

ETUDE DE LA CONFORMATION DES N-ARYL AZOLES PAR LA METHODE E.H.T. (EXTENDED HÜCKEL THEORY)

T. AVIGNON, L. BOUSCASSE et J. ELGUERO

Laboratoire de Chimie Moléculaire (Laboratoire Associé au C.N.R.S. No. 126), Université d'Aix-Marseille III, Rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cédex 4, France

(Received in France 21 April 1977; Received in the UK for publication 27 September 1977)

Résumé—Des calculs E.H.T. de l'énergie totale en fonction des angles de rotation ont été effectués pour huit N-aryl azoles six avec angle dièdre α et deux avec angles dièdres α et β . On discute les barrières à la rotation passant par l'état plan et l'état orthogonal. Par comparaison avec les résultats expérimentaux, on déduit que les angles dièdres $\alpha(\beta)$ correspondants au minimum de la courbe (de la surface) de potentiel, calculée par la méthode E.H.T., sont trop grands; en corrigeant leur valeur de manière uniforme on a une estimation proche des valeurs expérimentales.

Abstract—E.H.T. calculations of total energy as a function of dihedral angle are presented for 8 N-aryl azoles, six with dihedral angle α and two with dihedral angles α and β . The rotational barriers to the planar and to the orthogonal geometries are discussed. The dihedral angles α or β corresponding to the minimum of the calculated potential curve or surface are important; a uniform correction of these values is necessary to find the experimental values.

La détermination de la conformation privilégiée des N-arylazoles a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux; par contre un seul article, celui de Galasso et Alti,¹ aborde ce problème par le biais de la chimie quantique, mais en se limitant au phényl-1 pyrrole 1.

Dans le présent travail nous avons étudié les composés suivants: phényl-1 pyrrole 1, phényl-1 pyrazole 2, phényl-1 méthyl-5 pyrazole 3, phényl-1 triazole-1, 2, 5 4, phényl-1 benzimidazole 5, phényl-1 indazole 6, *o*-nitro-phényl-1 pyrazole 7 et (dinitro-2',4' phényl)-1 pyrazole 8.

Le choix de ces composés n'est pas arbitraire: les produits 1, 2 et 4 représentent les trois situations possibles dans le cas des N-arylazoles, selon que le noyau hétérocyclique possède en position α soit deux CH, soit un CH et un atome d'azote, soit enfin deux atomes d'azote. Le premier cas est celui également du phényl-1 imidazole, du phényl-1 triazole-1,3,4 et du N-phényl isoindole. Le second, celui du phényl-1 pyrazole 2, mais également celui du phényl-1 triazole-1,2,3, triazole-1,2,4 et tétrazole-1,2,3,4 et du phényl-2 indazole. Le dernier cas correspond également au phényl-1 tétrazole-1,2,3,5 et au phényl-2 benzotriazole.

Le produit 3 a été choisi comme modèle d'effet stérique d'un groupement en position α de l'hétérocycle. Les produits 5 et 6 sont représentatifs des phényl-1 benzazoles, le phényl-1 indole est du même type que 5 et le phényl-1 benzotriazole, du même type que 6. Enfin les dérivés 7 et 8 ont été choisis en raisons des études radiocristallographiques effectuées à la demande de l'un d'entre nous (J.E.) sur ce genre de composés.²⁻⁴

La méthode de calcul utilisée est celle de Hückel étendue (E.H.T.) dans sa paramétrisation originale;³ c'est d'ailleurs la méthode employée par Galasso et Alti.¹ Si l'on prend le biphenyle comme modèle, on voit (Tableau 1) que la méthode E.H.T. tend à exagérer l'angle de torsion et à destabiliser l'état plan, mais dans des limites raisonnables, c'est pourquoi nous l'avons choisie, compte tenu de la nécessité d'avoir une méthode "rapide", capable de traiter le vaste ensemble de calculs prévus.

RESULTATS

Les résultats concernant les produits 1 à 6 sont représentés graphiquement dans les Figs. 1 et 2. Nous avons fait varier l'angle α (angle dièdre formé par les

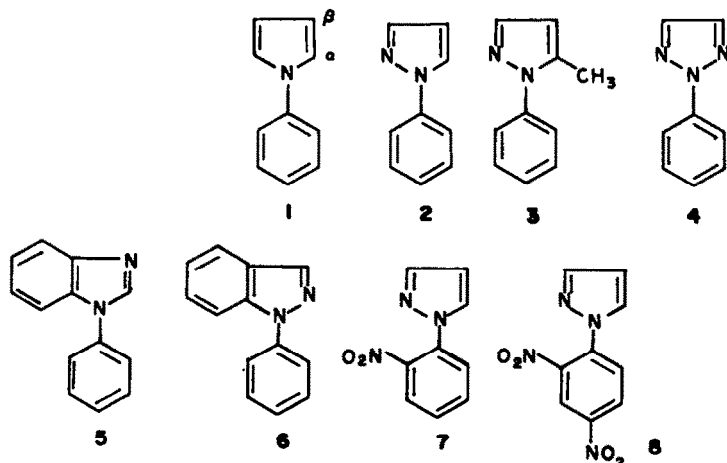


Tableau 1. Biphenyle: angle de torsion et énergies d'activation

	Angle de torsion α	ΔE^\ddagger (par le plan)		ΔE^\ddagger (orthogonal)	
		kJ.mole^{-1}	Kcal.mole^{-1}	kJ.mole^{-1}	Kcal.mole^{-1}
Expérience	42° ⁶	8.4 ⁷	2.0 ⁷	-----	-----
Calcul E.H.T. ⁸ a	52°	23	5.5	4.5	1.1
Calcul N.O.D.O. ⁹	45°	10.5	2.5	5.0	1.2

^aValeurs approximatives déduites par lecture d'une figure.

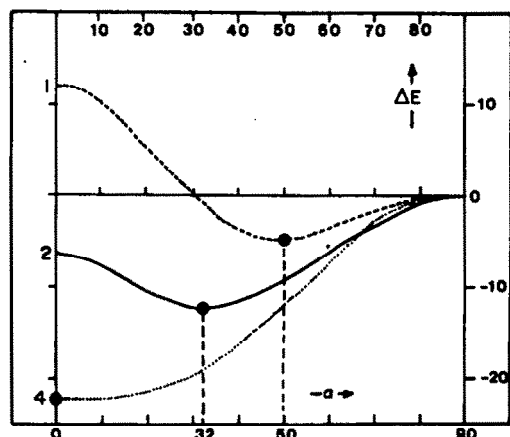


Fig. 1. Variation de l'énergie (en kJ.mole^{-1}) en fonction de l'angle dièdre α (composés 1, 2 et 4).

plans du phényle et de l'hétérocycle) entre 0 et 90° , car ayant utilisé une géométrie (voir Appendice) dans laquelle la liaison C-N est un axe de symétrie du phényle, la courbe de potentiel est symétrique par rapport à $\alpha = 90^\circ$. Nous avons choisi un pas de 10° , sauf pour la région proche du minimum que nous avons exploré avec un certain nombre de points supplémentaires, espacés de 2 en 2° .

L'énergie zéro a été arbitrairement attribuée à la conformation orthogonale. Nous avons préféré cette solution à celle adoptée par les auteurs cités^{1,4} qui consiste à prendre comme origine des énergies la conformation plane, en effet, dans cette conformation les effets stériques diffèrent grandement, tandis que la conformation orthogonale est comparable dans toutes les structures (voir également¹⁰). Les valeurs des angles de torsion, des énergies d'activation et des énergies correspondantes à la conformation orthogonale sont réunies dans le Tableau 2.

Pour le phényl-1 pyrrole 1, Galasso et Alti¹ donnent (valeurs approximatives par lecture d'un dessin) $\alpha = 40^\circ$,

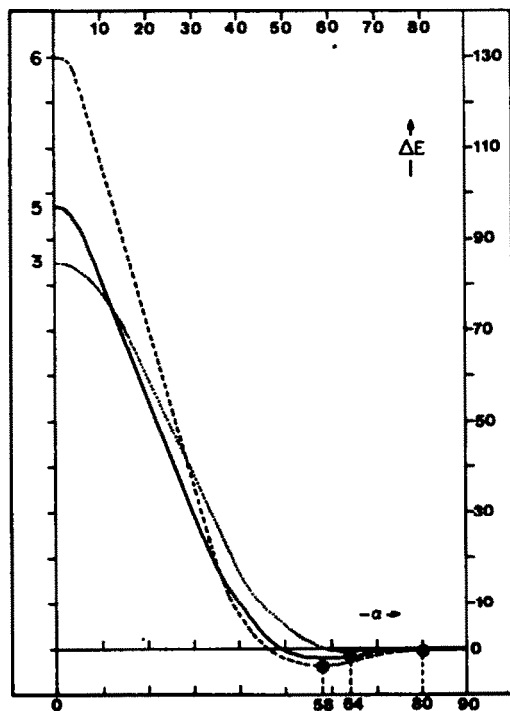


Fig. 2. Variation de l'énergie (en kJ.mole^{-1}) en fonction de l'angle dièdre α (composés 3, 5 et 6). Noter que l'échelle des énergies est plus contractée que dans la Figure précédente.

$\Delta E^\ddagger(\text{plan}) \sim 11 \text{ kJ.mole}^{-1}$, $\Delta E^\ddagger(\text{orthogonal}) \sim 9 \text{ kJ.mole}^{-1}$. Les différences proviennent vraisemblablement de l'utilisation de géométries légèrement différentes (voir Appendice).

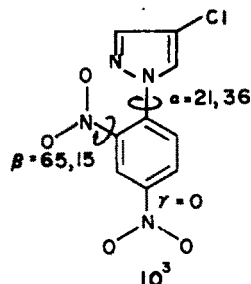
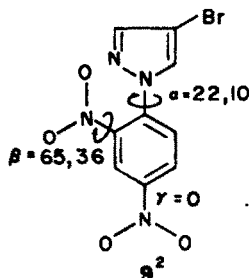
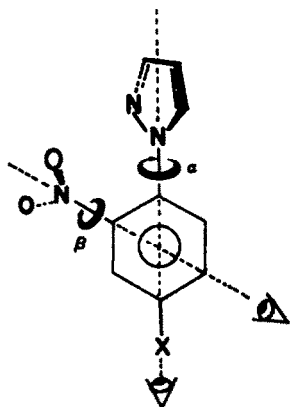
Les dérivés nitrophénylés du pyrazole, 7 et 8, se caractérisent par deux angles de torsion: α , déjà défini pour les N-phénylazoles, et β , correspondant à l'angle dièdre entre les plans du phényle et celui défini par les trois atomes du groupe nitro. A partir de la molécule plane de configuration Z (groupement nitro et azote

Tableau 2. N-phénylazoles: angles de torsion du minimum, énergies d'activation et énergies de la forme orthogonale (eV)

	Angle de torsion α	ΔE^\ddagger (par le plan)		ΔE^\ddagger (orthogonal)		E ($\alpha = 90^\circ$)
		kJ.mole^{-1}	Kcal.mole^{-1}	kJ.mole^{-1}	Kcal.mole^{-1}	
1	50°	16.7	4.0	4.5	1.1	-988.092
2	32°	3.9	0.9	11.7	2.8	-984.084
3	80°	84.8	20.3	0.5	0.1	-1068.844
4	0°	----	----	22.5	5.3	-986.210
5	64°	98.0	23.7	1.4	0.3	-1302.188
8	58°	133.9	32.0	3.2	0.8	-1301.523

"pyridinique" du même côté) dans laquelle $\alpha = \beta = 0$, nous avons fait tourner les substituants, pyrazolyl et nitro, situés derrière le phényle, dans le sens trigonométrique direct,† en laissant le phényle fixe.

Dans le cas du dérivé dinitrophénylé 8, nous avons conservé le groupement nitro en *para* coplanaire avec le groupement phényle, en accord avec les données cristallographiques sur les dérivés 9 et 10 (il en est de même pour le *p*-nitro-biphényle¹¹):



Pour le dérivé *o*-nitrophénylé 7 nous avons calculé, de 10 en 10°, l'énergie pour des valeurs des angles α et β comprises entre 0 et 180° (342 points); le minimum d'énergie se trouve à $\alpha = 50^\circ$, $\beta = 30^\circ$ et à $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 20^\circ$ (-1362.667 eV).

La Fig. 3 représente la carte de potentiel pour ce composé, les courbes de niveau sont exprimées en kJ.mole^{-1} . Comme les mesures radiocristallographiques concernaient des dérivés dinitrophénylés, 9 et 10, et pensant que le groupe NO_2 en *para* pouvait diminuer la

† Nous avons choisi le sens trigonométrique direct au lieu du sens des aiguilles d'une montre, comme le recommandent W. Klyne et V. Prelog (*Experientia*, 16, 521 (1960)). Tel que nous avons défini l'angle α , quand on passe de $\alpha = 0$ à $\alpha = 90^\circ$, on passe d'une configuration *Z* à une configuration *S*.

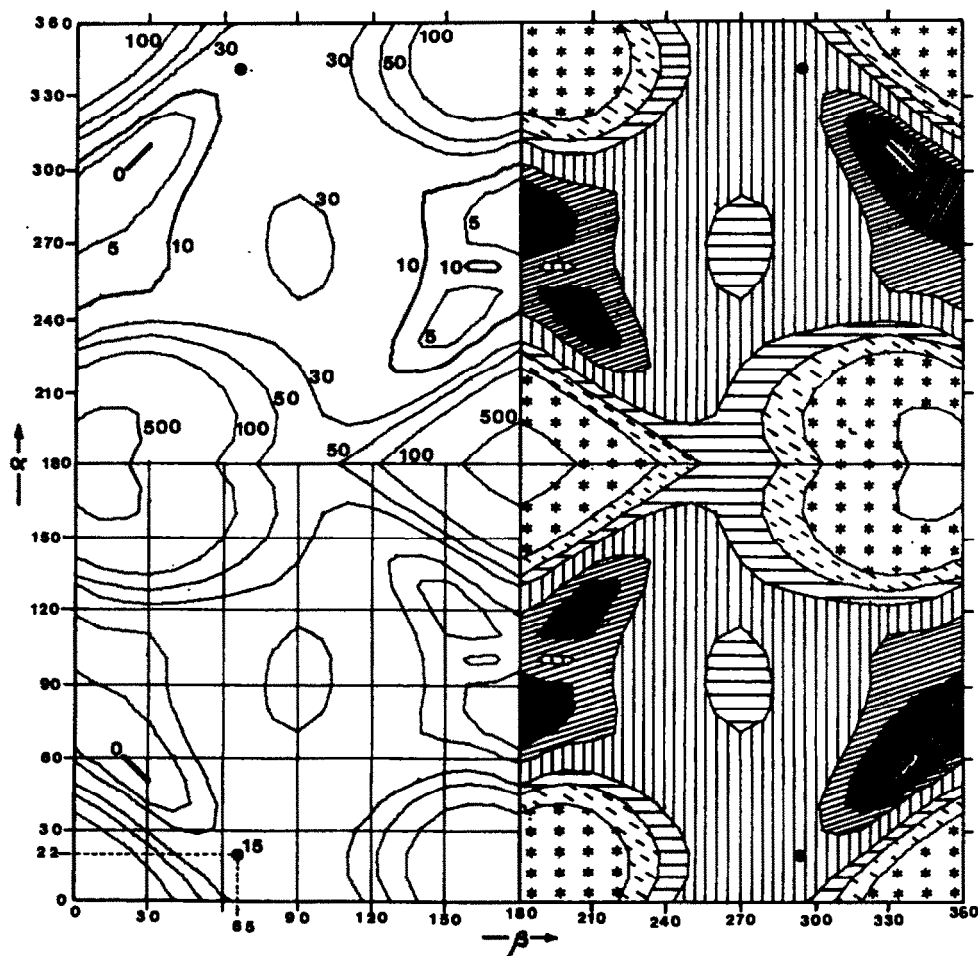


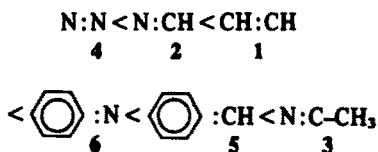
Fig. 3. Courbes d'énergie (en kJ.mole^{-1}) du composé 7 en fonction des angles dièdres α et β .

valeur de l'angle α (par interaction entre la paire libre de N, et le groupe nitro¹²) nous avons calculé la carte de potentiel $\Delta E = f(\alpha, \beta)$ pour le composé 8 (Fig. 4). Dans ce cas nous nous sommes limités au calcul des points espacés au calcul des points espacés de 30° (42 points), car il est apparu que les deux composés se comportaient de la même façon: le minimum se trouve à $\alpha = 60$, $\beta = 30^\circ$ (-1741.765 eV).

DISCUSSION

Résultats du calcul

L'examen des résultats du Tableau 2 montre que l'angle de torsion α augmente dans le sens suivant (seuls figurent les deux substituants en position α du noyau hétérocyclique):



Un autre résultat intéressant est que pour les composés relativement peu encombrés, 2 et 4, la barrière principale est celle qui passe par $\alpha = 90^\circ$ et que l'on pourrait qualifier d'origine π , tandis que pour tous les autres c'est celle qui passe par l'état plan, $\alpha = 0^\circ$, et que l'on pourrait qualifier d'origine σ . Si l'on estime à environ

85 kJ.mole⁻¹ la valeur minimale de la barrière à la rotation pour pouvoir résoudre deux atropoisomères,¹³ on voit que les (X-3' phényl)-1 benzazoles devraient pouvoir être résolus. Enfin, il faut signaler à propos de ces deux barrières, qu'en ce qui concerne les mesures expérimentales par RMN, seules les barrières à la rotation passant par la conformation orthogonale sont accessibles par cette méthode.

Les dérivés *o*-nitrophénylés du pyrazole (et plus particulièrement 7 pour lequel la carte de potentiel est plus détaillée) montrent deux vallées profondes, assez plates (énergie inférieure à 5 kJ.mole⁻¹, hachurage foncé, Fig. 3), l'une vers $\alpha = 60$, $\beta = 30^\circ$ et l'autre vers $\alpha = 120$, $\beta = 150^\circ$ et $\alpha = 90$, $\beta = 180^\circ$. On peut passer de l'une à l'autre de ces deux conformations par des cols dont l'énergie est inférieure à 50 kJ.mole⁻¹, ce qui interdit tout espoir d'arriver à les séparer.

Comparaison avec l'expérience

On ne dispose pas de données expérimentales sur les barrières à la rotation des N-arylazoles, toutes les informations que nous avons pu rassembler concernent exclusivement la valeur de l'angle de torsion α et figurent dans le Tableau 3.

Certains auteurs admettent par hypothèse que l'angle α est nul dans le cas du phényl-1 imidazole¹⁸ et du phényl-1 pyrazole.^{16,21,22} Examinons la validité d'une telle hypothèse.

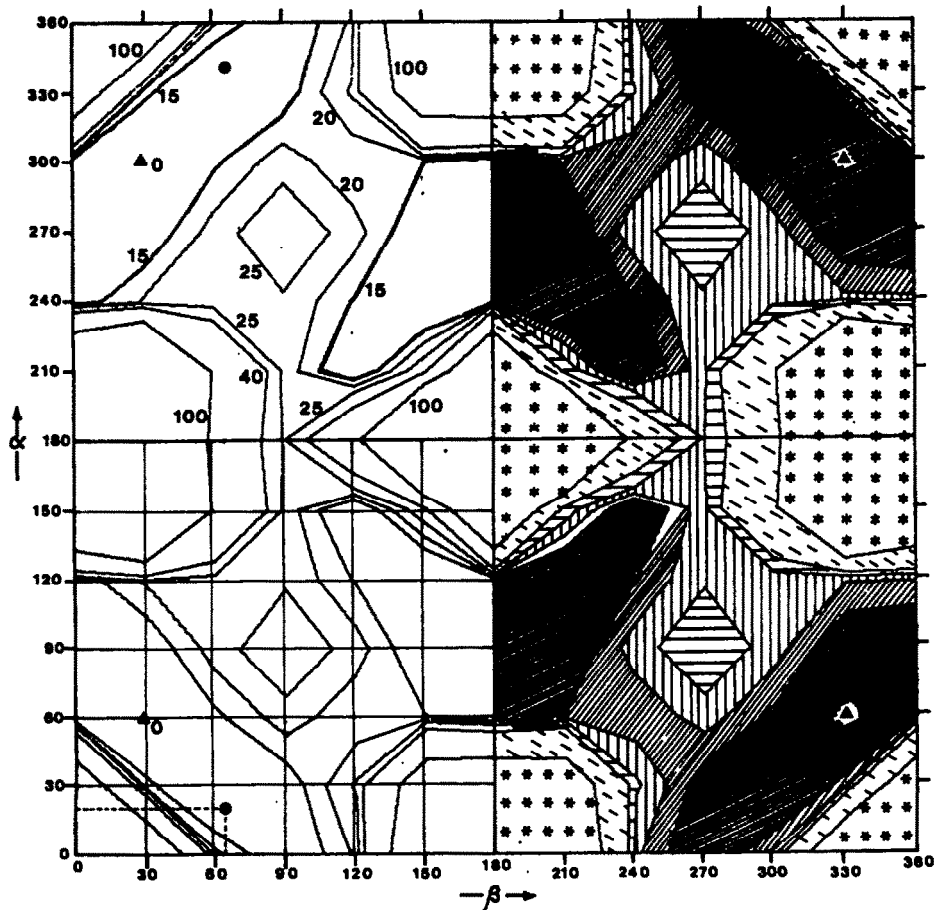


Fig. 4. Courbes d'énergie (en kJ.mole⁻¹) du composé 8 en fonction des angles dièdres α et β .

Tableau 3. Angles dièdres α° dans les N-phénylazoles

État de la molécule :	Modèle moléculaire	Van der Waals	Moment dipolaire	Basicité	Nucléophilie	ORD ^b	RMN ¹³ C	UV	Rayons X	Moyen α_b	E.H.T. α°	Valeur corrigée α°
	Isolé	Isolé	Solution	Solution	Solution	Solution	Solution	Solution	Cristallin	-----	Isolée	Isolée
1			72 ^{17,c} 0 ^{18,c,d}							?	50	40
2		28 ¹⁵				11 3 ^e 21 12 ^f	25 ^d	0 ^{18,21,d}	18.6 ^{4,g}	~25	32	26
3		63 ^{15,b} (+35) 47 ¹⁶				37 3 ^{b,e} (+26)	55 ¹ (+30)	33 ^{16,d} 51 ^{21,d}		~50 (+25)	60	55
4										?	0	0
5	40 ¹⁴	39 ¹⁴	41-43 ¹⁴ 50 ¹⁷	39 ¹⁴ 53 ¹	41 ¹⁴ 55 ¹					~45	64	48
6									38 ^{18,h}	~40	58	45

a. Diffusion Rayleigh Dépolariée¹⁵ ; b. Phényl-1 diméthyl-3,5 pyrazole ; c. Phényl-1 imidazole ; d. Hypothèse (voir texte) ; e. Première méthode (voir texte) ; f. Deuxième méthode (voir texte) ; g. p-Nitrophényl-1 méthyl-3 bromo-4 pyrazole ; h. Christensen¹⁹ a déterminé la structure moléculaire d'un dérivé dihydroindazolique, en utilisant les coordonnées des atomes C₄-N-C₁-C₂ nous avons calculé un angle α de 36° ; i. Calculé (voir texte) à partir des données de Bestrup²⁰ ; j. Récalculés à partir des données des auteurs¹⁴ en admettant que l'angle α du phényl-1 imidazole est égal à 40° au lieu de 0°.

Le phényl-1 imidazole a les mêmes interactions stériques que le phényl-1 pyrrole 1 et, par conséquent, discuter son moment dipolaire en supposant que la molécule est plane, comme l'ont fait Pozharskii, Sitkina, Simonov et Chegolya,¹⁸ n'est pas fondé.†

De même, les calculs HMO de Finar²² sur les aryl-pyrazoles partent de l'hypothèse de coplanéité des phénylpyrazoles dans lesquels les substituants *ortho* ou α sont absents. En admettant²² que $\beta = \beta_0 \cos^2 \alpha$ et que $\alpha(2) = 0^\circ$, cet auteur trouve un angle $\alpha(3) = 42.5^\circ$. Si nous prenons $\alpha(2) = 25^\circ$ (voir plus loin et Tableau 3, colonne "Valeur corrigée"), on trouve $\alpha(3) = 48^\circ$ ($\cos^2 42.5 / \cos^2 0 = \cos^2 48 / \cos^2 25 = 0.545$).

Enfin, Tabak, Grandberg et Kost^{16,21} ont calculé l'angle α pour le phényl-1 méthyl-5 pyrazole 3 en utilisant l'équation de Braude† et en supposant que le phényl-1 pyrazole 2 est plan. Selon les valeurs du coefficient d'extinction qu'ils utilisent, ces auteurs trouvent un angle α pour le produit 3 de $\alpha(3) = 33^\circ$ ¹⁶ ou 51° ²¹. Si comme nous le proposons $\alpha(2)$ est proche de 25° , alors $\alpha(3)$ devient égal à 40.5° ou 55° ($\cos^2 33 / \cos^2 0 = \cos^2 40.5 / \cos^2 25 = 1.42$; $\cos^2 51 / \cos^2 0 = \cos^2 55 / \cos^2 25 = 2.52$).

Dans le Tableau 3 les colonnes correspondent de gauche à droite aux différentes méthodes employées dans la littérature pour déterminer l'angle α : simple examen des modèles moléculaires; calcul géométrique correspondant aux contacts de van der Waals (à remarquer qu'employée par deux auteurs différents elle donne des résultats assez différents, cas du produit 3); composition vectorielle des moments dipolaires de l'azole et du phényle *meta*-substitué (par un halogène ou un groupe nitro); mesure de la basicité; constante de vitesse pour la réaction de Menshutkin; Diffusion Rayleigh Dépolarisée:¹⁵ deux méthodes de calcul ont été utilisées. Dans la première on admet que l'excès d'anisotropie optique varie avec l'angle α selon la formule $E = E_0 \cos^2 \alpha$ et on prend comme référence un produit ponté. Il semble maintenant que le modèle n'ait pas été bien choisi, car les angles α déterminés par cette méthode sont trop faibles. La deuxième méthode consiste à comparer les anisotropies optiques d'une série de composés modèles de structure proche des composés 2 et 3: bien que moins précise, les valeurs obtenues par cette méthode semblent plus proches de la réalité.

Autres méthodes pour déterminer l'angle α sont: la RMN du ¹³C: nous avons utilisé les déplacements chimiques décrits par Begrup²⁰ pour calculer l'angle de torsion en admettant que l'écart $\Delta\delta = \delta_o - \delta_m$ varie proportionnellement à $\cos^2 \alpha$. Pour les produits 2 et 3, $\Delta\delta$ vaut 10.3 et 4.0 ppm respectivement; si l'on admet que $\alpha(2) = 25^\circ$, alors $\alpha(3) = 55^\circ$ ($\cos^2 25 / \cos^2 55 = 10.3/4.0$); spectres d'absorption électronique: ils ont été discutés à propos

de l'hypothèse de coplanéité du phényl-1 pyrazole 2; et radiocristallographie: dans le cas du pyrazole 2 la structure déterminée par rayons X correspond⁴ à une dérivé p-nitrophénylé, le p-nitrophényl-1 méthyl-3 bromo-4 pyrazole, mais nous avons montré précédemment que cela n'a pas une influence très importante sur l'angle α .

Les lignes du Tableau 3 correspondent aux différents produits. Certains, comme le phényl-1 benzimidazole 5, ont été bien étudiés (à remarquer que les valeurs de $\alpha(5)$ de Pozharskii, Simonov et coll.¹⁴ sont remarquablement cohérents, mais que des auteurs différents¹⁷ ont trouvé par la même méthode, dipolométrie, un angle de torsion différent), d'autres, comme le phényl-1 triazole 4, n'ont fait l'objet d'aucune étude.

Les angles α déterminés au cours de ce travail par la méthode E.H.T. sont systématiquement trop grands. Ceci est probablement dû au fait que cette méthode exagère les effets stériques par rapport aux effets de conjugaison diminuant ainsi la planéité des molécules. Dans le cas du biphenyle (Tableau 1), l'angle expérimental, α_e , est égal à 42° tandis que l'angle calculé par la méthode E.H.T., α_E , est égal à 52° ($\sin \alpha_E / \sin \alpha_e = \sin 52^\circ / \sin 42^\circ = 1.188$). Dans la dernière colonne du Tableau 3 nous donnons des valeurs de l'angle α_e , tels que $\sin \alpha_E / \sin \alpha_e = 1.2$. Ces valeurs corrigées, α_e , nous semblent décrire d'une façon convenable et homogène la réalité, c'est pourquoi à plusieurs reprises nous avons fait l'hypothèse $\alpha(1) = 40^\circ$ ou $\alpha(2) = 25^\circ$ au lieu de celle communément admise de $\alpha(1) = \alpha(2) = 0^\circ$.

La valeur de $\alpha = 72^\circ$ (1ère ligne, 3ème colonne, Tableau 3) a été déduite de la mesure du moment dipolaire du m-nitrophényl-1 imidazole¹⁷ et semble très nettement exagérée; il faut se souvenir que Sutton et colls.²³ avaient déduit de la valeur du moment dipolaire du phényl-1 pyrrole 1, que $\alpha(1) = 0^\circ$, pour montrer les incertitudes de cette méthode.

Examinons maintenant le cas du composé dinitro-phénylé 8. Cette molécule a deux possibilités de décomposition stérique de l'état plan: augmentation soit de l'angle α soit de l'angle β . D'après les études radiocristallographiques sur les molécules 9² et 10³, l'angle $\beta(65^\circ)$ est plus grand que l'angle $\alpha(22^\circ)$, tandis que d'après le calcul c'est le contraire, $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 30^\circ$. En fait, la valeur expérimentale (voir Figs. 3 et 4) se trouve énergétiquement très proche de la valeur calculée. On peut toutefois considérer que dans ce cas aussi l'angle entre les deux cycles est trop important, la conjugaison étant sous-estimée par le calcul E.H.T. Le groupement nitro en *ortho* plus dégagé du cycle pyrazolique peut se conjuguer de façon plus importante avec le phényle, les interactions stériques étant faibles avec ce groupement (voir valeur de l'angle γ sur les molécules 9 et 10). La valeur calculée de l'angle β est donc inférieure à la valeur expérimentale. Des études en solution (mesures de basicité,²⁴ RMN du proton²⁵) ont montré que pour les o-nitrophényl-1 et (dinitro-2,4' phényl)-1 pyrazoles le groupe nitro en *ortho* se trouvait du côté de l'atome d'azote sp^2 (configuration Z), c'est-à-dire que $\alpha \ll 90^\circ$.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 V. Galasso et C. De Alti, *Tetrahedron* **27**, 4947 (1971).
- 2 J. L. Galigné et J. Falgueirettes, *Acta Cryst.* **B25**, 1637 (1969).
- 3 J. L. Galigné et J. Falgueirettes, *Ibid.* **B26**, 300 (1970).
- 4 J. Lapasset et J. Falgueirettes, *Ibid.* **B28**, 791 (1972).
- 5 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- 6 A. Almninggen et O. Bastiansen, *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter*, **4** (1958).

† Si au lieu de prendre $\alpha = 0^\circ$, on prend (Tableau 3, "Valeur corrigée") $\alpha = 40^\circ$ pour le phényl-1 imidazole, l'angle de torsion du phényl-1 méthyl-2 imidazole sera de 58° au lieu de 46° .¹⁸

‡ Nous mêmes¹² puis Finar²² avons critiqué l'emploi de l'équation de Braude dans l'exemple cité, car en passant de 2 à 3 non seulement on observe un effet hypochrome mais également un important effet hypochrome.

§ Il est préférable d'utiliser les sinus que les angles eux-mêmes pour respecter les propriétés des courbes de potentiel des N-phénylazoles ($E_m = E_{m-\alpha}$).

¶ Les auteurs eux-mêmes¹⁷ proposent une explication peu convaincante (augmentation de la conjugaison) pour justifier que $\alpha(1) > \alpha(5)$, malgré l'augmentation des interactions stériques dans le dérivé benzimidazolique.

- ⁷J. E. Katon et E. R. Lippincot, *Spectrochim. Acta* **19A**, 627 (1959).
- ⁸A. Imamura et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5379 (1968).
- ⁹H. J. Hofmann et P. Birner, *Z. Chem.* **15**, 23 (1975).
- ¹⁰P. George, M. Trachtman, C. W. Bock et A. M. Brett, *Tetrahedron* **32**, 1357 (1976).
- ¹¹M. Simonetta, *Acc. Chem. Res.* **7**, 345 (1974).
- ¹²J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3744** (1966).
- ¹³E. Ehiel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, p. 177. McGraw-Hill, New York (1962).
- ¹⁴A. F. Pozharskii, T. N. Chegolya et A. M. Simonov, *Khim. geterosikl. Soedin.* **503** (1968).
- ¹⁵J. P. Rioux, C. Clément, R. Jacquier, G. Tarrago et J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2144** (1970).
- ¹⁶S. Tabak, I. I. Grandberg et A. N. Kost, *Tetrahedron* **22**, 2703 (1966).
- ¹⁷Yu. V. Kolodyazhnyi, A. D. Garmovskii, S. V. Serbina, O. A. Osipov, B. S. Tanaseichuk, L. T. Rezepova et S. V. Yartseva, *Khim. geterosikl. Soedin.* **819** (1970).
- ¹⁸A. F. Pozarskii, L. M. Sitkina, A. M. Simonov et T. N. Chegolya, *Ibid.* **209** (1970).
- ¹⁹A. T. Christensen, *Acta Cryst.* **B26**, 1519 (1970).
- ²⁰M. Begtrup, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3101 (1973).
- ²¹I. I. Grandberg, S. V. Tabak et A. N. Kost, *Khim. geterosikl. Soedin.* **901** (1965).
- ²²I. L. Finar, *J. Chem. Soc. Ser. B*, 725 (1968).
- ²³H. Kofod, L. E. Sutton et J. Jackson, *J. Chem. Soc.* **1467** (1952).
- ²⁴J. Elguero, E. Gonzalez et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5009** (1968).
- ²⁵J. Elguero, R. Jacquier et S. Mondon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1346** (1970).
- ²⁶M. Roche et L. Pujol, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1097** (1969).
- ²⁷A. Escande, J. Lapasset, R. Faure, E. J. Vincent et J. Elguero, *Tetrahedron* **30**, 2903 (1974) et Erratum, **31**, No. 1 (1975).

APPENDICE

Géométries utilisées dans les calculs

Dans le cas des composés 1 à 6 nous avons utilisé pour le phényle un hexagone régulier de 1.40 Å de côté avec des distances C-H de 1.08 Å; la liaison N₁-C (1.40 Å)⁷ est sur l'un des axes de symétrie du benzène de telle façon qu'il suffit d'étudier la région 0-90° pour décrire complètement la rotation du phényle. Les géométries du pyrrole, du pyrazole et du triazole-1,2,5 sont celles de la référence 26; quant au dérivé du méthyl-5 pyrazole, 3, sa géométrie est identique à celle de 2, en remplaçant un hydrogène par un méthyle (distance C-C: 1.49 Å) situé sur la bissectrice (un des atomes d'hydrogène du méthyle est éclipsé par rapport à la position 4 du pyrazole).

Les géométries du benzimidazole et de l'indazole sont décrites dans la référence 27. Enfin, celles des composés 7 et 8 sont proches des géométries expérimentales des dérivés 9² et 10¹ en enlevant les halogènes et, dans le cas du composé 7, le groupement nitro en *para*. La seule différence avec le résultat expérimental est que nous avons pris les cycles, pyrazolique et benzénique, plans.

[A la demande d'un des rapporteurs nous avons étudié l'influence de la longueur de la liaison N₁-C sur l'angle de torsion α . Voici les résultats obtenus dans le cas du phényl-1 pyrazole 2: 1.37 Å, $\alpha = 33^\circ$; 1.40 Å, $\alpha = 32^\circ$ (Tableau 2); 1.43 Å, $\alpha = 32^\circ$.