

28. Cyclisations par l'intermédiaire de fonctions phénylthio- et phénoxy-carbamyle

I. Diphényl-1,2-alcoyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazines-1,2,4

par P. Baudet et M. Calin

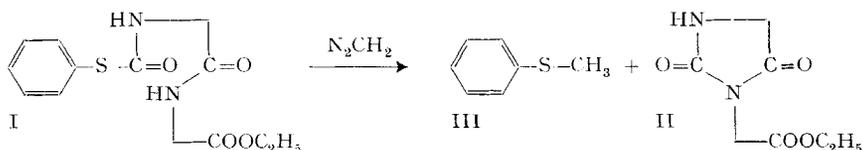
Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Genève

(18 X 68)

Summary. The *N*-(*p*-nitrophenoxy-carbonyl) and *N*-(phenylthio-carbonyl) derivatives of α -amino-acyl-hydrazides cyclize in presence of diazomethane, yielding hexahydro-1,2,4-triazines with simultaneous formation of *p*-nitro-anisole or thio-anisole respectively. The molecules with a phenoxy-carbonyl function such as *N*-(phenoxy-carbonyl)-glycyl-(*N,N'*-diphenylhydrazide) give the corresponding ring products and anisole only in solvents with high dielectric constant (*e.g.* nitromethane). The phenylthio-carbonyl derivatives give the same ring products in presence of lead acetate by the intervention of HO^- . The *p*-nitrophenoxy-carbonyl derivatives give rise to the same cyclisations in the presence of pyridine by the intermediate of carbamyle-pyridinium ion acting as electrophile.

These different types of intramolecular reactions are illustrated by the formation of 1,2-diphenyl-5-alcoyl-3,6-dioxo-1,2,4-hexahydro-triazines.

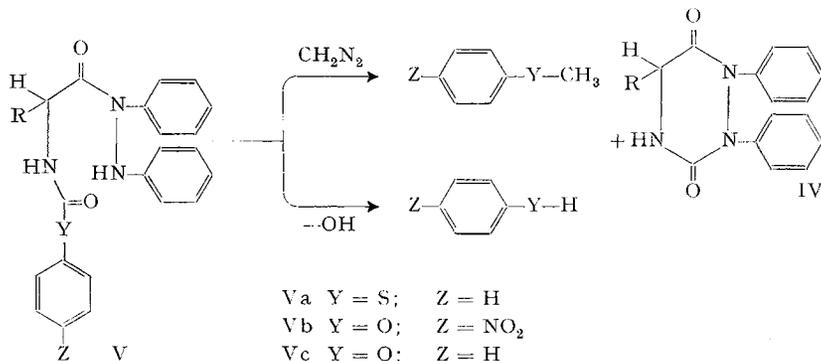
Nous avons décrit précédemment [1] la transformation du *N*-(phénylthio-carbonyl)-glycyl-glycinate d'éthyle (I) en hydantoïne-acétate-3 d'éthyle (II) et en thio-anisole (III) par action du diazométhane.



Elargissant le domaine d'application de ce nouveau genre de cyclisation, nous étudions dans ce mémoire la formation du cycle hexagonal de diphényl-1,2-alcoyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazines-1,2,4 (IV) à partir de différents phénylthio- et phénoxy-carbamyl-DL-amino-acyl-(*N,N'*-diphénylhydrazides) (Va, Vb, Vc).

A cette occasion, nous nous sommes proposé de tirer profit des trois facteurs suivants: la réactivité des groupements $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCONH-}$ [1] et de $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCONH-}$ [2] envers le diazométhane; la susceptibilité du groupement $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCONH-}$ aux attaques par l'ion OH^- [3]; l'action catalytique de la pyridine dans la réaction du groupement $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCONH-}$ avec divers nucléophiles [4].

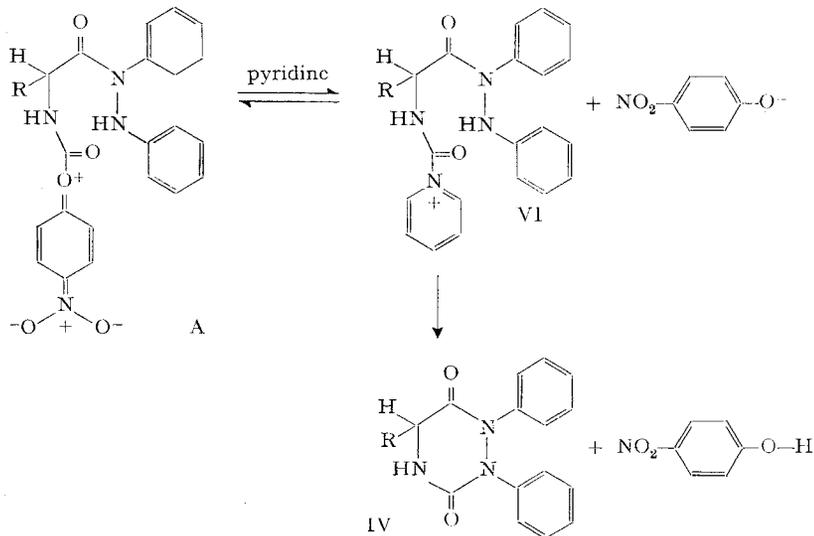
En attaquant $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCONH-R}$ et $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCONH-R}$, le diazométhane provoque une scission avec formation de la fonction isocyanate - probablement par un mécanisme E_2 [1] - lorsque le carbamate ne contient pas de centre nucléophile (cas de $\text{R} = \text{-CHR'-COOC}_2\text{H}_5$), et donne lieu à une cyclisation dans le cas contraire ($\text{R} = \text{-CHR'-CO-NH-}$, $\text{-CHR-NH-C}_6\text{H}_5$).



Les bases provoquent probablement d'une part un processus E_2 et de l'autre une hydrolyse du type S_N2 (ce qui explique les mauvais rendements de cyclisation provoquée par les bases).

Quant à l'action de la pyridine, nous pensons [5] (v. schéma p. 283) que cette base agit comme nucléophile sur le groupement carbonylique de $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-NH-R}$

Cyclisation sous l'influence de la pyridine



et déclenche ainsi l'hétérolyse de la liaison entre l'oxygène du groupement phénoxy et le carbonyle, cette hétérolyse étant facilitée par la contribution d'une structure limite de type A. Il en résulte la formation de l'ion N-carbamylpyridinium VI. Diverses données paraissent indiquer l'existence de ce cation [4]. La γ -collidine possède un azote stériquement très encombré; dans cette base la cyclisation des N-phénoxy-carbonyl-DL-amino-acyl-diphénylhydrazides est fortement ralentie (60 fois plus lente que dans la pyridine). Cela s'explique d'une part par le facteur stérique, défavorable à l'approche des deux réactifs, et de l'autre par le manque de stabilité du complexe N-(carbamyl- γ -collidinium, l'hétérocycle et les atomes de la fonction carba-

myle (CO-NH-R) ne pouvant pas se situer dans le même plan. Cet effet a déjà été observé par GOLD [6]: l'hydrolyse de l'anhydride acétique est fortement accélérée par la pyridine, très peu par contre par la lutidine-2,6, ce qui est en accord avec l'hypothèse de la formation intermédiaire de l'ion N-acétylpyridinium. Enfin nous avons observé que l'addition de l'hydrazobenzène à la fonction O=C=N-R du N-carbonyl-DL-valinate d'éthyle, est fortement accélérée par la pyridine, mais empêchée par la triméthyl-2,4,6-pyridine [7].

En l'absence des réactifs, dans les conditions choisies pour ces cyclisations, les phénylthio- et phénoxy-carbamates étudiés dans ce mémoire sont stables.

Tableau I. Influence de la nature de la fonction phénylthio-carbonyl, *p*-nitrophénoxy-carbonyl et phénoxy-carbonyl (R) fixée sur la fonction aminée du glycyL-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (R-NH-CH₂-CO-N-(C₆H₅)-NHC₆H₅) sur sa cyclisation en diphényl-1,2-dioxo-3,6-hexahydrotriazines-1,2,4 (Va, b, c → IV)

Fonctions	Réactifs		
R	HO ⁻	CH ₂ N ₂	C ₅ H ₅ N
C ₆ H ₅ -S-CO-	+	+	-
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -O-CO-	+	+	+
C ₆ H ₅ -O-CO-	-	(+)*	-

*) La vitesse de cyclisation est très petite et varie selon le solvant.

Des trois fonctions choisies, seule NO₂C₆H₄OCO- permet la réaction avec les trois réactifs étudiés. Nous savons que le diazométhane et HO⁻ déclenchent un processus E₂ après avoir attaqué -NH- [1], tandis que la pyridine semble agir selon un mécanisme S_N2 (attaque du carbonyle carbamique [4]).

Le groupement *p*-nitrophénoxy-carbonyl permet donc ces deux types de réactions, alors que la fonction C₆H₅S-CO- ne permet que l'élimination (E₂). Toutefois cette règle n'est pas valable pour C₆H₅-SCONH-C₆H₅ qui, attaqué par le diazométhane, ne donne plus lieu uniquement à une réaction d'élimination mais aussi à une substitution S_N2, fournissant C₆H₅-S-CH₂-CONH-C₆H₅ par insertion [8].

Quant aux propriétés des hexahydrotriazines obtenues, nous soulignons les particularités suivantes:

1) Deux conformations de l'hétérocycle sont possibles, une forme chaise qui dans un modèle de DREIDING se montre être rigide, et une forme bateau retournable.

2) L'hydrolyse alcaline de ces cycles se fait exclusivement entre l'azote 1 et le carbonyl en position 6 (voir formules p. 283) fournissant le diphényl-semicarbazide correspondant. Cette spécificité peut tenir au fait que les liaisons du carbonyl en 3 (NH-CO-N-), également susceptibles d'être hydrolysées, sont stabilisées par association intermoléculaire due à l'interaction de deux fonctions -NH-C=O, *s-cis*.

3) Comme les γ -lactames, ces triazines sont dépourvues de la bande d'absorption IR. attribuable à la déformation de la liaison entre le carbonyl et -NH- de R-CONHR'. Rappelons que cette absorption donne lieu à la bande dite amide II (1520-1560 cm⁻¹ pour les amides de fonctions amines secondaires) des polyamides linéaires et des lactames à plus de 6 membres où -CONH- est *s-trans*; mais les cycles penta- et hexa-

gonaux où la fonction –CONH– est *s-cis* possèdent une centrosymétrie qui annule l'absorption amide II [9].

4) Les propriétés anti-inflammatoires de ces triazines sont négligeables.

Partie expérimentale¹⁾

1. Méthodes analytiques. Pour les analyses centésimales²⁾, les produits ont été séchés sous 0,05 Torr à 78°. Les F. (corrigés) ont été déterminés sur la platine chauffante du microscope de KOFLER. Les spectres IR. ont été établis avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 521. Nous donnons au § 7 les caractéristiques spectrales IR. des produits nouveaux et de ceux des produits connus dont les spectres IR. n'ont pas encore été déterminés.

2. Synthèse de hydrazides

2.1. *N*-(phénylthio-carbonyl)-glycyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (3 = Va avec R = H). – 2.1.1. *N*-(phénylthio-carbonyl)-glycine [10] (1)³⁾: préparé selon [10], rdt 89,0%, F. 153–154° (litt.: F. 153–154°).

2.1.2. Chlorure de la *N*-(phénylthio-carbonyl)-glycine (2): préparé selon [9], rdt 45,5%, F. 82–83° (litt. [10] F. 83–85°).

2.1.3. *N*-(phénylthio-carbonyl)-glycyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (3). A une solution de 10 g (43,3 mmoles) de chlorure de *N*-(phénylthio-carbonyl)-glycine (2) dans 100 ml d'éther anhydre, on ajoute 8,03 g (43,6 mmoles) d'hydrazobenzène dans 60 ml de CH₂Cl₂ anhydre contenant 3,45 g (3,52 ml, 43,7 mmoles) de pyridine. Après 18 h à temp. ordinaire, la solution est lavée successivement par 50 ml d'eau, 100 ml d'une solution de NaHCO₃ et 50 ml d'eau, puis séchée sur Na₂SO₄ anhydre. L'huile obtenue par évaporation du solvant cristallise lorsqu'on la triture dans 100 ml d'éther de pétrole. Par recristallisation dans le méthanol à –18°, on obtient 11,8 g (72,0%) de 3, F. 141–143°.

C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₂ S	Calc.	C 66,85	H 5,08	N 11,15	S 8,64%
(377,51)	Tr.	„ 66,75	„ 5,13	„ 11,04	„ 8,96%

2.2. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-alanyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (7 = Va avec R = CH₃). – 2.2.1. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-alaninate d'éthyle (4): préparé selon [11], rdt 87,4%, F. 97–98°.

2.2.2. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-alanine (5): préparé selon [11], rdt 50,3%, F. 136° (litt.: F. 136–138°).

2.2.3. Chlorure de la *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-alanine (6): préparé selon [11], rdt 48,5%, F. 81–85° (litt.: F. 81–85°).

2.2.4. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-alanyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (7). A une solution de 7 g (28,7 mmoles) de 6 dans 100 ml d'éther anhydre, on ajoute 5,28 g (28,7 mmoles) d'hydrazobenzène dans 150 ml de chloroforme. Dans le mélange refroidi à 5° on introduit 2,27 g (3,31 ml, 28,7 mmoles) de pyridine. Après 24 h à temp. ordinaire, la solution est lavée par son volume d'eau (un solide se sépare qu'on essore) et évaporée. Le résidu solide joint au produit précédent est recristallisé dans de l'éther à 4°: 5,1 g (45,5%) de 7, F. 176–178°.

C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₂ S	Calc.	C 67,49	H 5,41	N 10,75	S 8,19%
(391,48)	Tr.	„ 67,57	„ 5,51	„ 10,73	„ 8,17%

2.3. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-leucyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (10 = Va avec R = –CH₂CH(CH₃)₂). – 2.3.1. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-leucine (8): préparé selon [12], rdt 87,5%, huile.

2.3.2. Chlorure de *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-leucyle (9). 23,1 g (86,5 mmoles) de 8 sont dissous dans 150 ml d'éther anhydre contenant 18,19 g (86,5 mmoles) de PCl₅. La suspension est agitée

¹⁾ L'élimination des solvants est toujours effectuée sous pression réduite dans un évaporateur rotatif.

²⁾ Exécutées au Lab. de micro-analyse du Lab. de chimie analytique, Ecole de Chimie, Université de Genève, par le Dr K. EDER, que nous remercions.

³⁾ Les numéros en chiffres arabes, en italique, renvoient au tableau des principales bandes d'absorption du § 7.

12 h à 0°, à l'abri de l'humidité. Après élimination du solvant et de l'oxychlorure de phosphore, le résidu huileux a toutes les caractéristiques du chlorure d'acide attendu **9** (rdt 100%).

2.3.3. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-leucyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (**10**). A 17 g (94,7 mmoles) de **9** dissous dans 150 ml d'éther anhydre on ajoute goutte à goutte 150 ml d'une solution étherée (éther anhydre) de 17,4 g (94,5 mmoles) d'hydrazobenzène et 7,5 g (7,65 ml, 94,5 mmoles) de pyridine. Après 24 h à temp. ordinaire, le chlorhydrate de pyridine est essoré. Le filtrat est lavé 3 fois par 100 ml d'eau. La solution organique séchée sur Na₂SO₄ anhydre est évaporée, et le résidu obtenu, cristallisé dans de l'éther-éther de pétrole à 4°: 4,52 g (11,0%) de **10**, F. 139°.

C₂₅H₂₇N₃O₂S (433,46) Calc. C 69,25 H 6,28 N 9,69% Tr. C 69,46 H 6,49 N 9,56%

2.4. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-valyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (**14** = Va avec R = -CH(CH₃)₂). – 2.4.1. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-valinate d'éthyle (**11**). A 34,1 g (0,188 mole) de chlorhydrate de DL-valinate d'éthyle (F. 105–106°) suspendus dans 50 ml de CHCl₃ (dissolution partielle), on ajoute 13,72 g (0,188 mole) de diéthylamine et agite la suspension dans un bain d'eau froide jusqu'à dissolution complète. Le chlorhydrate de diéthylamine est précipité par addition de 250 ml d'éther. Le filtrat est évaporé. Au résidu huileux, dissous dans 150 ml de CHCl₃, on ajoute goutte à goutte, à 0°, 0,094 moles de chlorure de phénylthio-carbonyl dans 50 ml de CHCl₃. Après 16 h de repos à temp. ordinaire, la solution est lavée 3 fois par son vol. de HCl 0,1N et 3 fois par son vol. d'eau, puis séchée sur Na₂SO₄ anhydre et évaporée. Le résidu est cristallisé dans un mélange acétate d'éthyle-éther de pétrole (2/1 vol.) à -18°: 42,78 g (81,0%) de **11**, F. 54°.

C₁₄H₁₉NO₃S (281,3) Calc. C 59,72 H 6,81 N 4,98% Tr. C 59,98 H 6,86 N 4,95%

2.4.2. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-valine (**12**). 4,08 g (14,4 mmoles) de **11** dans 40 ml d'acide acétique et 40 ml de HCl 12N sont chauffés 60 min à reflux. On évapore à sec et reprend le résidu par de l'eau d'où **12** cristallise: 3,23 g (89%), F. 121–122°.

2.4.3. Chlorure de *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-valyle (**13**). A une solution de 3,05 g (12 mmoles) de **12** dans 100 ml d'éther anhydre, on ajoute 2,50 g (12,0 mmoles) de PCl₅. La suspension est agitée dans un bain d'eau glacée jusqu'à dissolution de PCl₅ (env. 30 min). Après élimination du solvant, rigoureusement à l'abri de l'humidité, le résidu cristallin est recristallisé dans l'éther de pétrole: 3,18 g (98%) de **13**, F. 74–76°.

2.4.4. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-valyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (**14**). A une solution de 2,2 g (8,1 mmoles) de **13** on ajoute, goutte à goutte, une solution de 1,49 g (8,1 mmoles) d'hydrazobenzène dans 6 ml de CHCl₃. Au mélange refroidi à 0°, on ajoute 0,642 g (0,655 ml, 8,1 mmoles) de pyridine. Après 15 h à temp. ordinaire, le précipité est essoré et lavé à l'eau: 2,54 g (75%) de **14**, F. 154–156°.

C₂₄H₂₆N₃O₂S (419,53) Calc. C 68,70 H 6,01 N 10,01% Tr. C 68,81 H 6,18 N 10,11%

2.5. *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-aspartyl-α-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (**16** = Va avec R = CH₂COOH). – 2.5.1. Anhydride de l'acide *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-aspartique (**15**): préparé selon [11], rdt. 66,8%, F. 166–167°.

2.5.2. Acide *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-aspartique-α-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (**16**). Une solution de 14,4 g (57,3 mmoles) de **15** et de 10,65 (57,8 mmoles) d'hydrazobenzène dans 50 ml d'acide acétique glacial est chauffée 1 h à 100°. Le solvant est évaporé, et le résidu, cristallisé dans de l'éther: 13,5 g (53,4%) de **16**, F. 193–194°.

C₂₃H₂₁N₃O₄S (435,39) Calc. C 63,42 H 4,86 N 9,65% Tr. C 63,32 H 4,95 N 9,69%

2.6. *N*-(*p*-nitrophénoxy-carbonyl)-glycyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (**20** = Vb avec R = H). – 2.6.1. *N*-(*p*-nitrophénoxy-carbonyl)-glycinate d'éthyle (**17**). On mélange les solutions respectives de 54,6 g (0,42 mole) de *N*-carbonylglycinate d'éthyle dissous dans 20 ml de pyridine et 59 g (0,42 mole) de *p*-nitrophénol dans 30 ml de pyridine. Après 3 h à reflux, le solvant est éliminé, et le résidu cristallisé dans de l'éther à 4°: 57,7 g (51,5%) de **17**, F. 98°.

2.6.2. *N*-(*p*-nitrophénoxy-carbonyl)-glycine (**18**). 65,8 g (0,246 mole) de **17** sont hydrolysés dans un mélange de 100 ml de HCl 12N et 100 ml d'acide acétique glacial par chauffe de 1 h au bain-marie. Après évaporation du solvant, l'acide **18** est cristallisé dans 160 ml d'eau à 4°: 51,0 g (88,5%), F. 114–115°.

C₉H₈N₂O₆ (240,17) Calc. C 45,00 H 3,35 N 11,66% Tr. C 45,15 H 3,48 N 11,66%

2.6.3. Chlorure de *N*-(*p*-nitrophénoxy-carbonyl)-glycyle (19). Un mélange de 29,7 (0,123 moles) de 18 et de 25,5 g (0,123 moles) de PCl_5 dans 100 ml d'éther anhydre est agité jusqu'à dissolution. Après 4 h le chlorure d'acide 19 cristallise: 30,9 g (97%), F. 118–120°.

2.6.4. *N*-(*p*-nitrophénoxy-carbonyl)-glycyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (20). 5,17 g (20 mmoles) du chlorure d'acide 19 sont introduits en petites portions dans une solution de 3,68 g (20 mmoles) d'hydrazobenzène dans 30 ml d'acide acétique glacial, à 0°. Après 16 h 30 à temp. ordinaire, on essore le chlorhydrate de benzidine formé. Après évaporation du solvant, le résidu est dissous dans de l'acétate d'éthyle, cette solution lavée 3 fois par 50 ml H_2O puis séchée sur Na_2SO_4 anhydre et évaporée à sec. L'huile résiduelle est lavée 2 fois par 50 ml d'éther de pétrole et cristallisée dans de l'éther: 4,32 g (53,4%) de 20, F. 138–139°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5$ (406,39) Calc. C 62,02 H 4,48 N 13,78% Tr. C 62,32 H 4,25 N 13,69%

2.7. *N*-phénoxy-carbonyl-glycyl-*N,N'*-(diphénylhydrazide) (23 = Vc avec R = H). — 2.7.1. *N*-phénoxy-carbonyl-glycinate d'éthyle (21). On mélange les solutions respectives de 6,68 g (52 mmoles) de *N*-carbonylglycinate d'éthyle dissous dans 25 ml de chloroforme et 4,88 g de phénol (52 mmoles) dans 25 ml de chloroforme. On ajoute à cette solution 2 ml de pyridine et on chauffe ce mélange homogène 24 h à reflux. Après évaporation du solvant, la solution du résidu huileux (12 g) dans 50 ml d'acétate d'éthyle est lavée 3 fois par 50 ml d'eau, puis séchée par du sulfate de sodium anhydre. L'évaporation du solvant donne 11,75 g de *N*-phénoxy-carbonyl-glycinate d'éthyle (21) (huile).

2.7.2. *N*-phénoxy-carbonyl-glycine (22). 4,986 g (22 mmoles) de 21 sont hydrolysés dans un mélange de 40 ml de HCl 12*N* et 40 ml d'acide acétique glacial par chauffe de 30 min. sur le bain-marie en ébullition. Après évaporation du solvant, l'acide 22 est cristallisé à 4° dans de l'eau, 1,37 g (31,9%), F. 104–106°. Le résidu de l'eau-mère, repris par de l'eau, donne encore 0,387 g (9%) d'acide cristallisé. Le résidu de la dernière eau-mère (1,78 g) contient principalement du carbamate 21 non hydrolysé.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$ (195,17) Calc. C 55,38 H 4,61 N 7,17% Tr. C 55,64 H 4,74 N 7,24%

2.7.3. *N*-phénoxy-carbonyl-glycyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (23). 1,50 g (7,7 mmoles) de 22 sont dissous dans 70 ml d'éther anhydre. On ajoute 1,62 g (7,7 mmoles) de PCl_5 et agite la suspension dans un bain de glace jusqu'à la dissolution complète du réactif (env. 45 min). Après évaporation du solvant on obtient un résidu huileux (1,64 g, 93%) dont le spectre IR. est en accord avec celui d'un chlorure d'acide. A la solution de 1,60 g (7,0 mmoles) de ce chlorure dans 5 ml de chloroforme anhydre, refroidie entre –2 et +2°, on ajoute goutte à goutte 1,41 g (7,7 mmoles) d'hydrazobenzène dans 5 ml de chloroforme anhydre puis 0,65 ml de pyridine sèche. Le mélange réactionnel est gardé 24 h à la temp. ordinaire à l'abri de la lumière puis additionné de 20 ml de chloroforme. On l'extrait successivement par 50 ml d'eau, 100 ml de NaHCO_3 1*M* et 50 ml d'eau. La phase chloroformique est séchée sur Na_2SO_4 anhydre. Son résidu d'évaporation est repris par H_2O à 4°; l'insoluble, 0,83 g de 23 brut, est cristallisé dans l'éther à 4° (0,64 g, F. 160–176°) et recristallisé dans l'éthanol à 4° (0,60 g, 21,5%, F. 165–167°). L'eau de lavage de la solution chloroformique précédente, fortement émulsionnée avec du chloroforme, donne après centrifugation 0,57 g de 23 dans la phase organique; par cristallisation dans l'éther et recristallisation dans l'éthanol, on obtient ainsi encore 0,30 g de 23 pur. Rdt. total 34,1%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (361,39) Calc. C 69,80 H 5,26 N 11,63% Tr. C 69,58 H 5,79 N 11,82%

3. Formation de diphényl-1,2-alcyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazines-1,2,4 par l'action du diazométhane sur les hydrazides décrits

3.1. A partir de *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-amino-acyl-(*N,N'*-diphénylhydrazides) (Va). — 3.1.1. DL-diphényl-1,2-isopropyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4 (24 = IV avec R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). A une solution dans 20 ml d'éthanol absolu de 0,723 g (1,72 mmoles) de *N*-phénylthio-carbonyl-DL-valyl-(*N,N'*-diphénylhydrazide) (14) on introduit 10 équiv. de diazométhane dans de l'éther. Après 10 min de réaction à température ordinaire, le solvant est éliminé, et le résidu, cristallisé dans l'éther à 4°: 0,414 g (77,8%) de 24, F. 174°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (309,36) Calc. C 69,87 H 6,19 N 13,60% Tr. C 69,76 H 6,35 N 13,55%

3.1.2. DL-Diphényl-1,2-(éthoxycarbonyl-méthyl)-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4 (25). Une suspension de 2,1 g (4,82 mmoles) de *N*-(phénylthio-carbonyl)-DL-aspartyl- α -(*N,N'*-diphényl-

hydrazide) (16) dans de l'éther contenant 30 mmoles de diazométhane est refroidie à 0° et agitée jusqu'à dissolution complète (env. 30 min). On élimine alors le solvant, et le résidu, repris dans de l'éthanol à la temp. ord., cristallise à 4°: 1,36 g (84%) de 25, F. 214°.

$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339,25) Calc. C 63,70 H 5,05 N 12,38% Tr. C 63,68 H 5,08 N 12,60%

3.2. *A partir de N-(p-nitrophénoxy-carbonyl)-DL- α -amino-acyl-(N,N'-diphénylhydrazides).* –

3.2.1. *Diphényl-1,2-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4* (26). Dans une solution de 0,2 g (0,49 mmoles) de N-(p-nitrophénoxy-carbonyl)-glycyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (20) dans 10 ml d'éthanol absolu, on introduit 5 ml d'une solution de 2,05 mmoles (5 équiv.) de diazométhane dans l'éther. Après 10 min à temp. ordinaire, le solvant est éliminé. Le résidu cristallin est recristallisé dans l'éther à 4°, 0,089 g (82%) de 26, F. 224–227°.

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ (267,38) Calc. C 67,39 H 4,90 N 15,72% Tr. C 67,39 H 4,88 N 15,66%

Le p-nitro-anisole est isolé à partir de la liqueur-mère et recristallisé dans l'éther de pétrole: F. 52°, spectre IR. (nujol) identique à celui d'un échantillon authentique.

3.3. *A partir du N-phénoxy-carbonyl-glycyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (23).* – 3.3.1. *Dans l'éthanol.* Dans une suspension de 147 mg de 23 (0,407 mmole) dans 10 ml d'éthanol absolu, on introduit 5 ml d'une solution de diazométhane (2,05 mmoles) dans de l'éther. Après 10 min à temp. ord. une prise examinée en IR. n'indique aucune modification du carbamate de départ. Après 50 min le spectre IR. révèle un début de cyclisation.

3.3.2. *Dans le nitrométhane.* En procédant comme dans 3.3.1 mais en remplaçant les 5 ml d'éthanol absolu par 5 ml de nitrométhane, on constate que la cyclisation est déjà bien engagée après 30 min.

4. Formation des diphényl-1,2-alcoyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazines-1,2,4 par l'action de bases

4.1. *En milieu protique.* – 4.1.1. *DL-Diphényl-1,2-méthyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4* (27 = IV avec R = CH₃). A une solution de 3,9 g (10 mmoles) de N-(phénylthio-carbonyl)-DL-alanyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (7) dans 1,4 l d'éthanol à 96%, on ajoute 1,9 g (5 mmoles) d'acétate de plomb trihydraté dans 600 ml d'eau et chauffe le tout 1 h à reflux. Le thiophénate de plomb formé est essoré à chaud. Après élimination du solvant, le résidu cristallin est recristallisé dans l'éthanol: 1,0 g (35,7%) de 27, F. 170–179°.

$C_{16}H_{15}N_3O_2$ (281,31) Calc. C 68,30 H 5,38 N 14,95% Tr. C 68,04 H 5,69 N 15,07%

4.1.2. *DL-Diphényl-1,2-isopropyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4* (24 = IV avec R = CH(CH₃)₂). A 2,8 g (6,68 mmoles) de N-(phénylthio-carbonyl)-DL-valyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (14) dans 980 ml d'éthanol, on ajoute une solution de 1,27 g (3,3 mmoles) d'acétate de plomb trihydraté dans 420 ml d'eau. La solution est chauffée 1 h 30 à reflux dans un bain-marie. Le thiophénate de plomb est essoré à température ordinaire, et le solvant, éliminé. L'huile résiduelle cristallise d'une solution éthanol-éther, à 4°: 0,66 g (32,4%) de 24, F. 174°. Spectre IR. identique à celui de 24 préparé selon 3.1.1.

4.1.3. *DL-Diphényl-1,2-isobutyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4* (28 = IV avec R = CH₂-CH(CH₃)₂). A 1,65 g (3,8 mmoles) de N-(phénylthio-carbonyl)-DL-leucyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (10) dans 590 ml d'éthanol, on ajoute 260 ml d'une solution aqueuse de 0,72 g (1,9 mmoles) d'acétate de plomb trihydraté. Après 4 h de reflux au bain-marie et 5 h de repos à temp. ord., le thiophénate de plomb est essoré. Après l'élimination du solvant, l'huile résiduelle est dissoute dans de l'éther. Cette solution est passée sur Al₂O₃ neutre (activité I), puis évaporée. Le résidu est recristallisé dans l'éther. Cette cristallisation fournit successivement 0,17 g (12,1%) de N-éthoxycarbonyl-DL-leucyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (29), F. 134° (avec recristallisation vers 100°) et 0,12 g (10%) de diphényl-1,2-isobutyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4 (28), F. 132°, dont les analyses respectives suivent.

29: $C_{21}H_{27}O_3N_3$ (369,46) Calc. C 68,26 H 7,37 N 11,39% Tr. C 68,14 H 7,35 N 11,51%

28: $C_{19}H_{21}N_3O_2$ (323,39) Calc. C 70,56 H 6,54 N 12,99% Tr. C 70,47 H 6,51 N 13,01%

4.1.4. *Diphényl-1,2-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4* (26). A une solution de 0,3 g (0,79 mmoles) de N-(phénylthio-carbonyl)-glycyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (3) dans 210 ml d'éthanol, on ajoute 90 ml d'une solution aqueuse de 0,15 g (0,397 mmoles) d'acétate de plomb trihydraté.

On chauffe le mélange 30 min au bain-marie, laisse refroidir à temp. ord., essore le thiophénate de plomb, évapore le solvant et cristallise le résidu dans l'éthanol: 0,168 g (80%) de 26, F. 224–227°. Spectre IR. identique à celui du produit obtenu selon 3.2.1.

4.2. *En milieu aprotique.* – 4.2.1. DL-Diphényl-1,2-isopropyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4 (24). On chauffe 3 h à 100° la solution de 2,0 g (5 mmoles) de N-(phénylthio-carbonyl)-DL-valyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (14) dans 200 ml de pyridine anhydre additionnés de 0,95 g (2,5 mmoles) d'acétate de plomb trihydraté. Après élimination du solvant, l'huile résiduelle est cristallisée de 20 ml d'acétate d'éthyle: 1,1 g (71,5%) de 24, F. 179°. Spectre IR. identique à celui du produit obtenu sous 3.1.1.

4.3. *Stabilité du N-(phénylthio-carbonyl)-DL-valyl-(N,N'-diphénylhydrazide) dans la pyridine en l'absence d'acétate de plomb.* Une solution de 2,0 g (5 mmoles) de N-(phénylthio-carbonyl)-DL-valyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (14) dans 200 ml de pyridine anhydre est chauffée 5 h à 100°. Après évaporation du solvant, l'examen en IR. du résidu non fractionné indique qu'il s'agit en totalité du produit de départ.

5. Formation des diphényl-1,2-alcyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazines par action de bases pyridiques. – Les réactions ont été exécutées dans des bases pyridiques *puriss.* anhydres, et suivies en spectrographie IR. dans des cellules de 48 μ d'épaisseur, les absorptions propres au solvant étant compensées. Nous en donnerons ici un exemple.

5.1. *Diphényl-1,2-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4 (26).* – 5.1.1. *Dans la pyridine.* On prépare à temp. ord. une solution à 4% de N-(*p*-nitrophénoxy-carbonyl)-glycyl-(N,N'-diphénylhydrazide) (20) dans de la pyridine *puriss.* anhydre. Après 3 h 45 de repos à temp. ambiante, l'hydrazide est intégralement transformé en diphényl-1,2-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4 et en *p*-nitrophénol, comme le montre la comparaison du spectre IR. de la solution avec celui d'une solution pyridique d'un mélange équimoléculaire de ces deux produits authentiques. Le progrès de la cyclisation a été suivi à 1290 cm^{-1} , absorption caractéristique de la vibration C–O du *p*-nitrophénol formé.

5.1.2. *Dans la γ -collidine.* Lorsqu'on remplace la pyridine par la γ -collidine, toutes les autres conditions expérimentales étant les mêmes, on constate qu'après 36 h l'hydrazide n'est transformé qu'à moitié.

6. Hydrolyse alcaline de différentes triazines

6.1 *Hydrolyse de la DL-diphényl-1,2-méthyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4 (27 = IV avec R = H).* On mélange, goutte à goutte, avec env. la même rapidité, 5 ml d'une solution de 0,150 g (0,533 mmoles) de 27 dans le dioxanne et 5,33 ml de NaOH 1N (0,533 mmoles). Le pH du mélange tombe de 10 à 6 après 10 h 30 de repos à temp. ordinaire. On évapore la solution et cristallise le résidu dans un mélange dioxanne-éther (2/1 vol) à 4°: 0,149 g (87%) de sel sodique de la N-(N,N'-diphénylhydrazido-carbonyl)-DL-alanine (30). La liqueur contient encore 22 mg (13%) de cette semicarbazide. L'acide correspondant fond à 191° avec décomp.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (299,32) Calc. C 64,19 H 5,74 N 14,05% Tr. C 63,99 H 5,93 N 14,18%

6.2. *Hydrolyse de la DL-diphényl-1,2-isopropyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4 (24 = IV avec R = CH(CH₃)₂).* On mélange, goutte à goutte, avec env. la même rapidité, 5 ml d'une solution de 0,128 g (0,41 mmoles) de 24 dans le dioxanne et 4,14 ml de NaOH 1N (0,41 mmoles). Après 104 h de réaction à temp. ord., le pH initial de 9 est passé à 6. Le résidu d'évaporation est cristallisé dans de l'éther à 4°: 58 mg (48%) de sel sodique de la N-(N,N'-diphénylhydrazido-carbonyl)-DL-valine. (De la liqueur-mère étherée on récupère exclusivement le reste du produit de départ (51,6%).) Le sel est transformé par HCl dilué en N-(N,N'-diphénylhydrazido-carbonyl)-DL-valine (31), F. 168–170° et dont le spectre IR. présente les bandes caractéristiques de la semicarbazide.

7. Spectres IR. (nujol): principales bandes d'absorption

(Intensité: *F* forte, *mf* moyenne, *f* faible)

N°	Produits	Nombre d'ondes (cm^{-1})
1	N-(Phénylthio-carbonyl)-glycine	3280 <i>mf</i> , 1730 <i>F</i> , 1660 <i>F</i> , 1525 <i>mf</i> , 1400 <i>f</i> , 1215 <i>mf</i> , 1000 <i>f</i> , 875 <i>f</i> , 810 <i>f</i> , 750 <i>f</i> , 685 <i>f</i>

N°	Produits	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)
3	N-(Phénylthio-carbonyl)-glycyl-(N, N'-diphénylhydrazide)	3430 <i>f</i> , 3320 <i>mf</i> , 1695 <i>F</i> , 1655 <i>F</i> , 1610 <i>f</i> , 1595 <i>f</i> , 1520 <i>f</i> , 1495 <i>mf</i> , 1450 <i>mf</i> , 1430 <i>mf</i> , 1405 <i>F</i> , 1300 <i>f</i> , 1290 <i>f</i> , 1265 <i>f</i> , 1225 <i>f</i> , 1175 <i>mf</i> , 1160 <i>f</i> , 1135 <i>f</i> , 1080 <i>f</i> , 1025 <i>f</i> , 1000 <i>f</i> , 980 <i>f</i> , 935 <i>f</i> , 910 <i>f</i> , 875 <i>f</i> , 800 <i>f</i> , 755 <i>f</i> , 745 <i>F</i> , 695 <i>mf</i> , 690 <i>F</i>
4	N-(Phénylthio-carbonyl)-DL-alaninate d'éthyle	3320 <i>mf</i> , 1742 <i>F</i> , 1660 <i>F</i> , 1535 <i>F</i> , 1345 <i>mf</i> , 1285 <i>f</i> , 1230 <i>mf</i> , 1200 <i>F</i> , 1180 <i>mf</i> , 1145 <i>F</i> , 1110 <i>f</i> , 1055 <i>mf</i> , 1020 <i>mf</i> , 896 <i>f</i> , 855 <i>mf</i> , 837 <i>mf</i> , 755 <i>F</i> , 690 <i>F</i> , 670 <i>F</i>
5	N-(Phénylthio-carbonyl)-DL-alanine	3240 <i>F</i> , 1705 <i>F</i> , 1645 <i>F</i> , 1520 <i>F</i> , 1335 <i>f</i> , 1285 <i>mf</i> , 1250 <i>mf</i> , 1220 <i>F</i> , 1020 <i>f</i> , 1065 <i>f</i> , 1050 <i>f</i> , 1025 <i>mf</i> , 925 <i>mf</i> , 860 <i>mf</i> , 820 <i>f</i> , 750 <i>F</i> , 715 <i>F</i> , 710 <i>F</i> , 685 <i>F</i>
7	N-(Phénylthio-carbonyl)-DL-alanyl-(N, N'-diphénylhydrazide)	3250 <i>F</i> , 1655 <i>mf</i> , 1640 <i>F</i> , 1600 <i>mf</i> , 1595 <i>mf</i> , 1530 <i>mf</i> , 1495 <i>mf</i> , 1400 <i>mf</i> , 1310 <i>f</i> , 1270 <i>mf</i> , 1215 <i>F</i> , 1115 <i>f</i> , 1020 <i>f</i> , 875 <i>f</i> , 835 <i>f</i> , 745 <i>F</i> , 685 <i>F</i>
8	N-(Phénylthio-carbonyl)-DL-leucine	3290 <i>F</i> , 1765 <i>F</i> , 1725 <i>F</i> , 1520 <i>F</i> , 1440 <i>F</i> , 1385 <i>mf</i> , 1370 <i>mf</i> , 1260 <i>mf</i> , 1200 <i>F</i> , 1150 <i>mf</i> , 1090 <i>mf</i> , 1070 <i>mf</i> , 1025 <i>mf</i> , 1000 <i>f</i> , 920 <i>f</i> , 865 <i>f</i> , 840 <i>mf</i> , 745 <i>F</i> , 705 <i>mf</i> , 690 <i>F</i>
9	Chlorure de N-(phénylthio-carbonyl)-DL-leucyle	3290 <i>F</i> , 1790 <i>F</i> , 1650 <i>F</i> , 1520 <i>F</i> , 1475 <i>F</i> , 1440 <i>mf</i> , 1385 <i>f</i> , 1370 <i>f</i> , 1295 <i>mf</i> , 1280 <i>mf</i> , 1220 <i>mf</i> , 1200 <i>F</i> , 1085 <i>f</i> , 1075 <i>f</i> , 1020 <i>mf</i> , 960 <i>f</i> , 940 <i>f</i> , 860 <i>f</i> , 840 <i>mf</i> , 825 <i>f</i> , 765 <i>f</i> , 745 <i>F</i> , 700 <i>mf</i> , 685 <i>F</i>
10	N-(Phénylthio-carbonyl)-DL-leucyl-(N, N'-diphénylhydrazide)	3250 <i>mf</i> , 1650 <i>mf</i> , 1640 <i>F</i> , 1595 <i>mf</i> , 1585 <i>f</i> , 1520 <i>mf</i> , 1495 <i>mf</i> , 1265 <i>mf</i> , 1225 <i>mf</i> , 1210 <i>mf</i> , 1115 <i>f</i> , 1020 <i>f</i> , 875 <i>f</i> , 850 <i>f</i> , 815 <i>f</i> , 740 <i>mf</i> , 690 <i>f</i> , 680 <i>f</i>
14	N-(Phénylthio-carbonyl)-DL-valyl-(N, N'-diphénylhydrazide)	3320 <i>mf</i> , 1660 <i>F</i> , 1600 <i>mf</i> , 1490 <i>F</i> , 1442 <i>mf</i> , 1290 <i>f</i> , 1305 <i>f</i> , 1280 <i>F</i> , 1190 <i>f</i> , 1175 <i>f</i> , 1160 <i>f</i> , 1075 <i>f</i> , 1022 <i>f</i> , 875 <i>f</i> , 820 <i>f</i> , 750–740 <i>F</i> , 700 <i>mf</i> , 685 <i>F</i>
15	Anhydride de l'acide N-(phénylthio-carbonyl)-DL-aspartique	3342 <i>mf</i> , 1850 <i>mf</i> , 1770 <i>F</i> , 1645 <i>F</i> , 1495 <i>mf</i> , 1330 <i>f</i> , 1290 <i>f</i> , 1260 <i>f</i> , 1235 <i>f</i> , 1200 <i>f</i> , 1190 <i>mf</i> , 1075 <i>f</i> , 1060 <i>mf</i> , 1020 <i>mf</i> , 960 <i>f</i> , 910 <i>mf</i> , 865 <i>mf</i> , 740 <i>mf</i> , 680 <i>f</i>
16	Acide N-(phénylthio-carbonyl)-DL-aspartique- α -(N, N'-diphénylhydrazide)	3400 <i>mf</i> , 3295 <i>F</i> , 1710 <i>F</i> , 1660 <i>F</i> , 1600 <i>mf</i> , 1485 <i>f</i> , 1405 <i>mf</i> , 1270 <i>mf</i> , 1250 <i>F</i> , 1210 <i>mf</i> , 1180 <i>F</i> , 1110 <i>f</i> , 1080 <i>f</i> , 1070 <i>f</i> , 1020 <i>f</i> , 745 <i>F</i> , 730 <i>mf</i> , 705 <i>mf</i> , 690 <i>F</i>
20	N- <i>p</i> -Nitrophénoxy-carbonyl)-glycyl-(N, N'-diphénylhydrazide)	3290 <i>mf</i> , 1745 <i>F</i> , 1722 <i>F</i> , 1652 <i>F</i> , 1605 <i>f</i> , 1600 <i>mf</i> , 1540 <i>mf</i> , 1520 <i>F</i> , 1480 <i>mf</i> , 1420 <i>f</i> , 1350 <i>mf</i> , 1300 <i>f</i> , 1250 <i>f</i> , 1200 <i>F</i> , 1160 <i>mf</i> , 1105 <i>f</i> , 1080 <i>f</i> , 1035 <i>mf</i> , 870 <i>mf</i> , 860 <i>mf</i> , 780 <i>f</i> , 760 <i>mf</i> , 750 <i>F</i> , 690 <i>F</i> , 655 <i>mf</i>
24	DL-Diphényl-1,2-isopropyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4	3420 <i>f</i> , 1708 <i>F</i> , 1695 <i>F</i> , 1592 <i>f</i> , 1485 <i>mf</i> , 1310 <i>f</i> , 1275 <i>mf</i> , 1170 <i>f</i> , 1115 <i>f</i> , 1075 <i>f</i> , 920 <i>f</i> , 775 <i>f</i> , 760 <i>mf</i> , 750 <i>mf</i> , 730 <i>f</i> , 695 <i>mf</i> , 685 <i>mf</i>
25	DL-Diphényl-1,2-(éthoxy-carbonyl-méthyl)-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4	3300 <i>mf</i> , 1720 <i>mf</i> , 1700 <i>F</i> , 1590 <i>f</i> , 1485 <i>f</i> , 1435 <i>mf</i> , 1360 <i>mf</i> , 1240 <i>f</i> , 1155 <i>f</i> , 1100 <i>f</i> , 985 <i>f</i> , 770 <i>f</i> , 755 <i>f</i> , 745 <i>mf</i> , 882 <i>mf</i> , 715 <i>f</i> , 692 <i>f</i>
26	Diphényl-1,2-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4	3240 <i>mf</i> , 1705 <i>F</i> , 1695 <i>F</i> , 1600 <i>f</i> , 1495 <i>mf</i> , 1405 <i>mf</i> , 1320 <i>mf</i> , 1300 <i>f</i> , 1282 <i>f</i> , 1262 <i>f</i> , 1240 <i>f</i> , 1225 <i>f</i> , 1175 <i>f</i> , 1160 <i>f</i> , 1094 <i>f</i> , 1080 <i>f</i> , 1020 <i>f</i> , 905 <i>f</i> , 815 <i>mf</i> , 785 <i>mf</i> , 680 <i>mf</i>
27	DL-Diphényl-1,2-méthyl-5-dioxo-3,6-hexahydro-triazine-1,2,4	3205 <i>mf</i> , 3090 <i>f</i> , 1700 <i>F</i> , 1695 <i>mf</i> , 1490 <i>F</i> , 1480 <i>F</i> , 1375 <i>mf</i> , 1355 <i>F</i> , 1310 <i>F</i> , 1275 <i>mf</i> , 1255 <i>mf</i> , 1185 <i>f</i> , 1170 <i>f</i> , 1155 <i>f</i> , 1107 <i>f</i> , 1080 <i>f</i> , 1025 <i>f</i> , 960 <i>f</i> , 910 <i>f</i> , 765 <i>F</i> , 750 <i>F</i> , 690 <i>F</i> , 685 <i>mf</i>

No	Produits	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)
28	DL-Diphényl-1, 2-isobutyl-5-dioxo-3, 6-hexahydro-triazine-1, 2, 4	3300 <i>mf</i> , 3200 <i>mf</i> , 3030 <i>f</i> , 3070 <i>f</i> , 1700 <i>F</i> , 1685 <i>F</i> , 1595 <i>mf</i> , 1495 <i>F</i> , 1310 <i>mf</i> , 1285 <i>f</i> , 1260 <i>mf</i> , 1220 <i>f</i> , 1170 <i>mf</i> , 1125 <i>f</i> , 1100 <i>f</i> , 1075 <i>f</i> , 1030 <i>f</i> , 1020 <i>f</i> , 920 <i>f</i> , 900 <i>f</i> , 890 <i>f</i> , 830 <i>f</i> , 750 <i>F</i> , 720 <i>f</i>
29	N-Ethoxycarbonyl-DL-leucyl-(N, N'-diphényl-hydrazide)	3300 <i>mf</i> , 3290 <i>f</i> , 1675 <i>F</i> , 1665 <i>mf</i> , 1605 <i>f</i> , 1520 <i>mf</i> , 1495 <i>f</i> , 1485 <i>f</i> , 1335 <i>f</i> , 1275 <i>f</i> , 1255 <i>mf</i> , 1225 <i>f</i> , 1120 <i>f</i> , 1050 <i>mf</i> , 880 <i>f</i> , 745 <i>f</i> , 690 <i>mf</i>
30	N-(N, N'-Diphényl-hydrazido-carbonyl)-DL-alanine	3400 <i>mf</i> , 3250 <i>mf</i> , 1765 <i>F</i> , 1605 <i>F</i> , 1520 <i>F</i> , 1495 <i>F</i> , 1400 <i>f</i> , 1305 <i>f</i> , 1290 <i>f</i> , 1200 <i>f</i> , 1170 <i>F</i> , 1160 <i>mf</i> , 1035 <i>f</i> , 880 <i>f</i> , 840 <i>f</i> , 780 <i>f</i> , 745 <i>f</i> , 690 <i>F</i>
31	N-(N, N'-Diphényl-hydrazido-carbonyl)-DL-valine	3400 <i>mf</i> , 3280 <i>mf</i> , 1730 <i>F</i> , 1650 <i>mf</i> , 1610 <i>F</i> , 1520 <i>F</i> , 1490 <i>F</i> , 1315 <i>f</i> , 1290 <i>f</i> , 1225 <i>mf</i> , 1175 <i>f</i> , 1115 <i>f</i> , 1030 <i>f</i> , 890 <i>f</i> , 855 <i>f</i> , 815 <i>f</i> , 780 <i>mf</i> , 750 <i>F</i> , 695 <i>F</i>

Nous adressons l'expression de notre grande reconnaissance à la Maison F. HOFFMANN-LA ROCHE S. A. à Bâle dont l'appui a permis la réalisation de ce travail.

Nous remercions le Prof. B. SUSZ, directeur du laboratoire de chimie physique de l'Université, d'avoir bien voulu mettre le spectrophotomètre IR. PERKIN-ELMER 521 à notre disposition.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. BAUDET, M. CALIN & E. CHERBULIEZ, *Helv.* 48, 2005 (1965).
- [2] P. BAUDET & M. CALIN, non publié.
- [3] K. H. LINDENMANN & K. HOFFMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 476 (1952).
- [4] P. BAUDET & M. CALIN, *Chimia* 20, 222 (1966).
- [5] P. BAUDET & M. CALIN, *Helv.* 51, 398 (1968).
- [6] V. GOLD & E. G. JEFFERSON, *J. chem. Soc.* 1953, 1406.
- [7] P. BAUDET, non publié.
- [8] P. BAUDET, M. CALIN & E. CHERBULIEZ, *Helv.* 48, 2023 (1965).
- [9] U. SCHIEDT, *Angew. Chem.* 66, 609 (1954).
- [10] J. NOGUCHI, *Nippon Kagaku Zasshi* 74, 961 (1953) [*Chem. Abstr.* 52, 26, 1b (1958)].
- [11] J. KOLLONITSCH, A. HAJOS & A. GABOR, *Chem. Ber.* 89, 2288 (1956).

29. Étude spectrophotométrique UV. de solutions diluées de chromate dans l'acide sulfurique concentré

par M. Marcantonatos, M. I. Bernardo et D. Monnier

Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève

(16 XI 68)

Summary. Dilute solutions ($< 1 \cdot 10^{-4}$ M) of CrO_4K_2 in concentrated sulfuric acid, were investigated spectrophotometrically. Spectral, kinetic and equilibrium studies confirm the instability of Cr^{VI} species and their conversion to Cr^{V} complexes, as proposed by MISHRA & SYMONS.

Reaction mechanisms are proposed.

Lors d'une étude que nous avons entreprise sur une réaction de fluorescence très sensible du Cr^{VI} avec la dihydroxy-2, 2'-diméthoxy-4, 4'-benzophénone¹⁾ dans l'acide

¹⁾ Ce réactif a déjà été étudié pour sa réaction de fluorescence avec l'acide borique (v. [1], p. 196).