

Nous étudions actuellement le mécanisme de cette hétérocyclisation qui fait très probablement appel à une substitution nucléophile interne, ainsi que sa généralisation à des azines $(CY_2=CX'-CH=N)_2$ et $(CXY=CX'-CH=N)_2$ possédant des groupements nucléofuges Y différents, C_6H_5-O et C_6H_5-S par exemple.

Caractéristiques des produits obtenus. Les azines 1 (tableau I) sont des solides jaunes préparés avec des rendements quantitatifs par action du sulfate d'hydrazine en milieu hydralcoolique. Une étude RMN analogue à celles déjà effectuées pour d'autres types d'azines (7), a permis de montrer que les dérivés des trihalogénoacroléines n'existent que sous la forme E-E tandis que pour les dérivés des dihalogénoacroléines, il y a un équilibre entre les formes E-E et Z-E.

Les dérivés 2 (tableau II) sont des liquides distillables sous pression réduite; leur spectre IR comporte une bande forte dont le nombre d'onde est caractéristique d'un groupement $CX_2=CX'$ non conjugué.

Les halogénopyrazoles 3 ont été isolés après hydrolyse de 2 en milieu hydroacétique, et en faisant successivement une acidification par H_2SO_4 , une élimination de l'acroléine par extraction au pentane, et enfin, après alcalinisation, une extraction à l'éther. Les points de fusion de ces dérivés, dont la structure a été vérifiée par analyse, IR et RMN, sont en général supérieurs à ceux de la littérature (tableau II).

TABLEAU I

Azines R-CH=N-N=CH-R

R	F(inst.)	IR ^(a)		RMN ^(b)		J
		C=N	C=C	$\underline{CH}=CX_2$	$\underline{CH}=N$	
$CCl_2=CH$	108°	1620	1575	6,75	8,25	9
$CCl_2=CCl$ ⁽⁸⁾	130°	1601	1543	—	8,74	—
$CBr_2=CH$	131°	1610	1558	7,32	8,30	9
$CBr_2=CCl$	182°	1598	1528	—	8,65	—
$CCl_2=CBr$	151°	1594	1538	—	8,48	—

(a) sol. $CHCl_3$, $\bar{\nu}$ en cm^{-1} , (b) sol. $CDCl_3$, δ en ppm par rapport au TMS, J en Hz, valeurs relatives aux isomères E-E.

TABLEAU II Composés 2 $CX_2=CX'_B-CH_A-X-N \begin{cases} CX=CX'_B \\ N=CH_A \end{cases}$

X	X'	Rdt (a)	δ E	IR (b)	RMN (c)
Cl	H	88%	97°/2,5	1625	B' = 6,25 $^3J_{AB} = 9$ A' = 7,60 $^3J_{A'B'} = 1,8$ A = 6,96 $^5J_{AA'} = 0,4$ B = 7,07
Cl	Cl	76%	105°/0,2	1585	A = 7,50 $^5J = 0,5$ A' = 7,20
Cl	Br	65%	120-122°/0,4	1570	A = 7,50 $^5J = 0,5$ A' = 7,20
Br	Cl	60%	sublimé F = 96°	1550	A = 7,54 $^5J = 0,5$ A' = 7,58
Br	H	50%	129-130°/1,0	1620	A = 7,10 $^5J_{AA'} = 0,7$ B = 7,80 $^3J_{AB} = 9,1$ (c) A' = 7,75 $^3J_{A'B'} = 1,8$ B' = 6,43

(a) en produit purifié, (b) ν $CX_2=CX'$ en cm^{-1} , solution CCl_4 . (c) sol. CCl_4 ou, cas de R= Br, X'= H, $CDCl_3$; δ ppm, J Hz.

TABLEAU III Fyrazoles $HN \begin{cases} CX=CX' \\ N=CH \end{cases}$

X	X'	Rdt (a)	F°(solv. recryst.)	RMN (dans $CDCl_3$) (b)
Cl	H	91%	43° (pentane) litt. (2) 40° (3) 42-44°	X' = 6,25 J = 2 H = 7,58 NH = 13,0
Cl	Cl	80%	125° ($CHCl_3$) litt. (9) 116-118°	H = 7,55 NH = 12,5
Cl	Br	70%	119° (éther+éther pétr.) litt. (9) 115-117°	H = 7,67 NH = 12,3
Br	H	60%	66° (sublimé) litt. (2) 70°	X' = 6,34 J = 2,5 H = 7,58 NH = 13,4
Br	Cl	70%	133° (sublimé) litt. (9) 108-113°	H = 7,67 NH = 11,5

(a) Rdt par rapport au composé 2 purifié sauf pour X= Br, X'= H(hydrolyse directe après chauffage de l'azine).

(b) δ en ppm, J en Hz.

Références

- (1) voir, par exemple, la mise au point récente de G. COISPEAU et J. ELGUERO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2117.
- (2) H. REIMLINGER et A.V. OVERSTRAETEN, *Chem. Ber.*, 1966, 99, p. 3350.
- (3) J. ELGUERO, G. GUIRAUD, R. JACQUIER et G. TARRAGO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 5019.
- (4) A. ROEDIG et H.J. BECKER, *Ann. Chem.*, 1955, 597, p. 214 : rendement de 4% en dichloropyrazole à partir de la trichloroacroléine.
- (5) J. ELGUERO, R. JACQUIER et C. MARZIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4119, et références citées.
- (6) M. et E. LEVAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1800; C. RAULET et M. LEVAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2151.
- (7) J. ELGUERO, R. JACQUIER et C. MARZIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3005; 1969, p. 1374 ; 1968, p. 713.
- (8) A. ROEDIG et DEGENER, *Chem. Ber.*, 1956, 99, p. 1469.
- (9) H. REIMLINGER, A. NOEUS, J. JADOT et A.V. OVERSTRAETEN, *Chem. Ber.*, 1970, 103, p. 1942.