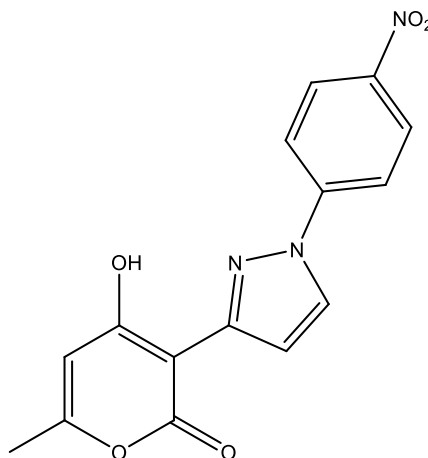


Nous rapportons dans ce chapitre la synthèse de la structure 4-hydroxy-6-méthyl-3-(1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrazol-3-yl)-pyran-2-one à partir de DHA.

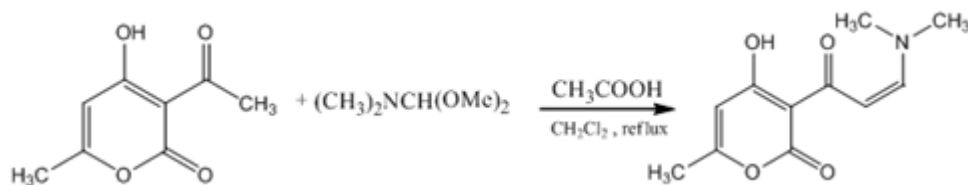


4-hydroxy-6-méthyl-3-(1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrazol-3-yl)-2H-pyran-2-one

III-1-Préparation de Composé I (3-(3-(diméthylamino)acryloyl)-4-hydroxy-6-méthyl-pyran-2-one) :

III-1-1- Obtention de composé I


Afin d'éviter les réactions indésirables et d'améliorer le procédé de synthèse des 5-aryl-1H-pyrazoles, nous avons mis au point une nouvelle voie de synthèse simple et efficace. Elle est effectuée en une seule étape à partir des cétones α, β insaturées (chalcones) et de l'hydrate d'hydrazine substitué. Les réactifs sont commerciaux, certaines chalcones ont été synthétisées par condensation d'une cétone aromatique avec un aldéhyde masqué (N, N-diméthylformamide-diméthylacétal (DMF-DMA) dans le dichlorométhane en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique nous a permis d'isoler le cynamoyles, après avoir évaporé le solvant et repris le résidu à l'éthanol



III-1-2- Les Données physiques de Composé 1:

Les rendements et le point de fusion de composé 1 ainsi formés sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Données physiques de composé 1

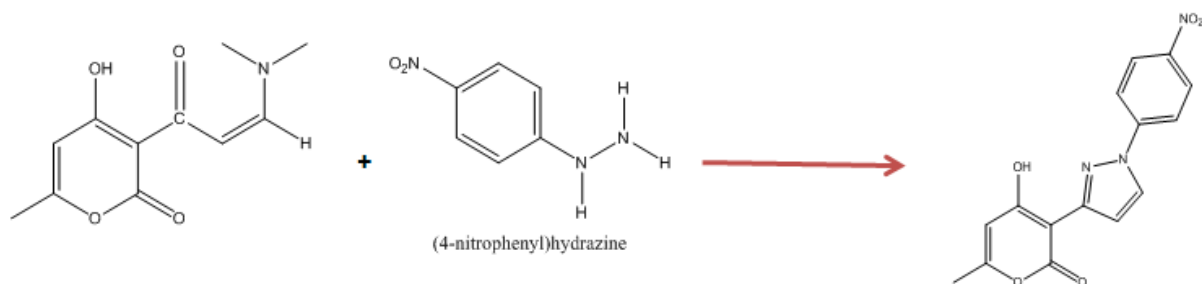
Composé	Rdt (%)	Pf (°C)	Temps de la réaction (h)	solubilité	Photo
<u>1</u>	63.87%	170-172	05	DMSO	

III-2-Préparation de Composé 2 (4-hydroxy-6-methyl-3-(1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrazol-3-yl)-pyran-2-one) :

III-2-1- Obtention de composé 2

Dans un premier temps, l'intermédiaire 1 est porté au reflux dans une solution éthanolique en présence de 1.5 équivalent de l'hydrate d'hydrazine pendant 4h.

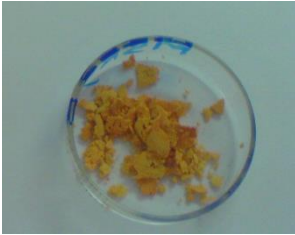
L'évolution de cette réaction a été suivie par chromatographie sur couches minces. Après refroidissement, le pyrazole 2 attendue précipite orange avec de bons rendements.



III-2-2- Les Données physiques de Composé 2:

Les rendements et le point de fusion de composé 2 ainsi formés sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Données physiques de composé2

Composé	Rdt (%)	Pf (°C)	Temps de la réaction (h)	solubilité	Photo
<u>2</u>	63.15%	236-238	04	CHCl ₃ + TFA	

III-3- Analyse spectroscopique

Les composés ont été caractérisés par RMN ¹³C à 300MHz dans le CDCl₃.

Les structures du produit sont confirmées par les données ci-dessous

Composé 1

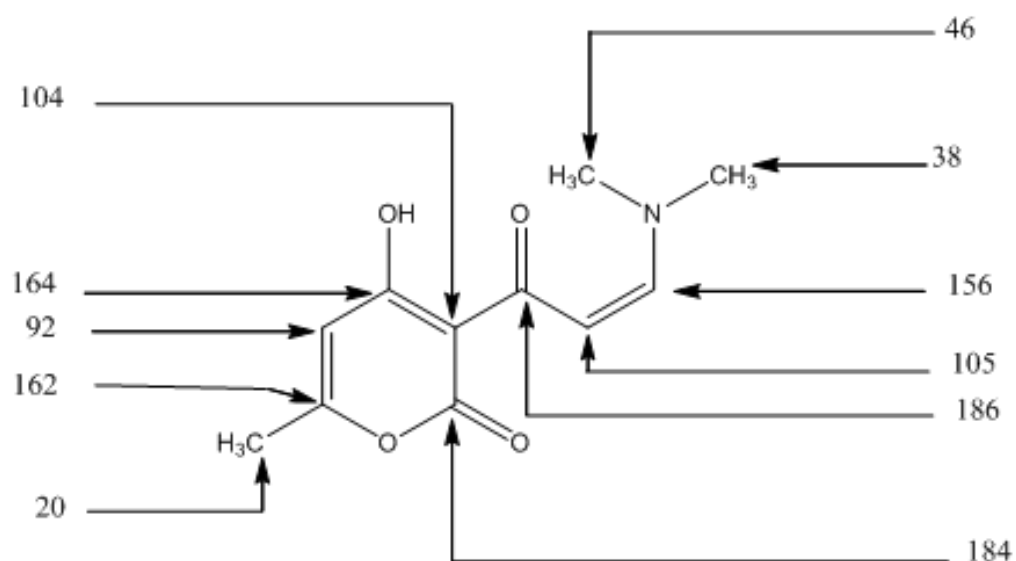


Schéma 08 : Spectre ¹³C de composé 1 (Déplacements chimique δ (ppm))

Composé 2

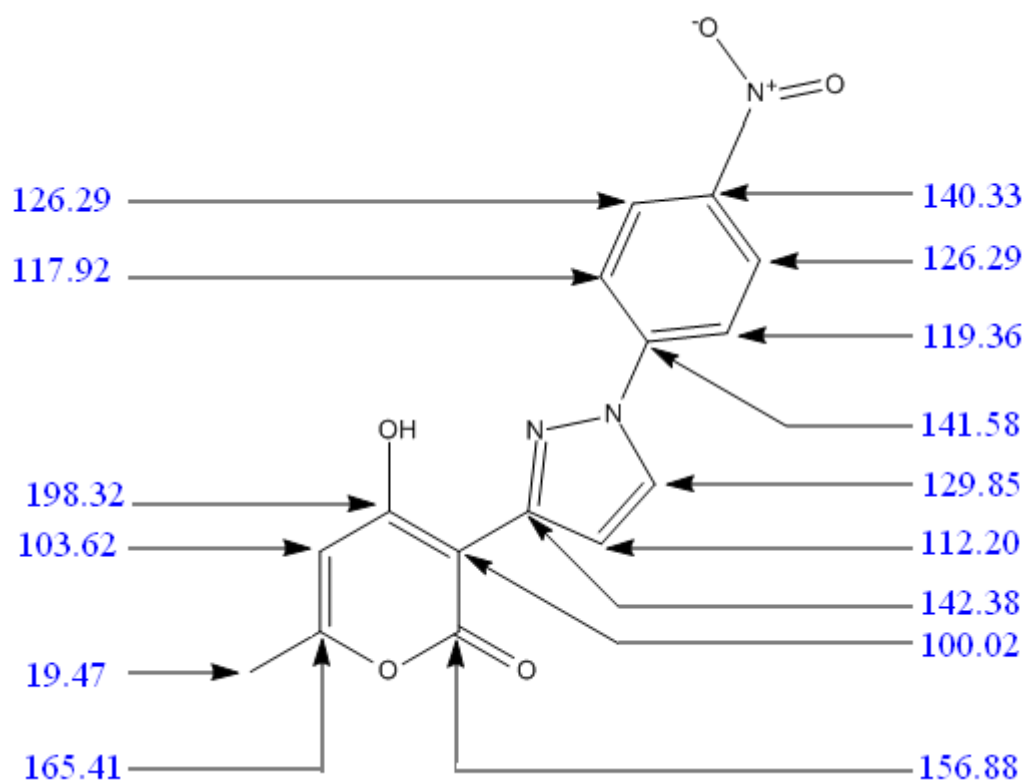


Schéma 09 : Spectre ¹³C de composé 2 (Déplacements chimique δ (ppm))

III-4-Discussion sur le mécanisme de la réaction:

Le mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse des 3-pyrone-1aryl-pyrazoles est décrit dans le schéma 10

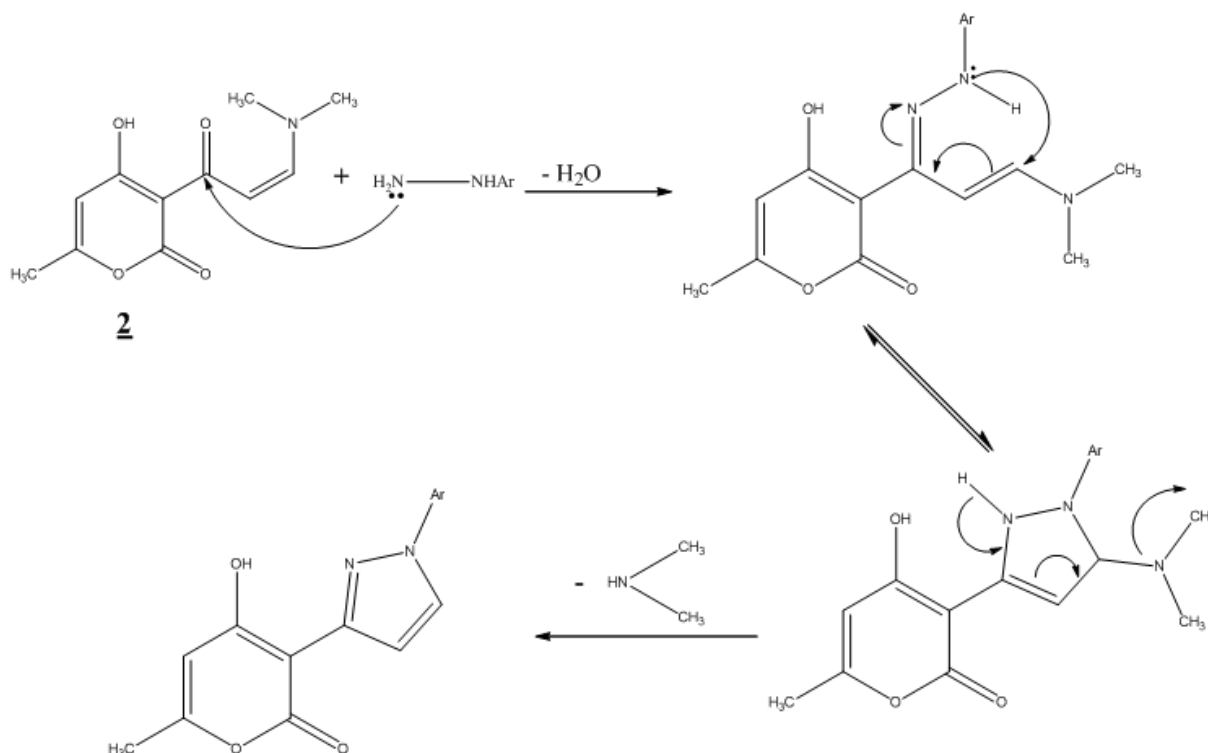


Schéma 10: mécanisme de la réaction

La réaction de chalcone **1** avec l'hydrazine substituée conduit initialement à la formation d'hydrazone correspondant. La cyclisation d'hydrazone sous l'action de la chaleur amène au 3-pyrone-1-aryl-pyrazoles **2**