

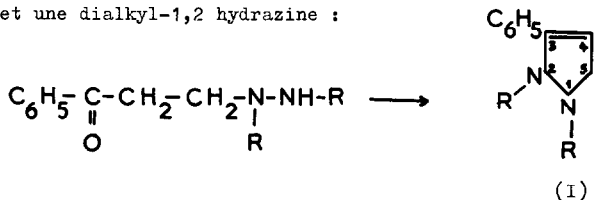
RECHERCHES DANS LA SERIE DES AZOLES
 SYNTHÈSE ET PROTONATION DE PYRAZOLINES-3

Jean-Louis AUBAGNAC, José ELGUERO et Robert JACQUIER

Service Chimie M.P.C. 1, Faculté des Sciences
 ENSCM, 8 Rue de l'Ecole Normale, Montpellier

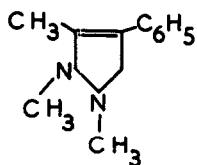
(Received 4 March 1965)

Des pyrazolines-3 ont été obtenues dans la réduction par les hydrures mixtes d'une pyrazolidone (1) et d'une pyrazolone-5 (2), mais ce type de réaction peut également conduire à des pyrazolidines (3). Une méthode plus intéressante a été indiquée par Hinman et coll. (3), qui ont synthétisé des phényl-3 pyrazolines-3 (I) par cyclisation des bases de Mannich préparées en traitant l'acétophénone par du formol et une dialkyl-1,2 hydrazine :

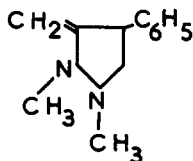


Nous avons déterminé le spectre R.M.N. de (I, R = CH₃) dans CDCl₃; les pics à 7,36 et 7,40 τ (N-CH₃), 6,18 (d, J=2,2 c/s) (CH₂), 4,77 (t) (=C-H) et 2,66 (multiplet) (C₆H₅), confirment la structure, déterminée essentiellement par voie chimique (3), de cette pyrazoline.

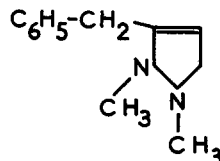
A partir de la benzylméthylcétone et de la diméthyl-1,2 hydrazine, Hinman et coll. (3) isolent, sans indiquer d'analyse, un produit Eb_{1,7} = 98° qu'ils considèrent, en se basant sur son spectre U.V. et son ozonisation, comme un mélange de (II) et/ou (III) avec (IV):



(II)



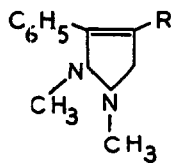
(III)



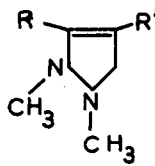
(IV)

Le spectre R.M.N. dans CDCl_3 de la pyrazoline que nous avons isolée ($E_b_1 = 90^\circ$, $F = 48-49^\circ$; $C\%$ calc. 76,55, tr. 76,12; $H\%$ calc. 8,57, tr. 8,51) démontre sans ambiguïté une structure (II) homogène: 8,08 τ (CH_3) (t, $J = 1,75$ c/s, par couplage homoallylique avec le méthylène en 5), 7,38 et 7,28 ($N\text{-CH}_3$), 5,97 (q) (CH_2), 2,77 (C_6H_5); l'intégration confirme ces attributions et l'absence totale d'isomères. La formation de (II) est d'ailleurs en accord avec l'orientation de la réaction de Mannich sur le méthylène de la benzylméthylcétone, quelle que soit la base utilisée (4).

Nous avons généralisé la méthode de Hinman aux cétones arylaliphatiques et aliphatiques, réalisant ainsi avec des bons rendements la synthèse de pyrazolines-3 de types (V) et (VI) respectivement. Les structures de tous les produits obtenus ont été confirmées par R.M.N.



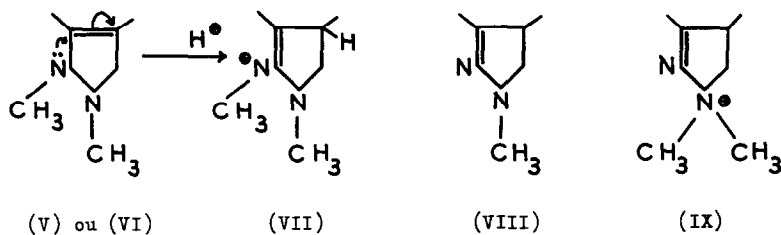
(V)



(VI)

Les pyrazolines-3 contiennent un groupement ène-hydrazine dont le mode de protonation n'est pas connu. L'étude des spectres R.M.N. soit des bases dans l'acide trifluoroacétique, soit des perchlorates dans le DMS, soit des picrates dans le CDCl_3 , démontre que dans tous les cas,

la protonation conduit à des acides conjugués de structure (VII) (*). Le comportement d'une pyrazoline-3 vis-à-vis des protons est donc en fait comparable à celui d'une énamine cyclique (6).



Qu'ils dérivent de (V) ou de (VI), les sels (VII) absorbent dans l'U.V. à des longueurs d'onde plus grandes que les pyrazolines-2 (VIII) correspondantes, l'ordre de grandeur de ce déplacement vers le rouge variant dans d'assez larges limites selon les substitutions. L'influence du méthyle en 2 paraît insuffisante pour rendre compte de cet effet bathochrome, que l'on peut rapprocher de celui accompagnant la protonation des bases de Schiff (7). Quoiqu'il en soit, le point important est que dans un système $\text{-C}=\overset{\text{+}}{\text{N}}-\overset{\text{+}}{\text{N}}\text{-}$, aucune interaction coulombienne ne vient inhiber la conjugaison p- π .

Comme on pouvait aisément le prévoir, les sels isomères (IX), obtenus en traitant en milieu acide une cétone α -éthylénique (ou la base de Mannich susceptible de lui donner naissance) par la diméthyl-1,1 hydrazine (8), sont transparents dans l'U.V. lorsque la substitution en 3 est un alkyle ; ils présentent un maximum d'absorption vers 250 m μ dans l'alcool lorsque le chromophore azométhine est conjugué avec un phényle en position 3.

Ces résultats spectraux nous ont permis de déterminer sans ambiguïté la structure des sels de pyrazolines-2 (9).

(*)

Une protonation initiale en 2, suivie d'une prototropie rapide, ne peut être cependant totalement exclue. Des processus de ce type ont été déjà signalés dans le cas des diénamines (5).

REFERENCES.

1. T. Wagner-Jauregg et L. Zirngibl, Ann. Chem., 668, 30 (1963)
2. R. E. Bowman et C. S. Franklin, J. Chem. Soc., 1583 (1957)
3. R. L. Hinman, R. D. Ellefson et R. D. Campbell, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3988 (1960)
4. B. Reichert, Die Mannich-Reaktion, p. 136, Springer, 1959
5. J. L. Johnson, M. E. Herr, J. C. Babcock, A. E. Fonken, J. E. Stafford et F. W. Heyl, J. Amer. Chem. Soc., 78, 430 (1956); G. Opitz et W. Merz, Ann. Chem., 652, 139 (1962)
6. N. J. Leonard et V. W. Gash, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2781 (1954); N. J. Leonard, A. S. Hay, R. W. Fulmer et V. W. Gash, Id., 77, 439 (1955); G. Opitz, H. Hellmann et H. W. Schubert, Ann. Chem., 623, 117 (1959)
7. B. Witkop, J. B. Patrick et H. M. Kissman, Chem. Ber., 85, 949 (1952); B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2873 (1956); E. H. Cordes et W. P. Jencks, Id., 84, 832 (1962); R. L. Reeves et W. F. Smith, Id., 85, 724 (1963)
8. W. Theilacker et O. R. Leichtle, Ann. Chem., 572, 121 (1951); B. V. Ioffe et K. N. Zelenin, Proc. Acad. Sci. USSR (Chem. Section), 144, 546 (1962); Tetrahedron Letters, 481 (1962); J. Gen. Chem. USSR, 33, 3521 (1963)
9. J. Elguero et R. Jacquier, Tetrahedron Letters, (1965) (communication suivante)