

E. M. Essassi et R. Zniber *

Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Faculté des Sciences, Avenue Ibn Batouta,
Rabat, Maroc

A. Bernardini et Ph. Viallefont*

Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

Reçu le 15 février 1982

L'action d'une β -dicétone telle l'acétylacétone sur un certain nombre d'*o*-diamines hétéroaromatiques met en évidence l'influence de la nature de l'*o*-diamine de départ sur les produits de la réaction. Lorsque l'*o*-diamine de départ est une diamino-2,3 ou -3,4 pyridine un seul intermédiaire crotonique cyclisable en imidazo[4,5-*b*]pyridine est obtenu alors qu'à partir de diamino-1,5 imidazoles deux réactions concurrentes conduisent aux imidazo[4,5-*b*]pyridines et aux imidazo[1,5-*b*]triazépines; dans le cas des diamino-3,4 triazoles, des produits de structure triazolopyridazine peuvent être synthétisés.

J. Heterocyclic Chem., **20**, 1015 (1983).

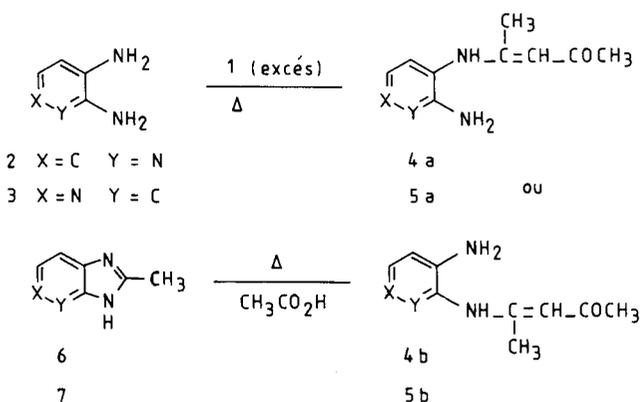
Dans le but d'élargir les résultats obtenus dans le laboratoire en série azabenzodiazépine ou triazépine (1-16) et plus particulièrement d'étudier l'influence de la nature de l'*o*-diamine de départ (taille du cycle, nombre d'atomes d'azote) lors de sa condensation avec une β -dicétone, nous avons examiné le comportement d'un certain nombre d'*o*-diamines hétéroaromatiques, diamino-2,3 et diamino-3,4 pyridines, diamino-1,5 imidazoles et diamino-3,4 triazoles, vis à vis de l'acétylacétone. En effet si la littérature rapporte de nombreux travaux concernant la réaction de condensation d'une *o*-phénylènediamine avec une β -dicétone (17-24), cette réaction n'a été que très peu étudiée dans le cas d'*o*-diamines hétéroaromatiques (7,25-26).

L'action de l'acétylacétone, **1**, sur la diamino-2,3 ou diamino-3,4 pyridine, **2** ou **3**, conduit, lorsque la réaction est réalisée au reflux de l'acétylacétone, à un seul intermédiaire de type crotonique, **4** ou **5**, qui se cyclise en milieu acide pour donner un seul dérivé, **6** ou **7** (schéma 1).

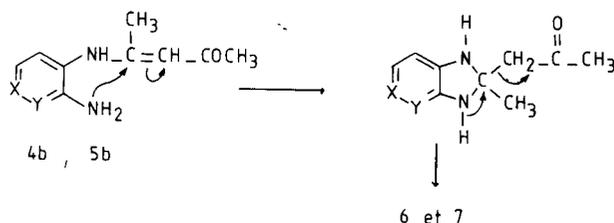
L'identification des composés **4** et **5** est réalisée sur la base de leurs données analytiques et spectrales (rmn, ir et masse). Les spectres de rmn de ces composés présentent chacun, outre les signaux correspondant à deux groupements méthyle et à trois protons aromatiques, un signal dû à un proton vinylique. L'attribution à cet intermédiaire de l'une des deux structures isomères, **a** ou **b**, résultant de l'attaque de l'un ou l'autre des deux groupements amino sur le carbonyle de **1** est difficile à préciser, il faut cependant noter qu'Israël (27,28), a mis en évidence, lors de la condensation de ces mêmes *o*-diamines avec un β -céto-ester, une réactivité supérieure du groupement amino en position 3. Le produit **6**, résultant de la cyclisation de l'un ou l'autre des deux isomères, **4a** ou **4b**, est identique à la méthyl-2 imidazo[4,5-*b*]pyridine déjà décrite dans la littérature (29) et obtenue par traitement de **2** avec l'acide acétique en présence d'acide phosphorique. La structure imidazopyridine de **6** et **7** peut-être expliquée, soit par la cyclisation de **4** et **5** et l'aromatisation par perte d'acétone

des intermédiaires obtenus, (schéma 2), soit par la dégradation du cycle à sept éléments initialement formé.

SCHEMA 1



SCHEMA 2



Lorsque l'hétérocycle de départ est un noyau imidazole, l'action de **1** a été étudiée sur les diamino-1,5 imidazoles, **8** et **9**, porteurs d'un substituant phényle en position 2, seuls composés stables dans la série (30,31,32).

Le diamino-1,5 imidazole (**8**) conduit après une heure d'ébullition dans un excès d'acétylacétone à un mélange de trois produits, l'un à l'état de traces n'a pu être identifié, les deux autres, **10** et **11**, ont été isolés dans des proportions respectives de 1 à 5 (schéma 3). Les produits **10** et **11** respectivement de type triazépinique et pyridinique, ont été identifiés par leurs spectres de masse et de rmn

ainsi que par leur analyse pondérale.

Le spectre de rmn de **10**, dont la masse correspond à un produit cyclisé, présente un signal dû à un groupement méthylène à côté des signaux dûs au proton imidazolique, au phényle et à deux groupements méthyle; ses déplacements chimiques sont comparables à ceux des pyrazolodiazépines (7).

Le composé **11** est isomère de **10**, son spectre de rmn présente quatre signaux correspondant respectivement à un méthyle, à un proton vinylique, à un phényle et à un groupement amino; la présence de ce dernier a été également confirmée par la préparation du composé benzylidénique et par la désamination réductive de **11**.

Les fragmentations en spectrométrie de masse de **10** et **11** sont celles attendues pour de tels composés (16). Leur stabilité dans les conditions expérimentales confirme que **10** ne provient pas d'une transposition de **11** et inversement.

L'action de **1** sur l'anilino-1 phényl-2 amino-5 imidazole (**9**) conduit à un mélange de deux produits, l'un majoritaire (90%), **12**, correspond à un produit cyclisé, l'autre minoritaire (10%), **13**, est un produit non cyclisé (schéma 3).

La structure imidazopyridine de **12** est attribuée comme précédemment sur la base de ses données spectrales (rmn et masse), la structure de **13** est plus difficile à préciser: la présence en rmn du signal du proton imidazolique, la présence en ir du groupement carbonyle et ses fragmentations spécifiques sous l'impact électronique (perte du groupement anilino et obtention, après perte d'une molécule d'eau, de l'ion moléculaire de **12** dont on retrouve toutes les dégradations) semblent démontrer qu'il s'agit d'un intermédiaire résultant de l'action du groupe amino en position 5 sur la fonction carbonyle de **1**.

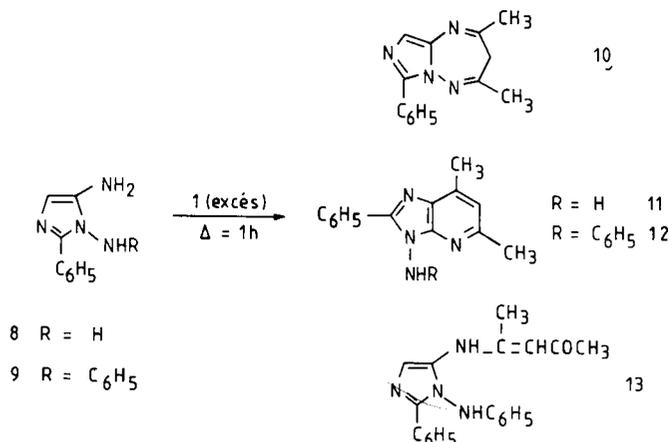
Aussi, dans ce type de condensation, il semble qu'en milieu neutre la réactivité du groupe amino en position 1 soit largement inférieure à celle du groupement amino en position 5 et à celle de l'atome de carbone en position 4 du cycle imidazolique. Ce résultat est compatible avec la structure à la fois ène-aminique et ène-hydrazinique de la molécule de diamino-imidazole. Comme on peut le prévoir l'introduction du groupe phényle sur le groupement amino en position 1 diminue la réactivité.

Dans la série du triazole-1,2,4, nous avons examiné, dans les mêmes conditions, l'action de **1** sur les diamino-3,4 triazoles, **14** et **15** (30-31) (schéma 4).

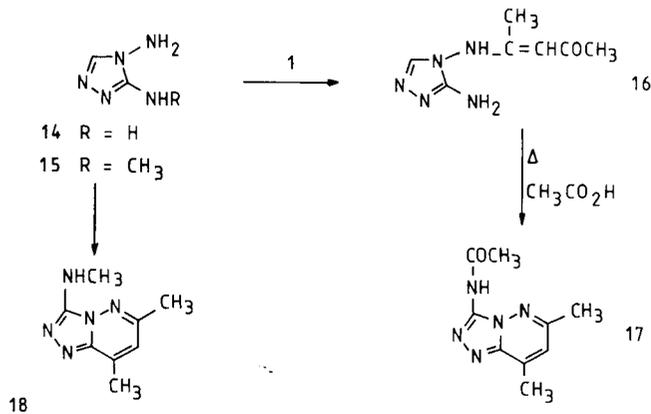
Le diamino-3,4 triazole (**14**) conduit à un seul composé dont la masse correspond à un produit non cyclisé; son spectre de rmn présente deux signaux dûs aux deux groupements méthyle à côté des signaux dûs à un proton vinylique et à un proton triazolique. Nous lui avons attribué la structure **16** correspondant à l'action du groupe amino hydrazinique sur la fonction cétonique de **1** ainsi

que cela avait été précédemment observé lors de la condensation de **14** avec un β -cétoster (1). Cette structure est confirmée par la cyclisation de **16**, en milieu acide acétique, qui conduit à un produit **17**. Les données spectrales de **17** (rmn et masse) permettent de lui attribuer une structure triazolopyridazine résultant d'une cyclisation vers l'atome de carbone triazolique en position 5. Il faut noter

SCHEMA 3



SCHEMA 4



que cette réactivité particulière du proton triazolique a déjà été mise en évidence lors de la condensation de **1** avec l'amino-4 triazole (35). Dans le cas du méthylamino-3 amino-4 triazole, (**15**), un seul produit, dont la masse correspond à un produit cyclisé, est obtenu. Sur la base de son spectre de rmn qui présente notamment un signal correspondant au N—CH₃ exocyclique (doublet, J = 5 Hz) et de son spectre de masse qui permet de retrouver les fragmentations spécifiques des *s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazines (33), nous lui avons attribué la structure triazolo[4,3-*b*]pyridazine (**18**).

Ainsi l'action de **1** sur les diamino-3,4 triazoles ne conduit en aucun cas aux *s*-triazolotriazépines mais permet de synthétiser des composés de type *s*-triazolopyridazines résultant de la structure à la fois ène-hydrazinique et ène-aminique de la molécule de diamino-triazole.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris en capillaires. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C. N. R. S. Les spectres de rmn ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer R12B (60 MHz) de la Faculté des Sciences de Rabat et sur des appareils Varian HA 100, A60 ou T60 du laboratoire de Mesures Physiques de l'U. S. T. L.; les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres ir ont été déterminés au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 577 à la Faculté des Sciences de Rabat. Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectromètre de masse JEOL JMS D100 au laboratoire de Mesures Physiques de l'U. S. T. L. Montpellier.

[(Amino-2)pyridinyl-3] amino-4 pentène-3 one-2 (4).

On chauffe à reflux une heure 1 g de diamino-2,3 pyridine (2) dans 10 ml d'acétylacétone (1). Après évaporation du solvant, le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de gel de silice (éluant: benzène-alcool 95/5).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, $F = 70-72^\circ$ (chloroforme-éthanol); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 6,50-7,00 (=CH aromatiques), 5,23 (=CH vinylique singulet), 4,26 ($-\text{NH}_2$), 2,10 et 1,83 ($-\text{CH}_3$ singulet); ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1688 (C=O); spectre de masse: (M^+) m/z 191.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: C, 62,83; H, 6,85; N, 21,99. Trouvé: C, 62,85; H, 6,78; N, 21,86.

[(Amino-3)pyridinyl-4] amino-4 pentène-3 one-2 (5).

L'action du diamino-3,4 pyridine (3) sur 1 conduit dans les mêmes conditions que précédemment au composé 5 après chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant: éther).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 60%, $F = 108-110^\circ$ (benzène); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 6,55 (doublet), 8,05 (=CH aromatiques), 5,23 (=CH vinylique singulet), 4,83 ($-\text{NH}_2$), 2,10 et 1,83 ($-\text{CH}_3$ singulet); ir (chloroforme): ν cm^{-1} 1686 (C=O); spectre de masse: (M^+) m/z 191.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$: C, 62,83; H, 6,81; N, 21,99. Trouvé: C, 62,80; H, 6,82; N, 21,95.

Méthyl-2 imidazo[4,5-*b*]pyridine (6).

On chauffe à reflux pendant 15 heures 0,5 g de 4 dans 10 ml d'acide acétique. Après évaporation du solvant, le composé 6 est isolé avec un rendement de 50%, $F = 196-198^\circ$ (F littérature = $196-197^\circ$); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 2,70 ($-\text{CH}_3$ singulet), 7,00-7,35 (=CH en 6: multiplet), 7,90-8,00 (=CH en 5: doublet), 8,20-8,30 (=CH en 7: doublet), 9,00 ($-\text{NH}$), spectre de masse: (M^+) m/z 133.

Anal. Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$: C, 63,16; H, 5,26; N, 31,58. Trouvé: C, 63,04; H, 5,20; N, 31,64.

Méthyl-2 imidazo[4,5-*c*]pyridine (7).

Selon le mode opératoire précédent, le composé 7 est obtenu à partir de 5 avec un rendement de 65%, $F = 156-158^\circ$ (benzène-éther); rmn (tétrachlorure de carbone): δ ppm 2,55 ($-\text{CH}_3$ singulet), 8,80 (=CH en 4), 7,40-7,50 (=CH en 6: doublet), 8,20-8,30 (=CH en 7: doublet), 7,00 (=NH); spectre de masse: (M^+) m/z 133.

Anal. Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$: C, 63,16; H, 5,26; N, 31,58. Trouvé: C, 63,20; H, 5,23; N, 31,61.

Action de l'acétylacétone (1) sur le diamino-1,5 phényl-2 imidazole (8).

On chauffe à reflux 0,5 g de diamino-1,5 phényl-2 imidazole (8) dans 10 ml d'acétylacétone pendant 1 heure. L'huile obtenue après évaporation du solvant est reprise à l'éther froid et le précipité chromatographié sur colonne d'alumine neutre (éluant: benzène-acétate d'éthyle: 80/20), on obtient:

a) Phényl-2 amino-3 diméthyl-5,7 imidazo[4,5-*b*]pyridine (11).

Ce composé élué en premier, est obtenu avec un rendement de 50%, $F = 185^\circ$ (propanol-2); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 2,66 et 2,70

($-\text{CH}_3$ singulet), 7,00 (=CH vinylique, singulet), 7,83-8,33 (=CH aromatiques), 5,10 ($-\text{NH}_2$); spectre de masse: (M^+) m/z 238.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$: C, 70,65; H, 5,93; N, 23,54. Trouvé: C, 70,60; H, 5,94; N, 23,38.

b) Phényl-1 diméthyl-5,7 imidazo[1,5-*b*]triazépine-1,2,4 (10).

Ce composé élué en second, est obtenu avec un rendement de 10 à 12%, $F = 108-110^\circ$; rmn (deutériochloroforme): δ ppm 2,38 et 2,31 ($-\text{CH}_3$ singulet), 3,28 ($-\text{CH}_2$ singulet), 6,38 (=CH imidazolique), 7,28-8,05 (=CH aromatiques); spectre de masse: (M^+) m/z 238.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$: C, 70,65; H, 5,93; N, 23,54. Trouvé: C, 70,57; H, 5,80; N, 23,44.

Action du benzaldéhyde sur l'imidazo[4,5-*b*]pyridine (11).

On chauffe à reflux 0,2 g de 11 dans 10 ml d'éthanol anhydre additionné de deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique concentré et de 0,2 g de benzaldéhyde. Après neutralisation par le bicarbonate de sodium et évaporation du filtrat, on obtient le dérivé benzyldénique correspondant avec un rendement de 60%, $F = 163-164^\circ$, (propanol-2); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 2,61 et 2,71 ($-\text{CH}_3$), 7,05 (=CH en 6), 7,41-8,41 (=CH aromatiques), 10,53 (=CH); spectre de masse: (M^+) m/z 326.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$: C, 77,37; H, 5,57; N, 17,18. Trouvé: C, 77,33; H, 5,54; N, 17,18.

Désamination nitreuse de l'imidazo[4,5-*b*]pyridine (11).

On dissout 300 mg de 11 dans 100 ml d'acide chlorhydrique et 30 ml d'acide hypophosphoreux 50%. On verse goutte à goutte une solution aqueuse de nitrite de sodium en maintenant la température entre -5 et 0° . Après agitation pendant quelques heures, on laisse revenir à la température ambiante. On neutralise et extrait au chloroforme. On récupère après évaporation du solvant le produit désaminé avec un rendement de 80%, $F = 65^\circ$ (propanol-2); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 2,66 et 2,70 ($-\text{CH}_3$), 7,00 (=CH en 6), 7,80-8,30 (=CH aromatiques); spectre de masse: (M^+) m/z 223.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$: C, 75,40; H, 5,88; N, 18,84. Trouvé: C, 75,32; H, 5,92; N, 18,90.

Action de l'acétylacétone (1) sur l'anilino-1 phényl-2 amino-5 imidazole (9).

On chauffe à reflux pendant 1 heure 0,5 g de 9 dans 10 ml d'acétylacétone (1). Le mélange obtenu après évaporation et traitement de l'huile par l'éther est chromatographié sur gel de silice (éluant: éther-benzène). On obtient:

a) [(Phényl amino-1 phényl-2)imidazolyl-5] amino-4 pentène-3 one-2 (13).

Ce produit est obtenu avec un rendement de 5%, $F = 192^\circ$; rmn (deutériochloroforme): δ ppm 1,90 et 1,93 ($-\text{CH}_3$), 6,50 (=CH vinylique), 6,65 (=CH imidazolique), 7,00-8,00 (=CH aromatiques), 6,50 ($-\text{NH}$); spectre de masse: (M^+) m/z 332.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$: C, 72,35; H, 6,07; N, 16,88. Trouvé: C, 72,37; H, 6,02; N, 16,84.

b) Phényl-2 phényl amino-3 diméthyl-5,7 imidazo[4,5-*b*]pyridine (12).

Ce composé est obtenu avec un rendement de 40%, $F = 144-146^\circ$; rmn (deutériochloroforme): δ ppm 2,45 et 2,65 ($-\text{CH}_3$ singulet), 6,45 (=CH en 6 singulet), 6,83-8,25 (=CH aromatiques), 8,63 ($-\text{NH}$); spectre de masse: (M^+) m/z 314.

Anal. Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$: C, 75,50; H, 5,78; N, 17,84. Trouvé: C, 75,42; H, 5,79; N, 17,60.

[(Amino-3)triazolyl-4 amino-4]pentène-3 one-2 (16).

On chauffe à reflux pendant 30 minutes, 3,5 g de diamino-3,4 triazole-1,2,4 (14) dans 10 ml d'acétylacétone (1) en présence de 2,5 g d'acétate de sodium. Le composé 16 précipite; après élimination du bromure de sodium il est obtenu avec un rendement de 78%, $F = 128-130^\circ$ (éthanol); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 1,78 et 1,83 ($-\text{CH}_3$ singulet), 4,10 (=CH vinylique singulet), 7,51 (=CH triazolique singulet); ir

(chloroforme): ν cm^{-1} 1685 (C=O); spectre de masse: (M^+) m/z 181.

Anal. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$: C, 46,41; H, 6,08; N, 38,67. Trouvé: C, 46,39; H, 6,07; N, 38,70.

Acétylamino-3 diméthyl-5,7 *s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazine (17).

On porte à reflux 0,5 g de **16** 10 ml d'acide acétique pendant 40 heures. Après évaporaion du solvant on isolé le composé **17** avec un rendement de 50%, $F = 220\text{-}222^\circ$ (chloroforme-éthanol); rmn (deutério-chloroforme): δ ppm 2,52 ($-\text{CH}_3$ en 6 singulet), 2,52 ($-\text{CH}_3$ en 8 singulet), 2,30 ($-\text{CH}_3$ singulet), 6,89 ($=\text{CH}$ vinylique, singulet), 7,10 ($-\text{NH}$); spectre de masse: (M^+) m/z 205.

Anal. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$: C, 52,68; H, 5,37; N, 31,15. Trouvé: C, 52,60; H, 5,39; N, 31,11.

Diméthyl-6,8 méthylamino-3 *s*-triazolo[4,3-*b*]pyridazine (18).

On chauffe à reflux pendant 1 heure 0,9 g d'acétate de sodium, 1,5 g de méthylamino-3 amino-4 triazole-1,2,4 (**15**) et 10 ml d'acétylacétone. On filtre à chaud, le produit qui précipite est essoré. Il est obtenu avec un rendement de 80%, $F = 214\text{-}216^\circ$ (éthanol); rmn (deutério-chloroforme): δ ppm 2,41 ($-\text{CH}_3$ en 6 singulet), 2,55 ($-\text{CH}_3$ en 8 singulet), 3,23 ($-\text{NHCH}_3$ doublet, $J = 5$ Hz), 6,53 ($=\text{CH}$ en 7 singulet); spectre de masse: (M^+) m/z 117.

Anal. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_5$: C, 54,28; H, 6,26; N, 39,57. Trouvé: C, 54,19; H, 6,32; N, 39,62.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) E. M. Essassi, J-P. Lavergne, Ph. Viallefont et J. Daunis, *J. Heterocyclic Chem.*, **12**, 661 (1975).
- (2) J-P. Lavergne, Ph. Viallefont et J. Daunis, *ibid.*, **12**, 1095 (1975).
- (3) J-P. Lavergne, Ph. Viallefont et J. Daunis, *Org. Mass Spectrom.*, **11**, 680 (1976).
- (4) J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *Bull. Soc. Chim. France*, 1827 (1976).
- (5) E. M. Essassi, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 885 (1976).
- (6) J-P. Affane-Nguéma, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *Org. Mass Spectrom.*, **12**, 136 (1977).
- (7) J-P. Affane-Nguéma, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 391 (1977).
- (8) E. M. Essassi, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *Tetrahedron*, **33**, 2807 (1977).
- (9) J-P. Affane-Nguéma, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 1013 (1977).
- (10) A. Hasnaoui, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *ibid.*, **15**, 71 (1978).
- (11) A. Hasnaoui, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 353 (1978).
- (12) A. Hasnaoui, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *J. Chem. Res.*, 190 (1978).
- (13) A. Hasnaoui, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *Rec. Trav. Chim.*, **97**, 204 (1978).
- (14) R. Brukner, J-P. Lavergne et Ph. Viallefont, *Ann. Chem.*, 639 (1979).
- (15) A. Bernardini, Ph. Viallefont et R. Zniber, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 937 (1978).
- (16) A. Bernardini, Ph. Viallefont et R. Zniber, *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 344 (1978).
- (17) D. Lloyd et H. P. Clerghorn, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **17**, 27 (1974).
- (18) D. Lloyd, R. H. McDougall et D. R. Marshall, *J. Chem. Soc.*, 3785 (1965).
- (19) B. Emmert et H. Gsottschneider, *Ber.*, **66**, 1871 (1933).
- (20) J. Thiele et G. Steimmig, *ibid.*, **40**, 955 (1907).
- (21) M. Weissenfels, R. Kache et V. Kröuter, *J. Prakt. Chem.*, **35**, 166 (1967).
- (22) W. J. Barry, I. L. Finar et E. F. Mooney, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1095 (1965).
- (23) G. Schwarzenbach et K. Lutz, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 1147 (1940).
- (24) J. Barltrop, C. G. Richards, D. M. Russel et G. Ryback, *J. Chem. Soc.*, 1132 (1959).
- (25) G. Desimoni et G. Minoli, *Tetrahedron*, **26**, 1393 (1970).
- (26) P. Guerret, R. Jacquier, H. Lopez et G. Maury, *Bull. Soc. Chim. France*, 1453 (1974).
- (27) M. Israël, L. C. Jones et E. J. Modest, *J. Heterocyclic Chem.*, **4**, 659 (1967).
- (28) M. Israël et L. C. Jones, *ibid.*, **8**, 797 (1971).
- (29) P. Dubey et C. V. Kum Ratman, *Indian J. Chem.*, **16B**, 531 (1978).
- (30) R. N. Naylor, G. Shaw, D. W. Wilson et D. N. Burther, *J. Chem. Soc.*, 4845 (1961).
- (31) G. L. Leese et G. M. Timmis, *J. Chem. Soc.*, 3816 (1961).
- (32) B. G. Baccar, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse (1967).
- (33) E. Liebler, S. Schiff, R. A. Henry et W. G. Finnegan, *J. Org. Chem.*, **28**, 218 (1953).
- (34) C. F. Kröger, G. Etzold et H. Beyer, *Ann. Chem.*, **664**, 156 (1963).
- (35) K. T. Potts, *Chem. Rev.*, **61**, 87 (1961).
- (36) V. Pirc, B. Stanovnik, M. Tisler, J. Marsel, W. W. Paudler, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 639 (1970).

English Summary.

The influence of the starting *o*-diamine on the reaction products is shown in the condensation of heteroaromatic *o*-diamines with acetylacetone; 2,3- and 3,4-diaminopyridines gave only a crotonic intermediate providing imidazopyridines. On the other hand, 1,5-diaminoimidazoles gave two types of compounds, imidazotriazepines and imidazopyridines. Triazolopyridazines were formed from 3,4-diaminotriazoles.