

علم

**BADJI MOKHTAR UNIVERSITY  
OF ANNABA**

**UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
DE ANNABA**



**Année 2017**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT EN SCIENCES**

**Etude Chimique dans la série des 2(3H)-Benzoxa(thia)zolones  
et N-acyl-2(3H)-Benzoxa(thia)zolones: synthèse structure et  
propriétés pharmacologiques**

**Option: Chimie Organique Appliquée**

**Par**

**Guenadil Faouzi**

**DEVANT LE JURY**

**PRESIDENT: Amar BENMOUSSA  
DIRECTEUR DE THESE: Hocine AICHAOUI  
EXAMINATEURS: Abbes BOUKHARI  
Mekki KADRI  
Rachid MERDES  
Salem CHAGUETMI**

**Professeur Université Badji Mokhtar Annaba  
Professeur Université Badji Mokhtar Annaba  
Professeur Université Badji Mokhtar Annaba  
Professeur Université de Guelma  
Professeur Université de Guelma  
Maître de Conférences A Université de Guelma**

علم

**BADJI MOKHTAR UNIVERSITY  
OF ANNABA**

**UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
DE ANNABA**



**Année 2017**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT EN SCIENCES**

**Etude Chimique dans la série des 2(3H)-Benzoxa(thia)zolones  
et N-acyl-2(3H)-Benzoxa(thia)zolones: synthèse structure et  
propriétés pharmacologiques**

**Option: Chimie Organique Appliquée**

**Par**

**Guenadil Faouzi**

**DEVANT LE JURY**

**PRESIDENT: Amar BENMOUSSA  
DIRECTEUR DE THESE: Hocine AICHAOUI  
EXAMINATEURS: Abbes BOUKHARI  
Mekki KADRI  
Rachid MERDES  
Salem CHAGUETMI**

**Professeur Université Badji Mokhtar Annaba  
Professeur Université Badji Mokhtar Annaba  
Professeur Université Badji Mokhtar Annaba  
Professeur Université de Guelma  
Professeur Université de Guelma  
Maître de Conférences A Université de Guelma**

## **Dédicaces**

*Ce modeste travail est dédié à mes parents, ce que je les dois va bien au-delà de toutes les dédicaces du monde, mon vocabulaire est trop limité pour exprimer leurs grands sacrifices.*

*A mes frères Toufik, Samir, Abdel Ghani, Amine, et mes sœurs Salima, Saïda, Ibtissem, qu'ils trouvent ici l'expression de ma fierté pour leur présence dans les moments difficiles.*

*A Abdel Moughithe*

*A mes tantes et oncles*

*A mes cousins et cousines*

*A tous mes enseignants depuis l'école primaire jusqu'à l'université*

*A tous ceux qui me sont chers*

# ***Remerciements***

**A NOTRE MAITRE**

**MONSIEUR LE PROFESSEUR AICHAOUI HOCINE**

Docteur Es-Sciences Pharmaceutiques.

A l'Université Badji Mokhtar Annaba.

Maitre ;

Ce travail vous doit beaucoup, et nous ne serons jamais assez capable de vous prouver l'étendue de notre gratitude.

Vous nous avez fait bénéficier de votre grande expérience scientifique et votre enseignement prestigieux durant plusieurs années, en nous initiant à la recherche. C'est grâce à vous et votre direction si efficace et bienveillante, vos aides et vos conseils, que nous avons pu mener à bien ce travail.

Nous saisissons ici l'occasion pour vous exprimer toute notre reconnaissance, et pour vous témoigner d'un attachement respectueux, sûr et profond.

Votre sens de l'humanité, vos qualités, et plus particulièrement celles du respect, nous resteront un symbole dans la vie.

## **A NOS JUGES**

### **A MONSIEUR LE PROFESSEUR BENMOUSSA AMAR**

**Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba.**

Nous tenons à vous remercier pour l'honneur que vous nous faites en présidant notre Jury de thèse.

Nous vous sommes gré de l'intérêt que vous avez toujours porté à notre travail et nous vous prions de bien vouloir de trouver ici l'expression de notre respectueux attachement.

### **A MONSIEUR LE PROFESSEUR BOUKHARI ABBES**

**Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba.**

Nos plus vifs remerciements pour l'honneur que vous nous faites en acceptant de siéger dans notre jury de thèse. Soyez assuré de notre gratitude et de notre estime.

### **A MONSIEUR LE PROFESSEUR MERDES RACHID**

**Professeur à l'université de Guelma.**

Il nous est particulièrement agréable de vous compter parmi nos juges. Nous tenons à vous exprimer ici notre sincère gratitude.

### **A MONSIEUR LE PROFESSEUR KADRI MEKKI**

**Professeur à l'université de Guelma.**

Vous nous faites l'honneur de siéger dans notre jury de thèse. Nous sommes heureux de pouvoir vous exprimer notre profond respect.

### **A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHAGUETMI SALEM**

**Maitre de conférences à l'université de Guelma.**

Nous sommes très honorés que vous ayez accepté de faire parti de notre jury de thèse. Nous sommes heureux de vous exprimer ici notre sincère reconnaissance.

**A L'EQUIPE DE CHIMIE PHARMACEUTIQUE (CMFA).**

Je voudrais également remercier en particulier, Monsieur Jacques Poupaert, Professeur à Université Catholique de Louvain et Monsieur Didier Lambert, Professeur et Doyen de l'école de Pharmacie à l'Université Catholique de Louvain pour m'avoir accueillie au sein de l'unité de Chimie Pharmaceutique et Radiopharmacie, (CMFA), Université Catholique de Louvain, Bruxelles, Belgique.

## **Résumé**

Les travaux que nous présentons ont été réalisés dans le laboratoire de l'équipe de chimie pharmaceutique, département de Chimie de l'Université Badji-Mokhtar d'Annaba, finalisés ensuite au sein de l'unité de Chimie Pharmaceutique et Radio-pharmacie, (CMFA) de l'Université Catholique de Louvain Bruxelles.

Ce travail comporte; une introduction, une partie théorique et enfin une partie expérimentale.

L'introduction, est une présentation générale de la 2(3H)-benzoxazolone et de son bioisostère la 2(3H)-benzothiazolone ainsi que leurs dérivés. Leurs intérêts en chimie hétérocycliques et médicamenteuses ont été développés.

La partie théorique, est le résultat de nos investigations portant sur la recherche et la mise au point d'un ensemble de complexes catalyseurs utilisables dans la réaction de Friedel-Crafts. Par ailleurs l'intérêt élémentaire des N-acyl-2(3H)-benzoxazolones, et N-acyl-2(3H)-benzothiazolones obtenus selon une méthode de synthèse originale, ont fait l'objet de matière première dans l'application de la réaction de transposition de Fries.

Les propriétés physico-chimiques et pharmacologiques de ces deux structures guides la 2(3H)-benzoxazolone et la 2(3H)-benzothiazolone et de leurs dérivés ont été préalablement indiqués. Trois chapitres lui ont été consacrés.

Cependant, le quatrième chapitre de cette partie lui a été consacré à la synthèse d'une librairie de produits de dérivant de la N-acyl-2(3H)-benzoxazolones, et de la N-acyl-2(3H)-benzothiazolones susceptibles de présenter des propriétés pharmacologiques potentiels.

Quand à la partie expérimentale, est une description de l'ensemble de réactions de synthèse organique réalisées au courant de cette étude



complétée par des résultats d'analyses permettant la caractérisation de tous les produits synthétisés.

Mots clés: 2(3H)-benzoxazolones; 2(3H)-benzothiazolone; (ZnCl<sub>2</sub>-DMF); transposition de Fries; (I<sub>2</sub>-DMF); N-acyl-2(3H)-benzoxa(thia)zolones

يد ريق الكيم ياء لصيدلية الكيمياء  
الأخيرة الكيمياء الصيدلية كلية الصيدلة لوفين  
الكاثوليكية . ويشمل؛ وأخيرا تجريبي.

أهمية مشتقاتها 2(3H)-benzoxa(thia)zalone

الكيمياء الحلقية غير ية

هو نتيجة تحقيقاتنا يمكن استخدامها فريدل  
الفيزيوكيميائية والدوائية الهياكل البنائية ومشتقاتها تحديدها.  
ها .

غير دوائية هياكلها البنائية.  
يمكن ي

التجريبي هو لجميع التخليق والبنوي يكملها تحليل  
جميع ركبات التي تم تصنيعها

**كلمات مفتاحية:** بنزوكسازولينون ; بنزوثيرازولينون ; (ZnCl<sub>2</sub>-DMF) ;  
فريز ; (I<sub>2</sub>-DMF) ; اسيل بنزوكسازولينون و بنزوثيرازولينون

## Abstract

The work we present are realized in the laboratory of pharmaceutical chemistry team, Chemistry Department of Badji Mokhtar University of Annaba, then completed within the unit of Pharmaceutical Chemistry and Radio-pharmacy (CMFA) of the Catholic University of Louvain in Brussels. This work includes; an introduction, a theoretical part and finally an experimental part.

The introduction is a general presentation of the 2(3*H*)-benzoxazolone and its bioisostere 2(3*H*)-benzothiazolone and their derivatives, their interest in heterocyclic chemistry and drug have mentioned.

The theoretical part is the result of our investigations on all the catalysts used in the Friedel-Crafts reaction. The physicochemical and pharmacological properties of these structures guides, 2(3*H*)-benzoxazolone and 2(3*H*)-benzothiazolone and their derivatives were identified. Three chapters were devoted.

When was the experimental part is a description of the entire organic synthesis reactions carried out of this study completed by the result of analysis characterization of all synthesized products.

**Key words:** 2(3*H*)-benzoxazolones; 2(3*H*)-benzothiazolone; (ZnCl<sub>2</sub>-DMF); Fries rearrangement; (I<sub>2</sub>-DMF); N-acyl-2(3*H*)-benzoxa(thia)zolones.

**Liste des figures**

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>01</b>	2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone	<b>02</b>
<b>02</b>	2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone Phényl uréthane	<b>04</b>
<b>03</b>	3 <i>H</i> )-benzoxazolone Coumarine	<b>05</b>
<b>04</b>	6-Méthoy-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone Mélatonine	<b>05</b>
<b>05</b>	6-Benzoyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone	<b>06</b>
<b>06</b>	6-Méthoxy-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone 6-Ethoxy-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone	<b>07</b>
<b>07</b>	6-Benzoyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone	<b>08</b>
<b>08</b>	Composés aromatiques acylés dans le complexe I <sub>2</sub> -DMF	<b>15</b>
<b>09</b>	Produits d'acylation des composés aromatiques acylés dans le complexe I <sub>2</sub> -DMF	<b>16</b>
<b>10</b>	Structure chimique de la librairie	<b>19</b>
<b>11</b>	Ortho-quinoides Para-quinoides	<b>53</b>
<b>12</b>	Dérivés de la benzoxazolone et la 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone	<b>62</b>

### **Liste des tableaux**

<i><b>N°</b></i>	<i><b>Titre</b></i>	<i><b>Page</b></i>
<b>01</b>	Rendements de 3-acyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones ( <b>1a-f</b> )	<b>39</b>
<b>02</b>	Rendements de 6-acyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones ( <b>2a-f</b> )	<b>40</b>
<b>03</b>	Rendements de 6-acyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones ( <b>2a-f</b> ) Obtenus dans les deux conditions	<b>43</b>
<b>04</b>	Influence de la quantité de catalyseur	<b>48</b>
<b>05</b>	Influence de la température de réaction	<b>49</b>
<b>06</b>	Conditions de Friedel Crafts acylation de l'anisole dans le complexe I <sub>2</sub> -DMF	<b>52</b>
<b>07</b>	Produits d'acylation des substances aromatiques	<b>54</b>
<b>08</b>	Produits d'acylation de la 3-méthyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et la 3-méthyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone	<b>57</b>
<b>09</b>	Produits d'acylation de la 2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et la 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone dans les conditions (AlCl <sub>3</sub> -DMF)	<b>65</b>

# **Sommaire**

---

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Partie théorique:</b> .....	24
<b>Chapitre I : I- Propriétés chimiques de la 2(3<i>H</i>)-benzoxazolone et de la 2(3<i>H</i>)-benzothiazolone</b> .....	27
I -1- Substitution de l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote.....	27
I -1-1- 2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone sodées.....	27
I -1-2- <i>N</i> -alkyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolones et 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones.....	28
II- Ouverture du cycle oxazolinonique et thiazolinonique.....	29
III- Réactions de substitutions sur les noyaux benzéniques.....	30
<b>Chapitre II: Acylation de la 2(3<i>H</i>)-benzothiazolone en présence de (ZnCl<sub>2</sub>-DMF) et conditions de transposition de Fries</b> .....	34
<b>Chapitre III : Acylation dans le complexe (I<sub>2</sub>-DMF)</b> .....	46
I- Benzoylation de l'anisole:.....	47
II- Acylation de l'anisole:.....	51
III- Acylation des aromatiques activés:.....	53
IV- Acylation de la 2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et la 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone.....	56
<b>Chapitre IV: Synthèse de <i>N</i>-acyl-2(3<i>H</i>)-benzoxazolones et <i>N</i>-acyl-2(3<i>H</i>)-benzothiazolones</b> .....	60
IV- Synthèse des matières premières.....	62
IV-1- Nitration de la 2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et la 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone.....	63
IV-2- Bromation de la 2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et la 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone...	63
IV-3- Acylation de la 2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et la 2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone.....	64
IV-4- Synthèse <i>N</i> -acyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolones et <i>N</i> -acyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones.....	66
<b>Partie expérimentale</b> .....	72
Remarques générales.....	73
Synthèse de 6-acyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones dans le complexe (ZnCl <sub>2</sub> -DMF).....	75
Mode opératoire général.....	76
Synthèse de 6-acyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones dans les conditions de Transposition de Fries.....	79
Préparation de 3-acyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones.....	80

---

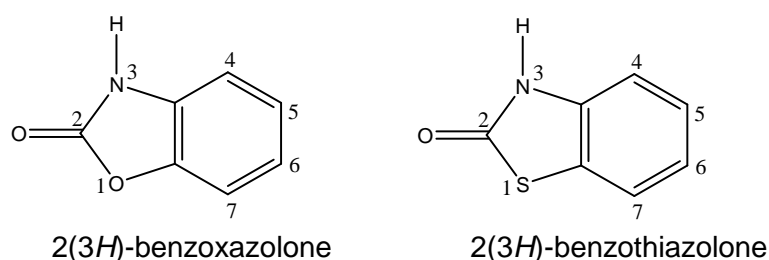
Mode opératoire général.....	80
Conditions de la réaction de transposition de Fries.....	85
Acylation dans le complexe (I <sub>2</sub> -DMF) Produit de références.....	90
Acylation de l'anisole.....	91
Mode opératoire général.....	91
Acylation des substances aromatique .....	96
Acylation de la 3-méthyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et la 3-méthyl-2(3 <i>H</i> )- benzothiazolone.....	103
Mode opératoire général.....	104
Synthèse de dérivés <i>N</i> -acyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolones et <i>N</i> -acyl-2(3 <i>H</i> )- benzothiazolones.....	108
Synthèse des matières premières.....	109
Synthèse de 6-acyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolones et 6-acyl-2(3 <i>H</i> )- benzothiazolones.....	109
Mode opératoire général .....	109
Synthèse de 6-bromo-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et 6-bromo-2(3 <i>H</i> )- benzothiazolone.....	114
Mode opératoire général.....	114
Synthèse de 6-nito-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone et 6-nitro-2(3 <i>H</i> )- benzothiazolone.....	116
Mode opératoire général.. .....	116
<i>N</i> -Acyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolones.....	119
Mode opératoire générale .....	120
<i>N</i> -acyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolones.....	167
Mode opératoire général.....	168
Conclusion.....	216
Références bibliographiques.....	222



# Introduction

Les travaux que nous présentons ont été réalisés dans le laboratoire de l'équipe de chimie pharmaceutique, département de Chimie de l'Université Badji-Mokhtar d'Annaba. Ils ont été finalisés ensuite au sein de l'unité de Chimie Pharmaceutique et Radio-pharmacie, **(CMFA)** de l'Université Catholique de Louvain située à Bruxelles.

Le sujet qui nous a été confié entre dans le cadre d'une série de travaux relatifs à l'un des thèmes spécifiques du laboratoire, à savoir l'utilisation de la 2(3*H*)-benzoxazolone et son bioisostère soufré, la 2(3*H*)-benzothiazolone (figure1), ainsi que leurs dérivés comme éléments de pharmacomodulation permettant l'accès à des structures biologiquement actives.

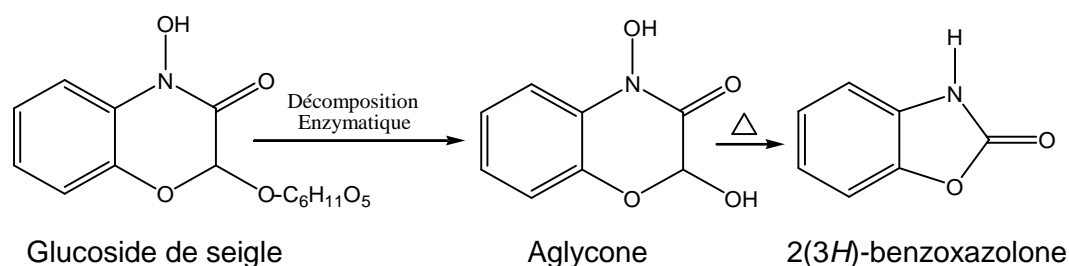


**Fig 1**

La 2(3*H*)-benzoxazolone a été obtenue par synthèse en 1876 par GROENWICK [1], mais ce n'est qu'en 1941 que A. *LESPAGNOL et Coll* ont attiré l'attention sur son intérêt pharmacologique et ses propriétés hypnotiques [2]. Depuis lors, de nombreux travaux consacrés à cet hétérocycle ont permis de mettre en évidence une large gamme de propriétés pharmacologiques, parmi lesquelles on peut citer les activités sédatives du système nerveux central, analgésiques, antipyrétiques, antibactériens, anti-fongiques, insecticides et hypnotiques [3,4].

La 2(3*H*)-benzoxazolone existe à l'état naturel dans le règne végétal, plus particulièrement chez les graminées. La structure 2(3*H*)-benzoxazolone a été

identifiée dans le blé, le maïs et dans d'autres graminées. En effet, VIRTANEN [5] a montré qu'un composé existait dans certaines plantes de seigles, qui par dégradation, donne naissance à la 2(3*H*)-benzoxazolone. Il s'agit en effet d'un glucoside, lequel sous l'action enzymatique conduit intermédiairement à une aglycone que la chaleur décompose en 2(3*H*)-benzoxazolone [6, 7] (Schéma 1).



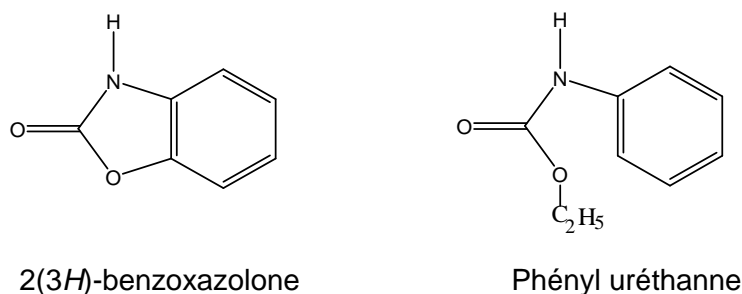
**Schéma 1**

Ce dérivé serait vraisemblablement responsable de la résistance des graminées à certaines maladies bactériennes et fongiques. Il possède d'autre part une action sur la dormance des semences. Action dualiste, stimulante ou inhibitrice, qui pourraient être en relation avec une modification de l'affinité de liaison des auxines à leurs sites récepteurs.

La formation de la 2(3*H*)-benzoxazolone dans le règne végétal est l'un des éléments clé justifiant à posteriori la recherche de l'activité des dérivés de la 2(3*H*)-benzoxazolone, particulièrement sur la germination et la croissance des plantes [3, 8, 9].

Certaines relations entre structures chimiques et activités pharmacodynamiques ont par ailleurs servi d'hypothèses dans la recherche des propriétés biologiques de la 2(3*H*)-benzoxazolone [10].

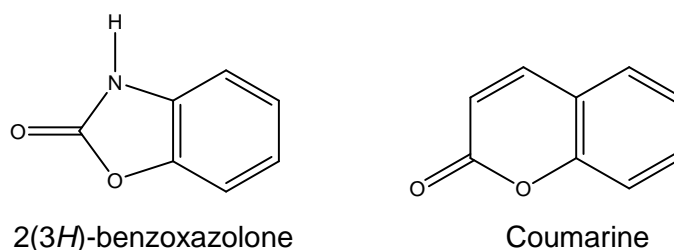
En effet, la particularité structurale qui a attiré initialement l'attention sur la 2(3*H*)-benzoxazolone, est la présence dans cette molécule d'un fragment apparenté aux uréthanes (figure. 2) [3, 10].



**Fig. 2**

Cette analogie de structure a orienté les premiers travaux de pharmacodynamiques vers la recherche de propriétés souvent rencontrées dans la série des uréthanes, à savoir les propriétés hypnotiques, antipyrétiques, analgésiques et anti-helminthiques [11, 12, 13].

Par ailleurs, l'analogie structurale entre la 2(3*H*)-benzoxazolone et la coumarine (figure 3), s'est largement imposé à la constatation d'Albert l'Espagnol [14]. Cette analogie structurale, est identique à celle que l'on retrouve entre le benzène et son isostère le pyrrole, d'où le remplacement du groupe (-NH-) par l'ensemble (CH=CH-).

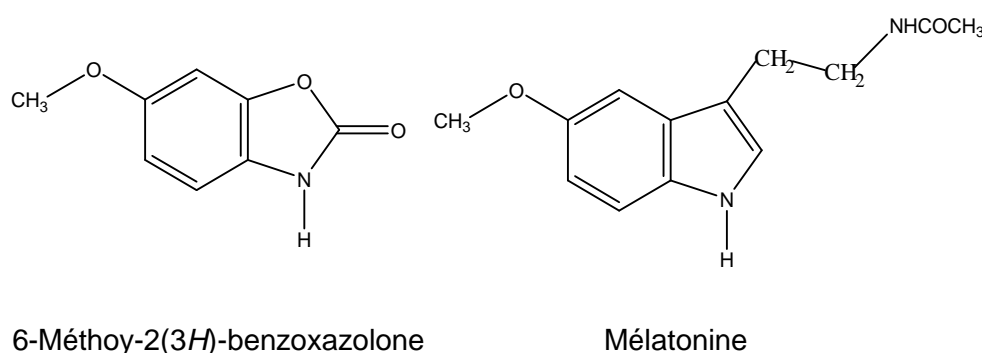


**Fig 3**

En effet, l'étude des dérivés benzoxazolinoniques ont permis aussi de constater les même types de propriétés pharmacologiques rencontrées dans la

série des coumarines, en particulier les propriétés analgésiques, hypothermisantes et neurosédatives ajoutées à cela celles des propriétés communes sur la multiplication du colibacille, et sur les dormances de semences [15,16].

L'intérêt pharmacologique de la structure 2(3*H*)-benzoxazolone s'est trouvé considérablement conforté par des publications [17,18] décrivant la 6-méthoxy-2(3*H*)-benzoxazolone comme analogue de la mélatonine (Figure 4), capable de stimuler l'activité reproductrice et d'augmenter la fertilité de diverses espèces animales.



**Fig 4**

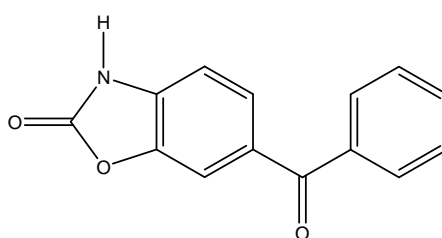
Cependant, la découverte de l'existence de la 6-méthoxy-2(3*H*)-benzoxazolone dans la nature semble être en relation avec ses propriétés biologiques, constatées en particulier dans les domaines des pesticides [19]. En effet, cette substance a été identifiée dans les jeunes plantes de blé, dans les graminées telles que la Coix lachryna jobi et de quelques champignons microscopiques, tels que le charbon du maïs (*Ustilago maydis*), d'où la dénomination de COIXOL qui lui est parfois attribuée.

Par ailleurs, Beck en 1951 signala l'activité des solutions extractives de jeunes plantes de maïs contre un insecte (La pyrale du maïs), dont l'activité est due à une

substance qui fut par la suite isolée et identifiée comme la 6-méthoxy-2(3*H*)-benzoxazolone par Smissman [20].

La mise au point de la réaction d'acylation [21, 22, 23] a représenté une étape importante dans la pharmacologie et la chimie des 2(3*H*)-benzoxazolones:

D'une part, les 6-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones possèdent des propriétés analgésiques nettement supérieures à celle de l'hétérocycle non substitué [24]. En effet, des travaux antérieurs menés à l'institut de Chimie Pharmaceutique Albert Lespagnol (ICPL) de la Faculté de Pharmacie de l'Université de Lille-2, avaient mis en évidence des propriétés analgésiques et anti-inflammatoires très intéressantes du 6-benzoyl-2(3*H*)-benzoxazolone (CERM 10194-ED<sub>50</sub>=7,35 mg/Kg) (figure 5) [25]. Il s'est avéré capable d'empêcher non seulement la cascade inflammatoire arachidonique, mais aussi d'induire le relargage d'un peptide d'opioïde (probablement l'endomorphine) [26]. Ce composé a été développé jusqu'au stade des essais cliniques [21].

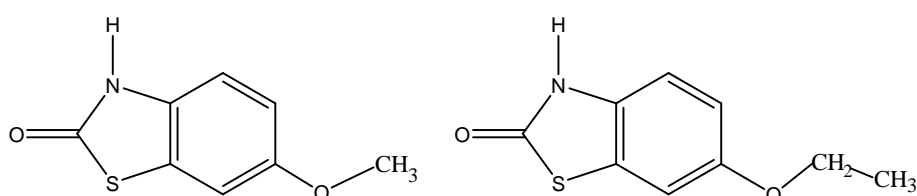


6-Benzoyl-2(3*H*)-benzoxazolone

**Fig. 5**

D'autre part, les 6-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones constituent des matières premières ouvrant l'accès à de nombreuses structures à potentialité médicamenteuses. Elles ont donné lieu dans les laboratoires à toute une série de travaux intéressants, principalement les domaines dopaminergique, adrénergique, hypnotique, cardiovasculaire, analgésique, anti-dépresseur, anti-histaminique, anti-inflammatoire, anti-convulsivant, anti-virale, anti-cocaïne et psychotrope [27-56].

Si la 2(3*H*)-benzoxazolone est connue depuis 1941 pour ses propriétés analgésiques et sédatives du système nerveux central [3], il a fallu attendre d'une façon assez surprenante, le début des années 1980 pour relever dans la littérature les mêmes types d'activités de certains dérivés de la 2(3*H*)-benzothiazolone, à savoir le 6-méthoxy et le 6-éthoxy (figure. 6) [57]. Le degré d'activité de ces composés reste cependant assez discret et comparable à celui de la 2(3*H*)-benzoxazolone et de l'aspirine [58, 59].



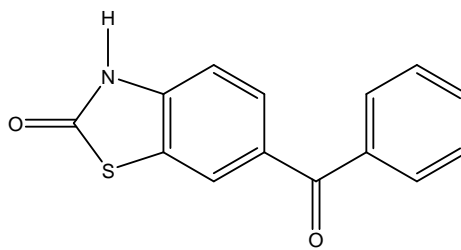
6-Méthoxy-2(3*H*)-benzothiazolone    6-Ethoxy-2(3*H*)-benzothiazolone

**Fig. 6**

La description des conditions expérimentales permettant l'acylation de la 2(3*H*)-benzothiazolone et de son dérivé *N*-méthyle est relativement récente [32]. En effet, selon cette dernière publication, l'application de ces conditions ont permis d'accéder à un ensemble de dérivé mono acylé en position 6 de l'hétérocycle [32,33].

Par ailleurs, les études pharmacologiques des 6-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones, avaient permis de constater les mêmes types d'activités biologiques rencontrées dans la série oxygénée. Le produit le plus actif dans cette série est aussi la 6-benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone (S14080-ED<sub>50</sub>=9,2 mg/Kg) (figure. 7), dont l'étude pharmacologique a révélé une supériorité incontestable par rapport au 6-benzoyl-2(3*H*)-benzoxazolone dans le domaine analgésique [60]. En effet, ce produit présente une activité analgésique comparable à celle de la glafénine (ED<sub>50</sub> 22,5

mg/ kg) sans induire de saignements gastriques [56]. L'investigation des propriétés pharmacologique de la 6-benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone (S14080), a été confié à l'équipe du Professeur FERREIRA, département de pharmacologie, faculté de médecine, Ribeiro Preto, Brésil. Ils démontrèrent que ce produit (S14080) facilite le release de peptides opioïdes en périphérie. Ce produit agit aussi à un niveau assez faible sur la cyclo-oxygénase COX (non précisée COX-1 ou COX-2). Malheureusement, ce dérivé (S14080) a montré des effets hépatotoxiques important (altération des valeurs des enzymes hépatiques), ce qui a provoqué l'arrêt de son développement.



6-Benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone

**Fig 7**

Par ailleurs, des études consacrées à ce produit ont en outre révélées qu'il possédait des propriétés hypocholestérolémiantes discrètes, mais associées à une élévation sensible du HDL cholestérol [61, 62]. Il semble que cette propriété est en relation avec les caractéristiques lipophiliques de la 6-benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone, comparativement au modèle oxygéné la 6-benzoyl-2(3*H*)-benzoxazolone.

La réaction d'acylation du noyau aromatique de la 2(3*H*)-benzoxazolone, et de son bioisostère soufré, la 2(3*H*)-benzothiazolone, a été déjà étudiée [10, 21-23, 59]. Deux méthodes sont décrites jusqu'à présent : La première utilise l'acide polyphosphorique (PPA) comme solvant et catalyseur, et les acides organiques



comme agents d'acylation [10, 21, 59]. La deuxième utilise le complexe chlorure d'aluminium-*N,N*-diméthylformamide ( $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ ) comme solvant et catalyseur, et les halogénures d'acides ou leurs anhydrides comme agents acylants [23, 58]. Ces deux conditions expérimentales bien distinctes, permettent en pratique d'accéder aux mêmes dérivés mono acylés en position 6 de la 2(3*H*)-benzoxazolone, et celui de la 2(3*H*)-benzothiazolone [22, 23, 59, 63-64].

Cependant et selon la littérature [23], le problème principal que l'on rencontre dans ces réactions, est celui de l'interaction de ces catalyseurs avec ces structures hétérocycliques riches en électrons. Par conséquent ces catalyseurs en principe efficaces, se voient malheureusement fortement inactivés [23, 65]. En effet, la 2(3*H*)-benzoxazolone et son bioisostère soufré la 2(3*H*)-benzothiazolone, sont des structures particulièrement riches en électrons, appartenant à des orbitales de type  $\pi$  et  $n$ . Dans ce cas on peut imaginer la possibilité d'une interaction de ces catalyseurs, d'une part avec le noyau aromatique de ces hétérocycles et d'autre part avec les atomes d'oxygène, azote et celui de l'atome de soufre, conduisant ainsi à la formation de complexes relativement stables [65, 66, 67].

Cette hypothèse semble être en accord avec les expériences réalisées auparavant avec l'acide sulfurique, qui avaient permis d'isoler un complexe entre cet acide et la 2(3*H*)-benzoxazolone [68]. De ce fait, cette réaction exige le plus souvent l'utilisation d'un très large excès de ces catalyseurs, qui sont d'ailleurs plus que stoechiométrique dans tout les cas. Ces excès, en effet, n'ont plus rien de commun avec celui d'un catalyseur, puisqu'ils nécessitent en générale l'utilisation d'une grande quantité de l'acide polyphosphorique (PPA), 1200g pour une mole

d'acide organique, et de 7 à 11 équivalents de chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) par rapport aux dérivés benzoxazolinoniques et benzothiazolinoniques [23, 58, 65-67].

Outre l'inactivation partiel de ces catalyseurs, l'utilisation de ces derniers en quantités élevées, conduits par ailleurs à la formation d'une forte complexation avec le produit final, ce qui généralement un traitement d'hydrolyse laborieux, donnant lieu ainsi à de grandes quantités de déchets corrosifs particulièrement dans le cas de l'acide polyphosphorique (PPA) [68].

Compte tenu de l'intérêt qui s'attache dans cette série à la réaction d'acylation, nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de rechercher d'autres catalyseurs utilisables en quantité moindre, et qui fourniraient de bons rendements dans les conditions de réaction selon Friedel-Crafts.

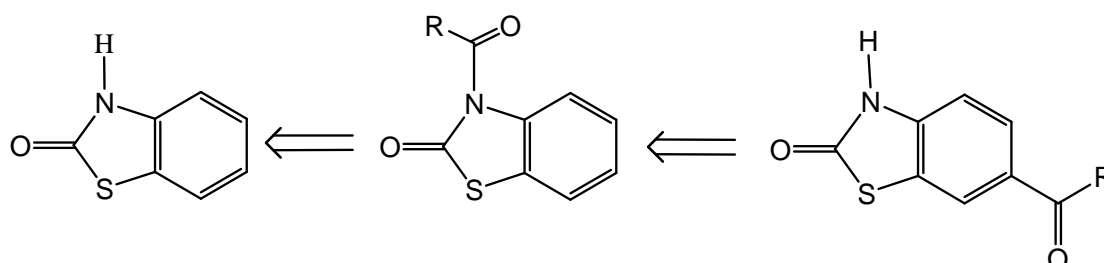
En effet, outre l'intérêt pharmacologique propre de ces dérivés acylés, ces derniers constituent une matière première ouvrant l'accès à de nombreux produits digne d'intérêt en chimie hétérocyclique et médicamenteuse [27-53].

Les investigations sur le rôle du catalyseur de type acide de Lewis, lors de l'acylation de structures particulièrement riches en électrons, étaient susceptibles de nous inciter à examiner les possibilités d'extension, et les limites en partie de l'utilisation d'autres espèces complexes que celui du chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$ -DMF. En effet, ceci nous a conduit dans un premier temps à examiner l'acylation de la 2(3*H*)-benzothiazolone en présence du chlorure de zinc comme catalyseur, et le *N,N*-diméthylformamide comme agent de complexation [69, 70].

Cependant, les nombreux essais d'acylations réalisés sur la 2(3*H*)-benzothiazolone, ou sur son dérivé la 3-méthyl-2(3*H*)-benzothiazolone en présence de ce complexe,  $\text{ZnCl}_2$ -DMF soit, le chlorure de zinc-*N,N*-diméthylformamide

obtenu et formulé au laboratoire, ne nous ont pas permis d'améliorer ni les rendements, qui sont malheureusement plus bas comparativement à ceux obtenues en présence du complexe  $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ , ni la réduction de la quantité de catalyseur mis en œuvre [69, 70].

Par ailleurs, nous avons supposé qu'en réalité cette réaction d'acylation se faisait après une substitution, in situ, conduisant tout d'abord à des *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones et qui en présence de catalyseur type acide de Lewis subissent un mécanisme selon une transposition de Fries provoquant ainsi le transfert du groupement acyl de la position 3 à la position 6 de la structure hétérocyclique de la 2(3*H*)-benzothiazolone. Cette hypothèse est en effet en accord avec les données de la littérature [69]. D'ailleurs, l'analyse rétrosynthétique décrite dans le schéma 2, traduit ce passage éventuel par cette transposition.



Analyse rétro synthétique basée sur le passage par la transposition de Fries

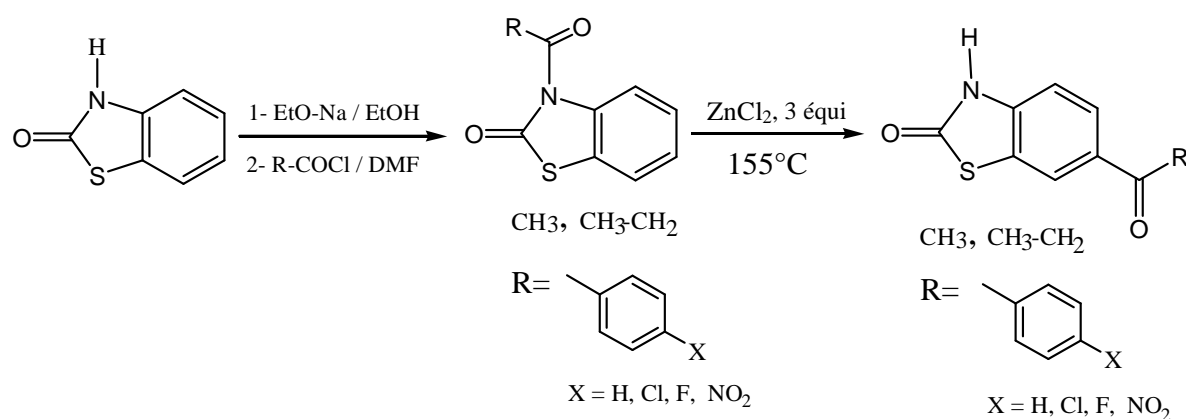
### Schéma 2

Cependant, les différents essais consacrés à l'application des conditions de transposition de Fries au *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolone en présence du complexe  $\text{ZnCl}_2\text{-DMF}$ , se sont malheureusement tous soldés par des échecs.

A la suite de cette série d'échecs, nous nous sommes alors attachés à la recherche et à la mise au point d'une autre méthode de synthèse, basée particulièrement sur le principe d'une chimie dite propre. Selon cette dernière, la

réaction chimique peut être réalisée par un contact intime et étroit des différents réactifs mis en œuvre.

En effet, mise au point et réalisé au laboratoire (Schéma 3), cette réaction sans solvant à deux composants solide-solide représentée ici par le chlorure de zinc et le 3-acyl-2(3H)-benzothiazolone [ZnCl<sub>2</sub>-3-acyl-2(3H)-benzothiazolone] en un seul réacteur, nous a permis selon une transposition de Fries d'aboutir à toute une série de 6-acyl-2(3H)-benzothiazolones avec de bons rendements, et dont les propriétés physico-chimiques se sont révélés comparables à celles des composés obtenus dans le cas du complexe de référence le chlorure d'aluminium-N,N-diméthylformamide (AlCl<sub>3</sub>-DMF) [23, 58, 65].



**Schéma 3**

Quoi qu'il en soit, cette méthode à notre avis prometteuse, mérite une attention particulière et une étude approfondie dans l'avenir. En effet, ce type de réactions sans solvant en synthèse organique permettra, sans doute, dans certains cas de développer une technologie propre, efficace mais aussi économique.

En pratique, cette réaction a été réalisée par chauffage des 3-acyl-2(3H)-benzothiazolones, préalablement préparées [69] en présence du chlorure de zinc.

Outre le côté écologique, Cette méthode ainsi élaborée a constituée pour nous, une bonne alternative dont les avantages et les potentialités offertes résident particulièrement dans une réduction sensible de la quantité du catalyseur mis en œuvre, comparativement aux conditions utilisant et le complexe  $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ ,  $\text{ZnCl}_2\text{-DMF}$  et l'acide polyphosphorique (PPA) [21, 23, 69].

Par ailleurs, sous la pression des problèmes d'environnement et de ses exigences, la recherche de procédés réellement catalytiques constitue aujourd'hui l'un des objectifs clé de la chimie verte [70-81]. Cette dernière prévoit en effet, la mise en œuvre de principes permettant de réduire et d'éliminer l'usage ou la régénération de substances néfastes pour l'environnement, à savoir par la l'application de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses dites propres. Ainsi, et dans le but de rendre le rôle catalytique des catalyseurs, des procédés ont été essentiellement recherchés et développés au laboratoire et ce par une révision systématique des méthodes de synthèse et de préparation basées principalement sur l'exploration et l'exploitation de nouveaux catalyseurs élaborés [82-96].

Dans ce sens, il est à souligner que ces dernières années la molécule d'iode a connu un regain d'intérêt en tant qu'acide de Lewis, et ce grâce à sa tolérance à l'air et à l'humidité, ce qui représente l'écueil majeur que l'on rencontre lors de l'utilisation des acides de Lewis classiquement employés [97-103]. La molécule d'iode a été utilisée comme catalyseur dans plusieurs conditions de synthèse organique, qui ont permis d'offrir des produits de transformation avec d'excellents rendements et une très grande régiosélectivité telles que les réactions d'acylation des alcools, des amines et les phénols par les anhydrides ou les acétates l'isopropenyl. Ajouté à cela, celles de la réaction de thionation des

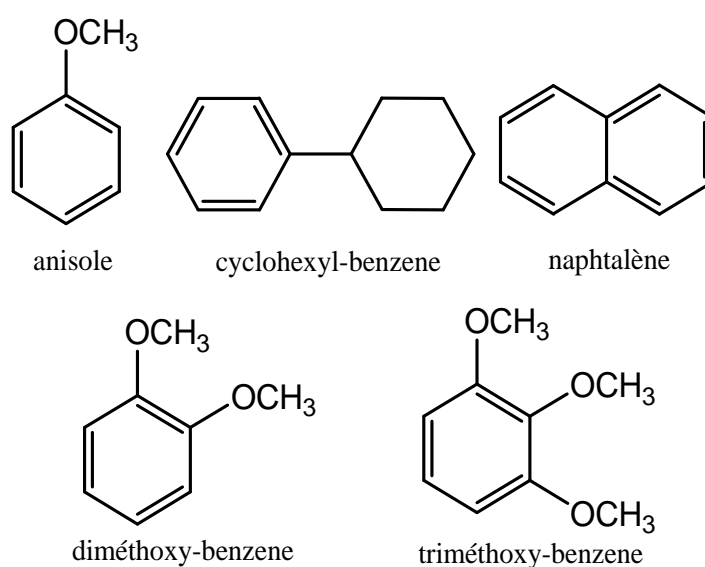
substances aromatiques et hétéroaromatiques, estérification et trans estérification des acides carboxyliques, réactions de diels-alder, préparation de 2-imidazolines et imidazoles à partir des aldéhydes, oxydation des alcools en aldéhydes et cétones, additions du mercaptans au acides carboxyliques alpha-béta-insaturés, couplages des alkylsilanes avec les acides carboxyliques et enfin l'addition de triméthylsilylcyanide aux cétones [104-119].

L'utilisation de la molécule d'iode dans la réaction d'acylation, selon les conditions de Friedel-Crafts, n'a été évoquée pour la première fois qu'en 1958 [120-124]. Etant donné les temps et les températures élevées de cette réaction, cette méthode n'a jamais rencontrée de grand succès au passé [120-124]. A titre d'exemple, la réaction de l'anisole avec le chlorure de 4-chlorobenzoyl en présence de la molécule d'iode ( $I_2$ ) sous agitation à 120°C, a donné le 4-chloro-4-méthoxybenzophénone avec de rendements ne dépassant pas 56 % et ce après 4.5 jours [124].

Par ailleurs, et dans le cadre de travaux antérieurs notre équipe a développé une expertise importante dans la chimie de la 2(3*H*)-benzoxazolone et de son bioisostère soufré, à savoir la 2(3*H*)-benzothiazolone en particulier dans l'axe de l'acylation selon Friedel-Crafts au moyen du complexe  $AlCl_3$ -DMF mis au point par notre équipe [22, 23, 58, 125].

En effet, ces résultats antérieurement obtenus lors de la préparation de toutes une série de dérivés de 6-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones et de 6-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones, nous ont incité à rechercher des conditions autres que celles utilisant le complexe chlorure d'aluminium-*N,N*-diméthylformamide ( $AlCl_3$ -DMF).

A partir de ces considérations, il nous a semblé que le chlorure d'aluminium-*N,N*-diméthylformamide ( $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ ) était susceptible de constituer un prototype dans la recherche de nouveaux complexes catalyseurs utilisable dans les réactions de Friedel-Crafts. Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à la molécule d'iode, dont l'intérêt a été évoqué par le passé dans de nombreuses revues scientifiques [97-119]. En effet, l'étude systématique entreprise dans ce sens nous a finalement permis d'accéder à une espèce de complexe  $\text{I}_2\text{-DMF}$ , dans lequel le remplacement du chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) par la molécule d'iode semble présenter une alternative intéressante dans la réaction d'acylation des composés aromatiques riches en électrons de type  $\pi$  et  $n$ . Cependant, pour affiner et évaluer les potentialités catalytiques de ce nouveau complexe ( $\text{I}_2\text{-DMF}$ ) dans les conditions de réaction selon Friedel-Crafts, nous avons réalisé dans un premier temps et ce à titre exploratoire, l'acylation de certains composés aromatiques dits activés, tels que l'anisole, cyclohexène, naphtalène, 1,2-diméthoxybenzène et le 1,2-triméthoxybenzène figure 8.



Composés aromatiques acylés dans le complexe  $\text{I}_2\text{-DMF}$

**Fig. 8**

Bien que le mécanisme réactionnel et loin d'être élucidé, nous supposons que la molécule d'iode est susceptible de former un complexe plus au moins stable par interaction avec l'atome d'oxygène tels que celui du carbonyle, du *N,N*-diméthylformamide (DMF) utilisé comme solvant de complexation et celui de l'halogénure d'acide utilisé comme agent d'acylation.

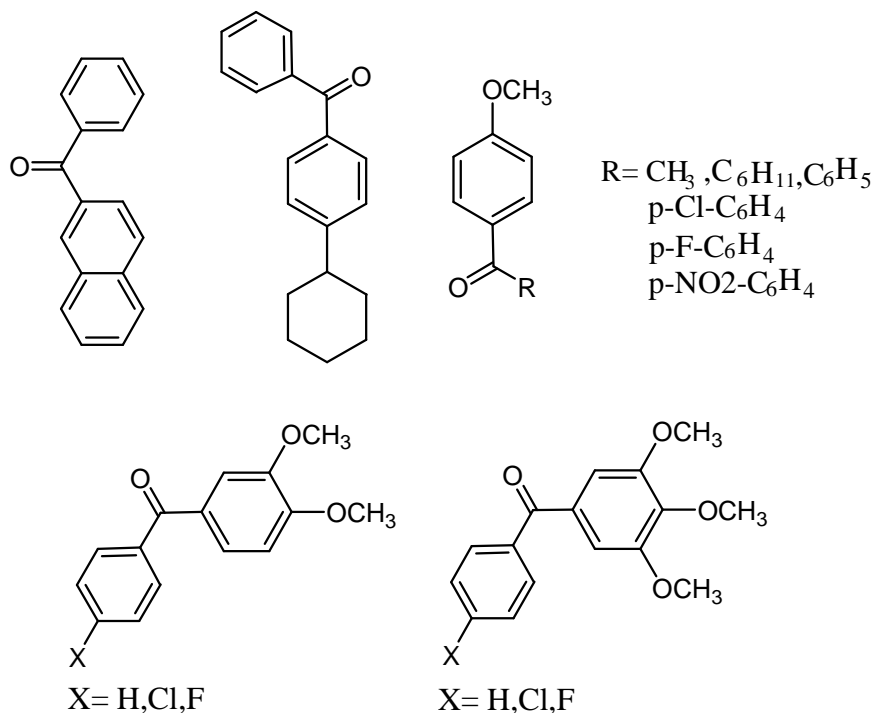
A partir de cette hypothèse, même qu'il n'existe pas de preuves directes, la formation à notre avis d'un complexe du 3<sup>ème</sup> ordre est largement probable. Ce dernier a priori moins stable se réarrange pour conduire à la formation de l'agent électrophile acylant.

Par ailleurs, l'étude bibliographique réalisée pour ce complexe I<sub>2</sub>-DMF, nous a appris qu'il n'avait jamais été décrit, et moins encore dans les réactions d'acylations ou dans l'application des conditions de réaction selon Friedel-Crafts.

Outre, d'avoir précisé les conditions de formation de l'espèce complexe (I<sub>2</sub>-DMF); l'ordre d'introduction des différents réactifs ainsi que l'influence de la température sur cette réaction ont été parallèlement optimisés. Cependant, le rapport I<sub>2</sub>/DMF a été vérifié, il est respectivement: 1/1 pour cette réaction. Cette étape nous a par ailleurs, permis de vérifier et de comparer les résultats obtenus avec ceux décrits dans la littérature concernant particulièrement le cas du complexe AlCl<sub>3</sub>-DMF pris dans notre démarche comme complexe référence [120-124].



En effet, les caractéristiques physico-chimiques et spectrales des acyls obtenus selon cette méthode ce sont révélés en tous points identiques à celles rapportés dans la littérature [120-124], lesquelles sont rassemblés dans la figure 9.



Produits d'acylation des composés aromatiques acylés dans le complexe I<sub>2</sub>-DMF

**Fig. 9**

Encouragé par ces résultats préliminaires et exploratoires, il nous a donc paru intéressant d'examiner la possibilité d'extension de cette étude à la réaction d'acylation de la 3-méthyl-2(3*H*)-benzoxazolone et son bioisostère soufré, à savoir la 3-méthyl-2(3*H*)-benzothiazolone prises ici comme matières premières en présence du complexe iode-*N,N*-diméthylformamide (I<sub>2</sub>-DMF) comme solvant et catalyseur. Divers essais ont été réalisés au laboratoire en utilisant des exemples d'halogénures d'acides aliphatiques et aromatiques, tels que le chlorure d'acétyle et celui du benzoyle comme agents d'acylations.

Quoi qu'il en soit, les conditions expérimentales que nous avons ainsi déterminées nous ont permis d'obtenir les dérivés attendus avec des rendements de (63% à 71%) (Schéma 4).

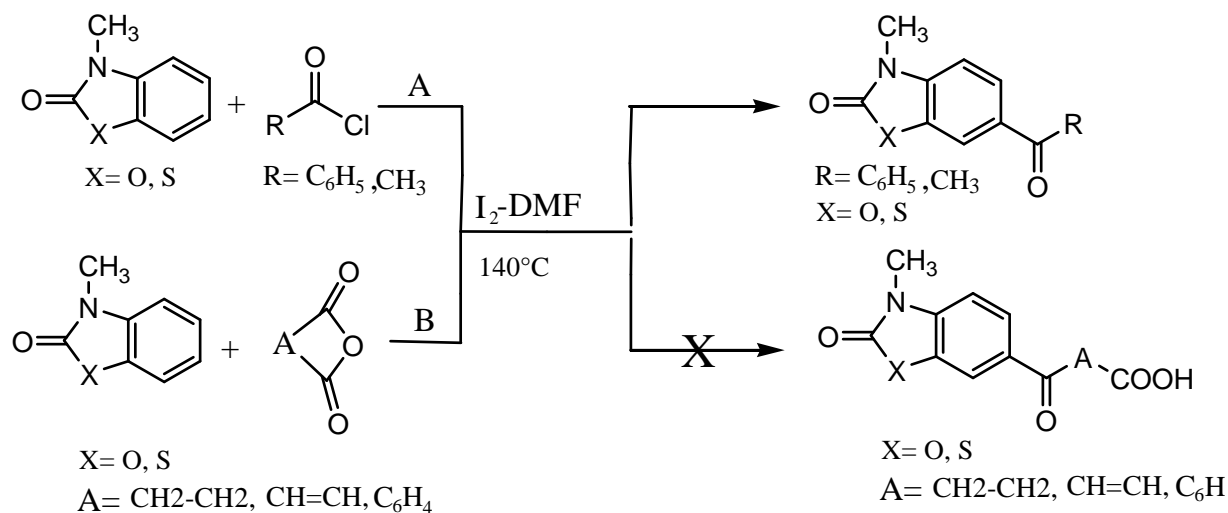


Schéma 4

Outre son aspect chimique fondamental, cette étude est aussi susceptible de présenter un intérêt pharmacologique potentiel. Les acyles 2(3*H*)-benzoxazolones et 2(3*H*)-benzothiazolones sont particulièrement douées des propriétés analgésiques important [36, 126].

Ce protocole expérimental, ainsi déterminé, conduit aussi au même dérivés mono substitués en position 6 des deux structures hétérocycliques la 2(3*H*)-benzoxazolone et son bioisostère soufré la 2(3*H*)-benzothiazolone. Ces résultats, bien que limités, semblent confirmés ceux déjà obtenus auparavant dans le cas de l'acide polyphosphorique (PPA) et celui du complexe chlorure d'aluminium-N,N-diméthylformamide ( $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ ) [23, 58]. En effet, la réactivité de la position 6 est cependant confirmée par radiocristallographie dans le cas de la structure de la 6-benzoyl-2(3*H*)-benzoxazolone, et celle de son bioisostère soufré la 6-benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone. Ces deux composés ont été par ailleurs développées

jusqu'au stade des essais cliniques pour leurs propriétés analgésiques intenses [36, 126].

Cependant, les quelques essais réalisés selon ce protocole avec des anhydrides d'acides tel que l'anhydride succinique, maléique et phtalique ne nous ont malheureusement pas permis d'obtenir les produits correspondants (Schéma 4), et ce quelque soient les conditions expérimentales utilisées à savoir la température et la durée des réactions. Il semble que cet échec est vraisemblablement dû à la sublimation inattendue de ces anhydrides sous l'effet de la température de la réaction [69].

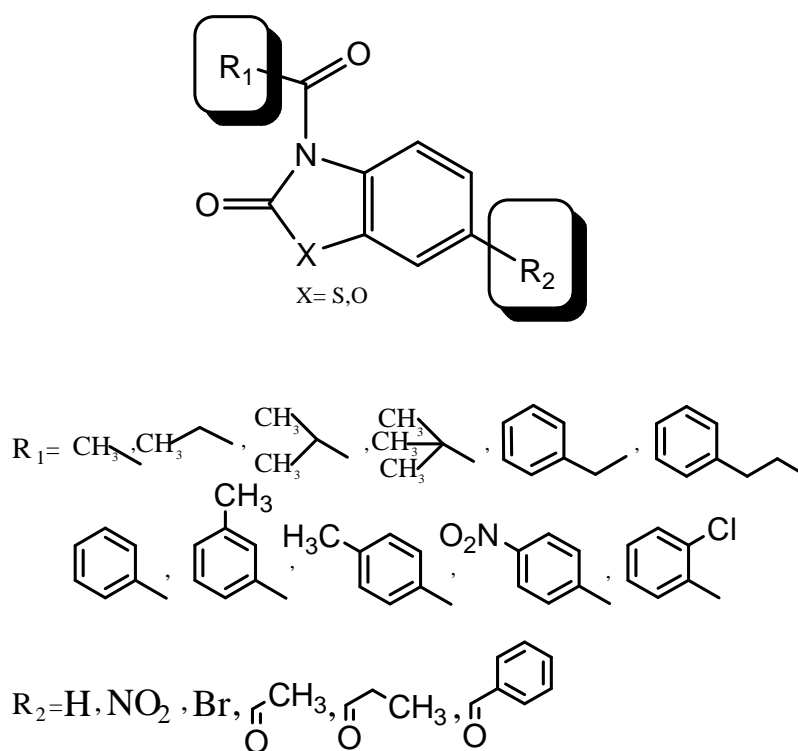
Cependant, si ce protocole de synthèse que nous venons d'exposer présente l'avantage d'être aussi régiosélectif, on peut néanmoins lui reprocher de ce dérouler dans des conditions relativement drastiques, à savoir l'importance de la durée moyenne des réactions et la température de chauffage trop élevé. A titre d'exemple, la réaction de l'anisole avec le chlorure de benzoyle en présence du complexe ( $I_2/DMF$ ), a donné le 4-méthoxybenzophénone avec un rendement de 81% et ce après 12 heures de chauffage à 140° Celsius [124].

De nos jours, la stratégie mise à la disposition des pharmacochimistes, pour développer des molécules bioactives d'une cible donnée, est celle d'un criblage à haut débit de toute une librairie de composés. La stratégie de base est donc d'assembler toutes les combinaisons possibles d'un jeu de "building blocks", lesquels est généralement obtenue par synthèse parallèle, puis de tester les molécules résultantes, stratagèmes pour déterminer l'identité de tout composé prometteur [127].

En effet, cette stratégie de synthèse a fait l'objet de la dernière partie de nos recherches qui vise essentiellement la création de telle librairie.

Ainsi et en outre de l'aspect chimique fondamental, l'aspect pharmacologique [56, 57, 66] s'est concrétisé par la synthèse d'une série de dérivés *N*-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones et *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones, diversement substitués sur l'ensemble de leur noyau aromatique.

Nous avons ainsi préparé une librairie de 132 composés répondant à la structure générale suivante (figure 10).



Structure chimique de la librairie

**Fig. 10**

L'introduction de groupements acyles diversement substitués au niveau de l'atome d'azote (position 3), constitue un exemple très caractéristique de la pharmacomodulation.

La pharmacomodulation représente, en effet, l'un des moyens de la recherche en chimie thérapeutique. Il consiste à modifier certains éléments structuraux d'une molécule dans le but de renforcer une composante de l'activité biologique, de diminuer ou de supprimer ses effets secondaires indésirables et d'améliorer ainsi l'indice thérapeutique [127, 128].

Comme il a été indiqué plus haut, Cette librairie de composé a été préparée à partir de la 2(3*H*)-benzoxazolone et de la 2(3*H*)-benzothiazolone, et de certaines de leurs dérivés en particulier des dérivés bromés, nitrés et acylés dont les propriétés physico-chimies et spectrales permettant de les différencier ont été réalisées.

Les caractéristiques structurales retenues pour ces deux séries de dérivés benzoxazolinoniques et benzothiazolinoniques, constituant cette librairie concernent principalement:

1- La nature des groupements (**R<sub>1</sub>**), introduit au niveau de l'atome d'azote du cycle oxazolinonique et thiazolinonique, (aliphatiques, arylaliphatique, aromatiques), est susceptible de retentir à la fois sur la conformation des molécules et sur leur lipophilies relatives [127].

2- Les substituants (**R<sub>2</sub>**), au niveau du cycle aromatique en position 6 de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone, (acyles aromatiques, aliphatiques ou diverses groupements; NO<sub>2</sub>, Br), interviennent surtout par leurs effets électroniques et stériques [53, 61].

Ces deux paramètres signalés, sont en effet largement exploités dans la conception des molécules à visées médicamenteuses, d'ailleurs, la littérature

foisonne d'exemples d'applications de ce concept, particulièrement dans le domaine de la pharmacochimie [127-138].

La lipophilie conditionne le passage membranaire de la structure médicamenteuse, et donc sa diffusion avec un volume de distribution important. D'autre part, les effets électroniques des substituants d'un médicament, influencent son ionisation, sa polarité et donc sa facilité à traverser les membranes cellulaires, ou d'augmenter l'intensité de sa liaison à savoir avec le récepteur [127, 138].

Les effets stériques sont indispensables pour qu'un médicament interagisse avec un récepteur, ou une enzyme pour se lier au site récepteur. La grosseur et la forme de la molécule influencent beaucoup ce processus, soit négativement en empêchant l'approche, soit positivement en orientant correctement la molécule [127, 138].

Outre leurs effets électroniques et stériques, le choix de ces substituants en position 6 des noyaux aromatiques de la 2(3*H*)-benzoxazolone et de son bioisostère soufré la 2(3*H*)-benzothiazolone ont été retenus selon des critères purement pharmacologiques.

En effet, l'évaluation pharmacologique de certains de leurs analogues par le passé dans les domaines analgésiques, anti-inflammatoires, psychotrope, anti-bactérienne, anti-cancer, et normolipémiant, est particulièrement concluante [56, 65].

Cette librairie ainsi préparée est susceptible donc de présenter un intérêt sur le plan pharmacologique, particulièrement dans les domaines anti-inflammatoires, analgésiques, comme ligands des récepteurs cannabinoïdes (CB1) et (CB2) et enfin comme ligands des récepteurs (sigma-1) et (sigma-2).

Le système endocannabinoïde est impliqué dans de nombreux processus physico- pathologique, notamment les régulations de l'inflammation, de l'appétit et de la prolifération cellulaire [139]. Les endocannabinoïdes sont des dérivés d'acides gras polyinsaturés qui agissent sur des récepteurs appelés cannabinoïdes (CB1) et (CB2). Ils sont produits seulement quand et où c'est nécessaire, pour rétablir les équilibres perturbés. Ils agissent localement mais ils sont malheureusement immédiatement métabolisés après leur action par la monoglycérade lipase (MGL) [140].

Les ligands des récepteurs (sigma-1) présentent un intérêt principalement dans le cadre du système nerveux central: Neuroprotection, épilepsie, dépression, traitement de la dépendance à la cocaïne et action anti-amnésique. Les ligands des récepteurs (sigma-2) se tournent plus résolument vers le cancer étant donné leur capacité d'induire l'apoptose sur des lignées de cellules cancéreuses [141].

Cette librairie de produit est en phase d'évaluation au sein de l'unité de Chimie Pharmaceutique et Radio-pharmacie de l'Université Catholique de Louvain situé à Bruxelles.

# Partie Théorique



# Chapitre I

**Propriétés chimiques  
de la 2(3H)-benzoxazolone  
et de la 2(3H)-benzothiazolone**

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'un des objectifs de nos recherches était celui d'optimiser et de vérifier les propriétés catalytiques de certains acides de Lewis, à savoir le  $ZnCl_2$  en présence et/ou en absence de diméthylformamide (DMF), mais plus particulièrement celles du complexe ( $I_2$ -DMF), dans les conditions de réaction de Friedel-Crafts, permettant généralement d'acyler les noyaux aromatiques des composés activés mais également de comparer nos résultats avec ceux obtenus en présence du complexe ( $AlCl_3$ -DMF) fréquemment utilisé [23, 58]. Sur le plan chimique, la réactivité de la 2(3H)-benzoxazolone et la 2(3H)-benzothiazolone se traduit par trois grandes séries de réactions:

## **I- Propriétés chimiques de la 2(3H)-benzoxazolone et de la 2(3H)-benzothiazolone:**

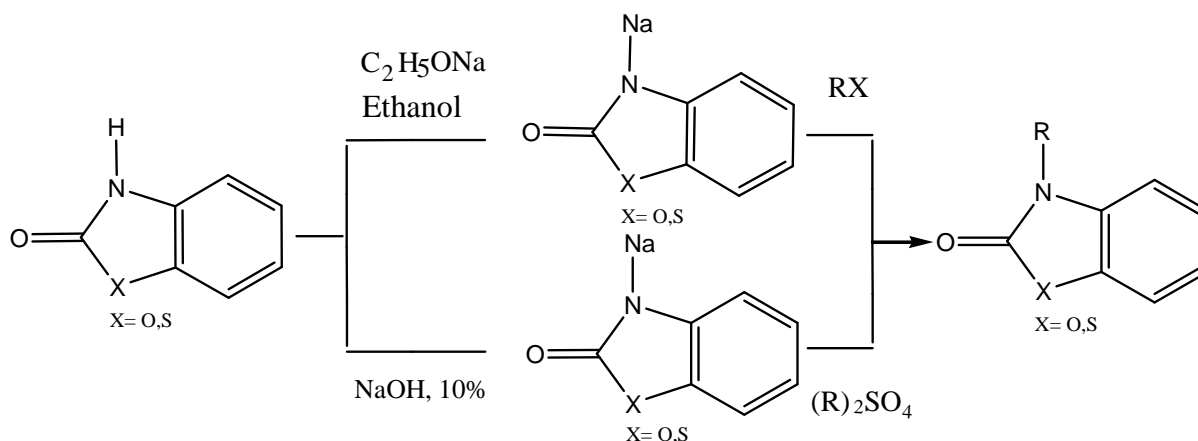
### **1- Substitution de l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote:**

#### **1-1- 2(3H)-benzoxazolone et 2(3H)-benzothiazolone sodées:**

La mobilité de l'atome d'hydrogène, (caractère acide) porté par l'atome d'azote des deux structures hétérocycliques, la 2(3H)-benzoxazolone et la 2(3H)-benzothiazolone est facilement remplaçable par des ions métalliques tels que le sodium (Na). Sur le plan pratique, les dérivés sodés s'obtiennent facilement par l'action de l'éthylate de sodium ( $CH_3CH_2ONa$ ) en milieu alcoolique anhydre. Ces dérivés qui sont assez soluble dans l'eau mais moins dans les alcools peuvent être isolés en chassant le solvant dans lequel ils ont été préparés [10, 65, 66, 127, 142-144]. Par ailleurs, nous indiquons que les dérivés sodés de la 2(3H)-benzoxazolone et de la 2(3H)-benzothiazolone peuvent être obtenus par l'action ou en présence d'une solution sodique à 10% [10, 53, 65, 66, 127, 142].

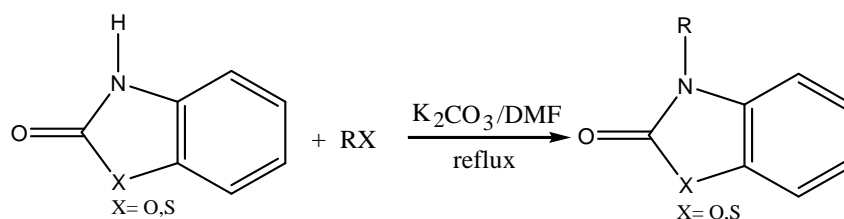
## 1- 2- *N*-alkyl-2(3H)-benzoxazolones et 2(3H)-benzothiazolones:

Ces composés peuvent être préparés soit en milieu alcalin à savoir une solution sodique à (10%), en présence de dialkylsulfate, ou encore par le biais de leurs dérivés sodés dans divers solvants organiques anhydres (méthanol, éthanol, butanol,...etc). En effet, les dérivés sodés de la 2(3H)-benzoxazolone et la 2(3H)-benzothiazolone réagissent facilement sur les dérivés halogénés aliphatiques, en donnant naissance à des dérivés *N*-alkyles simples (méthyle, éthyle, propyle, ect.....) ou plus complexes (allyle, hydroxy-éthyle, ect.....) [65, 66, 127, 142-144] (Schéma 5).



**Schéma 5**

Par ailleurs, les dérivés *N*-alkylés peuvent être préparés par l'action des halogénures d'alkyles sur la 2(3H)-benzoxazolone, et la 2(3H)-benzothiazolone en présence du carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dans le *N,N*-diméthylformamide ou l'acétone à reflux [145, 146] (Schéma 6).



**Schéma 6**

Signalons aussi la possibilité de la réaction de cyanoéthylation par action du nitrile acrylique sur la 2(3*H*)-benzoxazolone, et la 2(3*H*)-benzothiazolone laquelle avait permis l'accès aux acides *N*-propioniques (Schéma 7) [147].

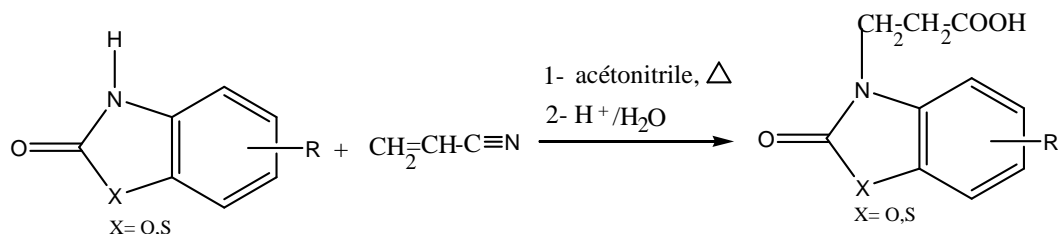


Schéma 7

1- C- La mobilité de l'atome d'hydrogène lié à l'azote permet également à la 2(3*H*)-benzoxazolone, et la 2(3*H*)-benzothiazolone de réagir avec le formol et les amines secondaires pour former des bases de Manich [148, 149], (Schéma 8).

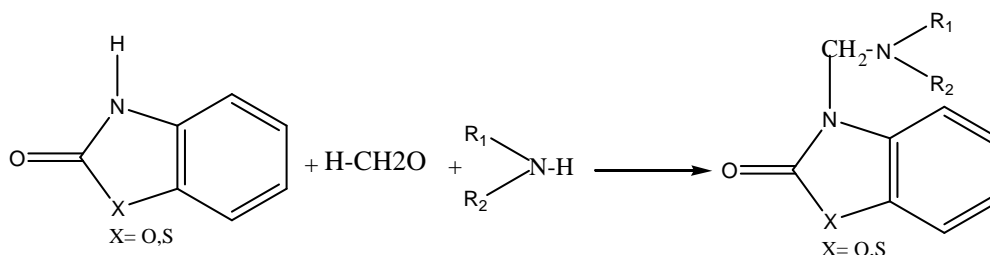


Schéma 8

## II - Ouverture du cycle oxazolinonique et thiazolinonique:

La 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone sont pratiquement insensibles à l'action des acides [10], mais il n'en est pas de même quant à l'action des bases tels que NaOH, KOH qui conduisent respectivement à l'ortho-aminophénol et l'ortho-aminothiophénol. Les indications de la littérature sont nombreuses décrivant les possibilités de préparation des ortho-aminophénols et ortho-aminothiophénols diversement substitués par ouverture de ces structures hétérocycliques (Schéma 9) [10, 65, 150]. En effet, cette propriété avait permis dans

certains cas d'accéder à des structures simples mais inaccessibles par d'autres voies de synthèse [151].

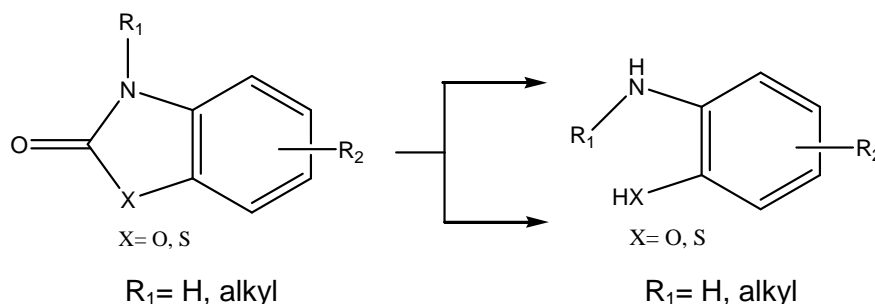


Schéma 9

Nous citons par ailleurs, que dans le cas de la 2(3H)-benzoxazolone, l'action de l'hydrazine conduit à l'ouverture du cycle oxazolinonique [152], par contre la 2(3H)-benzothiazolone réagit comme une cétone sur l'hydrazine selon le (Schéma 10) [153].

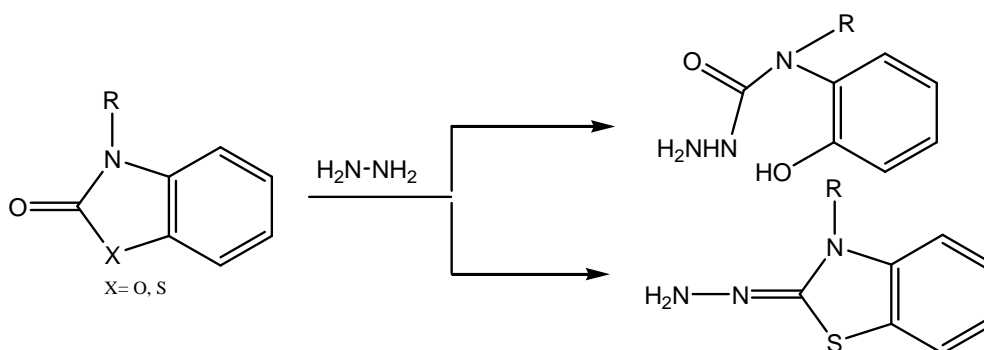


Schéma 10

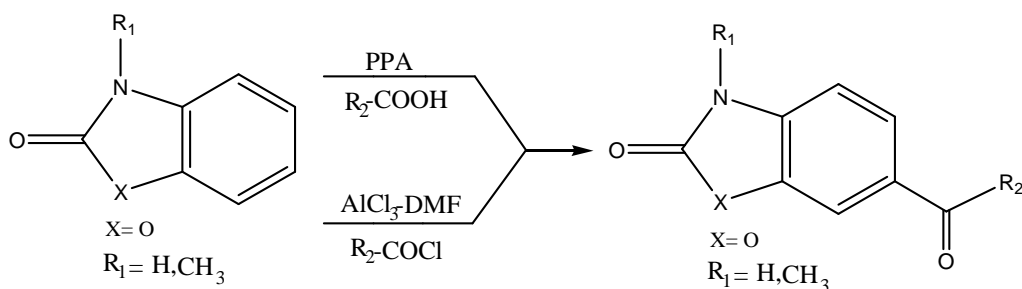
### III- Réactions de substitutions sur les noyaux aromatiques:

Dans les réactions de substitution, sur les noyaux aromatiques de la de la 2(3H)-benzoxazolone et celui de la 2(3H)-benzothiazolone, la position 6 est privilégiée [66]. En effet, les réactions d'acylation, d'halogénéation, de nitration et de sulfonation conduisent toutes à des dérivés monosubstitués en position 6 [10, 65, 66]. La modification des conditions expérimentales permet dans certains cas, d'obtenir des dérivés disubstitués en position 4,6 ou 5 et 6 [10]. Cependant l'obtention de ces

dérivés polysubstitués est essentiellement constaté dans les réactions d'alkylations [22, 36, 63]. Ceci est en effet, le reflet de la réactivité particulière du noyau benzénique de la 2(3H)-benzoxazolone et celui de la 2(3H)-benzothiazolone sur lequel, cependant, la première substitution s'effectue toujours en position 6 [66].

Compte tenu de la réactivité générale de la 2(3H)-benzoxazolone, et la 2(3H)-benzothiazolone vis-à-vis des réactifs électrophiles, il est intéressant de noter que la réaction d'acylation du noyau aromatique de la 2(3H)-benzoxazolone n'a été décrite pour la première fois qu'en 1973 [10, 21]. Ce premier procédé, (Schéma 11) utilise l'acide polyphosphorique (PPA) comme solvant et catalyseur, et l'acide organique comme agent acylant. Cette réaction est applicable aux acides aliphatiques, aromatiques et arylaliphatiques. Elle comporte néanmoins des inconvénients, tels que la température et le temps de réaction, ajouté à cela l'impossibilité d'application de ce procédé aux acides halogénés, diacides, acides hétérocycliques et anhydrides.

Les inconvénients et les limites de l'utilisation de l'acide polyphosphorique (PPA), dans la réaction d'acylation de la 2(3H)-benzoxazolone ont été remédiées grâce à la mise au point d'une nouvelle méthode expérimentale d'acylation en 1991 (Schéma 11) [22, 23].



**Schéma 12**

Il consiste à utiliser le complexe chlorure d'aluminium *N,N*-diméthylformamide ( $\text{AlCl}_3$ -DMF) comme solvant et catalyseur, et les halogénures d'acides organiques ou leurs

anhydrides comme agents acylants. Cette méthode a permis non seulement d'améliorer les rendements, mais également d'obtenir des acyl-2(3H)-benzoxazolones non accessibles avec l'acide polyphosphorique (PPA).

Il est à noter aussi, que l'acylation de la 2(3H)-benzothiazolone en présence de l'acide polyphosphorique, n'a été décrite qu'en 1994 [58]. Par la suite, l'acylation de cet hétérocycle par l'application des conditions utilisant le complexe (AlCl<sub>3</sub>-DMF), avait permis de vérifier que la 2(3H)-benzothiazolone présente un comportement identique à son bioisostère oxygéné et la substitution s'effectue toujours en position 6 [22, 23, 58].



# Chapitre II

**Acylation de la 2(3H)-benzothiazolone en  
présence de (ZnCl<sub>2</sub>-DMF) et conditions de  
transposition de Fries**

L'acylation du noyau aromatique selon Friedel-Crafts, est l'une des méthodes les plus utilisées pour aboutir à la formation de liaisons carbone-carbone. La première apparition de cette réaction a été mentionnée par Grucarevic et Merz, dans une communication préliminaire parue dans une revue hebdomadaire de chimie scientifique et industrielle, du mois de juin 1873 [154]. Après cette communication, Olah a rapporté la référence de cette réaction dans une revue historique consacrée essentiellement à l'ensemble des travaux chimiques de Friedel-Crafts utilisant le catalyseur (Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>) dans l'acylation des composés aromatiques [155].

La formation de la liaison carbone-carbone dans les conditions de la réaction de Friedel-Crafts, fait intervenir la formation d'un intermédiaire très réactif connu sous le nom (acylium), dont la structure générale est (RC O:<sup>+</sup>). Le comportement de cet intermédiaire et ces applications potentielles en synthèse organique, notamment dans la synthèse des cétones est maintenant suffisamment connu. Depuis, le nombre de voies d'accès à ce type d'intermédiaire réactif a augmenté considérablement et leur apparition en synthèse est de plus en plus fréquents [156].

La synthèse des cétones aromatiques, s'effectue par l'action d'un agent d'acylation en présence d'un acide de Lewis comme catalyseur. Le chlorure d'aluminium est le plus souvent employé [157], dans certains cas d'autres acides de Lewis et même des acides protoniques sont utilisés [10, 156]. L'agent acylant usuel est un halogénure d'acide ou de son anhydride représentant ici la base de Lewis. Cependant, outre les méthodes de synthèses choisies et utilisées, le rendement en produits désirés dépend en pratique du contrôle de la température, du temps de réaction et de l'ordre d'introduction des réactifs nécessaires.

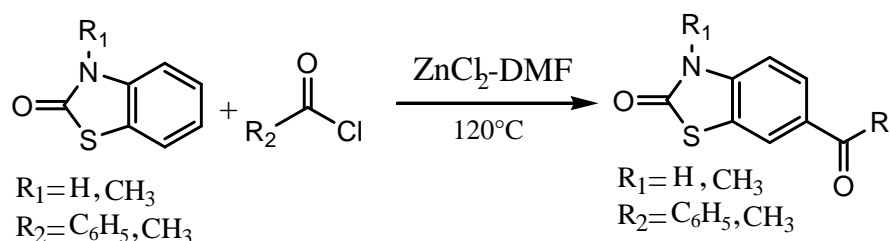
Si l'utilisation du complexe chlorure d'aluminium *N,N*-diméthylformamide (AlCl<sub>3</sub>-DMF) est relativement récente [23, 24], ce dernier avait en effet, permis d'obtenir une réactivité spécifique pour l'acylation des composés aromatiques particulièrement riches en électrons. Cependant, le principal problème rencontré lors de la réaction d'acylation de ces composés selon Friedel-Crafts, réside en particulier dans leurs complexations désactivantes en présence de catalyseurs type acide de Lewis, à savoir; TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> et InCl<sub>4</sub>. Selon la littérature, parmi ces acides seul le chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) semble présenter une efficacité satisfaisante dans le cas d'acylation des substances aromatiques riches en électrons [23, 58, 65].

D'autre part et selon toujours la littérature [23], la particulière efficacité même critiquable du chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>), réside dans l'utilisation d'un large excès de ce dernier lequel est largement plus que stéchiométrique à savoir 7 à 11 équivalents, ce qui provoque en pratique la formation d'un complexe très stable avec ces substrats [23]. Ce complexe ainsi formé ne serait cependant solubilisé de manière suffisante que par l'utilisation d'un solvant suffisamment polaire tels que le *N,N*-diméthylformamide (DMF) [23, 65]. Ce dernier, en solubilisant le complexe formé semble rendre plus réactif l'ion acylium vis-à-vis des substances aromatiques riches en électrons et favorisant ainsi la réaction dans le sens de la substitution électrophile sur le noyau aromatique.

Cependant, l'application de ces conditions expérimentales mises au point au laboratoire utilisant le complexe ZnCl<sub>2</sub>-DMF comme solvant et catalyseur (schéma 12), nous a malheureusement pas permis ni la réduction de la quantité du catalyseur à savoir ZnCl<sub>2</sub>, ni d'améliorer le rendement en dérivé acylé de la 2(3H)-

benzothiazolone ou de son dérivé N-méthylé, prises ici comme modèles dans notre démarche [69].

Le protocole expérimental dans ce cas consiste à porter à 120°C et sous agitation, le milieu réactionnel constitué de la 2(3H)-benzothiazolone ou de son dérivé N-méthylé en présence du complexe ZnCl<sub>2</sub>-DMF. A ce dernier préalablement préparé et utilisé comme solvant et catalyseur, on ajoute lentement et sous agitation l'halogénure d'acide utilisé comme agent acylant (Schéma 12).



**Schéma 12**

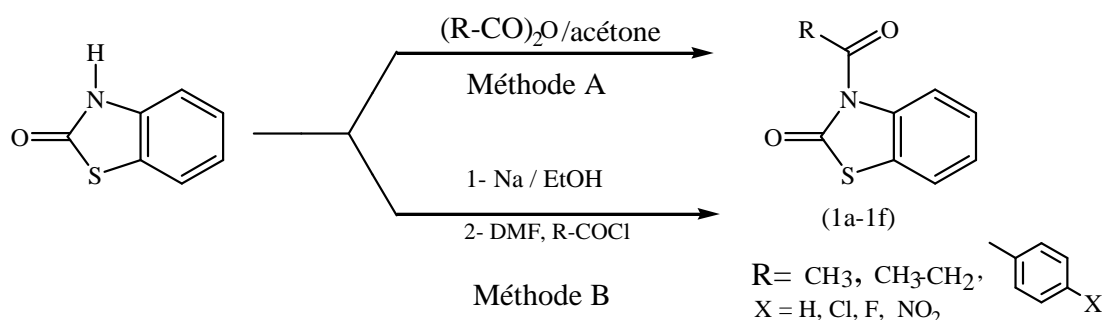
Bien que le rendement s'avère satisfaisant, nous indiquons que la quantité de catalyseur utilisé par cette méthode, reste malheureusement élevée (8 équivalents), et ce quelque soient les conditions expérimentales examinées en particulier la température et le temps de réaction.

En effet, dans le même état d'esprit, l'application d'une autre stratégie de synthèse basée particulièrement sur la réaction de transposition de Fries des 3-acyl-2(3H)-benzothiazolones, préalablement préparés a été recherchée.

En effet, à la suite d'une série d'échecs nous avons finalement pu mettre au point de nouvelles conditions opératoires permettant l'accès avec aisance à toute une série de 6-acyl-2(3H)-benzothiazolones avec de bons rendements [69, 143]. Ces conditions de transpositions ainsi obtenues et appliquées conduisent aussi à une acylation en position 6 du noyau aromatique de la 2(3H)-benzothiazolone,

comparativement aux conditions réactionnelles utilisées et rapportés dans la littérature [133].

Cette stratégie de synthèse consiste tout d'abord à préparer les dérivés *N*-acylés de la 2(3H)-benzothiazolone, utilisables comme matières premières dans notre démarche. Pour accéder à ces derniers, nous avons utilisé les méthodes de synthèses suivantes: (**Schéma 13**)



Selon la méthode (A), la 2(3H)-benzothiazolone préalablement solubilisée dans l'acétone est portée à reflux en présence des anhydrides d'acides correspondant [143]. Cependant, malgré le bon rendement en produits d'arrivée dans le cas des anhydrides aliphatiques, cette méthode évoquée ne s'est pas révélée applicable à tous les anhydrides d'acides, puisque dans le cas des anhydrides benzéniques nous n'avons pas pu obtenir les produits attendus. Cet échec est probablement lié à l'insolubilité constatée de ces anhydrides d'acides dans le milieu réactionnel utilisé à savoir l'acétone.

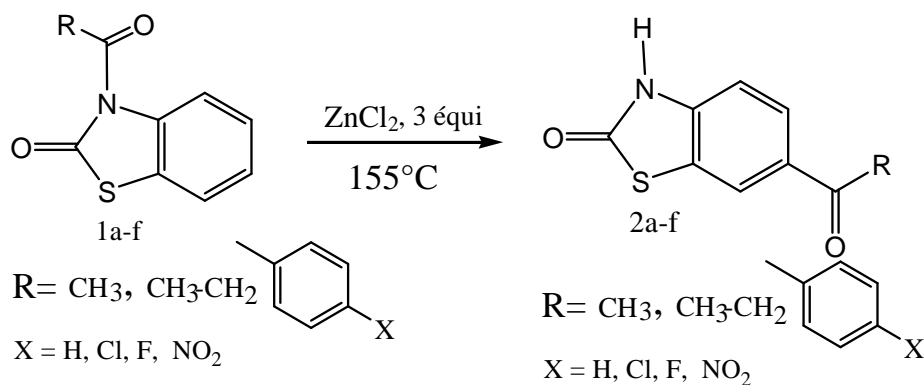
Après ces résultats partiels, nous nous sommes donc tournés vers la deuxième voie de synthèse, (méthode B) laquelle consiste à préparer en premier lieu les dérivés sodés de la 2(3H)-benzothiazolone. En effet, ce dernier a pu être obtenu grâce à la mobilité de l'atome d'hydrogène porté par l'atome d'azote et qui possède par ailleurs des propriétés acides remarquables [127].

Sur le plan pratique, le dérivé sodé de la 2(3H)-benzothiazolone s'obtient en solution en milieu éthanolique absolu par l'action de l'alcoolate, plus généralement d'éthylate de sodium [127, 142]. Le dérivé sodé de la 2(3H)-benzothiazolone ainsi obtenu, et qui est peu soluble dans l'alcool absolu peut être isolé en chassant l'éthanol absolu dans lequel a été préparé. En effet, ce dernier traité par les halogénures d'acides à reflux dans le diméthylformamide, nous a permis d'obtenir toute une série de 3-acyl-2(3H)-benzothiazolones correspondants (**1a-f**) avec d'excellents rendements [28, 142] (Tableau 1).

**Tableau I:** Rendements de 3-acyl-2(3H)-benzothiazolones (**1a-f**)

	R	Méthode (A)-Rdt (%)	Méthode (B)-Rdt (%)
<b>1a</b>	CH <sub>3</sub>	89	97
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	85	94
<b>1c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25	98
<b>1d</b>	( <i>p</i> -Cl)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8	96
<b>1e</b>	( <i>p</i> -NO <sub>2</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0	97
<b>1f</b>	( <i>p</i> -F)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0	97

La migration du groupement acyle de la position 3 de l'hétérocycle benzothiazolinone, à la position 6 du noyau aromatique a été réalisée par chauffage à 155°C des 3-acyl-2(3H)-benzothiazolones en présence du chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), utilisé comme catalyseur selon le schéma suivant:



**Schéma 14**

L'utilisation de ces conditions expérimentales que nous avons ainsi déterminé, nous a permis de préparer avec de bon rendements (**82-94%**), toute une série de 6-acyl-2(3H)-benzothiazolones (**2a-f**), dont les caractéristiques physico-chimiques et spectrales se sont révélés en tous point identiques aux produits obtenus dans le cas du complexe (AlCl<sub>3</sub>-DMF) [58, 65]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

**Tableau II:** Rendements de 6-acyl-2(3H)-benzothiazolones (**2a-f**).

N°	R	ZnCl <sub>2</sub> (équivalent)	Temps de réaction	Rdt(%)
<b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	3	2h,30min	87
<b>2b</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	3	2h,30min	82
<b>2c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	2h,30min	94
<b>2d</b>	( <i>p</i> -Cl)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	3h	86
<b>2e</b>	( <i>p</i> -NO <sub>2</sub> )-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	3h	84
<b>2f</b>	( <i>p</i> -F)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	3h	83

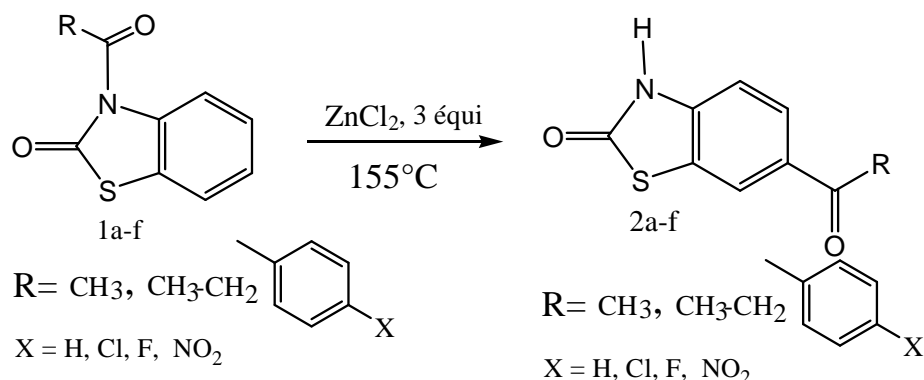
Par ailleurs ce tableau montre que dans le cas où (R) est un noyau aromatique porteur de groupements attracteurs d'électrons tels que le groupement nitro, ne semble pas avoir une influence sur le rendement globale de la réaction.

Selon la littérature [158], les conditions réactionnelles de réarrangement de Fries sont difficilement transposables en milieu industriel. Par ailleurs, selon toujours cette littérature, le réarrangement de Fries ne sera favorisé par rapport au simple clivage de la liaison chimique de type ester, que si le milieu réactionnel est porté de manière brusque et rapide à la température de réaction situé généralement au alentour de 155°C [158].

Dans notre cas, l'application de ces conditions expérimentales indiquées sont irréalisables. L'augmentation de la température de manière brusque et rapide, c'est avéré impossible à réaliser en présence de l'équipement mis à notre disposition au



laboratoire. En effet, les différents essais réalisés dans ce sens au laboratoire ont provoqués non pas la réaction de transposition de Fries comme prévu, mais la rupture de la liaison *N*-Acyl (*N*-CO-R) dans nos produits de départ, conduisant ainsi à la régénération de la 2(3H)-benzothiazolone, que nous avons récupérée et analysée à la fin de chaque réaction (Schéma 15).



**Schéma 15**

Pour favoriser la formation des 6-acyl-2(3H)-benzothiazolones (**2a-f**) selon la transposition de Fries, nous avons donc adopté une autre stratégie de synthèse, selon laquelle le milieu réactionnel constitué de (ZnCl<sub>2</sub>-*N*-Acyl-2(3H)-benzothiazolinone) est tout d'abord préalablement chauffé et porté à 100° Celsius. Ce chauffage préliminaire permet en effet d'obtenir le milieu réactionnel en état de fusion, lequel est homogénéisé par agitation magnétique. Ce dernier à l'état de magma sera ensuite porté de manière progressive à la température de réaction adéquate.

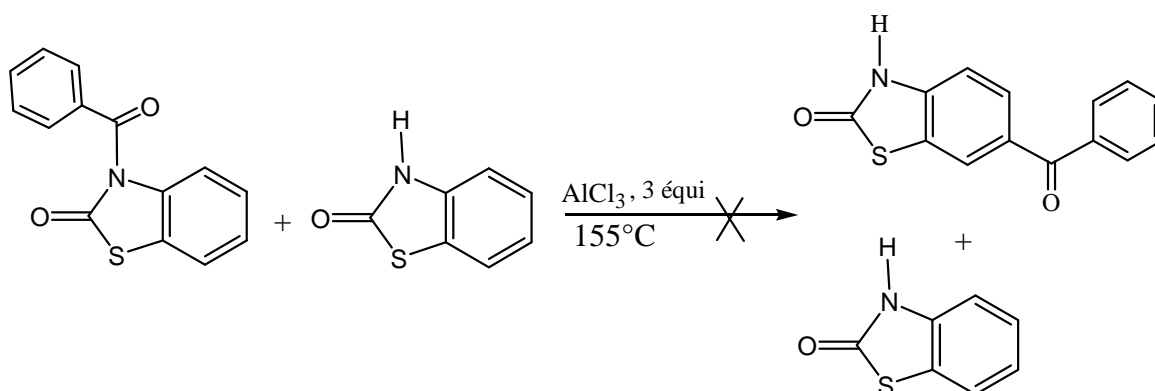
Par ailleurs, nous avons constaté que seules les réactions réalisées sur de faibles nombres de moles, (0,037 moles) de substrats de départ permettent d'obtenir des rendements satisfaisants (tableau II). Par contre, le passage à des réactions à grandes échelles conduit souvent à la formation d'un mélange de

produits difficilement séparables et non identifiables. Ceci semble, en effet en accord avec les données rapportées par la littérature [158].

Le mécanisme de la transposition de Fries n'est pas encore complètement élucidé, même s'il est admis que l'acide de Lewis (ZnCl<sub>2</sub>) génère la formation d'un ion acylium intermédiaire, dont l'évolution ultérieure selon un mécanisme intramoléculaire ou intermoléculaire est cependant encore controversée [143].

L'investigation et l'approfondissement de ce mécanisme, a été tenté auparavant par la mise en œuvre de la réaction d'un mélange de la 3-benzoyl-2(3H)-benzothiazolone, et de la 2(3H)-benzothiazolinone elle même en présence de AlCl<sub>3</sub> [146].

Dans ces conditions aucun produit acylé n'a été détecté [146], cependant cette démarche entreprise ne semble pas permettre à notre avis, ni d'analyser ni d'élucider de manière évidente le mécanisme réactionnel de la transposition de Fries, schématisée selon la séquence réactionnelle suivante.



(Schéma16)

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'utilisation du complexe ZnCl<sub>2</sub>-DMF comme catalyseur dans l'acylation du noyau aromatique de la 2(3H)-benzothiazolone n'a pas permis ni de réduire la quantité du catalyseur ni d'améliorer le rendement en dérivé acylé de la 2(3H)-benzothiazolone [142].

Par contre, l'application de la réaction de transposition de Fries en présence de ZnCl<sub>2</sub>, nous a en effet permis non seulement d'améliorer les rendements, par rapport à l'utilisation du complexe ZnCl<sub>2</sub>-DMF, mais également de diminuer de manière sensible la quantité du catalyseur habituellement mis en œuvre. Parallèlement à cette constatation, l'étude comparative des rendements fournis par les deux méthodes a été réalisée et a donné lieu aux résultats rapportés dans le tableau III.

**Tableau III:** Rendements de 6-acyl-2(3H)-benzothiazolones (**2a-f**) obtenus dans les deux conditions opératoires:

N°	R	ZnCl <sub>2</sub> -DMF méthode			Transp-de Fries		
		ZnCl <sub>2</sub> (équi)	Temp(°C)	Rdt(%)	ZnCl <sub>2</sub> (équi)	Temp(°C)	Rdt(%)
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub>	9	130	67	3	155	87
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	9	130	63	3	155	82
<b>3c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9	140	81	3	155	94
<b>3d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <i>p</i> -Cl)	9	145	68	3	155	86
<b>3e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -( <i>p</i> -NO <sub>2</sub> )	9	145	64	3	155	84
<b>3f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -( <i>p</i> -F)	9	145	25	3	155	83

Les rendements sous les conditions utilisant le complexe ZnCl<sub>2</sub>-DMF, restent toujours inférieurs à ceux obtenus dans les conditions de transposition de Fries en présence du ZnCl<sub>2</sub>. Le facteur essentiel désignant l'intérêt de cette dernière, réside à priori dans la réduction notable des proportions de chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) mis en œuvre. En effet, cette méthode en pratique utilise trois équivalents de chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), comparativement au protocole utilisant le complexe ZnCl<sub>2</sub>-DMF, lequel nécessite neuf équivalents par rapport au dérivé benzothiazolinonique, pour obtenir les dérivés acylés correspondants avec de rendements acceptables.

Cependant, bien que l'efficacité vérifiée des complexes AlCl<sub>3</sub>-DMF, ZnCl<sub>2</sub>-DMF comme catalyseurs dans les réactions d'acylations selon Friedel-Crafts, les essais réalisés au laboratoire avec ces derniers dans l'application de la réaction de transposition de Fries n'ont pas été concluants, et ceux quelque soit les conditions opératoires analysées.

# Chapitre III

# **Acylation dans le complexe (I<sub>2</sub>-DMF)**

Comme nous l'avons signalé précédemment, la molécule d'iode a connu un regain d'intérêt en tant qu'acide de Lewis grâce à sa tolérance à l'air et à l'humidité, ce qui représente l'écueil majeur que l'on rencontre lors de l'utilisation des acides de Lewis classiques [97-103]. Dans l'optique de réaliser des réactions d'acylations dans les conditions de Friedel-Crafts générant moins de déchets et permettant une certaine économie d'atomes, il nous a paru intéressant de poursuivre nos investigations et nos recherches, et ce dans le but de limiter les inconvénients présentés par le précédent complexe AlCl<sub>3</sub>-DMF. C'est ainsi que nous nous avons remplacés particulièrement le chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) par la molécule d'iode (I<sub>2</sub>) en conservant le *N,N*-diméthylformamide comme solvant du milieu réactionnel [67].

En effet, les potentialités catalytiques de ce nouveau complexe dans les conditions de réaction selon Friedel-Crafts on été évalués comme suite:

### **III-1- Benzoylation de l'anisole:**

La recherche systématique des conditions expérimentales de la réaction d'acylation selon Friedel-Crafts en utilisant le complexe iode-*N,N*-diméthylformamide (I<sub>2</sub>-DMF) devait être le résultat d'une multitude d'essais réalisés au laboratoire à savoir, le rapport Iode DMF, température et enfin l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel.

En effet, pour permettre d'optimiser ces conditions, nous avons étudié dans un premier temps, la réaction de benzoylation de l'anisole par le chlorure de benzoyle comme agent acylant. Outre que la molécule d'anisole soie riche en électrons de type  $\pi$  et  $n$ , ce choix était aussi justifié par les raisons suivantes: d'une part, la matière première nécessaire (chlorure de benzoyle, anisole) était facilement accessible;

d'autre part, de comparer et de confronter les propriétés physico-chimiques et spectrales des produits préparés à celles des mêmes produits rapportés dans la littérature [122, 123, 124].

Cette synthèse exploratoire prise ici comme modèle dans notre démarche nous a permis par ailleurs, de vérifier et de préciser l'effet du rapport Iode moléculaire diméthylformamide (I<sub>2</sub>/DMF) sur la conversion du chlorure de benzoyle en *para*-benzoylanisole. Pour évaluer l'influence de ce facteur sur le rendement de la réaction de benzylation de l'anisole, nous avons fait varier le rapport I<sub>2</sub>/DMF dans l'intervalle de 0,5/1 à 5/1, tout en gardant celui des réactifs constant (tableau IV).

**Tableau IV.** – Influence de la quantité de catalyseur:

	I <sub>2</sub> /DMF	Anisole (mmole)	PhCOCl (mmole)	Rendement (%)
<b>1er essai</b>	0,5/1	15	7.5	48
<b>2em essai</b>	1/1	15	7.5	81
<b>3em essai</b>	2/1	15	7.5	61
<b>4em essai</b>	3/1	15	7.5	54
<b>5em essai</b>	5/1	15	7.5	44

Ce tableau montre que le meilleur rendement a été trouvé pour le rapport iode-*N,N*-diméthylformamide (I<sub>2</sub>/DMF) de 1/1.

Par ailleurs, les résultats obtenus montrent aussi que l'augmentation de la concentration d'iode diminue sensiblement la conversion du chlorure de benzoyle en *para*-méthoxybenzophénone. Cette diminution peut être expliquée par l'existence d'une interaction du complexe I<sub>2</sub>/DMF avec l'iode (I<sub>2</sub>) moléculaire en excès [148]. Cependant, à notre avis, une interaction compétitive entre le chlorure de benzoyle mis en jeu dans la réaction de benzylation de l'anisole et le complexe I<sub>2</sub>/DMF est aussi envisageable et qui conduit vraisemblablement à une diminution de la charge du catalyseur normalement nécessaire et disponible pour la réaction d'acylation.



L'influence de la température sur la réaction est explicite par les résultats présentés dans le tableau IV. Ce dernier, montre que la conversion du chlorure de benzoyle en *para*-méthoxybenzophénone au bout de 12h de réaction augmente considérablement de 54% à 81%, lorsque la température passe respectivement de 80°C à 140°C. Il semble que l'augmentation de la température pourrait donc favoriser la dissociation du complexe I<sub>2</sub>/DMF-chlorure de benzoyle conduisant ainsi à l'ion acylium plus réactif, donnant lieu à des réactions de substitution électrophile sur le noyau aromatique [151, 152].

**Tableau V** – Influence de la température de réaction:

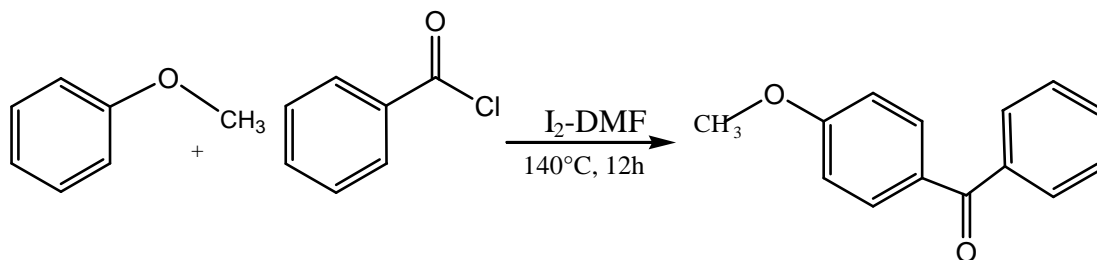
<b>Température °C)</b>	80	100	120	140	145
<b>Rendement (%)</b>	54	67	73	81	81
<b>Régiosélectivité (%)(<i>m/p</i>)</b>	(0/100)	(0.8/99.2)	(1.2/98.8)	(1.8/98.2)	(4/96)

En effet, les produits formés au cours de cette réaction sont les isomères de position *ortho* et *para*-méthoxybenzophénone. L'analyse chromatographique a montré que la concentration en isomère *para* varie de (96%-100%), alors qu'elle n'est que de (0 à 4%) pour l'isomère *ortho*. Il était raisonnable de s'attendre à la formation des isomères *ortho* et *para* lors de la réaction de benzylation de l'anisole, catalysée par le complexe iode-*N,N*-diméthylformamide (I<sub>2</sub>-DMF); Ces résultats sont par ailleurs cohérents avec le mécanisme de substitution électrophile sur des noyaux aromatiques porteurs de groupement électrodonneurs tel que l'anisole [149, 150].

Par ailleurs, le chauffage du milieu réactionnel à 145°C nous a seulement permis d'augmenter le rendement de l'isomère méta de 1,8 à 4%, au détriment de l'isomère majoritaire à savoir le *p*-méthoxybenzophénone dont le rendement passe de 98,2% à

96%. Nous indiquant aussi, que l'augmentation de la température de réaction, n'induit pas des réactions secondaires susceptibles de modifier la sélectivité globale de la réaction. Ceci montre à notre avis, la grande sélectivité du catalyseur iode-*N,N*-diméthylformamide  $I_2$ /DMF mis en œuvre dans cette méthode de synthèse que nous avons élaborée.

La réaction de benzoylation de l'anisole par le chlorure de benzoyle s'effectue de la manière suivante: Sous agitation, un mélange constitué de 15 mmol d'anisole et de 7,5 mmol de chlorure de benzoyle, et en présence du complexe catalyseur iode /*N,N*-diméthylformamide ( $I_2$ -DMF) dont le rapport est 1/1. Le mélange réactionnel est chauffé à 140°C pendant 12 heures (Schéma 17).



Benzoylation de l'anisole dans le complexe  $I_2$ -DMF

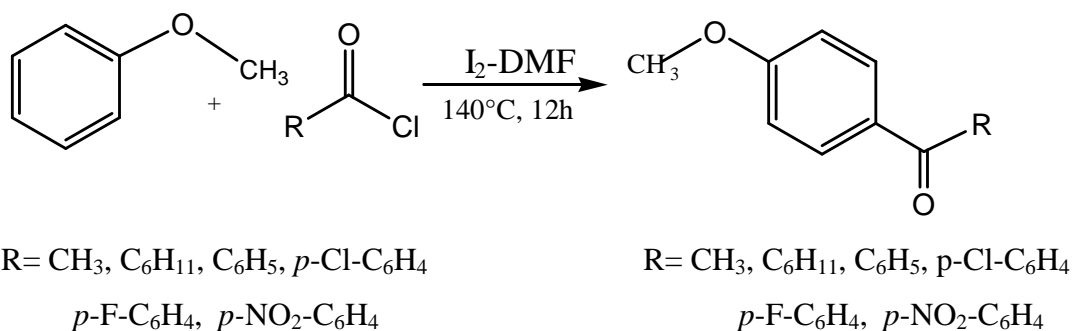
### Schéma 17

Dans ces conditions l'optimisation de l'efficacité de la réaction de benzoylation s'est révélée intéressante comparativement aux résultats décrits et rapportés par la littérature en utilisant uniquement la molécule d'iodes dans ce type de réaction [124]. La conversion du chlorure de benzoyle en benzoylanisole est de l'ordre de 81%, dont l'isomère para est le produit majoritaire, cette régiosélectivité semble être a priori gouvernée par les effets stériques.

Les caractéristiques physico-chimiques du produit obtenu à savoir l'isomère *para*-méthoxybenzophénone se sont révélées en tous points identiques à celles décrites dans la littérature [122,123]. En effet, en spectroscopie infra-rouge (IR) le *para*-méthoxybenzophénone se caractérise par une bande intense vers 1654 Cm<sup>-1</sup>, correspondant à la vibration d'élongation du groupement cétonique. Cette structure est en outre confirmée par <sup>1</sup>H-RMN particulièrement par l'apparition de deux signaux entre 7,20-7,61 et 7,63 -8,00 ppm, caractéristiques des atomes d'hydrogènes des deux noyaux aromatiques du *para*-méthoxybenzophénone.

### III-2- Acylation de l'anisole:

Ces conditions que nous avons ainsi optimisées, nous ont permis aussi de réaliser l'acylation de l'anisole par d'autres chlorures d'acides volatiles, tels que les chlorures d'acétyle, cyclohexylcarbonyl, 4-chloro, 4-fluoro et 4-nitro-benzoyles avec de rendements acceptables (Schéma 19).



Acylation de l'anisole par divers agents d'acylation dans le complexe I<sub>2</sub>.DMF

#### Schéma 19

Ces résultats, montrent la remarquable efficacité du complexe iode-*N,N*-diméthylformamide (I<sub>2</sub>-DMF), lorsqu'il s'agit de porter les réactifs tels que certains des halogénures d'acides à des températures largement supérieurs à leurs points d'ébullition. L'évaporation de ces derniers semble être limitée par une

complexation avec le catalyseur. En effet, dans ces expériences la température de chauffage est souvent supérieure d'environ 20°C à celle du point d'ébullition des halogénures d'acides utilisés. Les produits obtenus sont rassemblés dans le tableau VI.

**Tableau VI-** Conditions de Friedel Crafts acylation de l'anisole dans le complexe I<sub>2</sub>-DMF.

Entrée	R	I <sub>2</sub> (équivalent)	Rendement (%)
1	CH <sub>3</sub>	1	67
2	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1	44
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	81
4	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	79
5	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	75
6	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	80

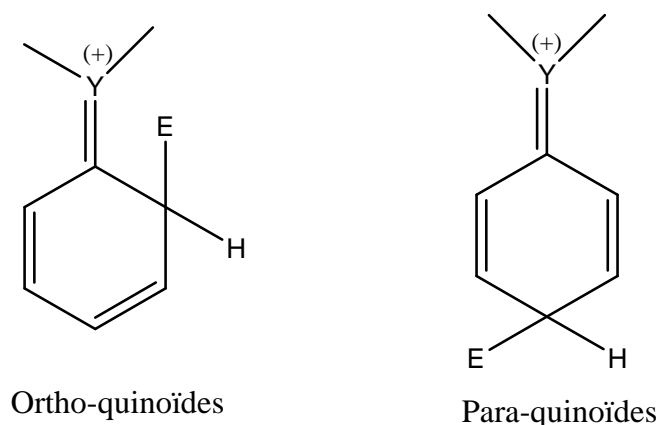
L'acylation de l'anisole selon Friedel Crafts sous ces conditions opératoires, produit avec une très grande régiosélectivité le para isomère. L'examen par <sup>1</sup>H-RMN du produit de l'acylation de l'anisole par le chlorure d'acétyle a indiqué seulement la présence de (-3%) de l'isomère ortho. En effet, l'isomère ortho-méthoxybenzophénone, se caractérise en <sup>1</sup>H-RMN par l'apparition des signaux à 6.86, 7,82 et 7,89 ppm, caractéristiques des atomes d'hydrogènes du noyau aromatique.

En réalité, la prévision des quantités relatives d'isomères ortho ou para est difficile, quand un groupe orienteur en ortho/para est présent sur un substrat aromatique. Ces proportions sont largement dépendantes des conditions de réaction utilisées.

Un autre facteur important est celui de l'encombrement stérique, dû au substituant préalablement présent sur le noyau aromatique du substrat ou encore sur l'entité

électrophile. En effet, les rapports o/p pratiquement admis s'effondrent quand l'encombrement est trop important. A titre d'exemple, la nitration, dans des conditions identiques, du toluène et du t-butylbenzène donne 58/37 pour le premier et 16/73% pour le second.

Par ailleurs, l'orientation para peut être favorisée, quand le noyau aromatique, est porteur de groupement électro-donneur tel que l'anisole. Ce dernier possède en effet, des doublets électroniques non liant, ce qui est d'ailleurs le plus fréquent. Les formes de résonances, impliqués subies soit une forme ortho-quinonoidale soit une forme para-quinonoidale (**figure 11**). Cependant, cette dernière plus stable accroît sensiblement, la stabilité de l'intermédiaire correspondant [122,123].

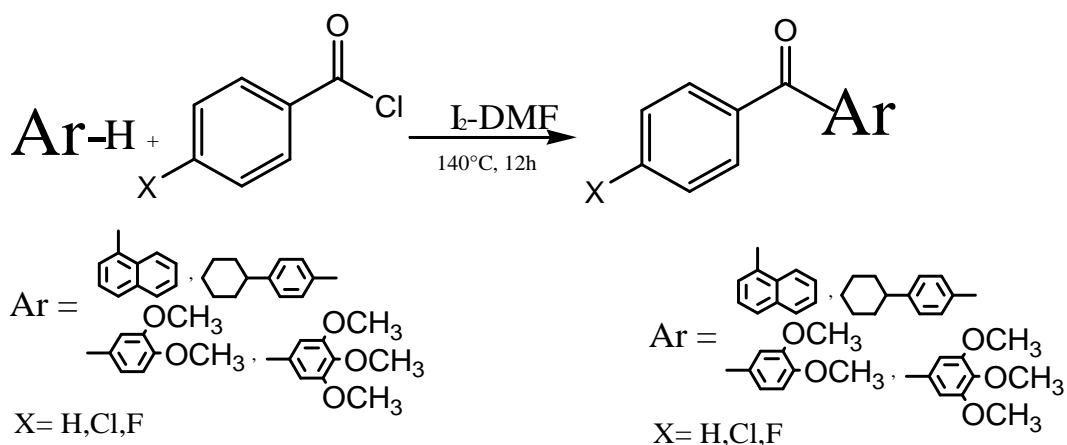


(Fig 11)

### III-3- Acylation des aromatiques activés:

Dans les mêmes conditions déjà optimisées au laboratoire, il a été favorablement possible de réaliser la réaction d'acylation d'une autres série de composés aromatiques dit activés, tels que le cyclohexyl-benzène, naphthalène,1,2-

diméthoxybenzène et le 1,2,3-triméthoxybenzène avec des rendements acceptables (Schéma 20).



Acylation des substances aromatiques activées dans le complexe I<sub>2</sub>.DMF

**Schéma 20**

**Tableau VII** - Produits d'acylation des substances aromatiques:

Entrée	Ar-H	X	Température et temps de réaction (°C)	Rendement (%)
1	Cyclohexylbenzène	H	140 (12h)	45
2	Naphtalène	H	140 (12h)	54
3	1,2-diméthoxybenzène	H	140 (12h)	72
4	1,2-diméthoxybenzène	Cl	140 (12h)	76
5	1,2-diméthoxybenzène	F	140 (12h)	75
6	1,2,3-triméthoxybenzène	H	140 (12h)	58
7	1,2,3-triméthoxybenzène	Cl	140 (12h)	69
8	1,2,3-triméthoxybenzène	F	140 (12h)	68
9	Chlorobenzène	H	140 (12h)	0
10	Bromobenzène	H	140 (12h)	0

Les résultats obtenus dans le tableau VII, montre que l'exploration du cyclohexylbenzène, qui est à la fois moins réactif et plus volatil que les autres

composés aromatiques, donne un rendement nettement plus faible (entrée 1). Par contre, la conversion du naphthalène en produit de réaction n'est pas négligeable (entrée 2). Pour les autres substances aromatiques tel que le 1,2-diméthoxybenzène et le 1,2,3-triméthoxybenzène sont facilement acylés et donnent un rendement satisfaisant. La réaction d'acylation du 1,2-diméthoxybenzène (entrée 3, 4, 5), a eu lieu avec des rendements global supérieur à ceux observés pour le 1,2,3-triméthoxybenzène (entrée 6, 7, 8). La faible réactivité du 1,2,3-triméthoxybenzène par rapport au composé 1,2-diméthoxybenzène, est dûe vraisemblablement aux effets compétitifs ortho/para directeurs favorable et défavorable de l'ensemble de groupements méthoxy connus comme électrodonneurs, ajouté a cela les effets stériques importants, induits par ces même groupements sur l'orientation du substituant à introduire et le rendement global de la réaction [122,123].

Cependant, dans les mêmes conditions, la réaction d'acylation de certains composés aromatiques moins réactifs tels que le chlorobenzène et le bromobenzène nous n'avons pas observé de produits acylés en utilisant le chlorure de benzoyle comme agent acylant (entrée 9, 10).

Dans le cas ou le noyau aromatique est porteur de groupements disposants de doublet non liants, tels que l'oxygène azote et les halogènes, ces derniers sont inductifs attracteurs et isomères donneurs.

En général, l'effet mésomère donneur l'ôte sur l'effet inductif attracteur ; cas de l'oxygène et l'azote. Cependant, dans le cas des halogènes même qui sont ortho/para directeurs, l'effet inductif attracteur l'emporte largement sur l'effet mésomère et cela confère un caractère désactivant du noyau aromatique.

### III-4-Acylation de la 2(3H)-benzoxazolone et la 2(3H)-benzothiazolone:

Comme nous avons indiqué précédemment, que l'un des motifs initial de ce travail est celui de vérifier si le procédé qui utilise le complexe iode-*N,N*-diméthylformamide (I<sub>2</sub>-DMF), nous permettrait d'acylé le noyau aromatique de la 2(3H)-benzoxazolone et celui de la 2(3H)-benzothiazolone thème de nos recherches. En effet, en utilisant le complexe (I<sub>2</sub>-DMF) comme catalyseur, nous nous sommes attachés plus particulièrement dans cette étape à la réalisation de la réaction d'acétylation et de benzoylation de la *N*-méthyl-2(3H)-benzoxazolone et de la *N*-méthyl-2(3H)-benzothiazolone (Schéma 21).

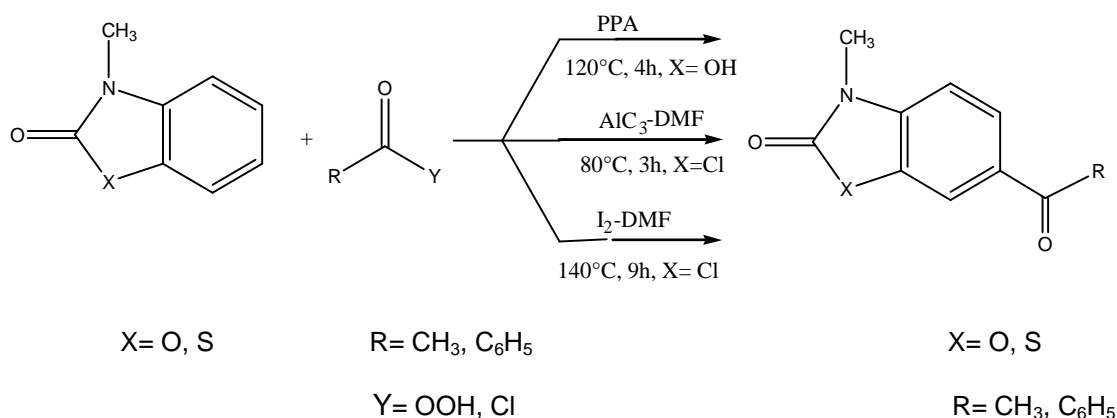


Schéma 21

Les produits visés ainsi que leurs homologues sont d'une importance capitale sur le plan chimique mais aussi sur le plan pharmacologique. L'emploi cependant des dérivés *N*-méthylés benzoxazolinonique et benzothiazolinonique était justifié par la raison d'éliminer de probables réactions secondaires au niveau de l'atome d'azote du principalement à la grande mobilité de l'atome d'hydrogène en position 3 de ces deux hétérocycles [10].

Dans tous les cas, les rapports du complexe I<sub>2</sub>/DMF et chlorure d'acyle/substrat ont été gardés constants, et qui sont respectivement 1/1 et 1,5/1 valeurs optimales



déterminées pour le complexe iode-*N,N*-diméthylformamide (I<sub>2</sub>-DMF). L'utilisation des conditions expérimentales que nous avons ainsi déterminées, nous ont permis de reproduire avec de bons rendements, toute une série de dérivés acylés lesquels se sont révélés dans tous les cas identiques aux produits obtenus dans le cas de l'acide polyphosphorique (PPA), et celui du complexe chlorure d'aluminium-diméthylformamide AlCl<sub>3</sub>-DMF et la vraisemblable substitution en position 6 [58]. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau VIII.

**Tableau VII-** Produits d'acylation de la 3-méthyl-2(3*H*)-benzoxazolone et la 3-méthyl-2(3*H*)-benzoxazolone:

Entrée	X	I <sub>2</sub> /DMF	R	Température (°C)	Rendement (%)
1	O	1/1	CH <sub>3</sub>	140	63
2	S	1/1	CH <sub>3</sub>	140	65
3	O	1/1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	140	69
4	S	1/1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	140	71

Ce tableau montre que l'utilisation de faibles quantités de catalyseur, conduit dans tous les cas à des réactions d'acylations avec des rendements acceptables (63-71%). Cependant, la structure du complexe formé entre la molécule d'iode et le solvant représenté ici par le *N,N*-diméthylformamide et le mécanisme réactionnel reste cependant à élucider.

L'une des deux méthodes décrites jusqu'à présent et qui concerne l'acylation du noyau aromatique de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone, utilise le complexe chlorure d'aluminium-diméthylformamide (AlCl<sub>3</sub>-DMF) comme catalyseur. Ce complexe mis au point au laboratoire [23, 24], permet d'obtenir une réactivité spécifique pour l'acylation des composés riches en électron, qui lors de l'utilisation

des acides de Lewis classiques sont fortement complexés et désactivés. Cependant, un facteur essentiel caractérisant cette réaction réside à priori dans les proportions de chlorure d'aluminium mis en œuvre; elles doivent être comprises entre 7 à 11 équivalents par rapport aux dérivés benzoxazolinoniques et benzothiazolinoniques [23, 58]. Comparativement à cette méthode, l'utilisation des conditions expérimentales que nous avons déterminées (ZnCl<sub>2</sub>-DMF), nous ont permis d'apporter un plus à savoir celui de diminuer de manière appréciable la quantité de catalyseur, représenté ici par la molécule d'iode utilisée dans ce cas comme acide de Lewis et qui nous a par ailleurs permis d'obtenir des dérivés acylés avec de rendements acceptables.

Cette série de produits se caractérise en spectrométrie IR, par deux bandes intense vers 1674 cm<sup>-1</sup> et 1646 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux vibrations d'élongation des groupements cétoniques de dérivés benzoxazolinoniques, et vers 1668 cm<sup>-1</sup> et 1650 cm<sup>-1</sup> vibrations d'élongation des groupements cétonique de dérivés benzothiazolinonique.

Il faut toutefois signaler que les essais effectués avec des agents d'acylation, tels que les anhydrides succinique, maléique et phtalique, ne nous ont pas permis d'obtenir les dérivés attendus. Cet échec semble être dû à des éventuelles sublimations de ces anhydrides sous l'effet de la température de la réaction relativement élevée (140°C) [129].

# Chapitre IV

**Synthèse de dérivés  
N-acyl-2(3H)-benzoxazolones  
Et N-acyl-2(3H)-benzothiazolones**

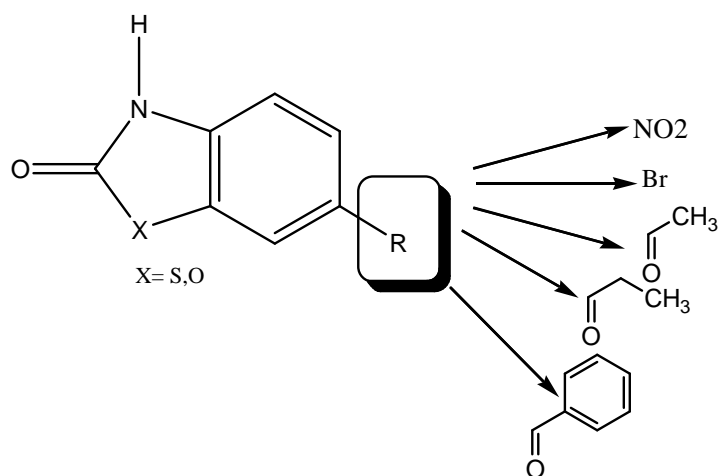
Le dernier volet de notre travail se rapporte à la synthèse d'une librairie de 132 produits de dérivés *N*-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones, et *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones susceptibles de présenter des propriétés pharmacologiques, à savoir dans les domaines analgésiques et anti-inflammatoires [56, 127]. Dans cette partie de nos recherches, la stratégie adoptée et mise à notre disposition dans la synthèse de cette librairie, est celle d'assembler toutes les combinaisons possibles d'un jeu de "building blocks".

Les caractéristiques structurales de cette librairie concernent principalement:

La nature des groupements acyles au niveau de l'atome d'azote du cycle oxazolinonique et thiazolinonique, est en effet, aliphatique, arylaliphatique, ou aromatique et du substituant en position 6 du noyau aromatique de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone, lequel est aussi acyles aromatique, aliphatique ou encore des fonctions ou groupements tels que les groupements NO<sub>2</sub> et Br, lesquels ont été retenus selon des critères pharmacologiques propres [56, 65, 68, 127,128]. En effet, l'évaluation pharmacologique de certains de ces composés substitués en position 6 dans les domaines analgésiques, anti-inflammatoires, psychotropes, anti-bactériennes, anti-cancer et normolipémiant se sont montrés particulièrement concluant [56, 65].

Motivés par ces données de la littérature, nous avons décidé de synthétiser un ensemble de matières premières dérivant de la 2(3*H*)-benzoxazolone, et la 2(3*H*)-benzothiazolone comme molécules de départ. Il concerne principalement des dérivés bromés, nitrés et acylés en position 6 de la 2(3*H*)-

benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone, lesquels sont rassemblés dans la Figure 12.

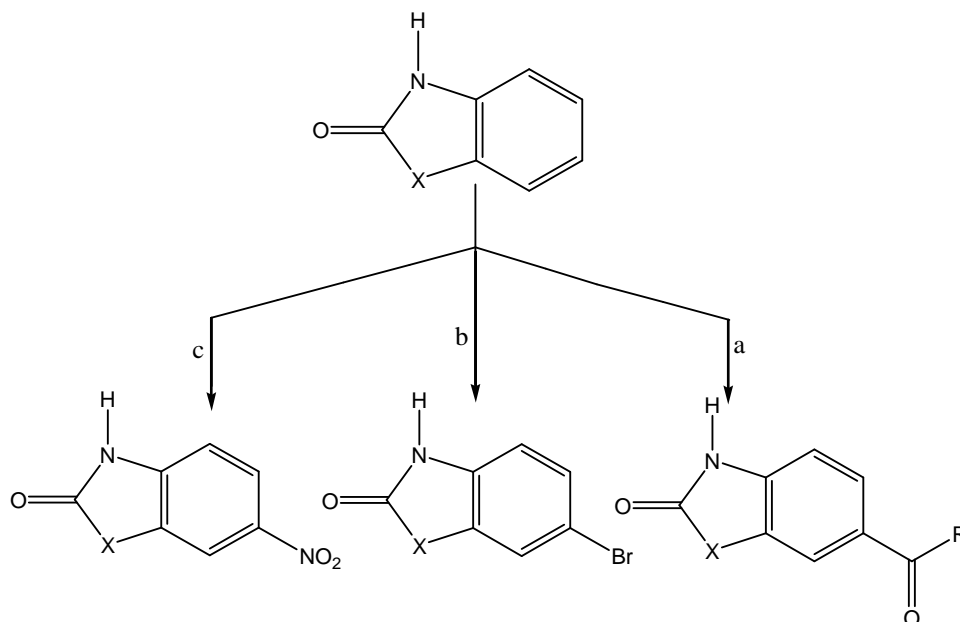


Dérivés de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone

Fig 12

#### IV- Synthèse des matières premières:

Pour accéder à ces produits, nous avons finalement mis en œuvre la voie générale de synthèse dont les différentes étapes sont rapportées dans le schéma 22.

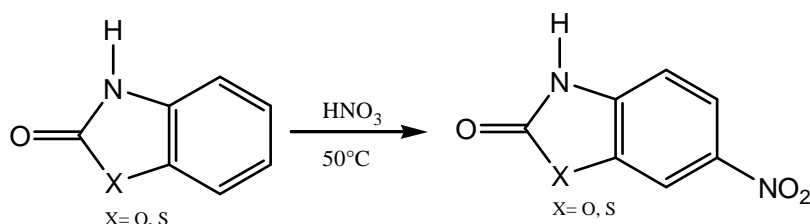


- (a)  $\text{HNO}_3$ , 50°C, 30 min, température ambiante 2h; X= O, S;  
 (b) N-bromosuccinimide(NBS),  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ , 60°C, 8h; X= O, S;  
 (c)  $\text{AlCl}_3$ -DMF, R-COCl, 85°C 3h; X= O, S; R=  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Schéma 22

**IV- 1- nitration de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone:**

L'application des conditions classiques [163] de réaction de nitration nous ont permis de préparer la 6-nitro-2(3*H*)-benzoxazolone, et la 6-nitro-2(3*H*)-benzothiazolone avec des rendements respectifs de 79% et 78% (Schéma 23).

**Schéma 23**

Cette réaction a été réalisée en milieu acide nitrique fumant (60%), refroidi dans un bain de glace dont l'intervalle de température retenu est celui de -5 à 0°C. Après une demi-heure de temps (30 min) de réaction et sous agitation, le mélange réactionnel est ensuite porté à la température ambiante, et abandonnée pendant deux heures de temps toujours sous agitation magnétique.

**IV- 2- bromation de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone:**

La 6-bromo-2(3*H*)-benzoxazolone et la 6-bromo-2(3*H*)-benzothiazolone sont généralement obtenues par substitution électrophile du noyau aromatique de la 2(3*H*)-benzoxazolone, et celui de la 2(3*H*)-benzothiazolone (Schéma 23, voie A), en présence de l'acétate sodium et le brome comme agent électrophile. L'ensemble est porté à reflux dans un large excès d'acide acétique glacial (caractère protique) pendant 24 heures [164]. Les produits sont obtenus avec des rendements relativement acceptables (69% et 71%).

De manière alternative (Schéma 24, voie B), ces dérivés peuvent aussi être obtenus avec d'excellents rendements, en présence du *N*-bromosuccinimide (NBS) dans de l'eau en première étape, puis par l'addition de l'acide sulfurique à 40% comme catalyseur. Le milieu réactionnel obtenu sera porté à reflux pendant 8h [165]. C'est cette méthode de synthèse qui a été reproduite dans le laboratoire, elle est largement décrite dans la littérature [166-167]. En effet, il semble que cette dernière constitue une voie de synthèse plus rapide et plus simple dans la préparation de dérivés bromés notamment la 6-bromo-2(3*H*)-benzoxazolone et la 6-bromo-2(3*H*)-benzothiazolone.

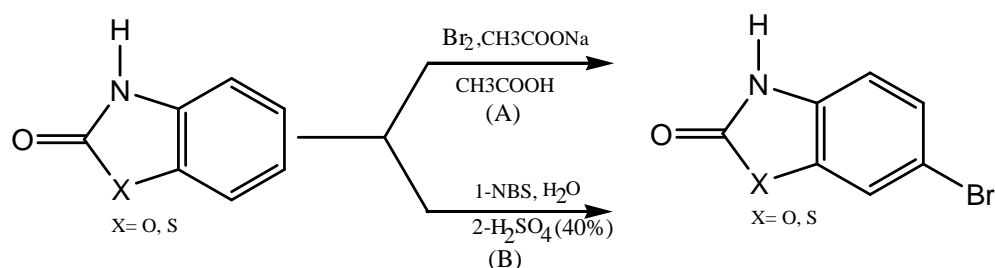


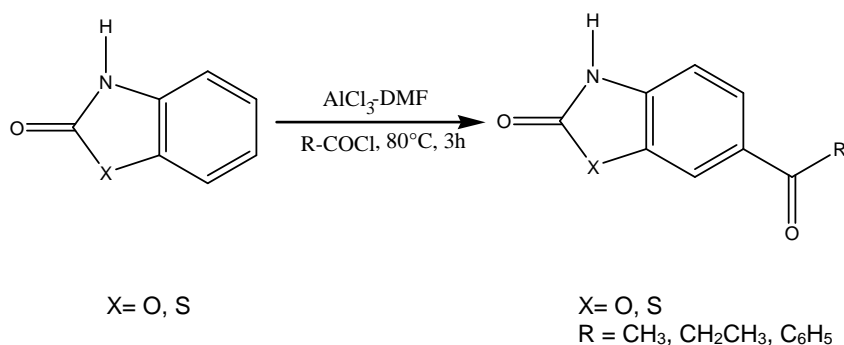
Schéma 24

#### IV- 3- acylation de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone:

La substitution électrophile du noyau aromatique de la 2(3*H*)-benzoxazolone en présence de chlorure d'aluminium, et de diméthylformamide (AlCl<sub>3</sub>-DMF) comme solvant et catalyseur et du réactif acylant approprié à savoir les halogénures d'acides ou leurs anhydrides, permet d'accéder aux dérivés mono acylés en position 6 de l'hétérocycle [10]. L'application de ces conditions d'acylation à la 2(3*H*)-benzothiazolone à vérifier ici encore que cette dernière présentait un comportement identique à son bioisostère oxygéné à savoir la 2(3*H*)-benzoxazolone [22, 23, 58].



Afin de préparer les dérivés acétyl, propionyl et benzoyl de la 2(3*H*)-benzoxazolone et de la 2(3*H*)-benzothiazolone, notre choix s'est porté sur la méthode utilisant le chlorure d'aluminium-diméthyleformamide ( $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ ) comme solvant et catalyseur, et les halogénures d'acides comme agents acylants à savoir le chlorure d'acétyl, propionyle et benzoyl (Schéma 25). Cette méthode est plus générale. En effet, la méthode récemment mise au point au laboratoire qui utilise le complexe iode-diméthyleformamide ( $\text{I}_2\text{-DMF}$ ), reste à ce stade comme une méthode exploratoire notamment sur le plan pratique comparativement à celle utilisant le complexe ( $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ ) [22-24, 58, 64-67]. Cette méthode que nous avons appliquée dans la suite de nos recherches.



**Schéma 25**

**Tableau VIII-** Produits d'acylation de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone dans les conditions ( $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ ) :

Entrée	X	R	Rendement (%)
1	O	$\text{CH}_3$	69
2	S	$\text{CH}_3$	69
3	O	$\text{CH}_3\text{CH}_2$	66
4	S	$\text{CH}_3\text{CH}_2$	68
5	O	$\text{C}_6\text{H}_5$	64
6	S	$\text{C}_6\text{H}_5$	65

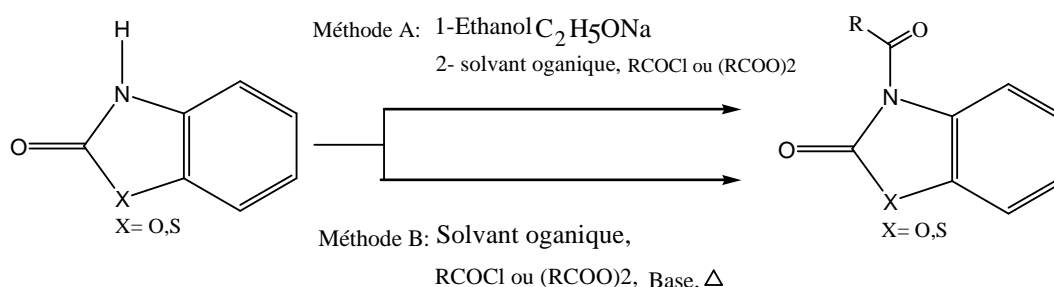
#### IV-4- Synthèse de *N*-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones et *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones:

Comme nous l'avons signalé précédemment, la mobilité de l'atome d'hydrogène (caractère acide) lié à l'atome d'azote de la 2(3*H*)-benzoxazolone, et de la 2(3*H*)-benzothiazolones ou de leurs dérivés, permet de nombreuses réactions de substitutions. En effet, cet atome d'hydrogène peut être remplacé par un métal tel que le sodium métallique (**Na**) ou sous l'action d'une solution basique faible, permettant ainsi d'obtenir un réactif nucléophile qui peut par la suite réagir avec des centres déficitaires en électrons ou électrophiles [10, 53, 65, 66, 127, 142].

Diverses méthodes décrites dans la littérature permettant de synthétiser les dérivés *N*-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones et *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones [142, 168-176]. La plupart de ces méthodes (méthode A et B) sont essentiellement basées sur la réaction de condensation sous différentes conditions [142, 168-176].

En effet, ces dérivés *N*-acyles peuvent être préparé à partir des 2(3*H*)-benzoxazolones et des 2(3*H*)-benzothiazolones, substitués ou non en présence d'une base comme catalyseur tels que la pyridine, triéthylamine (TEA), carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ),....etc, ou à partir de leurs dérivés sodés préalablement préparés en présence des halogénures d'acides ou de leurs anhydrides carboxyliques comme agents acylants dans divers solvants organiques anhydres (méthanol, éthanol, butanol, acétone, diméthylformamide, tetrahydrofurane, benzène,.....etc) à reflux [142, 168-180].

Nous résumons toutes les voies de synthèse dans le schéma ci-dessous (Schéma 26).



**Schéma 26**

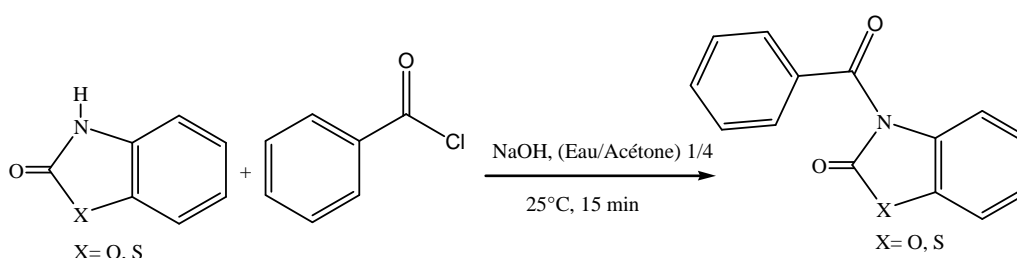
Cependant, parmi les inconvénients majeurs que l'on rencontre dans ces réactions, ce sont ceux liés aux difficultés de manipulation à savoir la température et le temps élevés des réactions. D'autre part, le produit final résultant de la réaction exige généralement un traitement de purification laborieux (dilution dans un large volume d'eau, neutralisation, extraction.... etc.) [168-176].

L'application de ces méthodes (méthode A et B) nous ont permis d'accéder à un nombre limité de dérivés *N*-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones et *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones avec de bons rendements, par contre nous avons rencontré d'énormes difficultés dans le cas des essais effectués avec certains halogénures d'acides (chlorures de triméthylacétique, isobutyle, phénylacétique...ext). Ces conditions, ne nous ont pas permis d'obtenir les dérivés attendus qu'avec de très faible rendement, ou encore dans certains cas nous n'avons jamais observé les produits *N*-acylés. Nous avons fini par abandonner ces méthodes de synthèse du fait que les conditions de purifications se sont révélées assez difficiles et laborieuses. En effet, quelque soient les variétés d'éluant utilisé, la purification par chromatographie en produit d'arrivés s'est montrée infructueuse. Par ailleurs, dans certains cas,

l'excès des réactifs et le produit formé présentent des rapports frontaux (Rfs) trop proches pour conduire à des conditions de séparations et de purifications satisfaisantes selon les conditions classiques généralement appliquées.

Le défi dans la préparation de ces composés n'est pas forcément lié à la synthèse elle-même, mais à celui de la mise au point d'une voie de synthèse rapide et efficace permettant un haut degré d'introduction de divers substituants au niveau de l'atome d'azote de la 2(3*H*)-benzoxazolone, et celui de son isostère soufré la 2(3*H*)-benzothiazolones.

Afin d'optimiser de nouvelles conditions de la réaction de *N*-acylation, nous avons étudié dans un premier lieu la réaction de *N*-benzoylation de la 2(3*H*)-benzoxazolone, et de son bioisostère soufré la 2(3*H*)-benzothiazolone comme modèle. Cette étude systématique et exploratoire que nous avons menée en faisant varier la nature du solvant, la durée des réactions et les proportions des réactifs, nous a finalement amené à constater l'influence particulièrement favorable du mélange acétone/eau dans les proportions (90:10, v/v) en présence d'une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de sodium en pastille (schéma 27).



**Schéma 27**

En utilisant ces conditions, mises au point au laboratoire, les dérivés *N*-benzoyl-2(3*H*)-benzoxazolone et ceux de la *N*-benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone sont obtenus selon deux étapes :

La première étape consiste à substituer l'atome hydrogène porté par l'atome d'azote de la 2(3H)-benzoxazolone et la 2(3H)-benzothiazolone par l'atome de sodium (Na). Cette substitution réalisée par l'action de l'hydroxyde de sodium (NaOH), nous a permis d'obtenir le réactif nucléophile attendu à savoir le dérivé sodé.

La deuxième étape, consiste à faire réagir le dérivé sodé de la 2(3H)-benzoxazolone et la 2(3H)-benzothiazolone ainsi obtenu, avec le chlorure de benzoyle.

L'application de ces conditions nous a finalement permis d'observer immédiatement une augmentation très appréciable de la formation de la N-benzoyl-2(3H)-benzoxazolone, et de la N-benzoyl-2(3H)-benzothiazolone à savoir après 30 minutes d'agitation à la température ambiante. Le recouvrement du produit d'arrivé est extrêmement simple, comme produit final qui se précipite après évaporation de l'acétone à l'aide du rota vapeur.

Quoi qu'il en soit, les dérivés N-benzoyl-2(3H)-benzoxazolone, et N-benzoyl-2(3H)-benzothiazolone ont été finalement obtenus avec d'excellents rendements (95%). Les caractéristiques physico-chimiques et spectrales sont en tous points identiques à celles décrits dans la littérature [139, 168]. Par ailleurs, Il est à noter que ces produits finaux résultants, sont obtenus avec une pureté très remarquable mesurée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) à 220 nm.

Ces conditions étendus à d'autres préparations au laboratoire, nous ont permis d'introduire rapidement et facilement une diversité moléculaire sur l'atome d'azote en position 3 des deux hétérocycles, que ce soit avec des

substituants donneurs ou attracteurs d'électrons préexistant en position 6 du noyau aromatique de la 2(3*H*)-benzoxazolone, ou celui de la 2(3*H*)-benzothiazolone.

C'est ainsi et grâce à ces conditions expérimentales mises au point au laboratoire, que nous avons réussi la synthèse de toute une librairie de produits constituées de 132 composés, dont certains ont déjà fait l'objet d'une description dans la littérature [139, 143, 175-196] et ce, en utilisant la 2(3*H*)-benzoxazolone, la 2(3*H*)-benzothiazolone et leurs dérivés. Ces derniers ont été par la suite soumis à l'action de divers chlorures d'acides aliphatiques, aromatiques et enfin arylaliphatiques comme agents acylants (Schéma 28).

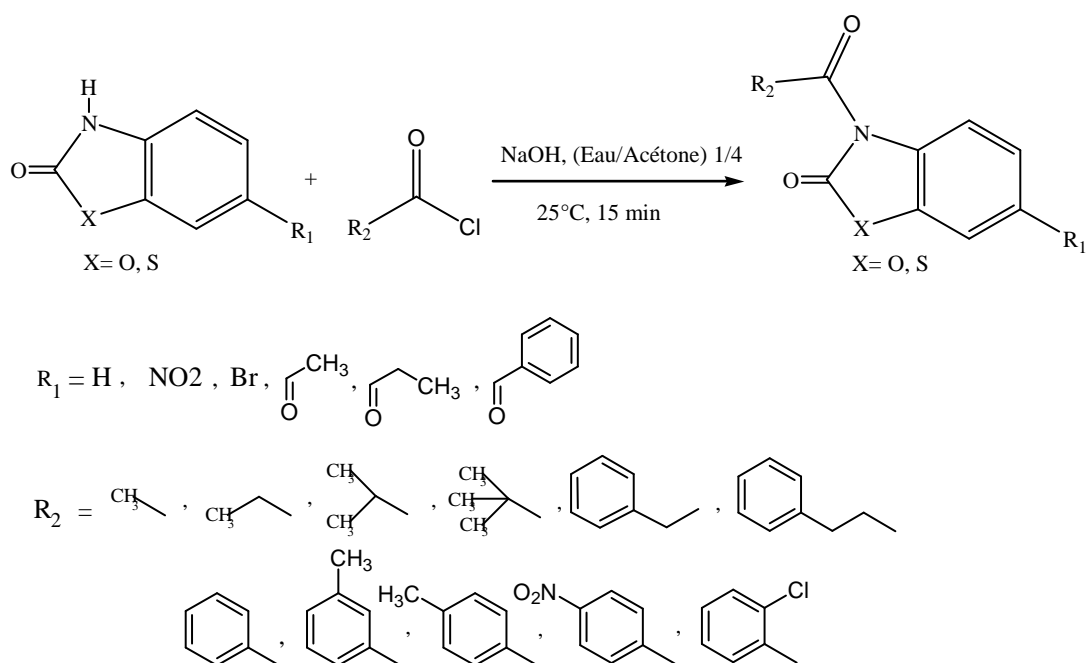


Schéma 28

En effet, l'utilisation de cette réaction, nous a permis d'éviter la purification des produits d'arrivés par simple recristallisation sans le recours à la technique de la chromatographie sur colonne, technique que l'on souhaite éviter après chaque réaction chimique. Outre l'excellent rendement obtenu, le

degré de pureté de ces composés a été vérifiée par chromatographie sur couche mince et par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Par ailleurs, une étude de leurs propriétés physico-chimie et spectrales (P<sub>f</sub>, IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C) permettant de les différencier a été réalisée.

Cette série de composés est actuellement en phase d'évaluation sur la plan pharmacologique, elle est en effet susceptible de présenter un intérêt dans des domaines à savoir analgésiques et anti-inflammatoires.

# **Partie expérimentale**



## REMARQUES GENERALES

La pureté des produits ainsi que l'avancement des réactions ont été contrôlés par chromatographie sur couche mince (CCM) dans les conditions suivantes:

- Support: gel de silice 60 F 254 d'épaisseur 0,2 mm, référence 5735 MERCK.
- Solvants de migration: acétate d'éthyle/acétone/cyclohexane (6/2/2) et acétate d'éthyle-cyclohexane (4/1).
- Révélation: lampe UV ( $\lambda = 254$  nm).

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil de Büchi à capillaire et ne sont pas corrigés.

Les rendements expérimentaux sont exprimés en pourcentage de produit pur isolé par rapport à la quantité de matière première mise en œuvre.

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER FTIR 1600, avec des pastilles de bromure de potassium. Les bandes d'absorption sont décrites par leur nombre d'onde ( $\nu$ ) exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton ( $\text{RMN-}^1\text{H}$ ) ont été réalisés sur un spectromètre Brücker AMX 400, à la fréquence de 400 MHz, en utilisant, le chloroforme deutérié ( $\text{CDCl}_3$ ) ou le diméthylsulfoxyde ( $\text{DMSO-}d_6$ ) comme solvants. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au triméthylsilane ( $\text{TMS}$ ) utilisé comme référence interne dont le signal arbitrairement fixé à (0.00 ppm). Les multiplicités sont données comme suit: (**s**) pour singulet, (**d**) pour doublet, (**dd**) pour doublet dédoublé, (**t**) pour triplet, (**q**) pour quadruplet et (**m**) pour massif. Les constantes de couplages (**J**) sont exprimées en Hertz (Hz).

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 ( $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ ) ont été réalisés sur le même instrument, à la fréquence de 400 MHz. Le découplage du proton a été réalisé par une technique de découplage par impulsions composites (CPD). Les déplacements chimiques sont exprimés en

parties par million (ppm) par rapport au par rapport au  $\text{CHCl}_3$  (77,0) ou au DMSO (40,0) utilisés comme références interne, dont le déplacement a été fixé à 77.0 ppm

Les réactifs commerciaux ont été utilisés tels qu'obtenus des fournisseurs. La nomenclature de l'IUPAC est utilisée pour la dénomination des produits. Les composés numérotés en chiffres italiques ont été précédemment décrits dans la littérature. Les autres composés sont nouveaux.

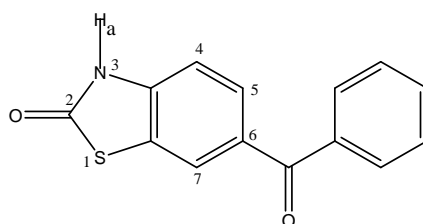
## **Synthèse de 6-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones dans le complexe (ZnCl<sub>2</sub>-DMF)**

## Mode opératoire général

Dans une fiole rodée de 250 ml contenant 48 g (0,38 mole) de chlorure zinc anhydre, introduire goutte à goutte et sous agitation 7,7 ml (0,103 mole) de *N,N*-diméthylformamide.

Munir la fiole d'un réfrigérant à reflux et porter dans un bain d'huile à une température voisine de 65°C. Introduire 0,04 mole de 2(3*H*)-benzothiazolone et 0,06 mole de chlorure d'acide. Chauffer à la température de 130°C pendant le temps indiqué ci-après pour chaque préparation.

Après refroidissement, verser le mélange réactionnel dans une quantité suffisante de glace pilée, agiter pendant une heure. Essorer le précipité formé, laver plusieurs fois avec de l'eau, sécher et recristalliser dans un solvant convenable.

**[GF1]: 6-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,04 mole, 6,04 g

Chlorure de benzoyle: 0,06 mole, 7 ml

Temps de réaction: 3h, 30 min

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 65%

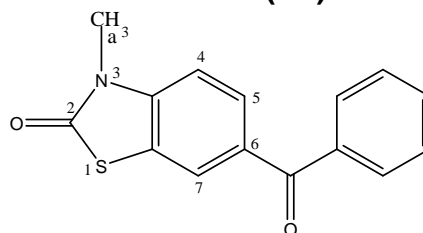
Point de fusion: 216-217°C

Poids moléculaire: 255,29 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3240 cm <sup>-1</sup>	vibration	NH
1667 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O thiazolinonique
1638 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**= 7,24 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7,88 Hz), H<sub>4</sub> aromatique= 7,70-7,95 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl= 12,19 ppm (s, 1H<sub>a</sub>), NH, échangeable avec D<sub>2</sub>O**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 111.35; 123.61; 124.84; 128.61; 128.96; 129.41; 131.38; 132.32; 137.37; 140.22; 170.34 (C=O) thiazolinonique; 194.13 (C=O) cétonique.

**[GF2]: 6-BENZOYL-3-METHYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

3-Méthyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,04 mmole, 6,64 g

Chlorure de benzoyle: 0,06 mmole, 7 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 71%

Point de fusion: 147-148°C

Poids moléculaire: 269,32 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2927 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{CH}_3$
1677 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{C}=\text{O}$ thiazolinonique
1650 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1595 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 3,50	ppm	(s, 3 $\text{H}_a$ ), $\text{CH}_3$
= 7,53	ppm	(d, 1H), $\text{H}_4$ , $J_o = 7,99$ Hz aromatique
= 7,70-7,85	ppm	(m, 7H), $\text{H}_5$ , $\text{H}_7$ , phényl

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 29.27 (N- $\text{CH}_3$ ); 111.90; 121.79; 124.74; 128.93; 129.46; 131.81;  
132.44; 137.28; 141.16; 141.72; 169.39 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 194.46  
( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**Synthèse de 6-acyl-2(3*H*)-benzothiazolone  
dans les conditions de Transposition  
de Fries**

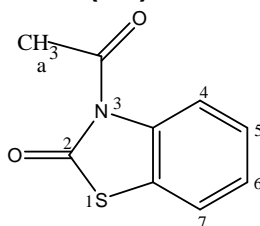
## Préparation de 3-acyl-2(3H)-benzothiazolones

### Mode opératoire général

Dans une fiole rodée de 250 ml, dissoudre (0,015 mole) de 2(3H)-benzothiazolone dans 30 ml de *N,N*-diméthylformamide anhydre. Introduire (0,017 mole) d'éthylate de sodium sous agitation magnétique. Poursuivre l'agitation pendant 45 minutes.

Par l'intermédiaire d'une ampoule à brome, introduire goutte à goutte et sous agitation magnétique (0,015 mole) d'halogénure d'acide correspondant préalablement dissout dans un minimum de *N,N*-diméthylformamide anhydre. Chauffer à reflux à la température de 75°C pendant 2 heures. Après refroidissement, verser le mélange réactionnel dans l'eau glacée. Agiter pendant 1h. Essorer le précipité obtenu, laver à l'eau, sécher et recristalliser dans l'éthanol à 95%.



**[GF3]: 3-ACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone:	0,015 mole,	2,26 g
Chlorure d'acétyle:	0,015 mole,	1,18 ml
Ethylate de sodium:	0,017 mole,	1,37 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 97%

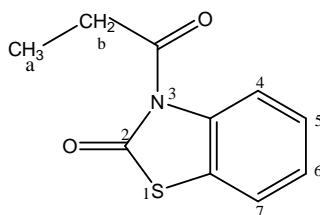
Point de fusion: 61-63°C

Poids moléculaire: 193,22 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2936 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1726 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1712 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1605 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1599 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,72	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>	
= 7,15 -7,28	ppm	(m, 3H),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub>	aromatique
= 8,10	ppm	(dd, 1H	J <sub>o</sub> = 8.01 Hz, J <sub>m</sub> = 1.7 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**[GF4]: 3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone:	0,015 mole,	2,26 g
Chlorure de propionyle:	0,015 mole,	1,50 ml
Ethylate de sodium:	0,017 mole,	1,37 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 94%

Point de fusion: 86-88°C

Poids moléculaire: 207,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

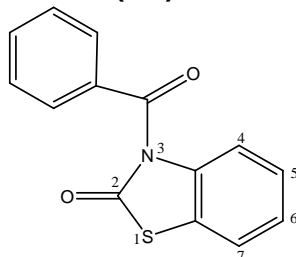
2929 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1716 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique

1604  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 1,28 ppm (t, 3 $\text{H}_a$ ),  $\text{CH}_3$   
 = 3,15 ppm (q, 2 $\text{H}_b$ ),  $\text{CH}_2$   
 = 7,20-7,43 ppm (m, 3H),  $\text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7$  aromatique  
 = 8,12 ppm (dd, 1H,  $J_0 = 7.97 \text{ Hz}$ ,  $J_m = 1.9 \text{ Hz}$ ),  $\text{H}_4$ , aromatique

**[GF5]: 3-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE**



**Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,015 mole, 2,26 g  
 Chlorure de benzoyle: 0,015 mole, 1,75 ml  
 Ethylate de sodium: 0,017 mole, 1,37 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 98%

Point de fusion: 91-92°C

Poids moléculaire: 255,29  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$

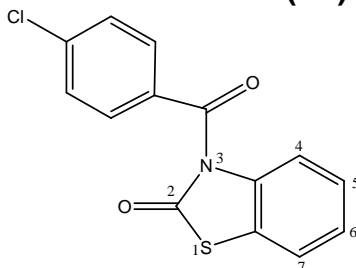
**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

1698  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O cétonique  
 1660  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O thiazolinonique  
 1618  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique  
 1600  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 7,18 -7,68 ppm (m, 8H),  $\text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7$ , phényl  
 = 7,92 ppm (dd, 1H,  $J_0 = 7.99 \text{ Hz}$ ,  $J_m = 1.90 \text{ Hz}$ ),  $\text{H}_4$  aromatique

**[GF6]: 3-(p-CHLORO-BENZOYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE**



**Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,015 mole, 2,26 g  
 Chlorure de 4-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 2,68 ml  
 Ethylate de sodium: 0,017 mole, 1,37 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 96%

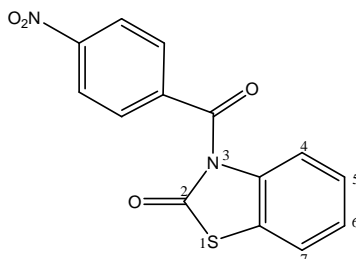
Point de fusion: 108-110°C

Poids moléculaire: 289,74 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSCl**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

1666 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1660 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1615 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1595 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,29 -7,79 ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,81 ppm	(dd, 1H, J <sub>o</sub> = 8.2 Hz, J <sub>m</sub> = 1.6 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique.

**[GF7]: 3-(p-NITRO-BENZOYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone:	0,015 mole, 2,26 g
Chlorure de 4-nitro-benzoyle:	0,015 mole, 4,50 g
Ethylate de sodium:	0,017 mole, 1,37 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 97%

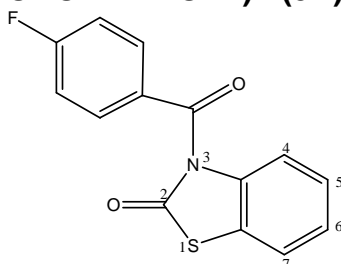
Point de fusion: 160-161°C

Poids moléculaire: 300,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S.**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

1703 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1660 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1603 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1586 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,39 -7,50 ppm	(m, 3H),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , aromatique
= 7,99 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.78 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 8,17- 8,24 ppm	(m, 4H),	phényl.

**[GF8]: 3-(p-FLUORO-BENZOYL)-2(3H)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone:	0,015 mole, 2,26 g
Chlorure de 4-fluoro-benzoyle:	0,015 mole, 4,10 ml
Ethylate de sodium:	0,017 mole, 1,37 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 117-119°C

Poids moléculaire: 273,28 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSF

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

1672 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1663 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1600 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,28 -7,88 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, phényl

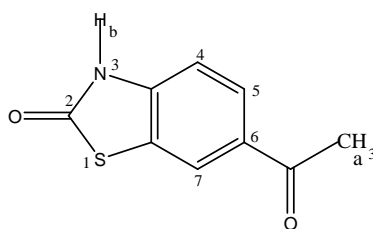
= 7,96 ppm (dd, 1H, J<sub>o</sub> = 7.99Hz, J<sub>m</sub>=1.90 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

## Conditions de la réaction de transposition de Fries

### Mode opératoire général

Dans une fiole rodée de 250 ml contenant 48 g (0,111 mole) de chlorure de zinc anhydre, introduire sous agitation 0,037 mole de 3-acyl-2(3*H*)-benzothiazolone. Placer le mélange dans un bain d'huile puis chauffer à 155°C pendant 3 heures.

Après refroidissement, verser le mélange réactionnel dans une quantité suffisante de glace pilée, agiter pendant une heure. Essorer le précipité formé, laver plusieurs fois à l'eau, sécher et recristalliser dans un solvant convenable.

**[GF9] : 6-ACETYL-2(3H)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

3-acétyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,037 mole, 7,14 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 190-191°C

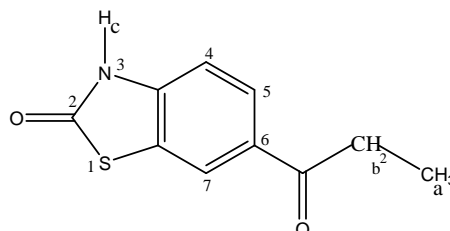
Poids moléculaire: 193,22 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3198 cm<sup>-1</sup> vibration NH  
 1662 cm<sup>-1</sup> vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,52 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,17 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub>= 7,88 Hz), H<sub>4</sub> aromatique  
 = 7,87 ppm (s, 1H), H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,18 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub>= 7,88 Hz), H<sub>5</sub> aromatique  
 = 12,12 ppm (s, 1H<sub>b</sub>), NH, échangeable avec D<sub>2</sub>O.

**[GF10] : 6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

3-propionyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,037 mole, 7,66 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 82%

Point de fusion: 203-205°C

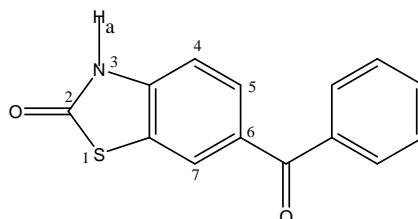
Poids moléculaire: 207,25 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3198 cm<sup>-1</sup> vibration NH  
 2976 cm<sup>-1</sup> vibration CH<sub>3</sub>  
 1666 cm<sup>-1</sup> vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,08	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,89	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,18	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8,22 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 7,89	ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 8,07	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8,22 Hz),	H <sub>5</sub> aromatique
= 12,19	ppm	(s, 1H <sub>c</sub> ),	NH, échangeable avec D <sub>2</sub> O

**[GF11]: 6-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

3-benzoyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,037 mole, 9,44 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 94%

Point de fusion: 216-217°C

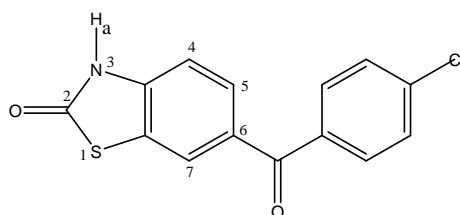
Poids moléculaire: 255,29 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3240	cm <sup>-1</sup>	vibration	NH
1667	cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O thiazolinonique
1638	cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,24	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7,88 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 7,70-7,95	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 12,19	ppm	(s, 1H <sub>a</sub> ),	NH, échangeable avec D <sub>2</sub> O

**[GF12]: 6-(4-CHLORO)-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

3-(4-chloro)-benzoyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,037 mole, 10,72 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 86%

Point de fusion: 275-277°C

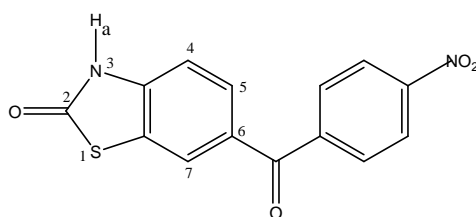
Poids moléculaire: 289,74 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3160 $\text{cm}^{-1}$	vibration NH
1680 $\text{cm}^{-1}$	vibration C=O thiazolinonique
1630 $\text{cm}^{-1}$	vibration C=O cétonique
1610 $\text{cm}^{-1}$	vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 7,24-7,74 ppm	(m, 6H),	$\text{H}_4, \text{H}_7$ , phényl
= 8,01 ppm	(d, 1H, $J_o = 7,98$ Hz),	$\text{H}_4$ aromatique
= 12,00 ppm	(s, 1 $\text{H}_a$ ),	NH, échangeable avec $\text{D}_2\text{O}$

**[GF13]: 6-(4-NITRO)-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

3-(4-nitro)-benzoyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,04 mole, 6,04 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 84%

Point de fusion: 254-255°C

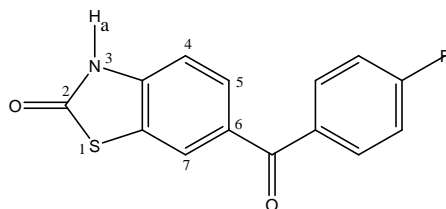
Poids moléculaire: 300,29  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3140 $\text{cm}^{-1}$	vibration NH
1663 $\text{cm}^{-1}$	vibration C=O thiazolinonique
1635 $\text{cm}^{-1}$	vibration C=O cétonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 7,23-7,69 ppm	(m, 4H),	$\text{H}_5, \text{H}_7$ , phényl
= 7,73-8,24 ppm	(m, 3H),	$\text{H}_4$ , phényl
= 12,11 ppm	(s, 1 $\text{H}_a$ ),	NH, échangeable avec $\text{D}_2\text{O}$

**[GF14]: 6-(4-FLUORO)-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

3-(4-chloro)-benzoyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,037 mole, 10,11 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 85%

Point de fusion: 235-237°C

Poids moléculaire: 273,28  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{NSF}$



**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3135	cm <sup>-1</sup>	vibration	NH
1678	cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O thiazolinonique
1634	cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O cétonique
1597	cm <sup>-1</sup>	vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,24-7,78	ppm	(m, 6H),	H <sub>4</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,98	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 6,98 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 12,09	ppm	(s, 1H <sub>a</sub> ),	NH, échangeable avec D <sub>2</sub> O.

## **Acylation dans le complexe (I<sub>2</sub>-DMF)**

### **Produits de références**

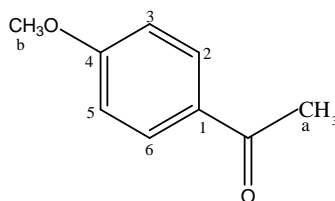
## Acylation de l'anizole

### Mode opératoire général

Dans une fiole rodée de 100 ml contenant 0,95 g, (7,5 mmole) d'iode, introduire goutte à goutte et sous agitation 0,56 ml, (7,5 mmole) de diméthylformamide DMF anhydre.

Munir la fiole d'un réfrigérant à reflux et porter dans un bain d'huile à une température de 30°C. Introduire (15 mmole) d'anisole et (7,5 mmole) de chlorure d'acide correspondant. Chauffer à 140°C et pendant 12 heures.

Après refroidissement, ajouter au mélange réactionnel une solution saturée de bicarbonate de sodium. La solution alcaline est extraite plusieurs fois par l'acétate d'éthyle. La solution organique est lavé par une solution de dithionate de sodium, sécher sur du sulfate de potassium, puis évaporer sous pression réduite. Le produit est purifié sur une colonne de gel de silice avec de l'acétate d'éthyle/cyclohexane/acétone (4/4/2).

**[GF15]: 4-METHOXY-ACETOPHENONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
Anisole:	15	mmole,	4,88 ml
Chlorure d'acétyle:	7,5	mmole,	1,06 ml

Rendement: 67%

Point de fusion: 37-39°C

Poids moléculaire: 150,17 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

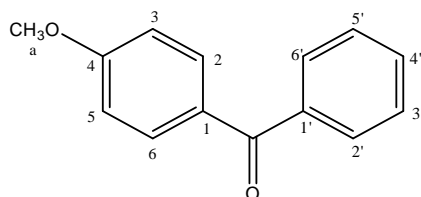
2936 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1674 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1602 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,55 ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,78 ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 6,86 ppm	(m, 2H),	H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 7,89 ppm	(m, 2H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 25,71 (CH<sub>3</sub>); 54,64 (CH<sub>3</sub>); 113,22; 130,08; 162,74; 196,08 (C=O) cétonique.

**[GF16]: 4-METHOXY-BENZOPHENONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
Anisole:	15	mmole,	4,88 ml
Chlorure de benzoyle:	7,5	mmole,	1,04 ml

Rendement: 81%

Point de fusion: 57°C

Poids moléculaire: 212,24 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2930 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1639 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique

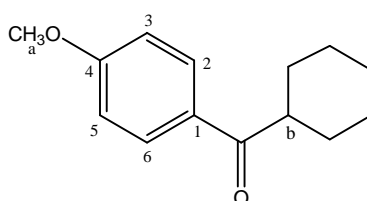
1618 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C	aromatique
1595 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,85	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>	
= 6,92	ppm	(m, 2H),	H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub>	aromatique
= 7,20 - 7,61	ppm	(m, 3H),	H <sub>3</sub> , H <sub>4</sub> , H <sub>5</sub>	aromatique
= 7,63- 8,00	ppm	(m, 4H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub>	aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 53.25 (CH<sub>3</sub>); 111.16; 126.61; 127.07; 127.68; 127.71; 128.31; 130.55;  
163.08; 194.04 (C=O) cétonique.

**[GF17]: 4-METHOXYPHENYL-CYCLOHEXYL-METHANONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
Anisole:	15	mmole,	4,88 ml
Chlorure de cyclohexanecarboxyle:	7,5	mmole,	1,01 ml

Rendement: 44%

Point de fusion: 64-65°C

Poids moléculaire: 218,29 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2928 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	CH <sub>3</sub>
1661 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=O cétonique
1602 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=C aromatique

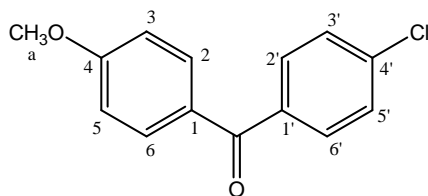
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,2-1,6	ppm	(m, 5H),	CH
= 1,7-1,9	ppm	(m, 5H),	CH
= 2,35	ppm	(m, 1H),	CH <sub>b</sub>
= 3,89	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 6,92	ppm	(m, 2H),	H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> , aromatique
= 7,94	ppm	(m, 2H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 26,53 (CH<sub>2</sub>); 27,31 (CH<sub>2</sub>); 44,47 (CH); 54,86 (CH<sub>3</sub>); 112,97; 128,78;  
130,42; 161,10; 194,38 (C=O) cétonique.

**[GF18]: 4-METHOXY-4 -CHLORO-BENZOPHENONE**

**Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
Anisole:	15	mmole,	4,88 ml
Chlorure de 4-chloro-benzoyle:	7,5	mmole,	0,94 ml

Rendement: 79%

Point de fusion: 124-125°C

Poids moléculaire: 246,69 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

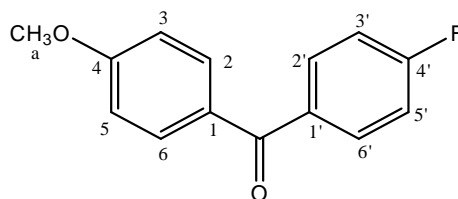
2926 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1645 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1605 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,80	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 6,85	ppm	(m, 2H),	H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 7,30	ppm	(m, 2H),	H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> aromatique
= 7,647-73	ppm	(m, 4H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 55,52 (CH<sub>3</sub>); 113,70; 128,54; 129,45; 129,85; 131,19; 138,30; 163,42; 194,27 (C=O) cétonique.

**[GF19]: 4-METHOXY-4'-FLUORO-BENZOPHENONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
Anisole:	15	mmole,	4,88 ml
Chlorure de 4-fluoro-benzoyle:	7,5	mmole,	0,92 ml

Rendement: 75%

Point de fusion: 96-97°C

Poids moléculaire: 230,24 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>FO<sub>2</sub>**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

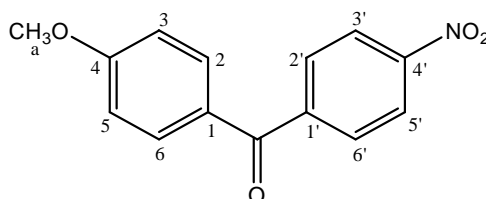
2926 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1655 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1605 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,87	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 6,83 -6,95	ppm	(m, 2H),	H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 7,10 -7,30	ppm	(m, 2H),	H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> aromatique
= 7,79 -7,98	ppm	(m, 4H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 53,48 (CH<sub>3</sub>); 111,62; 113,58; 130,23; 130,32; 130,40; 132,44; 161,26; 164,31; 192,13 (C=O) cétonique.

**[GF20]: 4-METHOXY-4 -NITRO-BENZOPHENONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole, 0,56 ml
Iode:	7,5	mmole, 0,95 g
Anisole:	15	mmole, 4,88 ml
Chlorure de 4-nitro-benzoyle:	7,5	mmole, 1,40 g

Rendement: 80%

Point de fusion: 126-128°C

Poids moléculaire: 257,24 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2926 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1642 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1592 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,94	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 6,90 - 7,00	ppm	(m, 2H),	H <sub>3</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 7,40 -7,94	ppm	(m, 4H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique
= 8,25	ppm	(m, 2H),	H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> aromatique

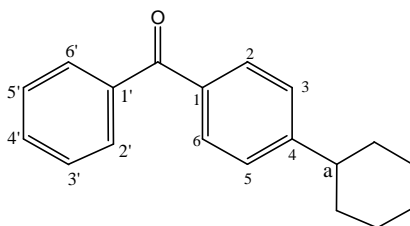
**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 55,60 (CH<sub>3</sub>); 113,97; 123,17; 130,31; 132,64; 143,80; 151,10; 164,70; 195,74 (C=O) cétonique.

# **Acylation des substances aromatiques**

**[GF21]: 4-CYCLOHEXYL-BENZOPHENONE**



**Réactifs:**

Diméthylformamide: 7,5 mmole, 0,56 ml  
 Iode: 7,5 mmole, 0,95 g  
 Cyclohexylbenzene: 15 mmole, 0,22 ml  
 Chlorure de benzoyle: 7,5 mmole, 1,04 ml

Rendement: 45%

Point de fusion: 58-60°C

Poids moléculaire: 264,36 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

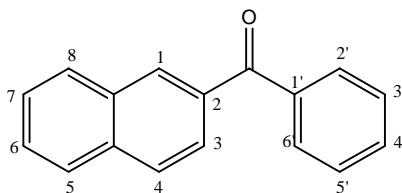
2938 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>2</sub>  
 1645 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1602 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1593 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,34- 2,40 ppm (m, 10H), 5(CH<sub>2</sub>)  
 = 3,90 ppm (m, 1H<sub>a</sub>), CH  
 = 7,48 -7,80 ppm (m, 5H), H<sub>3'</sub>, H<sub>4'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub> aromatique  
 = 7,99-8,15 ppm (m, 4H), H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 23.43 (CH<sub>2</sub>); 25.25 (CH<sub>2</sub>); 29.17 (CH); 126.31; 128.16; 129.85; 131.68;  
 132.08; 134.14; 134.79; 137.86; 196.35 (C=O) cétonique.

**[GF22]: NAPHTALENE-2YL-PHENYL-METHANONE****Réactifs:**

Diméthylformamide: 7,5 mmole, 0,56 ml  
 Iode: 7,5 mmole, 0,95 g  
 Naphtalène: 15 mmole, 0,19 g  
 Chlorure de benzoyle: 7,5 mmole, 1,04 ml

Rendement: 54%

Point de fusion: 80-82°C

Poids moléculaire: 232,28 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3070 cm<sup>-1</sup> Vibration CH aromatique  
 1645 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1620 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

1599  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

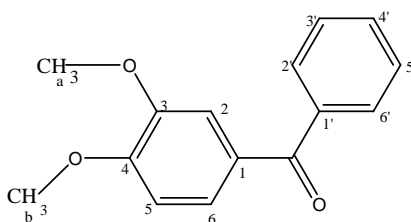
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,51-7,59 ppm (m, 3H), H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> aromatique  
 = 7,62-7,65 ppm (m, 2H), H<sub>7</sub>, H<sub>6</sub> aromatique  
 = 7,82-7,88 ppm (m, 2H), H<sub>8</sub>, H<sub>5</sub> aromatique  
 = 7,93 ppm (m, 2H), H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> aromatique  
 = 7,93 ppm (m, 2H), H<sub>4</sub>, H<sub>3</sub> aromatique  
 = 8,28 ppm (s, 1H), H<sub>1</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 125.77; 126.78; 127.81; 128.29; 128.32; 128.33; 129.40; 130.09; 131.87;  
 132.23; 132.37; 134.79; 135.25; 137.88; 196.78 (C=O) cétonique.

**[GF23]: 4, 5-DIMETHOXY-BENZOPHENONE**



**Réactifs:**

Diméthylformamide: 7,5 mmole, 0,56 ml  
 Iode: 7,5 mmole, 0,95 g  
 1,2-diméthoxybenzène: 15 mmole, 0,19 ml  
 Chlorure de benzoyle: 7,5 mmole, 1,04 ml

Rendement: 72%

Point de fusion: 99-100°C

Poids moléculaire: 242,27  $\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$  pour: C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

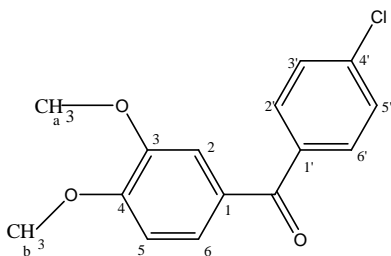
2934  $\text{cm}^{-1}$  Vibration CH<sub>3</sub>  
 1645  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O cétonique  
 1622  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique  
 1598  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 3,94 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 3,96 ppm (s, 3H<sub>b</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 6,95 ppm (m, 1H), H<sub>5</sub> aromatique  
 = 7,30-7,82 ppm (m, 7H), H<sub>2</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>', H<sub>3</sub>', H<sub>4</sub>', H<sub>5</sub>', H<sub>6</sub>', aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 56.73 (CH<sub>3</sub>); 127.95; 128.09; 129.35; 129.84; 131.09; 131.09; 131.99;  
 135.21; 136.64; 137.98; 141.87; 196,54 (C=O) cétonique.

**[GF24]: 4, 5-DIMETHOXY-4'-CHLORO-BENZOPHENONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
1,2-diméthoxybenzène:	15	mmole,	0,19 ml
Chlorure de 4-chloro-benzoyle:	7,5	mmole,	0,94 ml

Rendement: 76%

Point de fusion: 142-143°C

Poids moléculaire: 276,71 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>3</sub>**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

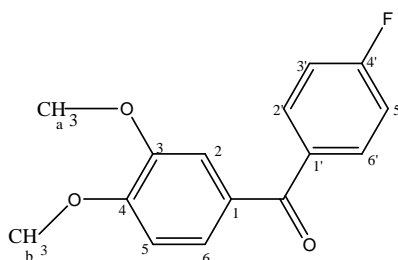
2924 cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1649 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1610 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,73	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,94	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,12	ppm	(m, 1H),	H <sub>5</sub> aromatique
= 7,35 -7,39	ppm	(m, 4H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> aromatique
= 7,83	ppm	(m, 2H),	H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 56,12 (CH<sub>3</sub>); 110,18; 112,50; 124,46; 128,32; 130,12; 130,63; 136,28; 138,08; 148,98; 152,75; 194,13 (C=O) cétonique.

**[GF25]: 4,5-DIMETHOXY-4'-FLUORO-BENZOPHENONE****Réactifs:**

Diméthyl formamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
1,2-diméthoxybenzène:	15	mmole,	0,19 ml
Chlorure de 4-fluoro-benzoyle:	7,5	mmole,	0,94 ml

Rendement: 75%

Point de fusion: 146-147°C

Poids moléculaire: 260,26 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>F

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

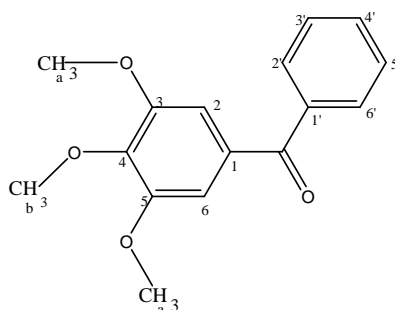
2935 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1650 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,74	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>	
= 3,96	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>	
= 7,19	ppm	(m, 1H),	H <sub>5</sub>	aromatique
= 7,39 -7,50	ppm	(m, 4H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub>	aromatique
= 7,85	ppm	(m, 2H),	H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub>	aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 55,98 (CH<sub>3</sub>); 109,95; 112,48; 124,66; 129,12; 130,18; 130,72; 136,19; 138,15; 148,98; 153,16; 196,28 (C=O) cétonique.

**[GF26]: 3, 4, 5-TRIMETHOXY-BENZOPHENONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
1,2,3-Triméthoxybenzène:	15	mmole,	0,25 g
Chlorure de benzoyle:	7,5	mmole,	1,04 ml

Rendement: 58%

Point de fusion: 128-130°C

Poids moléculaire: 272,30 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

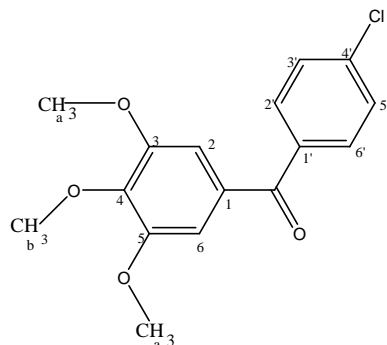
2938 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1660 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1597 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,95	ppm	(s, 6H <sub>a</sub> ),	2(CH <sub>3</sub> )	
= 3,96	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>	
= 7,19-7,42	ppm	(m, 5H),	H <sub>3'</sub> , H <sub>4'</sub> , H <sub>5'</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub>	aromatique
= 7,60-7,56	ppm	(m, 2H),	aromatique	
= 7,73-7,79	ppm	(m, 2H),	H <sub>6'</sub> , H <sub>2'</sub>	aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 53.82 (CH<sub>3</sub>); 58.50 (CH<sub>3</sub>); 126.25; 128.90; 130.25; 131.19; 132.28; 133.22; 136.64; 137.86; 169.17; 193.28 (C=O) cétonique.

**[GF27]: 3, 4, 5-TRIMETHOXY-4'-CHLORO-BENZOPHENONE****Réactifs:**

Diméthyl formamide:	7,5 mmole, 0,56 ml
Iode:	7,5 mmole, 0,95 g
1,2,3-Triméthoxybenzene:	15 mmole, 0,25 g
Chlorure de 4-chloro-benzoyle:	7,5 mmole, 0,94 ml

Rendement: 69%

Point de fusion: 157-158°C

Poids moléculaire: 306.74 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Cl**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

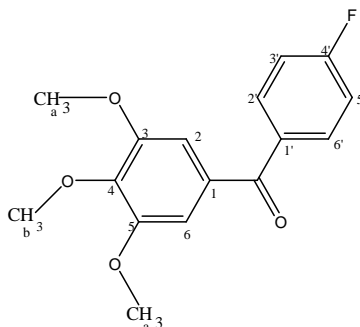
2930 cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1658 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1623 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1591 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,89	ppm (s, 6H <sub>a</sub> ), 2(CH <sub>3</sub> )
= 3,94	ppm (s, 3H <sub>b</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,25 -7,39	ppm (m, 4H), H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> aromatique
= 7,86	ppm (m, 2H), H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 54.12 (CH<sub>3</sub>); 58.32 (CH<sub>3</sub>); 124.18; 126.25; 129.35; 132.28; 133.22; 136.74; 138.56; 168.16; 194.23 (C=O) cétonique.

**[GF28]: 3, 4, 5-TRIMETHOXY-4'-FLUORO-BENZOPHENONE****Réactifs:**

Diméthyl formamide:	7,5 mmole, 0,56 ml
Iode:	7,5 mmole, 0,95 g
1,2,3-Triméthoxybenzene:	15 mmole, 0,25 g

Chlorure de 4-fluoro-benzoyle: 7,5 mmole, 0,94 ml

Rendement: 68%

Point de fusion: 178-180°C

Poids moléculaire: 290,29 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>F

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2938 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1662 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1598 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,93	ppm	(s, 6H <sub>a</sub> ),	2(CH <sub>3</sub> )
= 3,97	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,22-7,42	ppm	(m, 4H),	H <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> aromatique
= 7,89	ppm	(m, 2H),	H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 55.24 (CH<sub>3</sub>); 59.91 (CH<sub>3</sub>); 122.72; 124.64; 125.27; 131.36; 133.79; 136.16; 141.26; 165.92; 193.06 (C=O) cétonique.

## **Acylation de la 3-méthyl-2(3*H*)-benzoxazolone et la 3-méthyl-2(3*H*)-benzothiazolone**

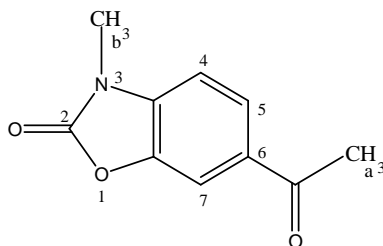
## Mode opératoire général

Dans une fiole rodée de 100 ml contenant 0,95 g, (7,5 mmole) d'iode, introduire goutte à goutte et sous agitation 0,56 ml, (7,5 mmole) de diméthylformamide.

Munir la fiole d'un réfrigérant et porter dans un bain d'huile à une température de 30°C. Introduire (15 mmole) de 3-méthyl-2(3*H*)-benzoxazolone ou de 3-méthyl-2(3*H*)-benzothiazolone et (7,5 mmole) de chlorure d'acide corespondant. Chauffer à 140°C et pendant 9 heures.

Après refroidissement, ajouter au mélange réactionnel une solution saturée de bicarbonate de sodium. Agiter pendant une heure. Essorer le précipité formé, laver avec une solution de dithionate de sodium. Laver plusieurs fois avec l'eau, sécher et recristalliser dans un solvant convenable.



**[GF29] : 6-ACETYL-3-METHYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5	mmole,	0,57 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
3-Méthyl-2(3H)-benzoxazolone:	15	mmole,	0,23 g
Chlorure d'acétyle:	7,5	mmole,	1,06 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 63%

Point de fusion: 165-167°C

Poids moléculaire: 191,18 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

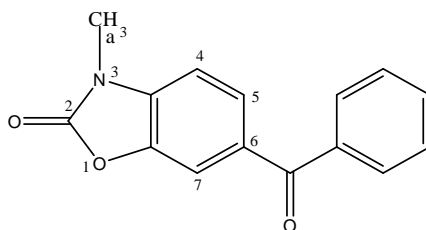
2935 cm <sup>-1</sup>	vibration	CH <sub>3</sub>
1765 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O oxazolinonique
1674 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O cétonique
1600 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=C aromatique
1594 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,57 ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,38 ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,37 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7,90 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 7,86 ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 7,91 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7,90 Hz),	H <sub>5</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 26.54 (CH<sub>3</sub>); 28.30 (N-CH<sub>3</sub>); 108.63; 108.89; 125.38; 131.42; 135.99; 141.88; 154.13 (C=O) oxazolinonique; 196.33 (C=O) cétonique.

**[GF30] : 6-BENZOYL-3-METHYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

Diméthyl formamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
3-Méthyl-2(3H)-benzoxazolone:	15	mmole,	0,23 g
Chlorure de benzoyle:	7,5	mmole,	1,04 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°  
 Rendement: 69%  
 Point de fusion: 147-148°C  
 Poids moléculaire: 253,25 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

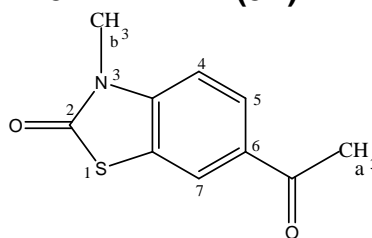
2938 cm<sup>-1</sup> vibration CH<sub>3</sub>  
 1760 cm<sup>-1</sup> vibration C=O oxazolinonique  
 1646 cm<sup>-1</sup> vibration C=O cétonique  
 1600 cm<sup>-1</sup> vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,35 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,28 ppm (d, 1H), H<sub>4</sub>, J<sub>o</sub>= 7,98 Hz aromatique  
 = 7,40-7,73 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

: 28.28 (N-CH<sub>3</sub>); 108.50; 110.25; 127.17; 128.45; 129.35; 131.01; 132.31;  
 135.80; 137.28; 141.72; 153.99 C=O oxazolinonique; 194.26 C=O cétonique.

**[GF31]: 6-ACETYL-3-METHYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

Diméthyl formamide:	7,5	mmole,	0,56 ml
Iode:	7,5	mmole,	0,95 g
3-Méthyl-2(3H)-benzothiazolone:	15	mmole,	0,25 g
Chlorure d'acétyle:	7,5	mmole,	1,06 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°  
 Rendement: 65%  
 Point de fusion: 145-146°C  
 Poids moléculaire: 207,25 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

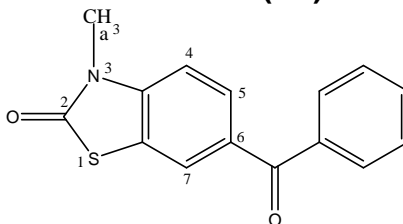
2934 cm<sup>-1</sup> vibration CH<sub>3</sub>  
 1668 cm<sup>-1</sup> vibration C=O cétonique  
 1595 cm<sup>-1</sup> vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,53 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 3,46 ppm (s, 3H<sub>b</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,36 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub>= 7,88 Hz), H<sub>4</sub> aromatique  
 = 7,94 ppm (s, 1H), H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,01 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub>= 7,88 Hz), H<sub>5</sub> aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 26.39 ( $\text{CH}_3$ ); 29.12 ( $\text{N-CH}_3$ ); 110.88; 121.53; 123.17; 127.84; 131.89; 141.12; 169.17 ( $\text{C=O}$ ) thiazolinonique; 196.12 ( $\text{C=O}$ ) cétonique.

**[GF32]: 6-BENZOYL-3-METHYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

Diméthylformamide:	7,5 mmole, 0,56 ml
Iode:	7,5 mmole, 0,95 g
3-Méthyl-2(3H)-benzothiazolone:	15 mmole, 0,25 g
Chlorure de benzoyle:	7,5 mmole, 1,04 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 71%

Point de fusion: 147-148°C

Poids moléculaire: 269,32  $\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2927 $\text{cm}^{-1}$	vibration $\text{CH}_3$
1677 $\text{cm}^{-1}$	vibration $\text{C=O}$ thiazolinonique
1650 $\text{cm}^{-1}$	vibration $\text{C=O}$ cétonique
1595 $\text{cm}^{-1}$	vibration $\text{C=C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 3,50 ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), $\text{CH}_3$
= 7,53 ppm	(d, 1H), H <sub>4</sub> , $J_0 = 7,99$ Hz aromatique
= 7,70-7,85 ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 29.27 ( $\text{N-CH}_3$ ); 111.90; 121.79; 124.74; 128.93; 129.46; 131.81; 132.44; 137.28; 141.16; 141.72; 169.39 ( $\text{C=O}$ ) thiazolinonique; 194.46 ( $\text{C=O}$ ) cétonique.

## **Synthèse de *N*-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones Et *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones**

## Synthèse des matières premières

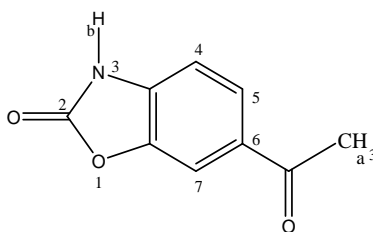
### 1- Synthèse de 6-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones Et 6-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones

#### Mode opératoire général

Dans une fiole rodée de 250 ml contenant 48 g (0,38 mole) de chlorure d'aluminium anhydre, introduire goutte à goutte et sous agitation 7,7 ml (0,103 mole) de *N,N*-diméthylformamide.

Munir la fiole d'un réfrigérant à reflux et porter dans un bain d'huile à une température voisine de 45°C. Introduire 0,04 mole de 2(3*H*)-benzoxazolone ou de 2(3*H*)-benzothiazolone et 0,06 mole de chlorure d'acide. Chauffer à 85°C pendant le temps (**t**) indiqué ci-après pour chaque préparation.

Après refroidissement, verser le mélange réactionnel dans une quantité suffisante de glace pilée, agiter pendant une heure. Essorer le précipité formé, laver plusieurs fois avec de l'eau, sécher et recristalliser dans un solvant convenable.

**[GF33] : 6-ACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,04 mole, 5,4 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,06 mole, 4,3 ml

Temps de réaction: 3h, 30 min

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 69%

Point de fusion: 226-228°C

Poids moléculaire: 177,16 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

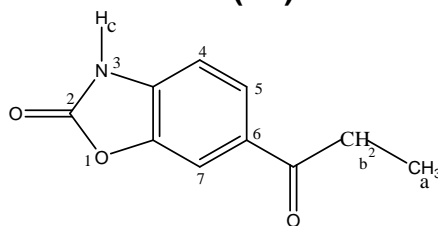
3159 cm<sup>-1</sup> vibration N-H  
 1783 cm<sup>-1</sup> vibration C=O oxazolinonique  
 1660 cm<sup>-1</sup> vibration C=O cétonique  
 1613 cm<sup>-1</sup> vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,54 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,19 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub>= 8,03 Hz), H<sub>4</sub> aromatique  
 = 7,76 ppm (s, 1H), H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,84 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub>= 8,30 Hz), H<sub>5</sub> aromatique  
 = 12,10 ppm (s, 1H<sub>b</sub>), NH, échangeable avec D<sub>2</sub>O

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 25.91 (CH<sub>3</sub>); 108.56; 108.65; 124.66; 130.57; 134.14; 142.52; 153.74  
 (C=O) oxazolinonique; 196.68 (C=O) cétonique.

**[GF34] : 6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,04 mole, 5,4 g  
 Chlorure de propionyl: 0,06 mole, 5,2 ml

Temps de réaction: 3h, 30 min

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 66%

Point de fusion: 204-205°C

Poids moléculaire: 191,187 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

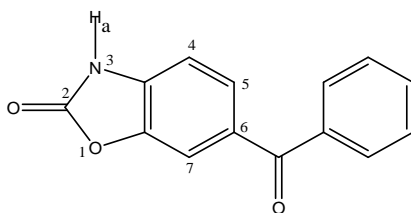
3132 cm <sup>-1</sup>	vibration	NH
2983 cm <sup>-1</sup>	vibration	CH <sub>3</sub>
1779 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O oxazolinonique
1662 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O cétonique
1615 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,25 ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,05 ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,21 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8,09 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 7,90 ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 8,06 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8,09 Hz),	H <sub>5</sub> aromatique
= 11,98 ppm	(s, 1H <sub>c</sub> ),	NH, échangeable avec D <sub>2</sub> O

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 8.20 (CH<sub>3</sub>); 31.83 (CH<sub>2</sub>); 111.18; 115.83; 125.42; 130.98; 134.34; 142.72; 150.43 (C=O) thiazolinonique; 198.63 (C=O) cétonique.

**[GF35]: 6-BENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone:	0,04 mole,	5,4 g
Chlorure de benzoyle:	0,06 mole,	7 ml

Temps de réaction: 4h, 30 min

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 64%

Point de fusion: 169-170°C

Poids moléculaire: 239,23 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

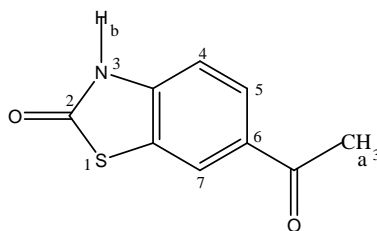
3140 cm <sup>-1</sup>	vibration	NH
1780 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O oxazolinonique
1640 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=O cétonique
1610 cm <sup>-1</sup>	vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,22 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7,99 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 7,54-7,72 ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 12,07 ppm	(s, 1H <sub>a</sub> ),	NH, échangeable avec D <sub>2</sub> O

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 107.75; 108.81; 125.74; 126.95; 127.84; 129.31; 130.76; 133.22; 135.89; 141.67; 152.82 (C=O) oxazolinonique; 192.82 (C=O) cétonique.

**[GF36]: 6-ACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,04 mole, 6,04 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,06 mole, 4,3 ml

Temps de réaction: 3h, 30 min

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 69%

Point de fusion: 189-191°C

Poids moléculaire: 193,22 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

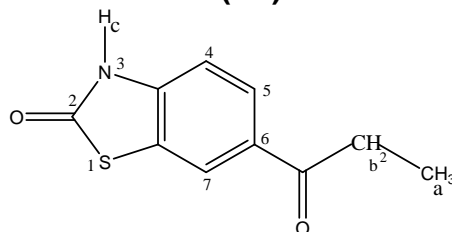
3198 cm<sup>-1</sup> vibration NH  
 1662 cm<sup>-1</sup> vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,52 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,17 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub>= 7,88 Hz), H<sub>4</sub> aromatique  
 = 7,87 ppm (s, 1H), H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,18 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub>= 7,88 Hz), H<sub>5</sub> aromatique  
 = 12,12 ppm (s, 1H<sub>b</sub>), NH, échangeable avec D<sub>2</sub>O

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 26.37 (CH<sub>3</sub>); 111.67; 123.41; 123.86; 127.60; 131.53; 140.18; 170.36  
 C=O) thiazolinonique; 196.08 (C=O) cétonique.

**[GF37]: 6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,04 mole, 6,04 g  
 Chlorure de propionyl: 0,06 mole, 5,2 ml

Temps de réaction: 3h, 30 min

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 68%

Point de fusion: 205°C

Poids moléculaire: 207,25 g.mole<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS



**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

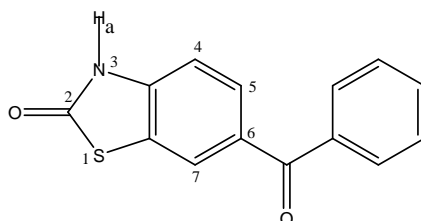
3198 $\text{cm}^{-1}$	vibration	NH
2976 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{CH}_3$
1666 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 1,08 ppm	(t, 3 $\text{H}_a$ ),	$\text{CH}_3$
= 2,89 ppm	(q, 2 $\text{H}_b$ ),	$\text{CH}_2$
= 7,18 ppm	(d, 1H, $J_o = 8,22$ Hz),	$\text{H}_4$ aromatique
= 7,89 ppm	(s, 1H),	$\text{H}_7$ aromatique
= 8,07 ppm	(d, 1H, $J_o = 8,22$ Hz),	$\text{H}_5$ aromatique
= 12,19 ppm	(s, 1 $\text{H}_c$ ),	NH, échangeable avec $\text{D}_2\text{O}$

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 8.21 ( $\text{CH}_3$ ); 30.91 ( $\text{CH}_2$ ); 111.48; 123.08; 123.67; 126.76; 131.34; 140.12; 170.43 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 198.71 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF38]: 6-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone:	0,04 mole,	6,04 g
Chlorure de benzoyle:	0,06 mole,	7 ml

Temps de réaction: 3h, 30 min

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 65%

Point de fusion: 216-217°C

Poids moléculaire: 255,29  $\text{g.mole}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}$

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

3240 $\text{cm}^{-1}$	vibration	NH
1667 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{C}=\text{O}$ thiazolinonique
1638 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 7,24 ppm	(d, 1H, $J_o = 7,88$ Hz),	$\text{H}_4$ aromatique
= 7,70-7,95 ppm	(m, 7H),	$\text{H}_5, \text{H}_7$ phényl
= 12,19 ppm	(s, 1 $\text{H}_a$ ),	NH, échangeable avec $\text{D}_2\text{O}$

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

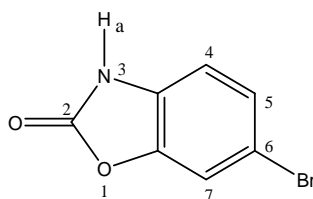
= 111.35; 123.61; 124.84; 128.61; 128.96; 129.41; 131.38; 132.32; 137.37; 140.22; 170.34 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 194.13 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

## 2- Synthèse de 6-bromo-2(3*H*)-benzoxazolone Et 6-bromo-2(3*H*)-benzothiazolone

### Mode opératoire général

Dans une fiole rodée de 100 ml contenant 10 ml d'eau, introduire (1 mmole) de 2(3*H*)-benzoxazolone ou de 2(3*H*)-benzothiazolone, (1 mmole) de bromosuccinimide. Munir la fiole d'un réfrigérant à reflux et porter dans un bain d'huile à une température de 60°C puis introduire (2 mmole) d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40%) et laisser sous agitation pendant 8 heures.

Après refroidissement, ajouter au mélange réactionnel 30 ml d'eau distillée. Agiter pendant 15 minutes. Filtrer le précipité, laver à l'eau, sécher et recristalliser dans l'éthanol.

**[GF39] : 6-BROMO-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone:	1 mmole, 0,135 g
N-bromosuccinimide:	1 mmole, 0,177 g
Acide sulfurique:	2 mmole, 0,50 ml

Rendement: 89%

Point de fusion: 195-197°C

Poids moléculaire: 214,02 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NBr**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

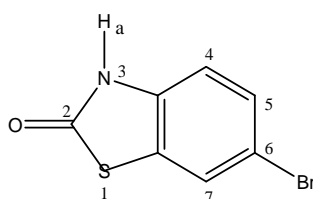
3283 cm <sup>-1</sup>	vibration N-H
1731 cm <sup>-1</sup>	vibration C=O oxazolinonique
1613 cm <sup>-1</sup>	vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,06 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7,98 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 7,34 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7,98 Hz),	H <sub>5</sub> aromatique
= 7,58 ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 11,85 ppm	(s, 1H <sub>a</sub> ),	NH, échangeable avec D <sub>2</sub> O

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 111.22; 112.71; 113.03; 126.43; 129.78; 143.95; 153.99 (C=O)  
oxazolinonique.

**[GF40] : 6-BROMO-2(3H)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone:	1 mmole, 0,135 g
N-bromosuccinimide:	1 mmole, 0,177 g
Acide sulfurique:	2 mmole, 0,50 ml

Rendement: 92%

Point de fusion: 215-217°C

Poids moléculaire: 230,08 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>ONSBr**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3142 cm <sup>-1</sup>	vibration N-H
-----------------------	---------------

1676 cm <sup>-1</sup>	vibration C=O	thiazolinonique
1598 cm <sup>-1</sup>	vibration C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,04 ppm	(d, 1H, $J_o= 7,88$ Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 7,34 ppm	(d, 1H, $J_o= 7,88$ Hz),	H <sub>5</sub> aromatique
= 7,82 ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 11,99 ppm	(s, 1H <sub>a</sub> ),	NH, échangeable avec D <sub>2</sub> O

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

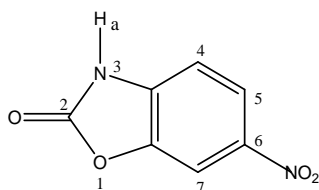
= 113.70; 113.95; 124.58; 125.31; 129.14; 135.58; 169.85 (C=O) thiazolinonique.

### 3- Synthèse de 6-nitro-2(3H)-benzoxazolone Et 6-nitro-2(3H)-benzothiazolone

#### Mode opératoire général

Dans un récipient de 200 ml contenant 25 ml d'acide nitrique fumant, introduire sous agitation magnétique 0,01 mole de 2(3H)-benzoxazolone ou de 2(3H)-benzothiazolone. Chauffer le mélange réactionnel à la température de 60°C pendant 15 minutes puis laisser sous agitation magnétique, à la température ambiante pendant 2 heures.

Verser le mélange réactionnel dans une quantité suffisante de glace pilée. Agiter pendant une heure. Essorer le précipité formé, laver à l'eau, sécher et recristalliser dans l'éthanol.

**[GF41] : 6-NITRO-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,01 mole, 1,35 g  
Acide nitrique: 25 ml

Rendement: 75%

Point de fusion: 144-145°C

Poids moléculaire: 180,12 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

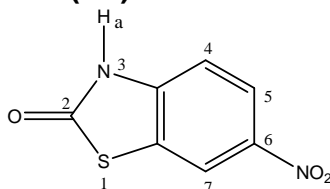
3295 cm<sup>-1</sup> vibration N-H  
1793 cm<sup>-1</sup> vibration C=O oxazolinonique  
1623 cm<sup>-1</sup> vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,34 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 8,20 Hz), H<sub>4</sub> aromatique  
= 8,17-8,20 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
= 12,43 ppm (s, 1H<sub>a</sub>), NH, échangeable avec D<sub>2</sub>O

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 105.42; 109.34; 120.77; 136.77; 142.03; 142.75; 154.17 (C=O)  
oxazolinonique.

**[GF42] : 6-NITRO-2(3H)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,01 mole, 1,35 g  
Acide nitrique: 25 ml

Rendement: 78%

Point de fusion: 241-242°C

Poids moléculaire: 196,18 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

3138 cm<sup>-1</sup> vibration N-H  
1680 cm<sup>-1</sup> vibration C=O thiazolinonique  
1618 cm<sup>-1</sup> vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,22 ppm (d, 1H,  $J_o = 8,12$  Hz), H<sub>4</sub> aromatique  
= 8,18-8,22 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
= 12,53 ppm (s, 1H<sub>a</sub>), NH, échangeable avec D<sub>2</sub>O

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 111.65; 119.16; 122.73; 124.50; 142.04; 142.48; 170.55 (C=O)  
thiazolinonique.

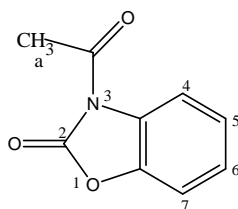
## ***N-acyl-2(3H)-benzoxazolones***

## MODE OPERATOIRE GENERAL

Dans une fiole rodée de 250 ml, sous agitation magnétique, dissoudre 0,6 g de soude (0,015 mole), dans 5 ml d'eau sous agitation magnétique, introduire 0,012 mole de 2(3*H*)-benzoxazolone ou de leurs dérivés puis ajouter 45 ml d'acétone. Après 15 minutes d'agitation, introduire goutte à goutte (0,015) mole de chlorure d'acide correspondant à l'aide d'une ampoule à brome. Laisser sous agitation à la température du laboratoire pendant 15 minutes.

Evaporer sous vide l'acétone et reprendre le résidu par 50 ml d'eau, filtrer le précipité obtenu, le traiter avec une solution diluée de carbonate de sodium, le laver à plusieurs reprises avec de l'eau, le sécher puis le recristalliser dans l'éthanol à 95%.



**[GF43]: 3-ACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 96%

Point de fusion: 95-96°C

Poids moléculaire: 177,16 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

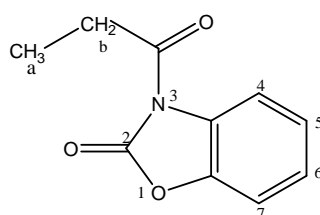
2938 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1758 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1726 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1602 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,75 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,10 -7,25 ppm (m, 3H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,00 ppm (dd, 1H, J<sub>o</sub> = 7.97 Hz, J<sub>m</sub> = 1.9 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 24.96 (CH<sub>3</sub>); 109.76; 115.77; 124.24; 125.34; 127.06; 142.17; 151.13  
 (C=O) oxazolinonique; 169.45 (C=O) cétonique.

**[GF44]: 3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 93%

Point de fusion: 93-95°C

Poids moléculaire: 191,18 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

2935 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1760 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1702 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique

1618  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

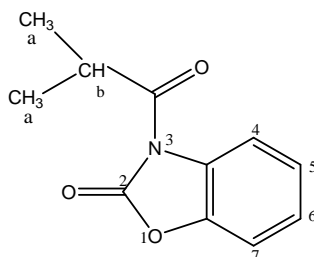
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 1,19 ppm (t, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 3,05 ppm (q, 2H<sub>b</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,23 -7,42 ppm (m, 3H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,99 ppm (d, 1H,  $J_o = 7.80$  Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 8.04 (CH<sub>3</sub>); 30.52 (CH<sub>2</sub>); 109.86; 116.01; 124.83; 125.24; 127.90; 142.34;  
 151.11 (C=O) oxazolinonique; 173.43 (C=O) cétonique.

**[GF45]: 3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE**



**Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure d'isobutyle: 0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 92%

Point de fusion: 30-32°C

Poids moléculaire: 205,21g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

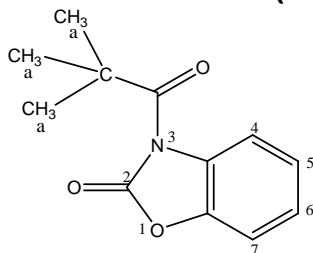
2936  $\text{cm}^{-1}$  Vibration CH<sub>3</sub>  
 1760  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O oxazolinonique  
 1722  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O cétonique  
 1627  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique  
 1599  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{DMSO-D}_6$ ):**

= 1,30 ppm (d, 6H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 = 3,81 ppm (m, 1H<sub>b</sub>), CH  
 = 7,10 -7,39 ppm (m, 3H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,06 ppm (d, 1H,  $J_o = 7.99$  Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ ):**

= 18.72 (CH<sub>3</sub>); 34.04 (CH); 109.72; 110.75; 116.22; 128.14; 129.24; 142.17;  
 155.52 (C=O) oxazolinonique; 177.02 (C=O) cétonique.

**[GF46]: 3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure de 2,2-diméthylpropionyle: 0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 95%

Point de fusion: 62-64°C

Poids moléculaire: 219,24 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

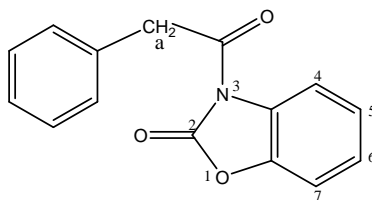
2931 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1775 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1735 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1623 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1599 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,49 ppm (s, 9H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 = 7,00 -7,30 ppm (m, 3H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,90 ppm (m, 1H), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 26.22 (CH<sub>3</sub>); 42.80 (C); 109.75; 116.45; 124.47; 124.87; 129.38; 142.07;  
 150.12 (C=O) oxazolinonique; 178.34 (C=O) cétonique.

**[GF47]: 3-PHENYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure de phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 97%

Point de fusion: 156-158°C

Poids moléculaire: 253,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2929 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>2</sub>  
 1775 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique

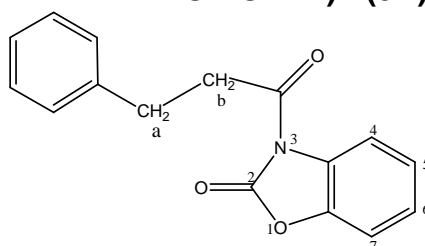
1725 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O	cétonique
1627 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C	aromatique
1604 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 4,45	ppm	(s, 2H <sub>a</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,10 -7,40	ppm	(m, 8H),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,04	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8.20 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 42.87 (CH<sub>2</sub>); 109.88; 116.25; 124.90; 125.43; 127.57; 127.88; 128.74; 129.85; 132.57; 142.31; 151.30 (C=O) oxazolinonique; 170.55 (C=O) cétonique.

**[GF48]: 3-(3-PHENYL-PROPIONYL)-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 1,62 g
Chlorure de 3-phenylpropionyle:	0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 96%

Point de fusion: 119-121°C

Poids moléculaire: 267,28 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

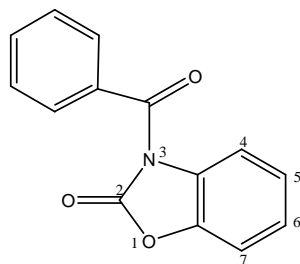
2936 cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>2</sub>
1796 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O oxazolinonique
1728 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1625 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1602 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,08	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,42	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,10 -7,31	ppm	(m, 8H),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,04	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8.19 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 29.94 (CH<sub>2</sub>); 38.47 (CH<sub>2</sub>); 109.89; 116.07; 124.86; 125.35; 126.47; 127.80; 128.60; 128.62; 140.10; 142.32; 151.35 (C=O) oxazolinonique; 171.74 (C=O) Cétonique.

**[GF49]: 3-BENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure de benzoyle: 0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 95 %

Point de fusion: 172-173°C

Poids moléculaire: 239,23 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

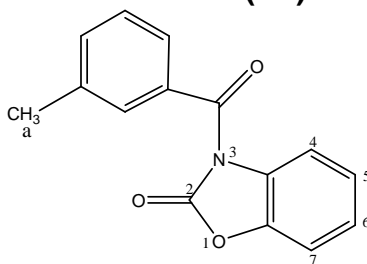
1788 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1698 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1600 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,20 -7,80 ppm (m, 8H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 7,98 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 8.10Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 110.71; 114.48; 124.62; 124.96; 128.12; 128.35; 129.11; 132.49; 132.91;  
 142.41; 150.41 (C=O) oxazolinonique; 167.57 (C=O) cétonique.

**[GF50]: 3-m-TOLUOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure de 3-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 97%

Point de fusion: 130-132°C

Poids moléculaire: 253,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2924 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1796 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique

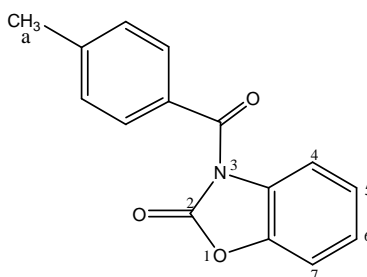
1701 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=O	cétonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=C	aromatique
1603 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 2,43	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,20 -7,70	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,98	ppm	(d, 1H, $J_o = 8.02\text{Hz}$ ),	H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )**

= 21.35 (CH<sub>3</sub>); 110.14; 114.28; 124.40; 126.75; 128.24; 130.04; 132.05; 134.13; 138.34; 142.76; 151.01 (C=O) oxazolinonique; 167.99 (C=O) Cétonique.

**[GF51]: 3-*p*-TOLUOYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone:	0,012 mole, 1,62 g
Chlorure de 4-méthyl-benzoyle:	0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 95%

Point de fusion: 174-176°C

Poids moléculaire: 253,25  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

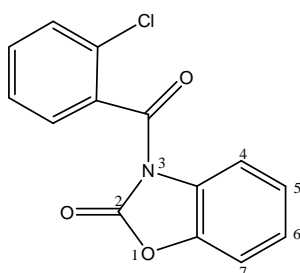
2928 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	CH <sub>3</sub>
1763 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=O oxazolinonique
1696 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=O cétonique
1609 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{DMSO-D}_6$ ):**

= 2,44	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,19 -7,72	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,95	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.98\text{ Hz}$ ),	H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ ):**

= 21.23 (CH<sub>3</sub>); 109.89; 114.23; 124.36; 126.65; 128.21; 130.36; 132.15; 134.15; 138.32; 142.39; 150.17 (C=O) oxazolinonique; 167.23 (C=O) Cétonique.

**[GF52]: 3-*o*-CHLORO-BENZOYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure de 2-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 96%

Point de fusion: 71-73°C

Poids moléculaire: 273,67 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

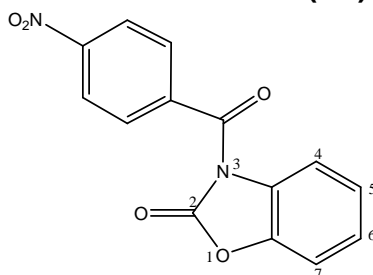
1753 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1706 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1592 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,30 -7,80 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 7,98 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.88 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 110.26; 114.32; 124.82; 125.76; 127.28; 129.15; 131.17; 132.54; 134.03;  
 142.18; 149.44 (C=O) oxazolinonique; 165.10 (C=O) cétonique.

**[GF53]: 3-*p*-NITRO-BENZOYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 1,62 g  
 Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,78 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 207-209°C

Poids moléculaire: 284,22 g pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

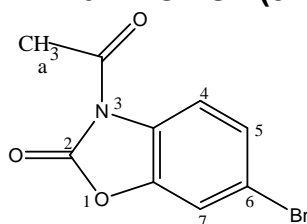
1790 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O	oxazolinonique
1702 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O	cétonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,19 -7,34 ppm	(m, 3),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub>	aromatique
= 7,90 ppm	(d, 1H, $J_o = 7.69$ Hz),	H <sub>4</sub>	aromatique
= 8,25 - 8,32 ppm	(m, 4H),	phényl	

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 110.39; 115.46; 123.52; 124.18; 125.11; 126.02; 127.59; 130,11; 131.74; 133.49; 137.83; 142.74; 151.58 (C=O) oxazolinonique, 166.18 (C=O) Cétonique.

**[GF54]: 3-ACETYL-6-BROMO-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,56 g
Chlorure d'acétyle:	0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89 %

Point de fusion: 149-150°C

Poids moléculaire: 256,05  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2935 $\text{cm}^{-1}$	Vibration CH <sub>3</sub>
1770 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O oxazolinonique
1710 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O cétonique
1606 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique
1599 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique

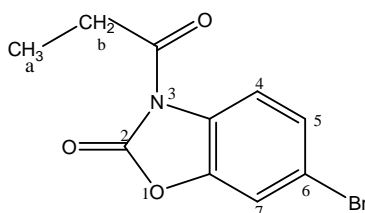
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,74 ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>	
= 7,30 -7,45 ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub>	aromatique
= 7,94 ppm	(d, 1H, $J_o = 7.97$ Hz),	H <sub>4</sub>	aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 23.41 (CH<sub>3</sub>); 112.34; 115.59; 116.51; 125.32; 126.46; 141.09; 149.45; (C=O) oxazolinonique; 167,70 (C=O) cétonique.



**[GF55]: 6-BROMO-3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,56 g  
 Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 145-147°C

Poids moléculaire: 270,08 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

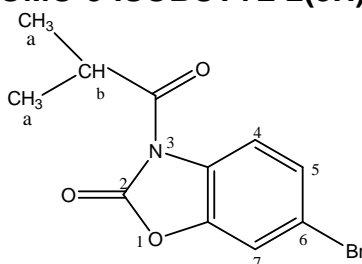
2922 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1785 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1725 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1603 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,29 ppm (t, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 3,10 ppm (q, 2H<sub>b</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,38 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,93 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.79 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7.99 (CH<sub>3</sub>); 30.53 (CH<sub>2</sub>); 113.33; 117.14; 117.89; 127.65; 127.86; 142.75;  
 151.25 (C=O) oxazolinonique; 173.19 (C=O) cétonique.

**[GF56]: 6-BROMO-3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,56 g  
 Chlorure d' isobutyle: 0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 92%

Point de fusion: 84-86°C

Poids moléculaire: 284,11 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

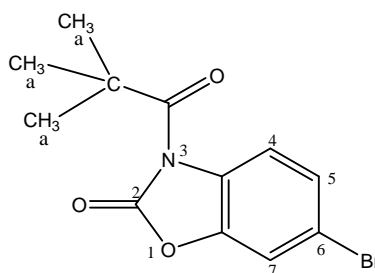
2937 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{CH}_3$
1792 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ oxazolinonique
1719 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 1,29	ppm	(d, 6 $\text{H}_a$ ),	$(\text{CH}_3)_2$	
= 3,83	ppm	(m, 1 $\text{H}_b$ ),	CH	
= 7,29 - 7,43	ppm	(m, 2H),	$\text{H}_5, \text{H}_7$	aromatique
= 8,06	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.79$ Hz),	$\text{H}_4$ ,	aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 18.94 ( $\text{CH}_3$ ); 34.02 (CH); 113.45; 117.26; 117.77; 127.10; 127.79; 142.64; 151.68 ( $\text{C}=\text{O}$ ) oxazolinonique; 176.66 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF57]: 6-BROMO-3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,56 g
Chlorure de 2,2-diméthyl-propionyle:	0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 74-76°C

Poids moléculaire: 298,13  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

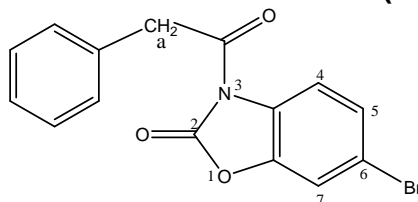
2926 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{CH}_3$
1780 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ oxazolinonique
1732 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1619 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique
1599 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 1,31	ppm	(s, 9 $\text{H}_a$ ),	$(\text{CH}_3)_3$	
= 7,38	ppm	(m, 2H),	$\text{H}_5, \text{H}_7$	aromatique
= 7,97	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.79$ Hz),	$\text{H}_4$ ,	aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 17.24 ( $\text{CH}_3$ ); 32.67 (C); 112.01; 115.92; 116.43; 125.86; 126.44; 152.20 ( $\text{C}=\text{O}$ ) oxazolinonique; 175.31 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF58]: 6-BROMO-3-PHENYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,56 g  
 Chlorure de 2-phenylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 175-177°C

Poids moléculaire: 346,18 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

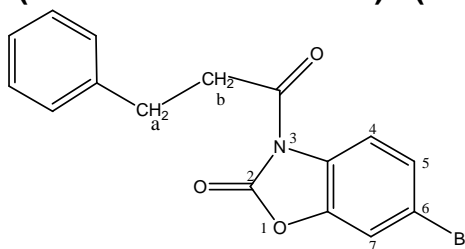
2922 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>2</sub>  
 1755 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1729 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1620 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1602 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 4,46 ppm (s, 2H<sub>a</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,26 -7,46 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 7,94 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.89 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 40.34 (CH<sub>2</sub>); 111.06; 114.72; 115.62; 124.19; 125.21; 125.53; 126.31;  
 127.32; 129.72; 140.18; 148.21 (C=O) oxazolinonique; 167.85 (C=O)  
 Cétonique.

**[GF59]: 6-BROMO-3-(3-PHENYLPROPIONYL)-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,56 g  
 Chlorure de 3-phenylpropionyle: 0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 125-127°C

Poids moléculaire: 346,18 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2927 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>2</sub>  
 1798 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique

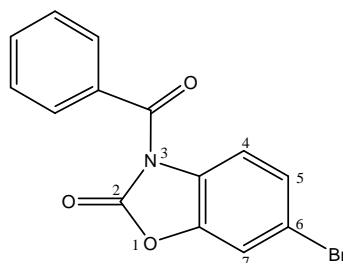
1725 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1621 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1604 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 3,11	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 3,42	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 7,18 -7,47	ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,96	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.98 Hz), H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 29.80 (CH<sub>2</sub>); 38.38 (CH<sub>2</sub>); 113.49; 117.11; 117.61; 126.30; 126.37; 127.90; 128.35; 128.46; 139.86; 142.64; 150.49 (C=O) oxazolinonique; 171.44 (C=O) Cétonique.

**[GF60]: 6-BROMO-3-BENZOYL-(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,56 g
Chlorure de benzoyle:	0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 93%

Point de fusion: 179-181°C

Poids moléculaire: 318,12 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

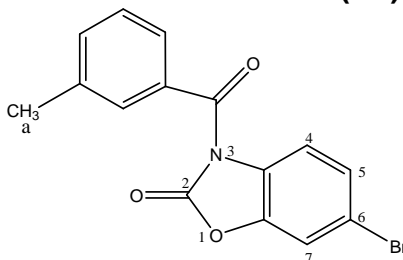
1797 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O oxazolinonique
1699 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1619 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1602 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 7,30 -7,50	ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub>
= 7,58 -7,82	ppm	(m, 5H), phényl
= 8,09	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8.01 Hz), H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 113.74; 116.22; 117.86; 127.78; 128.39; 130.59; 131.65; 133.75; 134.53; 143.11; 150.39 (C=O) oxazolinonique; 167.49 (C=O) cétonique.

**[GF61]: 6-BROMO-3-*m*-TOLUOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,56 g  
 Chlorure de 3-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 147-150°C

Poids moléculaire: 332,15 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

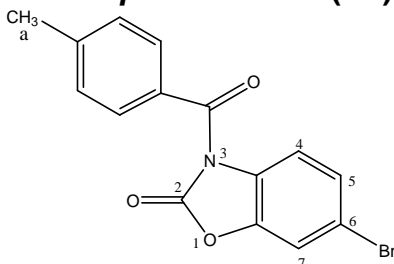
2923 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1797 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1711 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,48 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,20 -7,60 ppm (m, 6H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 7,97 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.89 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 19.46 (CH<sub>3</sub>); 111.28; 113.69; 115.26; 125.24; 126.28; 126.73; 127.17;  
 127.62; 128.25; 140.59; 142.62; 143.13; 150.49; (C=O) oxazolinonique;  
 164.85 (C=O) cétonique.

**[GF62]: 6-BROMO-3-*p*-TOLUOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,56 g  
 Chlorure de 4-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 93%

Point de fusion: 142-144°C

Poids moléculaire: 332,15 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

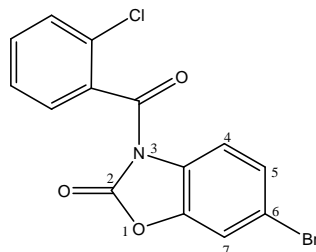
2923 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1776 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1693 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1610 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1600 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,46	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,20 - 7,50	ppm	(m, 6H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,95	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 21.85 (CH<sub>3</sub>); 113.62; 116.98; 117.66; 127.70; 128.66; 129.14; 129.91; 143.09; 145.86; 152.19 (C=O) oxazolinonique; 170.86 (C=O) cétonique.

**[GF63]: 6-BROMO-3-O-CHLOROBENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,56 g
Chlorure de 2-chloro-benzoyle:	0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 90-92°C

Poids moléculaire: 352,57 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NBrCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

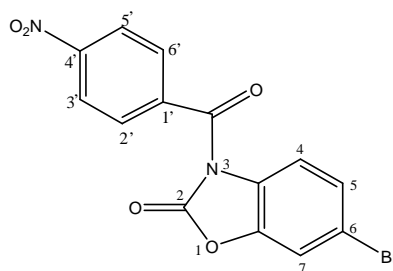
1750 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1708 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1590 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,29 -7,48	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub>
= 7,64 -7,85	ppm	(m, 4H),	phényl
= 8,07	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8.10 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 113.63; 116.89; 117.23; 127.78; 128.67; 129.43; 129.70; 130.14; 132.81; 142.89; 149.26 (C=O) oxazolinonique; 167.92 (C=O) cétonique.

**[GF64]: 6-BROMO-3-*p*-NITROBENZOYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,56 g  
 Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,78 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 76%

Point de fusion: 183-185°C

Poids moléculaire: 363,12 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>BrCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

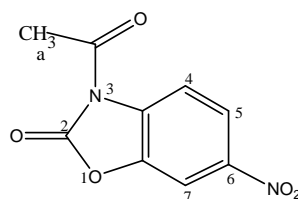
1783 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1699 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1601 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,43 ppm (m, 2), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,80 - 7,96 ppm (m, 3), H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>', H<sub>6</sub>' aromatique  
 = 8,25 - 8,35 ppm (m, 2H), H<sub>3</sub>', H<sub>5</sub>' aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 114.34; 116.63; 118.74; 123.58; 123.98; 128.22; 130.78; 137.41; 142.68;  
 150.18 (C=O) oxazolinonique, 167.73 (C=O) cétonique.

**[GF65]: 3-ACETYL-6-NITRO-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 85%

Point de fusion: 176-177°C

Poids moléculaire: 222,15 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2939 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1797 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1731 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique

1618  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

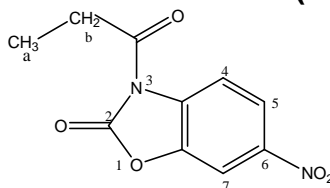
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,79 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 8,09 ppm (d, 1H,  $J_o = 7,99$  Hz), H<sub>4</sub>, aromatique  
 = 8,25 - 8,29 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 22.47 (CH<sub>3</sub>); 103.62; 113.35; 118.75; 130.25; 139.34; 142.38; 150.28 (C=O) oxazolinonique; 171.44 (C=O) cétonique.

**[GF66]: 6-NITRO-3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE**



**Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g  
 Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 159-161°C

Poids moléculaire: 236,18  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2948  $\text{cm}^{-1}$  Vibration CH<sub>3</sub>  
 1780  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O oxazolinonique  
 1725  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O cétonique  
 1615  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

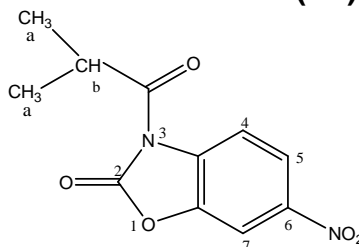
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,32 ppm (t, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 3,16 ppm (q, 2H<sub>b</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 8,12 ppm (d, 1H,  $J_o = 7,79$  Hz), H<sub>4</sub> aromatique  
 = 8,28 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 5.38 (CH<sub>3</sub>); 28.18 (CH<sub>2</sub>); 103.56; 113.33; 118.71; 130.38; 139.45; 142.45; 148.91 (C=O) oxazolinonique; 170.54 (C=O) cétonique.

**[GF67]: 6-NITRO-3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE**



**Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g



Chlorure d'isobutyle: 0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 75%

Point de fusion: 134-136°C

Poids moléculaire: 250,21 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2925 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1793 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1712 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1615 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1601 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

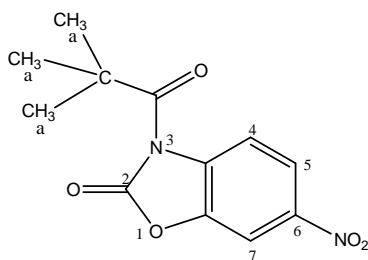
#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):

= 1,36	ppm	(d, 6H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
= 3,84	ppm	(m, 1H <sub>b</sub> ), CH
= 8,09	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.91 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,27	ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique

#### Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):

= 18.63 (CH<sub>3</sub>); 34.38 (CH); 105.87; 116.48; 121.72; 133.22; 142.02; 145.07; 150.90 (C=O) oxazolinonique; 176.58 (C=O) cétonique.

#### [GF68]: 6-NITRO-3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE



#### Réactifs:

6-Nitro-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g

Chlorure de 2,2-diméthyl-propionyle: 0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 73 %

Point de fusion: 226 -227°C

Poids moléculaire: 264,23 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2929 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1760 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1725 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1610 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1599 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):

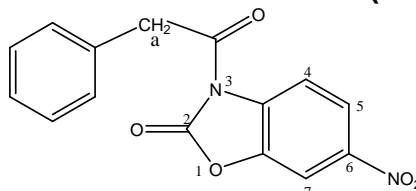
= 1,29	ppm	(s, 9H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
= 8,10	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

= 8,26 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 26.97 (CH<sub>3</sub>); 39.27 (C); 105.47; 109.41; 114.97; 120.83; 136.93; 142.83; 154.28 (C=O) oxazolinonique; 172.28 (C=O) cétonique.

**[GF69]: 6-NITRO-3-PHENYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE**



**Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g  
Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 161-163°C

Poids moléculaire: 298,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2918 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>2</sub>  
1795 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
1736 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
1611 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

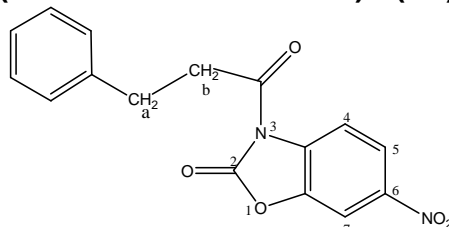
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 4,43 ppm (s, 2H<sub>a</sub>), CH<sub>2</sub>  
= 7,20 - 7,45 ppm (m, 5H), phényl  
= 8,12 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.78 Hz), H<sub>4</sub> aromatique  
= 8,26 - 8,30 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 42.16 (CH<sub>2</sub>); 109.41; 115.09; 121.03; 127.65; 128.30; 129.32; 130.63; 133.62; 141.61; 142.62; 150.57 (C=O) oxazolinonique; 170.74 (C=O) Cétonique.

**[GF70]: 6-NITRO-3-(3-PHENYLPROPIONYL)-2(3H)-BENZOXAZOLONE**



**Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g  
Chlorure de 3-phénylpropionyle: 0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 149-151°C

Poids moléculaire: 312,28 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2931 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>2</sub>
1800 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1735 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1615 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

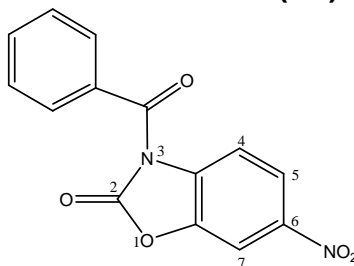
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,98	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,33	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,10 -7,30	ppm	(m, 5H),	phényl
= 8,10	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.77 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,25 - 8,37	ppm	(m, 2H),	aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 28.93 (CH<sub>2</sub>); 37.79 (CH<sub>2</sub>); 105.83; 115.00; 120.99; 126.13; 128.38; 133.39; 140.29; 141.80; 144.07; 150.62 (C=O) oxazolinonique; 171.64 (C=O) amide.

**[GF71]: 3-BENZOYL-6-NITRO-2(3H)-BENZOXAZOLONE**



**Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,16 g
Chlorure de benzoyle:	0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 95%

Point de fusion: 178-180°C

Poids moléculaire: 284,22 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

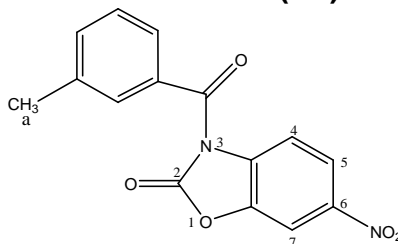
1785 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1698 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1599 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,40 -7,69	ppm	(m, 5H),	phényl
= 8,15	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,25 - 8,37	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 105.52; 114.29; 120.77; 128.14; 129.68; 131.76; 133.47; 134.13; 142.31; 144.69; 150.20 (C=O) oxazolinonique; 167.14 (C=O) cétonique.

**[GF72]: 6-NITRO-3-*m*-TOLUOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g  
 Chlorure de 3-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 167-169°C

Poids moléculaire: 298,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

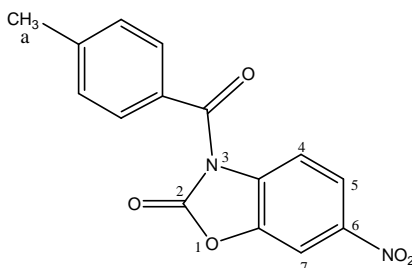
2923 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1785 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1715 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1609 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,48 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,36 - 7,79 ppm (m, 4H), phényl  
 = 7,95 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.89 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique  
 = 8,25 - 8,32 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 20.71 (CH<sub>3</sub>); 105.90; 114.27; 120.75; 126.92; 128.06; 129.92; 131.73;  
 134.16; 137.64; 142.30; 144.05; 150.28 (C=O) oxazolinonique; 167.18 (C=O)  
 cétonique.

**[GF73]: 6-NITRO-3-*p*-TOLUOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g  
 Chlorure de 4-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 92%

Point de fusion: 191-193°C

Poids moléculaire: 298,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

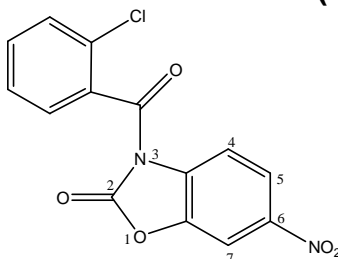
2926 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1799 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1694 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1610 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,44	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,35 - 7,80	ppm	(m, 4H), phényl
= 7,98	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.99 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,20 - 8,32	ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 21.27 (CH<sub>3</sub>); 105.89; 114.21; 120.71; 127.87; 128.75; 129.28; 130.05; 134.24; 137.59; 142.27; 150.27 (C=O) oxazolinonique; 167.27 (C=O) cétonique.

**[GF74]: 6-NITRO- 3-*o*-CHLOROBENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,16 g
Chlorure de 2-chloro-benzoyle:	0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 92%

Point de fusion: 133-135

Poids moléculaire: 318,67 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

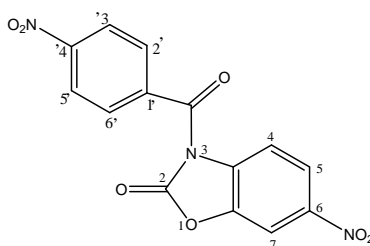
1750 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1712 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1614 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,63 -7,82	ppm	(m, 4H), phényl
= 8,08	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.89 Hz), H <sub>4</sub> aromatique
= 8,27	ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 109.56; 113.38; 118.89; 120.65; 126.88; 128.16; 130.35; 137.59; 139.39; 142.39; 150.87 (C=O) oxazolinonique; 167.64 (C=O) cétonique.

**[GF75]: 3-*p*-NITROBENZOYL-6-NITRO-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,16 g  
 Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,78 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 76%

Point de fusion: 232-234°C

Poids moléculaire: 329,22 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

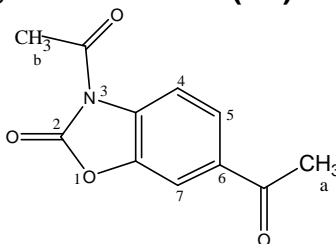
1760 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1699 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1602 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,83 - 8,09 ppm (m, 3H), H<sub>4</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub> aromatique  
 = 8,24 - 8,38 ppm (m, 4H), H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 110.93; 115.46; 121.04; 122.96; 124.89; 126.26; 134.22; 137.98; 143.30;  
 147.21; 156.55 (C=O) oxazolinonique; 166.76 (C=O) cétonique.

**[GF76]: 3, 6-DIACÉTYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 158-160°C

Poids moléculaire: 219,19 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2927 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1802 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1731 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O amide

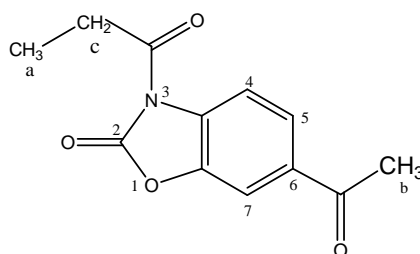
1677 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O cétonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique
1604 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 2,65	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,89	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,79	ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 7,90	ppm	(d, 1H, $J_o = 8.17$ Hz),	H <sub>5</sub> , aromatique
= 8,16	ppm	(d, 1H, $J_o = 8.17$ Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 22.98 (CH<sub>3</sub>); 24.59 (CH<sub>3</sub>); 107.48; 113.58; 124.05; 129.76; 132.37; 142.18; 150.82 (C=O) oxazolinonique; 173.72 C=O amide; 198.68 (C=O) cétonique.

**[GF77]: 6-ACÉTYL-3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,12 g
Chlorure de propionyle:	0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 167-1169°C

Poids moléculaire: 233,22  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

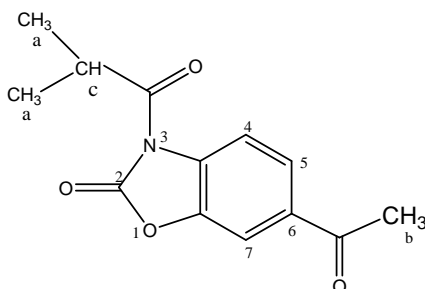
2924 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	CH <sub>3</sub>
1775 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=O oxazolinonique
1721 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=O cétonique
1680 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=O cétonique
1626 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 1,30	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,62	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,17	ppm	(q, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,82	ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 7,93	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.78$ Hz),	H <sub>5</sub> , aromatique
= 8,16	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.78$ Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 7.91 (CH<sub>3</sub>); 28.43 (CH<sub>3</sub>); 30.58 (CH<sub>2</sub>); 107.27; 113.40; 123.85; 129.43; 132.50; 141.98; 151.43 (C=O) oxazolinonique; 172.35 C=O cétonique; 198.46 (C=O) cétonique.

**[GF78]: 6-ACETYL-3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzoxazolone: 0,01 mole, 2,12 g  
 Chlorure d'isobutyle: 0,01 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 127-129°C

Poids moléculaire: 247,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

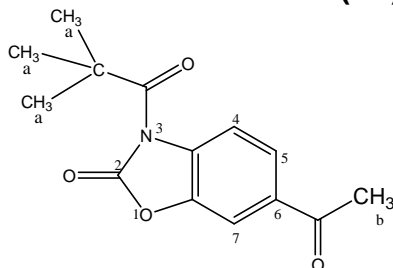
2929 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1760 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1720 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,30	ppm	(d, 6H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
= 2,61	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 3,89	ppm	(m, 1H <sub>c</sub> ), CH
= 7,79	ppm	(s, 1H), H <sub>7</sub> aromatique
= 7,86	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.79 Hz), H <sub>5</sub> , aromatique
= 8,16	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.79 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 16.57 (CH<sub>3</sub>); 24.48 (CH<sub>3</sub>); 32.10 (CH); 107.26; 113.70; 123.86; 129.76;  
 132.39; 142.31; 151.48 (C=O) oxazolinonique; 174,72 (C=O) cétonique;  
 198.56 (C=O) cétonique.

**[GF79]: 6-ACETYL-3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g  
 Chlorure de 2,2-diméthyl-propionyle: 0,015 mole, 1,43 ml



Solvant de recristallisation: Ethanol 95°  
 Rendement: 85%  
 Point de fusion: 194-196°C  
 Poids moléculaire: 261,27 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

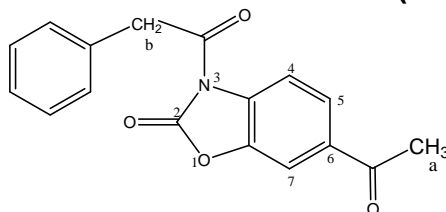
2927 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1782 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1712 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1661 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1614 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,32 ppm (s, 9H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 = 2,52 ppm (s, 3H<sub>b</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,82 ppm (s, 1H), H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,84 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.85 Hz), H<sub>5</sub>, aromatique  
 = 8,13 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.85 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 24.95 (CH<sub>3</sub>); 25.37 (CH<sub>3</sub>); 38.49 (C); 107.41; 107.71; 123.42; 129.61;  
 132.18; 141.66; 152.79 (C=O) oxazolinonique; 174.20 (C=O) cétonique; 194.71  
 (C=O) cétonique

**[GF80]: 6-ACÉTYL-3-PHENYLACÉTYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g  
 Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°  
 Rendement: 91%  
 Point de fusion: 108-110°C  
 Poids moléculaire: 295,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2930 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1785 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1700 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1676 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

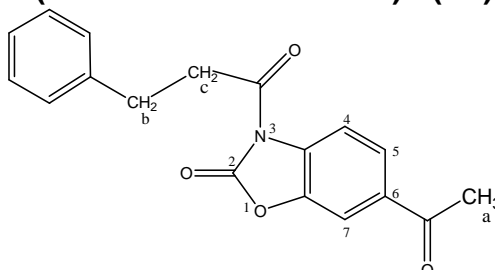
= 2,56 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 4,44 ppm (s, 2H<sub>b</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,24 -7,39 ppm (m, 5H), phenyl  
 = 7,78 -7,90 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique

= 8,10 ppm (d, 1H,  $J_o = 8.02$  Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 24.16 (CH<sub>3</sub>); 36.08 (CH<sub>2</sub>); 107.95; 113.21; 123.81; 126.24; 128.44; 128.91; 129.44; 132.17; 137.42; 140.02; 148.62 (C=O) oxazolinonique; 169.17 (C=O) cétonique; 193.62 (C=O) Cétonique.

**[GF81]: 6-ACÉTYL-3-(3-PHENYLPROPIONYL)-2(3H)-BENZOXAZOLONE**



**Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g  
Chlorure de 2-phénylpropionyle: 0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 93%

Point de fusion: 147-148°C

Poids moléculaire: 309,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

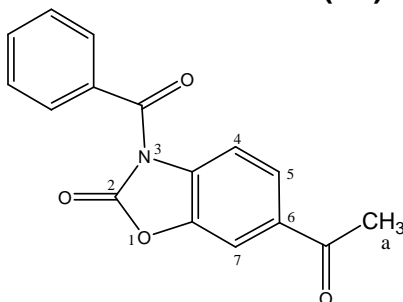
2938 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1760 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1699 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1680 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1603 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,61	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,05	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,29	ppm	(t, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,11 -7,32	ppm	(m, 5H),	phényl
= 7,83 -7,94	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,11	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.99$ Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 21.86 (CH<sub>3</sub>); 28.89 (CH<sub>2</sub>); 37.82 (CH<sub>2</sub>); 108.21; 115.22; 120.79; 124.13; 126.11; 128.19; 129.69; 132.88; 133.19; 142.29; 152.20 (C=O) oxazolinonique; 171.96 (C=O) cétonique; 196.99 (C=O) cétonique.

**[GF82]: 6-ACETYL-3-BENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g  
 Chlorure de benzoyle: 0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 83%

Point de fusion: 63-65°C

Poids moléculaire: 281,26 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

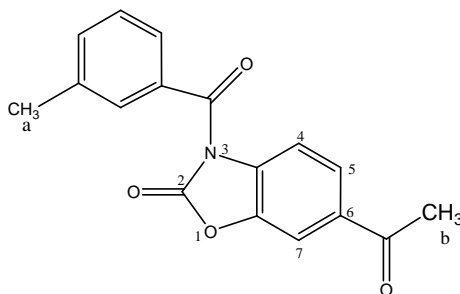
2924 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1790 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1694 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1670 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1599 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,60 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,40 -7,70 ppm (m, 5H), phényl  
 = 7,78 -7,90 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,06 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.92 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 24.37 (CH<sub>3</sub>); 107.50; 112.36; 123.69; 126.92; 127.46; 128.10; 128.36;  
 129.95; 130.15; 132.37; 148.48 (C=O) oxazolinonique; 165.21 (C=O)  
 cétonique; 193.90 (C=O) cétonique.

**[GF83]: 6-ACETYL-3-*m*-TOLUOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g  
 Chlorure de 3-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 81%

Point de fusion: 69-70°C

Poids moléculaire: 295,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2922 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1785 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1717 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1671 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

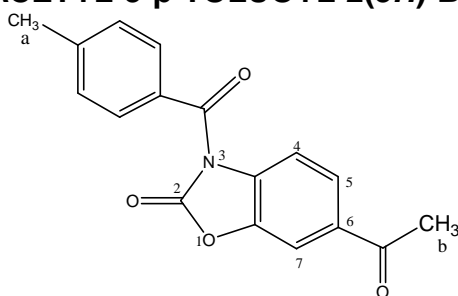
#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):

= 2,50	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,59	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,20 -7,39	ppm	(m, 4H),	phényl
= 7,78 -7,91	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,04	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

#### Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):

= 21.28 (CH<sub>3</sub>); 26.55 (CH<sub>3</sub>); 107.90; 112.63; 124.41; 127.39; 127.79; 128.54; 128.85; 133.54; 133.33; 142.27; 150.69 (C=O) oxazolinonique; 165.38 (C=O) cétonique; 193.95 (C=O) cétonique.

#### [GF84]: 6-ACÉTYL-3-p-TOLUOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE



#### Réactifs:

6-Acétyle-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g

Chlorure de 4-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 89-91°C

Poids moléculaire: 295,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

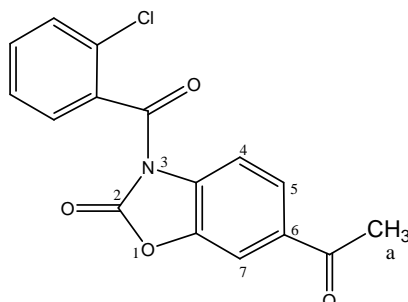
2924 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1775 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1712 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1677 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1609 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):

= 2,49	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,58	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,21 -7,38	ppm	(m, 4H),	phényl
= 7,76 -7,90	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,02	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.89 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 20.07 ( $\text{CH}_3$ ); 24.82 ( $\text{CH}_3$ ); 107.92; 112.65; 124.46; 127.43; 127.81; 128.56; 128.86; 133.58; 133.34; 142.29; 150.72 ( $\text{C}=\text{O}$ ) oxazolinonique; 165.41 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 194.21 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF85]: 6-ACETYL-3-*o*-CHLOROBENZOYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g  
Chlorure de 2-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 70 -71°C

Poids moléculaire: 315,71  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

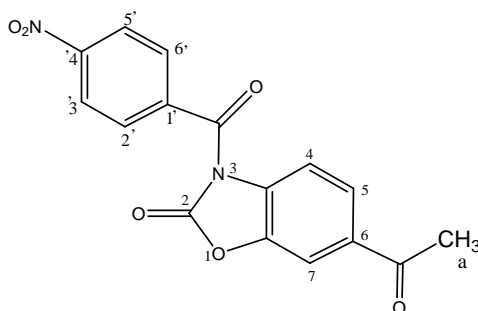
2939  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{CH}_3$   
1780  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  oxazolinonique  
1718  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1680  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1619  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{C}$  aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 2,62 ppm (s, 3 $\text{H}_c$ ),  $\text{CH}_3$   
= 7,34 -7,63 ppm (m, 4H), phényl  
= 7,80 -7,94 ppm (m, 2H),  $\text{H}_5, \text{H}_7$  aromatique  
= 8,09 ppm (d, 1H,  $J_0 = 8.00$  Hz),  $\text{H}_4$ , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 26.82 ( $\text{CH}_3$ ); 109.91; 115.34; 127.17; 128.15; 129.01; 130.04; 131.89; 132.82; 133.75; 134.42; 135.46; 142.29; 150.67 ( $\text{C}=\text{O}$ ) oxazolinonique; 160.61 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 196.15 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF86] : 6-ACETYL-3-*p*-NITROBENZOYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,12 g  
 Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,78 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 78%

Point de fusion: 111-113°C

Poids moléculaire: 326,26 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

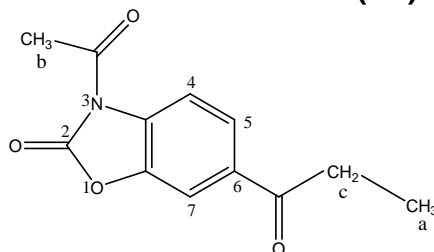
2926 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1760 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1700 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1670 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,64 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,79 -7,99 ppm (m, 4H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub> aromatique  
 = 8,12 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 8.09 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique  
 = 8,23 -8,32 ppm (m, 2H), H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 21.23 (CH<sub>3</sub>); 108.28; 121.25; 123.60; 124.37; 128.40; 131.73; 136.08;  
 139.41; 142.99; 148.87; 156.04 (C=O) oxazolinonique; 165.63 (C=O)  
 cétonique; 195.17 (C=O) cétonique.

**[GF87]: 3-ACETYL-6-PROPIONYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyle-2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,29 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 86%

Point de fusion: 180-182°C

Poids moléculaire: 233,22 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N

### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2938 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1785 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1732 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1678 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1598 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

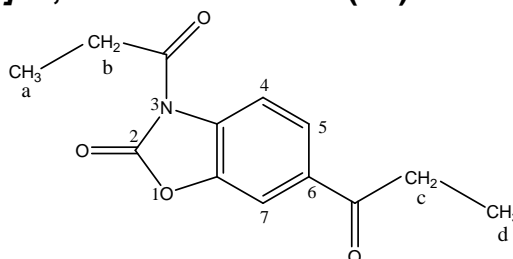
### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):

= 1,24	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,80	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,98	ppm	(q, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,80	ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 7,90	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.98 Hz),	H <sub>5</sub> , aromatique
= 8,14	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.98 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

### Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):

= 8.18 (CH<sub>3</sub>); 24.97 (CH<sub>2</sub>); 31.85 (CH<sub>3</sub>); 109.29; 115.56; 124.49; 131.13; 134.43; 142.35; 151.36 (C=O) oxazolinonique; 169,26, (C=O) cétonique; 198.67 (C=O) cétonique.

### [GF88]: 3, 6-DIPROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE



### Réactifs:

6-Propionyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,29 g  
Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 174°C

Poids moléculaire: 247,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N

### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2939 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1756 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1730 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1677 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1601 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

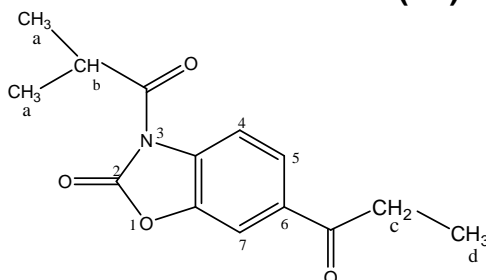
### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):

= 1,22	ppm	(t, 3H <sub>d</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 1,39	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,95	ppm	(q, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,10	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>

- = 7,83 ppm (d, 1H,  $J_m = 1.9$  Hz), H<sub>7</sub> aromatique
- = 7,92 ppm (d, 1H,  $J_o = 7.98$  Hz), H<sub>5</sub> aromatique
- = 8,14 ppm (d, 1H,  $J_o = 7.98$  Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7.93 (CH<sub>3</sub>); 8.20 (CH<sub>3</sub>); 30.58 (CH<sub>2</sub>); 31.85 (CH<sub>2</sub>); 109.27; 115.56; 125.48; 131.48; 136.42; 141.25; 152.25 (C=O) oxazolinonique; 173.44 (C=O) cétonique; 198.68 (C=O) cétonique.

**[GF89]: 3-ISOBUTYL-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,29 g  
Chlorure d'isobutyle: 0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 81%

Point de fusion: 115-117°C

Poids moléculaire: 261,27 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

2939 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
1785 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
1725 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
1683 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
1599 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

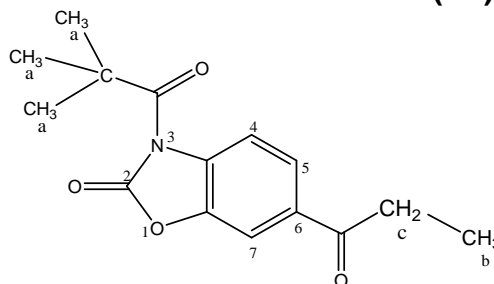
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

- = 1,24 ppm (t, 3H<sub>d</sub>), CH<sub>3</sub>
- = 1,32 ppm (d, 6H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- = 2,95 ppm (q, 2H<sub>c</sub>), CH<sub>2</sub>
- = 3,68 ppm (m, 1H<sub>b</sub>), CH
- = 7,80 ppm (s, 1H), H<sub>7</sub> aromatique
- = 7,90 ppm (d, 1H,  $J_o = 7.99$  Hz), H<sub>5</sub> aromatique
- = 8,16 ppm (d, 1H,  $J_o = 7.99$  Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 8.20 (CH<sub>3</sub>); 18.68 (CH<sub>3</sub>); 31.85 (CH<sub>2</sub>); 34.19 (CH); 109.20; 115.80; 125.42; 131.68; 134.30; 141.22; 150.72 (C=O) oxazolinonique; 176.82 (C=O) cétonique; 198.65 (C=O) cétonique.



**[GF90]: 6-PROPIONYL-3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,29 g  
 Chlorure de (2,2-diméthyl)-propionyle: 0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 79%

Point de fusion: 111-113°C

Poids moléculaire: 275,30 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

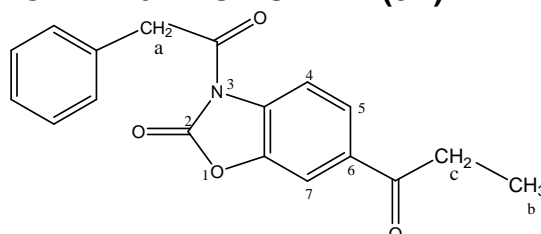
2930 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1775 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique  
 1720 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O amide  
 1670 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1598 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,23 ppm (t, 3H<sub>b</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 1,50 ppm (s, 9H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 = 3,00 ppm (q, 2H<sub>c</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,79 ppm (s, 1H), H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,88 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.88 Hz), H<sub>5</sub> aromatique  
 = 8,14 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.88 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 8.21 (CH<sub>3</sub>); 26.17 (CH<sub>3</sub>); 31.83 (CH<sub>2</sub>); 37.98 (C); 109.17; 115.72; 125.11; 132.94; 133.97; 142.22; 150.21 (C=O) oxazolinonique; 178.17 (C=O) amide; 198.73 (C=O) cétonique.

**[GF91]: 3-PHENYLACETYL-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,29 g  
 Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 101-102°C

Poids moléculaire: 309,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2943 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1745 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1701 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1662 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

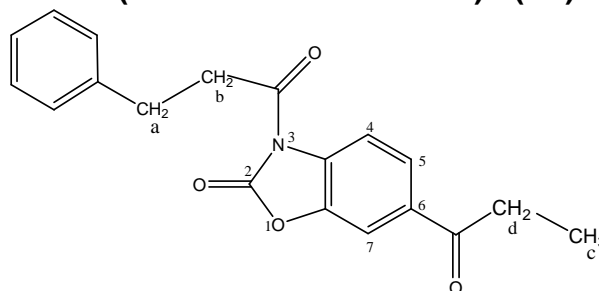
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,24	ppm	(t, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,95	ppm	(q, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 4,43	ppm	(s, 2H <sub>a</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,19 -7,51	ppm	(m, 5H),	phényl
= 7,81	ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 8,00 - 8,20	ppm	(m, 2H),	H <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 8.19 (CH<sub>3</sub>); 30.81 (CH<sub>2</sub>); 42.81 (CH<sub>2</sub>); 109.95; 111.18; 116.26; 123.28; 123.37; 125.40; 126.74; 128.76; 131.24; 141.10; 151.43 (C=O) oxazolinonique; 170.43 (C=O) cétonique; 198.71 (C=O) cétonique.

**[GF92]: 6-PROPIONYL-3-(3-PHENYLPROPIONYL)-2(3H)-BENZOXAZOLONE**



**Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,29 g
Chlorure de 3-phénylpropionyle:	0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 88%

Point de fusion: 177-179°C

Poids moléculaire: 323,34 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2939 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1785 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1729 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1677 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

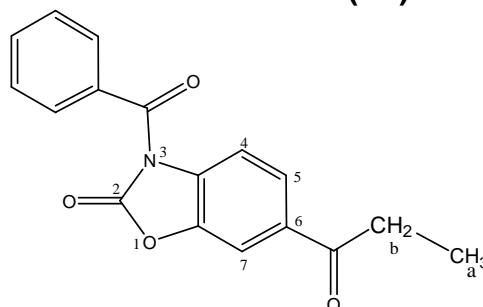
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,23	ppm	(t, 3H <sub>c</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,93	ppm	(q, 2H <sub>d</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,13	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ),	CH <sub>2</sub>

= 3,44	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,19 -7,36	ppm	(m, 5H),	phényl
= 7,80	ppm	(s, 1H),	H <sub>7</sub> aromatique
= 8,00 - 8,15	ppm	(m, 2H),	H <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 8.00 (CH<sub>3</sub>); 29.62 (CH<sub>2</sub>); 31.67 (CH<sub>2</sub>); 38.29 (CH<sub>2</sub>); 109.10; 115.42; 125.28; 126.34; 128.36; 128.45; 131.04; 134.21; 139.64; 142.25; 150.87 (C=O) oxazolinonique; 171.98 (C=O) cétonique; 198.48 (C=O) cétonique.

**[GF93]: 3-BENZOYL-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,29 g
Chlorure de benzoyle:	0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 83%

Point de fusion: 118-120°C

Poids moléculaire: 295,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

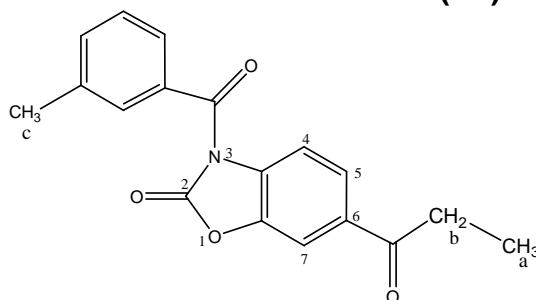
2928 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1784 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1698 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1663 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1617 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,19	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,03	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,39 -7,61	ppm	(m, 5H),	phényl
= 7,79 -7,96	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,05	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8.02 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 9.09 (CH<sub>3</sub>); 31.28 (CH<sub>2</sub>); 109.11; 114.48; 124.64; 126.32; 128.43; 128.45; 129.41; 133.19; 135.68; 142.40; 150.40 (C=O) oxazolinonique; 167.56 (C=O) cétonique; 198.87 (C=O) cétonique.

**[GF94]: 3-*m*-TOLUOYL-6-PROPIONYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,29 g
Chlorure de 3-méthyl-benzoyle:	0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 84%

Point de fusion: 87-89°C

Poids moléculaire: 309,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

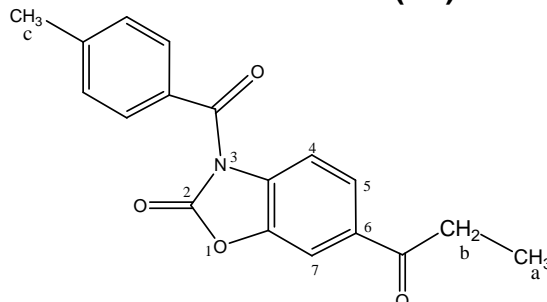
2925 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1787 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1703 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1675 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1603 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1590 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,25	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,47	ppm	(s, 3H <sub>c</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,97	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,19 -7,40	ppm	(m, 2H),	phényl
= 7,71 -7,92	ppm	(m, 4H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,12	ppm	(s, 1H),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7.79 (CH<sub>3</sub>); 21.43 (CH<sub>3</sub>); 30.98 (CH<sub>2</sub>); 109.14; 114.42; 124.22 128.79; 129.85; 130.24; 133.69; 134.27; 139.44; 142.41; 150.23(C=O) oxazolinonique; 166.74 (C=O) cétonique; 198.34(C=O) cétonique.

**[GF95]: 3-*p*-TOLUOYL-6-PROPIONYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,29 g
Chlorure de 4-méthyl-benzoyle:	0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 93%

Point de fusion: 160-162°C

Poids moléculaire: 309,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2920 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1772 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1695 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1610 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

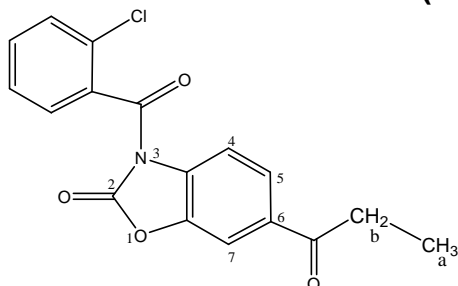
#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):

= 1,26	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,46	ppm	(s, 3H <sub>c</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,98	ppm	(q, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,20 -7,39	ppm	(m, 2H),	phényl
= 7,70 -7,90	ppm	(m, 4H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,00 - 8,20	ppm	(s, 1H),	H <sub>4</sub> , aromatique

#### Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):

= 7.84 (CH<sub>3</sub>); 21.46 (CH<sub>3</sub>); 31.47 (CH<sub>2</sub>); 109.16; 114.45; 124.23; 128.83; 129.87; 130.26; 133.79; 134.28; 139.54; 142.46; 150.25 (C=O) oxazolinonique; 166.84 (C=O) cétonique; 198.36 (C=O) cétonique.

#### [GF96]: 3-*m*-CHLOROBEZOYL-6-PROPIONYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE



#### Réactifs:

6-Propionyl-2(3 <i>H</i> )-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,29 g
Chlorure de 2-chloro-benzoyle:	0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 92%

Point de fusion: 82-84°C

Poids moléculaire: 329,79 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NCl

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2927 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1781 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1718 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

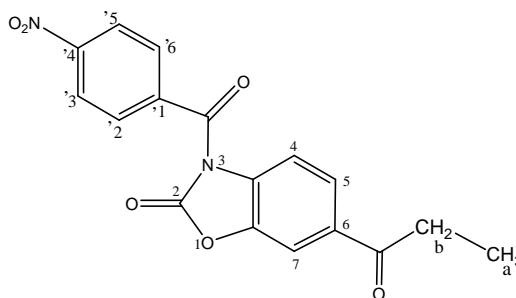
#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):

= 1,21	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
--------	-----	------------------------	-----------------

= 2,93	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,30 -7,93	ppm	(m, 6H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,03	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.79 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 8.20 (CH<sub>3</sub>); 31.89 (CH<sub>2</sub>); 109.53; 115.13; 125.59; 126.61; 129.78; 130.82; 131.39; 132.61; 134.74; 142.73; 149.79 (C=O) oxazolinonique; 165.49 (C=O) cétonique; 198.67 (C=O) cétonique.

**[GF97]: 3-p-NITROBENZOYL-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,29 g
Chlorure de 4-nitro-benzoyle:	0,015 mole, 2,78 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 75%

Point de fusion: 153-155°C

Poids moléculaire: 340,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

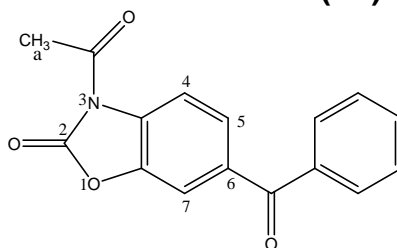
2938 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1766 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1710 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1680 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,21	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,98	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,80 -7,98	ppm	(m, 4H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique
= 8,09	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8.02 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,21 -8,29	ppm	(m, 2H),	H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 8.13 (CH<sub>3</sub>); 31.49 (CH<sub>2</sub>); 108.38; 121.54; 123.56; 124.35; 128.42; 131.69; 136.18; 139.43; 142.89; 147.98; 153.24 (C=O) oxazolinonique; 166.36 (C=O) cétonique; 194.27 (C=O) cétonique.

**[GF98]: 3-ACETYL-6-BENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 78%

Point de fusion: 198-200°C

Poids moléculaire: 281,26 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

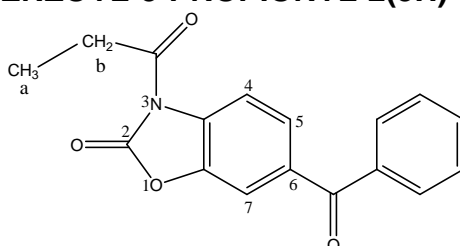
2927 cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1775 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O oxazolinonique
1733 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1647 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1628 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1597 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,79	ppm (s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,40 -7,80	ppm (m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,15	ppm (d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.97 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 24.96 (CH<sub>2</sub>); 111.36; 115.36; 127.79; 128.82; 129.97; 130.95; 132.76; 134.85; 137.17; 142.11; 151.26 (C=O) oxazolinonique; 169.25 (C=O) cétonique; 194.65 (C=O) cétonique.

**[GF99]: 6-BENZOYL-3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g  
 Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 82%

Point de fusion: 189-191°C

Poids moléculaire: 295,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

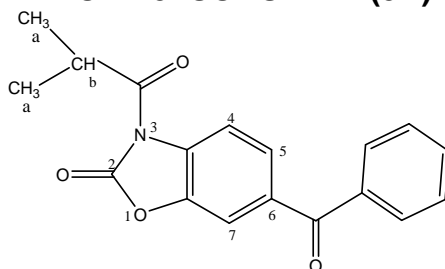
2947 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1800 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1732 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1645 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1597 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,30	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,20	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,39 -7,82	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,16	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7. 94 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7.94 (CH<sub>3</sub>); 30.59 (CH<sub>2</sub>); 111.71; 115.34; 127.78; 128.90; 129.92; 131.10; 132.75; 134.76; 137.13; 142.16; 151.12 (C=O) oxazolinonique; 173.25 (C=O) cétonique; 194.75 (C=O) cétonique.

**[GF100]: 6-BENZOYL-3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,87 g
Chlorure d'isobutyle:	0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 75%

Point de fusion: 137-139°C

Poids moléculaire: 309,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2936 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1790 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1725 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1652 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1598 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

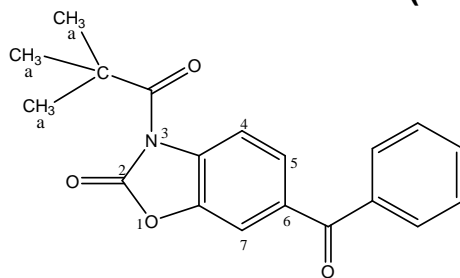
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,31	ppm	(d, 6H <sub>a</sub> ),	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
= 3,85	ppm	(m, 1H <sub>b</sub> ),	CH
= 7,42 - 7,75	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,16	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7. 62 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 18.57 (CH<sub>3</sub>); 34.09 (CH); 111.13; 115.46; 127.62; 128.38; 129.81; 131.32; 133.44; 134.62; 137.03; 142.08; 150.58 (C=O) oxazolinonique; 176.72 (C=O) cétonique; 194.63 (C=O) cétonique.



**[GF101]: 6-BENZOYL-3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g  
 Chlorure de (2,2-diméthyl)-propionyle: 0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 73%

Point de fusion: 103 -105°C

Poids moléculaire: 323,34 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

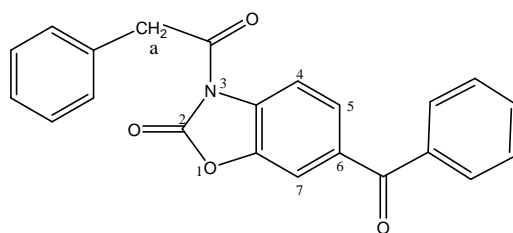
2929 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1762 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1715 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1650 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1597 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,50 ppm (s, 9H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 = 7,40 - 7,85 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 7,98 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 8.02 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 26.19 (CH<sub>3</sub>); 42.95 (C); 109.37; 111.38; 111.49; 115.82; 127.70; 129.85; 132.52; 137.52; 142.45; 152.37 (C=O) oxazolinonique; 167.72 (C=O) cétonique; 195.17 (C=O) cétonique.

**[GF102]: 6-BENZOYL-3-PHENYLACETYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g  
 Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 85%

Point de fusion: 133-136°C

Poids moléculaire: 357,36 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

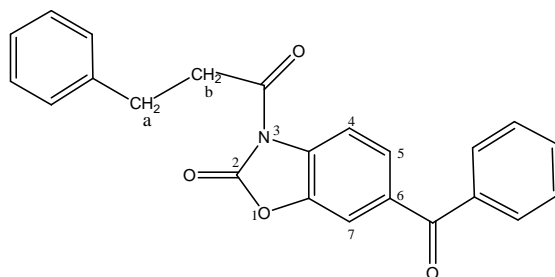
2914 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1753 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1700 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1651 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1615 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1598 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 4,49	ppm	(s, 2H <sub>a</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 7,30 -7,80	ppm	(m, 12H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,14	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.79 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 42.77 (CH<sub>2</sub>); 111.41; 115.32; 127.59; 127.69; 128.38; 128.68; 129.69; 129.79; 130.95; 132.01; 132.64; 134.83; 136.95. 142.03; 150.88 (C=O) oxazolinonique; 170.33 (C=O) cétonique; 194.54 (C=O) cétonique.

**[GF103]: 6-BENZOYL-3-(3-PHENYLPROPIONYL)-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone:	0,012 mole, 2,87 g
Chlorure de 3-phénylpropionyle:	0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 139 -140°C

Poids moléculaire: 371,39 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

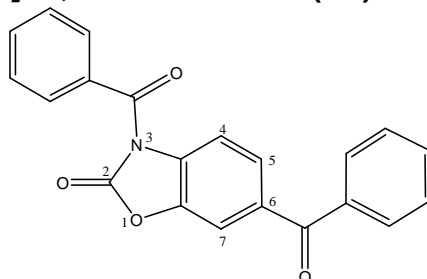
2931 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1775 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1724 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1650 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1597 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 3,11	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 3,45	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 7,20 -7,38	ppm	(m, 5H), phényl
= 7,60 -7,80	ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,14	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 29.85 ( $\text{CH}_2$ ); 38.51 ( $\text{CH}_2$ ); 111.17; 115.43; 126.56; 127.80; 128.34; 128.67; 129.96; 131.02; 132.80; 134.69; 137.14; 139.85; 142.17; 151.66 ( $\text{C}=\text{O}$ ) oxazolinonique; 171.24 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 194.24 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF104]: 6,3-DIBENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g  
Chlorure de benzoyle: 0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 72%

Point de fusion: 178-180°C

Poids moléculaire: 343,33  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

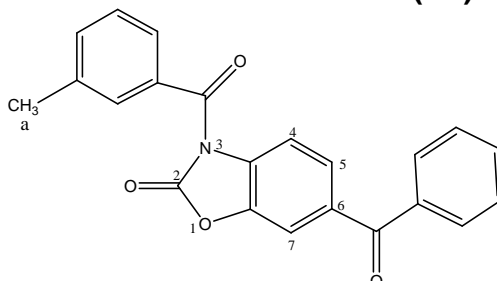
1785  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  oxazolinonique  
1699  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1652  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1598  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{C}$  aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 7,42 -7,84 ppm (m, 12H),  $\text{H}_5, \text{H}_7$ , phényles  
= 7,92 ppm (d, 1H,  $J_o = 7.99$  Hz),  $\text{H}_4$ , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 111.49; 114.04; 127.31; 128.12; 128.16; 129.40; 129.58; 131.13; 131.36; 132.41; 133.63; 134.44; 136.79; 142.33; 150.34 ( $\text{C}=\text{O}$ ) oxazolinonique; 167.12 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 194.38 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF105]: 6-BENZOYL-3-m-TOLUOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g  
Chlorure de 3-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 82%

Point de fusion: 164-166°C

Poids moléculaire: 357,36 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

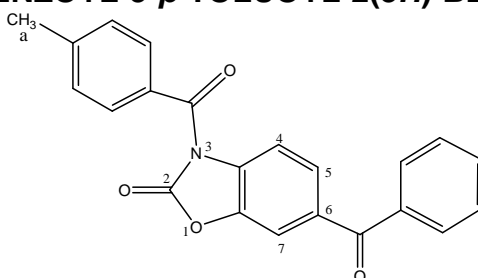
2917 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1754 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1705 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1640 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1594 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,43	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,30 -7,50	ppm	(m, 4H), phényl
= 7,62 -7,85	ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,94	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8. 01 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 21.32 (CH<sub>3</sub>); 111.53; 114.28; 126.62; 127.65; 128.35; 128.51; 129.95; 130.18; 131.79; 132.76; 134.74; 137.18; 138.50; 142.68; 150.72 (C=O) oxazolinonique; 167.63 (C=O) cétonique; 194.76 (C=O) cétonique.

**[GF106]: 6-BENZOYL-3-*p*-TOLUOYL-2(3*H*)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**6-Benzoyl-2(3*H*)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g

Chlorure de 4-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 185 -187°C

Poids moléculaire: 357,36 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

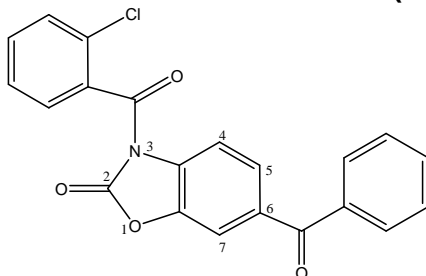
2921 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1785 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O oxazolinonique
1712 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1645 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1609 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,42	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,29 -7,49	ppm	(m, 4H), phényl
= 7,61-7,83	ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,93	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7. 98 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 21.11 ( $\text{CH}_3$ ); 110.83; 113.44; 126.84; 127.72; 128.11; 128.45; 129.16; 129.31; 131.95; 132.35; 134.68; 137.20; 138.52; 142.58; 151.12 ( $\text{C}=\text{O}$ ) oxazolinonique; 167.60 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 194.69 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF107]: 6-BENZOYL-3-*o*-CHLOROBENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g  
Chlorure de 2-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 85%

Point de fusion: 182 -184°C

Poids moléculaire: 377,78  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

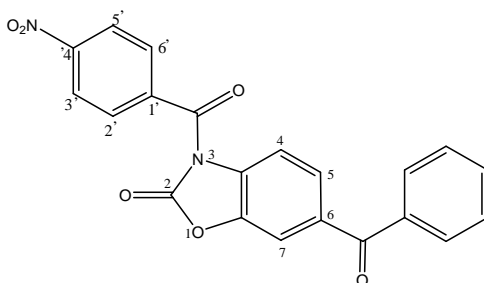
1775  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  oxazolinonique  
1703  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1651  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1597  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{C}$  aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 7,34 -7,85 ppm (m, 11H),  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_7$ , phényls  
= 7,96 ppm (d, 1H,  $J_0 = 7.99$  Hz),  $\text{H}_4$ , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 111.60; 114.24; 127.25; 127.85; 128.54; 128.61; 129.97; 130.04; 131.16; 132.53; 132.91; 133.13; 135.31; 142.62; 151.24 ( $\text{C}=\text{O}$ ) oxazolinonique; 165.64 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 194.38 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF108]: 6-BENZOYL-3-*p*-NITROBENZOYL-2(3H)-BENZOXAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzoxazolone: 0,012 mole, 2,87 g  
Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,78 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 68%

Point de fusion: 155 -158°C

Poids moléculaire: 388,33 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

1760 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O oxazolinonique

1704 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique

1650 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique

1617 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,42 -7,84 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl

= 8,10 - 8,24 ppm (m, 3H), H<sub>4</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub> aromatique

= 8,31 ppm (m, 2H), H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 111.63; 114.68; 123.80; 125.59; 128.65; 128.98; 129.58; 131.48; 132.04; 132.58; 134.24; 136.85; 142.73; 145.55; 150.92 (C=O) oxazolinonique; 167.29 (C=O) cétonique; 194.27 (C=O) cétonique.

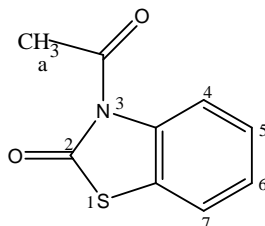
## ***N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones**

### MODE OPERATOIRE GENERAL

Dans une fiole rodée de 250 ml, sous agitation magnétique, dissoudre 0,6 g de soude (0,015 mole), dans 5 ml d'eau sous agitation magnétique, introduire 0,012 mole de 2(3*H*)-benzothiazolone ou de leurs dérivés puis ajouter 45 ml d'acétone. Après 15 minutes d'agitation, introduire goutte à goutte (0,015) mole de chlorure d'acide correspondant à l'aide d'une ampoule à brome. Laisser sous agitation à la température du laboratoire pendant 15 minutes.

Evaporer sous vide l'acétone et reprendre le résidu par 50 ml d'eau, filtrer le précipité obtenu, le traiter avec une solution diluée de carbonate de sodium, le laver à plusieurs reprises avec de l'eau, le sécher puis le recristalliser dans l'éthanol à 95%.



**[GF109]: 3-ACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 1,81 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 85%

Point de fusion: 61-63°C

Poids moléculaire: 193,22 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

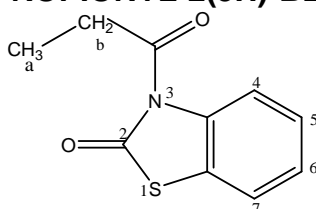
2936 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1726 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1712 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1605 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1599 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,72	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,15 -7,28	ppm	(m, 3H),	H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,10	ppm	(dd, 1H J <sub>o</sub> = 8.01 Hz, J <sub>m</sub> = 1.7 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 24.89 (CH<sub>3</sub>); 109.68; 114.98; 124.19; 125.32; 126.99; 142.14; 169,88 (C=O) thiazolinonique; 172.35 (C=O) cétonique.

**[GF110]: 3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 1,81 g  
 Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 86-88°C

Poids moléculaire: 207,25 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

2929 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1716 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique

1604  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

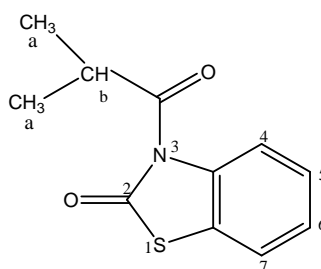
### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):

= 1,28 ppm (t, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 3,15 ppm (q, 2H<sub>b</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,20 -7,43 ppm (m, 3H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,12 ppm (dd, 1H,  $J_o = 7.97$  Hz,  $J_m = 1.9$  Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

### Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):

= 7.20 (CH<sub>3</sub>); 31.29 (CH<sub>2</sub>); 110.49; 116.24; 120.53; 124.02; 125.62; 133.52; 169.88 (C=O) thiazolinonique; 173,72 (C=O) cétonique.

### [GF111]: 3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE



### Réactifs:

2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 1,81 g  
 Chlorure d'isobutyle: 0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 65%

Point de fusion: 117-119°C

Poids moléculaire: 212,24  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour: C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS

### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

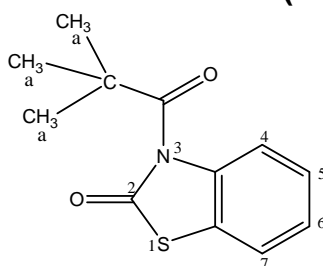
2946  $\text{cm}^{-1}$  Vibration CH<sub>3</sub>  
 1710  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O cétonique  
 1661  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=O thiazolinonique  
 1619  $\text{cm}^{-1}$  Vibration C=C aromatique

### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):

= 1,27 ppm (d, 6H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 = 3,85 ppm (m, 1H<sub>b</sub>), CH  
 = 7,19 -7,48 ppm (m, 3H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,95 ppm (dd, 1H,  $J_o = 7.99$  Hz,  $J_m = 2.1$  Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

### Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):

= 18.69 (CH<sub>3</sub>); 34.24 (CH); 111.25; 121.83; 122.61; 123.26; 125.89; 134.85; 169.98 (C=O) thiazolinonique; 172,80 (C=O) cétonique.

**[GF112]: 3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 1,81 g  
 Chlorure de 2,2-diméthylpropionyle: 0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 58%

Point de fusion: 55-57°C

Poids moléculaire: 235,30 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

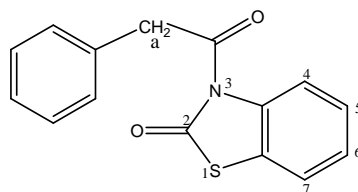
2928 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1718 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1660 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,52 ppm (s, 9H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 = 7,23 -7,38 ppm (m, 3H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,93 ppm (m, 1H), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 26.29 (CH<sub>3</sub>); 41.17 (C); 111.63; 122.57; 123.27; 123.95; 126.50;  
 134.82; 170.09 (C=O) thiazolinonique; 172.94 (C=O) cétonique.

**[GF113]: 3-PHENYLACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 1,81 g  
 Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 98-100°C

Poids moléculaire: 269,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

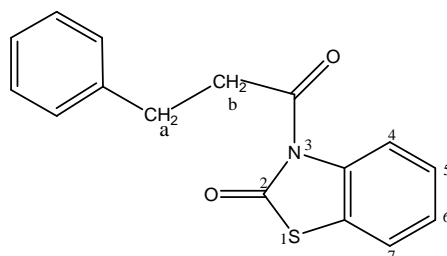
2929 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{CH}_2$
1717 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1680 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ thiazolinonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 4,44	ppm	(s, 2H <sub>a</sub> ), $\text{CH}_2$
= 7,20 -7,40	ppm	(m, 8H), H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,18	ppm	(d, 1H, $J_0 = 7.88$ Hz), H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 44.81 ( $\text{CH}_2$ ); 117.43; 121.35; 125.22; 126.74; 127.06; 128.32; 129.04; 129.13; 132.88; 134.49; 170.69 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 171.86 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF114]: 3-(3-PHENYLPROPIONYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 1,81 g
Chlorure de 3-phenylpropionyle:	0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 84-86°C

Poids moléculaire: 283,34 g pour:  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

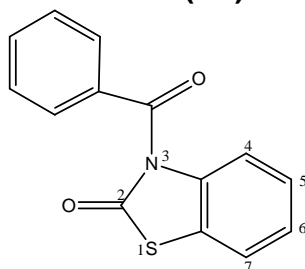
2917 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{CH}_2$
1706 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1680 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ thiazolinonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 3,10	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ), $\text{CH}_2$
= 3,40	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ), $\text{CH}_2$
= 7,21-7,42	ppm	(m, 8H), H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,16	ppm	(d, 1H, $J_0 = 7.99$ Hz), H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 29.09 ( $\text{CH}_2$ ); 39.11 ( $\text{CH}_2$ ); 116.46; 120.68; 124.13; 124.89; 125.66; 127.20; 127.22; 127.76; 133.39; 138.84; 169.66 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 172.90 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF115]: 3-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 181 g  
 Chlorure de benzoyle: 0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 94%

Point de fusion: 91-92°C

Poids moléculaire: 255,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

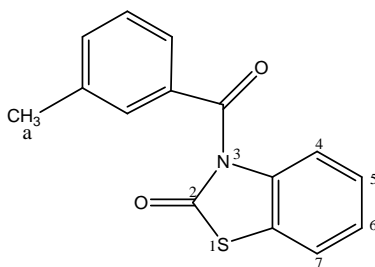
1698 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1660 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1600 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,18 -7,68 ppm (m, 8H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 7,92 ppm (dd, 1H, J<sub>o</sub> = 7.99 Hz, J<sub>m</sub> = 1.90 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 113.43; 120.41; 120.86; 123.48; 125.06; 126.91; 128.37; 130.89; 132.40;  
 133.40; 167.14 (C=O) cétonique; 168.87 (C=O) thiazolinonique.

**[GF116]: 3-*m*-TOLUOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 1,81 g  
 Chlorure de 3-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 138-140°C

Poids moléculaire: 269,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2919 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1715 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique

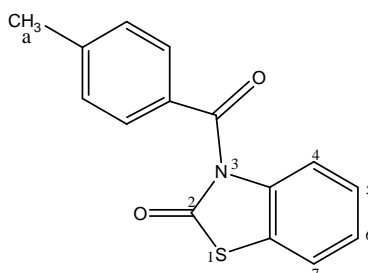
1670 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O thiazolinonique
1604 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,33	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,20 -7,66	ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,98	ppm	(m, 1H), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 21.29 (CH<sub>3</sub>); 114.82; 122.13; 122.67; 124.90; 127.39; 128.58; 130.55; 132.65; 134.85; 135.12; 138.71; 168.34 (C=O) cétonique; 169.39 (C=O) Thiazolinonique.

**[GF117]: 3-*p*-TOLUOYL-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone:	0,012 mole, 1,81 g
Chlorure de 4-méthyl-benzoyle:	0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 98%

Point de fusion: 88-90°C

Poids moléculaire: 269,32  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

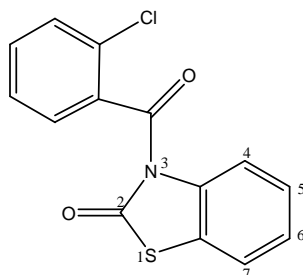
2933 $\text{cm}^{-1}$	Vibration CH <sub>3</sub>
1715 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O cétonique
1667 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O thiazolinonique
1617 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique
1604 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,39	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,21-7,65	ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,96	ppm	(m, 1H), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 21.28 (CH<sub>3</sub>); 114.79; 122.59; 124.93; 127.35; 128.53; 130.58; 132.63; 134.82; 135.18; 138.69; 169.14 (C=O) cétonique; 169.49 (C=O) Thiazolinonique.

**[GF118]: 3-(*o*-CHLORO-BENZOYL)-2(3*H*)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 1,81 g  
 Chlorure de 2-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 96%

Point de fusion: 80-81°C

Poids moléculaire: 289,74 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

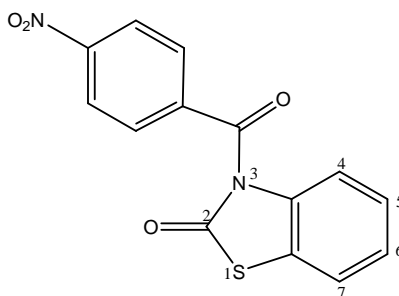
1706 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1683 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique  
 1593 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,19 -7,65 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 8,14 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.98 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 116.28; 121.80; 121.95; 125.42; 126.84; 129.08; 129.51; 130.59; 131.01;  
 131.91; 133.65; 134.41; 166.45 (C=O) cétonique; 169.30 (C=O)  
 Thiazolinonique.

**[GF119]: 3-(*p*-NITRO-BENZOYL)-2(3*H*)-BENZOTHIAZOLONE****Réactifs:**

2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 1,81 g  
 Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,784 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 71%

Point de fusion: 160-161°C

Poids moléculaire: 300,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

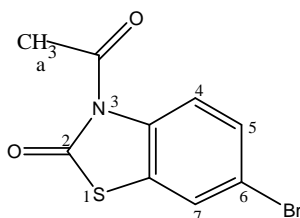
1703 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1660 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1603 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1586 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,39 -7,50 ppm	(m, 3H), H <sub>5</sub> , H <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> , aromatique
= 7,99 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.78 Hz), H <sub>4</sub> aromatique
= 8,17- 8,24 ppm	(m, 4H), phényl

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 111.28; 115.78; 121.65; 122.29; 123.01; 123.41; 125.54; 126.97; 130.57; 134.09; 139.09; 149.68; 167.26 (C=O) cétonique; 169.66 (C=O) Thiazolinonique.

**[GF120]: 3-ACETYL-6-BROMO-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,76 g
Chlorure d'acétyle:	0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 107-110°C

Poids moléculaire: 272,12 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2935 cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1729 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1686 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

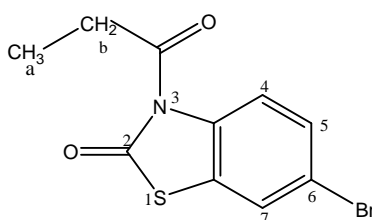
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,70 ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,37- 7,50 ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 7,98 ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.97 Hz), H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 27.29 (CH<sub>3</sub>); 118.44; 119.29; 123.17; 124.18; 130.13; 133.62; 170.34 (C=O) thiazolinonique; 170,66 (C=O) cétonique.



**[GF121]: 6-BROMO-3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,76 g  
 Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 131-133°C

Poids moléculaire: 286,15 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

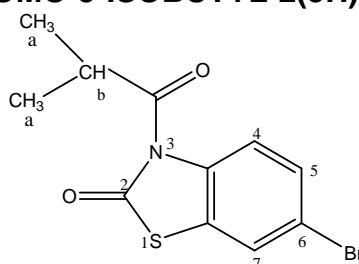
2941 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1721 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1685 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,24 ppm (t, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 3,10 ppm (q, 2H<sub>b</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,30-7,58 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,14 ppm (d, 1H, J<sub>O</sub> = 7.87 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 8.48 (CH<sub>3</sub>); 32.66 (CH<sub>2</sub>); 118.27; 119.23; 123.84; 124.15; 130.05;  
 133.81; 170.17 (C=O) thiazolinonique; 174,88 (C=O) cétonique.

**[GF122]: 6-BROMO-3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,76 g  
 Chlorure d'isobutyle: 0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 84%

Point de fusion: 96-98°C

Poids moléculaire: 300,17 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

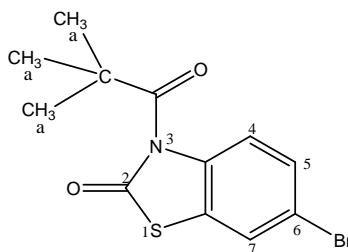
2945 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1720 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1680 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,19	ppm	(d, 6H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
= 3,64	ppm	(m, 1H <sub>b</sub> ), CH
= 7,40-7,60	ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 7,96	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.99 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 17.07 (CH<sub>3</sub>); 33.79 (CH); 115.52; 116.98; 122.30; 123.42; 128.10; 132.49; 168.11 (C=O) thiazolinonique; 176,46 (C=O) cétonique.

**[GF123]: 6-BROMO-3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,76 g
Chlorure de (2,2-diméthyl)-propionyle:	0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 78%

Point de fusion: 218-219°C

Poids moléculaire: 314,20 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

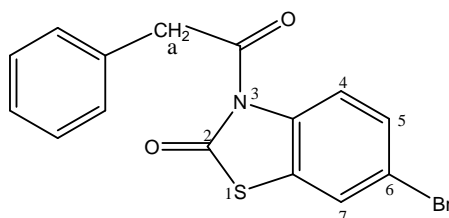
2934 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1690 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1678 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,31	ppm	(s, 9H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
= 7,36 -7,58	ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 7,93	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7,97 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 25.24 (CH<sub>3</sub>); 42.51 (C); 111.40; 112.18; 122.98; 123.24; 127.40; 133.99; 167.85 (C=O) thiazolinonique; 177,59 (C=O) cétonique.

**[GF124]: 6-BROMO-3-PHENYLACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,76 g  
 Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 93%

Point de fusion: 73-75°C

Poids moléculaire: 348,21 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

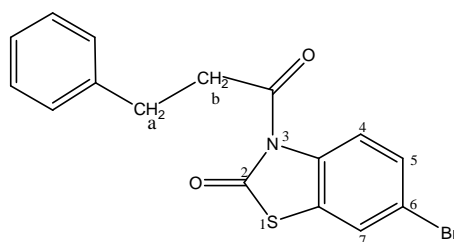
2935 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>2</sub>  
 1700 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1675 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,58 ppm (s, 2H<sub>a</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,20-7,54 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 7,97 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.98 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 41.83 (CH<sub>2</sub>); 114.29; 115.12; 126.19; 127.70; 129.16; 130.34; 130.49;  
 130.79; 136.16; 136.77; 170.54 (C=O) thiazolinonique; 173,80 (C=O)  
 Cétonique.

**[GF125]: 6-BROMO-3(3-PHENYLPROPIONYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,76 g  
 Chlorure de 2-phénylpropionyle: 0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 95%

Point de fusion: 120-122°C

Poids moléculaire: 362,24 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2929 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>2</sub>  
 1697 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique

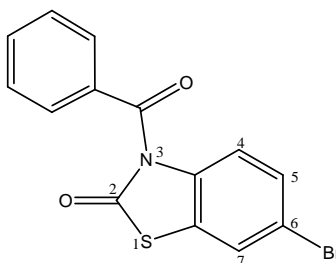
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 3,04	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,46	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,17 -7,35	ppm	(m, 5H),	phényl
= 7,40 -7,50	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 7,97	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8.00 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 30.35 (CH<sub>2</sub>); 40.63 (CH<sub>2</sub>); 118.26; 119.21; 123.31; 124.48; 126.41; 128.55; 130.07; 133.66; 140.11; 142.77; 170.16 (C=O) thiazolinonique; 173,13 (C=O) Cétonique.

**[GF126]: 6-BROMO-3-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole,	2,76 g
Chlorure de benzoyle:	0,015 mole,	1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 92%

Point de fusion: 138-139°C

Poids moléculaire: 334,19 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

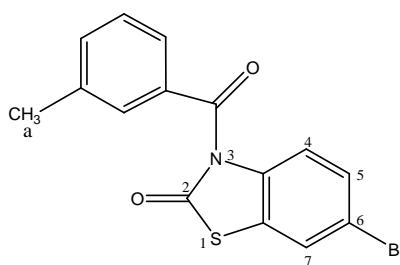
1698 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1675 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1559 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,31-7,74	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,89	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 116.41; 117.77; 124.52; 125.00; 128.78; 129.97; 130.18; 132.44; 133.80; 134.38; 168.63 (C=O) cétonique; 170,13 (C=O) thiazolinonique.

**[GF127]:6-BROMO-3-(*m*-TOLUOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,76 g  
 Chlorure de 3-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 93-95°C

Poids moléculaire: 348,21 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

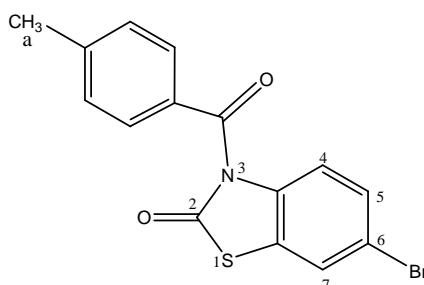
2924 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1705 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1660 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1604 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,49 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,29-7,69 ppm (m, 6H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl  
 = 8,03 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.99 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 19.78 (CH<sub>3</sub>); 116.28; 117.66; 124.51; 125.15; 127.75; 128.64; 129.49;  
 130.54; 133.84; 138.81; 168.63 (C=O) cétonique; 168.76 (C=O)  
 Thiazolinonique.

**[GF128]: 6-BROMO-3-(*p*-TOLUOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,76 g  
 Chlorure de 4-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 94%

Point de fusion: 156-158°C

Poids moléculaire: 348,21 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSBr

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

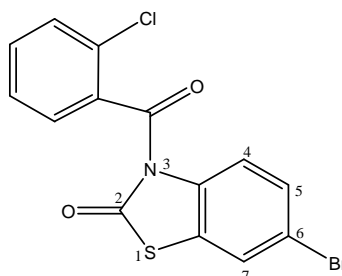
2923 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1690 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1678 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1608 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,39	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,27-7,75	ppm	(m, 6H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , H <sub>3'</sub> , H <sub>4'</sub> , aromatique
= 8,04	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7,92 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 21.93 (CH<sub>3</sub>); 116.22; 117.57; 124.55; 129.50; 129.59; 129.89; 130.51; 130.67; 133.96; 145.91; 168.33 (C=O) cétonique; 168.64 (C=O) Thiazolinonique.

**[GF129]: 6-BROMO-3(*m*-CHLORO-BENZOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,76 g
Chlorure de 2-chloro-benzoyle:	0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 95%

Point de fusion: 118-119°C

Poids moléculaire: 368,63 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NSBrCl

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

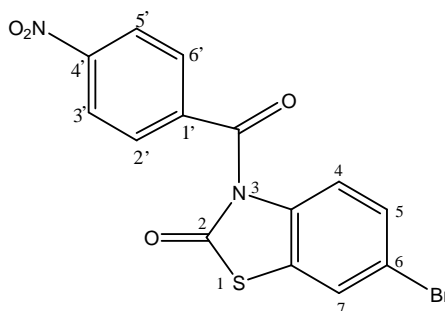
1703 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1660 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1590 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,28-7,59	ppm	(m, 6H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,10	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz), H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 116.91; 117.61; 123.09; 123.85; 126.26; 128.45; 128.85; 129.23; 129.86; 131.33; 131.87; 133.35; 165.59 (C=O) cétonique; 167.76 (C=O) Thiazolinonique.

**[GF130]: 6-BROMO-3(p-NITRO-BENZOYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Bromo-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,76 g  
 Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,78 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 71%

Point de fusion: 219-221

Poids moléculaire: 379,19 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SBrCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

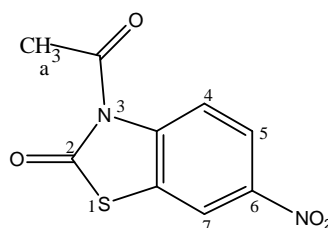
1690 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1660 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1604 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,42 ppm (m, 2), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 7,82 - 7,98 ppm (m, 3), H<sub>4</sub>, H<sub>2'</sub>, H<sub>6'</sub> aromatique  
 = 8,23 - 8,32 ppm (m, 2H), H<sub>3'</sub>, H<sub>5'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 114.42; 116.62; 118.79; 123.82; 123.89; 128.32; 130,87; 137,49; 142,65;  
 167.83 (C=O) cétonique; 169.81 (C=O) thiazolinonique.

**[GF131]: 3-ACETYL-6-NITRO-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,35 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 88%

Point de fusion: 147-148°C

Poids moléculaire: 238,22 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

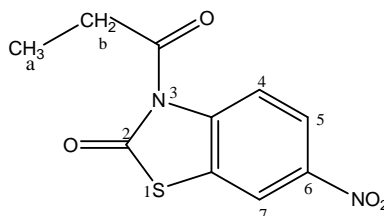
2924 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1710 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1684 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1619 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1598 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,80	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 8,14	ppm	(s, 1H, J <sub>o</sub> = 7.87 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,18	ppm	(s, 1H), H <sub>7</sub> aromatique
= 8,28	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.87 Hz), H <sub>5</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 26.53 (CH<sub>3</sub>); 116.90; 117.18; 122.05; 122.59; 138.31; 142.81; 169.87 (C=O) thiazolinonique; 173,15 (C=O) cétonique.

**[GF132]: 6-NITRO-3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,35 g
Chlorure de propionyle:	0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 154-156°C

Poids moléculaire: 252,25 g.mol<sup>-1</sup> pour C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infrarouge:**

2946 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1696 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1660 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1599 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

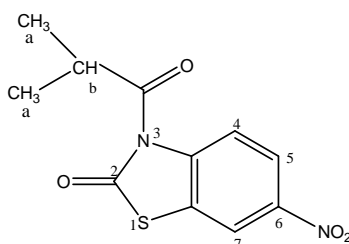
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,28	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 3,19	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 8,14	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.77 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,20	ppm	(s, 1H), H <sub>7</sub> aromatique
= 8,26	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.77 Hz), H <sub>5</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 8.38 (CH<sub>3</sub>); 32.72 (CH<sub>2</sub>); 117.58; 117.77; 122.68; 123.42; 139.83; 144.71; 169.81 (C=O) thiazolinonique; 174,76 (C=O) cétonique.



**[GF133]: 6-NITRO-3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,35 g  
 Chlorure de isobutyle: 0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 87%

Point de fusion: 182-184°C

Poids moléculaire: 266,27 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

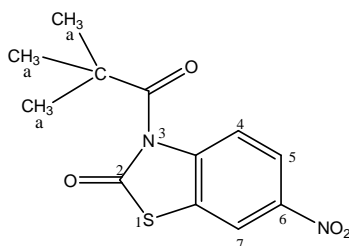
2935 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1710 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1675 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1617 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,34 ppm (d, 6H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 = 3,84 ppm (m, 1H<sub>b</sub>), CH  
 = 8,13 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.79 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique  
 = 8,20 ppm (m, 1H), H<sub>7</sub>, aromatique  
 = 8,26 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.79 Hz), H<sub>5</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 18.71 (CH<sub>3</sub>); 36.19 (CH); 117.19; 117.60; 122.58; 123.44; 139.43; 144.28;  
 170.19 (C=O) thiazolinonique; 178,32 (C=O) cétonique.

**[GF134]: 6-NITRO-3-TRIMETHYLACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,35 g  
 Chlorure de 2,2-diméthyl-propionyle: 0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 79%

Point de fusion: 218-219°C

Poids moléculaire: 280,3 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

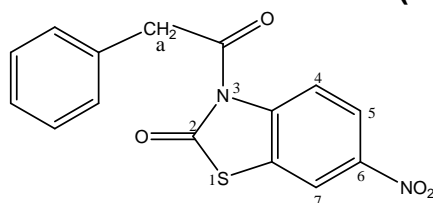
2927 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1709 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1675 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1602 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,46	ppm	(s, 9H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
= 8,15	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.98 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,24	ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 27.23 (CH<sub>3</sub>); 44.75 (C); 112.58; 118.70; 122.74; 124.66; 139.61; 142.36; 169.66 (C=O) thiazolinonique; 172,91 (C=O) cétonique.

**[GF135]: 6-NITRO-3-PHENYLACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole,	2,35 g
Chlorure de 2-phénylacétyle:	0,015 mole,	2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 236-238°C

Poids moléculaire: 314,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

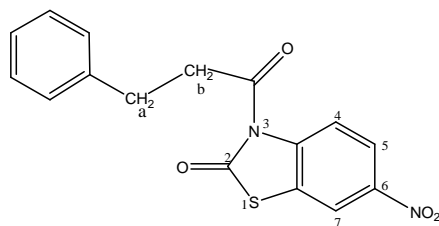
2929 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1709 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1619 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1606 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 4,46	ppm	(s, 2H <sub>a</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 7,16 - 7,50	ppm	(m, 5H), phényl
= 8,18	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.78 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,22 - 8,28	ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 41.15 (CH<sub>2</sub>); 117.68; 122.82; 123.45; 127.75; 128.84; 129.40; 129.70; 132.36; 139.22; 144.88; 169.83 (C=O) thiazolinonique; 172,04 (C=O) Cétonique.

**[GF136]: 6-NITRO-3(3-PHENYL-PROPIONYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,35 g
Chlorure de 3-phenylpropionyle:	0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 93%

Point de fusion: 158-160°C

Poids moléculaire: 328,34 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

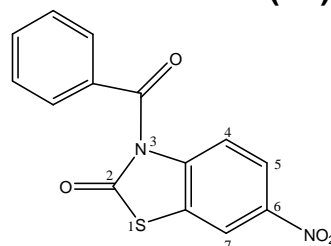
2944 cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1706 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1668 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1590 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 3,12	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,50	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,20-7,44	ppm	(m, 5H),	phényl
= 8,14	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique
= 8,28-8,32	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 30.29 (CH<sub>2</sub>); 40.66 (CH<sub>2</sub>); 117.65; 117.78; 122.73; 123.44; 126.55; 128.52; 128.64; 139.11; 139.77; 144.80; 169.84 (C=O) thiazolinonique; 173.14 (C=O) cétonique.

**[GF137]: 3-BENZOYL-6-NITRO-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,35 g
Chlorure de benzoyle:	0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 86%

Point de fusion: 97-99°C

Poids moléculaire: 300,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

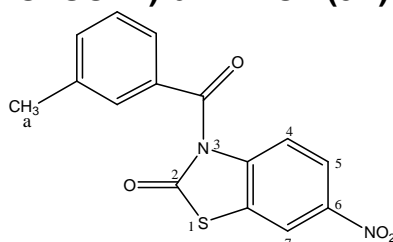
1700 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O cétonique
1688 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O thiazolinonique
1618 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique
1604 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,42 -7,87	ppm	(m, 5H),	phényl
= 8,17	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.99$ Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,23 - 8,34	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 110.35; 114.00; 121.77; 128.39; 129.82; 131.89; 133.09; 134.19; 141.49; 143.76; 167.28 (C=O) cétonique; 169.71 (C=O) thiazolinonique.

**[GF138]: 3-(*m*-TOLUOYL)-6-NITRO-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-(3 <i>H</i> )-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,35 g
Chlorure de 3-méthyl-benzoyle:	0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 107-108°C

Poids moléculaire: 314,32  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

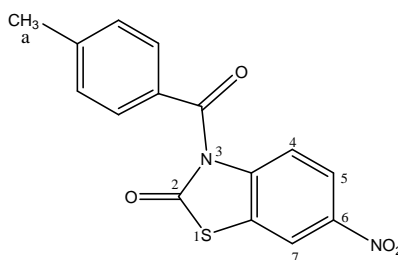
2929 $\text{cm}^{-1}$	Vibration CH <sub>3</sub>
1709 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O cétonique
1660 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=O thiazolinonique
1610 $\text{cm}^{-1}$	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,46	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,27-7,75	ppm	(m, 4H),	phényl
= 7,98	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.92$ Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,26-8,34	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 21.31 (CH<sub>3</sub>); 114.21; 118.43; 122.64; 124.04; 127.67; 128.48; 130.80; 131.63; 135.34; 135.99; 139.13; 144.18; 168.34 (C=O) cétonique; 169.39 (C=O) thiazolinonique.

**[GF139]: 3-(*p*-TOLUOYL)-6-NITRO-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,35 g  
 Chlorure de 4-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 94%

Point de fusion: 142-144°C

Poids moléculaire: 314,32 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

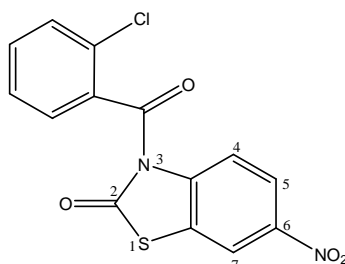
2929 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1711 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1660 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique  
 1616 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,48 ppm (s, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 7,29 -7,79 ppm (m, 4H), phényl  
 = 8,04 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.98 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique  
 = 8,22-8,30 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 21.99 (CH<sub>3</sub>); 114.41; 118.41; 122.13; 124.02; 126.24; 128.74; 129.95;  
 130.75; 131.50; 135.78; 139.64; 145.58; 167.83 (C=O) cétonique; 169.87  
 (C=O) thiazolinonique.

**[GF140]: 3-(*o*-CHLORO-BENZOYL)-6-NITRO-2(3*H*)-BENZOTHAZZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,35 g  
 Chlorure de 2-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 92%

Point de fusion: 73-74°C

Poids moléculaire: 334,73 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SCI

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

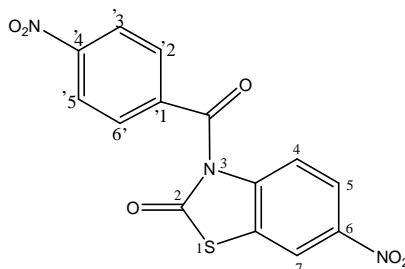
1719 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1680 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1590 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,24-7,60 ppm	(m, 4H), phényl
= 8,05 ppm	(d, 1H, $J_o = 8.10$ Hz), H <sub>4</sub> aromatique
= 8,28-8,30 ppm	(m, 2H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 116.40; 118.14; 123.03; 123.81; 126.35; 127.50; 130.05; 131.69; 133.67; 135.18; 138.22; 145.10; 168.45 (C=O) thiazolinonique; 171.73 (C=O) amide

**[GF141]: 3-(p-NITRO-BENZOYL)-6-NITRO-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Nitro-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,35 g
Chlorure de 4-nitro-benzoyle:	0,015 mole, 2,784 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 75%.

Point de fusion: 273-275°C

Poids moléculaire: 345,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

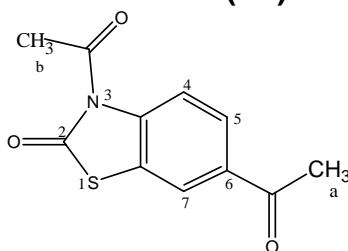
1689 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O thiazolinonique
1618 cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,83 - 8,09 ppm	(m, 3), H <sub>4</sub> , H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique
= 8,24 - 8,32 ppm	(m, 4H), H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> , H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 114.93; 115.56; 121.24; 123.86; 124.87; 126.36; 134.52; 137.79; 142.23; 144.22; 165.86 (C=O) cétonique; 168.95 (C=O) thiazolinonique.

**[GF142]: 3, 6-DIACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 3,31 g
Chlorure d'acétyle:	0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 138-140°C

Poids moléculaire: 235,26 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

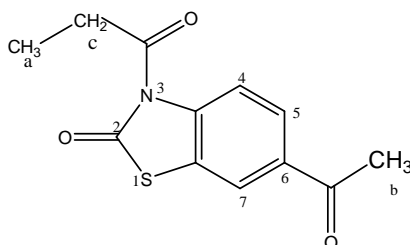
2937	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1716	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1675	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1595	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,64	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 2,79	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,89	ppm	(d, 1H, J <sub>m</sub> = 1.87 Hz), H <sub>7</sub> , aromatique
= 8,06	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 1.97 Hz), H <sub>5</sub> , aromatique
= 8,15	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.97 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 23.98 (CH<sub>3</sub>); 24.83 (CH<sub>3</sub>); 115.01; 119.51; 125.21; 131.80; 139.63;  
141.32; 169.78 (C=O) thiazolinonique; 172,78 (C=O) cétonique; 196,82 (C=O)  
Cétonique

**[GF143]: 6-ACÉTYL-3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 3,31 g
Chlorure de propionyle:	0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 115-117°C

Poids moléculaire: 249,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

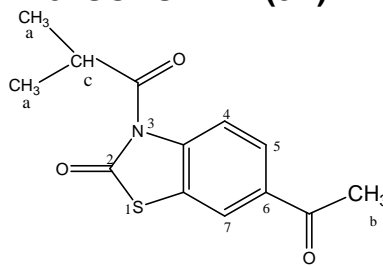
2924	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1725	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1680	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1617	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,30	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 2,64	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 3,15	ppm	(q, 2H <sub>c</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 7,88-8,10	ppm	(m, 2H), H <sub>7</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 8,15	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.98 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 9.15 (CH<sub>3</sub>); 27.12 (CH<sub>3</sub>); 33.38 (CH<sub>2</sub>); 118.06; 122.66; 123.41; 128.30; 134.80; 138.90; 171.28 (C=O) thiazolinonique; 175.63 (C=O) cétonique; 196.76 (C=O) cétonique.

**[GF144]: 6-ACÉTYL-3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzothiazolone:	0,01mole, 3,31 g
Chlorure de isobutyle:	0,01mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 76%

Point de fusion: 90-91°C

Poids moléculaire: 263,31 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2936	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1708	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1685	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

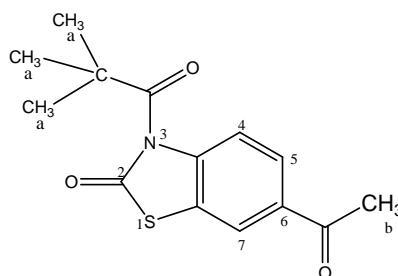
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,31	ppm	(d, 6H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
= 2,68	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 3,83	ppm	(m, 1H <sub>c</sub> ), CH
= 7,94 -8,00	ppm	(m, 2H), H <sub>7</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 8,14	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 19.88 (CH<sub>3</sub>); 26.48 (CH<sub>3</sub>); 37.20 (CH); 117.89; 123.10; 123.87; 128.59; 135.06; 139.50; 170.48 (C=O) thiazolinonique; 179.66 (C=O) cétonique; 197.10 (C=O) cétonique.



**[GF145]: 6-ACÉTYL-3-(TRIMETHYLACÉTYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,31 g  
 Chlorure de 2,2-diméthyl-propionyle: 0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 78%

Point de fusion: 179-180°C

Poids moléculaire: 277,34 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

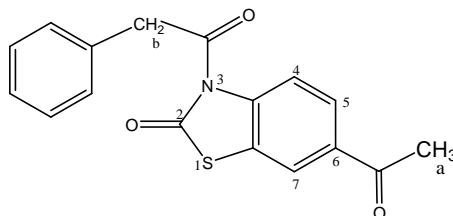
2930	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1713	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1668	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1597	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,38	ppm	(s, 9H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
= 2,58	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ), CH <sub>3</sub>
= 7,89 -7,96	ppm	(m, 2H), H <sub>7</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 8,13	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.98 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 24.86 (CH<sub>3</sub>); 25.57 (CH<sub>3</sub>); 39.42 (C); 117.79; 123.16; 123.85; 128.49; 135.26; 139.45; 169.87 (C=O) thiazolinonique; 173.96 (C=O) cétonique; 196.89 (C=O) cétonique.

**[GF146]: 6-ACÉTYL-3-PHENYLACÉTYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,31 g  
 Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 83%

Point de fusion: 72-74°C

Poids moléculaire: 311,36 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

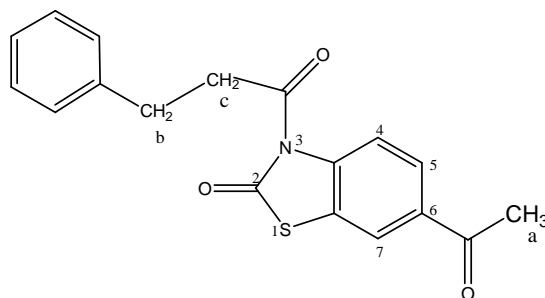
2940	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>	
1700	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O	cétonique
1670	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O	cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,58	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>	
= 4,46	ppm	(s, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>	
= 7,23 -7,42	ppm	(m, 5H),	phényl	
= 7,84 -7,92	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub>	aromatique
= 8,09	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.65 Hz),	H <sub>4</sub> ,	aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 23.96 (CH<sub>3</sub>); 36.86 (CH<sub>2</sub>); 114.34; 119.59; 120.52; 124.13; 125.19  
126.09; 126.28; 131.72; 135.74; 138.16; 167.87 (C=O) cétonique; 169.76  
(C=O) thiazolinonique; 194.54 (C=O) cétonique.

**[GF147]: 6-ACÉTYL-3(3-PHENYL-PROPIONYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole,	3,31 g
Chlorure de 2-phénylacétyle:	0,015 mole,	2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 82 %

Point de fusion: 118-119°C

Poids moléculaire: 325,38 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

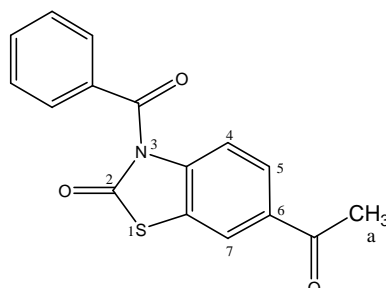
2934	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>	
1698	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O	cétonique
1675	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O	cétonique
1601	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,61	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>	
= 3,09	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>	
= 3,47	ppm	(t, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>	
= 7,20-7,39	ppm	(m, 5H),	phényl	
= 7,89-7,99	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> ,	aromatique
= 8,13	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.89 Hz),	H <sub>4</sub> ,	aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 24.04 ( $\text{CH}_3$ ); 27.95 ( $\text{CH}_2$ ); 38.23 ( $\text{CH}_2$ ); 114.37; 119.61; 120.32; 124.03; 125.21; 126.12; 126.18; 131.81; 135.86; 137.60; 168.57 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 170.86 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 193.64 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF148]: 6-ACETYL-3-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,31 g  
Chlorure de benzoyle: 0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 69%

Point de fusion: 68-70°C

Poids moléculaire: 297,33  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

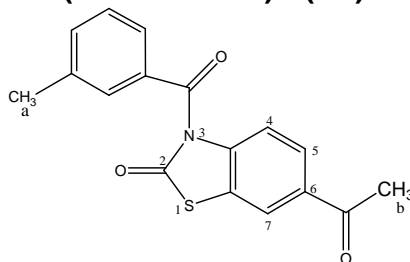
2934  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{CH}_3$   
1710  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1685  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1600  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{C}$  aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 2,62 ppm (s,  $3\text{H}_a$ ),  $\text{CH}_3$   
= 7,43 -7,79 ppm (m, 5H), phényl  
= 7,81-7,98 ppm (m, 2H),  $\text{H}_5, \text{H}_7$  aromatique  
= 8,09 ppm (d, 1H  $J_0 = 7.88$  Hz),  $\text{H}_4$ , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 23.97 ( $\text{CH}_3$ ); 107.85; 112.46; 123.67; 126.66; 127.13; 128.00; 128.35; 129.85; 131.39; 132.31; 169.78 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 170.169 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 194.35 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF149]: 6-ACETYL-3-(*m*-TOLUOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone:	0,012 mole, 3,31 g
Chlorure de 3-méthyl-benzoyle:	0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 84%

Point de fusion: 79-80°C

Poids moléculaire: 311,36 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

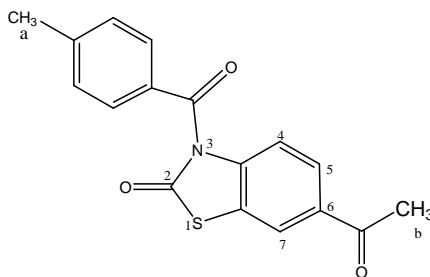
2929	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1698	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1672	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1604	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,50	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,59	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,20 -7,39	ppm	(m, 4H),	phenyl
= 7,78 -7,91	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,04	ppm	(d, 1H J <sub>o</sub> = 7.88 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 20.05 (CH<sub>3</sub>); 25.19 (CH<sub>3</sub>); 110.73; 112.69; 124.45; 127.52; 127.63; 128.07; 129.48; 133.32; 134.10; 137.89; 166.57 (C=O) cétonique; 170.91 (C=O) thiazolinonique; 194.25 (C=O) cétonique.

**[GF150]: 6-ACETYL-3-(*p*-TOLUOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone:	0,012 mole, 3,31 g
Chlorure de 4-méthyl-benzoyle:	0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 85-86°C

Poids moléculaire: 311,36 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2924	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1712	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1677	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1609	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

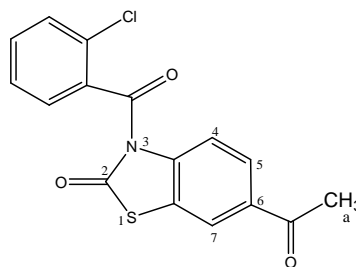
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,47	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,61	ppm	(s, 3H <sub>b</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,30-7,68	ppm	(m, 4H),	phényl
= 7,77-7,96	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,05	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8.10 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 21.35 (CH<sub>3</sub>); 26.48 (CH<sub>3</sub>); 114.30; 122.77; 126.74; 127.52; 129.59; 129.67; 130.15; 130.64; 145.58; 146.24; 162.87 (C=O) cétonique; 169.89 (C=O) thiazolinonique; 194.42 (C=O) cétonique.

**[GF151]: 6-ACÉTYL-3-(o-CHLORO-BENZOYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE**



**Réactifs:**

6-Acétyle-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,31 g

Chlorure de 2-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 89-90°C

Poids moléculaire: 331,77 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NSCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

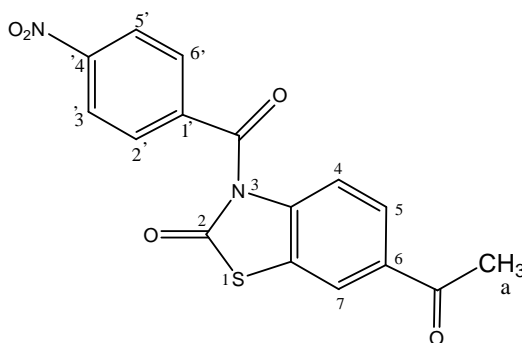
2934	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1719	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1675	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1619	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 2,54	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,37-7,68	ppm	(m, 4H),	phényl
= 7,76-7,92	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,11	ppm	(d, 1H J <sub>o</sub> = 7,89 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 25.98 ( $\text{CH}_3$ ); 110.19; 114.89; 127.19; 128.33; 129.10; 130.83; 131.94; 132.71; 133.84; 134.58; 135.44; 136.87; 165.84 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 167.76 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 194.85 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF152]: 6-ACÉTYL-3-(*p*-NITRO-BENZOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Acétyle-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,31 g  
Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,784 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 70%.

Point de fusion: 117-119°C

Poids moléculaire: 342,33  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

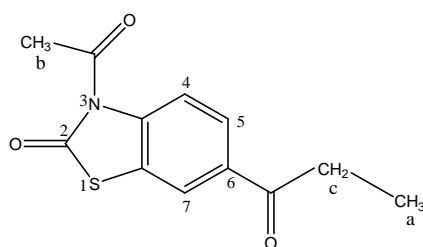
2959  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{CH}_3$   
1718  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1670  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{O}$  cétonique  
1610  $\text{cm}^{-1}$  Vibration  $\text{C}=\text{C}$  aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 2,59 ppm (s, 3 $\text{H}_a$ ),  $\text{CH}_3$   
= 7,81-7,98 ppm (m, 4H),  $\text{H}_5, \text{H}_7, \text{H}_2', \text{H}_6'$  aromatique  
= 8,08 ppm (d, 1H,  $J_o = 8.01$  Hz),  $\text{H}_4$ , aromatique  
= 8,20 -8,27 ppm (m, 2H),  $\text{H}_3', \text{H}_5'$  aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 24.23 ( $\text{CH}_3$ ); 115.42; 118.75; 123.79; 125.32; 128.39; 130,82; 131.78; 137,59; 139.53; 142,45; 166.23 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 168.57 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 194.75 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF153]: 3-ACETYL-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
 Chlorure d'acétyle: 0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 92%

Point de fusion: 119-120°C

Poids moléculaire: 249,29 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

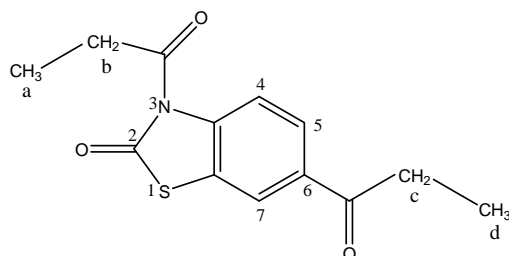
2942 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1717 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1670 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,29 ppm (t, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 2,76 ppm (s, 3H<sub>b</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 2,98 ppm (q, 2H<sub>c</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,90-7,98 ppm (m, 2H), H<sub>7</sub>, H<sub>5</sub> aromatique  
 = 8,03 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.97 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 8.04 (CH<sub>3</sub>); 27.20 (CH<sub>3</sub>); 31.67 (CH<sub>2</sub>); 117.37; 121.56; 122.44; 127.41;  
 133.86; 140.56; 170.18 (C=O) thiazolinonique; 173.25 (C=O) amide; 194.35  
 (C=O) cétonique.

**[GF154]: 3, 6-DIPROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
 Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 86%

Point de fusion: 117-119°C

Poids moléculaire: 263,31 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

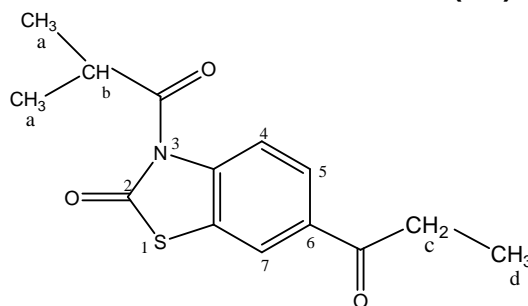
2936	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1726	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1683	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1594	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,20-1,40	ppm	(m, 6H),	2(CH <sub>3</sub> )
= 2,75	ppm	(q, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,16	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,90-7,98	ppm	(m, 2H),	H <sub>7</sub> , H <sub>5</sub> , aromatique
= 8,04	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.79 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7.20 (CH<sub>3</sub>); 7.52 (CH<sub>3</sub>); 30.77 (CH<sub>2</sub>); 31.74 (CH<sub>2</sub>); 116.42; 120.30; 121.74; 126.21; 132.86; 137.09; 169.71 (C=O) thiazolinonique; 174.91 (C=O) cétonique; 197.37 (C=O) cétonique.

**[GF155]: 3-ISOBUTYL-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 2,48 g
Chlorure de isobutyle:	0,015 mole, 1,13 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 70%

Point de fusion: 117-119°C

Poids moléculaire: 277,34 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

2936	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1729	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1677	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique
1592	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

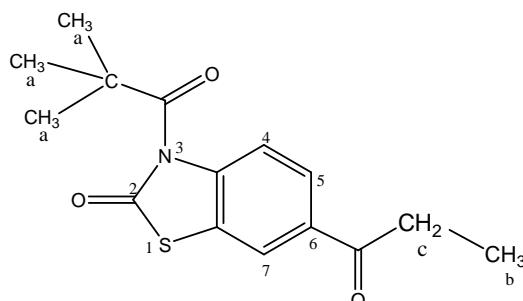
**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,20-1,30	ppm	(m, 9H),	3(CH <sub>3</sub> )
= 2,90	ppm	(q, 2H <sub>c</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,90	ppm	(m, 1H <sub>b</sub> ),	CH
= 7,89-8,00	ppm	(m, 2H),	H <sub>7</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 8,16	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.99 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique



**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 8.01 ( $\text{CH}_3$ ); 18.62 ( $\text{CH}_3$ ); 31.56 ( $\text{CH}_2$ ); 36.00 ( $\text{CH}$ ); 116.20; 121.68; 122.65; 126.95; 133.07; 138.14; 170.01 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 178.47 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 194.38 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF156]: 6-PROPIONYL-3-(TRIMETHYLACETYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
Chlorure de (2,2-diméthyl)-propionyle: 0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 83%

Point de fusion: 103-104°C

Poids moléculaire: 291,37  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

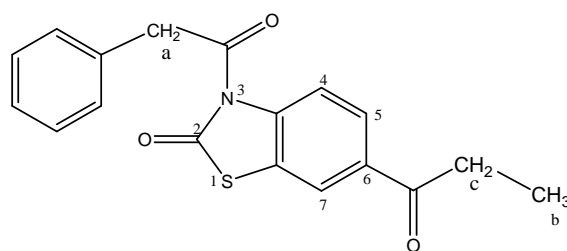
2940	$\text{cm}^{-1}$	Vibration $\text{CH}_3$
1704	$\text{cm}^{-1}$	Vibration $\text{C}=\text{O}$ cétonique
1676	$\text{cm}^{-1}$	Vibration $\text{C}=\text{O}$ cétonique
1618	$\text{cm}^{-1}$	Vibration $\text{C}=\text{C}$ aromatique
1599	$\text{cm}^{-1}$	Vibration $\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 1,17	ppm	(s, 9 $\text{H}_a$ ),	$(\text{CH}_3)_3$
= 1,38	ppm	(t, 3 $\text{H}_b$ ),	$\text{CH}_3$
= 2,96	ppm	(q, 2 $\text{H}_c$ ),	$\text{CH}_2$
= 7,80-7,95	ppm	(m, 2H),	$\text{H}_7, \text{H}_5$ aromatique
= 8,12	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.78$ Hz),	$\text{H}_4$ aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 5.92 ( $\text{CH}_3$ ); 24.67 ( $\text{CH}_3$ ); 28.61 ( $\text{CH}_2$ ); 37.83 (C); 108.89; 114.97; 120.79; 124.46; 129.63; 138.12; 168.15 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 175.18 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 197.39 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF157]: 3-PHENYLACETYL-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
 Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 164-166°C

Poids moléculaire: 325,38 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

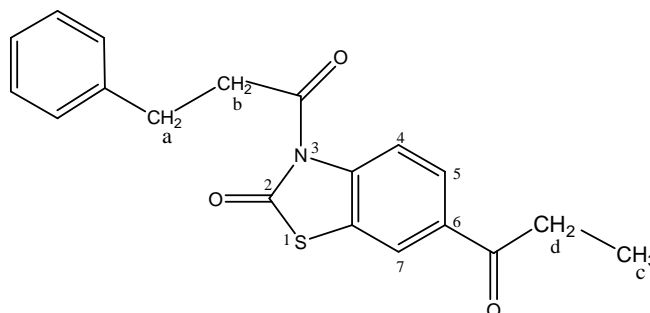
2942 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1701 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1661 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1592 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,27 ppm (t, 3H<sub>b</sub>), CH<sub>3</sub>  
 = 2,89 ppm (q, 2H<sub>c</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 4,46 ppm (s, 2H<sub>a</sub>), CH<sub>2</sub>  
 = 7,21-7,49 ppm (m, 5H), phényl  
 = 7,81-8,00 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique  
 = 8,14 ppm (m, 1H), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 7.95 (CH<sub>3</sub>); 28.58 (CH<sub>2</sub>); 41.98 (CH<sub>2</sub>); 117.58; 121.63; 122.87; 125.98;  
 127.29; 128.23; 128.72; 134.34; 137.56; 139.76; 169.57 (C=O)  
 thiazolinonique; 172.39 (C=O) cétonique; 198.18 (C=O) cétonique.

**[GF158]: 6-PROPIONYL-3(3-PHENYL-PROPIONYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
 Chlorure de 3-phénylpropionyle: 0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 100-103°C

Poids moléculaire: 339,41 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2939	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1699	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1674	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

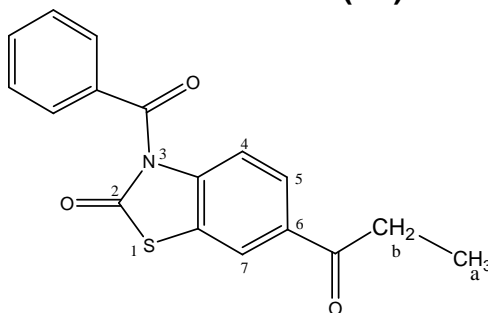
#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):

= 1,24	ppm	(t, 3H <sub>c</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,93	ppm	(q, 2H <sub>d</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,10	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 3,47	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,20-7,40	ppm	(m, 5H),	phényl
= 7,86-7,98	ppm	(m, 2H),	H <sub>7</sub> , H <sub>5</sub> aromatique
= 8,14	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.78 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

#### Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):

= 8.18 (CH<sub>3</sub>); 30.42 (CH<sub>2</sub>); 31.76 (CH<sub>2</sub>); 40.71 (CH<sub>2</sub>); 117.42; 121.32; 122.74; 126.47; 127.19; 128.37; 128.62; 134.16; 137.36; 140.06; 169.85 (C=O) thiazolinonique; 173.29 (C=O) cétonique; 198.27 (C=O) cétonique.

#### [GF159]: 3-BENZOYL-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE



#### Réactifs:

6-Propionyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g

Chlorure de benzoyle: 0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 78%

Point de fusion: 19-21°C

Poids moléculaire: 311,36 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2934	cm <sup>-1</sup>	Vibration CH <sub>3</sub>
1698	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1670	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O cétonique
1617	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C aromatique

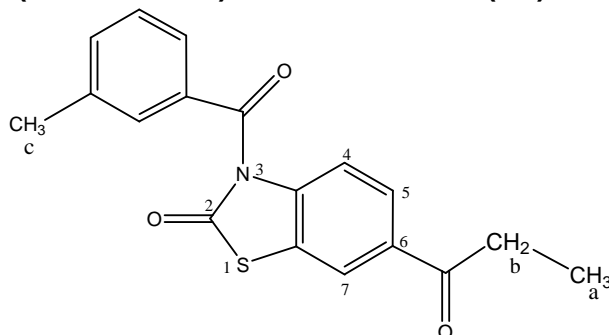
#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):

= 1,19	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 3,03	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>

- = 7,39 -7,61 ppm (m, 5H), phényl
- = 7,79 -7,96 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique
- = 8,00 - 8,15 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 8.02 Hz), H<sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 7.27 (CH<sub>3</sub>); 30.78 (CH<sub>2</sub>); 113.23; 121.16; 126.19; 127.90; 128.16; 129.25; 131.20; 132.77; 133.69; 137.19; 167.62 (C=O) cétonique; 168.22 (C=O) thiazolinonique; 197.79 (C=O) cétonique.

**[GF160]: 3-(*m*-TOLUOYL)-6-PROPIONYL-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
 Chlorure de 3-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 86%

Point de fusion: 39-41°C

Poids moléculaire: 325,38 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

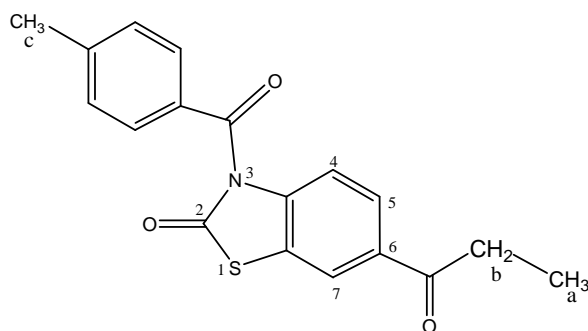
2925 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>  
 1714 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1675 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique  
 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

- = 1,23 ppm (t, 3H<sub>a</sub>), CH<sub>3</sub>
- = 2,42 ppm (s, 3H<sub>c</sub>), CH<sub>3</sub>
- = 2,95 ppm (q, 2H<sub>b</sub>), CH<sub>2</sub>
- = 7,41 -7,63 ppm (m, 4H), phényl
- = 7,82 -7,98 ppm (m, 2H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub> aromatique
- = 8,10 ppm (s, 1H), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 8.90 (CH<sub>3</sub>); 22.61 (CH<sub>3</sub>); 32.40 (CH<sub>2</sub>); 114.87; 123.17; 124.63 126.91; 127.76; 130.25; 132.79; 134.26; 139.39; 142.32; 163.23 (C=O) cétonique; 169.82 (C=O) thiazolinonique; 197.84(C=O) cétonique.

**[GF161]: 3-(p-TOLUOYL)-6-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
 Chlorure de 4-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 89%

Point de fusion: 101-103°C

Poids moléculaire: 325,38 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

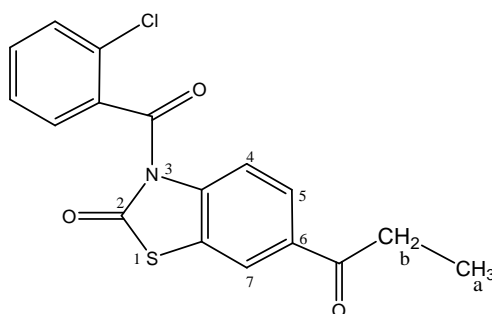
2922	cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1712	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1675	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1609	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,26	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,46	ppm	(s, 3H <sub>c</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,98	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,40 -7,62	ppm	(m, 4H),	phényl
= 7,80 -7,96	ppm	(m, 2H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> aromatique
= 8,11	ppm	(s, 1H),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 8.34 (CH<sub>3</sub>); 21.28 (CH<sub>3</sub>); 31.74 (CH<sub>2</sub>); 114.29; 122.64; 126.82 127.56;  
 128.14; 130.69; 132.13; 133.72; 137.96; 138.62; 162.77 (C=O) cétonique;  
 170.14 (C=O) thiazolinonique; 198.64(C=O) cétonique.

**[GF162]: 3-(*o*-CHLORO-BENZOYL)-6-PROPIONYL-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
 Chlorure de 2-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 1,97 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 85-87°C

Poids moléculaire: 345,80 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NSCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

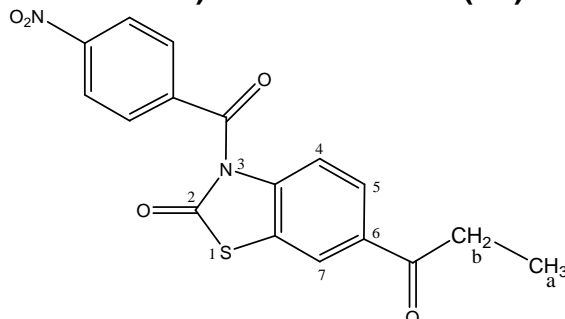
2937	cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1701	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1679	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1619	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 1,24	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,96	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,39 -7,93	ppm	(m, 6H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,16	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.69 Hz),	H <sub>4</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 8.12 (CH<sub>3</sub>); 31.70 (CH<sub>2</sub>); 116.00; 122.15; 126.88 127.34; 127.90; 129.90; 130.96; 132.65; 132.94; 134.24; 135.08; 137.69; 166.66 (C=O) cétonique; 169.19 (C=O) thiazolinonique; 198.70 (C=O) cétonique.

**[GF163]: 3-(*p*-NITRO-BENZOYL)-6-PROPIONYL-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Propionyl-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 2,48 g  
 Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,784 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 57%

Point de fusion: 138-140°C

Poids moléculaire: 356,35 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

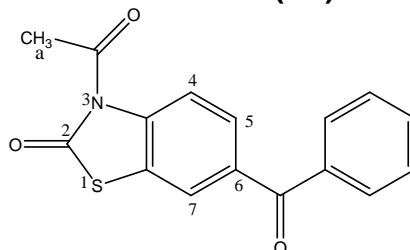
2939	cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1681	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1673	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1602	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 1,22	ppm	(t, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 2,97	ppm	(q, 2H <sub>b</sub> ),	CH <sub>2</sub>
= 7,83 -7,99	ppm	(m, 4H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , H <sub>2'</sub> , H <sub>6'</sub> aromatique
= 8,12	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.85 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique
= 8,20-8,28	ppm	(m, 2H),	H <sub>3'</sub> , H <sub>5'</sub> aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 8.32 (CH<sub>3</sub>); 31.38 (CH<sub>2</sub>); 116.32; 119.45; 123.69; 124.93; 128.29; 130.85; 131.68; 137.57; 139.73; 142.58; 166.32 (C=O) cétonique; 169.67 (C=O) thiazolinonique; 194.85 (C=O) cétonique.

**[GF164]: 3-ACETYL-6-BENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 3,06 g
Chlorure d'acétyle:	0,015 mole, 1,08 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 74%

Point de fusion: 105-107°C

Poids moléculaire: 297,33 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

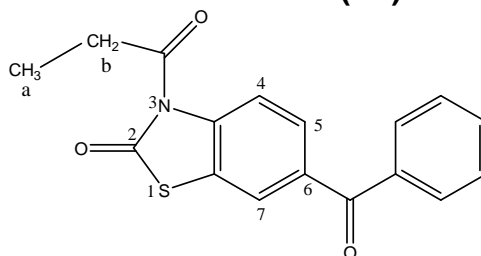
2932	cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1725	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1680	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1649	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1595	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,82	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,48 -7,86	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,10	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.88 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 27.33 ( $\text{CH}_2$ ); 117.25; 119.56; 123.74; 128.50; 129.45; 129.94; 132.75; 134.82; 137.37; 142.23; 169.25 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 169.86 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 194.45 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF165]: 6-BENZOYL-3-PROPIONYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,06 g  
Chlorure de propionyle: 0,015 mole, 1,12 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 76%

Point de fusion: 104-106°C

Poids moléculaire: 311,36  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

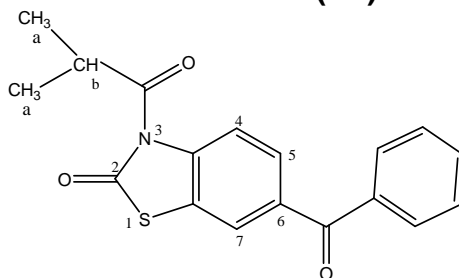
2946	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{CH}_3$
1698	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1660	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ thiazolinonique
1645	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1597	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO- $\text{D}_6$ ):**

= 1,32	ppm	(t, 3 $\text{H}_a$ ),	$\text{CH}_3$
= 3,16	ppm	(q, 2 $\text{H}_b$ ),	$\text{CH}_2$
= 7,43-7,82	ppm	(m, 7H), $\text{H}_7$ , $\text{H}_5$ ,	phényl
= 8,13	ppm	(d, 1H, $J_o = 7.88$ Hz),	$\text{H}_4$ , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 8.18 ( $\text{CH}_3$ ); 30.42 ( $\text{CH}_2$ ); 117.42; 121.32; 122.74; 126.47; 127.19; 128.37; 128.62; 134.16; 137.36; 140.06; 169.85 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 173.29 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 198.27 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF166]: 6-BENZOYL-3-ISOBUTYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzothiazolinone: 0,012 mole, 3,06 g  
Chlorure d'isobutyle: 0,015 mole, ml



Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 70%

Point de fusion: 110-111°C

Poids moléculaire: 325,38 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

2934	cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1698	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1670	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1648	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1595	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

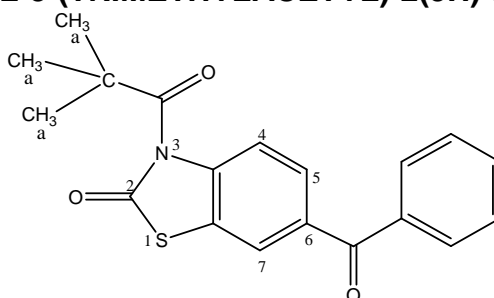
#### Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):

= 1,28	ppm	(d, 6H <sub>a</sub> ), (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
= 3,87	ppm	(m, 1H <sub>b</sub> ), CH
= 7,43-7,83	ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,15	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 8. 01 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

#### Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):

= 18.86 (CH<sub>3</sub>); 36.19 (CH); 116.60; 123.83; 127.59; 128.47; 129.32; 129.91; 132.70; 134.20 137.26; 139.86; 169.98 (C=O) thiazolinonique; 172.19 (C=O) cétonique; 196.37 (C=O) cétonique.

#### [GF167]: 6-BENZOYL-3-(TRIMETHYLACETYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE



#### Réactifs:

6-Benzoyl-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 3,06 g
Chlorure de (2,2-diméthyl)-propionyle:	0,015 mole, 1,43 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 72%

Point de fusion: 191-193°C

Poids moléculaire: 339,41 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS

#### Spectrométrie dans l'infra-rouge:

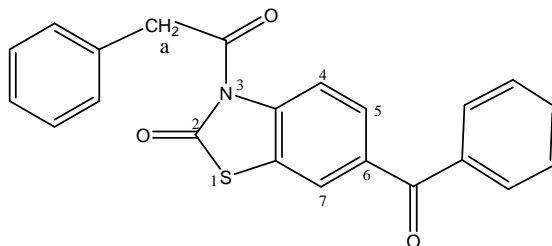
2939	cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1699	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1684	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1640	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1619	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique
1591	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

- = 1,48 ppm (s, 9H<sub>a</sub>), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- = 7,42 - 7,85 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl
- = 8,09 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.98 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

- = 25.98 (CH<sub>3</sub>); 42.83 (C); 111.14; 123.80; 124.81; 128.49; 128.94; 129.41; 131.32; 132.31; 137.36; 140.20; 168.78 (C=O) cétonique; 170.63 (C=O) thiazolinonique; 194.42 (C=O) cétonique.

**[GF168]: 6-BENZOYL-3-PHENYLACETYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

- 6-Benzoyl-2(3H)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,06 g
- Chlorure de 2-phénylacétyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 90%

Point de fusion: 53-55°C

Poids moléculaire: 373,42 g.mol<sup>-1</sup> pour C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

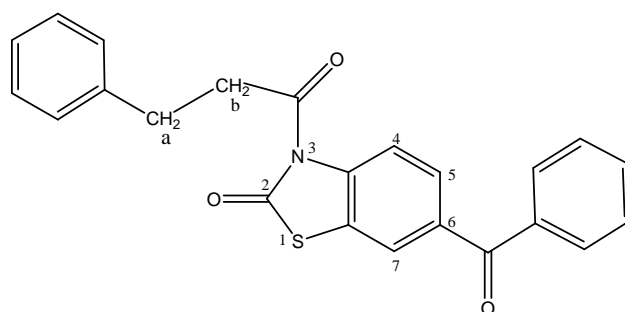
- 2926 cm<sup>-1</sup> Vibration CH<sub>3</sub>
- 1699 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique
- 1670 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O thiazolinonique
- 1647 cm<sup>-1</sup> Vibration C=O cétonique
- 1618 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique
- 1598 cm<sup>-1</sup> Vibration C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

- = 4,46 ppm (s, 2H<sub>a</sub>), CH<sub>2</sub>
- = 7,14 - 7,39 ppm (m, 4H), phényl
- = 7,43-7,80 ppm (m, 7H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényl
- = 7,98 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.87 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

- = 41.14 (CH<sub>2</sub>); 116.39; 120.93; 122.68; 124.37; 127.34; 128.75; 129.39; 130.18; 132.30; 132.68; 133.49; 136.75; 137.34; 139.92; 169.34 (C=O) thiazolinonique; 171.23 (C=O) amide; 194.54 (C=O) cétonique.

**[GF169]: 6-BENZOYL-3(3-PHENYL-PROPIONYL)-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 3,06 g
Chlorure de 3-phénylpropionyle:	0,015 mole, 2,22 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 91%

Point de fusion: 163-165°C

Poids moléculaire: 387,45 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

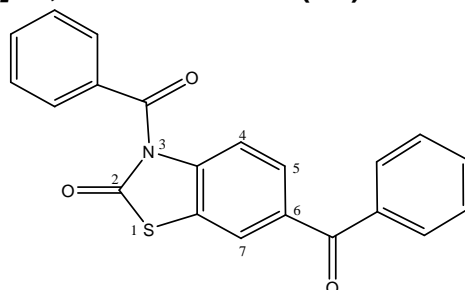
2929 cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1699 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1670 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1640 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1590 cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 3,09	ppm	(t, 2H <sub>a</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 3,36	ppm	(t, 2H <sub>b</sub> ), CH <sub>2</sub>
= 7,12 -7,37	ppm	(m, 5H), phényl
= 7,43 -7,83	ppm	(m, 7H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,98	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7. 98 Hz), H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 29.67 (CH<sub>2</sub>); 35.21 (CH<sub>2</sub>); 111.43; 116.11; 124.32; 124.64; 125.93; 128.19; 128.37; 129.43; 131.12; 132.68; 133.96; 137.21; 140.16; 141.07; 170.16 (C=O) thiazolinonique; 171.32 (C=O) cétonique; 194.35 (C=O) cétonique.

**[GF170]: 6,3-DIBENZOYL-2(3H)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3H)-benzothiazolone:	0,012 mole, 3,06 g
Chlorure de benzoyle:	0,015 mole, 1,75 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 72%

Point de fusion: 65-67°C

Poids moléculaire: 359,40 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

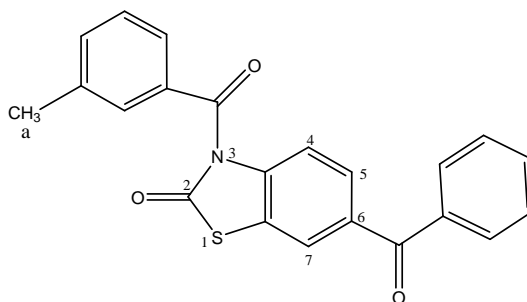
1694	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O	cétonique
1660	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O	thiazolinonique
1647	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O	cétonique
1597	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 7,39 -7,86	ppm	(m, 12H), H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> ,	phényles
= 7,96	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.77 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 112.03; 114.92; 125.49; 128.74; 129.03; 129.47; 129.80; 131.19; 131.49; 132.81; 133.80; 134.38; 136.07; 138.67; 168.14 (C=O) cétonique; 169.34 (C=O) thiazolinonique; 194.42 (C=O) cétonique.

**[GF171]: 6-BENZOYL-3-(*m*-TOLUOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3 <i>H</i> )-benzothiazolone:	0,012	mole, 3,06 g
Chlorure de 3-méthyl-benzoyle:	0,015	mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 71%

Point de fusion: 60-62°C

Poids moléculaire: 373,42 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

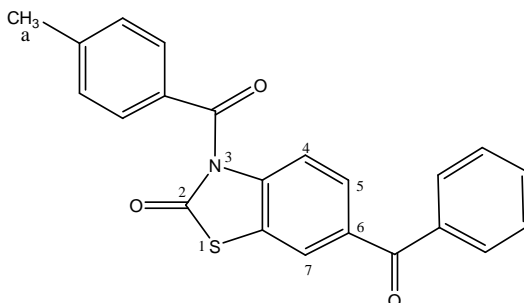
2923	cm <sup>-1</sup>	Vibration	CH <sub>3</sub>
1717	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1680	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O thiazolinonique
1639	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O cétonique
1605	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 2,41	ppm	(s, 3H <sub>a</sub> ),	CH <sub>3</sub>
= 7,32 -7,49	ppm	(m, 4H),	phényl
= 7,58 -7,93	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 7,95	ppm	(d, 1H, J <sub>o</sub> = 7.66 Hz),	H <sub>4</sub> , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 18.85 ( $\text{CH}_3$ ); 112.04; 125.48; 126.69; 127.72; 128.55; 128.89; 129.87; 130.28; 131.67; 132.65; 133.50; 135.92; 136.38; 138.98; 166.75 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 169.52 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 194.66 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF172]: 6-BENZOYL-3-(*p*-TOLUOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,06 g  
Chlorure de 4-méthyl-benzoyle: 0,015 mole, 2,01 ml

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 79%

Point de fusion: 65-66°C

Poids moléculaire: 373,42  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour:  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

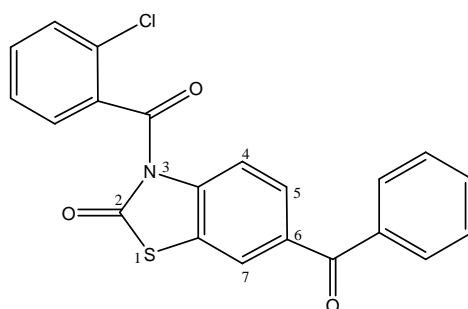
2923	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{CH}_3$
1713	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1682	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ thiazolinonique
1638	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{O}$ cétonique
1610	$\text{cm}^{-1}$	Vibration	$\text{C}=\text{C}$ aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 2,43 ppm (s, 3 $\text{H}_a$ ),  $\text{CH}_3$   
= 7,28 -7,47 ppm (m, 4H), phényl  
= 7,59-7,82 ppm (m, 7H),  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_7$ , phényl  
= 7,99 ppm (d, 1H,  $J_o = 7.78$  Hz),  $\text{H}_4$ , aromatique

**Spectrométrie de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**

= 19.76 ( $\text{CH}_3$ ); 112.24; 124.15; 126.77; 127.82; 128.36; 128.85; 129.85; 130.24; 131.64; 132.59; 133.49; 135.72; 136.82; 138.87; 167.59 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique; 170.15 ( $\text{C}=\text{O}$ ) thiazolinonique; 194.75 ( $\text{C}=\text{O}$ ) cétonique.

**[GF173]:6-BENZOYL-3-(*o*-CHLORO-BENZOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3.06 g  
 Chlorure de 2-chloro-benzoyle: 0,015 mole, 1.97 ml

Solvant de recristallisation : Ethanol 95°

Rendement : 89%.

Point de fusion : 119-120°C

Poids moléculaire : 393.84 g.mol<sup>-1</sup> pour C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NSCl

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

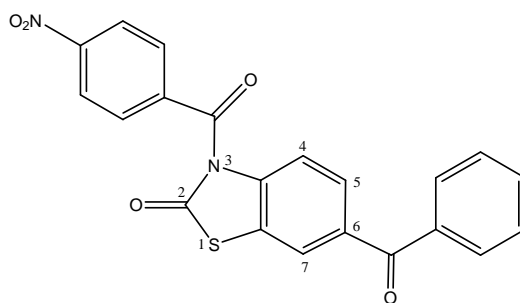
1703	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O	cétonique
1675	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O	thiazolinonique
1652	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=O	cétonique
1614	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C	aromatique
1595	cm <sup>-1</sup>	Vibration	C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (CDCl<sub>3</sub>):**

= 7,33 -7,84 ppm (m, 11H), H<sub>5</sub>, H<sub>7</sub>, phényles  
 = 7,93 ppm (d, 1H, J<sub>o</sub> = 7.68 Hz), H<sub>4</sub>, aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>):**

= 115.60; 122.72; 124.02; 126.61; 127.85; 128.73; 129.65; 129.84; 130.58;  
 131.54; 132.64; 133.91; 135.72; 136.99; 139.24; 166.67 (C=O) cétonique;  
 168.78 (C=O) thiazolinonique; 194.48 (C=O) cétonique.

**[GF174]: 6-BENZOYL-3-(*p*-NITRO-BENZOYL)-2(3*H*)-BENZOTHAZOLONE****Réactifs:**

6-Benzoyl-2(3*H*)-benzothiazolone: 0,012 mole, 3,06 g  
 Chlorure de 4-nitro-benzoyle: 0,015 mole, 2,784 g

Solvant de recristallisation: Ethanol 95°

Rendement: 65%

Point de fusion: 165-167°C

Poids moléculaire: 404.40 g.mol<sup>-1</sup> pour: C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S

**Spectrométrie dans l'infra-rouge:**

1702	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O	cétonique
1675	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O	thiazolinonique
1658	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=O	cétonique
1618	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C	aromatique
1597	cm <sup>-1</sup>	Vibration C=C	aromatique

**Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 7,44 -7,86	ppm	(m, 7H),	H <sub>5</sub> , H <sub>7</sub> , phényl
= 8,06 - 8,23	ppm	(m, 3H),	H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> ', H <sub>6</sub> ' aromatique
= 8,28	ppm	(m, 2H),	H <sub>3</sub> ', H <sub>5</sub> ' aromatique

**Spectrométrie de <sup>13</sup>C (DMSO-D<sub>6</sub>):**

= 112.65; 114.58; 123.89; 125.63; 128.75; 128. 83; 129.98; 131.28; 132.34; 132.62; 134.69; 137.81; 141.98; 142.45; 167.32 (C=O) cétonique; 168.78 (C=O) thiazolinonique; 194.48 (C=O) cétonique.

# Conclusion



Les travaux que nous avons réalisés s'inscrivent dans un thème général dont l'intérêt est poursuivi depuis longtemps dans notre laboratoire de chimie pharmaceutique de l'université Badj-Mokhtar d'Annaba, finalisés ensuite au sein de l'unité de Chimie Pharmaceutique et Radio-pharmacie (**CMFA**) de l'Université Catholique de Louvain Bruxelles.

Dans un premier temps, il nous a semblé indispensable de donner un aperçu bibliographique concernant les propriétés physico-chimiques de la 2(3*H*)-benzoxazolone et de son bioisostère soufré, la 2(3*H*)-benzothiazolone ainsi que leurs conditions d'obtention. Outre leur intérêt pharmacologique propre ces deux hétérocycles constituent des matières premières essentielles pour la synthèse hétérocyclique et médicamenteuse. En effet, certains de leurs dérivés en particulier les 6-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones et 6-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones dont l'intérêt dans le domaine analgésique est largement indiqué, ce qui justifiait les études d'optimisation de leurs modalités d'obtention.

L'une des méthodes décrite, dans la littérature utilise à présent le complexe  $\text{AlCl}_3\text{-DMF}$ . Vu l'intérêt présenté par ces dérivés acylés sur le plan chimique et particulièrement pharmacologique, il nous a semblé donc important de poursuivre les investigations sur le rôle du catalyseur, en remplaçant le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) par d'autres acides de Lewis souvent utilisés tels que le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ).

En effet, la formulation et la mise en œuvre du complexe  $\text{ZnCl}_2\text{-DMF}$  dans la réaction d'acylation la 2(3*H*)-benzoxazolone et de son bioisostère soufré, la 2(3*H*)-benzothiazolone selon Friedel-Crafts ont été évaluées, les résultats

obtenus dans ces conditions ont été commentés. Ils montrent en effet, que le remplacement du chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) par le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) ne permet pas d'améliorer le rendement ni de réduire la quantité du catalyseur mis en œuvre.

D'autre part, nous avons supposé qu'en réalité, dans ces conditions, la réaction d'acylation se faisait après une substitution in situ conduisant tout d'abord à des *N*-acyl-2(3*H*)-benzoxazolones, *N*-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones qui en présence du complexe  $\text{ZnCl}_2$ -DMF subissent un mécanisme selon une transposition de Fries, provoquant ainsi le transfert du groupement acyl de la position 3 à la position 6 de la structure hétérocyclique de la 2(3*H*)-benzothiazolone.

Cependant, l'application des conditions de transposition de Fries aux seuls dérivés *N*-Acyl-benzothiazolone en présence du complexe  $\text{ZnCl}_2$ -DMF s'est traduite malheureusement par un échec.

Suite à cet échec et pour confirmer notre hypothèse nous nous sommes alors attachés à la recherche et à la mise au point d'une autre méthode de synthèse basée particulièrement sur le principe d'une chimie dite propre.

En effet, nos investigations se sont concrétisées par la mise au point d'une méthode de synthèse selon laquelle une transposition de Fries a pu être réalisée par un simple contact étroit des réactifs mis en œuvre (réaction sans solvant).

En pratique, cette réaction a été réalisée par chauffage des 3-acyl-2(3*H*)-benzothiazolones, préalablement préparées et intimement mélangés au chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ).

Quoi qu'il en soit cette méthode ainsi élaborée a constituée pour nous une bonne alternative, dont les avantages et les potentialités offertes résident particulièrement dans une réduction sensible de la quantité du catalyseur mis en œuvre, comparativement aux conditions utilisant le complexe  $\text{AlCl}_3$ -DMF,  $\text{ZnCl}_2$ -DMF et l'acide polyphosphorique.

Par ailleurs, sous la pression des problèmes, de l'environnement et ses exigences, nos investigations dans ce sens se sont particulièrement focalisées sur le rôle catalytique du catalyseur.

La notion actuelle du rôle catalytique du catalyseur, prévoit a priori, la mise en œuvre de principes permettant de réduire et d'éliminer l'usage ou la régénération de substances néfastes pour l'environnement, à savoir par la l'application de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèses dites propres (chimie verte).

Afin d'appliquer cette notion en synthèse organique particulièrement dans la l'acylation de la 2(3*H*)-benzoxazolone et la 2(3*H*)-benzothiazolone selon les conditions de Friedel –Crafts, notre choix s'est porté dans cette partie, sur la molécule d'iode et sa formulation dans un complexe type iode-diméthylformamide ( $\text{I}_2$ -DMF). En effet, la molécule d'iode est connue depuis longtemps pour sa grande stabilité et ce grâce à sa tolérance à l'air et à l'humidité, ce qui représente l'écueil majeur que l'on rencontre lors de l'utilisation des acides de Lewis classiquement employé.

L'étude systématique entreprise dans ce sens nous a finalement permis d'accéder à une espèce complexe  $I_2$ -DMF, laquelle semble présenter une alternative intéressante dans la réaction d'acylation des composés aromatiques riches en électrons (  $m$  et  $n$ ).

Afin d'affiner et d'évaluer les potentialités catalytiques de ce nouveau complexe- catalyseur ( $I_2$ -DMF) dans les conditions de réaction selon Friedel-Crafts, nous avons réalisé a titre exploratoire, l'acylation de certains composés aromatiques dits activés, tels que l'anisole, cyclohexène, naphthalène, 1,2-diméthoxybenzène et le 1,2,3-triméthoxybenzène.

Appliqué a l'acylation de la 2(3*H*)-benzoxazolone et de la 2(3*H*)-benzothiazolone le complexe  $I_2$ -DMF comme catalyseur et les halogénures d'acide comme agents acylants nous a permis d'obtenir les dérivés attendus avec des rendements de (63% à 71%)

A noter aussi que le rapport  $I_2$ /halogénures d'acides et DMF/halogénures d'acide ont été vérifiés, ils sont respectivement: 1/1 et 1/1 pour cette réaction.

Par ailleurs, l'étude bibliographique réalisée pour ce complexe  $I_2$ -DMF, nous a appris qu'il n'avait jamais été décrit dans les réactions d'acylations et moins encore dans l'application des conditions de réaction selon Friedel-Crafts.

En plus de l'aspect chimique fondamental, cette étude était aussi susceptible de présenter un intérêt pharmacologique.

En effet, profitant des méthodes de synthèse mises à notre disposition, nous avons préparé une série de composés dérivant principalement des N-

acylbenzoxazolinones et N-acylbenzothiazolinones diversement substitués sur l'ensemble de leur noyau aromatique.

Cette action pharmacochimique s'est soldée par la préparation d'une librairie constitué de 132 produits dont l'intérêt est essentiellement orienté vers la recherche de propriétés pharmacologiques tels que ; les propriétés analgésiques, anti-inflammatoires, ligands des récepteurs cannabinoïdes (CB-1) et (CB-2) et comme ligands des récepteurs (Sigma-1) et (Sigma-2).

Cette librairie ainsi préparée est en phase d'une évaluation sur le plan pharmacologique au sein de l'unité de Chimie Pharmaceutique et Radiopharmacie de l'Université Catholique de Louvain Bruxelles.

# ***Références Bibliographiques***

1. Groenwik., *Bull. Soc. Chim.*, 1876, 25, (2), 178.
2. A. Lespagnol, Durbet et Monget, C.R., *Soc. Biol. Lille.*, 1941, 1255.
3. Ch. Lespagnol, A. Marcinal-Lefebvre., *Chim. Ther.*, 1967,5, 395.
4. J. Sam, J.L. Valentine., *J.Pharm. Sci.*, 1969, 58, (9), 1043.
5. Virtanen, Hietala et Wahrloors., *Suomen Kimistil.*, 1956, 29B, (9), 143.
6. Wahrloors et Virtanen., *Acta. Chem. Scand.*, 1959, 13, (8), 1725.
7. Wahrloors et Virtanen., *Acta. Chem. Scand.*, 1959, 13, (9), 1906.
8. M. Hocquette, Ch. Lespagnol, P. Navrez., *C.R. Acad. Sci.*, 1956, 242, 541.
9. A. Lespagnol, M. Vincent, Ch. Lespagnol., *Bull. Soc. Pharm. Lille.*, 1953,1, 35.
10. Bonte, J.P, *Thèse de doctorat es Sciences Pharmaceutique- Lille- 1973.*
11. A. Lespagnol, Durbet et Mongy., *C.R. Soc. Biol. Lille.*, 1941, 1255.
12. Close, JW; Tiffany, BD; Spielman, MA., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, 71, 1265.
13. Corteel., *Thèse Pharm., Lille- 1945.*
14. Lespagnol. A., *Bull. Biol. Lille.*, 1944, 138, 529.
15. Tacquet, A.; Lespagnol, Ch.; Beerens, H.; Lesieur, D.; Devulder, B. *Ann. Inst. Pasteur Lille*, 1971, 22, 189.
16. Cazin, J.C.; Lesieur, D.; Lespagnol, Ch.; Cazin, M.; Lemaire, P.; Brunet, C. *Eur. J. Med. Chem.*, 1976,11, 33.
17. Sanders. E.H, Gardner. P.D, Berger, Negus. N.C., *Sci.*, 1981, 214, 131.
18. Sweat. F.W, Berger. P.J., *Mol. Cell. Endocr.*, 1988, 57, 713.
19. Virtanen et Wahrloors., *J. Phrm. Sci.*, 1963, 52, (7), 713.
20. Smissman, Lapidus et Beck, *J. Am. Chem, Soc.*, 1957, 79, 4697.
21. Bonte, J.P; Lesieur, D; Lespagnol, C; Cazin, J.C; Cazin, M., *Eur.J. Med. Chem.*, 1974, 9, 491.
22. Aichaoui, H; Poupaert, J.H; Lesieur, D; Henichart, J.P., *Tetrahedron.*, 1991, 47, 6649.
23. Aichaoui, H; Lesieur, D; Henichart, J.P., *J. Heterocyclic. Chem.*, 1992, 29, 171.
24. Lesieur, D; Abdellatifi, N; Aichaoui, H; Bonte, J.P., *Brevet français.*, 1988, 88, 12945.
25. Abdellatifi, N., *Thèse de doctorat, Lille 2.*, 1988.

26. Sergio, H.F; Berenice, B.L; Michelle, D; Lesieur, D; Yannis, T., *British.J of Pharmacology.*, 1995, 114, 303.
27. Yous, S, Lebegue, N, Poupaert, J.H, Chavatte, Ph, Berthelot, P., *J. Enzy. Inhib and Med. Chem.*, 2005, 20, 525.
28. Moussavi, Z, Lesieur, D, Lespagnol, Ch, Sauzieres, J, Olivier, Ph., *Eur. J. Med. Chem.*, 1989, 24, 55.
29. Blanc-Delmas, E, Lebegue, N, Wallez, V, Leclerc, V, Yous, S, Carato, P, Farce, A, Bennejean, C, Renard, P, Caignard, D.H, Audinot-Bouchez, V, Chomarar, P, Boutin, J, Hennuyer, N, Louche, K, Carmona, M.C, Staels, B, Penicaud, L, Casteilla, L, Lonchamp, M, Dacquet, C, Chavatte, Ph, Berthelot, P, Lesieur, D., *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, 7377.
30. Renard, P; Lesieur, D; Lespagnol, Ch; Cazin, M; Brunet, C; Cazin, J.C., *Eur. J. Med. Chem.*, 1980, 15, 453.
31. Lesieur, D.; Lespagnol, Ch.; Vaccher, M.P.; Bonte, J.P.; Debaert, M.; Busch, N.; Combourieu, M. *Brevet Français*, 1980, 80, 20861.
32. Bonte, J.P.; Piancastelli, M.C.; Lesieur, I.; Lamar, J.C.; Beaughard, M.; Dureng, G. *Eur. J. Med. Chem.*, 1990, 25, 361.
33. Deniz, S.D; Serdar, U; Mustapha, F.S; Erdem, Y., *Il Farmaco.*, 1998, 53, 80.
34. Mésangeau, Ch; Narayanan, S; Green, A.M; Shaikh, J; Kaushal, N; Viard, E; Yan-Tong Xu; Fishback, J. A; Poupaert, J.H; Matsumoto, Rae. R; McCurdy, Ch .R., *J. Med. Chem.*, 2008, 51, 1482.
35. Bonte, J.P; Lesieur, D; Plat, M; Cazin, J.C; Cazin, M; Lespagnol, Ch., *Eur. J. Med. Chem.*, 1974, 9, 491.
36. Mairesse, G; Boivin, J.C; Thomas, D.J; Bermann, M.C; Bonte, J.P; Lesieur, D., *Acta Crysta.*, 1984, 40, 1019.
37. Follet, C, Boivin, J.C, Bonte, J.P, Lesieur, D., *Acta Crysta.*, 1991, 47, 882.
38. Clark, R.L; Pessolano, A.A., *US Pat .*,1957, 2, 806.
39. Cazin, J.C; Lesieur, D; Lespagnol, Ch; Cazin, M; Lemaire, P; Bnmet, C., *Eur.J.Med.Chem.*, 1976,11,302.
40. Erol, D.D; Erdogan, H., *Turk.J. Pharmacol. Sci.*, 1987,12,144.
41. Safak, C; Erdogan, H; Palaska, E; Sunal, R; Duru, S., *J. Med. Chem.*, 1992, 35, 1296.
42. Palaska, E; Ijnlii, S; Erdogan, H; Safak, C; Giimikjel, B; Sunal, R., *Eur. J. Med. Chem.*, 1993, 28,963.



43. Varma, R.S; Inwn, S.A., *J.Microbial.*, 1973, 13, 43.
44. Erol, D.D; Erdogan, H; Yulug, N., *J. Pharm. Belg.*, 1989, 44,334.
45. Erol, D.D; Erdogan, H, Yulug, N., *Turk. J. Med. Pharm.*, 1986, 10,141.
46. Erol, D.D; Erdogan, H, Yulug, N., *Turk. J. Med. Pharm.*, 1988, 12,131.
47. Erol, D.D; Erdogan, H, Yulug, N., *Turk. J. Pharm. Sci.*, 1989, 14, 211.
48. Badawey, E.S; Rida, S.M; Hazza, A.A; Fahmy, HTY; Gohar, YM., *Eur. J .Med. Chem.*, 1993, 28, 97.
49. Badewey, E; Rida, S.M; Hazza, A.A; Fahmy, HTY; Gohar, Y.M., *Eur. J . Med. Chem.*, 1993, 28, 91.
50. Caujolle, R; Baziard-Mouysset, G; Faurot J.D., *Eur. J. Med. Chem.*, 1993 28, 29.
51. Erol, D.D; Yulug, N., *Eur. J .Med. Chem.*, 1994, 29, 893.
52. DD Eroll, MD Aytemir', N Yulug., *Eur. J .Med. Chem.*, 1995, 30, 521.
53. Stiti, M., *Thèse de Magister en Pharmacochimie.*, Annaba, 1996.
54. Do ruer, S. D., Ünlü, S., ahin, M. F., Ye ilada, E., *Il Farmaco.*, 1998, 53, 80.
55. Do ruer, S, D., Ünlü, S., Ye ilada, E., ahin, M. F., *Il Farmaco.*, 1997, 52(12), 745.
56. Poupaert, J.H, Carato, P, Colacino, E., *Curr. Med. Chem.*, 2005, 12, 877.
57. Yous, S; Poupaert, J.H; Chavatte, Ph; Espiard, Jean-Guy, Bizot; Caignard, D.H; Lesieur, D., *Drug, Design and Discovery.*, 2001, 17, 331.
58. Yous, S; Poupaert, J.H; Lesieur, I; Depreux, P; Lesieur, D., *J. Org. Chem.*, 1994, 59, 1574.
59. Carato, P; Yous, S; Sellier, D; Poupaert, J.H; Lebegue, N; Berthelot, P., *Tetrahedron.*, 2004, 60,10321.
60. Ferriera, S.H.; Lorenzetti, B.B.; Devissaguet, M.; Lesieur, D.; Tsouderos, Y. *British J. Pharm.*, 1995, 114(2), 303.
61. Haouame, Ch., *Thèse de Magister., Chimie Pharmaceutique.*, Annaba., 2002.
62. N, Diaye., I; Mayrarg, D; Combet, F; Mioque, M; Gayral, P., *Eur.J. Med.Chem.*, 1987, 22, 403.
63. Follet, C., Boivin, J.C., Bonte, J.P., Lesieur, D., *Acta Cryst.* 1990, C 47, 882.
64. Aichaoui, H., Poupaert, J. H., Lesieur, D., H'énichart, J. P., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1992, 101, 1053.

65. Aichaoui, H., *Thèse de doctorat en sciences pharmaceutique, Lille 2.* 1991.
66. Liacha, M., *Thèse de doctorat en chimie organique appliquée., Annaba,* 2002.
67. Liacha, M., Yous, S., Poupaert, J.H., Patrick, D., Aichaoui, H., *Mon. Fuer.Chem.,* 1999, 130, 1393.
68. Bonte, J.P., *Thèse de doctorat en sciences pharmaceutique, Lille 2.* 1974.
69. Guenadil, F.; Aichaoui, H.; Phosphorus. Sulfur Silicon Relat Elem., 2003 178(8), 1703.
70. Guenadil, F., Aichaoui, H., J.H. Poupaert., *1eres Journées Nationales de chimie de Annaba,* 10-11 octobre 2010.
71. Strekowski, L., Wydra, R. L., Cegla, M. T., Czarny, A., Patterson, S., *J. Org. Chem.,* 1989, 54, 6120.
72. Gatti, N., *Tetrahedron Lett.,* 1990, 31, 3933.
73. Harada, T., Ohno, T., Kobayashi, S., Mukaiyama, T., *Synthesis.,* 1991, 1216.
74. Kawada, A., Mitamura, S., Kobayashi, S., *Synlett.,* 1994, 545.
75. Pivsa-Art, S.; Okura, K.; Miura, M.; Murata, S.; Nomura, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I.,* 1994, 1703.
76. Kawada, A.; Mitamura, S.; Kobayashi, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 1996, 183.
77. Effenberger, F.; Eberhard, J. K.; Maier, A. H. *J. Am. Chem. Soc.,* 1996, 118, 12572.
78. Desmurs, J. R.; Labrouillere, M.; Roux, C. L.; Gaspard, H.; Laporterie, A.; Dubac, J. *Tetrahedron Lett.,* 1997, 38, 8871.
79. Kodomari, M.; Suzuki, Y.; Yoshida, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1997, 1567.
80. Nishikido, J.; Nakajima, H.; Saeki, T.; Ishii, A.; Mikami, K. *Synlett.,* 1998, 1347.
81. Re´pichet, S.; Roux, C. L.; Dubac, J.; Desmurs, J. R. *Eur. J. Org. Chem.,* 1998, 2743.
82. Kobayashi, S.; Iwamoto, S. *Tetrahedron Lett.,* 1998, 39, 4697.
83. Nakano, H.; Kitazume, T. *Green Chem.,* 1999, 179.
84. Matsuo, J.; Odashima, K.; Kobayashi, S. *Synlett.,* 2000, 403.
85. Hapman, C. J.; Frost, C. G.; Hartley, J. P.; Whittle, A. J. *Tetrahedron Lett.,* 2001, 42, 773.

86. Barrett, A. G. M.; Bouloc, N.; Braddock, D. C.; Chadwick, D.; Henderson, D. A. *Synlett.*, 2002, 1653.
87. Bartoli, G.; Bosco, M.; Marcantoni, E.; Massaccesi, M.; Rinaldi, S.; Sambri, L. *Tetrahedro. Lett.*, 2002, 43, 6331.
88. Choudhary, V. R.; Jana, S. K.; Patil, N. S. *Tetrahedron. Lett.*, 2002, 43, 1105.
89. Re´pichet, S.; Roux, C. L.; Roques, N.; Dubac, J. *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 2307.
90. Gmouth, S.; Yang, H.; Vaultier, M. *Org. Lett.*, 2003, 5, 2219.
91. Matsushita, Y.-I.; Sugamoto, K.; Matsui, T. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 4723.
92. Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Nowrouzi, F. *Tetrahedron.*, 2004, 60, 10843.
93. Hosseini, M.; Sharghi, H. *Helv. Chim. Acta*, 2005, 88, 2282.
94. Bartoli, G.; Bosco, M.; Marcantoni, E.; Massaccesi, Rinaldi, M. S. Sambri, L. *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 6331.
95. Sarvari, M.H.; Sharghi, H. *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 6953.
96. Chen, X. Yu, M. Wang, M. *J. Chem. Res.*, 2005, 2, 80.
97. Gao, S.; Tzeng, T.; Sastry, M. N. V.; Chu, C.; Liu, J.; Lin, C.; Yao, C. *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 1889.
98. Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Sobhani, S. *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 3653.
99. Varala, R.; Nuvula, S.; Adapa, S. R. *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 8283.
100. Sun, J.; Dong, Y.; Cao, L.; Wang, X.; Wang, S.; Hu, Y. *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 8932.
101. Lokhande, P. D.; Sakate, S. S.; Taksande, K. N.; Navghare, B. *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 1573.
102. Lee, B. S.; Mahajan, S.; Janda, K. D. *Synlett.*, 2005, 1325.
103. Das, B.; Banerjee, J.; Ramu, R.; Pal, R.; Ravindranath, N.; Ramesh, C. *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 5465.
104. Kartha, K.P.R.; Field, R.A. *Tetrahedron.*, 1997, 53, 11753.
105. Naseem, A.; Johan E, van L. *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 5345.
106. Phukan, P.; *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 4785.
107. Ramalinga, K.; Vijayalakshmi, P.; Kaimal, T. N. B. *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 879.
108. Yadav, J.S.; Reddy, B.V.S.; Sadashiv, S. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 2951.
109. Kitagawa, O.; Aoki, K.; Inoue, T.; Taguchi, T. *Tetrahedron Lett.*, 1995, 36, 593.

110. Ishihara, M.; Togo, H. *Synlett*, 2006, 227.
111. Miller, R.A.; Hoerner. *Org. Lett.*, 2003, 5, 285.
112. Shijay, G.; Tzeng, T.; Sastry, M.N.V.; Chu, C.-M.; Liu, J.-T.; Li, C.; Yao, C.-F. *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 1889.
113. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Srinivas, M.; Sathaiah, K. *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 3489.
114. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Rao, K. V.; Raj, K. S.; Rao, P. P.; Prasad, A. R.; Gunasekar, D. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 6505.
115. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, P. M. K.; Gupta, M. K. *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 8493.
116. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Shubashree, S.; Sadashiv, K. *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 2951.
117. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Venkateshwar Rao, C.; Chand, P. K.; Prasad, A. R. *Synlett.*, 2001, 1638.
118. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, M. S. *Synlett.*, 2003, 1722.
119. Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, M. S.; Prasad, R. *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 9703.
120. Hartough, H.D.; Kosak, A.I. *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 2639.
121. Chodroff, S.; Klein, H.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1647.
122. Turner, D.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 612.
123. Kaye, I.A.; Klein, H.C.; Burlant, W.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 745.
124. Poupaert, J.H.; Adline, J.; Claesen, H. M.; De Laey, P.; Dumont, P. A. *J. Med. Chem.*, 1979, 22, 1140.
125. Makitra, R. G.; Tsikanchuk, Ya. M. *Org. React. (Tartu)*, 1979, 16, 505.
126. Follet, C.; Boivin, J.C.; Bonte, J.P.; Lesieur, D.; Acta. Crystallogr, C, 1991, 47,882.
127. Bermann, M. C., *Thèse de doctorat en sciences pharmaceutique, Lille 2*. 1980.
128. Bermann, M.C, Bonte, J.P; Lesieur, I; Debaert, M; Lesieur,D., . *Eur. J. Med. Chem.*, 1982 (17), 85.
129. Ring et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1993, (90), 3583.
130. Bodian et al., *Biochemistry.*, 1993, (32), 2967.
131. Filikov et al., *J. Comput-Aided Mol. Des.*, 1998, (12), 229.

132. Gao et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1997, (94), 73.
133. Debnath et al., *J. Med. Chem.*, 1999, (42), 3203.
134. Antagonistes sélectifs du récepteur muscarinique M3., Marriot et al., *J. Med. Chem.*, 1999, (42), 3210.
135. Angonistes nonpeptidiques du récepteur de la somatostatine., Rohrer et al., *Science.*, 1998, (282), 737.
136. Kaminski et al., *J. Med. Chem.*, 1997, (40), 4103.
137. Hongt al., *J. Med. Chem.*, 1997, (40), 930.
138. Martin Y.C., (Revue). *J. Med. Chem.*, 1992, (35), 2145.
139. Lambert, D.M and Fowler, C, J., *J. Med. Chem.*, 2005 (48), 5059.
140. Di Marzo, V. Bifulco, M. De Petrocellis, L: *The endocannabinoid system and its therapeutic exploitation.* Nat, Rev, Drug, Discovry 2004 (3) 771- 84.
141. R. Quirion, W.D. Bowen, Y. Itzhak, J.L. Jumien, J.M. Musacchio, R.B. Rothman, T.P. Su, S.W. Tam, D.P. Taylor, *Trends Pharmacol. Exp. Ther.*, 1992 (13) 85.
142. Guenadil, F.; Aichaoui, H.; Phosphorus. Sulfur Silicon Relat Elem., 2003 176, 1703.
143. Ch. Lespagnol, thèse Science, Lille, 1954.
144. Ch. Lespagnol., *Bull. Soc. Chim*, 1954, 393.
145. Diouf, O, Depreux, P; Lesieur, D; Poupaert, JH; Ciagnard, DH., *Heterocycles.*, 1995, 41, 1219.
146. Ucar, H, Van Derpoorten, K, Cacciaguerra, S, Spampinato, S; Stables, J.P; Depovere, P; Isa, M; Masereel, B; Delarge, J; Poupaert, J.H; *J.Med. Chem.*, 1998 (41), 1138.
147. Zinner, H.; Randow, F.; Wigert, H. *J. Prakt. Chem.*, 1966, 33, 130.
148. Zinner, H.; Randow, F.; Wigert, H. *Chem. Ber.*, 1957, 89, 2131.
149. Zinner, H.; Randow, F.; Wigert, H. *Chem. Ber.*, 1957, 90, 1548.
150. Brevet anglais, 820502, C. A, 1960, 54, 25852.
151. Guenadil, F.; Aichaoui, H.; M Liacha., *Journal de la société algérienne de Chimie.*, 2002, 12(1), 127.
152. Båwer and Stephens, *J. Chem. Soc.*, 1951, 325.

153. Bender Ber, 1951, 2270.
154. Grucarevic, S.; Merz, V. *Chem. Ber.* 1873, 6, 60.
155. Olah, G. A. *Friedel-Crafts Chemistry*; Wiley: New York, 1973.
156. Giovanni S and Raimondo M., *Chem. Rev.* 2006, (106), 1077.
157. Gore, P. H. In *Aromatic Ketone Synthesis in Friedel-Crafts and Related Reactions*; Olah, G. A., Ed.; John Wiley & Sons Inc. London, 1964; (3), 1.
158. Tisserand, S. *Thèse de doctorat en Chimie organique*, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.
159. Chidambaram, M.; Venkatesan, C.; Moreau, P.; Finiels, A.; Ramaswamy, A. V.; Singh, A. P. *Appl. Catal. A: Gen.* 2002, 224.
160. Moreau, P.; Finiels, A.; Pelorgeas, S.; Vigneau, O.; Lasperas, M. *Catal. Lett.* 1997, (47), 161.
161. Derouane, E. G.; Dillon, C. J.; Bethell, D.; Derouane-Abd Hamid, S. B. *J. Catal.* 1999, 187.
162. Derouane, E. G.; Crehan, G.; Dillon, C. J.; Bethell, D.; He, H.; Derouane-Abd Hamid, S. B. *J. Catal.* 2000, 194.
163. Ch, Lespagnol, .*Bull. Soc. Pharmacie. Lille.*, 1955, 71.
164. Baine, N.H.; Clark, William M. JR.; Eldridge, A. *USA. Patent.* 2000, WO 2000012468.
165. Igor, P; Marko, Z; Stojan, St. *Tetrahedron. Lett.* 2006, (47), 4707.
166. Simon M. Ahmad, a D. Christopher Braddock,a,\* Gemma Cansell,a Stephen A. Hermitage,b Joanna M. Redmonda and Andrew J. P. Whitea *Tetrahedron Letters.*, 2007, (48), 5948.
167. Virgil, S. C. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; Paquette, L. A., Ed.; Wiley, 1995; 1, 768.
168. Vinay V. Thakur and A. Sudalai., *Tetrahedron Letters.*, 2003, 44, 989.
169. Prakash, G. K. S.; Mathew, T.; Hoole, D.; Esteves, P. M.; Wang, Q.; Rasul, G.; Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15770.
170. Tanemura, K.; Suzuki, T.; Nishida, Y.; Satsumabayashi, K.; Horaguchi, T. *Chem. Commun.* 2004, 470.
171. Ucar, H.; Van derpoorten, K.; Depovere, P.; Lesieur, D.; Isa, M.; Masereel, B.; Delarge, J.; Poupaert, J.H. *Tetrahedron.* 1998, 54(9), 1763.
172. Ouyang, X.; Han, J.; Kang, R.; Zhen, X. *Cuihua. Xuebao.* 2001, 22(5), 487.

173. Zheng, E.; Zheng, X. *J. Natural Gas Chemistry*. 2006, 15(1), 70.
174. Yusuf, M. M.; Imai, H.; Hirashima, H. *J. Non-Crystalline Solids*. 2001, 285(1-3), 90.
175. Cotelle, N.; Cotelle, Ph.; Lesieur, D. *Synth. Comm.* 1989, 19(18), 3259-66.
176. Ucar, H.; Van derpoorten, K.; Cacciaguerra, S.; Spampinato, S.; Stables, J.P.; Depovere, P.; Isa, M.; Masereel, B.; Delarge, J.; Poupaert, J.H. *J. Med. Chem.* 1998, 41(16), 3102.
177. Ishida, S.; Hashida, Y.; Shizuka, H.; Matsui, K. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1979, 52(4), 1135.
178. Ucar, H.; Van derpoorten, K.; Kanyonyo, M.; Lambert, D.; Isa, M.; Lesieur, D.; Poupaert, J.H. *Bull. Chem. Soc. Belg.* 1996, 105(12), 773.
179. Belciug, M. P.; Modro, A. M.; Modro, T. A.; Wessels, P. L. *Bull. Magn. Reso.* 1996, 18(1/2), 135.
180. Belciug, M.P.; Modro, Agnes M.; Modro, Tomasz A.; Wessels, Philippus, L. *J. Phy. Org. Chem.* 1995, 8(9), 605.
181. Carato, P.; Yous, S.; Sellier, D.; Poupaert, J.H.; Lebegue, N.; Berthelot, P. *Tetrahedron*. 2004, 60(45), 10321.
182. Ucar, H.; Van derpoorten, K.; Depovere, P.; Lesieur, D.; Isa, M.; Masereel, B.; Delarge, J.; Poupaert, J.H. *Tetrahedron*. 1998, 54(9), 1763.
183. Ashley, G. W.; Burlingame, M.; Desai, R.; Fu, H.; Leaf, T.; Licari, P. J.; Tran, Ch.; Abbanat, D.; Bush, K.; Macielag, M. *J. Antibiotics*. 2006, 59(7), 392.
184. Ishida, S.; Hashida, Y.; Shizuka, H.; Matsui, K. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1979, 52(4), 1135.
185. Lacova, M.; Sidoova, E. *Acta. Fac. Rerum. Naturalium. Universitatis. Comeniana. Chimia*. 1987, (35), 125.
186. Cotelle, N.; Cotelle, Ph.; Lesieur, D. *Synth. Comm.* 1989, 19(18), 3259.
187. Benzothiazolones as fungicides. *Japan. Patent*. 1985, 60105604.
188. Linner, H.; Herbig, H.; Wistup, I.; Wigert, H. *Chemische Berichte*. 1959, (92), 407.
189. Benzothiazolinones. *Japan. Patent*. 1985, 6010567.
190. Loffelmann, F.F.; Misner, R. E. *U.S.A. Patent*. 1973, 3775333.
191. Dushamov, D. A; Mukhamedov, N. S; Aliev, N. A; Bobokulov, Kh. M; Levkovich, M. G; Abdullaev, N. D; Zhonkhozhaeva, F. B. *O'zbekiston .Kimyo. Jurnal.* 2002, (2), 13.

- 192.** Sidoova, E; Gvozdjakova, A; Kralova, K; Mitterhauszerova, L. *Chemical Papers*. 1992, 46(2), 112.
- 193.** Eckstein, Z; Zukowski, Ed. *Przemysl. Chemiczny*. 1958, (37), 418.
- 194.** Van derpoorten, K; Ucar, H; Andrei, Gr; Snoeck, R; Balzarini, J; De Clercq, E; Poupaert, J.H. *Antiviral. Chem & Chemotherapy*. 1999, 10(2), 87.
- 195.** Erdogan, H; Yulug, N. *FABAD. Farm. Bilimler. Dergisi*. 1988, 13(3), 423.
- 196.** Erdogan, H; Yulug, N. *Hacettepe. Universitesi. Eczacilik. Fakultesi. Dergisi*. 1986, 6(1), 1.