

CYCLOADDITIONS INTRAMOLECULAIRES CATIONIQUE  $3^+ + 2$   
 ET DIPOLAIRE-1,3 DE PHENYLHYDRAZONES.

B. FOUCHET, M. JOUCLA et J. HAMELIN\*

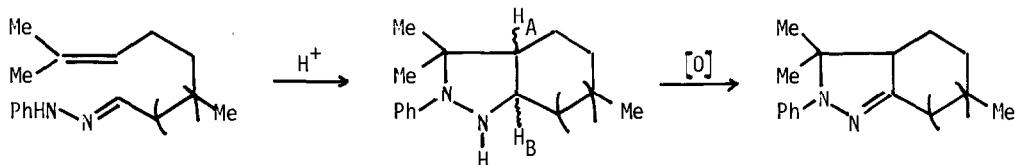
*Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale,  
 Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Université de Rennes,  
 Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France.*

In acidic medium, alkenyl phenylhydrazones lead, probably via a  $3^+ + 2$  cationic cycloaddition, to fused ring systems, which are difficult to obtain as primary products of thermal 1,3 dipolar cycloaddition.

Nous avons précédemment montré qu'en présence d'oléfines les phénylhydrazones d'aldéhydes pouvaient donner lieu à la formation de pyrazolidines soit en milieu acide par cycloaddition cationique  $3^+ + 2$  de l'ion hydrazonium (1), soit thermiquement par cycloaddition dipolaire-1,3 de l'ylure d'azométhine imine en équilibre avec l'hydrazone (2). Une publication récente de Grigg et Col. (3) relative à la cycloaddition intramoléculaire thermique d'imines et d'hydrazones, nous incite à rapporter nos propres résultats dans ce domaine.

Nous avons étudié le comportement d'alkényl phénylhydrazones soit en solution dans l'acide acétique en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré, soit dans l'acide formique à 98 %, à température ambiante et sous agitation.

En milieu sulfurique, la phénylhydrazone du citronellal 1a conduit, après neutralisation et extraction, au mélange des pyrazolidine 2a et pyrazoline-2 3a (80:20) avec un rendement de 80 %. 2a est rapidement oxydable et n'a pu être isolée pure. Cependant les caractéristiques spectroscopiques sont en accord avec les structures proposées.



1a citronellal (-)

2a (-)

3a (-)

1b citral (=)

2b (=)

3b (=)

2a RMN  $H^1$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm) : 0,99 (d, 3H, Me) ; 1,03 (s, 3H, Me) ; 1,30 (m, 2H) ; 1,47 (s, 3H, Me) ; 1,77 (m, 5H) ; 2,10 (m, 1H) ; 2,68 (m, 1H) ; 3,75 (s, 1H, NH). Le multiplet à 2,10 disparaît dans le spectre du produit oxydé 3a, il est attribué au proton porté par le carbone de jonction en  $\alpha$  de l'azote :  $J_{H_A H_B} = 10,6$  Hz, ce qui correspond à une jonction trans (4,5).

RMN  $C^{13}$  : en particulier 59,62 et 61,12 ppm, carbones de jonction avec  $J_{C-H} = 124,02$  et 136,7 Hz respectivement.

Spectrographie de masse :  $C_{16}H_{24}N_2$  ;  $m/e = 244$  ( $M^+$ ) ;  $m/e = 229$  ( $M^+ - Me$ ) ;  $m/e = 133$  ( $Me_2C=N-Ph^+$ ) ;  $m/e = 118$  ( $MeC\equiv NPh$ ).

Le composé 3a est obtenu pur après reflux du mélange 2a + 3a durant 72 heures dans le toluène ( $F = 73^\circ$ ).

3a RMN  $H^1$  : 1,0 (d, 3H, Me) ; 1,02 (s, 3H, Me) ; 1,20 (m, 1H) ; 1,40 (s, 3H, Me) ; 1,40 (m, 1H) ; 1,77 (m, 4H) ; 2,61 (m, 2H).

RMN  $C^{13}$  : 57,43 et 154,82 carbones de jonction ( $J_{C-H} = 126,95$  Hz).

Spectrographie de masse :  $C_{16}H_{22}N_2$  ;  $m/e = 242$  ( $M^+$ )

Par thermolyse de la phénylhydrazone 1a à  $140^\circ$  durant 144 heures on observe la formation de 3a avec un rendement de 50 %.

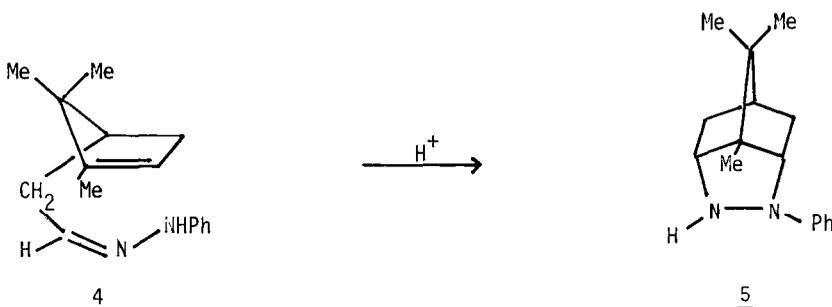
En milieu sulfurique ou formique, la phénylhydrazone du citral 1b conduit avec un rendement pratiquement quantitatif à la pyrazoline-2 3b ( $F = 125^\circ$ ). Dans ce cas il n'a pas été possible de mettre en évidence l'adduit primaire 2b.

RMN  $H^1$  : 0,81 (s, 3H, Me) ; 1,62 (s, 3H, Me) ; 1,74 (m, 2H,  $CH_2$ ) ; 1,86 (s, 3H, Me) ; 2,19 (m, 2H,  $CH_2$ ) ; 2,80 (q, 1H,  $J = 12$  Hz et 6 Hz) ; 6,22 (s, 1H, =CH).

RMN  $C^{13}$  : en particulier 54,32 et 152,25 ppm carbones de jonction.

Spectrographie de masse :  $C_{16}H_{20}N_2$  ;  $m/e = 240$  ( $M^+$ ) ;  $m/e = 225$  ( $M^+ - CH_3$ ) ;  $m/e = 133$  ( $Me_2C=NPh^+$ ) ;  $m/e = 118$  ( $MeC\equiv NPh$ ).

Le traitement de la phénylhydrazone de l'aldéhyde campholénique 4 (6) par l'acide formique à  $98^\circ$  conduit à un composé  $F = 150^\circ$  avec un rendement pratiquement quantitatif. Les caractéristiques spectroscopiques permettent d'attribuer à ce composé la structure 5.

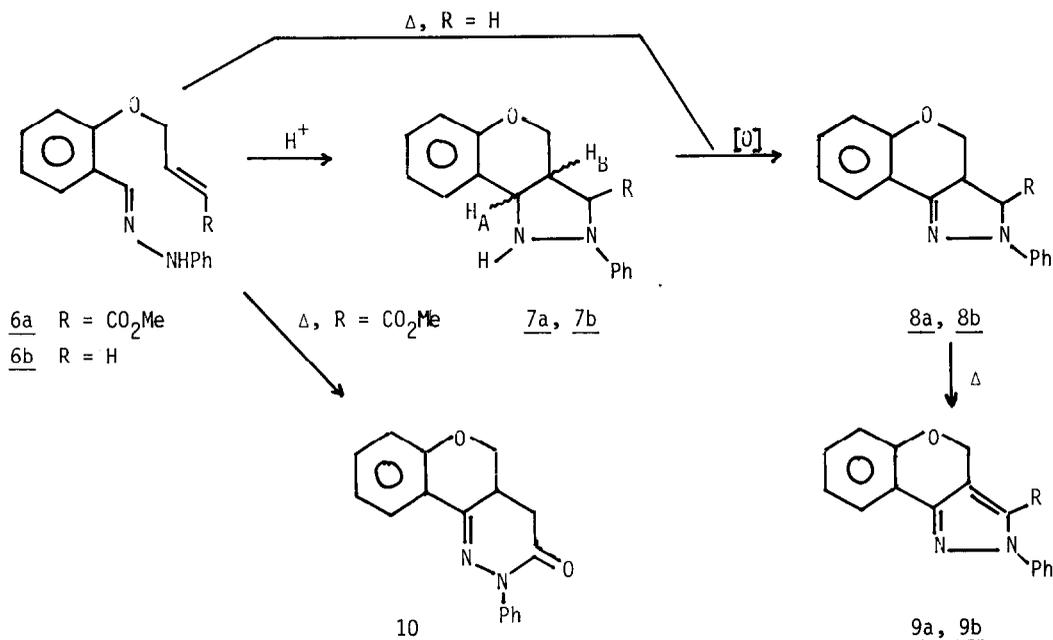


RMN  $H^1$  : (solution  $C_6D_6$ ) : 0,75 (s, 3H) ; 0,81 (s, large 6H) ; 1,05 (m, 2H) ; 1,32 à 2,07 (m, 4H) ; 3,21 (s, large, 1H, N-H) ; 3,90 (m, 1H).

RMN  $C^{13}$  : 19,3 ; 22,57 ; 26,94 (3Me) ; 31,6 et 22,9 ( $2CH_2$ ) ; 42,86 (C-Me) ; 48,0 (C-H) ; 57,09 (C-H) ; 59,95 (C-H) ; 67,67 ( $CMe_2$ ).

Spectrographie de masse :  $C_{16}H_{22}N_2$  ;  $m/e = 242$  ( $M^+$ ) ;  $m/e = 227$  ( $M^+ - Me$ ) ;  $m/e = 172$  ( $M^+ - Me_2C=CHMe$ ).

Le comportement des alkénylphénylhydrazones 6a et 6b dérivées de l'aldéhyde ortho-hydroxybenzoïque a été étudié d'une part en milieu acide, d'autre part thermiquement.



En milieu acide sulfurique, 6a conduit quantitativement au mélange 7a et 8a (45:55) purifiés sur gel de silice et caractérisés par leurs propriétés spectroscopiques et leur évolution ultérieure. En effet au reflux du xylène, le mélange 7a + 8a conduit quantitativement au pyrazole 9a ( $F = 145^\circ$ ) dont la structure est établie par spectrographie de masse et RMN  $H^1$ .

RMN  $H^1$  : 7a 2,55 (m, 1H,  $H_A$ ,  $J_{AB} = 10,6$  Hz, jonction trans (4,5)) ; 3,78 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) ; 4,05 (m, 1H) ; 4,17 à 4,63 (m, 3H). 8a disparition du signal à 2,55. 9a : 3,75 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) ; 5,4 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>).

Spectrographie de masse : 7a : C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; m/e = 310 (M<sup>+</sup>) ; 8a : C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; m/e = 308 (M<sup>+</sup>) ; 9a : C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; m/e = 306 (M<sup>+</sup>).

Le traitement acide de l'hydrazone 6b ne permet pas d'isoler 7b mais uniquement les composés oxydés 8b et 9b caractérisés par RMN  $H^1$  et spectrographie de masse.

RMN  $H^1$  : 8b 3,07 (m, 1H) ; 3,39 à 4,14 (m, 3H) ; 4,5 (m, 1H). 9b 4,69 (m, 2H) ; 5,23 (s, large, 1H)(7).

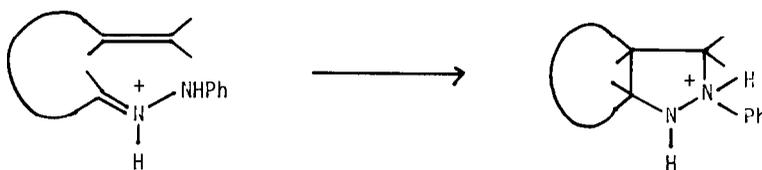
Spectrographie de masse : 8b : C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O ; m/e = 250 (M<sup>+</sup>) et 9b : C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O ; m/e = 248 (M<sup>+</sup>).

Enfin, par chauffage de 6a durant 5 jours au reflux du xylène, on obtient, après évaporation du solvant et chromatographie sur gel de silice, le composé 10 ( $F = 162^\circ$  ; Rdt = 75 %) dont les caractéristiques de RMN  $H^1$  sont identiques à celles décrites par

Grigg (2) et confirmées par spectrographie de masse :  $C_{17}H_{14}N_2O_2$  :  $m/e = 278$  ( $M^+$ ) ;  $m/e = 236$  ( $M^+ - CH_2 = C=O$ ).

L'examen du spectre de RMN  $H^1$  du mélange réactionnel brut obtenu après thermolyse de 6b révèle l'existence des signaux correspondant à 8b déjà obtenu en milieu acide.

L'ensemble des résultats obtenus en milieu acide s'interprète bien dans l'hypothèse d'une cycloaddition de l'ion hydrazonium (système à 4e) sur le système oléfinique à 2e selon le schéma ci-dessous comme nous l'avons montré pour des réactions intermoléculaires (1).



En ce qui concerne les réactions thermiques, les résultats sont compatibles avec une cycloaddition dipolaire 1,3 de l'ylure d'azométhine imine en équilibre avec l'hydrazone. Il faut signaler que les réactions intramoléculaires ont lieu avec des oléfines non activées alors que les réactions intermoléculaires ne sont observées qu'avec des oléfines activées (1, 2).

Nous remercions Mme C. NEVEU pour sa collaboration technique.

### Références

1. G. LE FEVRE, S. SINBANDHIT et J. HAMELIN, *Tetrahedron*, 1979, 1821.
2. G. LE FEVRE et J. HAMELIN, *Tetrahedron*, 1980, 887.
3. R. GRIGG, M. JORDAN et J.F. MALONE, *Tetrahedron Letters*, 1979, 3877.
4. W. OPPOLZER et K. KELLER, *Tetrahedron Letters*, 1970, 1117.
5. W. EBERBACH, J. BROKATZKY et H. FRITZ, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1980, 47.
6. J.B. LEWIS et G.W. HEDRICK, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 4721 et références citées.
7. C. SCHMITT et B. LAUDE, *Tetrahedron Letters*, 1978, 3727.

(Received in France 12 January 1981)