

PHOTOCHEMIE D'HETEROCYCLES AZOTES—V

REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION EN SERIE HETEROCYCLIQUE: CAS DES *p*-NITROPHENYL-1 PYRAZOLES ET IMIDAZOLES

P. BOUCHET,* G. JONCHERAY et R. JACQUIER

Laboratoire de Synthèse et d'Etude Physicochimique d'Hétérocycles Azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

et

J. ELGUERO

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Université d'Aix-Marseille III, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4, France

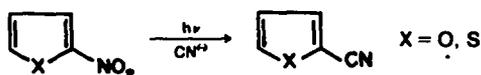
(Received in France 26 July 1978; received in the UK for publication 23 October 1978)

Résumé—Les réactions de photosubstitution de huit *p*-nitrophényl-1 pyrazoles et de deux *p*-nitrophényl-1 imidazoles différemment substitués sur l'hétérocycle ont été étudiées. Dans le cas des pyrazoles, parmi tous les nucléophiles utilisés, seuls les ions acétate, cyanate et cyanure ont conduit à des produits identifiables. Avec les ions acétate et cyanate on isole le dérivé formyl-4 du pyrazole de départ. Avec l'ion cyanure on isole des dérivés cyano-4 et carboxamido-4 ainsi que des produits de réduction du groupement nitro en *para*: amino, formamido, acétamido, carbamate et azoxy. Dans le cas des *p*-nitrophényl-1 imidazoles, les seuls résultats intéressants ont été obtenus en employant l'ion cyanure: formation de cyano- et d'hydroxyméthylène-imidazoles.

Abstract—The photosubstitution reactions of eight 1-*p*-nitrophenylpyrazoles and two 1-*p*-nitrophenylimidazoles bearing different substituents in the heterocyclic ring have been studied. In the case of pyrazoles derivatives, among the different nucleophiles utilized, only the acetate, cyanate and cyanide ions gave identifiable products. The two first ones lead to the 4-formyl derivative of the starting material. With the cyanide ion the reaction is more complicated, not only the 4-cyano derivative is formed but also the 4-carboxamido and several reduced products: *p*-amino, *p*-formamido, *p*-acetamido, *p*-carbamate and *p*-azoxyphenyl-1 pyrazoles. In the case of 1-*p*-nitrophenylimidazoles, the only interesting results have been obtained with the cyanide ion: formation of cyano- and hydroxymethylene-imidazoles.

Ce mémoire fait suite aux travaux entrepris dans nos laboratoires sur les photoréarrangements^{1,2} et les photoréductions³ dans la série du pyrazole. Parallèlement aux résultats observés par Schmid *et al.*,⁴ il a été mis en évidence. (1) Que les *o*-nitrophényl-1 et (dinitro-2',4' phényl)-1 pyrazoles se transforment photochimiquement en benzotriazoles N-oxydes avec passage par un état excité singulet; (2) Que les *p*-nitrophényl-1 pyrazoles sont réduits photochimiquement. Cette réaction passe par un état triplet et conduit à des *p*-aminophényl-1, *p*-acétamidophényl-1, (acétyl-3' amino-4' phényl)-1, *p*-hydroxylaminophényl-1 pyrazoles et à des dérivés azoxy.

Les réactions de photosubstitution par des nucléophiles en série hétéroaromatique à cinq chaînons ont été très peu étudiées. Seals Havinga *et al.*^{5,6} ont décrit la photocyanation du nitro-2 thiophène et du nitro-2 furanne:



Après quelques échecs dans le cas des pyrazoles NH, N-CH₃, N-C₆H₅ et N-(dinitro-2',4' phényl), nous avons étudié systématiquement le comportement des *p*-nitrophényl-1 pyrazoles, et plus particulièrement celui du diméthyl-3,5 1b (Schéma 1) vis-à-vis des nucléophiles suivants: R₂NH, RNH₂, NO₂[○], CH₃CO₂[○], CNO, CN[○], SCN[○].

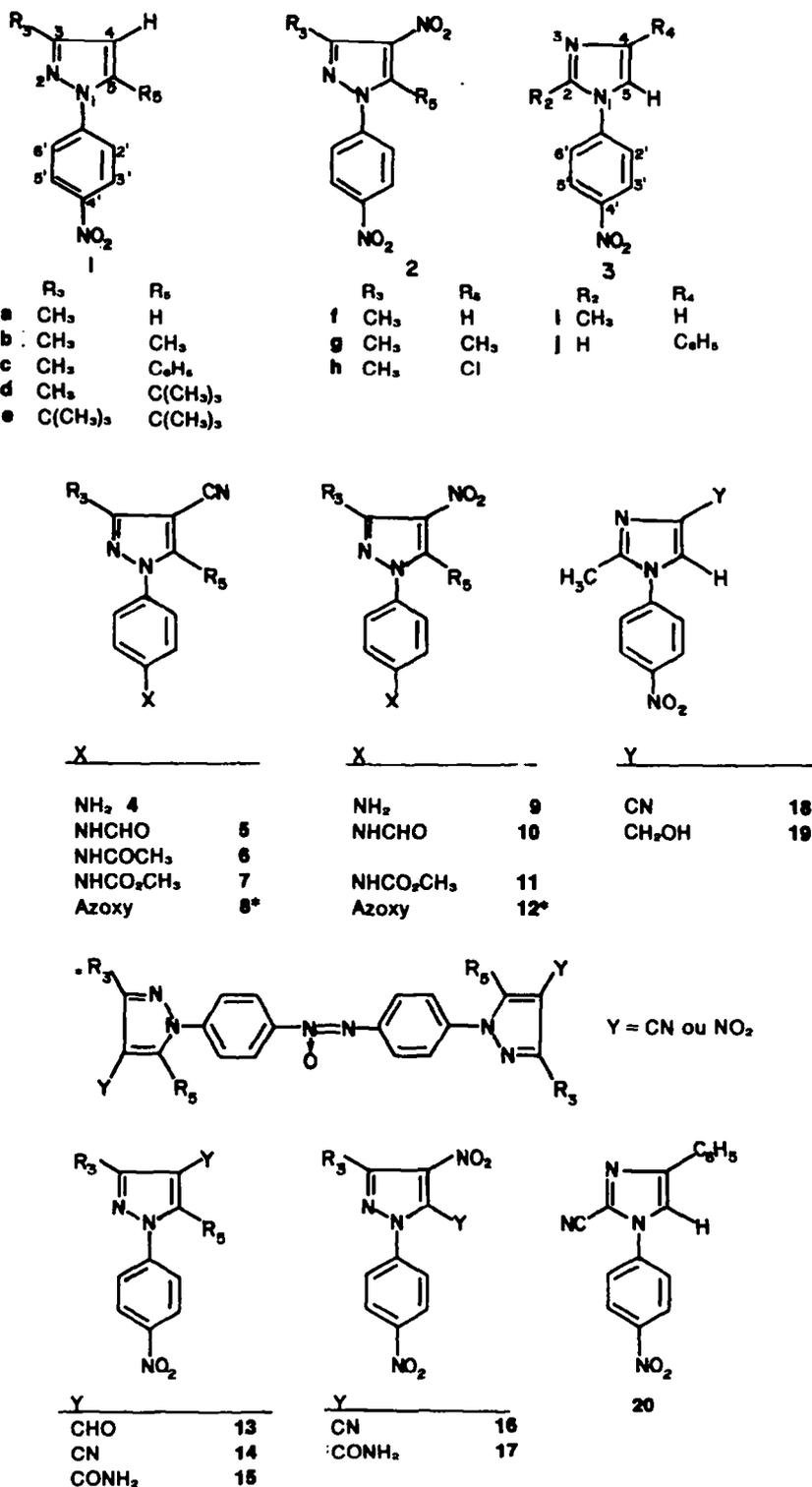
Afin de réduire au minimum la photoréduction du groupement nitro en *para*, nous avons effectué les irradiations dans le méthanol. Il est en effet généralement admis que le méthanol est un solvant photochimiquement moins réducteur que l'éthanol.⁷

RESULTATS

Préons comme exemple le cas du *p*-nitrophényl-1 diméthyl-3,5 pyrazole 1b. Seulement dans le cas de trois nucléophiles, acétate, cyanate et cyanure, nous sommes arrivés à isoler des produits identifiables. Dans les deux premiers cas on isole un dérivé formylé, le *p*-nitrophényl-1 diméthyl-3,5 formyl-4 pyrazole 13b. Avec l'ion cyanure, on isole des dérivés cyano-4 et carboxamido-4, 14b et 15b, accompagnés des produits de réduction du groupement nitro en *para*, 4b, 5b, 7b et 8b. Ces produits de réduction sont isolés même dans le méthanol en présence d'inhibiteurs tels le pipérylène ou le sorbate de sodium.

Etant donné que la photocyanation (formation de 14b) a lieu aussi bien dans le méthanol que dans l'éthanol alors que la photoformylation (formation de 13b) n'a lieu que dans le méthanol, il est logique de penser que dans ce dernier cas le groupe formyle provient du solvant. Dans cette hypothèse, les deux réactions observées sont de type différent.

Nous avons poursuivi cette étude en modifiant les substituants sur le noyau pyrazolique, soit en laissant la



Scheme 1. Représentation des différents produits étudiés au cours de ce travail.

position 4 toujours libre 1 (séries a, c, d, e), soit en partant de nitro-4 pyrazoles 2 (séries f, g, h). Nous avons ainsi pu isoler un certain nombre de pyrazoles compilés dans le Tableau 1.

Les aryl-1 cyano-4 pyrazoles sont obtenus avec des rendements variant entre 30 et 70%, selon le substrat et

la durée de l'irradiation. Ces dérivés (Tableau 1) n'étaient pas connus; d'une manière générale peu de cyano-4 pyrazoles ont été décrits.^{14a}

Dans le cas des *p*-nitrophenyl-1 imidazoles, 3i et 3j, on obtient, en employant les ions cyanure comme nucléophile, les dérivés cyano-4 18, hydroxyméthylène-4 19 et

Tableau 1. Produits isolés lors des expériences de photosubstitution (entre parenthèses la référence de la littérature pour la préparation du produit de départ)

Produit de départ	1a (8)	1b (9)	1c (10)	1d (11)	1e (11)	2f (12)	2g (13)	2h (12)	3i *	3j *
<i>p</i> -Amino	4a	4b					9g			
<i>p</i> -Formamido	5a	5b					10g			
<i>p</i> -Acétamido	6a									
Carbamates	7a	7b					11g			
Azoxy	8a	8b					12g			
Formyl-4	13a	13b								
Cyano-2, 4 ou 5	14a	14b	14c	14d	14e	16		16	18	20
Carboxamido-4 ou 5	15a	15b				17		17		
Hydroxyméthylène-4									19	

*Voir partie expérimentale.

Tableau 2. Déplacements chimiques des *p*-nitrophényl-1 cyano-4 (ou 5) pyrazoles et imidazoles en solution dans le CDCl₃ (ppm à partir du TMS)

Pyrazoles	1a	14a	1b	14b	1f	16	Imidazoles	3i	18
Substituant en 4	H	CN	H	CN	NO ₂	NO ₂	Substituant en 4	H	CN
Substituant en 5	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CN	Substituant en 5	H	H
CH ₃ -3	2.38	2.53	2.27	2.43	2.73	2.73	CH ₃ -2	2.47	2.44
H(2',6')	7.80	7.83	7.68	7.70	7.93	8.03	H(2',6')	7.55	7.56
H(3',5')	8.42	8.37	8.32	8.37	8.43	8.48	H(3',5')	8.40	8.42

cyano-2 20. Des essais effectués avec d'autres nucléophiles ou d'autres *p*-nitrophényl-1 imidazoles n'ont permis d'isoler que de la *p*-nitroaniline.

IDENTIFICATION DES PRODUITS

Pyrazoles. (a) Les dérivés cyano (14 et 16) ou carboxamido (15 et 17) sont identifiés à partir de leur spectre IR présentant une bande fine vers 2240 cm⁻¹ pour les cyano et une bande intense vers 1670 cm⁻¹ pour les carboxamido; de leur spectre RMN, qui comparé au produit de départ montre un déblindage des substituants en position 5 (0.15 ppm pour un méthyle et 0.60 ppm pour un proton) et l'absence de proton en position 4; de leur spectre de masse.

Le *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 pyrazole 1a peut conduire soit au dérivé cyano-4 soit au dérivé cyano-5. Les résultats RNM du Tableau 2 montrent que l'on peut attribuer au produit la structure cyano-4 14a.

En effet, quand le cyano est en position 4 (couple 1b-14b) il produit un effet de 0.16 ppm sur le méthyle en 3 et un effet nul sur les protons *ortho*, 2' et 6'. Par contre, quand il est en position 5 (couple 1f-16) l'effet est nul sur le méthyle en 3 et de 0.1 ppm sur les protons 2',6'. Le couple 1a-14a montre les effets typiques de l'introduction d'un groupement CN en position 4.

(b) Les produits formylés 13a et 13b sont caractérisés par leur spectre de masse, par la présence d'un proton aldéhydrique en RMN à 10.0 ppm et par une bande carbonyle en IR vers 1670 cm⁻¹. Comme pour les dérivés cyano, la RNM (Tableau 3) démontre que le produit de formylation du dérivé 1a a la structure *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 formyl-4 pyrazole, 13a.

(c) Les produits de réduction, 4, 5, 6, 8, 9, 10 et 12, ont été identifiés par analogie de leurs spectres de RMN avec ceux des produits non cyanés en position 4, obtenus antérieurement,³ par leurs spectres IR et de masse.

(d) Les carbamates, 7 et 11, ont été identifiés par comparaison avec un échantillon de 11g préparé de

Tableau 3. Déplacements chimiques des *p*-nitrophényl-1 formyl-4 pyrazoles en solution dans le CDCl₃ (ppm à partir du TMS)

Pyrazoles	1b	13b	1a	13a
Substituant en 4	H	CHO	H	CHO
Substituant en 5	CH ₃	CH ₃	H	H
CH ₃ -3	2.30	2.53	2.40	2.60
H(2',6')	7.67	7.67	7.82	7.86
H(3',5')	8.30	8.35	8.30	8.37

manière univoque à partir du *p*-aminophényl-1 diméthyl-3,5 nitro-4 pyrazole 9g.

Imidazoles. La structure du *p*-nitrophényl-1 cyano-2 phényl-4 imidazole 20 a été établie à partir des données suivantes: en IR bande nitrile à 2230 cm⁻¹, en spectrométrie de masse, pic moléculaire à *m/e*-290, en RMN disparition d'un proton imidazolique.

Pour déterminer la position du cyano, en 2 ou en 5, nous avons deutéré la phényl-4(5) imidazole en position 2 selon la technique de Vaughan *et al.*¹⁵ Après avoir synthétisé le *p*-nitrophényl-1 deutéro-2 phényl-4 imidazole, 3f, nous l'avons irradié et obtenu le dérivé 20, dont le spectre de RMN (Tableau 4) est identique à celui obtenu à partir du produit 3f. La disparition du deutérium justifie la structure proposée.

La structure du *p*-nitrophényl-1 méthyl-2 cyano-4 imidazole 18 découle des effets produits par un groupe cyano en position 4, que nous avons discuté précédemment à propos des pyrazoles.

Le *p*-nitrophényl-1 méthyl-2 hydroxyméthylène-4 imidazole 19 est identifié sur la base de son spectre de masse (pic moléculaire à *m/e* = 233) et de RMN (absence de proton en position 4 de l'imidazole, apparition d'un méthylène à 2.66 ppm et d'un pic élargi vers 5.2 ppm). Ce produit est fragile et se décompose à l'air.

Tableau 4. Propriétés physicochimiques des nouveaux produits

No.	Fusion °C	Pic moléculaire (m/e)	Déplacements chimiques RMN en ppm (solvant: DMSO- d_6)							UV (éthanol) λ_{max} (μ)	IR (KBr) cm^{-1}
			Position 2 des imidazoles ou 3 des pyrazoles	Position 4	Position 5	Positions 2,6'	Positions 3,5'	Position 4'			
3 ^a	140-141 (d)	203	CH ₃ : 2.47	H: 7.20	H: 7.20	H: 7.75	H: 8.40	NO ₂	279 (9.500)	PCN: 2240	
3 ^l	202-204 (d)	265	H:8.55	C ₆ H ₅ : 7.4-7.9	H: 8.41	H: 8.00	H: 8.37	NO ₂	328 (11.300)	PCN: 2240 PCO: 1685	
4 ^a	158-160 (a)	198	CH ₃ : 2.38	CN	H: 8.93	H: 7.50	H: 6.73	NH ₂ : 5.40	288 (21.00)	PCN: 2240 PCO: 1685	
5 ^a	188-190 (b)	226	CH ₃ : 2.42	CN	H: 9.13	H: 7.80	H: 7.80	NH: 10.40 CHO: 8.37	285 (30.000)	PCN: 2240 PCO: 1685	
6 ^a	243-245 (b)	240	CH ₃ : 2.40	CN	H: 9.10	H: 7.75	H: 7.75	COCH ₃ : 2.08 NH: 9.83	283 (28.000)	PCN: 2240 PCO: 1680	
7 ^a	235-240 (c)	256	CH ₃ : 2.38	CN	H: 9.07	H: 7.65	H: 7.65	NH: 9.83 CO ₂ CH ₃ : 3.70	283 (31.000)	PCN: 2250 PCO: 1725	
13 ^a	202-204 (a)	231	CH ₃ : 2.52	CHO: 10.00	H: 9.35	H: 8.15	H: 8.37	NO ₂	320 (21.000)	PCO: 1670	
14 ^a	205-207 (a)	228	CH ₃ : 2.42	CN	H: 9.33	H: 8.00	H: 8.32	NO ₂	313 (23.000)	PCN: 2230	
15 ^a	270-275 (a)	246	CH ₃ : 2.48	CONH ₂ : 7.33	H: 9.12	H: 8.02	H: 8.43	NO ₂	322 (28.000)	PCO: 1665	
4 ^b	168-170 (c)	212	CH ₃ : 2.32	CN	CH ₃ : 2.35	H: 7.15	H: 6.83	NH ₂ : 5.47	276 (27.000)	PCN: 2235	
5 ^b	173-175 (b)	240	CH ₃ : 2.33	CN	CH ₃ : 2.42	H: 7.50	H: 7.80	NH: 10.45 CHO: 8.37	273 (27.000)	PCN: 2240 PCO: 1685	
7 ^b	211-213 (b)	270	CH ₃ : 2.30	CN	CH ₃ : 2.37	H: 7.42	H: 7.62	NH: 9.92 CO ₂ CH ₃ : 3.68	270 (22.000)	PCN: 2220 PCO: 1710	

13b	178-180 (a)	245	CH ₃ : 2.45	CHO: 10.00	CH ₃ : 2.65	H: 7.87	H: 8.37	NO ₂	247 (12,000) 300 (16,500)	ν_{CO} : 1670
14b	180-182 (a)	242	CH ₃ : 2.38	CN	CH ₃ : 2.58	H: 7.88	H: 8.38	NO ₂	298 (18,000)	ν_{CN} : 2230
15b	212-215 (a)	260	CH ₃ : 2.42	CONH ₂ : 7.32	CH ₃ : 2.58	H: 7.88	H: 8.43	NO ₂	310 (20,000)	ν_{CO} : 1650
14c	134-136 (a)	304	CH ₃ : 2.47	CN	C ₆ H ₅ : 7.3-7.6	H: 7.53	H: 8.25	NO ₂	297 (23,000)	ν_{CN} : 2230
14d*	195-197 (c)	284	CH ₃ : 2.38	CN	t-C ₄ H ₉ : 1.33	H: 7.58	H: 8.36	NO ₂	270 (8,000)	ν_{CN} : 2240
14e*	216-218 (a)	326	t-C ₄ H ₉ : 1.45	CN	t-C ₄ H ₉ : 1.35	H: 7.66	H: 8.40	NO ₂	274 (8,000)	ν_{CN} : 2240
9g	145-147 (c)	232	CH ₃ : 2.50	NO ₂	CH ₃ : 2.55	H: 7.15	H: 7.60	NH ₂ : 5.53	255 (14,500)	
10g*	182-184 (a)	260	CH ₃ : 2.57	NO ₂	CH ₃ : 2.62	H: 7.48	H: 7.82	NH: 9.28 CHO: 8.45	253 (14,500)	ν_{CO} : 1688
11g	186-188 (c)	290	CH ₃ : 2.47	NO ₂	CH ₃ : 2.52	H: 7.43	H: 7.65	NH: 9.92 CO ₂ H ₃ : 3.70	247 (26,000) 287 (16,500)	ν_{CN} : 1715
16	190-192 (a)	273	CH ₃ : 2.63	NO ₂	CN	H: 8.10	H: 8.52	NO ₂	307 (20,000)	ν_{CN} : 2260
17	250-255 (a)	291	CH ₃ : 2.58	NO ₂	CONH ₂ : 8.67	H: 7.95	H: 8.48	NO ₂	302 (22,000)	ν_{CO} : 1675
18*	148-150 (A)	228	CH ₃ : 2.44	CN	H: 7.75	H: 7.56	H: 8.42	NO ₂	299 (12,000)	ν_{CN} : 2226
19*	Décomposé au dessus de 50°	233	CH ₃ : 2.30	CH ₂ OH: 2.66	H: 7.53	H: 7.50	H: 8.43	NO ₂	275 (9,500)	ν_{OH} : 3600
20*	188-190* (d)	290	CN	C ₆ H ₅ : 7.5-7.9	H: 8.61	H: 8.03	H: 8.52	NO ₂	270 (14,200)	ν_{CN} : 2230

*Pour ces produits, le spectre RMN a été enregistré dans le CDCl₃ et le spectre IR dans le CHCl₃.
Solvant de cristallisation: (a) Ethanol, (b) méthanol, (c) benzène, (d) acétone.

DISCUSSION DES RESULTATS

On distingue, parmi les résultats observés, trois types de réaction: (a) les photocyanations; (b) les photoréductions du groupement NO_2 en position *para*; (c) les photoformylations et photohydroxyméthylénations.

(a) Photocyanation

D'après des considérations théoriques et expérimentales on admet que la photocyanation est une réaction de substitution nucléophile.^{16,17} Le chlore et l'hydrogène sont des groupes partants connus dans le cas de la photosubstitution nucléophile aromatique.¹⁸

Dans le cas présent on peut penser que la réaction passe par un état singulet excité, car les effets d'inhibition ne sont pas observés. Nous admettons que cette réaction procède par un complexe donneur-accepteur tel que l'ont écrit Havinga *et al.*¹⁸

Il est intéressant de commenter le problème de l'orientation de la photocyanation. Le groupe cyano entre préférentiellement en position 4 du noyau pyrazole. Si cette position est occupée il est introduit en position 5. Ces positions sont, dans l'ordre, les sites d'attaque préférentiels de la substitution électrophile en série *p*-nitrophényl-1 pyrazole. En effet, la bromation des *p*-nitrophényl-1 pyrazoles conduit d'abord aux dérivés bromo-4 puis aux dérivés dibromo-4,5.^{14b} La nitration a lieu en position 4.^{14c}

En ce qui concerne le noyau imidazolique, la réactivité thermique des *p*-nitrophényl-1 imidazoles n'est pas connue,¹⁴ mais on sait que les imidazoles NH ou N-CH_3 se broment très facilement en positions 2, 4 et 5.^{14d}

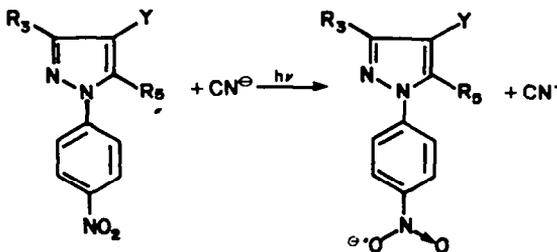
Ces résultats sont à rapprocher avec ceux énoncés par Havinga *et al.*¹⁸ à propos de l'orientation de la photosubstitution nucléophile en série aromatique. Ces auteurs font apparaître que la photosubstitution nucléophile se fait généralement sur le même position que la substitution électrophile à l'état fondamental (inversion de la réactivité entre l'état fondamental et les états excités).

Quant aux dérivés carboxamido, 15 et 17, ils proviennent vraisemblablement de l'hydrolyse des dérivés

cyano, 14 et 16, mais il ne nous a pas été possible de déterminer si cette hydrolyse avait lieu photochimiquement, thermiquement ou sur la colonne de silice lors de la séparation chromatographique.

(b) Photoréduction et interaction entre l'ion cyanure et une des espèces intermédiaires de la réduction

Lorsque la réaction photochimique a lieu sans inhibiteur on note l'apparition de produits de réduction en quantité assez importante. Si en absence d'ion cyanure on observe bien que la réduction est plus lente dans le méthanol que dans l'éthanol, cette différence de vitesse s'estompe en présence d'ion cyanure. L'ion cyanure participe donc à la réduction et on est tenté d'admettre que la première étape est une interaction entre l'ion cyanure comme donneur et le *p*-nitrophényl-1 pyrazole juant le rôle d'accepteur. Signalons que lors de la réduction photochimique de la nitro-4 pyridine¹⁹ et du nitrobenzène²⁰ en présence d'ions Cl^- , les auteurs font intervenir le radical ArNO_2^\ominus .



Le radical CN^\cdot formé peut réagir soit sur une molécule de méthanol ($\text{CN}^\cdot + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCN} + \cdot\text{CH}_2\text{OH}$) soit sur le radical ArNH^\cdot (supposé comme intermédiaire). Une suite possible des réactions est schématisée dans la Fig. 1.

(c) Photoformylation et photohydroxyméthylénation

L'obtention des formyl-4 pyrazoles 13a et 13b à partir de 1a et 1b se fait en présence d'ion cyanate ou d'ion acétate en solution dans le méthanol avec du pipérylène

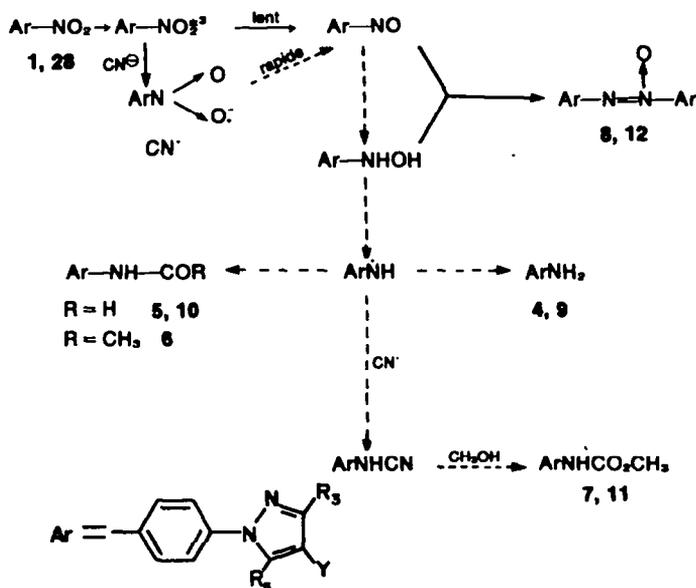


Fig. 1. Mécanisme de photoréduction des *p*-nitrophényl-1 pyrazoles en présence d'ion cyanure.

comme inhibiteur d'état triplet pour ralentir la photo-réduction concomitante du groupe nitro. Il s'agit d'une voie originale et univoque pour atteindre de tels produits, quoique les rendements soient assez faibles (environ 20%).

Cette réaction est typique de l'association CH_3CO_2^- — CH_3OH ou CNO^- — CH_3OH ou bien formol-alcool avec les pyrazoles 1a et 1b.

D'autre part le *p*-nitrophényl-1 méthyl-2 imidazole 3l irradié en présence d'ions cyanure conduit, entre autres produits, au *p*-nitrophényl-1 méthyl-2 hydroxy-méthylène-4 imidazole 19.

Ces réactions sont complexes et dans l'état actuel de nos connaissances il ne nous est pas possible de présenter un schéma mécanistique cohérent.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion, non corrigés, ont été pris en capillaire. Les appareils de mesure utilisés sont: UV, Perkin-Elmer 137 UV; IR, Beckman Acculab-4; Spectromètre de masse, Jeol JMSD 100; Spectromètre de RMN, Varian T-60.

Les photolyses des pyrazoles ont été effectuées en solution alcoolique, à température ambiante, dans un réacteur CIBA de 1.2 litre (verrerie de quartz) doté d'une lampe haute pression de 1200 watts.

Les propriétés physicochimiques des produits isolés sont rassemblées dans le Tableau 4. Les références des pyrazoles de départ, tous connus, sont reportées dans le Tableau 1. Le mélange éluant utilisé lors de la séparation chromatographique sera indiqué après chaque produit.

Synthèse des *p*-nitrophényl-1 imidazoles 3l et 3j

Ces produits n'étaient pas connus. Ils sont obtenus par condensation entre l'imidazole correspondant et le *p*-fluoronitrobenzène selon la technique de Vorozhtsov et Jacobson:²¹ on mélange des quantités équimoléculaires d'imidazole, de *p*-fluoronitrobenzène et de fluorure de potassium. On porte à reflux 1 heure à 180°, puis on extrait au chloroforme après refroidissement. On isole ainsi le *p*-nitrophényl-1 méthyl-2 imidazole 3l à partir du méthyl-2 imidazole (produit commercial), Rdt: 70%, F: 140–141° (acétone); et la *p*-nitrophényl-1 phényl-4 imidazole 3j à partir du phényl-4(5) imidazole.²² Rdt: 55%, F: 203–204° (acétone).

Synthèse du *p*-nitrophényl-1 deutério-2 phényl-4 imidazole, 3f

Pour préparer le dideutério-1,2 phényl-4(5) imidazole on porte à reflux dans 30 ml d'eau lourde, 2 g de phényl-4(5) imidazole. Après 5 heures de reflux, on extrait avec du chlorure de méthylène le produit deutérié à 90% (RMN et spectre de masse) en positions 1 et 2. Le dérivé 3f est préparé comme précédemment.

Irradiation du *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 pyrazole 1a

En présence de CNOK ou de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. A partir de 0.5 g de 1a et 1 g de cyanate de potassium (ou acétate de sodium) dans le méthanol en présence de pipérylène, on isole au bout de 2 h d'irradiation, par chromatographie sur silice, le *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 formyl-4 pyrazole 13a (100 mg) (benzène-éther 40–60).

En présence de CNK. On part de 0.5 g de 1a et 1 g de cyanure de potassium dans le méthanol en présence de pipérylène. Après 30 mn d'irradiation on isole par chromatographie sur colonne de silice, 14a (350 mg) (benzène-éther 80–20) et 15a (80 mg) (éther-éthanol 80–20).

On obtient les mêmes résultats que l'on part du pyrazole 1a ou de son dérivé cyano-4, 14a, quand on travaille dans les conditions suivantes: on irradie 2 g de pyrazole 1a (ou 14a) et 2 g de cyanure de potassium dans le méthanol sous courant d'argon pendant 9 h. Après chromatographie sur silice on isole: 7a (300 mg) (benzène-éther 80–20); 8a (25 mg) (éther); 5a (200 mg) (éther-éthanol 95–5); 15a (50 mg) (éther-éthanol 80–20).

On irradie 1 g de pyrazole 1a (ou 14a) et 1 g de cyanure de potassium dans l'éthanol sous courant d'argon pendant 4 h. La chromatographie sur silice conduit à: 4a (200 mg) (benzène-éther 70–30); 6a (100 mg) (éther); 15a (50 mg) (éther-éthanol 90–10).

Irradiation du *p*-nitrophényl-1 diméthyl-3,5 pyrazole 1b

En présence de CNOK ou de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. On irradie 0.5 g de pyrazole 1b et 1 g de cyanate de potassium dans le méthanol en présence de pipérylène durant 2 h. La chromatographie sur silice permet d'isoler 100 mg de *p*-nitrophényl-1 diméthyl-3,5 formyl-4 pyrazole 13b (éther).

Le même pyrazole 1b irradié en présence de, soit d'acétate de sodium dans le méthanol, soit de formol dans le méthanol, soit de cyanate de potassium dans l'éthanol 95 contenant 1% de méthanol, soit de formol dans l'éthanol 95, conduit au même dérivé 13b avec des rendements comparables.

En présence de CNK. On irradie un mélange de 0.5 g de pyrazole 1b et 1 g de cyanure de potassium dans le méthanol durant 1 h en présence de pipérylène. On isole 350 mg de *p*-nitrophényl-1 diméthyl-3,5 cyano-4 pyrazole 14b et des petites quantités de produits de réduction.

On irradie un mélange de 2 g de pyrazole 1b et 2 g de CNK dans le méthanol sous argon pendant 8 h. On sépare les produits suivants par chromatographie sur silice: 4b (150 mg) (benzène-éther 50–50); 7b (100 mg) (benzène-éther 30–70); 5b (200 mg) (éther-éthanol 90–10); 15b (150 mg) (éther-éthanol 80–20).

Irradiation du *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 phényl-5 pyrazole 1c

On irradie 0.5 g de pyrazole 1c et 1 g de cyanure de potassium dans le méthanol en présence de pipérylène pendant 30 mn. Par chromatographie sur silice on isole le *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 cyano-4 phényl-5 pyrazole 14c (350 mg) (éther).

Irradiation du *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 *t*-butyl-5 pyrazole 1d

On irradie 0.5 g de pyrazole 1d et 1 g de cyanure de potassium dans le méthanol en présence de pipérylène. On suit la réaction par RMN. On ôte les quantités de *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 cyano-4 *t*-butyl-5 pyrazole 14d formées en fonction du temps d'irradiation: 10% (par rapport au produit de départ) après 30 mn, 20% après 2 h et 40% après 8 h. A ce moment l'irradiation est arrêtée car des produits de réduction apparaissent. On chromatographie sur silice le mélange brut et après plusieurs passages on récupère 100 mg de 14d (benzène-éther 90–10).

Irradiation du *p*-nitrophényl-1 di-*t*-butyl-3,5 pyrazole 1e

On procède d'une façon identique au cas précédent en arrêtant l'irradiation au bout de 10 h, vu l'apparition en RMN des signaux des produits de réduction. Par chromatographie sur silice on récupère d'abord du produit initial (100 mg), puis le *p*-nitrophényl-1 di-*t*-butyl-3,5 cyano-4 pyrazole 14e (100 mg) (benzène-éther 90–10).

Irradiation du *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 nitro-4 pyrazole 2f

On irradie 0.5 g de 2f et 1 g de cyanure de potassium en présence de pipérylène pendant 30 mn. Par chromatographie sur silice on isole 100 mg de *p*-nitrophényl-1 méthyl-3 nitro-4 cyano-5 pyrazole 16 (benzène-éther 80–20) et 75 mg du dérivé carboxamido correspondant 17 (éther).

Irradiation du *p*-nitrophényl-1 diméthyl-3,5 nitro-4 pyrazole 2g

On irradie 1 g de pyrazole 2g et 1 g de cyanure de potassium dans le méthanol sous courant d'argon pendant 4 h. Par chromatographie sur silice on isole: 2g (100 mg) puis 12g (50 mg) (benzène-éther 90–10); 11g (100 mg) puis 9g (50 mg) (benzène-éther 50–50); 10g (100 mg) (éther).

Irradiation du *p*-nitrophényl méthyl-3 nitro-4 chloro-5 pyrazole 2h

Uns expérience identique à celle effectuée avec le pyrazole 2f, mais en utilisant le dérivé chloré 2h, conduit au même mélange de produits 16 (100 mg) et 17 (150 mg).

Irradiation du *p*-nitrophényl-1 méthyl-2 imidazole 3i

On irradie 0.5 g de 3i et 1 g de cyanure de potassium pendant 4 h. On chromatographie sur silice et on isole ainsi 100 mg de *p*-nitrophényl-1 méthyl-2 hydroxyméthylène-4 imidazole 19 (chloroforme) puis 150 mg de *p*-nitrophényl-1 méthyl-2 cyano-4 imidazole 18 (chloroforme-méthanol 95–5) et enfin 100 mg de produit de départ inchangé 3i ainsi que 50 mg de *p*-nitroaniline.

Irradiation du p-nitrophényl-1 phényl-4 imidazole 3j

On irradie 500 mg de 3j et 1 g de cyanure de potassium pendant 30 mn. On extrait le résidu au chloroforme, puis on le recristallise dans l'acétone. Le rendement en dérivé cyano-2 imidazole 2b est de 80%.

Synthèse par voie thermique du carbamate 11g

On porte à reflux 2 h dans le benzène anhydre le p-amino-phényl-1 diméthyl-3,4 nitro-4 pyrazole 9g avec du chloroformate d'éthyle en excès. Par évaporation des solvants on récupère le carbamate 11g, F = 186-188° (benzène), avec un rendement de 95%.

Remerciements—Les auteurs remercient les rapporteurs qui, par leurs remarques judicieuses, ont permis d'améliorer considérablement le présent travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Letters* 891 (1973).
- ²P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 184 (1976).
- ³P. Bouchet et C. Coquelet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 195 (1976).
- ⁴H. Tiefenthaler, W. Dorabehn, H. Goth et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 50, 2244 (1967).
- ⁵M. B. Groen et E. Havinga, *Mol. Photochem.* 6, 9 (1974).
- ⁶J. Cornelisse et E. Havinga, *Chem. Revs.* 75, 353 (1975).
- ⁷H. L. J. Backström et R. J. V. Niklasson, *Acta Chem. Scand.* 22, 2589 (1968).
- ⁸J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2832 (1966).
- ⁹D. M. Burness, *J. Org. Chem.* 21, 97 (1956).
- ¹⁰W. J. Barry, I. L. Finar et A. B. Simmonds, *J. Chem. Soc.* 4974 (1956).
- ¹¹J. Elguero, E. Gonzalez et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 707 (1968).
- ¹²J. Zauhar et B. F. Ladouceur, *Can. J. Chem.* 46, 1079 (1968).
- ¹³B. M. Lynch et Y. Y. Hung, *Ibid.* 42, 1605 (1964).
- ¹⁴K. Schofield, M. R. Grimmett et B. R. T. Keen, *The Azoles*, Cambridge University Press, London (a) p. 138, (b) p. 51, (c) p. 63, (d) p. 50 (1976).
- ¹⁵J. D. Vaughan et Z. M. Chung, *J. Org. Chem.* 35, 1141 (1970).
- ¹⁶G. P. de Gunst, *Thèse de Doctorat Leiden* (1971).
- ¹⁷G. P. de Gunst et E. Havinga, *Tetrahedron* 29, 2167 (1973).
- ¹⁸J. Cornelisse, G. P. de Gunst et E. Havinga, *Advances in Physical Organic Chemistry* (Edité par V. Gold), Vol. 11, p. 225. Academic Press, New York (1975).
- ¹⁹A. Cu et A. C. Testa, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1963 (1973).
- ²⁰G. G. Wubbeis et R. L. Letsinger, *Ibid.* 96, 6698 (1974).
- ²¹N. N. Vorozhtsov et G. G. Iacobson, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)* 28, 40 (1958).
- ²²H. Brederick et G. Theiling, *Chem. Ber.* 86, 88 (1953).