

Etude spectroscopique (u.v., i.r. et NMR) de diphényl-1,3 aryl-5 pyrazolines-2. Influence de la substitution du noyau aromatique en 5

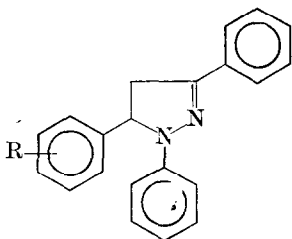
B. LAUDE et LE QUOC KHANH

Laboratoire de Chimie Organique du 1^{er} Cycle
Faculté des Sciences 25030 Besancon Cedex, France

(Received 21 October 1974)

Abstract—The spectroscopic properties (u.v., i.r., NMR) of 1,3-diphenyl 5-aryl pyrazolines has been studied. The nature and position of substituents in the 5-phenyl group do not affect the characteristic u.v. and i.r. data. Examination of the NMR data gives arguments about the conformational structure of the 5-phenyl group.

Dans le cadre d'un travail portant sur la synthèse d'une nouvelle série hétérocyclique [dérivés du benzofuro (3,2-*c*) pyrazole] [1], nous avons été amenés à préparer plusieurs diphényl-1,3 aryl-5 pyrazolines-2. Nous en avons choisi 13 (Tableau 1) en vue d'étudier l'influence de la nature et de la position du substituant du phényle en 5 sur les propriétés spectroscopiques (u.v., i.r. et NMR protonique) des diphényl-1,3 aryl-5 pyrazolines-2.



1. SPECTROSCOPIE u.v.

Les travaux les plus complets sur la spectroscopie u.v. des Δ -2 pyrazolines ont été effectués par R. H. WILEY *et al.* [8]. On peut en retenir les résultats suivants:

(a) quand le squelette de la Δ -2 pyrazoline ne comporte pas de substituant en position 1, le spectre présente un maximum dans la région de $240 \mu\text{m}$ [9];

(b) par contre lorsque l'azote 1 porte un radical phényle, un deuxième maximum apparaît vers $280 \mu\text{m}$; cette nouvelle bande est stable et ne varie que très peu avec la substitution du phényle en 1;

(c) cette bande à $280 \mu\text{m}$ se déplace vers $354 \mu\text{m}$ lorsque le squelette porte un deuxième radical phényle en 3 [10].

(d) cette bande à $354 \mu\text{m}$ ne se déplace pas

lorsqu'on introduit un troisième radical phényle en 5.

(e) enfin la bande à $240 \mu\text{m}$ est très sensible à la nature des substituants portés par les phényles en 1 et 3.

Plus récemment TISCHENKO *et al.* [3] ont montré que la bande à $354 \mu\text{m}$ est due au groupe chromophore $\text{Ph}(1)-\bar{\text{N}}-\bar{\text{N}}=\text{C}-\text{Ph}(3)$ et que la nature des substituants sur Ph(1) et Ph(3) influe sur la position de la bande à $354 \mu\text{m}$.

A notre connaissance, aucun auteur n'a étudié l'influence de la substitution du phényle en 5 sur la bande à $240 \mu\text{m}$.

L'examen des spectres u.v. des 13 Δ -2 pyrazolines a conduit aux données rassemblées dans le Tableau 2.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

(1) La bande à $354 \mu\text{m}$ n'est pratiquement pas affectée par la nature et la position des substituants portés par le phényle 5. Cela était prévisible dans la mesure où cette bande n'est déjà pas affectée par l'introduction en position 5 du radical phényle non substitué.

(2) La bande située aux environs de $240 \mu\text{m}$ reste relativement stable pour un même substituant quelle que soit sa position *o*, *m* ou *p*.

(3) Alors que les groupes méthyle et chloro ne modifient pratiquement pas la position de la bande à $240 \mu\text{m}$ on peut constater que le groupe nitro (NO_2) provoque un effet bathochrome et le groupe méthoxy ($-\text{OCH}_3$) un effet hypsochrome.

2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les différentes caractéristiques spectrales relevées pour chacune des pyrazolines étudiées.

Les spectres présentent une très grande similitude entre eux dans la région $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$. Ce

Tableau 1. Diphényl-1,3 aryl-5 pyrazolines-2 étudiées.

<i>R</i>	<i>F</i> (°C)	Référence	<i>R</i>	<i>F</i> (°C)	Référence
H	135-6°	(2)	<i>o</i> -OCH ₃	136°	(2)
<i>o</i> -CH ₃	133°	(3)	<i>m</i> -OCH ₃	76°	(3)
<i>m</i> -CH ₃	91°	*	<i>p</i> -OCH ₃	119°	(3)
<i>p</i> -CH ₃	130°	(4)	<i>o</i> -NO ₂	139°	(3)
<i>o</i> -Cl	138°	(5)	<i>m</i> -NO ₂	123°	(3)
<i>m</i> -Cl	107°	*	<i>p</i> -NO ₂	114°	(7)
<i>p</i> -Cl	131°	(6)			

Les composés * n'ont jamais été signalés dans la littérature.

Tableau 2. Données u.v. des diphényl-1,3 aryl-5 pyrazolines-2.

<i>R</i>	λ max	log ϵ	λ max	log ϵ
H	246	4,02	360	4,08
<i>o</i> -OCH ₃	224	4,20	362	4,25
<i>m</i> -OCH ₃	229	4,25	359	4,27
<i>p</i> -OCH ₃	231	4,26	360	4,23
<i>o</i> -CH ₃	242	4,15	361	4,22
<i>m</i> -CH ₃	243	4,18	360	4,24
<i>p</i> -CH ₃	242	4,16	360	4,21
<i>o</i> -Cl	243	4,33	358	4,37
<i>m</i> -Cl	243	4,13	356	4,15
<i>p</i> -Cl	243	4,29	360	4,24
<i>o</i> -NO ₂	246	3,94	356	3,86
<i>m</i> -NO ₂	251	4,40	353	4,11
<i>p</i> -NO ₂	251	4,24	350	4,12

Tableau 3. Caractéristiques spectrales i.r. des diphényl-1,3 aryl-5 pyrazolines-2 étudiées.

<i>R</i>	$\nu(\text{C}=\text{N})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{arom}}$ (cm ⁻¹)	$\delta(\text{CH}_2)$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{Ph}-\text{N}_1)$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{CH}-\text{N}_1)$ (cm ⁻¹)	$\gamma(\text{C}_s-\text{H})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{NO}_2)$ (cm ⁻¹)
H	1601 TF	1505 TF 1495 TF	1395 F	1336 M	1128 F	694 F	
<i>o</i> -OCH ₃	1601 TF	1508 TF 1496 TF	1395 F	1307 F	1132 F	692 F	
<i>m</i> -OCH ₃	1600 TF	1510 TF 1500 TF	1400 F	1330 F	1135 F	692 F	
<i>p</i> -OCH ₃	1600 TF	1515 TF 1508 TF 1495 TF	1392 F	1320 F	1125 M	692 F	
<i>o</i> -CH ₃	1595 TF	1502 TF 1490 TF	1395 F	1325 M	1160 M	688 F	
<i>m</i> -CH ₃	1600 TF	1500 TF 1490 TF	1390 F	1325 F	1125 F	690 F	
<i>p</i> -CH ₃	1600 TF	1508 TF 1495 TF	1395 F	1325 F	1125 F	690 F	
<i>o</i> -Cl	1598 TF	1505 TF 1495 TF 1492 TF	1395 F	1321 M	1140 F	690 F	
<i>m</i> -Cl	1598 TF	1505 TF	1390 F	1320 M	1125 M	690 F	
<i>p</i> -Cl	1598 TF	1507 TF 1498 TF	1390 F	1320 F	1090 M	690 F	1520 TF 1345 F
<i>o</i> -NO ₂	1595 TF	1500 TF 1490 TF	1390 F	1335 F	1125 F	690 F	
<i>m</i> -NO ₂	1598 TF	1505 TF 1495 TF	1395 M	1325 M	1125 F	690 F	1535 TF 1350 F
<i>p</i> -NO ₂	1598 TF	1505 TF 1495 TF	1392 F	1320 F	1128 F	690 F	1525 TF 1350 TF

TF: très forte, F: forte, M: moyenne.

phénomène avait déjà été noté par WILEY *et al.* [8]. Ces auteurs ont proposé des attributions que nous avons reprises pour nos composés.

(a) entre 1595 et 1601 cm^{-1} on observe une bande très forte due à la vibration d'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ du cycle pyrazolinique. C'est également le domaine d'absorption du cycle aromatique.

(b) entre 1390 et 1400 cm^{-1} , la bande de forte intensité est caractéristique des vibrations de déformation des liaisons $\text{C}-\text{H}$ du groupe méthylène $-\text{CH}_2-$ en position 4 dans le cycle pyrazolinique.

(c) la bande d'intensité variable située vers 1320–1330 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation $\nu(\text{Ph}-\text{N}_{(1)})$ de la liaison reliant l'azote-1 du cycle pyrazolinique au radical phényle.

(d) à la vibration d'élongation $\nu(\text{HC}_{(5)}-\text{N}_{(1)})$ correspond la bande assez forte de fréquence comprise entre 1090 et 1160 cm^{-1} .

(e) on relève ensuite entre 688 et 694 cm^{-1} une bande forte due à la vibration de déformation hors du plan $\gamma(\text{C}_{(5)}-\text{H})$ de la liaison $\text{C}-\text{H}$ du carbone 5 du cycle pyrazolinique.

(f) enfin, nous observons dans la région de 1500 cm^{-1} l'existence d'une bande dédoublée dont les pics peuvent être pointés vers 1495 et 1505 cm^{-1} . A notre connaissance, aucun auteur n'a signalé cette bande. Nous proposons de l'attribuer à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ des noyaux aromatiques de la molécule.

Pour cela nous nous appuyons sur le fait que cette double bande existe:

(i) dans les spectres d'absorption i.r. des chalcones étudiées par divers auteurs [8] attribuant une bande de fréquence 1490 cm^{-1} à la vibration du cycle aromatique.

(ii) dans le spectre d'absorption i.r. des phénylhydrazones de diverses cétones aromatiques en plus de la bande à 1600 cm^{-1} due à $\nu(\text{C}=\text{N})$.

L'examen des différents spectres i.r. et du Tableau 3 montre que la nature et la position des substituants sur le noyau phényle en 5 n'ont apparemment aucune influence sur les bandes principales.

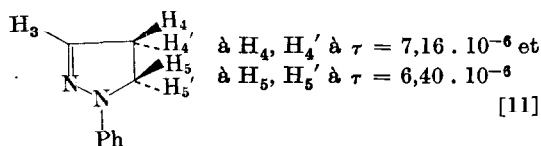
3. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE PROTONIQUE

Les travaux de spectroscopie de NMR concernant les pyrazolines sont relativement récents. Des études systématiques ont cours à Montpellier dans le cadre de recherches sur les hétérocycles azotés. A propos des pyrazolines-2 nous avons relevé surtout les travaux de GIL [11],

HASSNER et MICHELSON [12], CLOVIS *et al.* [13], RABJOHN *et al.* [14].

Pour exploiter nos résultats nous avons utilisé les données antérieures rassemblées par GIL [11].

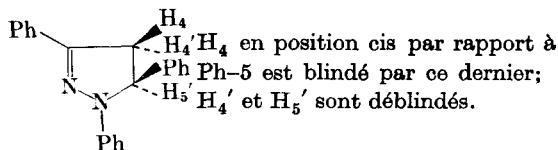
(1) Le spectre de RMN de la phényl-1 pyrazoline-2 présente les signaux correspondants:



Le remplacement de l'hydrogène en-3 par un noyau phényle provoque une simplification puisque le système $(\text{H}_4, \text{H}_4', \text{H}_5, \text{H}_5')$ devient un système A_2B_2 sans couplage entre H_4, H_4' et H_3 .

De plus les signaux de ce système A_2B_2 sont déplacés vers les champs faibles (H_4, H_4' à $\tau = 6,81 \cdot 10^{-6}$ et H_5, H_5' à $\tau = 6,19 \cdot 10^{-6}$). Ce déplacement est dû à l'effet inductif attracteur du groupe phényle en 3.

(2) Dans le cas de la triphényl-1,3,5 pyrazoline, les deux protons H_4 et H_4' ne sont plus équivalents.



On a affaire à un système ABX avec la filiation $\nu\text{H}_A > \nu\text{H}_B \gg \nu\text{H}_X$.

On peut observer ces résultats sur le spectre de la triphényl-1,3,5, pyrazoline (Fig. 1). Sur ce spectre comme dans tous ceux de nos composés (phényle en-5 différemment substitué), on observe 4 transitions A (H_4), 4 transitions B (H_4') et 4 transitions X (H_5).

(a) Les seules caractéristiques spectrales directement accessibles seront $\tau_{\text{H}_4'}$ et $J_{\text{H}_4\text{H}_4'}$ [15]. Le spectre de H_5 est symétrique par rapport à la fréquence $\nu_{\text{H}_4'}$ et un pointage du centre du quadruplet permet d'obtenir directement $\tau_{\text{H}_4'}$. L'intervalle entre les pics extrêmes de ce quadruplet représente $J_{\text{H}_4\text{H}_5} + J_{\text{H}_4'\text{H}_5}$.

(b) Calcul de la partie AB du système.

On utilise pour ce calcul la "méthode des sous-spectres" [11, 16] qui consiste à considérer les huit transitions de la partie AB du système ABX (Fig. 2) comme deux sous-spectres constitués respectivement par les transitions 1,3,5,7 et 2,4,6,8. Chacun de ces sous-spectres est alors traité comme "un véritable système AB isolé" [11] auquel on applique la méthode de calcul propre à ces systèmes. A titre d'exemple nous avons

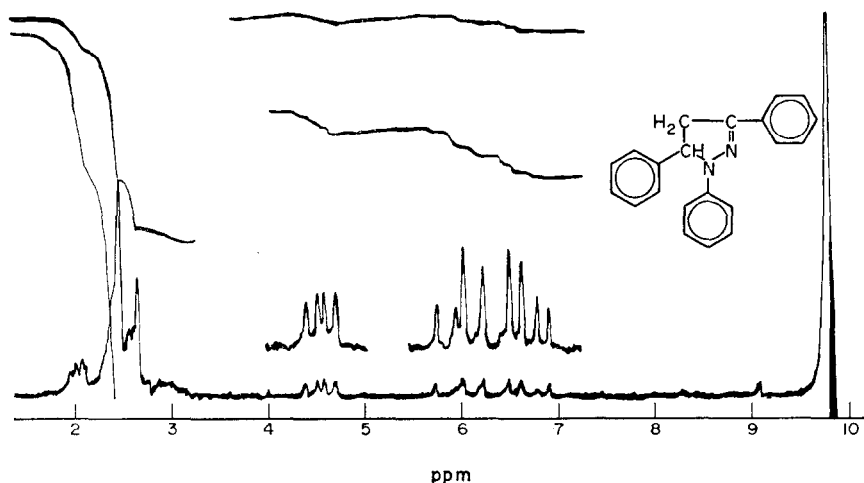


Fig. 1. Spectre NMR de la triphényl-1,3,5 pyrazoline. Solution dans CDCl_3 . Appareil Perkin-Elmer R.12.

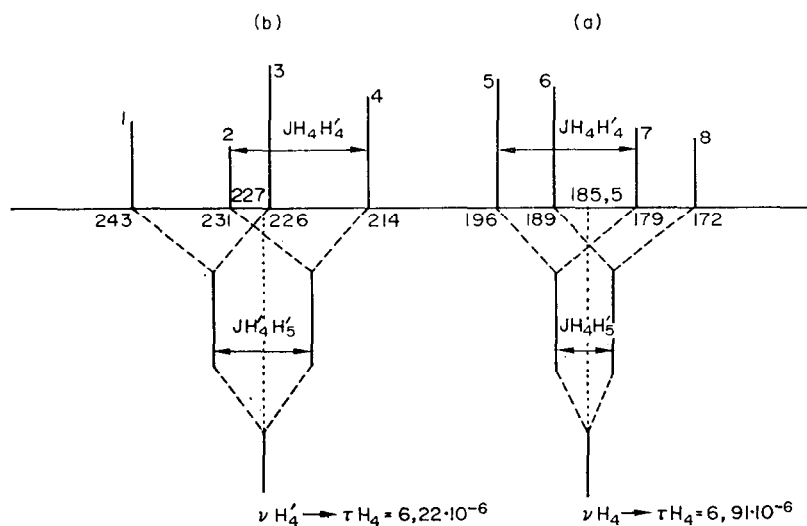


Fig. 2.

illustré cette méthode avec le cas de triphényl-1,3,5 pyrazoline (Fig. 2). On peut donc ainsi accéder aux caractéristiques spectrales des composés étudiés. Dans le cas de la triphényl-1,3,5 pyrazoline-2, on relève:

$$\tau_{H_4} = 6,91 \cdot 10^{-6} \quad \tau_{H_4'} = 6,22 \cdot 10^{-6}$$

$$\tau_{H_5'} = 4,75 \cdot 10^{-6}$$

$$J_{H_4H_5'} = 7 \text{ Hz} \quad J_{H_4'H_5'} = 12 \text{ Hz}$$

$$J_{H_4H_4'} = 17 \text{ Hz}$$

(c) Passage d'un système A_2B_2 au système ABX

La comparaison (Fig. 3) entre les déplacements chimiques des protons en 4 et 5 des deux composés

diphényl-1,3 pyrazoline-2 et triphényl-1,3,5 pyrazoline-2 conduit aux conclusions suivantes:

(i) H_5' géminé du phényl-5 est très fortement déplacé vers les champs faibles:

$$\Delta\tau = -1,44 \cdot 10^{-6}$$

(ii) H_4' en trans par rapport au phényl-5 également mais à un degré moindre:

$$\Delta\tau = -0,6 \cdot 10^{-6}$$

(iii) H_4 proton en cis par rapport au phényl-5 est légèrement déplacé vers les champs forts:

$$\Delta\tau = +0,1 \cdot 10^{-6}$$

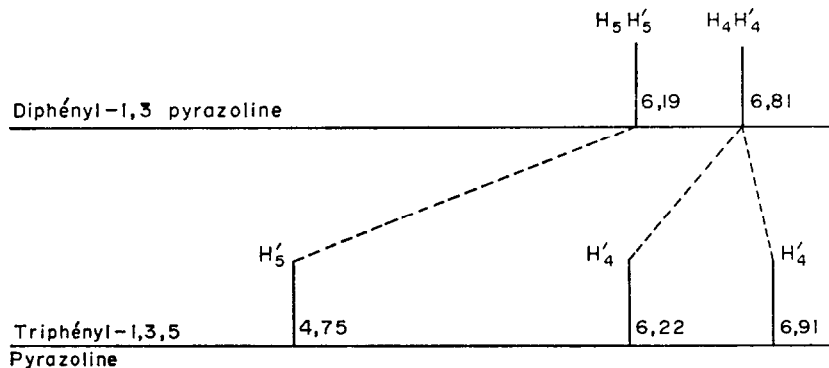


Fig. 3.

Le courant de cycle d'un noyau aromatique déblinde les protons situés dans le plan ou près du plan du noyau aromatique parce qu'en cette région il y a renforcement du champ appliqué: c'est le cas de H_5' qui est déblindé.

En sens inverse, un proton situé au-dessus du plan du cycle—et c'est le cas du proton *cis* H_4 —se trouve dans une région où les lignes de flux s'opposent au champ appliqué. Dans ces conditions le signal d'un tel proton est déplacé vers les champs forts.

L'examen du déplacement relatif de H_4 , H_4' et H_5' lorsqu'on passe de la diphenyl-1,3 pyrazoline à

la triphényl-1,3,5 pyrazoline nous amène à conclure avec GIL [11] que c'est lorsque les phényl-5 occupe la conformation de moindre encombrement stérique qu'il provoque les variations de déplacements chimiques observées; cette conformation privilégiée est réalisée lorsque le phényl-5 se trouve entièrement dans le plan déterminé par les deux liaisons C_5-H_5' et C_5-Ph (Fig. 4).

(3) Il était alors intéressant d'observer le rôle joué par les substituants sur le phényl-5. Nous avons donc rassemblé dans le Tableau 4 les données spectrales obtenues pour les 12 autres pyrazolines.

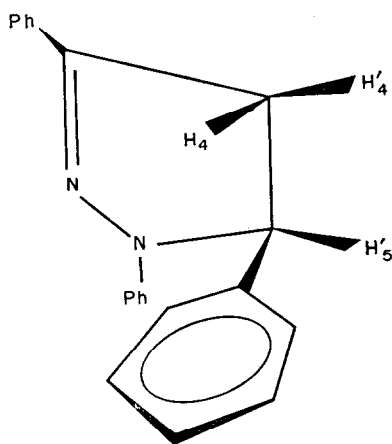
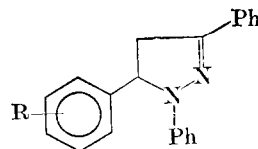


Fig.4.



Après examen de ce tableau on peut faire les remarques suivantes:

(a) L'influence des substituants sur les déplacements chimiques τ_{H_4} , $\tau_{H_4'}$ et $\tau_{H_5'}$ diminue dans le sens de la substitution ortho, méta et para, position pour laquelle il n'y a pratiquement plus variation des déplacements chimiques.

Cela confirme la proposition précédente selon laquelle le noyau phényl-5 se trouve dans une conformation correspondant à un moindre encombrement stérique (Fig. 4). Cette conformation est

Tableau 4.

	ortho			méta			para		
R	τ_{H_4}	$\tau_{H_4'}$	$\tau_{H_5'}$	τ_{H_4}	$\tau_{H_4'}$	$\tau_{H_5'}$	τ_{H_4}	$\tau_{H_4'}$	$\tau_{H_5'}$
H	6,91	6,22	4,75	6,91	6,22	4,75	6,91	6,22	4,75
CH ₃	7,11	6,30	4,70	6,93	6,26	4,78	6,90	6,24	4,77
OCH ₃	6,95	6,12	4,32	6,87	6,22	4,78	6,92	6,24	4,77
Cl	6,95	6,03	4,28	6,88	6,17	4,73	6,90	6,20	4,74
NO ₂	6,85	5,90	4,08	6,83	6,05	4,55	6,90	6,12	4,63

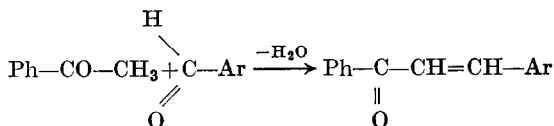
d'autant plus privilégiée que le substituant est proche du cycle pyrazolinique—en ortho—donc plus encombrant.

(b) Lorsque cette influence est sensible (substituant R en ortho) elle rend compte également de l'effet électronique du substituant, notamment pour $\tau H_4'$ et $\tau H_5'$ qui diminuent lorsque l'on passe de $R = CH_3$ à $R = NO_2$ ce qui correspond à une diminution de la densité électronique du noyau phényl-5 et donc à une diminution de l'écran électronique de chaque proton.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Preparation des diphenyl-1,3 Aryl-5 pyrazolines

On prépare dans un premier temps une chalcone substituée en faisant réagir en milieu alcalin un benzaldéhyde substitué sur l'acétophénone.



Les diverses chalcones préparées sont toutes connues [8].

A une solution de $\frac{1}{10}$ de mole de chalcone dans 50 cm³ d'acide acétique glacial, on ajoute une fois et demie la quantité théorique de phénylhydrazine. Après ébullition à reflux pendant 6 heures, on chasse l'acide acétique et cristallise le résidu dans l'éthanol. Le rendement de la réaction varie de 60 à 85 % selon les composés préparés (cf. Tableau 1).

2. Spectres

(a) Spectres u.v.

On dresse le spectre de chaque composé en

solution dans le cyclohexane avec un appareil UNICAM SP 800.

(b) Les spectres i.r. ont été obtenus à l'aide d'un appareil BECKMAN IR 33. Les composés sont examinés en phase solide en solution dans KBr à 5%.

(c) Spectres NMR

Appareil Perkin-Elmer R12

Substances en solution dans CDCl₃ (référence interne: TMS).

REFERENCES

- [1] LE QUOC KHANH et B. LAUDE, *C.R. Acad. Sci.* **276**, 109 (1973).
- [2] G. A. HANSEN, *Bull. Soc. Chim. Belges* **67**, 707 (1958).
- [3] V. G. TISCHENKO, *Metody Polychemica Khim. Reaktivov i Preparatov. Gos. Kom. Sov. Min. S.S.S.R. po Khim.* **10**, 97 (1964) *Chem. Abstracts* **65**, 7168b.
- [4] P. GRUNANGER et S. VON KOSTANECKI, *Ber.* **29**, 233 (1897).
- [5] B. V. LAVRUSHIN et V. G. TISCHENKO, *Zhur. Obschei. Khim.* **32**, 2262 (1962).
- [6] L. C. RAIFORD et H. C. DAVIS, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 156 (1927).
- [7] K. V. AUWERS et H. VOSS, *Ber.* **42**, 4411 (1909).
- [8] R. H. WILEY, C. H. JARBOE, F. N. HAYES, E. HANSBURY, J. T. NIELSEN, P. CALLAHAN, M. C. SELLARS, *J. Org. Chem.* **23**, 732 (1958).
- [9] K. DIMROTH et LUDERITZ, *Ber.* **41**, 243 (1948).
- [10] G. F. DUFFIN et J. D. KENDALL, *J. Chem. Soc.* 408 (1954).
- [11] R. GIL, Thèse Docteur-Ingénieur soutenue à Montpellier le 19 Juillet 1967.
- [12] A. HASSNER et M. J. MICHELSON, *J. Org. Chem.* **27**, 3974 (1962).
- [13] J. S. CLOVIS, A. ECKELL, R. HUISGEN et R. SUSTMANN, *Ber.* **100**, 60 (1967).
- [14] N. RABJOHN, H. R. HAVENS et J. R. RUTTER, *J. Heterocyclic Chem.* **3**, 413 (1966).
- [15] M. L. MARTIN et G. J. MARTIN, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire* (Edited by Azoulay) Paris (1971).
- [16] P. DIEHL, R. G. JONES et H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.* **43**, 81 (1965).