

## ADDITION D'HYDRAZONE AUX OLÉFINES EN MILIEU ACIDE: CYCLOADDITION POLAIRE CATIONIQUE [3<sup>+</sup> + 2]

G. LE FEVRE, S. SINBANDHIT et J. HAMELIN\*

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, Equipe Associée au CNRS No. 389, UER SPM, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes, France

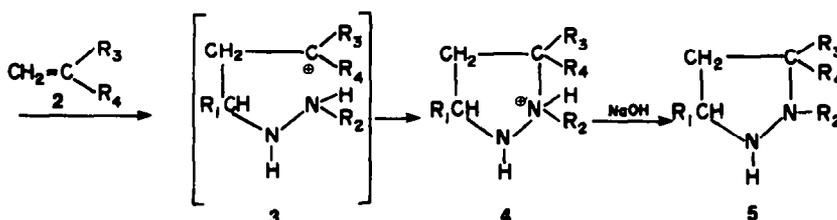
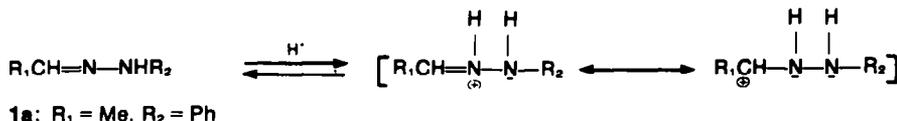
(Received in France 24 October 1978)

**Abstract**—The stereospecificity and the orientation observed for the addition reaction of acetaldehyde hydrazone with (E)- and (Z)-alkenes in acidic media are compatible with a concerted process of the polar [3<sup>+</sup> + 2] cycloaddition type.

Hesse<sup>1</sup> a réalisé l'addition d'hydrazones d'aldéhydes 1 aux oléfines non activées 2 (dans l'acide acétique en présence d'une quantité stoechiométrique d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré). La réaction conduit aux sels de pyrazolidinium 4 à partir desquels la pyrazolidine 5 est libérée. Hesse a suggéré le mécanisme schématisé ci-dessous:

dans les proportions 93/7. Les caractéristiques RMN ne permettent pas d'attribuer une stéréochimie au composé majoritaire 6 ou 6'.

L'orientation de l'addition pour le composé majoritaire est établie par voie chimique<sup>1</sup> et nous l'avons déduite du spectre de RMN. Par chauffage de 6 et 6' à l'ébullition du

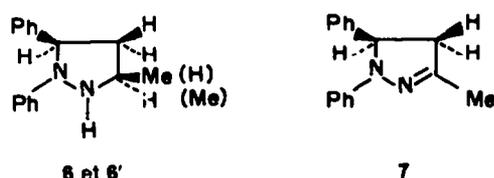


Cependant, bien que le mécanisme n'ait pas été étudié, Schmidt<sup>2</sup> considère cette réaction comme un exemple possible de cycloaddition [3<sup>+</sup> + 2]. En effet, le système polaire-1,3, N-aminoiminium est une entité à 4 électrons délocalisés sur trois centres et à ce titre, il peut a priori donner lieu, avec les oléfines, à une réaction de type 4πs + 2πs thermiquement permise.

Pour obtenir des informations relatives à la stéréochimie de la réaction et à l'influence de la nature des substituants de l'oléfine sur la stabilisation de l'éventuel carbocation 3 nous avons réalisé, dans les conditions décrites par Hesse, l'addition de la phénylhydrazone de l'acétaldéhyde 1a sur le styrène, les fumarate, maléate, cinnamates, crontonate, acrylate de méthyle et acrylonitrile. La réaction conduit soit à des pyrazolidines diastéréoisomères résultant d'un seul sens d'addition, soit à des pyrazolidines isomères issues de deux orientations dans le cas des oléfines acryliques.

### Addition de l'hydrazone 1a au styrène

Pour cette réaction, Hesse<sup>1</sup> signale l'obtention d'une seule pyrazolidine avec un rendement de 73%. Nous avons reproduit cette expérience et l'examen du spectre de RMN du mélange réactionnel brut avant recristallisation révèle l'existence de deux pyrazolidines 6 et 6'

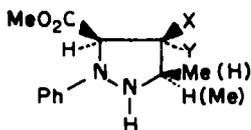


toluène durant 10 jours on obtient 7 avec un rendement quantitatif. L'existence d'un couplage J<sub>4</sub> = 0.9 Hz pour le méthyle en 3 de 7 est en accord avec l'orientation proposée. De plus, la réduction de 7 par LiAlH<sub>4</sub> conduit au mélange de 6 et 6' ce qui confirme la nature diastéréoisomère de ces pyrazolidines.

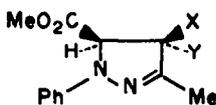
### Addition de 1a aux fumarate et maléate de méthyle

Dans les mêmes conditions, le fumarate de méthyle réagit avec 1a en proportions stoechiométriques et donne, avec un rendement de 40%, le mélange des pyrazolidines 8 et 8' dans les proportions 45/55.

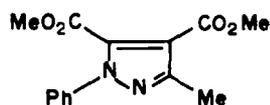
Les caractéristiques RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ne permettent pas une attribution de stéréochimie. Par chauffage du mélange 8 + 8' dans le toluène on obtient 9 et par traitement au chloranile on observe la formation de 10.



8 et 8': X = H, Y = CO<sub>2</sub>Me  
11 et 11': X = CO<sub>2</sub>Me, Y = H



9: X = H, Y = CO<sub>2</sub>Me  
12: X = CO<sub>2</sub>Me, Y = H



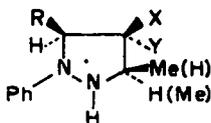
10

Avec le maléate de méthyle, la réaction conduit à deux pyrazolidines 11 et 11' dans les proportions 80/20 avec un rendement quantitatif.

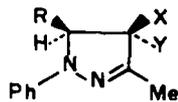
Diverses tentatives de séparation chromatographique de 11 et 11' ont échoué mais permettent la mise en évidence du composé 12 résultant de l'oxydation de 11 et 11'. La pyrazolidine majoritaire est obtenue pure par distillation. Par traitement du mélange 11+11' au chloranile on obtient 10.

#### Addition de 1a aux cinnamates de méthyle Z et E au crotonate de méthyle

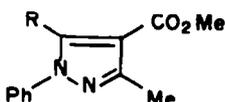
Avec l'oléfine E on obtient avec un rendement de 70% le mélange huileux des pyrazolidines 13 et 13' dans les proportions 70/30. Ces composés sont caractérisés à l'aide de la RMN. Après quelques jours à l'air libre, il précipite une pyrazoline-2 14 dont la fragmentation en spectrographie de masse confirme l'orientation de l'addition. L'oxydation au chloranile du mélange 13+13' conduit au pyrazole 15<sup>3</sup> ce qui implique la nature diastéréoisomère des pyrazolidines 13 et 13'. Un essai de séparation par distillation de 13 et 13' conduit quantitativement au cinnamate de méthyle E et à l'hydrazone 1a, la réaction est donc réversible.



13 et 13': X = H, Y = CO<sub>2</sub>Me, R = Ph  
16 et 16': X = CO<sub>2</sub>Me, Y = H, R = Ph  
18: X = H, Y = CO<sub>2</sub>Me, R = Me



14: X = H, Y = CO<sub>2</sub>Me, R = Ph  
17: X = CO<sub>2</sub>Me, Y = H, R = Ph  
19: X = H, Y = CO<sub>2</sub>Me, R = Me



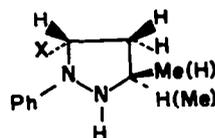
15: R = Ph  
20: R = Me

L'addition de 1a au cinnamate Z conduit à deux nouvelles pyrazolidines 16 et 16' dans les proportions 80/20 avec un rendement de 64%. Ces deux hétérocyles sont caractérisés à l'aide de la RMN. L'addition s'effectue donc avec conservation de la stéréochimie au niveau de l'oléfine. Un essai de séparation par chromatographie sur gel de silice permet d'isoler 17 résultant de l'oxydation de 16 et 16'.

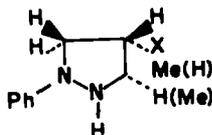
La réaction de 1a avec le crotonate de méthyle conduit avec un rendement de 50% au mélange de 3 composés 18 (71%), 19 (10%) et 19' (19%) d'hydrazone. Le mélange 18 (79%)+19 (21%) débarassé de l'hydrazone par distillation sous vide, s'oxyde à l'air en un mélange de pyrazoline-2 19 (80%) et pyrazole 20 (20%). 19<sup>3</sup> et 20 sont séparés par chromatographie sur gel de silice.

#### Addition de 1a à l'acrylate de méthyle et à l'acrylonitrile

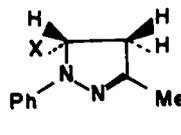
La réaction donne avec un rendement de 45% le mélange huileux des trois pyrazolidines 21, 21' et 22 dans les proportions 77%, 8% et 15%.



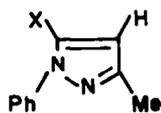
21 et 21': X = CO<sub>2</sub>Me  
26 et 26': X = CN



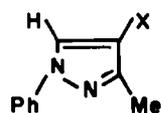
22: X = CO<sub>2</sub>Me  
27: X = CN

23: X = CO<sub>2</sub>Me

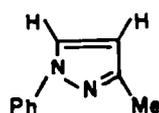
La pyrazolidine majoritaire est séparée par chromatographie sur colonne et s'oxyde à l'air en pyrazoline-2 23 (l'existence d'un couplage de 1 Hz entre le méthyle en 3 en les protons en 4 confirme l'orientation de l'addition). La pyrazolidine 22 est identifiée par comparaison avec un échantillon authentique.<sup>4</sup> L'oxydation au chloranile du mélange 21, 21' et 22 conduit au mélange de deux pyrazoles 24 et 25 dans les proportions 85/15 ce qui confirme la nature diastéréoisomère des pyrazolidines 21 et 21' et isomère d'orientation inverse pour 22.



24: X = CO<sub>2</sub>Me  
28: X = CN



25: X = CO<sub>2</sub>Me  
29: X = CN



30

L'addition à l'acrylonitrile s'effectue également selon les deux orientations, on obtient en effet trois pyrazolidines avec un rendement de 80% dans les proportions 26+26' (84%) et 27 (16%). Ces différents composés sont séparés par chromatographie sur colonne et identifiés à l'aide de la RMN. L'oxydation au chloranile du mélange réactionnel brut conduit à la formation des trois pyrazoles 28 (32%), 29 (16%) et 30 (52%). Ces pyrazoles sont séparés sur colonne de silice. 28 et 29 ne peuvent résulter que de l'oxydation de pyrazolidines issues de deux sens inverses de l'addition. Le pyrazole 10 résulte d'une perte de HCN lors de l'oxydation, perte qui s'effectue à partir des pyrazolidines 26 et 26'.

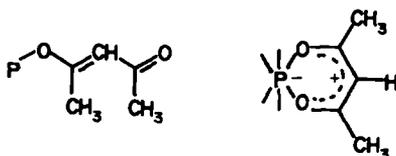
#### DISCUSSION

En faveur de l'intermédiaire carbocationique 3, Hesse fait intervenir la nature du milieu réactionnel et le fait

que l'addition au styrène et à l' $\alpha$ -méthylstyrène donne de meilleurs rendements que l'addition à l'isobutylène, ce qui impliquerait une meilleure stabilisation du carbocation dans les deux premiers cas.

Les résultats que nous venons de décrire sont en désaccord avec l'hypothèse d'un carbocation intermédiaire de type 3. En effet, lors de l'addition au fumarate ou au maléate de méthyle, le carbocation ainsi formé serait en  $\alpha$  d'un groupement ester qui déstabiliserait ce cation. D'autre part, dans le cas de l'acrylate de méthyle ou de l'acrylonitrile, nous avons montré qu'il existait une double orientation de l'addition, ce qui impliquerait soit un carbocation en  $\alpha$  d'un substituant électro-attracteur ( $\text{CO}_2\text{Me}$  ou  $\text{CN}$ ) soit la formation d'un carbocation primaire. Enfin, nous avons mis en évidence la stéréospécificité de l'addition au niveau de l'oléfine et la réversibilité thermique de la réaction.

L'ensemble des résultats s'interprète bien dans l'hypothèse d'une cyclo addition concertée de l'ion N-aminoiminium, système à  $4e^-$  avec l'oléfine système à  $2e^-$ ; l'existence de 2 épimères résulterait alors de deux modes d'approche selon le schéma.



Les calculs INDO effectués pour l'hydrazone protonée et les oléfines<sup>6</sup> montrent que les symétries sont convenables pour une telle réaction et dans ces conditions il s'agirait d'un contrôle BV hydrazonium-HO oléfine.<sup>7</sup> Enfin la littérature<sup>8</sup> signale des exemples de double orientation de l'addition de dipôles-1,3 avec les oléfines de type acrylique.

Les différents essais réalisés avec les hydrazones d'alkylcétones sont restés sans résultat, ce qui est en accord avec les travaux de Hesse. Ceci pourrait être dû à une plus grande stabilisation de la forme ène hydrazine protonée.<sup>9</sup>

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les composés pour lesquels le mot Analyse est suivi d'une formule moléculaire explicite, ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à  $\pm 0.2\%$  au plus. Les spectres de RMN sont enregistrés à 100 MHz sur un appareil JEOL MH100 pour  $^1\text{H}$  et sur un appareil Bruker WP 80 pour le  $^{13}\text{C}$ .<sup>†</sup> Les points de fusion sont déterminés au banc Kofler. Le cinnamate de méthyle Z est préparé par irradiation photochimique du cinnamate (E)<sup>10</sup> et le mélange Z+E est séparé par chromatographie liquide sous pression. Les chromatographies sur colonne sont réalisées sur gel de silice (Kieselgel H type 60).

#### Procédé général de synthèse des pyrazolidines

A un mélange de 0.15 mole d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, 0.1 mole de phénylhydrazone de l'acétaldéhyde, 20  $\text{cm}^3$  d'acide acétique et 2.5  $\text{cm}^3$  d'eau, on ajoute sous agitation en 15 min 0.1 mole d'oléfine. Après agitation à température ambiante, durant un temps variable suivant les oléfines, la solution est diluée avec 50  $\text{cm}^3$  d'eau et extraite deux fois au benzène.

La couche aqueuse est diluée par 50  $\text{cm}^3$  d'eau et neutralisée par la soude à 50% puis extraite au benzène.

<sup>†</sup> Les spectres sont enregistrés en solution dans  $\text{CDCl}_3$  et les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au TMS.

#### Addition de la au styrène

Temps de réaction: 2 h. La pyrazolidine majoritaire 6 ou 6' est obtenue après recristallisation dans le méthanol ( $F = 107^\circ$ , littérature 106–107°).<sup>1</sup> Analyse  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ : RMN: 1.20 (d, 3H, Me); 1.56 (m, 1H, H-4); 2.74 (m, 1H, H-4); 3.13 (m, 1H, H-3); 3.49 (s, 1H, H-2); 4.57 (m, 1H, H-5). Le composé minoritaire 6 ou 6' est décelé à l'aide de la RMN: 1.02 (d, 3H, Me); 4.77 (m, 1H); 3.73 (m, 1H); 4.60 (m, 1H, H-5); les autres signaux ne peuvent être identifiés avec précision en raison de la faible proportion. Par oxydation de 6 ou 6' on obtient 7,  $F = 112^\circ$  (MeOH, littérature 115°(3)). RMN: 2.00 (t, 3H, Me,  $J_4 = 0.9$  Hz); 2.63 (q, 1H, H-4); 3.31 (q, 1H, H-4); 4.95 (m, 1H, H-5).

#### Addition au fumarate de méthyle

Les pyrazolidines 8 et 8' obtenues après 15 h de réaction sont séparées par chromatographie (éluant 30% éther, 70% éther de pétrole). Le composé 8 présent à 55% ( $R_f = 0.22$ ) dans le mélange brut fond à  $63^\circ$  après recristallisation dans le méthanol. Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . RMN: 1.38 (d, 3H, Me); 3.22 (m, 2H, H-3 et H-4); 3.67 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 3.80 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 4.70 (d, 1H, H-5).  $J_{4-5} = 6.0$  Hz. IR (Nujol):  $\nu_{\text{N-H}} = 3240$   $\text{cm}^{-1}$ . Le composé minoritaire 8' (45%,  $R_f = 0.15$ ) fond à  $91^\circ$  après recristallisation dans le méthanol. Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . RMN: 0.96 (d, 3H, Me); 3.76 (m, 2H, H-3 et H-4); 3.75 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 3.79 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 4.70 (d, 1H, H-5). IR (Nujol):  $\nu_{\text{N-H}} = 3260$   $\text{cm}^{-1}$ . Les protons H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> sont identifiés par découplage de spin, la constante  $J_{3-4}$  n'a pu être déterminée en raison de la superposition des signaux de H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub>. Les spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  sont en accord avec les structures proposées:  $F = 63^\circ$ : 16.16 (Me en 3); 52.38 et 52.67 (Me d'esters); 58.79 (C<sub>4</sub>); 59.95 (C<sub>3</sub>); 70.10 (C<sub>5</sub>); 171.23 et 173.07 (C des  $\text{CO}_2$  d'esters).  $F = 91^\circ$ : 15.34 (Me en 3); 52.23 et 52.72 (Me d'esters); 59.64 (C<sub>4</sub>); 57.23 (C<sub>3</sub>); 66.22 (C<sub>5</sub>); 170.98 et 173.27 (C des  $\text{CO}_2$  d'esters). Ces caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ne permettent pas l'attribution de stéréochimie relative des carbones 3 et 4.

La pyrazoline-2 9 obtenue par ébullition de 8 et 8' dans le toluène durant 24 h fond à  $75^\circ$  après recristallisation dans le méthanol. Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . RMN  $^1\text{H}$ : 2.11 (s, 3H, Me); 3.76 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 4.13 (d, 1H, H-4); 5.0 (d, 1H, H-5)  $J_{4-5} = 6.9$  Hz. Par oxydation au chloranile on obtient 10  $F = 72^\circ$  (MeOH). Analyse  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ . RMN: 2.5 (s, 3H, Me); 3.81 (s, 6H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ).

#### Addition au maléate de méthyle

Temps de réaction: 22 h. La distillation permet d'isoler le composé majoritaire 11 ou 11' Eb  $175^\circ/2$  mm qui fond à  $99^\circ$  après recristallisation dans le méthanol. Analyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ . RMN: 1.16 (d, 3H, Me); 3.30 (m, 1H, H-3); 3.70 (m, 1H, H-4); 3.70 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 3.76 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 4.39 (d, 1H, H-5); 4.39 (s, large, 1H, H-2);  $J_{3-4} = 6.0$  Hz et  $J_{4-5} = 6.8$  Hz.

Le composé minoritaire 11 ou 11' est caractérisé dans le spectre RMN du mélange: 0.93 (d, 3H, Me); 4.49 (d, 1H, H-5). Les autres signaux ne peuvent être repérés avec précision. De plus l'oxydation du mélange 11+11' à l'ébullition du toluène durant 24 h, conduit quantitativement à la pyrazoline-2 12. RMN: 2.14 (s, 3H, Me); 3.70 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 3.76 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 4.15 (d, 1H, H-4 ou H-5); 5.12 (d, 1H, H-4 ou H-5). L'oxydation au chloranile du mélange 11+11' conduit au pyrazole 19 déjà obtenu à partir des pyrazolidines issues du fumarate de méthyle.

#### Addition aux cinnamates de méthyle E et Z

Par addition au cinnamate E durant 16 h, on obtient le mélange huileux des pyrazolidines 13 et 13'. Le composé majoritaire présente en RMN les signaux importants suivants: 0.94 (d, 3H, Me); 3.12 (m, 1H, H-4); 3.55 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 3.60 (m, 1H, H-3); 4.95 (d, 1H, H-5);  $J_{4-5} = 8$  Hz et  $J_{3-4} = 6.6$  Hz. IR (Nujol)  $\nu_{\text{N-H}} = 3270$   $\text{cm}^{-1}$ .

Pour le composé minoritaire: 1.18 (d, 3H, Me); 2.72 (m, 1H, H-4); 3.60 (m, 1H, H-3); 3.65 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ); 5.03 (d, 1H, H-5);  $J_{4-5} = 8.0$  Hz et  $J_{3-4} = 8.0$  Hz. Un essai de séparation par distillation sous 0.02 mm conduit d'une part à l'hydrazone de départ, d'autre part au cinnamate E. Par oxydation à l'air, le mélange 13+13' conduit à la pyrazoline-2 14  $F = 87^\circ$  (MeOH).<sup>3</sup> Analyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . RMN: 2.09 (d, 3H, Me)  $J_{\text{Me-H}} = 1.05$  Hz; 3.76 (m,

1H, H-4); 3.76 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 5.36 (d, 1H, H-5). Spectrographie de masse:  $m/e = 294$  (M<sup>+</sup>);  $m/e = 181$  [PhCH=NPh]<sup>+</sup>;  $m/e = 180$  [PhC≡NPh].

Le mélange 13 + 13' traité au chloranile conduit, avec un rendement de 70%, au pyrazole 15, F = 131° (MeOH).<sup>3</sup>

Dans les mêmes conditions, 1a et le cinnamate Z conduisent au mélange 16 + 16'. Le composé majoritaire présente en RMN les signaux suivants: 1.29 (d, 3H, Me); 3.30 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 3.50 (m, 1H, H-3); 3.65 (m, 1H, H-4); 5.0 (d, 1H, H-5) J<sub>3-4</sub> = 4.8 Hz; J<sub>4-5</sub> = 6.9 Hz. Pour le composé minoritaire on observe: 1.22 (d, 3H, Me); 3.13 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 5.05 (d, 1H, H-3) les autres signaux ne peuvent être identifiés avec précision. Les tentatives de séparation par chromatographie sur couche mince ont échouées, elles permettent cependant de séparer une pyrazoline-2 17 F = 143° (MeOH). RMN: 2.10 (d, 3H, Me, J<sub>Me-H-4</sub> = 1.0 Hz); 3.20 (s, 1H, CO<sub>2</sub>Me); 4.37 (m, 1H, H-4, J<sub>Me-H-4</sub> = 1.0 Hz, J<sub>4-5</sub> = 12.6 Hz); 5.36 (d, 1H, H-5). Spectrographie de masse:  $m/e = 294$  (M<sup>+</sup>);  $m/e = 181$  [PhCH=NPh]<sup>+</sup>;  $m/e = 180$  [PhC≡NPh].

#### Addition au crotonate de méthyle

Après réaction en milieu acide durant 22 h, l'extraction au benzène conduit au mélange 18, 19 et 1a. Par distillation à 120° sous 0.04 mm on obtient un mélange de 79% de 18 et 21% de 19. L'oxydation à l'air conduit au mélange 19 (80%) + 20 (20%) séparé par chromatographie (éluant éther-éther de pétrole 50/50, 19 R<sub>f</sub> = 0.55). 19<sup>3</sup> RMN <sup>1</sup>H: 1.34 (d, 3H, Me en 5); 2.12 (s, 3H, Me en 3); 3.51 (m, 1H, H-4, J<sub>H-Me en 3</sub> = 1.0 Hz); 3.73 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 4.55 (d, 1H, H-5).

Par oxydation au chloranile, le mélange 19 + 20 donne quantitativement 20, F = 65° (MeOH). C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. RMN <sup>1</sup>H: 2.50 (s, 6H, Me en 3 et 5); 3.85 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me). En prenant pour hypothèse que le déplacement chimique du méthyle en 5 varie peu quand on passe de 18 à 19, on peut proposer l'attribution suivante pour les signaux observés dans le spectre de RMN <sup>1</sup>H de 18: 0.96 (d, 3H, Me en 3); 1.38 (d, 3H, Me en 5); 2.93 (m, 1H, H-4; J<sub>3-4</sub> = 6.0 Hz); 3.66 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 3.66 (m, 1H, H-3); 4.0 (m, 1H, H-5, J<sub>4-5</sub> = 6.6 Hz); 4.0 (s, 1H, H-2, échangeable dans D<sub>2</sub>O).

#### Addition à l'acrylate de méthyle et à l'acrylonitrile

Après 15 h en milieu acide on obtient le mélange huileux 21, 21' et 22. La pyrazolidine majoritaire 21 est séparée par chromatographie (éther-éther de pétrole 50/50, R<sub>f</sub> = 0.45). F = 56° (MeOH). C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. IR ν<sub>NH</sub> 3260 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>1</sup>H: 1.28 (d, 3H, Me); 1.80 (m, 1H, H-4); 2.63 (m, 1H, H-4, J<sub>4-4</sub> = 11.7 Hz); 3.13 (m, 1H, H-3, J<sub>3-4</sub> = 6 Hz et 9.6 Hz); 3.79 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 4.22 (m, 1H, H-5, J<sub>4-5</sub> = 7.2 et 8.1 Hz). Le composé minoritaire 21' est caractérisé par RMN dans le mélange réactionnel ainsi que 22 qui, de plus, est synthétisé d'une manière univoque.<sup>4</sup> RMN <sup>1</sup>H: 21': 0.97 (d, 3H, Me); 22: 1.23 (d, 3H, Me); 2.83 (m, 1H, H-4); 3.37 (m, 2H, H-5); 3.67 (m, 5H, CO<sub>2</sub>Me, H-3 et H-2). C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 0.92 (d, 3H, Me); 2.42 (s, 1H, H-4, J<sub>3-4</sub> = 6 Hz, J<sub>4-5</sub> = 6.6 Hz et 8.1 Hz); 3.31 (6H, CO<sub>2</sub>Me, H-3, H-2, H-5); 3.55 (m, 1H, H-5, J<sub>3-5</sub> = 9.6 Hz).

L'oxydation à l'air de 21 donne 23 F = 83-84° (MeOH).<sup>3,5</sup> C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. RMN <sup>1</sup>H: 2.0 (t, 3H, Me, J<sub>Me-H-4</sub> = 1.0 Hz); 2.90 (m, 1H, H-4, J<sub>4-5</sub> = 6.9 Hz, J<sub>Me-H-4</sub> = 1.0 Hz); 3.18 (m, 1H, H-4, J<sub>4-5</sub> = 11.7 Hz, J<sub>4-4</sub> = 16.9 Hz, J<sub>Me-H-4</sub> = 1.0 Hz); 3.70 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 4.5 (m, 1H, H-5). Les pyrazoles 24 et 25 sont caractérisés à l'aide de la RMN et par comparaison aux données de la littérature. 24: F = 64-65°.<sup>3,5</sup> RMN <sup>1</sup>H: 2.33 (s, 3H, Me); 3.77 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 6.76 (s, 1H, H-4). 25: F = 72-73°.<sup>3</sup> RMN <sup>1</sup>H: 2.53 (s, 3H, Me); 3.76 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me); 8.29 (s, 1H, H-5).

L'addition de 1a sur l'acrylonitrile durant 24 h conduit aux

pyrazolidines 26, 26' et 27. La pyrazolidine majoritaire 26 est séparée par chromatographie (éther-éther de pétrole 40/60) R<sub>f</sub> = 0.3. F = 94-95° (éther-éther de pétrole). C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. RMN <sup>1</sup>H: 1.25 (d, 3H, Me); 1.90 (m, 1H, H-4, J<sub>3-4</sub> = 9.3 Hz; J<sub>4-5</sub> = 7.5 Hz); 2.65 (m, 1H, H-4, J<sub>3-4</sub> = 5.6 Hz, J<sub>4-5</sub> = 8.1 Hz, J<sub>4-4</sub> = 12 Hz); 3.05 (m, 1H, H-3); 3.48 (s, 1H, H-2); 4.27 (m, 1H, H-5). IR (Nujol) ν<sub>NH</sub> 3260 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>C=N</sub> 2230 cm<sup>-1</sup>. La pyrazolidine 26' est séparée par chromatographie (éluant, CHCl<sub>3</sub>-éther de pétrole 90/10). R<sub>f</sub> = 0.28; spectrographie de masse:  $m/e = 187$  (M<sup>+</sup>). RMN <sup>1</sup>H: 1.00 (d, 3H, Me); 2.35 (m, 2H, H-4); 3.55 (m, 1H, H-3); 4.25 (m, 1H, H-5, J<sub>4-5</sub> = 5.7 Hz et 8.1 Hz); 3.67 (s, 1H, H-2). IR (Nujol): ν<sub>NH</sub> 3270 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>C=N</sub> 2240 cm<sup>-1</sup>. 27 est caractérisée par RMN dans le mélange 26' + 27. RMN <sup>1</sup>H: 1.29 (d, 3H, Me); 3.13 (m, 1H, H-3); 3.49 (m, 4H, H-2, 2H-4, H-5).

Par oxydation de 26 et 26' on obtient quantitativement le mélange des pyrazoles 28 et 30 séparés par chromatographie (éther-éther de pétrole 15/85). Pyrazole 28: spectrographie de masse:  $m/e = 183$  (M<sup>+</sup>). RMN <sup>1</sup>H: 2.35 (s, 3H, Me); 6.83 (s, 1H, H-4). IR (film liquide): ν<sub>C=N</sub> 2230 cm<sup>-1</sup>. Pyrazole 30: spectrographie de masse:  $m/e = 158$  (M<sup>+</sup>). RMN <sup>1</sup>H: 2.40 (s, 3H, Me); 6.32 (d, 1H, H-4); 7.92 (d, 1H, H-5, J<sub>4-5</sub> = 2 Hz). Le pyrazole 29 provient de l'oxydation de 27: il est caractérisé par comparaison avec un échantillon authentique<sup>4</sup> F = 96° (éther-éther de pétrole). RMN <sup>1</sup>H: 2.48 (s, 3H, Me) 8.28 (s, 1H, H-5). IR (Nujol) ν<sub>C=N</sub> 2220 cm<sup>-1</sup>.

#### Calculs INDO

Les résultats des calculs pour les oléfines ont déjà été publiés. Pour l'ion hydrazonium, les calculs ont été effectués selon la même méthode avec des angles et des longueurs de liaison classiques.<sup>11,12</sup> Les résultats essentiels sont les suivants: E(HO) = -15.05 eV, coefficient sur le carbone: -0.27, sur l'azote central -0.10 et sur l'azote terminal +0.54. E(BV) = -4.03 eV, coefficient sur le carbone: -4.03 eV, coefficient sur le carbone -0.73, sur l'azote central +0.54. E(BV) = -4.03 eV, coefficient sur le carbone -0.73, sur l'azote central +0.56 et sur l'azote terminal -0.21.

#### BIBLIOGRAPHIE

- K. D. Hesse, *Annalen*, 743, 50 (1970).
- R. R. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* 12, 212 (1973).
- W. Fliege, Thèse, Munich (1969).
- G. Le Fèvre et J. Hamelin, résultats non publiés (réaction du butyllithium sur l'hydrazone 1a puis addition du β-bromopropionate de méthyle ou β-bromopropionitrile à -70° dans le THF et oxydation au chloranile pour les pyrazoles correspondants).
- R. Baumes, R. Jacquier et G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim.* 2547 (1974).
- M. Joucla, D. Grée, F. Tonnard et J. Hamelin, *J. Chem. Res.* (S), 240, (M) 2901 (1978); et références citées.
- R. Sustmann, *Tetrahedron Letters* 2717 (1971); R. Sustmann et H. Trill, *Angew. Chem., Int. Ed.* 11a, 838 (1972).
- M. Joucla et J. Hamelin, *J. Chem. Res.* (S), 276, (M), 3535 (1978).
- G. Le Fèvre et J. Hamelin, addition de la phénylhydrazoné de l'acétone sur les oléfines activées en milieu neutre, résultats non publiés.
- F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4119 (1971).
- Internatal, *Tables for Crystallography*, Vol. I, pp. 275-276. Kynoch Press, Birmingham (1967).
- K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier et J. K. George, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7287 (1973).