

ETUDE PAR DES METHODES SEMI-EMPIRIQUES DE LA CHIMIE THEORIQUE DANS LA SERIE DES PYRAZOLONES—VII

SUR LE PROBLEME DE LA TAUTOMERIE DES PHENYLAZOPYRAZOLONES^a

J. ARRIAU* et J. P. CAMPILLO

Laboratoire de Chimie Structurale de l'Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Université de Pau, 64016 Pau, France

et

J. ELGUERO et J. M. PEREILLO†

Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon 34060 Montpellier Cedex, France

(Received in France 5 March 1973; Received in the UK for publication 12 November 1973)

Résumé—L'équilibre tautomère, la configuration, les indices de liaison P_{C-N} et la structure de l'anion commun des phénylazopyrazolones ont été étudiés à l'aide des méthodes semi-empiriques de la chimie théorique (Hückel- ω Extended Hückel). Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la littérature. Des expériences ont été-également effectuées afin de vérifier les prédictions théoriques.

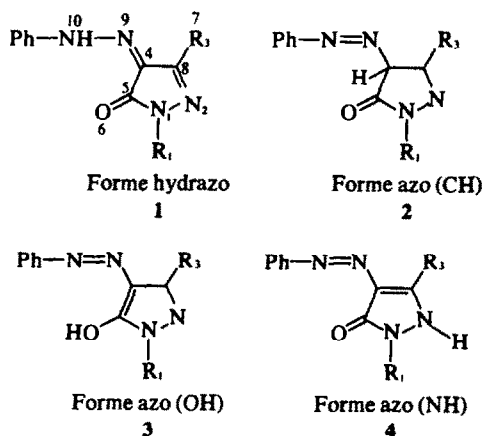
Abstract—The tautomeric equilibrium, configuration, bond order P_{C-N} and structure of the common anion of phenylazopyrazolones have been investigated by means of semi-empirical MO methods (Hückel- ω , Extended Hückel). The results have been compared with those in the literature. Experiments have been made in order to verify the theoretical predictions.

INTRODUCTION

Il est maintenant établi avec certitude, aussi bien par nous mêmes¹¹ que par d'autres auteurs,^{12,13} que des quatre tautomères possibles du produit de copulation du chlorure de phényldiazonium avec une pyrazolone-5, c'est le tautomère phénylhydrazo 1 qui prédomine aussi bien à l'état solide qu'en solution.

Bien que les équilibres tautomères dépendent de facteurs externes (solvant, concentration, température), il semble que dans le cas présent, la différence d'énergie entre la forme 1 et les autres formes est telle que les perturbations énergétiques dues à l'effet de milieu, sont incapables de modifier d'une façon appréciable la constante d'équilibre.

Ce point de vue a été mis en question par Lestina et Regan.¹⁴ Si, grâce à l'emploi des produits marqués à l'azote-15 (sur l'azote anilinique 1), ils ont pu confirmer la prédominance du tautomère 1a

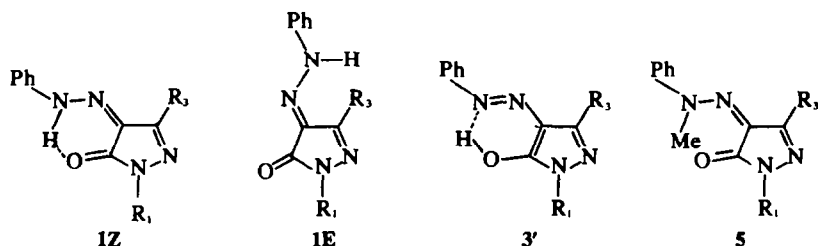


($R_1 = Ph, R_3 = Me$) en solution chloroformique (couplage $^1H-^{15}N$ de 96 Hz); par contre, en solution dans la pyridine et le DMSO, ils proposent pour expliquer la disparition du couplage $^1H-^{15}N_{10}$, l'existence d'un mélange en équilibre des tautomères 1a et 3a (plus précisément 1Za=3'a, voir ci-dessous).

Le deuxième concerne la possibilité d'une isomérisation E/Z pour chacune des quatre formes tautomères. Si pour les formes azo, il semble rai-

^aCe travail a été effectué dans le cadre de la RCP n° 138 "Structure et réactivité des hétérocycles azotés et soufrés". Il constitue la publication n° XCVI de "Recherches dans la série des azoles" et fait suite à des recherches parallèles¹⁻⁸ sur la tautomérie des pyrazolones et à des travaux en commun sur la tautomérie phénylazo=phénylhydrazo en série alicyclique.^{9,10}

†L'un de nous (J.-M. P.) remercie la Société Kodak-Pathé pour la bourse qui lui a permis d'effectuer ce travail.



sonnable d'admettre une configuration *E* remarquons que cela permet pour la forme 3 l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire, 3'), pour la forme hydrazo, et par analogie avec les phénylhydrazones des α -dicétones,^{9,10} deux configurations sont vraisemblables, 1Z et 1E.

La forme 1Z se caractérise en RMN par un signal vers 13.5 ppm indépendant de la concentration et du solvant et attribuable à l'hydrogène du groupement NH. Dans le CDCl₃, ce signal est présent pour toutes les phénylhydrazopyrazolones étudiées.¹¹⁻¹⁵ On attribue ce phénomène à une liaison hydrogène intramoléculaire forte, ce qui semble être en contradiction avec le fait que les bandes "carbonyle" des produits 1Z et 5 apparaissent aux mêmes fréquences en infrarouge.

En conclusion, deux points expérimentaux importants restaient à élucider: la modification éventuelle de l'équilibre tautomère en passant du chloroforme au DMSO ou à la pyridine; l'insensibilité de la bande de vibration "carbonyle" à l'existence d'une liaison hydrogène.

Approche théorique du problème

Aucune étude théorique des produits d'addition de la pyrazolone et du chlorure de phényldiazonium n'a jusqu'à ce jour été effectuée. Il nous a paru intéressant d'examiner, parallèlement à l'étude expérimentale, l'apport des méthodes semi-empiriques de la chimie théorique dans l'analyse de la tautomérie des phénylazopyrazolones, c'est-à-dire d'essayer de préciser par le biais de ces techniques la forme tautomère prédominante, la configuration *E/Z* favorisée, l'influence de la liaison hydrogène sur la liaison C=O et dans une certaine mesure le rôle joué par le solvant sur le déplacement de l'équilibre.

Pour cela, nous avons choisi comme modèle la phényl-1 méthyl-3 phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 a, car elle a fait l'objet de la plupart des travaux expérimentaux, rapportés dans l'introduction.

La technique de calcul utilisée est la méthode HMO avec technique itérative ω . Cette méthode simple que nous avons déjà employée lors de l'examen de l'équilibre tautomère de molécules semblables,^{1,10} nous avait conduit à des conclusions en bon accord avec les données expérimentales et avec les résultats techniques plus élaborés (PPP, EHT de Hoffman et CNDO/2). Pour les problèmes particu-

liers où il était nécessaire de prendre en considération la géométrie moléculaire conformation nous avons utilisé la méthode EHT de Hoffmann dans sa paramétrisation classique.

Etude de l'équilibre tautomère: Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les valeurs des

Tableau 1. Energie de formation des formes tautomères

Tautomères	1	2	3	4
E_t	i) 23.62		i) 23.08	
(unités β)	ii) 23.78	23.15	ii) 23.12	23.23

énergies d'état E_t , obtenues pour les différents tautomères en présence. L'énergie de l'état de liaison E_t est définie^{1,10} comme la différence entre l'énergie de la molécule et celle des atomes de départ pris isolément:

$$E_t = E_\sigma - \sum n_i \alpha_i$$

Dans le cas de molécules présentant des possibilités de liaison hydrogène intramoléculaire, 1Z et 3', une première prise en considération a été effectuée en introduisant une perturbation $\delta_{\alpha_i} = \pm 0.2\beta$ au niveau des intégrales coulombiennes des hétéroatomes mis en jeu dans cette liaison.¹⁰ Par exemple pour la forme azo-hydroxy chélatée, 3':

$$\alpha_{0_{\text{Chel}}} = \alpha_c + 1.8\beta_{\text{cc}} \quad (\text{valeur initiale } \alpha_c + 2\beta_{\text{cc}})$$

$$\alpha_{N_{\text{Chel}}} = \alpha_c + 0.6\beta_{\text{cc}} \quad (\text{valeur initiale } \alpha_c + 0.4\beta_{\text{cc}})$$

Dans le Tableau 1 figurent les résultats des calculs sans "i" et avec perturbation, "ii".

L'ordre de stabilité est: 1a (hydrazo) > 4a (azo-NH) > 2a (azo-CH) > 3a (azo-OH). La chélation stabilise les formes 1a et 3a mais n'altère pas le classement.

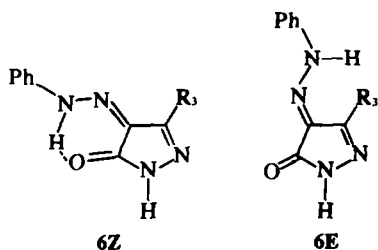
Ce résultat appelle quelques commentaires: (a) On retrouve, en accord avec l'expérience, la forme hydrazone chélatée, comme étant la plus stable; (b) On obtient un ordre de stabilité de trois autres formes, ce qui n'est pas accessible par l'expérience, étant donné leur faible concentration. (c) Le tautomère azo-OH 3a (ou même 3'a) est le moins stable; rappelons que c'est celui postulé par Lestina

et Regan pour les solvants "basiques" (pyridine et DMSO).

Noutons enfin, que la forme la plus stable **1** dérive du tautomère privilégié (forme CH) de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5, comme nous l'avons montré tant théoriquement¹ qu'expérimentalement⁸ au cours de travaux antérieurs.

Etude de la configuration: Comme nous l'avons signalé précédemment, du fait de la présence de la double liaison C=N, deux isomères de type *E/Z* peuvent être envisagés pour la forme hydrozone **1**, le plus stable des quatre tautomères du colorant **a**: **1Za** et **1Ea**.

Pour pouvoir aborder de façon précise le problème de la configuration, il était toutefois nécessaire, en complément de la première approche qualitative effectuée dans le cadre de la méthode HMO où la liaison hydrogène était introduite comme une perturbation au système conjugué, de prendre en considération de façon explicite la structure géométrique de la molécule (Appendice II, géométrie n° 1). Nous avons donc repris l'examen précédent à l'aide de la méthode EHT de Hoffmann; toutefois, en raison de la taille volumineuse des composés, le noyau benzénique fixé sur l'atome d'azote en position 1 a été remplacé par un atome d'hydrogène. Deux types de substituants ont été introduits en 3: $R_3 = H_b$ et $R_3 = CH_3_c$.



Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 l'énergie totale E_T et les énergies π et σ (E_π et E_σ) pour les deux isomères **6Z** et **6E**.

Tableau 2. Energies en eV des isomères **6Z** et **6E** (Géométrie n° 1)

Substituant en position 3	Forme 6Z	Forme 6E
$R_3 = H$ b	E_σ	-1054.75 - 1057.17
	E_π	-233.09 - 223.08
	E_T	-1277.84 - 1280.27
$R_3 = CH_3$ c	E_σ	-1131.20 - 1130.08
	E_π	-252.85 - 252.93
	E_T	-1384.05 - 1383.05

*Par de simples considérations sur les équilibres acide-base, il est facile de démontrer¹⁶ que le tautomère le plus acide est le moins abondant [paradoxe de Gustafsson¹⁷], donc les classements par stabilité et par acidité seront nécessairement inversés.

L'examen du tableau précédent montre que la nature du substituant en position 3 joue un rôle prépondérant dans la stabilité des deux configurations; on a en effet: $R_3 = H$; **6Eb** > **6Zb**; $R_3 = CH_3$; **6Zc** > **6Ec**.

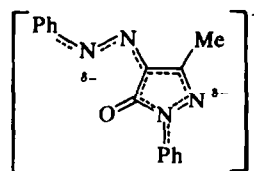
En admettant que le remplacement du phényle de la position 1 par un hydrogène n'influe pas sur un équilibre *E/Z* (ce qui semble raisonnable), nous voyons que pour $R_3 = CH_3$, (**6Zc** plus stable que **6Ec**) on retrouve le résultat expérimental: **1Za** plus stable que **1Ea**.

L'examen du Tableau 2 montre également que la différence d'énergie entre les deux configuration serait due essentiellement à la composante σ . En admettant que l'énergie E_σ tient compte des répulsions de cœur, les résultats du calcul pourraient amener à penser que la forme **6Ec** est défavorisée du fait de l'encombrement stérique entre $R_3 = CH_3$ et la partie anilinique de la chaîne phénylhydrazone.

Rappelons que nous avons montré¹¹ que quand $R_3 = tBu$ c'est la forme **1Zd** qui est présente en solution chloroformique (d, $R_1 = C_6H_5$, $R_3 = tBu$).

Structure de l'anion dérivant de la phényl-1 méthyl-3 phénylhydrazo-4 pyrazolone-5, **a**

De la même façon que dans le cas des pyrazolones,³ les calculs effectués dans le formalisme de la méthode ω , montrent que les quatre tautomères, **1a** à **4a**, convergent vers le même anion **7**, dont la structure (Appendice I) est intermédiaire entre celle de la forme hydrazone **1a** et la forme azo la plus stable (forme NH, **4a**).

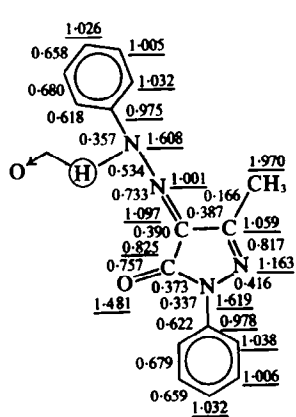


7, $E_T = 23.13$

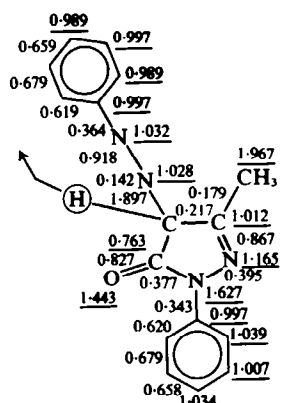
On peut en particulier noter (Appendice I) que si le pont azoïque de l'anion commun semble de structure voisine de celui obtenu pour la forme azo-NH **4a**, l'ensemble du système pyrazolonique demeure très voisin de celui de la forme hydrazone de départ, **1a**.

Si l'on calcule la différence d'énergie ΔE_i entre les molécules neutres (non chélatées) et l'anion commun (par exemple entre la molécule **1** et l'anion **7** $\Delta E_i^{1-7} = E_i - E_i^-$), on obtient les valeurs suivantes: $\Delta E_i^{1-7} = 0.49$, $\Delta E_i^{2-7} = 0.02$, $\Delta E_i^{3-7} = -0.05$, $\Delta E_i^{4-7} = 0.10$. Il apparaît donc que par leur acidité les quatre tautomères se classent dans l'ordre*. **3a** > **2a** > **4a** > **1a**.

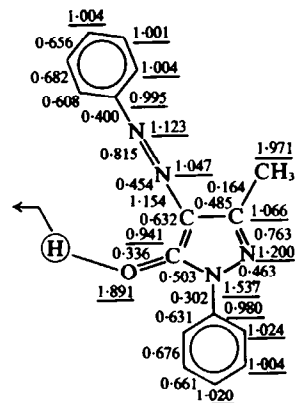
Dans leur étude des effets de solvant sur l'équilibre tautomère des pyrazolones, Maquestiau et coll^{18,19} ont montré que c'est le caractère "basi-



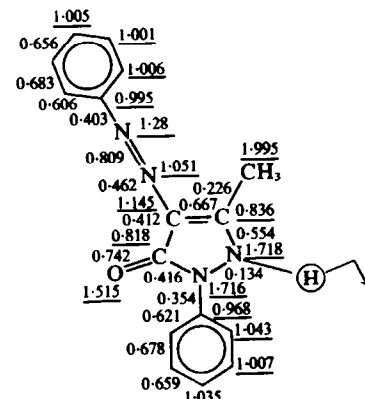
Forme hydrazo 1



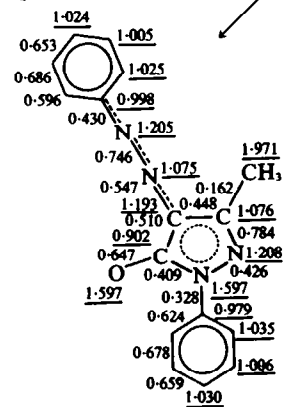
Forme azo (CH) 2



Forme azo (OH) 3

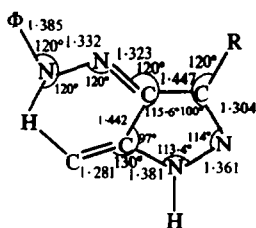


Forme azo (NH) 4

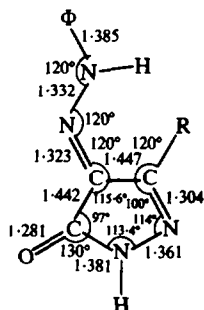


Appendice I

Appendice II. Géométrie n° 1



Phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 6Z



Phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 6E

que" des solvants qui rend le mieux compte des effets observés. Les solvants fortement "basiques", tel le diméthylsulfoxyde et la pyridine, favorisent le tautomère OH, ce qui a été justifié théoriquement par l'un de nous (JA).³

On peut déduire également dans le cas des phénylhydrazo-4 pyrazolones-5, que les solvants fortement accepteurs de proton favoriseront le tautomère le plus acide, l'azo-OH, 3a, ce qui est en accord avec l'hypothèse de Lestina et Regan¹⁴ citée dans l'introduction; il faut cependant remarquer que le calcul ne dit pas que la stabilisation supplémentaire de la forme 3a soit suffisante pour qu'elle devienne énergétiquement favorable, mais traduit uniquement une tendance sous l'effet de changement de solvant.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude des propriétés spectroscopiques IR et RMN de quatre composés a été entreprise dans le chloroforme et le diméthylsulfoxyde: deux produits déjà étudiés, la phényl-1 méthyl-3 phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 a et la méthyl-3 phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 c, deux produits nouvellement préparés non encore examinés spectroscopiquement la phényl-1 phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 e et la phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 b.

Emplacement des bandes $\nu_{C=O}$ dans le chloroforme des produits 1a et 5a

Les fréquences $\nu_{C=O}$ des différents produits étudiés sont reportées dans le Tableau 3. L'examen de ce tableau montre que la phényl-1 méthyl-3 phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 1Za, présente une

bande à 1658 cm^{-1} dans le CHCl_3 , attribuable au carbonyle.¹¹ Il paraissait a priori surprenant que la rupture de la chélation ne se traduise par pour une variation de la vibration de valence du carbonyle. Un auteur postérieur à nous¹⁵ ayant signalé trouver la fréquence $\nu_{C=O}$ à 1665 cm^{-1} dans le cas du produit 1a nous avons repris l'analyse des deux composés 1a et 5a de façon indépendante, d'une part à Montpellier sur un appareil Leitz III G d'autre part à Pau sur un Perkin-Elmer modèle 521. Bien qu'il s'agisse de bandes larges avec de nombreux épaulements les deux fréquences $\nu_{C=O}$ des produits 1a et 7a sont observées à 1658 et 1660 cm^{-1} dans le chloroforme.

Trois causes possibles seraient susceptibles d'expliquer cette anomalie: (a) La bande vers 1660 cm^{-1} n'est pas du tout une bande carbonyle pure; elle s'approche plutôt de ce que l'on appelle une bande amide I²⁰ on peut donc penser que l'indice d'une seule liaison ne suffit pas à décrire les modifications d'un vibreur si complexe. C'est-à-dire que même si l'on admet qu'il existe une relation linéaire entre $\nu_{C=O}$ et ν_{C-N} , l'exemple serait mal choisi; (b) Si le produit non substitué, 1a a une configuration Z, le produit méthylé, 5a a peut-être une configuration E, ce qui peut avoir une influence sur l'emplacement de la bande carbonyle; (c) La liaison hydrogène intramoléculaire dans le produit 1Za est peut-être une liaison faible ayant peu d'influence sur la fréquence de la vibration C=O.

Cette dernière explication semble toutefois en contradiction avec le fort déblindage du proton NH observé en RMN.¹⁵ En effet, Dudek²¹ a montré que dans les énaminoctones chélatées il existe une corrélation entre le déplacement chimique du proton lié à l'azote et la vibration $\nu_{C=O}$. Mais nous avons déjà indiqué⁹ qu'il n'est pas certain que ces considérations puissent s'appliquer à des chélates dont l'une des formes tautomères 3'a est très défavorisée par rapport à l'autre, 1Za.

Modification éventuelle de l'équilibre tautomère en passant du chloroforme au diméthylsulfoxyde.

Nous avons signalé dans l'introduction que Lestina et Regan¹⁴ pour expliquer la disparition du couplage $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ dans le diméthylsulfoxyde, ont admis l'existence dans ce solvant d'un mélange de tautomères chélatés $1Za \rightleftharpoons 3'a$. On peut objecter, en se basant sur les travaux de Dudek²², qu'un tel équilibre se traduirait non pas par la disparition du couplage, mais seulement par la diminution de sa valeur.

D'autre part, il a été démontré que le diméthylsulfoxyde, solvant fortement accepteur de protons, rompt les liaisons hydrogène intramoléculaires [voir par exemple²³ pour les chélates des énaminoctones]. Il est conc possible que le résultat observé par Lestina et Regan¹⁴ soit dû à un équilibre $1Za \rightleftharpoons 1a$ (pas nécessairement 1Ea).

En infrarouge et dans le DMSO, les produits 1a et 5a présentent une bande intense à 1661 cm^{-1} , attri-

Tableau 3. Données spectroscopiques des phénylhydrazo-4 pyrazolone-5

Série	Etude IR ($\nu_{C=O}$ en cm^{-1})		Etude NMR (δ_{NH} en ppm)	
	CHCl ₃	DMSO	CDCl ₃	DMSO
a R ₁ = Ph R ₃ = Me	Litt. 1658 (11) 1665 (15)	—	13-57 (11) 13-5 (14) 13-4 (15)	13-5 (14) à 60°C*
	Ce travail 1655	1661	13-60	Aucun signal observable 38°C < T < 120°C
c R ₁ = H R ₃ = Me	Litt. 1655 (11)	—	—	—
	Ce travail 1658	—	15-07 9-10	11-58†
e R ₁ = Ph R ₃ = H	Litt. 1654	—	13-65	Aucun signal observable T = 38°C
	Ce travail 1661	—	9-18	11-90
5a	Litt. 1660 (11)	—	—	—
	Ce travail 1661	1661	—	—

*A 38°C, on n'observe pas le signal NH.¹⁴

†Ce signal se déplace vers les champs forts en augmentant la température: 11-42 ppm à 60° et 11-20 ppm à 100°C; aucun autre signal n'apparaît.

buable à une structure phénylhydrazo-4 pyrazolone-5. En résonance magnétique nucléaire, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence le signal du NH, même à 120°C.

A notre avis les résultats dont on dispose actuellement ne permettent pas de conclure de façon déterminante, à une modification de l'équilibre tautomère dans le DMSO.

Etude de la configuration E/Z en fonction de la nature de R₃.

Nous avons comparé les propriétés spectroscopiques de la phényl-1 méthyl-3 phénylhydrazo-4 pyrazolone-5 **1a** et de son homologue non substitué en position 3, **1e**. Les spectres IR et RMN dans le chloroforme (Tableau 3) nous permettent d'affirmer sans ambiguïté que les produits possèdent la configuration **1Z**.

Comme les calculs (voir précédemment) ont été faits pour des molécules non substituées sur l'atome d'azote de la position 1, nous avons comparé les

dérivés **1c** et **1b**: si en IR les deux produits sont très semblables (et semblables aux précédents), l'étude RMN présente des difficultés. Pour les NH on n'observe que des signaux très larges; nous pensons que le signal vers 9-1-9-2 ppm dans le CDCl₃, et vers 11-6-11-9 ppm dans le DMSO-d₆, est attribuable au proton de la position 1; quant au proton de la partie phénylhydrazone, nous ne l'avons observé que dans le cas du produit **1Zc**, vers 15 ppm.

Quoi qu'il en soit, on peut affirmer que la présence en position 1 d'un hydrogène ou d'un phényle* n'a pas d'influence sur l'isomérisation E/Z de la chaîne phénylhydrazonique.

Nous avons alors examiné si la géométrie adoptée pour les calculs EHT était correctement choisie. Nous avons pour cela effectué deux nouveaux calculs (Tableau 4) avec des distances N-H...O géométrie 2 et 3).

Les résultats du Tableau 4 semblent indiquer que pour la méthode choisie, des modifications géométriques dans des limites raisonnables ne changent pas l'ordre de stabilité initial: **6Zc** > **6Ec**, et **6Eb** > **6Zb**.

*Il en est de même quand R₁ = CH₃.¹¹

Tableau 4. Energies en eV des isomères 6Z et 6E

Substituant R _i	CH ₃ c		H b	
Configuration	6Z	6E	6Z	6E
Géométrie n° 1 (tableau 2)	-1384.05	-1383.05	-1277.84	-1280.27
Géométrie n° 2	-1384.76	-1384.03	-1278.75	-1280.48
Géométrie n° 3	-1384.68	-1383.85	-1278.66	-1280.34

On peut toutefois se demander si pour les produits la, un défaut de planéité entre la liaison N-N et le cycle pyrazolone ne pourrait nouvellement expliquer le résultat obtenu.

CONCLUSION

Il semble en conclusion que des calculs du type Hückel- ω traduisent d'une façon satisfaisante le comportement thermodynamique et spectroscopique des arylazopyrazolones; il faut toutefois faire attention à la pondération de la liaison hydrogène.

En ce qui concerne les problèmes de configuration, les calculs effectués avec la méthode EHT pour les trois géométries adoptées sont en contradiction avec l'expérience pour les produits non substitués en position 3.

Enfin, le rôle des solvants "basiques" sur une éventuelle modification de l'équilibre tautomère, bien que prévu théoriquement, rester à démontrer expérimentalement.

PARTIE EXPERIMENTALE

Phénylhydrazo-4 pyrazolone-5, 1b et 1e

La pyrazolone a été préparée par la méthode de Lingens et Schneider-Bernlöhr²⁴ et la phényl-1 pyrazolone-5 par la méthode de Ruheman et Morrell.^{25,26}

La copulation avec le chlorure de phényldiazonium, selon Eibner²⁷ conduit Pau à: Phénylhydrazo-4 pyrazolone-5, 1b F = 199-200° (alcaol) litt. F = 195-197²⁸ (analyse C₈H₈ON₂: Calc.: C, 57.44; H, 4.28; N, 29.77; Tr.: C, 57.32; H, 4.18; N, 29.76%) Spectre UV: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ = 251.5 (ϵ = 7,900), 257 (ϵ = 7,900) et 413.5 nm (ϵ = 20,800); $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ = 253, 259 et 415 nm (ϵ = 19,600); Trois 257 et 405 nm. susceptibles C₈H₅: 6.83-7.61 (m); NH: 9.18 (é). (DMSO): H₃: 7.85; C₆H₅: 7.03-7.66 (m); NH: 11.90 (é); et Phényl-1 phénylhydrazo-4 pyrazolone-5, 1e, F = 150-151°C (alcaol) litt. F = 150²⁹ (analyse C₁₅H₁₂OH₂: Calc.: C, 68.17; H, 4.58; N, 21.20; Tr.: C, 68.05; H, 4.60; N, 21.15%) Spectre UV: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ = 250 (ϵ = 20,200), 256 (épaulement) et 392.5 nm (ϵ = 20,200); $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ = 252.5 (ϵ = 21,700), 258 (ép.) et 393 nm (ϵ = 24,300); $\lambda_{\max}^{\text{hexanne}}$ = 250 (ϵ = 21,600), 256 (ép.) et 389 nm (ϵ = 21,200). Spectre RMN: (CDCl₃): H₃: 7.80; C₆H₅: 7.00-7.60 (m, 8H) et 7.83-8.06 (m, 2H); NH: 13.65; (DMSO): H₃: 8.18; C₆H₅: 7.00-7.73 (m, 8H) et 7.80-8.06 (m, 2H).

Avec, pour les deux molécules précédentes:

$$d_{C-R} = \begin{cases} 1.090 \text{ \AA} & \text{pour } R = H \\ 1.488 \text{ \AA} & \text{pour } R = CH_3 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} d_{C-C}^{\text{benzénique}} &= 1.390 \text{ \AA} \\ d_{C-H} &= 1.090 \text{ \AA} \\ d_{N-H} &= 1.040 \text{ \AA} \end{aligned}$$

De plus, tous les angles du noyau benzénique ont été pris égaux à 120°.

Géométrie n°2

Les angles et distances sont égaux à ceux de la géométrie n°1 sauf l'angle C₅C₄N₆ qui passe de 124.4° à 120°.

Géométrie n°3

Les angles et distances sont égaux à ceux de la géométrie n°2 sauf l'angle C₄N₆N₇ qui passe de 120° à 115°, et la distance N₆N₇ qui varie de 1.332 Å à 1.400 Å.

BIBLIOGRAPHIE

- J. Deschamps, J. Arriau et P. Parmentier, *Tetrahedron* 27, 5779 (1971)
- J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Ibid.* 27, 5795 (1971)
- J. Arriau, M. Chaillet et J. Deschamps, *Ibid.* 27, 5807 (1971)
- J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Ibid.* 28, 5725 (1972)
- J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Ibid.* 28, 5739 (1972)
- J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Ibid.* 28, 5755 (1972)
- J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim.* 3772 (1967)
- J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Ibid.* 3780 (1967)
- J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Ibid.* 2981 (1966)
- J. Arriau, J. P. Campillo, J. Deschamps, G. Tarrago et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.* 4, 1398 (1973)
- J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Ibid.* 2990 (1966)
- H. Yasuda et H. Midorikawa, *J. Org. Chem.* 31, 1722 (1966)
- B. L. Kaul, P. M. Nair, A. V. Rama Rao et K. Venkataraman, *Tetrahedron Letters* 3897 (1966)
- G. J. Lestina et T. H. Regan, *J. Org. Chem.* 34, 1685 (1969)
- F. A. Snively et C. H. Yoder, *Ibid.* 33, 513 (1968)
- J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky et P. Linda, *Heteroaromatic Tautomerism, Supplementary Volume n° 1 to Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, 1973 (à paraître)
- J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* 18, 871 (1964)
- A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke et R. Jacquerye, *Bull. Soc. Chim. Belges* 80, 17 (1971)
- A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke et R. Jacquerye, *Ibid.* (sous presse)
- L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen London, p. 205 (1962)
- G. O. Dudek, *J. Org. Chem.* 30, 548 (1965)

- ²²G. O. Dudek et E. P. Dudek, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2407 (1966)
- ²³M. L. Filleux-Blanchard, H. Durand, M. T. Bergeon, F. Clesse, H. Quiniou et G. J. Martin, *J. Mol. Structure* **3**, 351 (1969)
- ²⁴F. Lingens et H. Schneider-Bernlöhr, *Ann. Chem.* **686**, 134 (1965)
- ²⁵S. Ruhemann et R. S. Morrell, *J. Chem. Soc.* 791 (1892)
- ²⁶P. Bouchet, J. Elguero et J-M. Pereillo, *Bull. Soc. Chim.*, à paraître
- ²⁷A. Eibner, *Chem. Ber* **36**, 2687 (1903)
- ²⁸H. Dorn, A. Zuber et G. Hilgetag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 665 (1966)
- ²⁹E. Chargaff et B. Magasanik, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1459 (1947)