

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DU CYCLE PYRAZOLINIQUE—I

## LES DIPHENYL-3,4 CARBOMETHOXY-3 PYRAZOLINES-1 CIS ET TRANS

J. P. DELEUX, G. LEROY et J. WEILER

Laboratoire de Chimie Quantique, Université Catholique de Louvain, Célestijnenlaan, 200G, 3030 Héverlée, Belgique

(Received in France 18 October 1972; Received in the UK for publication 12 December 1972)

**Résumé**— La thermolyse des diphenyl-3,4 carbométhoxy-3 pyrazolines-1 *cis* et *trans* a été étudiée par volumétrie et par analyse thermique différentielle.

Le bilan détaillé de ces réactions montre que la configuration des pyrazolines est principalement responsable de la nature des produits de décomposition. Aucun mécanisme général de thermolyse des pyrazolines-1 n'a pu être dégagé de cette étude.

**Abstract**— Thermolysis of *cis* and *trans* 3,4-diphenyl-3-carbomethoxy-1-pyrazoline has been studied by volumetry and DTA. Reaction rate studies show the nature of the decomposition products to be due essentially to pyrazoline configuration. A mechanism is not proposed.

### INTRODUCTION

La thermolyse de pyrazolines-1 a déjà fait l'objet de nombreuses études concernant la nature des produits de décomposition et la stéréochimie de la réaction.

En résumé, on peut dire que cette décomposition engendre des cyclopropanes et des oléfines isomères formées par migration d'un des substituants du carbone 4 vers les carbones 3 ou 5 de la pyrazoline-1.

Crawford *et al.*<sup>1</sup> ont étudié la thermolyse de pyrazolines-1 sans groupements activants, en phase gazeuse. Sur base des effets isotopiques primaires et secondaires, les auteurs démontrent que l'intermédiaire, commun à la formation d'oléfines et de cyclopropanes, est une entité libre d'azote. Ce dernier ne serait autre que le cyclopropane  $\pi$  proposé par Hoffman dont la fermeture conrotatoire induirait une inversion de géométrie au niveau des carbones 3 et 5 en ce qui concerne la formation des cyclopropanes.

Les résultats d'Overberger<sup>2</sup> sur les diphenyl-3,5 pyrazolines-1 *cis* et *trans* ne sont cependant pas en accord avec l'hypothèse d'un cyclopropane  $\pi$  intermédiaire.

McGreer *et al.*<sup>3</sup> d'une part, Hamelin et Carrie<sup>4</sup> d'autre part, ont étudié en phase liquide la thermolyse des pyrazolines portant un ou deux groupements activants sur le carbone 3.

McGreer arrive à la conclusion que dans ce type de pyrazolines, tous les produits de pyrolyse sont formés via des processus concertés.

La formation des oléfines s'expliquerait par la migration d'un des substituants du carbone 4,

hydrogène, méthyl ou phényl, qui serait concertée avec le départ d'azote. De plus, par analogie avec l'élimination d'ordre 2 ( $E_2$ ), l'auteur admet que le groupement migrant doit se trouver en position pseudo-équatoriale sur le carbone 4 (position transoidale par rapport à l'azote sortant). Dès lors, la conformation la plus stable de la pyrazoline décomposée prend une grande importance et peut même, en tenant compte de l'aptitude migrationnelle propre de chacun des deux substituants du carbone 4, déterminer la nature des oléfines formées.<sup>4,5</sup>

La formation des cyclopropanes se ferait par un processus analogue à la cycloréversion microscopique de l'azote sur le cyclopropane. Le caractère des substituants du carbone 4 (sorte d'effet d'hyperconjugaison) rendrait compte, au niveau des carbones 3 et 5, soit de la rétention soit de l'inversion de géométrie observée.<sup>3</sup>

Nous nous proposons dans ce mémoire d'étudier la thermolyse des pyrazolines-1 obtenues par addition du  $\text{CH}_2\text{N}_2$  sur les  $\alpha$ -phényl cinnamates de méthyle.<sup>6</sup> Certains de ces dérivés ont déjà été brièvement décrits dans une précédente communication.<sup>7</sup>

### RESULTATS

#### Obtention et identification des pyrazolines

L'addition du  $\text{CH}_2\text{N}_2$  en solution étherée à 20°C aux esters méthylés des acides  $\alpha$ -phényl cinnamiques *cis* et *trans* (les critères *cis* et *trans* se rapportent à la configuration des groupements aromatiques) conduit aux diphenyl-3,4 carbométhoxy-3 pyrazolines-1, dont la configuration est

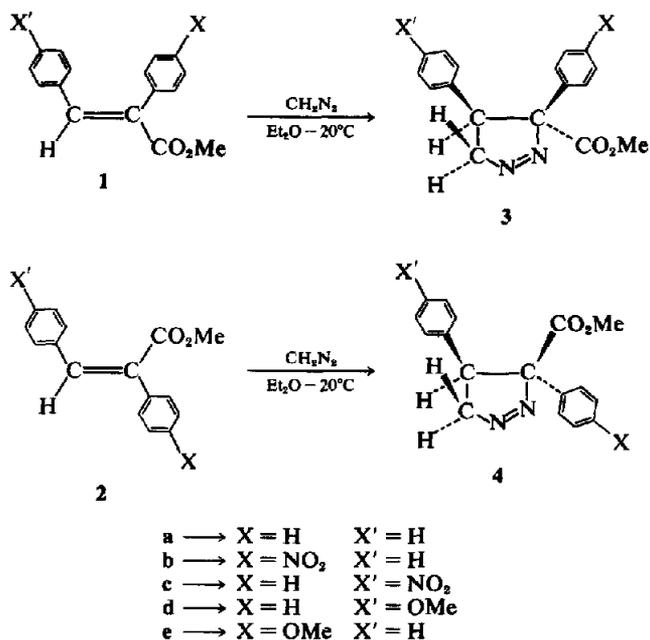


Fig 1.

identique à celle des esters de départ (Fig 1). Les chiffres y déterminent la nature et la stéréochimie des produits; les lettres se rapportent à la substitution au niveau des groupements aromatiques.

A cause même de l'importance accordée aux facteurs conformationnels et conformationnels dans le comportement thermique des pyrazolines-1, les structures cristallines et moléculaires d'un composé *cis* et d'un composé *trans* ont été déterminées par diffraction des RX.<sup>8</sup> Les composés étudiés, la *p*-OMe phényl-4, phényl-3 carbométhoxy-3 pyrazoline-1 de géométrie *trans* (4d) et la diphenyl-3,4 carbométhoxy-3 pyrazoline-1 de géométrie *cis* (3a), présentent des structures très semblables au niveau du cycle à cinq pièces comme le montre la Fig 2. L'angle  $\theta$  est proche de 30° dans les deux cas. Il faut signaler encore que les liaisons C<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> sont toujours plus longues que les liaisons C<sub>5</sub>-N<sub>1</sub> (1.51 Å contre 1.48 Å).

Enfin, la conformation cristallographiquement la plus stable ne dépend pas de la position relative des groupements aromatiques sur le cycle pyrazolin-

ique. De fait, il s'agit toujours des conformères où l'hydrogène du carbone 4 est en position pseudo-équatoriale (Fig 2).

Il faut signaler que J. R. Durig, J. M. Karriker et W. C. Harris ont étudié la structure de la pyrazoline non substituée, par microonde,<sup>9</sup> et McGreer a effectué une étude de constantes de couplage vicinal entre les protons du carbone 4 et ceux du carbone 3 ou 5, en RMN. De plus, A. Gieren, K. Burger et J. Fehn ont également déterminé une structure pyrazolinique par diffraction des RX.<sup>10</sup>

Tous les résultats obtenus sont très semblables: le cycle pyrazolinique n'est pas plan et le carbone 4 est situé en dehors du plan défini par les atomes C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>N<sub>1</sub>C<sub>5</sub>. L'angle dièdre  $\theta$  est d'environ 30°. Il existe dès lors une possibilité d'équilibre conformationnel dans lequel le carbone 4 est situé tantôt au-dessus, tantôt en-dessous du plan C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>N<sub>1</sub>C<sub>5</sub>.

L'analyse des spectres IR et UV ne fournit aucun renseignement vraiment spécifique. Sans doute, trouve-t-on dans le spectre UV une transition  $n \rightarrow \pi^*$  de faible intensité aux environs de 330 nm, et dans le spectre IR la fréquence d'élongation caractéristique du groupement -N=N- vers 1550 cm<sup>-1</sup>, mais toutes ces grandeurs n'ont qu'une importance analytique.

La spectroscopie de RMN est, elle, d'un réel intérêt. Le Tableau 1 présente les principales valeurs caractéristiques qui se dégagent de l'analyse des spectres des dix dérivés étudiés.

Les fréquences de résonance des protons aromatiques dépendent nettement de l'orientation relative des groupements phényles. Une configura-

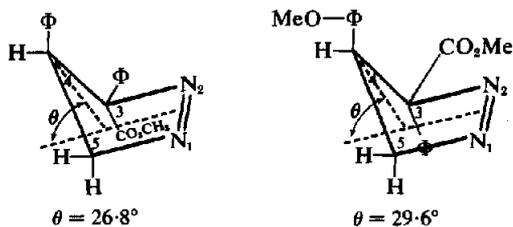


Fig 2. Structure des pyrazolines.

Tableau 1. Caractéristiques RMN des pyrazolines-1

Pyrazoline	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_X$	$J_{AX}$	$J_{BX}$	$J_{AB}$	$\delta_\phi$	$\delta_{\phi'}$	$\delta_{OMe}$
3a	4.95	4.86	4.18	9.31	4.19	18.0	7.00	6.75	3.72
4a	5.03	4.66	3.78	7.92	3.95	17.7	7.33	7.13	3.27
3b	5.09	4.98	4.23	7.94	3.56	18.0	7.58	6.76	3.73
4b	5.01	4.85	3.72	8.03	5.97	18.0	7.97	7.13	3.28
3c	5.06	4.92	4.35	9.77	3.73	18.0	7.00	7.3	3.75
4c	5.16	4.78	3.88	8.20	3.05	17.7	7.42	7.62	3.32
3e	4.91	4.81	4.11	9.72	3.93	18.0	6.72	6.75	3.72
4e	5.00	4.63	3.72	7.97	3.73	17.7	7.17	7.17	3.25
3d	4.91	4.83	4.15	9.06	3.94	18.0	7.07	6.55	3.65
4d	4.95	4.59	3.71	7.99	3.81	17.7	7.42	6.85	3.28

Les spectres sont enregistrés à 60 Mc sur un appareil Varian, avec  $CDCl_3$  comme solvant.

Les déplacements chimiques,  $\delta$ , sont exprimés en ppm par rapport au TMS, référence interne.

Les constantes de couplage,  $J$ , sont exprimées en Hz.

tion *cis* de ces derniers déplace  $\delta_\phi$  et  $\delta_{\phi'}$  vers les champs forts, une configuration *trans* provoque l'effet inverse.

En outre, dans les pyrazolines *trans*,<sup>4</sup> le méthyle du groupement ester tombe dans la partie positive du cône d'anisotropie du phényl en  $C_4$ . Dans ces dérivés, la fréquence de résonance des protons du groupement ester est donc déplacée vers les champs forts.

Au point de vue conformationnel, les constantes de couplage vicinal  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  sont d'un grand intérêt. L'application de la relation de Karplus, avec translation de la courbe suivant l'axe des  $J$  pour tenir compte de l'électronégativité des substituants<sup>11</sup> permet de déterminer, grossièrement tout au moins, la position de l'équilibre conformationnel. Les constantes de couplage observées

(Tableau 1) tendent à montrer qu'en solution on retrouve le conformère qui apparaît dans les structures obtenues par diffraction des RX. Cependant il semble bien que l'autre forme (groupement phényl du  $C_4$  en position pseudo-équatoriale) coexiste également, mais en proportion moindre, sauf dans le cas de la pyrazoline 4b.

#### Thermolyse des pyrazolines-1

Les pyrazolines-1 étudiées dans ce travail sont stables à température ambiante. Elles sont décomposées en phase pure vers 120°C sous atmosphère d'azote.

Le schéma général de la thermolyse des cinq dérivés *cis* et des cinq dérivés *trans* est décrit dans la Fig 3.

Les pourcentages relatifs des divers produits de

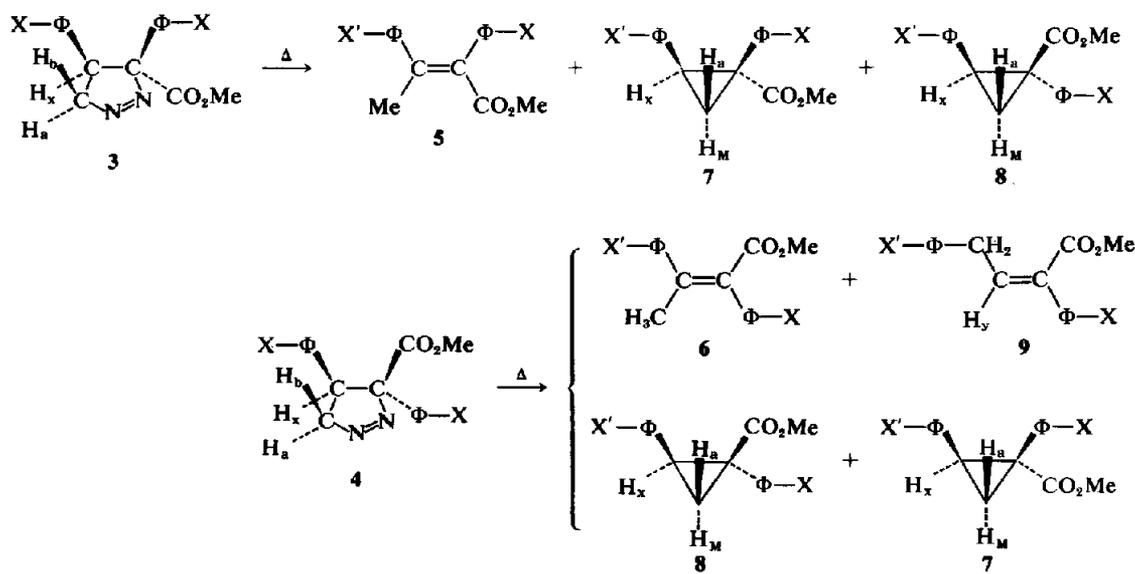


Fig 3. Produits de thermolyse.

décomposition sont repris dans le Tableau 2. Ils ont été déterminés par intégration des signaux relatifs aux fréquences de résonance des protons du carbométhoxy associé à chaque produit. La précision de cette méthode est de plus ou moins 5%.

Tous ces produits sont stables à la température de décomposition des pyrazolines.

A l'examen du Tableau 2, on remarque que les pyrazolines *cis* conduisent principalement aux oléfines *cis* obtenues par migration d'hydrogène; les cyclopropanes *cis* et *trans* y sont également formés, mais en proportion beaucoup moindre.

Tableau 2. Pourcentages relatifs des divers produits de décomposition

Pyrazoline	Produits de décomposition				
	5	6	9	7	8
3a	77%	—	—	20%	3%
4a	—	2%	7%	2%	89%
3b	91%	—	—	8%	1%
4b	—	2%	33%	2%	63%
3c	74%	—	—	24%	2%
4c	—	2%	14%	2%	82%
3e	70%	—	—	27%	3%
4e	—	1%	15%	1%	83%
3d	86%	—	—	12%	2%
4d	—	3%	20%	traces	77%

Les pyrazolines *trans* par contre conduisent principalement aux cyclopropanes *trans*; les produits secondaires sont les oléfines obtenues par migration de phényle. Accessoirement on observe des cyclopropanes *cis* et des oléfines *trans* obtenues par migration d'hydrogène.

La justification des structures proposées dans la Fig 3 se fait par RMN. Plus exactement, se sont les valeurs qui se dégagent de l'analyse des spectres RMN qui permettent une attribution univoque à la fois de la nature et de la géométrie des produits de thermolyse. Nous décrivons l'analyse de tous ces spectres dans les Tableaux 3 et 4.

Tableau 3. Spectres RMN des oléfines.

Oléfines	$\delta_{Me}$	$\delta_{OMe}$	$\delta_{H_y}$	$\delta_{CH_2}$	$\delta_a$	$\delta_{a'}$	<i>J</i>
5a	2.33	3.70	—	—	7.00	7.00	—
6a	1.98	3.33	—	—	7.23	7.23	—
5b	2.35	3.73	—	—	7.55	7.05	—
6b	2.03	3.42	—	—	7.87	7.28	—
5c	2.38	3.73	—	—	7.05	7.55	—
6c	2.01	3.40	—	—	7.40	7.77	—
5e	2.30	3.62	—	—	6.73	7.05	—
6e	2.00	3.35	—	—	7.08	7.27	—
5d	2.30	3.62	—	—	7.05	6.73	—
6d	1.97	3.38	—	—	7.30	7.05	—
9a	—	3.75	6.23	3.75	—	—	8
9b	—	3.72	6.45	3.80	—	—	8
9c	—	3.70	6.65	3.70	—	—	8
9e	—	3.77	6.18	3.72	—	—	8
9d	—	3.76	6.23	3.67	—	—	8

— Les déplacements chimiques,  $\delta$ , sont exprimés en ppm par rapport au TMS, référence interne.

— Les constantes de couplage, *J*, sont exprimées en Hz.

Les déplacements chimiques des divers protons peuvent s'expliquer par des effets d'anisotropie à longue distance:

— Un noyau aromatique blinde un autre noyau aromatique situé en *cis*.

— Un groupement ester déblinde un autre groupement placé en *cis*.

— Un noyau aromatique blinde un groupement Me ou COMe disposé en *cis*, dans une structure cyclopropanique.

— La valeur du déplacement chimique de  $H_y$  dans les composés 9 indique que ce proton est *trans* par rapport au groupement ester.

Tous ces effets sont cohérents entre eux et convergent vers une attribution de structure univoque.

#### Cinétique de thermolyse

La vitesse de décomposition des pyrazolines-1 a été suivie à plusieurs températures en mesurant la

Tableau 4. Spectres RMN des cyclopropanes

Cyclopropanes	$\delta_A$	$\delta_M$	$\delta_X$	$\delta_\phi$	$\delta_{\phi'}$	$\delta_{OMe}$	$J_{AX}$	$J_{MX}$	$J_{AM}$
7a	1.77	2.05	3.12	7.00	7.00	3.60	7.2	9	5.4
8a	2.36	1.63	2.90	7.23	7.23	3.21	7.5	9	5.4
7b	1.94	2.05	3.15	7.55	7.05	3.63	7.2	9	5.3
8b	2.38	1.72	2.85	7.87	7.28	3.27	6.75	9	5.4
7c	1.95	2.07	3.20	7.05	7.55	3.60	7.2	9	5.3
8c	2.35	1.71	2.92	7.40	7.77	3.28	6.75	9	5.4
7e	1.78	2.08	3.05	6.73	7.05	3.58	7.2	9	5.4
8e	2.31	1.58	2.83	7.08	7.27	3.22	7.5	9	5.4
7d	1.75	2.09	3.07	7.05	6.73	3.59	7.2	9	5.4
8d	2.28	1.60	2.81	7.30	7.05	3.25	7.5	9	5.4

Les fréquences de résonance sont exprimées en ppm ( $\delta$ ) par rapport au TMS, référence interne.

Les constantes de couplage, *J*, sont exprimées en Hz.

quantité d'azote dégagé en fonction du temps. L'appareil utilisé est décrit dans la partie expérimentale. Toutes ces réactions se sont révélées d'ordre 1, ainsi que l'indiquent à titre d'exemple les Figs 4 et 5.

L'analyse de ces courbes, par utilisation de la théorie du complexe activé conduit aux valeurs du Tableau 5.

Les températures auxquelles se sont effectuées

les mesures varient dans un intervalle de 0-1°C, ce qui entraîne une précision de plus ou moins 2 kcal/mole sur les enthalpies d'activation et une précision de plus ou moins 2 u.e. sur les entropies d'activation.

Afin de compléter cette étude, une seconde méthode cinétique, l'analyse thermique différentielle (DTA) à également été utilisée.<sup>12</sup> Les mesures cinétiques ont été effectuées en phase pure (Fig 6)

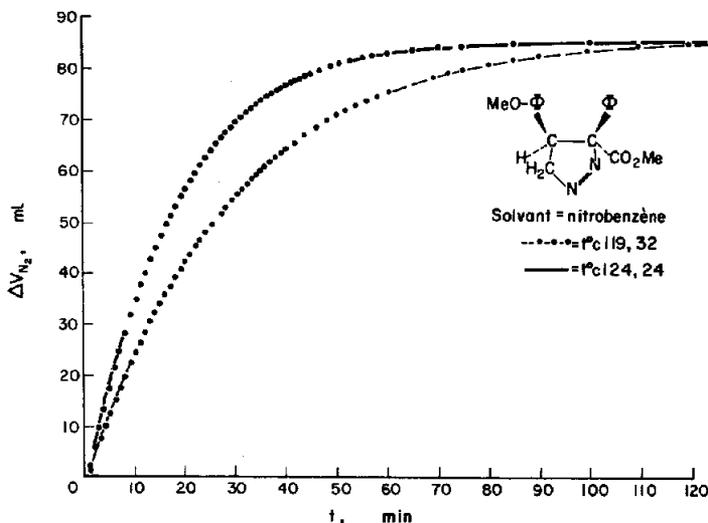


Fig 4.

Tableau 5. Paramètres d'activation relatifs aux cinétiques de thermolyse suivies par volumétrie

Pyrazoline	t°C	k × 10 <sup>4</sup> (sec <sup>-1</sup> )	log A	ΔH <sub>120°</sub> ‡	ΔS <sub>120°</sub> ‡	10 <sup>4</sup> × k <sub>120°</sub>	ΔG <sub>120°</sub> ‡	Solvant
3a	119.75	11.03	13.48	28.8	0.6	11.3	28.5	décaline
	130.02	28.92						
4a	119.8	7.604	14.14	30.3	3.6	7.76	28.8	décaline
	130.02	20.82						
3a	119.05	5.384	13.85	29.9	2.3	5.92	29	nitrobenzène
	130.02	15.74						
4a	120.00	3.150	14.66	31.9	6.1	3.15	29.5	nitrobenzène
	130.01	8.908						
3b	119.28	15.82	14.22	29.8	4.0	17	28.2	nitrobenzène
	109.96	6.098						
4b	119.18	11.46	14.33	30.2	4.5	12.44	28.5	nitrobenzène
	108.54	3.782						
3c	119.72	4.428	14.10	30.6	3.4	4.56	29.2	nitrobenzène
	124.87	7.447						
4c	119.45	4.481	16.72	35.3	15.4	4.78	29.2	nitrobenzène
	124.87	8.407						
3e	119.2	6.765	14.42	30.8	4.9	7.34	28.9	nitrobenzène
	124.32	11.40						
4e	—	—	—	—	—	—	—	—
3d	119.22	5.908	13.83	29.8	2.2	6.39	29	nitrobenzène
	124.24	9.703						
4d	119.16	2.650	15.79	34.0	1.2	2.91	29.6	nitrobenzène
	127.69	6.846						

Les valeurs enthalpiques sont exprimées en kcal/mole; les valeurs entropiques en u.e.

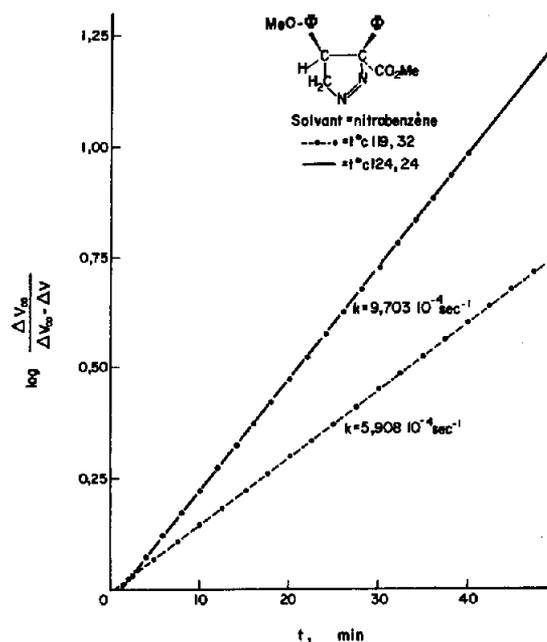


Fig 5.

en absence de tout solvant. On y observe donc tout d'abord l'endotherme de fusion suivi de l'exotherme de décomposition. En général, le phénomène de fusion se produit à des températures suffisamment éloignées du phénomène de décomposition pour ne pas créer d'interférence entre eux. Cependant dans le cas des pyrazolines 4b, 4c et 4d la fusion ne se produit pas avant 140°C et on constate que tant que la pyrazoline est imbriquée dans un réseau cristallin, aucune décomposition ne se produit, alors qu'à ces températures la thermolyse devrait déjà être bien avancée. C'est seulement après la fusion que l'azote commence à se dégager et même, la réaction s'accélère pour retrouver son régime

d'équilibre, à ces températures. Il est donc nécessaire dans ces trois cas de dissoudre la pyrazoline dans ses propres produits de décomposition pour déplacer l'endotherme de fusion.

L'analyse de toutes ces courbes a permis de dégager les paramètres d'activation par la méthode publiée par ailleurs.<sup>12</sup>

La Fig 7 donne à titre d'exemple la droite d'Arrhenius correspondant à la Fig 6.

Le Tableau 6 donne les valeurs des paramètres d'activation pour la décomposition thermique en phase pure.

Malgré la différence de milieu, tous ces paramètres sont très semblables à ceux de la volumétrie.

L'analyse thermique différentielle fournit également une valeur approchée des enthalpies de fusion et de thermolyse à  $\pm 5\%$  près (Tableau 6).

#### DISCUSSION

La thermolyse des pyrazolines-1 est une réaction qui donne lieu à une compétition entre la formation d'oléfines et de cyclopropanes. Pour les composés étudiés dans ce mémoire, une simple inversion de géométrie des groupements aromatiques suffit pour favoriser très nettement la formation d'oléfines par migration d'hydrogène pour une configuration *cis*, la formation de cyclopropanes pour une configuration *trans*.

La substitution au niveau des groupes phényles n'exerce aucun effet déterminant et n'a finalement qu'une valeur de systématisation. Si cet effet existe, il est cependant difficilement corrélable.

Analysons successivement les résultats de la cinétique de pyrolyse et les facteurs qui influencent la formation des oléfines et des cyclopropanes.

#### Analyse cinétique de la thermolyse des pyrazolines-1

Tout d'abord, quelles que soient les conditions expérimentales des mesures cinétiques, on re-

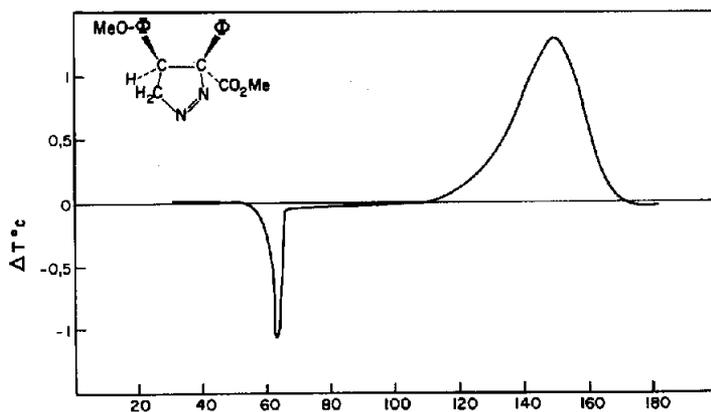


Fig 6.

Tableau 6. Paramètres cinétiques relatifs aux cinétiques de thermolyse suivies par DTA

Pyrazoline	$\Delta H$ fusion	$\Delta H$ thermolyse	log A	$\Delta H_{120^\circ}^\ddagger$	$\Delta S_{120^\circ}^\ddagger$	$10^4 \times$ $k_{120^\circ}$	$\Delta G_{120^\circ}^\ddagger$
3a	6.2	38.2	14.66	31.4	6	5.15	29.1
4a	7.2	33.3	15.99	34.6	12	2.13	29.8
3b	(2.9)	28.4	14.76	30.9	6.5	13.8	28.4
4b	—	—	14.87	31.4	7	9.45	28.7
3c	6.2	37.7	15.27	33.0	8.8	3.12	29.5
4c	—	—	15.58	33.5	10.2	3.37	29.4
3e	6.4	37.1	14.91	31.9	7.2	5.64	29.1
4e	6.1	30.9	15.85	34.1	11.4	2.92	29.6
3d	4.5	37.2	14.51	31.2	5.3	5.15	29.1
4d	—	—	15.80	34.3	11.2	2.10	29.8

Les valeurs enthalpiques sont exprimées en kcal/mole; les valeurs entropiques en u.e.

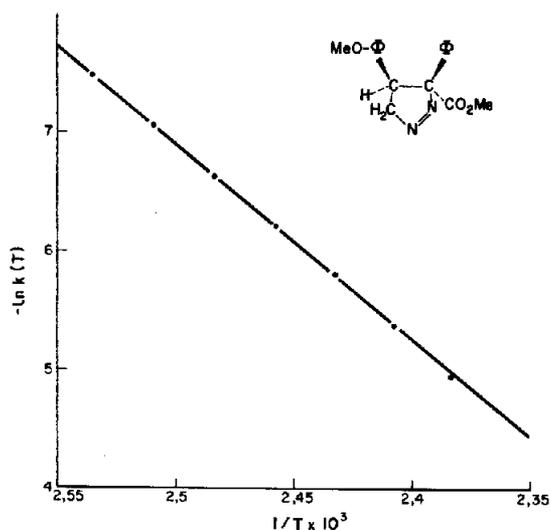


Fig 7.

marque une différence de comportement plus ou moins constante entre les décompositions des pyrazolines *cis* et des pyrazolines *trans*. En effet, les enthalpies d'activation des pyrazolines *cis* sont toujours inférieures d'environ 2 kcal/mole à celles des pyrazolines *trans*, alors que les entropies d'activation des composés *trans* sont toujours supérieures à celles des composés *cis*. Ces différences sont cependant à la limite de l'erreur expérimentale. Seule la manière systématique avec laquelle on les retrouve, quelle que soit la technique de mesure utilisée, permet d'affirmer qu'elles sont significatives. Il n'en reste pas moins que l'interprétation en est extrêmement délicate.

De toute manière, la vitesse de thermolyse des pyrazolines *cis* et *trans* varie de manière parallèle par substitution dans les noyaux aromatiques et par changement de milieu (phase pure-nitro-

benzène-décaline). De plus, ces variations sont relativement faibles. Par exemple, la vitesse dans la décaline est deux fois plus importante que dans le nitrobenzène. Ceci indiquerait donc que la polarité générale, au niveau de l'état de transition ou de l'intermédiaire supposé de ces thermolyses, n'est certainement pas plus accentuée que dans la pyrazoline de départ. La cinétique ne nous renseigne que très peu sur la nature de l'intermédiaire ou de l'état de transition dans ces réactions.

Relevons cependant les thermolyses des pyrazolines 3a et 4a où l'enthalpie d'activation est plus faible que dans tous les autres cas.

En effet, la présence de  $\phi\text{-NO}_2$  rapproche ces molécules des pyrazolines portant deux groupes activants en position 3.

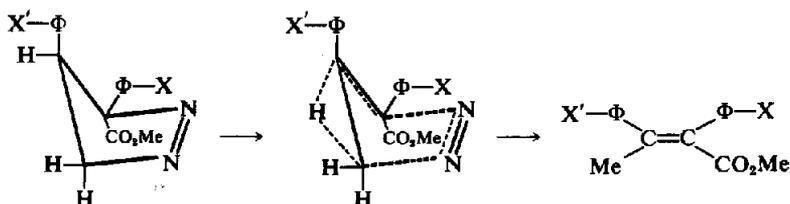
#### Formation des oléfines

En résumé, rappelons qu'une configuration *cis* des phényles au niveau de la pyrazoline-1 engendre exclusivement la formation d'oléfines  $\beta$ -méthylées, par migration d'hydrogène (5a, 5b, 5c, 5e, 5d), tandis qu'une configuration *trans* engendre principalement la formation d'oléfines par migration de phényle (9a, 9b, 9c, 9e, 9d).

Tous ces produits insaturés gardent la même configuration des groupements aromatiques que les pyrazolines dont ils proviennent.

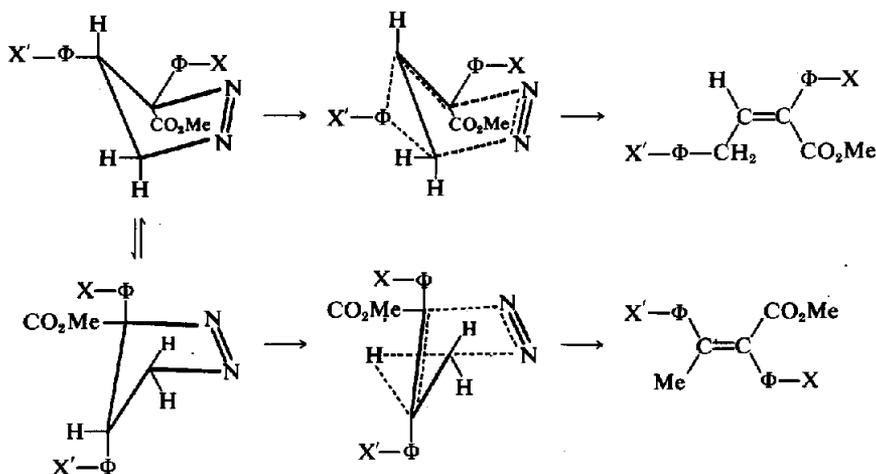
Le haut degré de stéréospécificité de ces réactions est donc bien en accord avec l'hypothèse d'un mécanisme concerté ou du moins d'un mécanisme où la migration de l'hydrogène ou du phényle serait déjà bien avancée lors du départ d'azote.<sup>5</sup>

Il est généralement admis que la configuration et la nature des oléfines formées dans la thermolyse des pyrazolines dépendent étroitement de la conformation de ces dernières. En particulier, le groupement migrant devrait se trouver en position pseudo-équatoriale dans la pyrazoline. Dans cette optique, les oléfines *cis*  $\beta$ -méthylées proviendraient de la conformation des pyrazolines *cis* où l'hydrogène du carbone 4 est pseudo-équatorial:



On peut s'étonner cependant de ne pas observer la migration de phényle au départ de l'autre conformère.

Quant aux oléfines *trans* observées dans la thermolyse des pyrazolines *trans* elles proviendraient respectivement des conformères dans lesquels l'hydrogène ou le phényle sont en position pseudo-équatoriale:



Dans ce cas cependant, il est curieux de constater que le conformère dans lequel l'hydrogène est en position favorable pour migrer ne donne qu'un faible pourcentage d'oléfine  $\beta$ -méthylée.

On peut se demander si le cyclopropane obtenu en majorité dans cette réaction ne proviendrait pas précisément de ce conformère, et si oui, quels sont les facteurs qui favorisent l'obtention de micro-cycle au détriment de la migration d'hydrogène.

Nos résultats sont comparables à ceux de Van Auken et Rinehart<sup>13</sup> qui ont étudié la thermolyse des diméthyl-3,4 carbométhoxy-3 pyrazolines-1. Une configuration *cis* des groupements méthyles y favorise également la formation d'oléfines  $\beta$ -méthylées.

Il est intéressant de noter qu'une migration autre que celle de l'hydrogène n'a jamais été décrite dans la décomposition thermique des pyrazolines ne portant qu'un groupement activant sur le carbone 3. Il faut donc en déduire qu le groupement aromatique en C<sub>3</sub> a une influence électronique analogue à celle d'un groupement électroattracteur classique (CN, CO<sub>2</sub>R).

#### Formation des cyclopropanes

La formation des cyclopropanes à partir de pyrazolines ne comportant qu'un seul groupement activant a souvent été considérée comme un processus concerté. Le manque d'information stéréochimique en C<sub>5</sub> ne permet pas de trancher la question.

La thermolyse des pyrazolines étudiées dans ce

travail conduit à la formation de cyclopropanes avec une rétention marquée de géométrie. Une configuration *trans* des groupements aromatiques favorise très nettement la formation des cycles à trois pièces.

Cependant, la rotation autour de la liaison C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> est également possible dans la thermolyse des pyrazolines *cis* plus particulièrement.

Tous ces phénomènes semblent donc indiquer que la formation des cyclopropanes se fait à partir d'une entité libre d'azote, ou du moins d'une entité où la rotation autour de C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> serait possible, à la restriction près que les vitesses de cyclisation seraient nettement supérieures aux vitesses de rotation.

#### Conclusion générale

La mécanisme de thermolyse des pyrazolines-1 est encore très mal connu. Cependant, l'influence de la configuration des substituants semble déterminante dans la compétition oléfines-cyclopropanes.

En première hypothèse, on peut se demander si

ce n'est pas la répartition de l'énergie vibrationnelle sur les différents fragments, lors du départ d'azote, qui imposerait l'issue de cette compétition.

Ce serait donc la configuration des phényles sur le cycle pyrazolinique qui serait en quelque sorte responsable de cette différence de répartition d'énergie vibrationnelle sur les différents fragments.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

**Synthèse des acides  $\alpha$ -phényl cinamiques.** Nous avons suivi le mode opératoire décrit par Ketcham et Jambotkar.<sup>14</sup> La synthèse fournit les acides *cis* et *trans*. Leur séparation se fait par précipitation sélective en fonction du pH du milieu.

**Synthèse du  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .** Le  $\text{CH}_2\text{N}_2$  a été obtenu d'après les indications de B. Eistert *et al.*<sup>15</sup>

**Obtention des esters méthylées.** Un gramme d'acide  $\alpha$ -phényl cinamique est dissous dans 100 ml d'éther. On ajoute à cette solution une solution de  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , préparée à partir de 5 g de N-nitrosométhyl urée dans 100 ml d'éther. On agite pendant une demi-heure.

Chasser le solvant. Cristalliser dans le MeOH. Nous exposons dans le Tableau 7 diverses caractéristiques de ces esters.

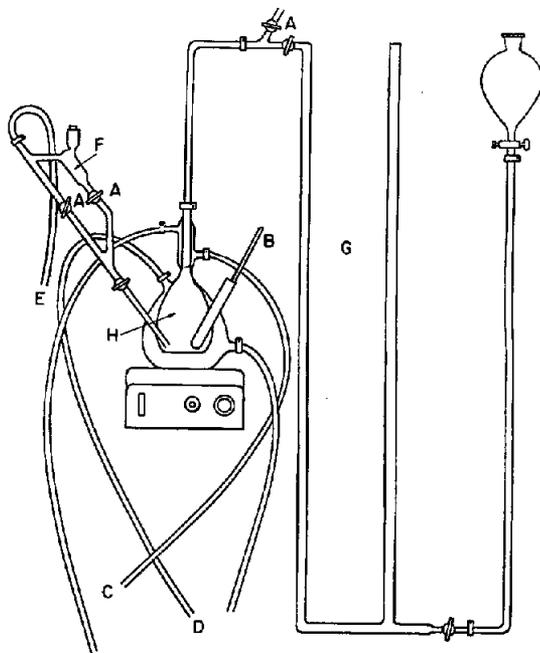
**Synthèse des pyrazolines-1.** On dissout 1 g d'ester méthylé dans 100 ml d'éther. On ajoute ensuite la solution de  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , préparée à partir de 10 g de N-nitrosométhyl urée, à l'abri de la lumière et à température ordinaire. On laisse reposer pendant 10 jours.

Après ce délai on chasse le solvant sous vide. On

reprend l'huile au MeOH et on cristallise dans ce même solvant à moins 15°C. Nous donnons dans le Tableau 8 les analyses élémentaires et les points de fusion des composés étudiés ainsi que les masses moléculaires déterminées par spectrométrie de masse.

**Cinétiques de thermolyse.** (i) **Volumétrie.** La Fig 8 présente une version modifiée de l'appareil proposé par R. C. Petersen, J. Hodge Markgraf et S. Ross.<sup>16</sup>

Le principe en est classique. Toutes les mesures se déroulent entre 120 et 130°C. Les échantillons de pyrazolines sont dissous dans un minimum de solvant ( $\pm 1$  g de pyrazoline dans 5 à 10 ml de solvant) et introduits dans le



A = Robinets  
B = Poche thermométrique  
C = Système de réfrigération  
D = Système de thermostatisation  
E = Tube relié à bonbonne d'azote  
F = Dispositif d'introduction de l'échantillon

Fig 8.

Tableau 7. Caractéristiques des esters

Esters	PF (°C)	IR $\nu_{\text{C=O}}$	RMN $\tau_{\text{H}}$
1a	76	1707	2.15
2a	—	1735	2.97
1b	104	1713	2.04
2b	140	1725	2.83
1c	137	1717	2.15
2c	152	1728	2.93
1d	92	1710	2.19
2d	58	1722	2.84
1e	84	1712	2.19
2e	56	1722	2.86

Tableau 8. Caractéristiques pondérales des pyrazolines-1

Pyrazoline	PF (°C)	masse moléculaire	%C <sub>obs.</sub>	%C <sub>cal.</sub>	%H <sub>obs.</sub>	%H <sub>cal.</sub>	%N <sub>obs.</sub>	%N <sub>cal.</sub>
3a	84	280	72.63	72.86	5.80	5.71	10.21	10.00
4a	100	280	72.93	72.86	5.77	5.71	10.28	10.00
3b	50	325	62.44	62.78	4.81	4.61	12.83	12.92
4b	135	325	62.78	62.78	4.71	4.61	13.20	12.92
3c	115	325	62.59	62.78	4.69	4.61	12.85	12.92
4c	140	—	62.58	62.78	4.58	4.61	12.83	12.92
3d	55	310	69.58	69.67	5.77	5.80	9.01	9.03
4d	140	310	69.58	69.67	5.92	5.80	9.16	9.03
3e	78	310	70.00	69.67	5.66	5.80	9.19	9.03
4e	93	310	69.45	69.67	5.77	5.80	9.18	9.03

Tableau 9. Analyses élémentaires des mélanges bruts de thermolyse

Décomposition de	%C <sub>obs.</sub>	%C <sub>cal.</sub>	%H <sub>obs.</sub>	%H <sub>cal.</sub>	%N <sub>obs.</sub>	%N <sub>cal.</sub>
3a	80.91	80.93	6.20	6.39	—	—
4a	80.83	80.93	6.17	6.39	—	—
3b	68.65	68.68	5.02	5.09	4.99	4.71
4b	68.74	68.68	4.93	5.09	4.87	4.71
3c	68.62	68.68	5.06	5.09	4.74	4.71
4c	69.04	68.68	4.98	5.09	4.82	4.71
3d	76.44	76.57	6.45	6.43	—	—
4d	76.63	76.57	6.25	6.43	—	—
3e	76.21	76.57	6.28	6.43	—	—
4e	76.23	76.57	6.30	6.43	—	—

compartiment F (Fig 8). Cette solution est alors projetée dans l'enceinte de réaction H, où 80 ml de ce même solvant sont déjà thermostatés à la température désirée.

Aparavent, il convient de purger, via le tube E (Fig 8) le solvant avec de l'azote sec pendant vingt minutes environ.

Ce procédé a l'avantage de conduire très rapidement (3 à 4 min) la solution à l'équilibre thermique.

(ii) *Analyse thermique différentielle*. Toutes les mesures d'analyse thermique différentielle ont été faites en phase sur un appareil Dupont 900 Thermal analyzer.

Nous l'avons étalonné, sur base de la chaleur de fusion de l'acide benzoïque afin de déterminer le coefficient de transfert thermique ( $K = 2.314 \cdot 10^{-3}$  cal./degré.seconde). Les échantillons de pyrazolines (5 à 6 mg) sont introduits dans de petites nacelles en aluminium. Les analyses ont été faites à une vitesse de chauffe de 5°C/min.

Lorsque c'était nécessaire, les produits de décomposition ont été mélangés à la pyrazoline dans la proportion 3/1.

*Décomposition thermique des pyrazolines-1*. Toutes les pyrazolines ont été décomposées de manière analogue, en phase liquide, à des températures légèrement supérieures à leur point de fusion en évitant par un balayage à l'azote préalable toute trace d'oxygène dans le milieu réactionnel.

Les produits obtenus constituent un mélange d'isomères. Seuls ont pu être isolés les produits principaux de thermolyse.

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur les mélanges bruts de décomposition (Tableau 9).

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R. J. Crawford and A. Mishra, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3963 (1966).
- <sup>2</sup>C. G. Overberger, R. E. Zangaro, R. E. K. Winter and J. P. Anselme, *J. Org. Chem.* **36**, 975 (1971); C. G. Overberger, R. E. Zangaro and J. P. Anselme, *ibid.* **31**, 2046 (1966).
- <sup>3</sup>D. E. McGreer and J. W. McKinley, *Can. J. Chem.* **49**, 105 (1971).
- <sup>4</sup>J. Hamelin et R. Carrie, *Bull. Soc. Chim.* 2162 (1968); 2513 (1968); 3000 (1968); 313 (1969).
- <sup>5</sup>D. E. McGreer, N. W. K. Chiu and M. G. Vinje, *Can. J. Chem.* **43**, 1398 (1965); D. E. McGreer, N. W. K. Chiu, M. G. Vinje and K. C. K. Wong, *Can. J. Chem.* **43**, 1407 (1965).
- <sup>6</sup>J. P. Deleux, *Thèse de doctorat*, Louvain (1972).
- <sup>7</sup>J. C. Bourmanne, J. P. Deleux, G. Leroy et J. Weiler, *Bull. Soc. Chim. Belges* **79**, 543 (1970).
- <sup>8</sup>M. P. Rousseaux, J. Meunier-Piret, J. P. Putzeys, G. Germain et M. Van Meerssche, *Acta Cryst.* **B 28**, 1720 (1972); B. Dewulf, J. Meunier-Piret, J. P. Putzeys, G. Germain et M. Van Meerssche, *ibid.*, à paraître.
- <sup>9</sup>J. R. Durig, J. M. Karriker and W. C. Harris, *J. Chem. Phys.* **52**, 6096 (1970).
- <sup>10</sup>A. Gieren, K. Burger and J. Fehn, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1**, N°3, 223 (1972).
- <sup>11</sup>R. U. Lemieux, J. D. Stevens and R. R. Fraser, *Can. J. Chem.* **40**, 1955 (1962).
- <sup>12</sup>H. J. Borchardt and F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 41 (1957).
- <sup>13</sup>T. V. Van Auken and K. L. Rinehart Jr., *ibid.* **84**, 3736 (1962).
- <sup>14</sup>R. Ketcham and D. Jambotkar, *J. Org. Chem.* **28**, 1034 (1962).
- <sup>15</sup>*Aliphatische Diazoverbindungen Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl X/4, p. 537, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1968).
- <sup>16</sup>R. C. Peterson, J. M. Markgraf and S. D. Ross., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3819 (1961).