

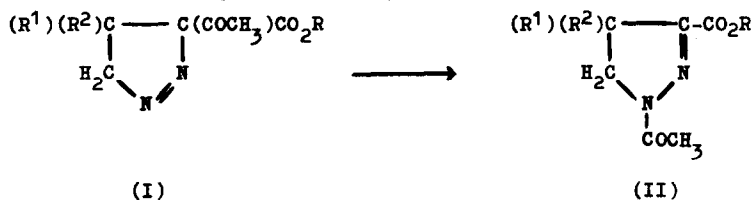
MECANISME DE LA TRANSPOSITION DES ACÉTYL-3 ÉTHOXYCARBONYL-3 PYRAZOLINES-1 EN N-ACÉTYL ÉTHOXYCARBONYL-3 PYRAZOLINES-2.

Renée DANION-BOUGOT et Robert CARRIE

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale
Faculté des Sciences, Avenue du Général Leclerc, Rennes.

(Received in Belgium 19 July 1967)

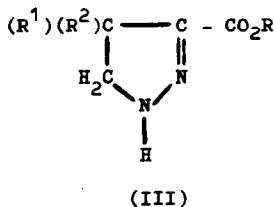
Dans une publication antérieure nous avons montré que les acétyl-3 éthoxycarbonyl-3 pyrazolines-1 de formule (I) se transposent en N-acétyl éthoxycarbonyl-3 pyrazolines-2 de formule (II) sous l'influence de différents agents et notamment des amines secondaires introduites en quantité catalytique (1).



La structure des composés (II) a été établie à l'aide des données spectroscopiques et leur synthèse univoque réalisée dans quelques cas.

La transposition est générale, que R^1 soit un radical aliphatique ou aromatique ($R^2 = H$). L'étude de ce réarrangement au sein de l'éther éthylique et en présence de diéthylamine est conduite avec les dérivés aromatiques $R^1 = \text{para } X \text{ C}_6\text{H}_4$ ($X = H, Cl$; $R = C_2H_5$ et $X = H, CH_3O, Cl$; $R = CH_3$) pour lesquels les rendements sont excellents, 90 à 97%.

L'analyse chromatographique du mélange réactionnel (colonne 3 pieds, diamètre 1/8 pouce, phase Dow 11, température 180° C) permet de mettre en évidence l'existence de la pyrazoline-2 (III), les proportions relatives des pyrazolines-2 (II) et (III) étant environ 98% et 2%.



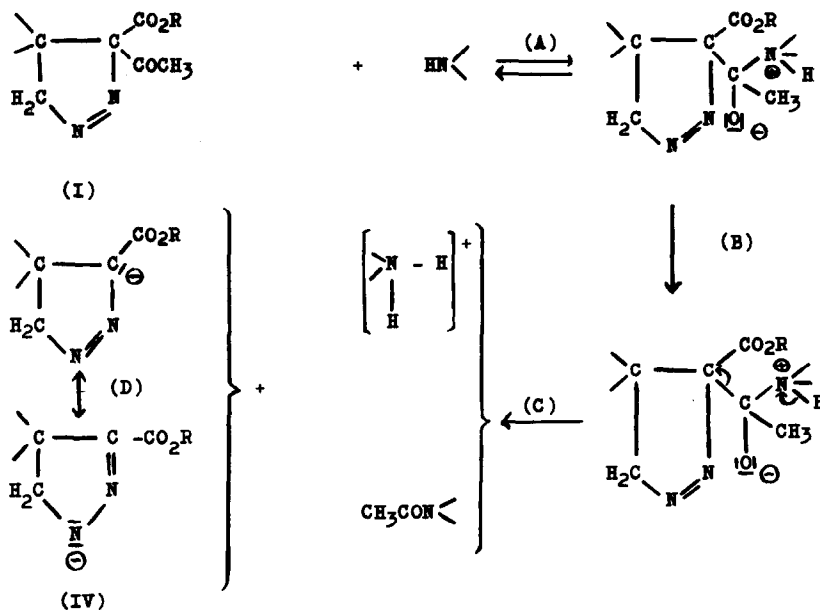
D'autres conditions (colonne 5 pieds, diamètre 3/8 pouce, phase Ucon Polar, température 140° C) montrent la formation de la N-diéthylacétamide à partir de la diéthylamine utilisée comme catalyseur.

De nouvelles expériences nous permettent maintenant de proposer un mécanisme

réactionnel faisant intervenir un processus intermoléculaire impliquant la formation d'un carbanion mésomère transitoire (IV).

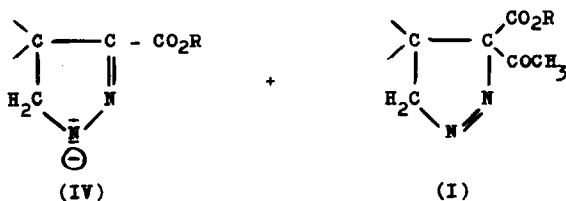
Le premier stade de la transposition conduit au carbanion (IV) par attaque nucléophile de l'amine sur le carbonyle (A), élimination d'un proton (B) et coupure de la liaison C-C (C).

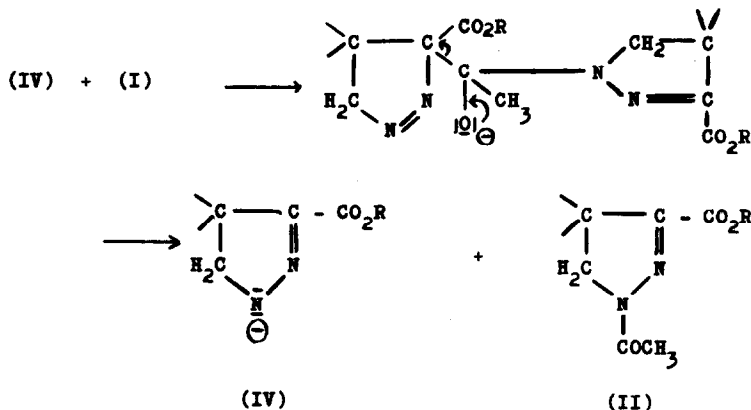
A côté de l'ion mésomère (IV), il se forme aussi de la N-diéthylacétamide et l'ion diéthylammonium.



Le deuxième stade représentant le processus intermoléculaire conduit à la N-acétylpyrazoline-2 (II) par addition nucléophile du carbanion mésomère (IV) sur la pyrazoline-1 (I). Le carbanion (IV) est ainsi régénéré ce qui explique l'effet catalytique de la diéthylamine.

Le carbanion mésomère (IV) peut aussi être protoné par l'ion ammonium présent dans le milieu, expliquant ainsi la formation de petites quantités de pyrazoline-2(III).



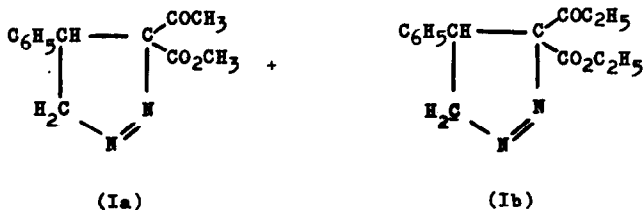


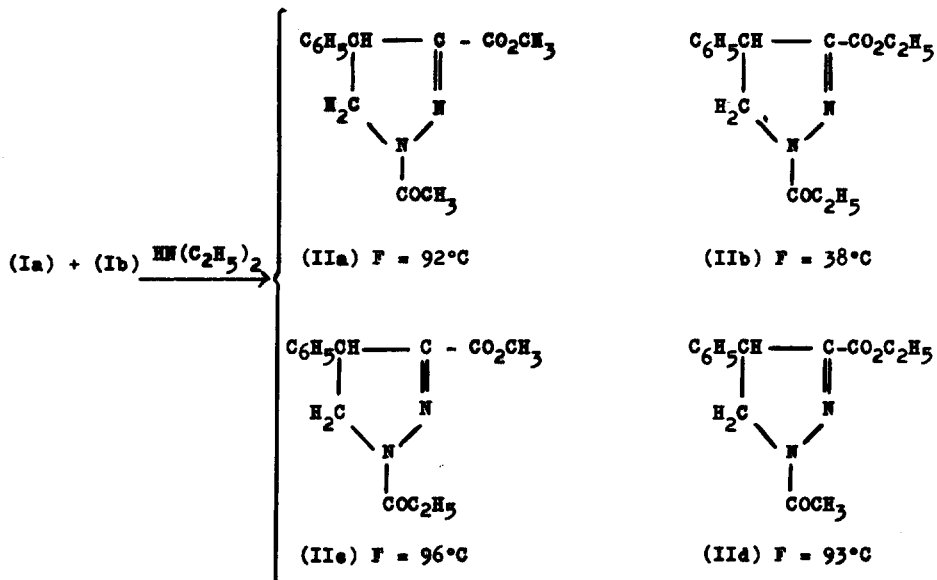
Le mécanisme intermoléculaire qui vient d'être proposé a été confirmé par les expériences suivantes :

1° La pyrazoline (Ia) dissoute dans l'éther et en présence de diéthylamine ne donne pas (IIc) même si l'on ajoute au milieu réactionnel un large excès de N-diéthylpropionamide. De même la formation de (IIId) n'est pas mise en évidence lorsque la transposition de (Ib) est conduite en présence d'un large excès de N-diéthylacétamide.

La transposition ne peut donc résulter de l'addition du carbanion (IV) sur le carbonyle de l'amide présente dans le milieu par une réaction analogue à la transamidation.

2° Le mélange équimoléculaire des deux pyrazolines-1 (Ia) et (Ib) ayant été réalisé dans l'éther et en présence de diéthylamine l'étude chromatographique du milieu réactionnel (colonne 3 pieds, diamètre 1/8 pouce, phase Dow 11, température 180° C et colonne 5 pieds, diamètre 1/8 pouce, phase silicone QF 1, température 160°C) a permis de montrer la formation des quatre pyrazolines-2 (IIa), (IIb), (IIc) et (IId).





Ces quatre composés ont pu être identifiés sans ambiguïté par comparaison avec des échantillons authentiques préparés de façon univoque à partir des cinnamates (1).

Conclusion - Les acétyl-3 pyrasolines-1 (I) se réarrangent en N-acétyl pyrasolines-2 (II) suivant un processus intermoléculaire. Cette transposition implique la formation d'un carbanion mésomère transitoire.

REFERENCE

1. R. Danion-Bougot et R. Carrié, C.R. Acad. Sci., 264, 1141, (1967).