

Sur une prétendue forme *NH* stable d'une pyrazoline-3

Raymond Baumes, José Elguero, Robert Jacquier et Georges Tarrago

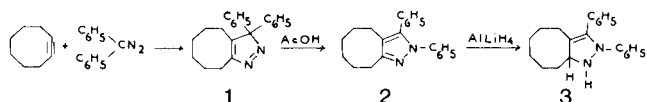
Laboratoire de synthèse et d'étude physico-chimique d'hétérocycles azotés,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon,  
34060 – Montpellier Cedex; France

Reçu le 28 Juin 1973

Selon Wittig et Hutchison (1) la réduction d'un pyrazole *N*-substitué par l'hydruure d'aluminium lithium conduit à une pyrazoline-3 *N*(H)1 stable.

Nous montrons, en fait, que cette réaction s'effectue par réduction d'un isopyrazole en pyrazoline-2; il est alors nécessaire de reconsidérer la transposition des pyrazolénines qui, dans certains cas, conduit aux isopyrazoles et non aux pyrazoles.

Wittig et Hutchison (1) ont décrit récemment la séquence réactionnelle suivante:

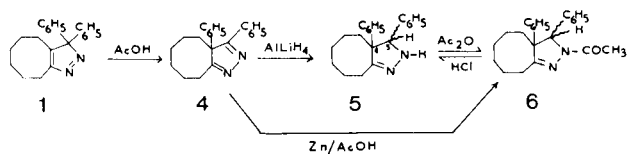


Ces résultats contredisaient notre expérience en deux domaines:

Les pyrazoles ne se réduisent pas par l'hydruure d'aluminium et de lithium (2).

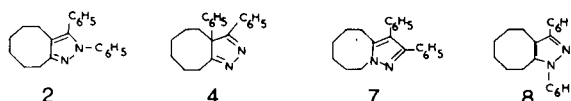
Seules les pyrazolines-3 disubstituées-1,2 sont stables. Si c'est l'atome d'azote de la position 2 qui n'est pas substitué elles s'isomérisent en pyrazolines-2 (3) et si c'est celui de la position 1, elles s'oxydent en pyrazoles (4,5,6) ou se transposent (7).

Nous allons montrer dans le présent travail que ces contradictions sont dues à la structure erronée attribuée par Wittig et Hutchison (1) au produit de transposition de la pyrazolénine 1 qui n'a pas la structure d'un pyrazole 2 mais celle d'un isopyrazole 4:



## Transposition acidocatalysée des pyrazolénines.

Nous examinerons en détail dans une autre publication (8) le mécanisme de transposition des pyrazolénines tétrasubstituées. Indiquons simplement ici que les produits que l'on peut attendre à partir de la pyrazolénine 1 sont les composés 2, 4 et 7.



Wittig et Hutchison (1) n'ont envisagé que les pyrazoles 2 et 7 par analogie avec les résultats de la littérature, mais nous avons pu montrer (8) que les produits normalement attendus sont le pyrazole 2 et l'isopyrazole 4 et que les produits de structure 7 ne peuvent être obtenus dans la transposition des pyrazolénines tétrasubstituées.

Pour identifier le produit de transposition nous avons essayé, sans succès, de le synthétiser par une voie univoque. Cependant nous avons pu préparer le pyrazole 2 et démontrer ainsi qu'il est différent du produit obtenu par transposition de la pyrazolénine 1.

Les spectres RMN des divers produits sont réunis dans le Tableau I.

## Synthèse du pyrazole 2.

Par analogie avec la réaction entre la phénylhydrazine et la benzoylacétone qui conduit uniquement au diphényl-1,5 méthyl-3 pyrazole (9), nous avons pensé obtenir le pyrazole 2 par action de la phénylhydrazine sur la benzoyl-2 cyclooctanone. En fait nous n'avons isolé, avec un faible rendement, qu'un produit auquel nous attribuons la structure isomère 8.

En effet, nous avons préparé le pyrazole 2 par une voie univoque. La phénylhydrazone 9, obtenue par condensation de la phénylhydrazine sur la benzylidène cyclooctanone-2, est cyclisée dans l'acide acétique selon un mode opératoire décrit dans la littérature (10) en pyrazoline-2 10. Cette dernière est ensuite oxydée par le tétraacétate de plomb (11) en pyrazole 2.

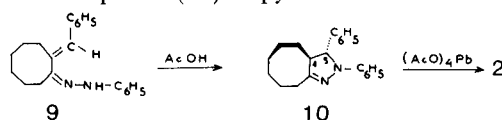


TABLEAU I  
Spectres RMN (déplacements chimiques en ppm par rapport au TMS référence interne).

Composé	1	2	4	5a	5a*	5a**	5b	6a	6b	8	10
CH <sub>2</sub> en α	2.4-2.8 (mt)(2H)	2.0-2.3 (mt)(2H)	0.5-1.1 (m)(1H)	1.1-1.8 (m)(10H)	1.0-2.0 (m)(10H)	1.1-2.2 (m)(10H)	1.0-3.0 (m)(12H)	1.0-3.0 (m)(12H)	1.1-2.9 (m)(12H)	2.6-3.0 (m)(4H)	1.2-2.2 (m)(10H)
	2.9-3.3 (mt)(2H)	2.7-3.0 (mt)(2H)	1.1-3.0 (m)(11H)	2.2-2.6 (m)(2H)	2.0-2.7 (m)(2H)	2.7-3.1 (m)(2H)	1.0-3.0 (m)(12H)	1.0-3.0 (m)(12H)	1.1-2.9 (m)(12H)	1.4-2.1 (m)(8H)	2.2-3.2 (m)(3H) ***
CH <sub>2</sub> en β et α	0.9-1.7 (m)(6H)	1.3-2.0 (m)(8H)	1.1-3.0 (m)(11H)	2.2-2.6 (m)(2H)	2.0-2.7 (m)(2H)	2.7-3.1 (m)(2H)	1.0-3.0 (m)(12H)	1.0-3.0 (m)(12H)	1.1-2.9 (m)(12H)	1.4-2.1 (m)(8H)	2.2-3.2 (m)(3H) ***
	1.7-2.2 (m)(2H)	1.3-2.0 (m)(8H)	1.1-3.0 (m)(11H)	2.2-2.6 (m)(2H)	2.0-2.7 (m)(2H)	2.7-3.1 (m)(2H)	1.0-3.0 (m)(12H)	1.0-3.0 (m)(12H)	1.1-2.9 (m)(12H)	1.4-2.1 (m)(8H)	2.2-3.2 (m)(3H) ***
Phényles	7.0-7.5 (m)(10H)	7.0-7.4 (m)(10H)	7.0-7.8 (m)(10H)	6.8-7.6 (m)(10H)	6.8-7.5 (m)(10H)	6.6-7.6 (m)(10H)	6.6-7.2 (m)(10H)	6.9-7.6 (m)(10H)	6.6-7.2 (m)(10H)	7.2-7.9 (m)(10H)	6.6-7.5 (m)(10H)
	-----	-----	-----	4.80 (s)(1H)	4.70(1H) (d) J = 5	5.30 (s)(1H)	4.86 (s)(1H)	5.20 (s)(1H)	5.26 (s)(1H)	-----	4.50(1H) (d) J = 10
H <sub>5</sub>	-----	-----	-----	5.7 (sc)(1H)	6.0****	-----	-----	2.40 (s)(3H)	2.40 (s)(3H)	-----	-----
	-----	-----	-----	5.7 (sc)(1H)	6.0****	-----	-----	2.40 (s)(3H)	2.40 (s)(3H)	-----	-----
NH ou N-COCH <sub>3</sub>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Solvant: deutérochloroforme, sauf: \*DMSO-d<sub>6</sub>; \*\*acide trifluoroacétique. t: triplet; mt: multiplet en forme de triplet; m: multiplet; sé: singulet élargi. \*\*\*Deux hydrogènes en α plus le proton de la position 4. \*\*\*\*Déterminé par double irradiation.

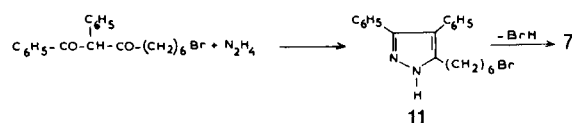
Les spectres RMN des pyrazoles **2** et **8** sont très semblables, mais ils se différencient au niveau des signaux des méthylènes en α du cycle pyrazolique (Tableau I).

Comme on pouvait s'y attendre (10,12) la pyrazoline **10** est de stéréochimie "trans." En effet le déplacement chimique de H<sub>5</sub> comme la constante de couplage entre les protons H<sub>4</sub> et H<sub>5</sub> (Tableau I) correspondent à ceux donnés par Hassner et Michelson (13) pour la diphenyl-1,5 tétraméthylène-3,4 pyrazoline-2 "trans."

Il est important de signaler que le pyrazole **8** n'est pas réduit par l'hydruure d'aluminium lithium dans les conditions employées pour réduire l'isopyrazole **4**.

Essai de synthèse du pyrazole **7**.

Nous avons prévu la synthèse suivante:



mais nous n'avons pas obtenu le pyrazole **11**; avec des conditions douces (température ambiante dans l'alcool) on récupère la β-dicétone bromée et si l'on force les conditions (reflux dans l'alcool, reflux en milieu acide chlorhydrique), elle se dégrade en désoxybenzoïne.

Transposition de la pyrazolénine **1**.

Suivant le mode opératoire décrit par Wittig et Hutchison (1) nous avons obtenu un produit identique à celui décrit par ces auteurs: point de fusion, spectre IR, spectre de masse (pic moléculaire à m/e = 302); indiquons toutefois la présence d'un proton entre 0.5 et 1.1 ppm (Tableau I) dans le spectre RMN de ce produit, qui n'a pas été signalé dans la publication citée; ce signal est un massif très aplati et correspond certainement à un proton du cycle cyclooctanique blindé par un noyau phényle.

Nous attribuons à ce produit, différent des pyrazoles **2** et **8**, la structure isopyrazolique **4**, d'après la nature de ses produits de réduction. Un reflux prolongé dans l'acide acétique ne le modifie pas.

De plus la deutériation par l'eau lourde-soude deutérée selon Evnin (14) des protons du cycle cyclooctanique en α de la liaison C=N est partielle: un seul proton de la région 2.3 ppm est échangé. Ceci est en accord avec la structure très tendue du système (15).

Signalons également que le pyrazole **8** ne donne lieu à aucun échange du méthylène en position 5. Ceci s'explique par le fait que ces protons sont difficilement arrachables par la base en raison de la proximité du noyau phényle fixé sur l'azote.

Réduction par l'hydrure d'aluminium et de lithium de l'isopyrazole **4**.

Suivant le mode opératoire de Wittig et Hutchison (1) nous avons obtenu un produit **5a** dont toutes les caractéristiques concordent avec celles décrites par ces auteurs pour la pyrazoline-3 **3**: point de fusion, spectres IR, RMN et de masse (pic moléculaire à  $m/e = 304$ ).

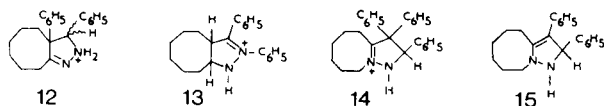
Cependant l'étude RMN du produit brut de la réaction montre, en plus d'un peu d'isopyrazole de départ, les signaux de deux produits: le plus abondant (75%) est le produit précédemment décrit, **5a**, et le moins abondant, que nous n'avons pas réussi à isoler pur (25%), son isomère **5b**. Les deux ont le même  $R_f$  en CCM (support: alumine; éluant: éther).

Nous attribuons à ces produits la structure pyrazoline-2 **5** "*cis*" et "*trans*" (par rapport aux phényles en positions 4 et 5) sur les bases suivantes:

Dans le deutériochloroforme le signal à 4.80 ppm de la pyrazoline **5a** (4.86 ppm pour l'isomère **5b**) à un déplacement chimique analogue à celui du proton en position 5 de la pyrazoline-2 **10** (4.50 ppm); son absence de couplage avec un CH (dans ce solvant, c'est un singulet élargi qui s'affine par addition d'eau lourde, en même temps que disparaît le signal du NH) est incompatible avec la structure **3** proposée par Wittig et Hutchison (1).

Dans le DMSO- $d_6$  le signal du produit **5a** apparaît à 4.70 ppm comme un doublet,  $J = 4$  Hz: il s'agit d'un couplage avec le NH qui disparaît par addition d'eau lourde ou par double irradiation. Ces couplages H-C-N-H ont déjà été signalés dans la littérature pour d'autres pyrazolines-2 substituées en position 5, aussi bien dans le deutériochloroforme que dans le DMSO- $d_6$  (17).

Dans l'acide trifluoroacétique, le spectre, bien que déplacé vers les champs faibles, a la même apparence, ce qui est compatible avec un cation *N*-protoné **12** dérivant d'une pyrazoline-2 **5** (18), mais non avec des cations C-protonés (19), **13** ou **14**, dérivant des pyrazolines-3, **3** ou **15** (provenant d'une éventuelle réduction du pyrazole **7**).



Nous avons vérifié que la pyrazoline-2 **5a** ne s'oxyde pas à l'air (barbotage d'air dans une solution chloroformique), alors que l'on s'attendrait (4,5,6) à une oxydation facile des pyrazolines-3, **3** et **15**. D'autre part, nos essais de réduction du mélange des pyrazolines **5** en pyrazolidines ont échoué: hydrogène dans le méthanol en présence d'oxyde de platine (20) et sodium dans le butanol-1 (20).

L'attribution de la stéréochimie "*cis*" ou "*trans*" aux

pyrazolines-2 **5a** et **5b** est plus délicate. Nous proposons la structure "*cis*" (par rapport aux deux phényles) pour le produit le plus abondant, **5a**, en admettant que l'attaque de l'ion hydrure sur le carbone 5 a lieu préférentiellement par la face la moins encombrée de l'isopyrazole, qui, d'après les modèles moléculaires, est celle opposée au phényle de la position **4**.

Réduction par le zinc-acide acétique de l'isopyrazole **4**.

Nous avons obtenu un mélange de deux dérivés acétylés que nous avons séparés par chromatographie sur colonne d'alumine en utilisant l'éther comme éluant. Nous attribuons à ces produits les structures **6a** (75%,  $R_f = 0.30$ ) et **6b** (25%,  $R_f = 0.25$ ) sur la base des spectres RMN (Tableau I).

Ces produits ont été hydrolysés par l'acide chlorhydrique concentré en pyrazolines-2 **5a** et **5b** respectivement. Inversement, la pyrazoline-2 **5a** a été acétylée par l'anhydride acétique (21) en dérivé **6a** et le mélange **5a** + **5b** en mélange de même proportion de dérivés acétylés **6a** + **6b**.

La réduction par le zinc-acide acétique s'accompagne donc d'une acétylation des pyrazolines-2 NH obtenues intermédiairement. Rappelons que l'on connaît des exemples d'acétylation de pyrazolines-2 NH par traitement avec l'acide acétique (22).

Etude en spectrométrie de masse.

En attendant une publication complète des résultats obtenus en spectrométrie de masse (8) nous nous limiterons à indiquer ici qu'ils sont en accord avec les structures proposées. En particulier pour les trois produits de formule  $C_{21}H_{22}N_2$ , le pic moléculaire à  $m/e = 302$  représente: 100% **2**, 4% **4**, 100% **8**, ce qui, d'après les travaux de Grandberg (23,24,25) est conforme à la structure pyrazolique des isomères **2** et **8** et isopyrazolique du produit **4** (pour celui-ci le pic de base se trouve à  $m/e = 129$ , correspondant à l'ion-radical quinolinium).

Il est intéressant aussi de noter que seuls les produits **2** et **4**, ayant deux phényles adjacents, présentent un pic à  $m/e = 165$  [ion fluorenium (25)], pic qui est absent dans le produit **8**.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Points de fusion, non corrigés, en capillaire. Tous les produits nouveaux décrits dans la présente publication ont donné des analyses centésimales correctes. Spectres de masse enregistrés à 70 eV par le Dr. Rivera de Patronato Juan de La Cierva de Barcelone, sur un appareil AEI MS 902S.

Diphényl-1,3 hexaméthylène-4,5 pyrazole (**8**).

On chauffe à reflux pendant 2 heures en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans 100  $cm^3$  d'alcool absolu, 4,3 g. de phénylhydrazine et 9,2 g. de benzoyl-2 cyclooctanone (préparée par action du chlorure de benzoyl sur le morpholino-cyclooctène).

On concentre: l'huile cristallise à froid,  $F = 135-136^\circ$ , Rdt = 10%. Phénylhydrazone de la benzylidène-2 cyclooctanone (**9**).

On laisse une nuit au réfrigérateur le mélange des solutions alcooliques de phénylhydrazine et de benzylidène-2 cyclooctanone préparée selon le mode opératoire de Braude (26). On obtient un précipité,  $F = 109-110^\circ$ , Rdt = 60%.

Diphényl-1,5 hexaméthylène-3,4 pyrazoline-2 (**10**).

La phénylhydrazone **9** est mise à reflux 6 heures dans l'acide acétique. On chasse ensuite l'acide acétique et l'huile résiduelle cristallise,  $F = 137-139^\circ$  (éther-éther de pétrole), Rdt = 70%.

Diphényl-1,5 hexaméthylène-3,4 pyrazole (**2**).

Une solution de pyrazoline **10** (0.5 g.) dans 10 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène est traitée à la température ambiante avec 0.9 g. de tétracétate de plomb dans 10 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène. Après 24 heures, les composés contenant du plomb sont éliminés en additionnant de l'acide acétique dilué suivi par l'addition d'hydrate d'hydrazine jusqu'à ce que la couleur brune de dioxyde de plomb disparaisse en agitant. La solution est séchée (carbonate de calcium) et le chlorure de méthylène chassé. L'huile résiduelle est chromatographiée sur alumine avec un mélange éther-éther de pétrole (87-13), on obtient ainsi le pyrazole **2** ( $R_f = 0.55$ ) qui n'a pu être cristallisé, Rdt = 55%.

(7-Bromoheptanoyl) désoxybenzoïne.

Cette dicétone a été préparée selon le mode opératoire que Wittig (27) a utilisé pour la synthèse de l'acétyl désoxybenzoïne.

Le sel de sodium de la désoxybenzoïne est obtenu en traitant 4 g. de désoxybenzoïne avec 2.3 g. d'amidure de sodium dans l'éther anhydre sous hydrogène durant 6 heures. A la solution filtrée on ajoute à froid 11.8 g. du chlorure de l'acide bromo-7 oenanthylique (**28**) en solution dans 25 cm<sup>3</sup> d'éther et on laisse reposer une nuit. On agite ensuite avec de l'eau, puis avec une solution diluée de carbonate de sodium. On sèche, puis on concentre:  $F = 52-54^\circ$  (éther-éther de pétrole), Rdt = 30%.

Diphényl-3,3 hexaméthylène-4,5 pyrazolénine (**1**); diphényl-3,4 hexaméthylène-4,5 isopyrazole (**4**); hexaméthylène-3,4 diphényl-4,5 pyrazoline-2 "cis" (**5a**).

Le mode opératoire est celui décrit dans la publication de Wittig et Hutchison (1).

Hexaméthylène-3,4 diphényl-4,5 pyrazoline-2 "trans" **5b**.

L'huile résiduelle obtenue en concentrant la phase étherée d'où l'on a cristallisé le produit **5a**, contient 40% d'isomère "cis" et 60% d'isomère "trans" **5b**. Ce mélange présente en spectrométrie de masse un pic moléculaire à  $m/e = 304$ . Nous n'avons pu obtenir pure la pyrazoline **5b** à partir du mélange, ni par cristallisation fractionnée ni par chromatographie.

Essai d'oxydation des pyrazolines-2, **5**.

Le mélange des pyrazolines-2, **5a** et **5b**, est mis en solution dans le chloroforme et l'on fait barbotter un courant d'air durant 8 heures. Après concentration on récupère le mélange initial.

Acétyl-1 hexaméthylène-3,4 diphényl-4,5 pyrazolines-2 "cis" et "trans," **6a** et **6b**.

Un g. d'isopyrazole **4** est mis à reflux avec 2 g. de poudre de zinc dans l'acide acétique 80% durant 2 heures. On reprend par l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, et de nouveau à l'eau. On sèche et concentre: l'huile résiduelle qui contient 75% de dérivé **6a** et 25% de dérivé **6b** (RMN), est chromatographiée sur alumine avec

de l'éther: on obtient ainsi les acétyl-1 pyrazolines-2 **6a** et **6b** pures: **6a**,  $R_f = 0.30$ ,  $F = 117-118^\circ$ ; **6b**,  $R_f = 0.25$ ,  $F = 136-137^\circ$ , pic moléculaire à  $m/e = 346$ .

Hydrolyse des acétyl-1 pyrazolines-2, **6a** et **6b**.

On dissout le mélange d'acétylpyrazolines dans l'acide chlorhydrique concentré contenant juste la quantité nécessaire de dioxanne pour la solubilisation. Après une nuit à la température ambiante, on reprend par l'eau, alcalinise avec de la soude, extrait au chloroforme, puis concentre: on obtient les pyrazolines-2 NH, **5a** et **5b**.

Acétylation des pyrazolines-2 NH **5a** et **5b**.

On chauffe 1 heure à reflux dans l'anhydride acétique en présence d'une goutte d'acide sulfurique. On reprend par l'eau, alcalinise avec de la soude, extrait à l'éther et on concentre: le dérivé acétyle précipite.

Deutération du pyrazole **8et** de l'isopyrazole **4**.

Un demi g. de produit à deutérer est mis à reflux durant 24 heures dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau lourde, (à laquelle on a ajouté 80 mg. de sodium,) et dans la quantité juste suffisante de dioxanne pour la solubilisation. On extrait à l'éther, lave à l'eau et concentre: un spectre RMN est enregistré sur le produit brut obtenu (voir partie théorique).

## REFERENCES

- (1) G. Wittig et J. J. Hutchison, *Ann. Chem.*, **741**, 89 (1970).
- (2) J. Elguero, R. Jacquier et D. Tizané, *Bull. Soc. Chim. France*, 1121 (1970).
- (3) J. L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, *ibid.*, 3292 (1969); voir cependant le cas des cyano-4 pyrazolines-3 non substituées en position 2: A. Takamizawa et S. Hayashi, *Yakugaku Zasshi*, **83**, 373 (1963).
- (4) P. Bouchet, J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron*, **22**, 2461 (1966).
- (5) R. Huisgen et H. Gotthardt, *Chem. Ber.*, **101**, 839 (1968).
- (6) P. Bouchet, J. Elguero et R. Jacquier, Résultats non publiés.
- (7) R. Baumes, G. Tarrago et R. Jacquier, Résultats non publiés et R. Baumes, Thèse, Montpellier, 1973.
- (8) R. Baumes, J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, Résultats soumis pour publication à *Tetrahedron*.
- (9) G. Coispeau, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France*, 689 (1970).
- (10) H. Ferres, M. S. Hamdam, et W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. (B)*, 1892 (1971).
- (11) W. A. F. Gladstone et R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. (C)*, 1536 (1966).
- (12) G. Coispeau, J. Elguero, R. Jacquier et D. Tizané, *Bull. Soc. Chim. France*, 1581 (1970).
- (13) A. Hassner et M. J. Michelson, *J. Org. Chem.*, **27**, 298 (1962).
- (14) A. B. Evnin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky et E. Strom, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6218 (1970).
- (15) J. L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France*, 3516 (1967).
- (16) W. S. Brey et C. M. Valencia, *Can. J. Chem.*, **46**, 810 (1968).
- (17) T. Sasaki, S. Eguchi et A. Kojima, *J. Heterocyclic Chem.*, **5**, 243 (1968).
- (18) J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Letters*, 1175 (1965).

(19) J. L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. France*, 3316 (1969).

(20) R. J. Crawford, A. Mishra et R. J. Dummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3959 (1966).

(21) J. Van Alphen, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **62**, 212 (1943).

(22) S. G. Beech, J. H. Turnbull et W. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 4686 (1952).

(23) R. A. Khmel'nitskii, A. P. Krasnoshchek, A. A. Polyakova et I. I. Grandberg, *J. Org. Chem. USSR*, **3**, 1497 (1967).

(24) R. A. Khmel'nitskii, A. P. Krasnoshchek, A. A. Polyakova, I. I. Grandberg et V. I. Minkin, *ibid.*, **4**, 1626 (1968).

(25) R. A. Khmel'nitskii, A. P. Krasnoshchek, A. A. Polyakova et I. I. Grandberg, *ibid.*, **4**, 672 (1968).

(26) E. A. Braude, W. F. Forbes, G. F. Gofton, R. P. Houghton

et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 4711 (1957).

(27) G. Wittig, F. Bongaert et H. Kleiner, *Ber.*, **61**, 1142 (1928).

(28) F. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. Chim. France*, 411 et 1345 (1956).

#### English Summary.

According to Wittig and Hutchison (1), the reduction of an *N*-substituted pyrazole with lithium aluminum hydride leads to a stable 3-pyrazoline N(H)1. It is shown that the reaction involves the reduction of an isopyrazole into a 2-pyrazoline; thus it is necessary to reconsider the rearrangement of pyrazolenines which, in some cases, gives rise to isopyrazoles and not to pyrazoles.