

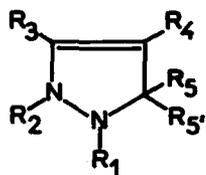
RECHERCHES DANS LA SERIE DES AZOLES
 PROTONATION ET QUATERNARISATION DES PYRAZOLINES-3

par Jean-Louis AUBAGNAC, José ELGUERO, Robert JACQUIER et Daniel TIZANE

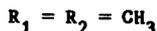
Service Chimie PC 1, Faculté des Sciences, ENSC, 8, rue de l'Ecole Normale
 34 - MONTPELLIER, France.

(Received in UK 10 June 1967)

Nous avons étudié la quaternarisation et la protonation des pyrazolines-3 I décrites dans la publication précédente (1), et qui constituent des modèles d'ène-hydrazines.

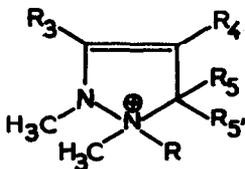


I



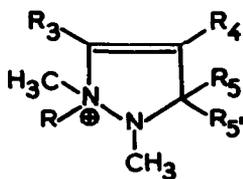
	a	b	c	d	e
R_3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3
R_4	H	CH_3	C_2H_5	H	C_6H_5
R_5	H	H	H	CH_3	H
R_5'	H	H	H	H	H

Par action de l'iodure de méthyle, nous avons obtenu les iodométhylates de Ia, Ib et Ie, mais nous n'avons pas réussi à isoler ceux de Ic et Id. Ces produits peuvent correspondre aux structures II, III, ou IV. Avec les produits dans lesquels $R_2 = CD_3$ (1), il est facile de montrer par RMN (tableau II) que la quaternarisation intervient en position 1 et donne les pyrazoliniums II.

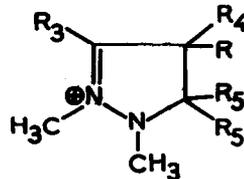


$R = CH_3$
 $R = H$

II
 V



III
 VI



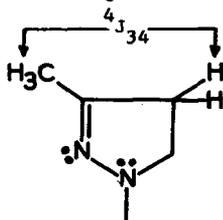
IV
 VII

Tableau II

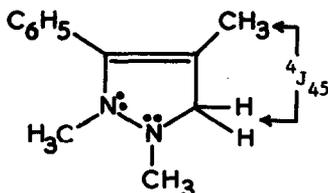
N°	Triméthyl- 1, 1,3	Spectres RMN (DMS-d ₆)					Spectres UV alcool 95 λ _{max} mμ (ε)
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅ , R _{5'}	
IIa	Phényl-3	6,42 (6 protons)	7,06 (*) (3 protons)	2,43 (pic unique)	4,12 J ₄₅ =2,3	5,15(d)	218 (18 000) 248 (6 320)
IIb	Phényl-3 méthyl-4	6,44 (6 protons)	7,24 (*) (3 protons)	2,52 (pic unique)	8,25(t) J ₄₅ =1,4	5,26(q)	221 (26 600) 252 (8 200)
IIc	Méthyl-3 phényl-4	6,49 (6 protons)	6,90 (*) (3 protons)	7,99 (t) J ₄₅ =1,7	2,64 (pic unique)	5,05(q)	221 (18 000) 270 (11 500)

(*) Signal absent dans le pyrazolinium dérivant de la pyrazoline-3 N₂-CD₃ correspondante.

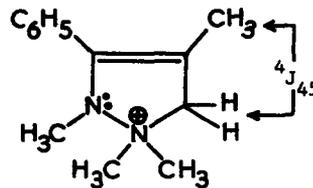
Si l'on compare les valeurs des constantes de couplage des séries I (1) et II, on constate qu'elles sont très voisines ; ceci nous permet de préciser le rôle des doublets des azotes. Dans une publication précédente (2), nous avons en effet mis en évidence l'influence décisive du doublet de l'azote sp³ en 1 des pyrazolines-2 VIII sur la constante de couplage ⁴J₃₄ ; en série pyrazoline-3, ce rôle est joué par l'azote N₂, et le doublet de l'azote N₁ semble ne pas intervenir ; en effet le couplage ⁴J₄₅ entre le méthyle et le méthylène de Ib est de 1,5 Hz [tableau I (1)] et celui de IIb (tableau II) de 1,4 Hz.



VIII



Ib



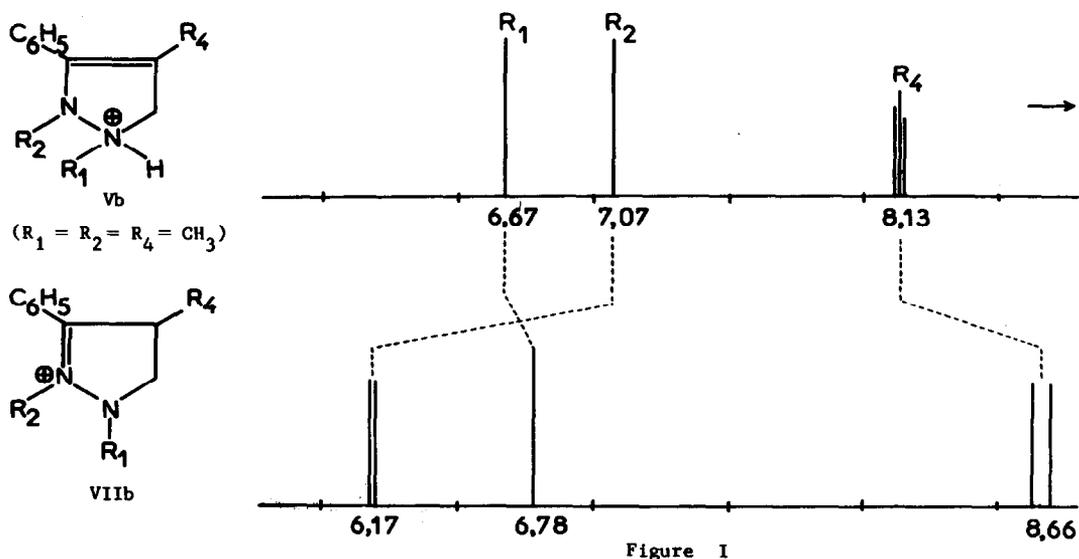
IIb

Les spectres UV des iodométhylates sont cohérents avec la structure II ; en effet, pour III on aurait observé une absorption de type styrène (244 mμ, ε = 12 000), que le phényle soit en 3 ou en 4 ; quant aux pyrazoliniums-2, IV, ils absorbent vers 253 mμ (ε = 3 200) et 300 mμ (ε = 8 000) si R₃ = C₆H₅ et à 266 mμ (ε = 6 300) si R₃ = alkyle (3).

Le passage de I à II se traduit par un effet hypsochrome d'environ 30 mμ, donc de 25 mμ par rapport aux énamines arylaliphatiques mentionnées dans la publication précédente : il est vraisemblable que la présence de la charge positive en 1 gêne électrostatiquement la conjugaison p-π entre le doublet de l'azote en 2 et la double liaison.

Nous avons déjà signalé (4) que la protonation des pyrazolines-3 I conduit au cation VII ; il était intéressant de préciser si, comme pour les énamines (5), une forme transitoire N-protonée, pouvait être mise en évidence et dans l'affirmative, de déterminer sa structure V ou VI.

Après introduction de 80 mg de pyrazoline Ib dans un mélange de 0,3 ml de HCl 2N et de 0,6 ml d'hexadeutérioacétone (pour augmenter la solubilité), les spectres RMN ont été enregistrés à intervalles réguliers ; nous avons ainsi constaté une évolution avec le temps, dont les deux extrêmes sont représentés dans la figure I, et qui correspond à la transformation d'une forme N-protonée en forme C-protonée VII. [Les spectres RMN des pyrazoliniums-2 VII ont été discutés dans une autre publication (3)].



Une attribution directe des signaux du produit N-protoné est cependant impossible : on peut seulement dire que le pic à 6,67 τ correspond au méthyle fixé sur l'azote positivement chargé [MA et WARNHOFF (6) ont étudié le déplacement des N-CH₃ vers les champs faibles par protonation] sans pouvoir trancher entre les structures V et VI. Grâce au produit R₂=CD₃, (cf. 1) pour lequel le signal à 7,07 τ disparaît, l'attribution de la figure I a pu être faite. Si l'on suit l'évolution avec le temps du produit Vb (R₂=CD₃), c'est bien le signal à 6,17 τ de VIIb qui est absent. Ces résultats démontrent sans ambiguïté l'intervention d'une protonation en 1.

L'acidité du milieu joue un rôle important : avec un défaut d'acide, on obtient un mélange de base et de forme C-protonée ; on observe en effet la superposition des signaux RMN dus à la base libre et à la forme C-protonée. En présence d'un excès d'acide, plus le pH est faible et plus l'existence de la forme N-protonée est brève ; ainsi son temps de demi-vie est de : 3' 40" dans HCl 2N ; 1' 75" dans HCl 3N ; dans HCl 6N, on n'arrive pas à saisir la forme N-protonée.

La diméthyl-1,2 phényl-3 éthyl-4 pyrazoline-3 Ic a un comportement en tout point identique de celui de Ib. Il nous a par contre été impossible de mettre en évidence une N-protonation dans le cas de Ia, Id, Ie et de la tétraméthyl-1,2,3,4 pyrazoline-3 (4) même en réduisant au maximum l'intervalle de temps séparant le mélange de la pyrazoline avec la solution acide, et l'enregistrement des premiers spectres ; ces derniers ont toujours correspondu aux formes C-protonées VII.

La nature et l'emplacement en 3 ou en 4 des substitutions interviennent donc de façon fondamentale, comme l'a indiqué HINMAN (7), dans la compétition entre la N- et la C-protonation.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) J.-L. Aubagnac, J. Elguero, R. Jacquier et D. Tizané, publication précédente.
- (2) J.-L. Aubagnac, P. Bouchet, J. Elguero, R. Jacquier et C. Marzin, J. chim. Phys., (sous presse).
- (3) J.-L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, Bull. Soc. chim Fr. (sous presse).
- (4) J.-L. Aubagnac, J. Elguero et R. Jacquier, Tetrahedron Letters, 1171 (1965).
- (5) J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, Tetrahedron Letters, 4719 (1965).
- (6) J.C.N. Ma et E.W. Warnhoff, Canad. J. Chem., 43, 1849 (1965).
- (7) R.L. Hinman, Communication privée. Tetrahedron à paraître.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la R.C.P n° 138 "Structure et réactivité des hétérocycles azotés et soufrés".