

Un nouveau mode de décomposition thermique d'aldazines : nouvelle voie d'accès aux halogéno-3(5) et dihalogéno-3(5),4 pyrazoles.

Patrick FRÉCHE, Alain GORGUES et Emile LEVAS

(Laboratoire de Synthèse Organique)

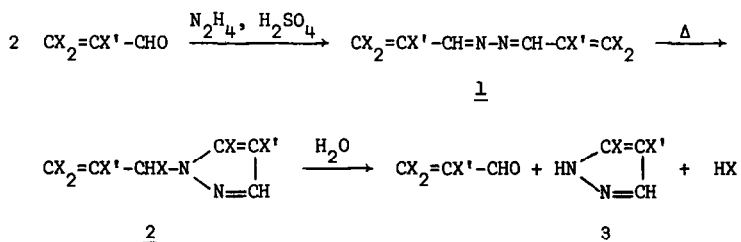
Université de Rennes I, Avenue du Général-Leclerc, 35031 - RENNES, FRANCE.

(Received in France 28 January 1976; received in UK for publication 23 March 1976)

L'obtention de pyrazoles et de pyrazolines par action des hydrazines sur les β -dicétones et les composés carbonylés α -éthyléniques est une réaction classique couramment utilisée (1). Ces méthodes ne sont toutefois pas applicables à la synthèse de pyrazoles halogénés en 3(5) et non substitués à l'azote, dont l'accès est resté relativement difficile : ils n'ont été préparés que récemment par diazotation de l'amino-3(5) pyrazole et réaction de Sandmeyer (Rdts 27 à 32%) (2), ou par action de POCl_3 sur la pyrazolone correspondante (Rdt non mentionné) (3).

Nous avons trouvé, qu'à la différence des phénylhydrazones correspondantes (4), les azines des acroléines polyhalogénées $\text{CX}_2=\text{CX}'-\text{CHO}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ ou Br , $\text{X}'=\text{H}$, Cl ou Br) pouvaient être facilement cyclisées par simple chauffage. Signalons tout de suite qu'il s'agit d'une réaction tout à fait différente de la cyclisation bien connue des azines en milieu acide, avec formation de pyrazolines-2, qui nécessite d'ailleurs la présence d'un hydrogène suffisamment mobile en α de la liaison $\text{C}=\text{N}$ (5).

Les aldazines 1 s'isomérisent sans perte d'azote, parfois brutalement, à une température proche de leur point de fusion. Cette réaction qui peut être maîtrisée en chauffant l'azine au sein d'un solvant à point d'ébullition élevé tel que le xylène, mène de façon pratiquement quantitative aux produits d'hétérocyclisation 2 dont la structure a été confirmée par leur très facile hydrolyse en mono ou dihalogénopyrazoles 3 avec régénération de la moitié de l'aldéhyde mis en oeuvre.



On pourra noter que cette nouvelle voie d'accès aux pyrazoles halogénés en 3(5) met en oeuvre des acroléines qui se préparent avec de bons rendements à partir des éthers vinyliques (6).

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 halogénoypyrazoles 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. recrist.)	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.