

LA CONDENSATION SUR LES OLEFINES DE DEUX DIPOLES-1,3 ISSUS DE L'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DES DIMETHYL-1,1 ET DIBENZYL-1,1 (DINITRO-2,4 PHENYL)-2 HYDRAZINES. MODES DE REACTION ET REACTIVITES

G. CAUQUIS* et B. CHABAUD

Laboratoire d'Electrochimie Organique et Analytique† du Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85X, 38041 Grenoble Cedex et Université Scientifique et Médicale de Grenoble, France

(Received in France 23 June 1977; Received in the UK for publication 15 August 1977)

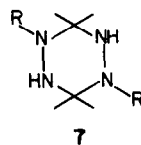
Résumé—L'action de la triéthylamine sur les solutions des cations diméthyl-1,1 ou dibenzyl-1,1 (dinitro-2,4 phényl)-2 diazénium préparés par voie électrochimique conduit, par déprotonation du groupement alkyle, aux dipôles-1,3 imines d'azométhines correspondants. Ces deux dipôles réagissent facilement avec les doubles liaisons riches en électrons mais ne réagissent pas avec les doubles liaisons pauvres en électrons. Leurs réactions de condensation sont concertées et régiosélectives et conduisent à des pyrazolidines. Une interprétation qualitative basée sur une méthode de perturbation des orbitales frontières est donnée pour expliquer la réactivité du dipôle-1,3 et la stéréochimie.

Abstract—The action of triethylamine on the solutions of the electrochemically prepared 1,1-dimethyl or 1,1-dibenzyl-2-(2,4-dinitrophenyl) diazenium cations gives the corresponding azomethine-imine 1,3-dipoles by deprotonation of the alkyl group. These two dipoles react readily with electron-rich double bonds but not with electron-poor double bonds. Their condensation reaction gives pyrazolidines in a concerted and regioselective fashion. A qualitative interpretation based on a perturbational frontier orbital treatment model is given to explain the 1,3-dipole reactivity and stereochemistry.

Parmi les nombreux dipôles-1,3 étudiés par Huisgen et son équipe, les imines d'azométhines sont particulièrement intéressantes tant par leurs réactions avec les oléfines que par la facilité de leur obtention.¹ Ainsi, l'imine d'azométhine **2** est obtenue par déprotonation du sel de N-arylamino dihydro-3,4 isoquinolinium **1**.

Nos travaux antérieurs sur les cations diazénium² nous ont amenés à supposer que la déprotonation des cations diazénium **3** issus d'hydrazines disubstituées asymétrique pourraient fournir des imines d'azométhines **6** à condition que soit évitée la dimérisation, en tétrazènes **5**, des diazènes **4** isomères de **6**. La supposition semblait raisonnable du fait que certaines réactions censées fournir des cations diazénium aient parfois conduit³ à des hexahydratétrazines **7** qui peuvent être considérées comme des dimères des imines **6**.

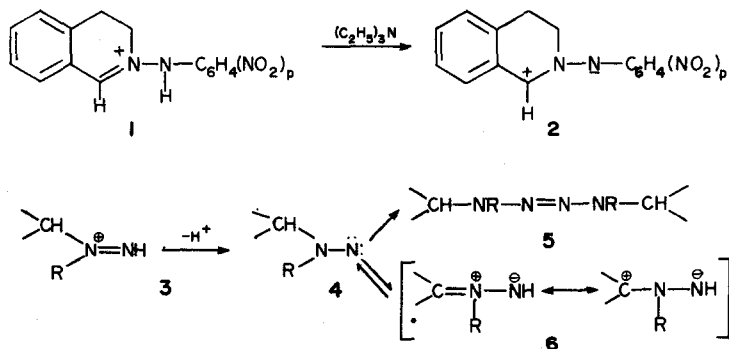
Pour éviter la dimérisation des diazènes **4** qui peut avoir lieu même en milieu neutre,⁴ il suffit de substituer

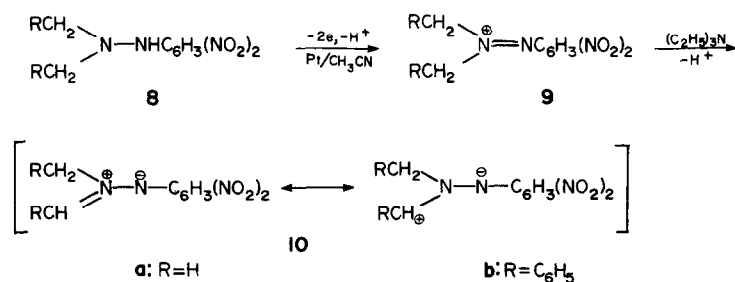


l'azote terminal par un groupe non partant. Ceci a déjà pu être réalisé dans le cas de la triphénylhydrazine.⁵ La formation de l'imine d'azométhine sera en outre favorisée si ce groupe non partant est fortement attracteur.

Ainsi, les cations diazénium **9** qui sont obtenus par oxydation anodique des dialkyl-1,1 et dibenzyl-1,1 (dinitro-2,4 phényl)-2 hydrazines **8** sont incolores. Mais sous l'effet de la triéthylamine, ils se transforment en des espèces ayant la coloration rouge caractéristique attribuée¹ par Huisgen *et al.* à l'imine **2**. Les espèces ainsi obtenues sont sans doute les dipôles **10** comme le prouve leur addition sur diverses oléfines ajoutées à leur solution.

†Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 675.

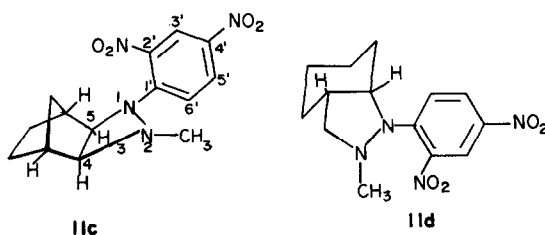
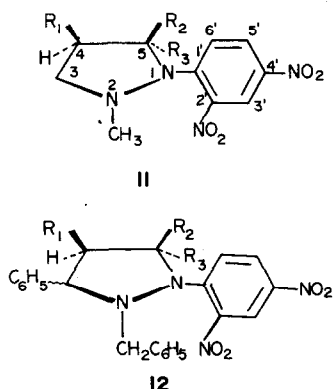




A notre connaissance, cette méthode électrochimique de préparation d'imines d'azométhines n'avait jamais été décrite.

Addition des dipôles 10a et 10b sur les oléfines. Structure des composés obtenus

Les dipôles **10a** et **10b** obtenus par addition d'un équivalent de triéthylamine à une solution des cations diazenium correspondants sont mis en présence d'un excès d'oléfine (environ deux fois la quantité stoechiométrique). Après un temps de contact variable avec la réactivité de l'oléfine, on isole les pyrazolidines **11** et **12** (Tableaux 1 et 2).



coplanétité du phényle et du cycle de la pyrazolidine. Ce phényle peut en fait adopter deux conformations privilégiées situées sensiblement à 180° l'une de l'autre et ayant respectivement leur groupe nitro en position *endo* et *exo* par rapport au norbornane. Ainsi qu'on le verra par ailleurs,⁹ toutes les autres pyrazolidines **11** ayant un hydrogène en 5 fournissent en spectrométrie de masse un ion $\text{M}^{+} - \text{OH}^{\cdot}$ résultant de la capture de cet hydrogène par le groupe nitro en 2'. L'absence de cet ion dans le spectre de **11c** incite donc à lui attribuer préférentiellement la conformation représentée ci-dessus dans laquelle le groupe nitro est en *exo* par rapport au norbornane.

Pour la pyrazolidine **11d**, le groupe phényle ne peut pas non plus être coplanaire avec l'hétérocycle mais on observe bien en spectrométrie de masse⁹ l'ion $\text{M}^{+} - \text{OH}^{\cdot}$.

Les pyrazolidines **11e** et **11f** présentent un problème supplémentaire, à savoir la détermination de la double liaison qui a réagi. Dans le cas de **11e**, il s'agit de la double liaison méthylée puisque le spectre RMN possède le groupe ABX caractéristique du reste vinylo. Au contraire, dans le cas de **11f**, c'est la double liaison non méthylée qui a subi l'addition puisque la RMN montre un proton vinylo ($\delta = 5.80$ ppm) couplé ($J = 6.5$ Hz) avec ceux du reste méthyle ($\delta = 1.73$ ppm).

Pour ces deux pyrazolidines et pour **11g**, on note que le proton en position 6' du phényle est plus blindé (env. 1 ppm) que dans le cas des composés **11** dépourvus de reste vinylo. Dans la mesure où le reste vinylo est bien en position 5 sur l'hétérocycle, les modèles moléculaires montrent que ce proton est dans la zone de blindage de la double liaison vinylo. Un tel effet a déjà été observé dans la série des pyrazolines.¹⁰ La position des restes vinylo en 5 est confirmée par l'absence de l'ion $\text{M}^{+} - \text{OH}^{\cdot}$ dans les spectres de masse de **11e** et de **11g** alors qu'il existe dans celui de **11f**.

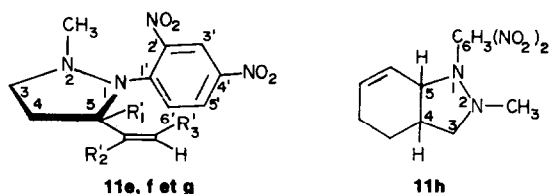
Ces trois composés présentent aussi deux conformations préférentielles pour le reste phényle. Le blindage du proton situé en 6' montre qu'est favorisée celle dans laquelle le groupe nitro en 2' et le reste vinylo sont de part et d'autre du plan de la pyrazolidine.

Dans la pyrazolidine **11h**, c'est la position de la double liaison cyclohexénique qui demande à être précisée. Or, les arguments de spectrométrie de masse et de RMN utilisés précédemment ne sont plus applicables. En effet, l'absence de substituant sur le système diénique initial

Afin de discuter les modes de réaction des imines d'azométhines **10a** et **10b**, il importait d'établir aussi complètement que possible la structure des composés obtenus.

Les pyrazolidines **11**. L'addition de **10a** sur les *cis* et *trans*-butène-2 se fait avec rétention de configuration. En effet, le spectre RMN de **11a** montre un couplage de 12 Hz entre les protons 4 et 5 de l'hétérocycle tandis que ce couplage n'est pas visible chez **11b**. Compte tenu de la courbe de Karplus,⁶ les angles dièdres définies par ces hydrogènes sont donc bien respectivement voisins de 0° et 120° .

La pyrazolidine **11c** a un spectre RMN qui permet de lui attribuer une structure *exo*. En effet, le proton en position 5 de l'hétérocycle qui possède un $\delta = 3.73$ ppm en raison de la présence du groupe dinitro-2,4 phényle n'est pas couplé avec le proton qui est en tête de pont sur le norbornane, ce qui permet de lui attribuer⁷ une position *endo*. En outre, le couplage de 8.5 Hz qu'il a avec le proton situé en 4 est voisin du couplage de 9.0 Hz attribué⁸ aux deux protons *endo* du norbornane. Ce couplage serait voisin de 12 Hz si ces protons étaient *exo*.⁸ L'interaction stérique qu'a le groupe nitro situé en 2' sur le phényle, avec le méthyle en 2 de la pyrazolidine et l'hydrogène en tête de pont du norbornane interdit la



autorise dans les deux structures possibles la formation de l'ion M^+-OH^- qui est d'ailleurs bien observé. D'autre part, les modèles moléculaires montrent que le proton en 6' ne peut se trouver dans la zone de blindage de la double liaison quelle que soit la conformation du groupe phényle. Ce proton a d'ailleurs un $\delta = 7.63$ ppm très voisin de celui de la pyrazolidine **11d**. Si le reste vinylic n'était pas fixé sur le carbone 5 de l'hétérocycle, le déplacement chimique du proton fixé sur ce carbone ne devrait pas être affecté quand on passe de **11h** à son homologue hydrogéné **11d**. Or, ce déplacement chimique qui est de 4.16 ppm dans **11h** est de 3.70 dans **11d**. Cette différence ne peut s'expliquer qu'en admettant que la double liaison intracyclique est proche du carbone 5 selon la structure indiquée ci-dessus.

Les pyrazolidines **12** sont structurellement identiques à leurs analogues N-méthylées. Le reste vinylic est bien en position 5 puisque l'ion M^+-OH^- n'apparaît pas en spectrométrie de masse. En RMN, l'observation de l'effet de blindage de la double liaison sur le proton situé en 6' n'est pas possible. Le signal de ce proton disparaît en effet dans le massif des protons des phényles liés aux sommets 2 et 3 de la pyrazolidine. On peut seulement noter qu'il n'apparaît pas dans la zone observable jusqu'à 7.4 ppm dans laquelle il devrait se trouver si la pyrazolidine ne possédait pas le reste vinylic en position 5.

DISCUSSION

Comparaison des réactivités des dipôles **10a** et **10b**

Les Tableaux 1 et 2 montrent que le dipôle dibenzyle **10b** est beaucoup moins réactif que son analogue diméthylé. Seules, deux oléfines dont les doubles liaisons sont enrichies en électron par des groupes alkyle ont réagi avec lui et les rendements sont faibles.

Deux causes au moins peuvent être à l'origine de ces

faibles rendements. La première, qui a une base expérimentale^{2c} est la facile hydrolyse du cation diazénium correspondant à **10b**. Ce cation peut donc avoir partiellement disparu avant l'action de la triéthylamine sur sa solution. La seconde cause peut être d'origine stérique. Les modèles moléculaires montrent que les groupes benzyle et dinitro-2,4 phényle masquent le site réactionnel du dipôle **10b**. Le nombre de ses conformations favorables à une cycloaddition est donc plus faible que pour son homologue **10a**.

Réactivité du dipôle **10a** vis-à-vis des diverses oléfines

Il est intéressant à ce propos de comparer le comportement de **10a** à celui de **2** qui a été opposé par Huisgen *et al.* à diverses oléfines.^{1a}

Ainsi, la double liaison tendue du norbornène est réputée pour être un bon dipolarophile et la condensation sur l'imine **2** s'effectue bien avec un rendement de 99%.^{1a} A l'opposé, le dipôle **10a** ne réagit qu'avec un rendement modeste (Tableau 1). De même, alors que **2** réagit sur le maléate et le fumarate d'éthyle avec des rendements qui sont respectivement de 95 et 97%,^{1a} aucune réaction n'est observée dans le cas de **10a**. D'une façon générale, alors que **2** réagit quasi-quantitativement avec les oléfines à déficience électronique et ne fournit que des rendements limités ou nuls avec les oléfines riches en électrons,^{1a} le dipôle **10a** se condense plus aisément avec ces dernières (Tableau 1). Par contre, une conjugaison délocalisant les électrons π de la double liaison comme dans le cas du styrène ou, à plus forte raison, provoquant un appauvrissement supprime toute réaction.

L'origine de cette différence de comportement entre **2** et **10a** pouvait avoir une origine stérique, les groupes inhibiteurs $-C_6H_5$ et $-CO_2C_2H_5$ pouvant éventuellement interdire l'approche de **10a**. Il semble, au vu des modèles moléculaires, qu'il n'en soit rien. Un effet de solvant peut également être rejeté puisque Huisgen, note¹¹ que les nombreuses condensations dipolaires-1,3 qu'il a réalisées n'ont jamais permis d'observer un tel effet d'une façon significative. L'explication de la différence entre **2** et **10a** doit donc être recherchée dans des effets électroniques.

Si l'on s'en tient au langage classique de la chimie

Tableau 1. Les méthyl-2 pyrazolidines **11a** à **11h** issues du dipôle **10a**.

Oléfine	Pyrazolidine	R ₁	R ₂	R ₃	Rdt %*
cis butène-2	11a	CH ₃	CH ₃	H	68
trans butène-2	11b	CH ₃	H	CH ₃	75
norbornène	11c	[norbornano-2,3]		H	22
cyclohexène	11d	[cyclohexano-1,2]		H	75
isoprène	11e	H	vinylic	CH ₃	60
pipérylène	11f	H	propényle	H	65
diméthyl-2,3 butadiène-1,3	11g	H	isopropényle	CH ₃	67
cyclohexadiène	11h	[Δ^3 -cyclohexano-1,2]		H	70
maléate d'éthyle					0
fumarate d'éthyle					0
styrène					0

* Par rapport à l'hydrazine de départ et non par rapport à l'imine d'azométhine.

organique, on peut noter que **2** a deux raisons pour s'additionner plus facilement que **10a** sur les oléfines à déficience électronique. La charge positive écrite sur le noyau saturé de l'isoquinoléine est en fait partiellement délocalisée sur le noyau aromatique. Cette délocalisation qui doit donner un caractère général d'électrophile au site actif constitué par l'enchaînement C-N-N ne peut exister chez le dipôle **10a**. Par ailleurs, dans ce dernier, le reste phényle porte deux groupes nitro alors qu'il n'en a qu'un dans **2**. Ces deux groupes attracteurs diminuerait le caractère nucléophile que pourrait posséder le site actif. Un tel effet des substituants sur la réactivité du dipôle se retrouve, par exemple, dans le cas des azides phénylés: la facilité de leur addition sur les doubles liaisons à forte densité électronique augmente avec le pouvoir attracteur du substituant porté par le phényle.¹¹

Les observations qui précèdent peuvent être rationalisées en termes d'énergies d'orbitales moléculaires en reprenant une approche théorique de la réaction d'addition dipolaire récemment développée par Huisgen¹² sur la base de calculs mettant en oeuvre une méthode de perturbation limitée aux orbitales frontières. Ces calculs supposent que la réaction est une cycloaddition à symétrie orbitale autorisée¹⁴ du type $[\pi^4s + \pi^2s]$ et que la solvataion n'a pas à être prise en compte. Dans ces conditions, la possibilité de cette réaction est à rechercher dans la comparaison des énergies d'interaction entre l'orbitale occupée la plus haute en énergie (orbitale HOMO) du dipôle et l'orbitale inoccupée de plus faible énergie (orbitale LUMO) du dipolarophile et réciproquement. Trois schémas d'interaction sont à distinguer selon que le dipôle et le dipolarophile sont porteurs de groupements accepteurs ou donneurs. Le dipôle **2** et le dipôle **10a** correspondent respectivement aux Schémas nommés I et III par Huisgen (Fig. 1).¹² Si on limite le calcul des interactions à celles se produisant entre orbitales frontières, on constate que la présence sur la dipolarophile de groupes attracteurs d'électrons qui en stabilisent les orbitales¹² est effectivement favorable à la réaction de **2**. Elle augmente en effet l'interaction entre l'HOMO du dipôle et la LUMO de l'oléfine qui est précisément l'interaction la plus forte. Inversement, dans le cas du dipôle **10a**, la présence de groupes donneurs sur le dipolarophile est favorable puisqu'elle déstabilise ses orbitales¹² et augmente ainsi l'interaction forte se produisant entre la LUMO du dipôle et l'HOMO de l'oléfine.

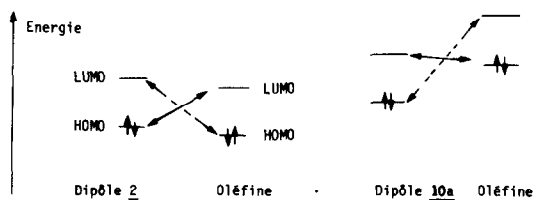


Fig. 1. Interactions HOMO-LUMO dans le cas du dipôle **2** et du dipôle **10a** (↔ interaction forte, ↔ interaction faible).

La considération des potentiels d'ionisation (PI) de diverses oléfines qui ont été opposées à **2** et à **10a** est en accord avec les conclusions précédentes. Ces PI sont la traduction expérimentale de l'énergie de l'HOMO de ces oléfines.¹² Or, les oléfines ayant réagi avec **10a** ont toutes¹⁵ un PI de l'ordre de 9 eV tandis que celui du styrène qui ne réagit pas est voisin de 10.5 eV. Les oléfines ayant un PI encore plus élevé telles que le fumarate et le maléate d'éthyle (env. 11.0 eV¹⁶) réagissent par contre très bien avec le dipôle **2**.

Stéreo-chimie de la réaction

La RMN a montré que l'addition du dipôle **10a** sur les *cis* et *trans*-butènes se fait avec rétention de la configuration. Ces additions stéréospécifiques sont en accord avec les nombreuses observations^{1a} faites à propos des cycloadditions des dipôles-1,3 stabilisés par distribution électronique en octet dont font partie les imines d'azométhines. Elles sont aussi en faveur d'un mécanisme d'addition concerté.

D'autre part, le dérivé issu du *cis*-butène est obtenu avec un rendement légèrement plus faible que celui qui provient du *trans*-butène. Ceci s'explique sans doute par une contrainte stérique existant dans le composé final et donc dans l'état de transition plus importante dans le premier cas.¹¹

L'addition des dipôles **10a** et **10b** pose également des problèmes de régiosélectivité. Dans le cas des pyrazolidines **11e** à **11h**, **12a** et **12b**, il s'agit de l'orientation du dipôle par rapport à la double liaison attaquée. De plus, dans le cas des composés **11e**, **11f** et **12b**, il s'agit du choix de la double liaison subissant la réaction.

Contrairement au comportement^{1a} de l'imine d'azométhine **2**, les dipôles **10a** et **10b** ne fournissent qu'un seul des deux régioisomères susceptibles de se former lorsqu'ils s'additionnent sur une double liaison dissymétriquement substituée. En effet, la RMN et la spectrométrie de masse des fractions fournies par les chromatographies n'ont jamais permis de mettre en évidence un second isomère à côté de celui qui comporte le reste vinyloxy en position 5 du noyau pyrazolidinique, c'est-à-dire en α de l'azote monosubstitué du dipôle.

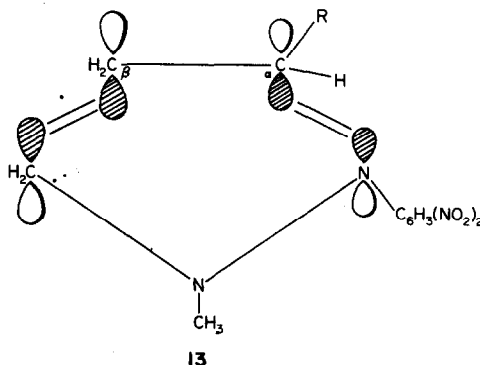


Tableau 2. Les benzyl-2 pyrazolidines **12a** et **12b** issues du dipôle **10b**

Oléfine	Pyrazolidine	R ₁	R ₂	R ₃	Rdt %
diméthyl-2,3 butadiène-1,3	12a	H	isopropényle	CH ₃	15
isoprène	12b	H	vinyloxy	CH ₃	12

De nouveau, ce résultat peut être interprété en utilisant la notion d'énergie d'interaction entre les orbitales frontières du dipôle et de l'oléfine dans l'état de transition. L'orientation qui est favorisée¹⁷ est celle dans laquelle se trouvent face à face les atomes du dipôle et de l'oléfine qui possèdent dans les orbitales interagissantes les coefficients d'orbitales atomiques les plus élevés. Or, l'introduction d'une conjugaison (reste vinylo) ou d'un groupement donneur d'électron sur le dipolarophile se traduit, dans la description de l'orbitale HOMO, par un coefficient du carbone situé en α de ces substitutions inférieur à celui du carbone en β .¹⁸

Par ailleurs, dans l'orbitale LUMO du dipôle, le coefficient de l'azote monosubstitué est inférieur à celui de l'atome de carbone.¹⁸ Dans ces conditions, l'état de transition le plus favorisé a la structure 13 qui explique bien la structures des composés isolés.

Quant au choix de la double liaison qui a réagi chez les diènes donnant naissance aux pyrazolidines 11e, 11f et 12b, il n'est pas possible de la déterminer *a priori*. On peut cependant faire remarquer que les dipôles 10a et 10b sont nettement électrophiles. Il est donc vraisemblable que la double liaison méthylée, dans le cas de l'isoprène, et celle qui ne porte pas de méthyle, dans le cas du pipérylène, sont des deux liaisons de ces diènes, celles qui sont plus riches en électrons. Ces observations pourraient être confirmées par des calculs de type CNDO/2 que nous n'avons pu effectuer faute de posséder la topologie exacte de ces molécules.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 337, les spectres UV sur un spectrophotomètre Beckman Acta IV. Les spectres de RMN ont été mesurés à 60 MHz sur un appareil Varian T-60 en solution dans le chloroforme deutérié, avec le TMS comme référence. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe AEI MS 50 sous 70 eV. Leur étude détaillée fait l'objet d'un autre travail.⁹ Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanées au banc chauffant Kofler.

Préparation des imines d'azométhine 10a et 10b

Une solution de 4×10^{-3} mole de dialkyl-1,1 (dinitro-2,4 phényl)-2 hydrazine¹⁹ dans 50 cm³ d'acétonitrile anhydre est oxydée sur platine au potentiel contrôlé de 1.2 V (réf. Ag/Ag⁺ 10⁻² M dans CH₂CN, électrolyte support LiClO₄ 10⁻¹ M). Après passage de 2 Faradays par mole, on obtient une solution incolore du cation diazenium 9. L'addition de 4×10^{-3} mole de triéthylamine transforme cette solution en une solution rouge sombre du dipôle-1,3.

Préparation des pyrazolidines

La méthode est générale et les rendements sont calculés à partir de l'hydrazine de départ. Ce sont donc des rendements globaux qui comprennent à la fois la préparation électrochimique du dipôle et sa réaction d'addition sur le substrat oléfinique. Toutes les pyrazolidines synthétisées ont pu être obtenues pures par chromatographie au benzène sur une colonne de silice de granulométrie 0.063-0.2 mm suivie d'une recristallisation dans l'éther de pétrole.

Triméthyl-2,4,5 (dinitro-2,4 phényl)-1 pyrazolidine cis 11a. A la solution de l'imine d'azométhine, on ajoute du *cis*-butène-2 sous forme d'un bulle à bulle dans la solution et on laisse en contact sous agitation environ quatre heures. La solution est alors évaporée sous vide jusqu'au voisinage de l'extrait sec et reprise à l'eau et à l'éther. L'éther décanté est séché sur chlorure de calcium et évaporée sous vide. Le produit cristallisé obtenu est chromatographié, recristallisé et donne 0.840 g (3×10^{-3} mole) de pyrazolidine 11a (Rdt = 68%). F = 92°C. Calc. (C₁₇H₁₆N₄O₄): C, 51.42; H, 5.75; N, 19.99; O, 22.83. Tr.: C, 51.48; H, 5.73; N, 19.94; O, 22.86%. IR(KBr): $\nu = 2800$ cm⁻¹ (N-CH₃); 1610, 1590, 1540,

1510 et 1490 cm⁻¹ (C₆H₃(NO₂)₂). UV(CH₃CN): λ_{\max} nm (log ϵ): 235 (3.83); 392 (3.78). RMN: partie dinitro-2,4 phényle: δ H(3') = 8.60 ppm, JH(3')H(5') = 2.5 Hz, doublet; δ H(5') = 8.18 ppm, JH(5')H(3') = 2.5 Hz, JH(5')H(6') = 9 Hz, quadruplet; δ H(6') = 7.60 ppm, H(6')H(5') = 9 Hz, doublet. Cycle de la pyrazolidine δ H(5) = 3.75 ppm, JH(5)CH₃(5) = 6 Hz, JH(5)H(4) = 12 Hz, octuplet. δ CH₃(5) = 1.18 ppm, JCH₃(5)H(5) = 6 Hz, doublet. δ H(4) + H(3) multiplet entre 2.4 ppm et 3.4 ppm. δ CH₃(4) = 1.18 ppm, JCH₃(4)H(4) = 6 Hz, doublet. δ CH₃(2) = 2.60 ppm.

Triméthyl-2,4,5 (dinitro-2,4 phényl)-1 pyrazolidine trans 11b. Rdt: 75%. F = 96-7°C. Calc. (C₁₇H₁₆N₄O₄): C, 51.42; H, 5.75; N, 19.99; O, 22.83. Tr.: C, 51.38; H, 5.78; N, 19.80; O, 22.85%. IR(KBr): $\nu = 2800$ cm⁻¹ (N-CH₃); 1605, 1590, 1540, 1520 et 1500 cm⁻¹ (C₆H₃(NO₂)₂). UV(CH₃CN): voir 11a. RMN: partie dinitro-2,4 phényle: voir 11a. Cycle de la pyrazolidine: δ H(5) = 3.38 ppm, JH(5)CH₃(5) = 6.5 Hz, quadruplet; δ H(4) + H(3) multiplet entre 3.2 et 2.7 ppm; δ CH₃(4) = 1.00 ppm, JCH₃(4)H(4) = 6.5 Hz, doublet; δ CH₃(2) = 2.64 ppm.

Méthyl-2 (dinitro-2,4 phényl)-1 (norbornano-2,3,4,5 pyrazolidine 11c. Rdt: 22%. F = 104-5°C. Calc. (C₁₅H₁₈N₄O₄): C, 56.60; H, 5.70; N, 17.60; O, 20.10. Tr.: C, 56.55; H, 5.66; N, 17.42; O, 20.30%. IR(KBr): $\nu = 2798$ cm⁻¹ (N-CH₃); 1580, 1540, 1500 et 1480 cm⁻¹ (C₆H₃(NO₂)₂). UV(CH₃CN): λ_{\max} nm (log ϵ): 391 (3.92). RMN: partie dinitro-2,4 phényle: voir pyrazolidine 11a. Cycle de la pyrazolidine: δ H(4) = 3.02 ppm, multiplet; δ H(3) = 2.75 ppm, multiplet; δ CH₃(2) = 2.43 ppm. Cycle du norbornane: δ H(1) = 2.28 ppm; δ H(4) = 2.16 ppm; δ H(7) = 1.55 et 1.58 ppm; δ H(5) + H(6) = multiplet entre 1.06 et 1.4 ppm.

Cyclohexano-1,2)-4,5 méthyl-2 (dinitro-2,4 phényl)-1 pyrazolidine 11d. Rdt: 75%. F = 108-9°C. Calc. (C₁₄H₁₈N₄O₄): C, 54.89; H, 5.92; N, 18.29; O, 20.89. Tr.: C, 54.74; H, 6.11; N, 20.63%. IR(KBr): 2805 cm⁻¹ (N-CH₃); 1602, 1575, 1520, 1495 et 1485 cm⁻¹ (C₆H₃(NO₂)₂). UV(CH₃CN): λ_{\max} nm (log ϵ): 237 (4.20), 399 (4.14). RMN: partie dinitro-2,4 phényle, voir 11a; cycle de la pyrazolidine: δ H(5) = 3.70 ppm; δ H(4) + H(3), multiplet entre 3.4 et 2.4 ppm; δ H(2) = 2.68 ppm; cycle de cyclohexane, 8H multiplet entre 2.2 ppm et 1.8 ppm.

Diméthyl-2,5 (dinitro-2,4 phényl)-1 vinyl-5 pyrazolidine 11e. Rdt = 60%. F = 98-9°C. Calc. (C₁₃H₁₆N₄O₄): C, 53.42; H, 5.52; N, 19.17; O, 21.89. Tr.: C, 53.35; H, 5.58; N, 19.25; O, 21.68%. IR(KBr): 2800 cm⁻¹ (N-CH₃); 1620 cm⁻¹ (vinylo); 1600, 1580, 1530, 1510 et 1495 cm⁻¹ (C₆H₃(NO₂)₂). UV(CH₃CN) λ_{\max} nm (log ϵ): 240 (4.20); 394 (4.21). RMN: partie dinitro-2,4 phényle: δ H(3') = 8.2 ppm, JH(3')H(5') = 2.5 Hz, doublet; δ H(5') = 8.0 ppm, JH(5')H(3') = 2.5 Hz, JH(5')H(6') = 9.5 Hz, quadruplet; δ H(6') = 7.17 ppm, JH(6')H(5') = 9.6 Hz, doublet. Cycle de la pyrazolidine: δ CH₃(5) = 1.60 ppm; δ H(4) multiplet entre 3.2 ppm et 2.8 ppm; δ CH₃(2) = 2.60 ppm. Substitution vinylo, trois protons sous forme d'un système ABX; δ (A) = 5.15 ppm, δ (B) = 5.35 ppm, δ (X) = 6.15 ppm; J(A)(B) = 4 Hz, J(A)(X) = 17.6 Hz, J(B)(X) = 10 Hz.

Méthyl-2 (dinitro-2,4 phényl)-1 propényl-5 pyrazolidine 11f. Rdt = 65%. F = 93-4°C. Calc. (C₁₃H₁₆N₄O₄): C, 53.42; H, 5.52; N, 19.17; O, 21.89. Tr.: C, 53.35; H, 5.59; N, 19.11; O, 21.95%. IR(KBr): 2800 cm⁻¹ (N-CH₃); 1640 cm⁻¹ (propénylo); 1603, 1585, 1528, 1505 et 1495 cm⁻¹ (C₆H₃(NO₂)₂). UV(CH₃CN): λ_{\max} nm (log ϵ): 230 (4.34); 393 (4.33). RMN: partie dinitro-2,4 phényle: δ H(3') = 8.3 ppm, JH(3')H(5') = 2.6 Hz, doublet; δ H(5') = 8.03 ppm, JH(5')H(3') = 2.6 Hz, JH(5')H(6') = 9.6 Hz, quadruplet; δ H(6') = 7.17 ppm, JH(6')H(5') = 9.6 Hz, doublet. Cycle de la pyrazolidine: δ CH₃(5) = 1.59 ppm, δ H(4) + H(3) = avec H de C _{β} sur le propénylo J = 3 Hz, JH(5)H(4) *cis* = 7 Hz, octuplet; δ H(4) multiplet entre 2.70 ppm et 2.0 ppm; δ H(3) multiplet entre 3.2 ppm et 2.8 ppm; δ CH₃(2) = 2.60 ppm. Substitution propénylo, H à 5.35 ppm, couplage avec H en 5 de la pyrazolidine J = 7 Hz et couplage *trans* avec l'autre H vinylo, J = 14 Hz, quadruplet.

Isopropényl-5 diméthyl-2,5 (dinitro-2,4 phényl)-1 pyrazolidine 11g. Rdt = 67%. F = 128-9°C. Calc. (C₁₄H₁₈N₄O₄): C, 54.89; H, 5.92; N, 18.29; O, 20.89. Tr.: C, 54.62; H, 5.75; N, 18.40; O, 20.90%. IR(KBr): 2800 cm⁻¹ (N-CH₃); 1645 cm⁻¹ (isopropénylo); 1600, 1580, 1540, 1510 et 1490 cm⁻¹ (C₆H₃(NO₂)₂). UV(CH₃CN): λ_{\max} nm (log ϵ): 230 (4.34); 393 (4.33). RMN: partie dinitro-2,4 phényle: δ H(3') = 8.95 ppm, JH(3')H(5') = 2.6 Hz, doublet;

$\delta H(5') = 8.1$ ppm, $JH(5')H(3') = 2.6$ Hz, $JH(5')H(6') = 9.5$ Hz, quadruplet; $\delta H(6') = 6.85$ ppm, $JH(6')H(5') = 9.5$ Hz, doublet. Cycle de la pyrazolidine: $\delta CH_3(5) = 1.59$ ppm, $\equiv H(4) + H(3) =$ multiplet entre 3.4 et 2.5 ppm; $\delta CH_3(2) = 2.51$ ppm. Substitution isopropénylique $\delta CH_3 = 1.90$ ppm, couplage allylique $J = 3$ Hz, doublet; H vinyliques = 5.12 ppm, couplage allylique avec CH_3 , $J = 3$ Hz, quadruplet.

(Δ^3 -Cyclohexano-1,2)-4,5 méthyl-2 (dinitro-2,4 phényl)-1 pyrazolidine 11b. Rdt = 70%. F = 78.9°C. Calc. ($C_{14}H_{16}N_4O_4$): C, 55.26; H, 5.30; N, 18.41; O, 21.03. Tr.: C, 55.15; H, 5.35; N, 18.42; O, 20.98%. IR (KBr): 2802 cm^{-1} (N- CH_3); 1600, 1578, 1522 et 1495 cm^{-1} ($C_6H_3(NO_2)_2$). UV(CH_3CN): λ_{max} nm (log ϵ): 236 (4.02); 393 (4.12). Partie dinitro-2,4 phényl: $\delta H(3') = 8.50$ ppm, $\delta H(3')H(5') = 2.6$ Hz, doublet; $\delta H(5') = 8.11$ ppm, $JH(5')H(3') = 2.6$ Hz, $JH(5')H(6') = 9.6$ Hz, quadruplet; $\delta H(6') = 7.63$ ppm, $JH(6')H(5') = 9.6$ Hz, doublet. Cycle de la pyrazolidine: $\delta H(5) = 4.16$ ppm; $\delta H(4)H(3) =$ multiplet entre 3.4 et 2.7 ppm; $\delta CH_3(2) = 2.63$ ppm. Cycle cyclohexénique: deux protons vinyliques, système AB. $\delta H(A) = 5.60$ ppm, $\delta H(B) = 5.83$ ppm, $JH(A)H(B) = 11.6$ Hz; 4 H multiplet entre 2.3 ppm et 1.6 ppm.

Benzyl-2 isopropényl-5 méthyl-5 (dinitro-2,4 phényl)-1 phényl-3 pyrazolidine 12a. Rdt = 15%. F = 145°C. Calc. ($C_{26}H_{26}N_4O_4$): C, 68.11; H, 5.72; N, 12.22; O, 13.96. Tr.: C, 68.02; H, 5.75; N, 12.26; O, 13.93%. IR(KBr): 2838 cm^{-1} (N- $CH_2C_6H_5$); 1632 cm^{-1} (isopropényl); 1600, 1582, 1530, 1498 et 1490 cm^{-1} ($C_6H_3(NO_2)_2$). UV(CH_3CN): λ_{max} nm (log ϵ): 236 (4.26); 388 (4.29). RMN: partie dinitro-2,4 phényl: $\delta H(3') = 8.2$ ppm, $JH(3')H(5') = 2.6$ Hz, doublet; $\delta H(5') = 7.98$ ppm, $JH(5')H(3') = 2.6$ Hz, $JH(5')H(6') = 9.5$ Hz, quadruplet; $\delta H(6')$ non observable. Cycle de la pyrazolidine: $\delta CH_3(5) = 1.60$ ppm; $\delta H(4) + H(3) =$ multiplet entre 3.2 et 2.2 ppm; $\delta H(2) = 3.60$ ppm. Substitution isopropénylique: $\delta CH_3 = 2.02$ ppm; H vinylique = 5.25 ppm.

Benzyl-2 méthyl-5 (dinitro-2,4 phényl)-1 phényl-3 vinyl-5 pyrazolidine 12b. Rdt = 12%. F = 113-4°C. Calc. ($C_{25}H_{23}N_4O_4$): C, 67.56; H, 5.44; N, 12.60; O, 14.40. Tr.: C, 67.42; H, 5.48; N, 12.71; O, 14.35%. IR(KBr): 2830 cm^{-1} (N- $CH_2C_6H_5$); 1625 cm^{-1} (vinyle); 1600, 1590, 1535, 1485 et 1470 cm^{-1} ($C_6H_3(NO_2)_2$). UV(CH_3CN): λ_{max} nm (log ϵ): 238 (4.17); 386 (4.24). RMN: partie dinitro-2,4 phényl: $\delta H(3') = 8.15$ ppm, $JH(3')H(5') = 2.6$ Hz, doublet; $\delta H(5') = 7.90$ ppm, $JH(5')H(3') = 2.6$ Hz, $JH(5')H(6') = 9.6$ Hz, quadruplet; $\delta H(6')$ non observable. Cycle de la pyrazolidine: $\delta CH_3(5) = 1.61$ ppm; $\delta H(4) + H(3) =$ multiplet entre 3.2 ppm et 2.2 ppm; $\delta H(2) = 3.60$ ppm. Substitution vinylique: spectre ABX identique à celui de 11e.

Benzyl-2 méthyl-5 (dinitro-2,4 phényl)-1 phényl-3 vinyl-5 pyrazolidine 12b. Rdt = 12%. F = 113-4°C. Calc. ($C_{25}H_{23}N_4O_4$): C, 67.56; H, 5.44; N, 12.60; O, 14.40. Tr.: C, 67.42; H, 5.48; N, 12.71; O, 14.35%. IR(KBr): 2830 cm^{-1} (N- $CH_2C_6H_5$); 1625 cm^{-1} (vinyle); 1600, 1590, 1535, 1485 et 1470 cm^{-1} ($C_6H_3(NO_2)_2$).

UV(CH_3CN): λ_{max} nm (log ϵ): 238 (4.17); 386 (4.24). RMN: partie dinitro-2,4 phényl: $\delta H(3') = 8.15$ ppm, $JH(3')H(5') = 2.6$ Hz, doublet; $\delta H(5') = 7.90$ ppm, $JH(5')H(3') = 2.6$ Hz, $JH(5')H(6') = 9.6$ Hz, quadruplet; $\delta H(6')$ non observable. Cycle de la pyrazolidine: $\delta CH_3(5) = 1.61$ ppm; $\delta H(4) + H(3) =$ multiplet entre 3.2 et 2.2 ppm; $\delta H(2) = 3.60$ ppm. Substitution vinylique: spectre ABX identique à celui de 11e.

Remerciements—Nous remercions M. Chalvet du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée de Paris pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui.

REFERENCES

- ^{1a}R. Huisgen, *Angew. Chem., Intern. Edn.* 2, 565 (1963); ^bR. Huisgen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3431 (1965); ^cR. Huisgen, *Helv. Chem. Acta* 50, 2421 (1967).
- ^{2a}G. Cauquis, B. Chabaud et M. Genies, *J. Electroanal. Chem.* 40, App. 6 (1972); ^bG. Cauquis, B. Chabaud et M. Genies, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3482 (1973); ^cG. Cauquis, B. Chabaud et M. Genies, *Ibid.* 3487 (1973); ^dG. Cauquis, B. Chabaud et M. Genies, *Tetrahedron Letters* 2389 (1974); ^eG. Cauquis et B. Chabaud, *C.R. Acad. Sci. Fr. (C)* 1061 (1974).
- ^{3a}E. Hofte et A. Rieche, *Angew. Chem.* 73, 907 (1961); ^bW. Lwowski, *Nitrenes*, p. 386. Interscience, New York (1970).
- ⁴W. R. McBride et H. W. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 572 (1957).
- ⁵G. Cauquis et M. Genies, *Tetrahedron Letters* 4677 (1971).
- ⁶F. A. Bovey, *N.M.R. Spectroscopy*, p. 135. Academic Press, New York (1969).
- ⁷D. Barraclough, J. S. Oakland et F. Scheinmann, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1500 (1972).
- ⁸J. L. Marshall et S. R. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6358 (1974).
- ⁹G. Cauquis, B. Chabaud et J. Ulrich, *Org. Mass Spec.* 12, 717 (1977).
- ¹⁰J. Elguero, R. Jacquier et C. Muratelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2506 (1968).
- ¹¹R. Huisgen, *Angew. Chem., Intern. Edn.* 2, 633 (1963).
- ¹²R. Huisgen, *J. Org. Chem.* 41, 403 (1976).
- ¹³W. C. Herndon, *Chem. Rev.* 72, 157 (1972).
- ¹⁴R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Angew. Chem. Intern. Edn.* 8, 781 (1969); 8, 817 (1969).
- ¹⁵R. Sustmann et H. Trill, *Angew. Chem., Intern. Edn.* 11, 838 (1972).
- ¹⁶R. Sustmann et H. Trill, *Tetrahedron Letters* 4271 (1972).
- ¹⁷K. N. Houk, J. Sims. C. R. Watts et L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7301 (1973).
- ¹⁸K. N. Houk, J. Sims, K. E. Duke, J. R. W. Strozier et J. K. George, *Ibid.* 95, 7287 (1973).
- ¹⁹M. J. S. Dewar et W. B. Jennings, *Ibid.* 95, 1562 (1973).