'un isomère  $N_3$ -substitué a des déplacements chimiques nettement différents. L'attribution des signaux des  $N$ -méthyles du sel quaternaire **9** a été possible grâce à l'étude du dérivé **9'**, marqué spécifiquement au deutérium (voir partie expérimentale) en position 3.

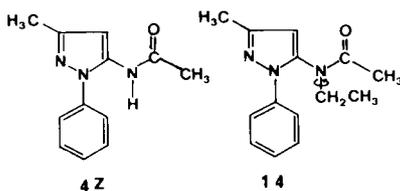
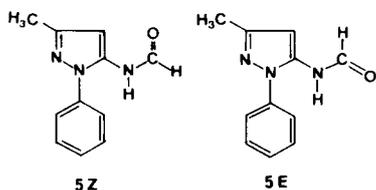
Si l'étude uv nous a permis de mettre en évidence la structure du monocation III, la rmn démontre celle du dication IV. Le spectre du produit **1** en solution dans l'acide fluorosulfonique contenant du pentafluorure d'antimoine à  $-30^\circ$ , présente les signaux suivants:



Nous avons attribué les deux N-H en nous basant sur le fait que le  $N_9$ -H apparaît dans le spectre de **1** en solution dans l'acide trifluoroacétique à 10,39 ppm (2).

Les dérivés du phényl-1 pyrazole figurent dans le Tableau IV. Les produits **2a**, **13** et **7** ne posent pas de problème particulier; les deux premiers existent, comme prévu (6), sous la forme tautomère amino, telle que nous l'avons écrite; ceci est particulièrement clair dans le cas du composé **13** où l'on observe le couplage entre le NH et le  $CH_2$  de l'éthyle. Le dérivé formylé **5** présente un phénomène d'isomérisation E/Z autour de la liaison amidique. Nous avons attribué le signal le plus déblindé (6,22 ppm) au proton  $H_4$  de l'isomère Z (75%) à cause de la proximité du carbonyle. Dans l'isomère E (25%) on observe un couplage  $^3J = 11$  Hz, H-N-CO-H, caractéristique de cette configuration [comparer à la formanilide (7)].

Dans le cas du dérivé acétylé **4** on n'observe qu'un isomère; en passant de **5** à **4** (remplacement d'un proton par un méthyle) on défavorise l'isomère E, celui que l'on observe doit donc être **4Z**, ce qui est cohérent avec le résultat décrit pour l'acétanilide (8).

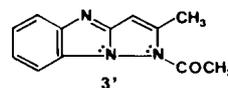


Enfin, le produit **14** présente un phénomène dynamique intéressant dû à une rotation lente autour de la liaison N- $CH_2$ : à  $-40^\circ$  on observe une importante anisochronie des protons méthyléniques (2,88 et 4,12 ppm), le groupe éthyle apparaissant comme un système ABX<sub>3</sub>. Un phénomène analogue a été signalé dans le cas d'un  $N$ -éthyl  $N$ -aryl amide (9).

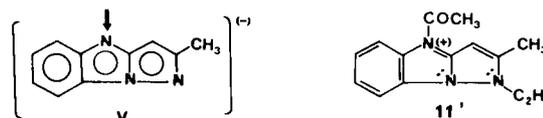
#### Conclusion.

Aussi bien en uv qu'en rmn il y a de très nettes différences entre les deux séries, différences que l'on peut attribuer à une structure électronique originale du système tricyclique **1** et de ses dérivés, mais avant de conclure à la représentation I, il faut remarquer que dans le produit **2a** le plan du phényle forme un angle important avec le plan du pyrazole [ceci apparaît nettement dans les spectres rmn du  $^{13}C$  (10)] et ceci peut également expliquer les différences observées.

En ce qui concerne la réactivité, la différence de comportement est également apparente. Si lors de l'acétylation on isole des composés, **3** et **4**, de structure analogue, cela ne prouve pas que la réactivité cinétique soit la même. En effet, il est bien connu (11) que les azolides s'isomérisent facilement; il est donc possible que l'acétylation de **1** ait lieu en position 3, mais que le produit ainsi obtenu, **3'**, s'isomérisse en dérivé acétyl-9, **3**, plus stable.



Vis-à-vis de l'acide formique et de l'orthoformiate d'éthyle, le pyrazole **2a** se comporte comme une amine, tandis que le dérivé **1** réagit en position 1, pour donner un dérivé formylé, lequel réagit à son tour avec une deuxième molécule de **1** conduisant au "dimère" **6**. Enfin, l'alcoylation, qui a lieu en série pyrazolique sur l'atome d'azote  $N_2$ , conduit en série pyrazolo[1,5-a]-benzimidazolique aux dérivés  $N_9$ -substitués, **8** et **10**. Il est raisonnable de penser que l'alcoylation, comme la protonation et la quaternarisation (structure III) du tautomère **1b** a lieu en position 3 et que, si l'on obtient des dérivés substitués en position 9, cela provient du fait que ces réactions ont lieu en milieu basique, donc sur l'anion V.



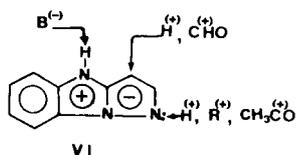
Il est intéressant de comparer le comportement des deux dérivés acétylés **3** et **4**. Le premier a un comportement typique d'azolide dans sa réaction avec l'hydrure d'aluminium et de lithium (12): coupure de la liaison

N-C et régénération de l'azole. Le second, par contre, se comporte comme un amide en se réduisant en amine *N*-éthylée. Enfin, contrairement aux azolides classiques, l'application de la méthode d'Olofson et Kendall (13) ne conduit pas exclusivement au dérivé éthylé **12**, mais à un mélange de ce dernier avec le dérivé acétylé **3**. Cela prouve que lors de l'hydrolyse de **11** la liaison N<sub>3</sub>-éthyle se coupe plus facilement que la liaison N<sub>9</sub>-acétyle, donc que la charge positive est fortement localisée sur N<sub>3</sub> et que des formes de résonance telles que **11'** sont peu représentatives de la structure électronique du sel.

On peut dire en conclusion que l'azote exocyclique, N<sub>6</sub>, de l'aminopyrazole **2a** est comparable à l'azote de l'aniline, donc sp<sup>3</sup>, tandis que l'azote N<sub>9</sub> du pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazole (**1**) est comparable à celui sp<sup>2</sup> du pyrrole: acide, peu réactif (sauf sous forme d'anion) avec les réactifs électrophiles et dont les dérivés acétylés ont des propriétés d'azolides. La structure I semble donc expliquer convenablement la réactivité chimique du composé **1**.

Deux faits séparent cependant le dérivé de l'aza-3a-pentalène d'un composé typiquement hétéroaromatique, tel un azole. Le premier est que les structures de type **1a** (**1a** lui-même, **12**, **3'**, **11'**) avec des doublets pyrroliques adjacents (14) sont très défavorisées, et cela les rapproche des aminopyrazoles où les tautomères imino sont très peu stables (6). Le second concerne la formation du dication (transformation III → IV) qui détruit en partie la structure aromatique, comportement qui n'est jamais observé dans le cas des polyazoles.

Notre conclusion finale sera que la réactivité chimique du pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazole est intermédiaire entre celle d'un composé aromatique et celle d'un composé fortement localisé, et en conséquence que VI est une représentation convenable. Sa validité pourra être testée en relation avec la réactivité de **2b** et **2c**.



VI  
PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres uv et rmn ont été enregistrés respectivement sur des appareils Perkin-Elmer 137 uv et Varian T 60 (sauf les spectres à température variable enregistrés eux sur un appareil Varian A-60).

#### Méthyl-2 pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazole (**1**).

Il s'agit du produit décrit dans la référence (1), Rdt = 60%, F = 247° (sublimation).

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>: C, 70,15; H, 5,30; N, 24,55. Trouvé: C, 70,32; H, 5,10; N, 24,58.

#### Phényl-1 méthyl-3 amino-5 pyrazole (**2a**).

Ce composé a été obtenu par la méthode de Grandberg, Wei-pi

et Kost (15) (condensation de la phénylhydrazine sur le β-amino-crotonitrile en milieu acide), Rdt = 90%, F = 115° (éther de pétrole-benzène 1:5).

*Anal.* Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>: C, 69,34; H, 6,40; N, 24,26. Trouvé: C, 69,12; H, 6,55; N, 24,28.

#### Acétylation.

Par action de l'anhydride acétique à reflux pendant 30 minutes. L'excès d'anhydride (30% par rapport à la stoechiométrie) et l'acide formé sont éliminés sous pression réduite. Ainsi ont été préparés les produits **3**, **4** et **14**, à partir, respectivement de **1**, **2** et **13**.

#### Méthyl-2 acétyl-9 pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazole (**3**).

Ce composé avait F = 160° (sublimation), Rdt = 75%.

*Anal.* Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O: C, 67,59; H, 5,20; N, 19,71. Trouvé: C, 67,49; H, 5,25; N, 19,84.

#### Phényl-1 méthyl-3 acétamido-5 pyrazole (**4**).

Ce composé avait F = 105° (tétrachlorure de carbone), Rdt = 80%.

*Anal.* Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O: C, 66,95; H, 6,09; N, 19,52. Trouvé: C, 67,06; H, 6,19; N, 19,35.

#### Phényl-1 méthyl-3 N-éthylacétamido-5 pyrazole (**14**).

Ce composé avait F = 60° (éther de pétrole-pentane 1:1), Rdt = 80%.

*Anal.* Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O: C, 69,11; H, 7,04; N, 17,27. Trouvé: C, 69,19; H, 6,97; N, 17,11.

#### Formylation.

Par action de l'acide formique à reflux pendant 90 minutes. L'excès d'acide (1200% par rapport à la stoechiométrie) est éliminé sous pression réduite. Dans le cas de la formylation de **1**, on extrait le résidu au méthanol bouillant pour éliminer le produit de départ, seul à être soluble dans ce solvant. Le (méthyl-2 9*H*-pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazol-1-ylidène)méthylène-1 méthyl-2 9*H*-pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazole (**6**) est obtenu avec un rendement de 40%, F = 285° (chloroforme); uv (éthanol 95) λ max nm: 485.

*Anal.* Calculé pour C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>: C, 71,57; H, 4,58; N, 23,85. Trouvé: C, 71,42; H, 4,65; N, 23,98.

Quand on part du produit **2** le phényl-1 méthyl-3 formamido-5 pyrazole (**5**) est obtenu pur par cristallisation du résidu d'évaporation, Rdt = 70%, F = 132° (benzène-chloroforme).

*Anal.* Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O: C, 65,67; H, 5,51; N, 20,88. Trouvé: C, 65,79; H, 5,60; N, 20,79.

#### Action de l'orthoformiate d'éthyle.

Nous avons utilisé une méthode décrite dans un Brevet Kodak (16) pour un autre azapentalène: on agit à température ambiante pendant 1 heure, 400 mg de produit (**1** ou **2a**), 5 ml d'orthoformiate d'éthyle et 20 ml d'acide acétique. Le précipité obtenu par filtration est lavé à l'acide acétique, puis au méthanol bouillant. Ainsi ont été obtenus **6** (voir précédemment) et l'*O*-éthyl *N*-(phényl-1' méthyl-3' pyrazolyl-5') iminoéther (**7**), Rdt = 70%, F = 30° (chromatographié, support: gel de silice; éluant: éther-éther de pétrole 1:1).

*Anal.* Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O: C, 68,10; H, 6,59; N, 18,33. Trouvé: C, 68,45; H, 6,74; N, 18,02.

#### Alcoylation.

##### a) Diazométhane.

Une suspension de 1,1 g de produit **1** dans 150 ml d'éther contenant environ 1,7 g de diazométhane est agitée pendant 48 heures. Par évaporation on récupère le produit initial inchangé.

## b) Sulfate de méthyle.

On dissout 1,5 g de **1** dans 35 ml de potasse à 10%, puis on ajoute, goutte à goutte, 2,7 ml de sulfate de méthyle et on chauffe à 70° pendant 1 heure. On extrait au chloroforme, on sèche la solution sur sulfate de sodium, on évapore le solvant et on chromatographie le résidu (support: gel de silice; éluant: éther). On obtient ainsi le diméthyl-2,9 pyrazolo[1,5-*a*]-benzimidazole (**8**), Rdt = 30%, F = 80°.

*Anal.* Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>: C, 71,33; H, 5,99; N, 22,69. Trouvé: C, 71,25; H, 6,02; N, 22,75.

La phase aqueuse résiduelle de l'extraction chloroformique est évaporée à sec sous pression réduite, puis extraite au méthanol. Par évaporation du méthanol on récupère le sulfométhylate de triméthyl-2,3,9 pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazolium (**9**), Rdt = 55%, F > 260° (méthanol).

*Anal.* Calculé pour C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S: C, 50,15; H, 5,50; N, 13,50. Trouvé: C, 49,87; H, 5,67; N, 13,32.

Le dérivé *N*-méthylé **8** traité par l'iodure de méthyle-d<sub>3</sub> en léger excès à température ambiante dans un ballon muni d'un réfrigérant refroidi à - 30° donne quantitativement l'iodure de diméthyl-2,9 deutérométhyl-3 pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazolium (**9**).

## c) Sulfate d'éthyle.

Dans les mêmes conditions que la méthylation, on obtient une huile visqueuse purifiée par chromatographie (support: gel de silice, éluant: éther), c'est le méthyl-2 éthyl-9 pyrazolo[1,5-*a*]-benzimidazole (**10**), Rdt = 20%.

*Anal.* Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>: C, 72,33; H, 6,57; N, 21,09. Trouvé: C, 72,35; H, 6,46; N, 21,10.

Action du fluoroborate de triéthylxonium sur le dérivé acétylé **3**.

Il s'agit de la méthode d'Olofson et Kendall (13). Dans des conditions rigoureusement anhydres, des quantités égales (0,5 g) de dérivé acétylé **3** et de fluoroborate de triéthylxonium dans 5 ml de chlorure de méthylène sont agités pendant 24 heures (on suit la réaction par rnm, au bout de ce laps de temps, tout est transformé en fluoroborate de méthyl-2 éthyl-3 acétyl-9 pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazolium, **11**). L'action d'une solution aqueuse de bicarbonate (pH = 10) conduit à un mélange de 70% de dérivé acétylé **3** et 20% de méthyl-2 éthyl-3 pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazole (**12**). Ce dernier après chromatographie sur gel de silice (éluant: éther-éthanol 6:4) est récrystallisé dans le benzène, F = 135°.

*Anal.* Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>: C, 72,33; H, 6,57; N, 21,09. Trouvé: C, 72,32; H, 6,91; N, 20,78.

Réduction par l'hydrure d'aluminium et de lithium des dérivés acétylés.

On chauffe 24 heures à reflux dans le tétrahydrofurane le dérivé acétylé (**3** ou **4**) avec un excès (deux fois la quantité stoechiométrique) d'hydrure d'aluminium et de lithium. On détruit l'excès d'hydrure par le tartrate de sodium et potassium en

solution aqueuse. On décante, on extrait le résidu avec de l'éther. Les solutions sont mélangées et évaporées. Dans le cas du produit **3** on récupère avec un rendement de 90% le produit **1**. Dans le cas du produit **4** on obtient le phényl-1 méthyl-3 éthylamino-5 pyrazole (**13**), Rdt = 40%, Eb<sub>760</sub> = 315°.

*Anal.* Calculé pour C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>: C, 71,61; H, 7,51; N, 20,88. Trouvé: C, 71,42; H, 7,48; N, 20,70.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) S. Mignonac-Mondon, J. Elguero et R. Lazaro, *C.R. Acad. Sci. Paris, Série C*, **276**, 1533 (1975).
- (2) J. Elguero, A. Fruchier, L. Knutsson, R. Lazaro et J. Sandström, *Can. J. Chem.*, **52**, 2744 (1974).
- (3) J. P. Fayet, M. C. Vertut, P. Mauret, J. de Mendoza et J. Elguero, *J. Heterocyclic Chem.*, **12**, 197 (1975).
- (4) J. Elguero, R. Jacquier et S. Mignonac-Mondon, *Bull. Soc. Chim. France*, 2807 (1972).
- (5) J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *ibid.*, 3744 (1966).
- (6) J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky et P. Linda, "The Tautomerism of Heterocycles", Academic Press, New York, N.Y., 1976, p. 420.
- (7) A. J. Bourn, D. G. Gillies et E. W. Randall, *Tetrahedron*, **20**, 1811 (1964).
- (8) B. F. Pedersen et B. Pedersen, *Tetrahedron Letters*, 2995 (1965).
- (9) T. H. Siddall et W. E. Stewart, *Chem. Commun.*, 617 (1968).
- (10) E. Gonzalez, R. Sarlin et J. Elguero, résultats non publiés.
- (11) H. Sauvaître, J. Teyssseyre et J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. France*, 635 (1976).
- (12) V. M. Mićović et M. L. Mihailović, *J. Org. Chem.*, **18**, 1190 (1953).
- (13) R. A. Olofson et R. V. Kendall, *ibid.*, **35**, 2246 (1970).
- (14) J. Elguero, R. M. Claramunt et A. J. H. Summers, "Aromatic Azépentales" dans "Advances in Heterocyclic Chemistry", A. R. Katritzky et A. J. Boulton, Eds., Vol. **22**, Academic Press, New York, N.Y., (sous presse).
- (15) I. I. Grandberg, D. Wei-pi et A. N. Kost, *J. Gen. Chem. USSR*, **31**, 2153 (1961).
- (16) J. Bailey, E. B. Knott et P. A. Marr, Brevet Anglais, 1.253.933 (17 Nov. 1971); *Chem. Abstr.*, **76**, 87186 (1972).

## English Summary.

The aromaticity of a 3a-azepentene derivative, the 2-methyl-pyrazolo[1,5-*a*]benzimidazole, has been studied by comparison of its chemical reactivity with those of a model compound, the 1-phenyl-3-methyl-5-aminopyrazole. The mono- and di-protonation, alkylation, quaternization, formylation, acetylation reactions and the behaviour of the *N*-acetyl derivatives have been investigated. The conclusion favours a strongly polarized aromatic structure.