

**SYNTHÈSE DE  $\Delta^2$ -PYRAZOLINES ET DE  $\Delta^3$ -(1,3,4)-OXADIAZOLINES**

R. GHARBI\*, Z. MIGHRI\*, A. KHEMISS\*\*

\* *Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et de Synthèse Organique,  
Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie*

\*\* *Laboratoire de Chimie Organique, Faculté de Médecine Dentaire, 5000 Monastir, Tunisie*

(soumis en juin 1996, accepté en février 1997)

**RESUME :** La cycloaddition dipolaire-1,3 du 2-diazopropane 1 sur des énones 2, effectuée à  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , a permis d'observer pour la première fois la formation d'un dérivé oxadiazolinique 6 inattendu, car difficile d'accès. Ce produit est obtenu via un intermédiaire  $\Delta^1$ -pyrazolinique 3 instable, mais stabilisé, ici, dès la formation de la  $\Delta^3$ -(1,3,4)-oxadiazoline 6. Cet intermédiaire a toujours évolué, à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , exclusivement, par prototropie, vers une  $\Delta^2$ -pyrazoline 4 plus stable.

**ABSTRACT :** The 1,3-dipolar cycloaddition of 2-diazopropane 1 with enones 2 carried out at  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  has enabled us to observe, for the first time, the formation of an unexpected derivative of the oxadiazoline 6; normally this compound is difficult to prepare. The synthesis of  $\Delta^3$ -(1,3,4)-oxadiazoline 6 was obtained via the intermediate of  $\Delta^1$ -pyrazoline 3 which is unstable, but in this case it was stabilised by the formation of the oxadiazoline 6 itself. Nevertheless, at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , the intermediate of  $\Delta^1$ -pyrazoline 3 always rearranged by proton migration to give exclusively the more stable  $\Delta^2$ -pyrazoline 4.

**INTRODUCTION :**

Notre travail est la suite logique de l'étude de la cycloaddition dipolaire-1,3 du 2-diazopropane<sup>[1]</sup> (DAP) 1 sur des énones acycliques, ainsi que de l'évolution photochimique des adduits formés<sup>[3,4,5]</sup>.

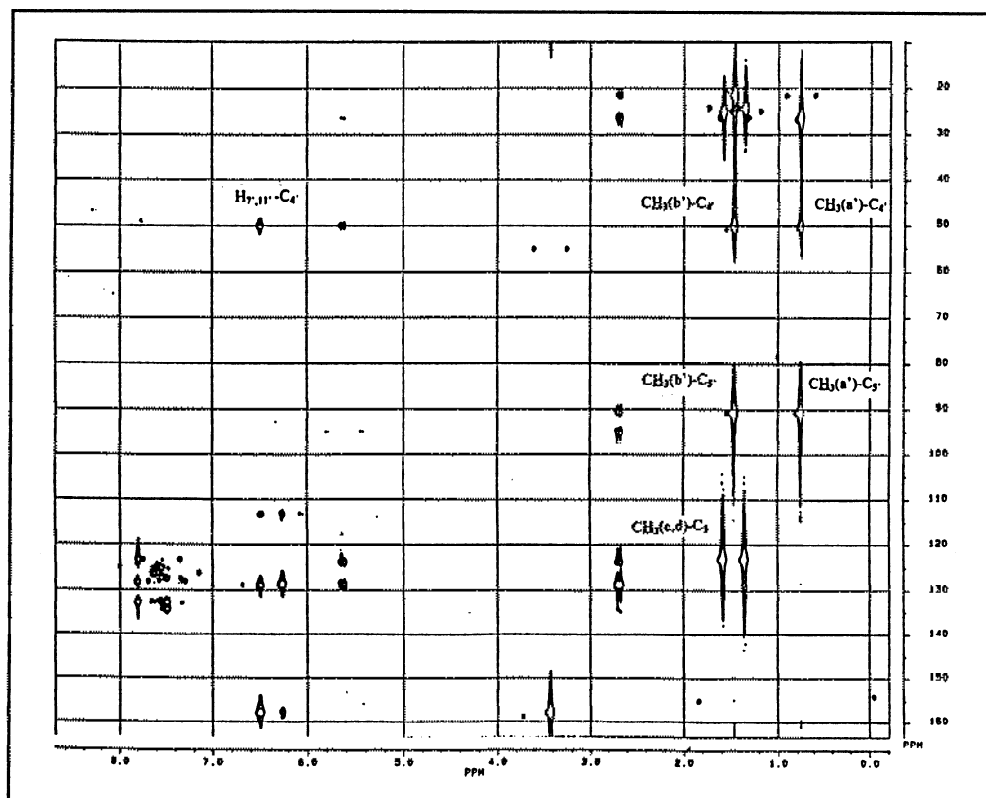
La réactivité des diazoalcanes vis-à-vis des cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques, de même que la régio- et la stéréosélectivité de ces réactions, ont fait l'objet de plusieurs études<sup>[6,7]</sup>. Pour notre part, nous avons porté spécialement notre intérêt sur la chimiosélectivité (ou sites de la molécule susceptibles de réagir)<sup>[8]</sup>.

Au cours des réactions de cycloaddition de diazoalcanes sur les énones, la double liaison éthylénique et la fonction carbonylée peuvent être exposées l'une et/ou l'autre à l'attaque du dipôle<sup>[9]</sup>. A notre connaissance, les travaux signalant l'attaque simultanée de ces deux sites par le 2-diazopropane, sont rares<sup>[10]</sup>.

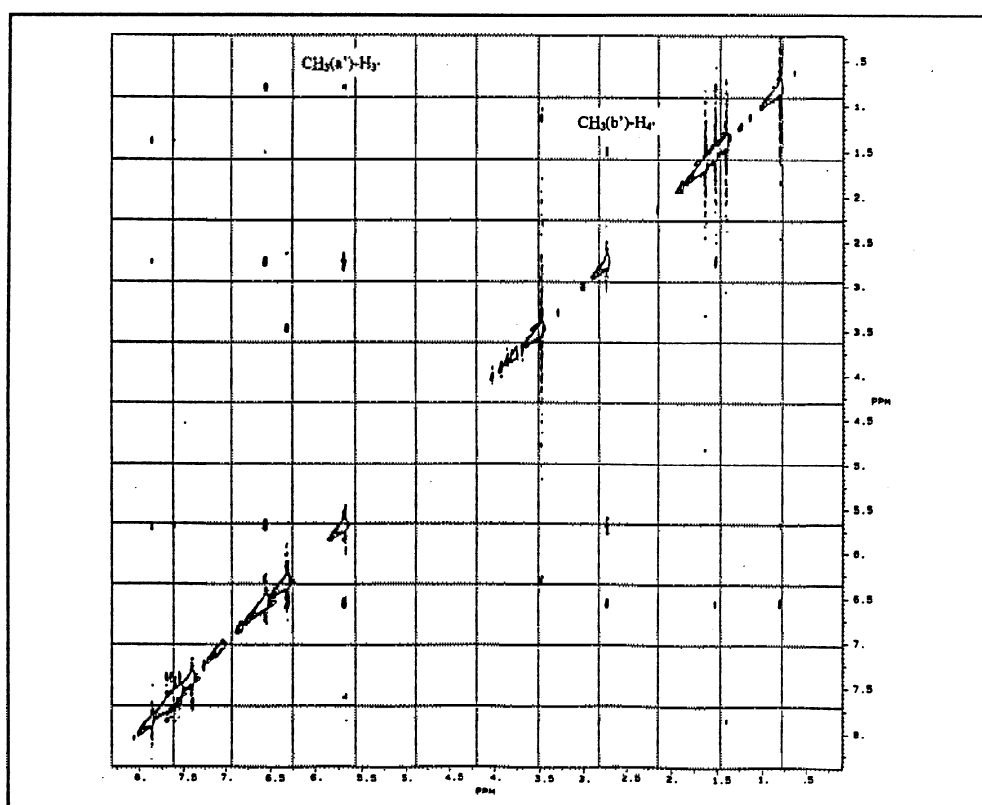
Pour ce fait nous nous sommes intéressés à l'action du 2-diazopropane (DAP) 1 sur des chalcones de type 3-aryl-1-(naphtalèn-2-yl)-propénone 2.

Pour commencer, le 2-diazopropane 1 réagit rapidement et à  $0\text{ }^\circ\text{C}$  avec les énones 2 pour conduire à la formation exclusive de la  $\Delta^1$ -pyrazoline 3, peu stable<sup>[11,12]</sup>; cette dernière s'isomérisé pour donner la  $\Delta^2$ -pyrazoline 4, beaucoup plus stable.





spectre HMBC du composé **6b**



spectre NOESY du composé **6b**

observée pour les pyrazolines **4** est en accord avec celle observée au cours des réactions de cycloaddition du 2-diazopropane avec les oléfines disubstituées portant un groupe électro-attracteur<sup>[13]</sup>.

L'analyse du spectre de RMN <sup>1</sup>H relatif à l'adduit **6** montre la présence de quatre signaux se rapportant à des protons méthyliques; en revanche, les analyses des spectres de RMN du <sup>13</sup>C et infrarouge indiquent l'absence totale de la fonction carbonylée. Ces données, ainsi que celles de la microanalyse et de la spectrométrie de masse : présence du pic [M+H]<sup>+</sup> (technique FAB), nous ont conduits à envisager une attaque de l'énone **2** par deux équivalents de 2-diazopropane : une première attaque sur la double liaison éthylénique conduisant à une structure de type 4,5-dihydro-3H-pyrazolynique - confirmée par la présence sur le spectre de RMN <sup>1</sup>H d'un système AB relatif aux protons H<sub>3</sub>, et H<sub>4</sub> (J<sub>H<sub>3</sub>H<sub>4</sub></sub> = 8Hz) -; dans un second temps, une attaque du DAP sur la fonction carbonylée, elle-même, donnant un cycle oxadiazolinique.

Comme précédemment pour l'adduit **4**, la régiochimie ainsi que la stéréochimie de l'addition ont été déterminées grâce aux techniques de RMN bidimensionnelle HMQC, HMBC et NOESY.

Pour la partie pyrazolinique de la molécule résultant d'une attaque "directe" du 2-diazopropane sur la double liaison éthylénique de l'énone **2**, le spectre HMBC nous a permis de constater que les méthyles (a') et (b') ne corrélaient pas avec C<sub>3</sub>, mais corrélaient avec C<sub>4</sub>; ce dernier corréle avec les protons aromatiques H<sub>7</sub> et H<sub>11</sub>' (voir spectre HMBC). De même, les effets NOEs entre CH<sub>3</sub>(a') - H<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>(b') - H<sub>4</sub>, sont en accord avec la stéréochimie trans (voir spectre NOESY). Notons que cette stéréochimie est conservée au cours de l'addition pour les protons éthyléniques de la chalcone de départ<sup>[14]</sup>.

Pour la régiochimie de l'attaque du carbonyle par le 2-diazopropane, nous avons considéré aussi le spectre HMBC : les méthyles (c) et (d) corrélaient seulement avec le carbone C<sub>5</sub>, le carbone C<sub>2</sub>, lui, corréle avec H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> et ne corréle pas avec les protons des méthyles (c) et (d). De plus les déplacements chimiques élevés et proches des carbones C<sub>2</sub> et C<sub>5</sub> nous ont conduit à penser qu'ils, sont liés, chacun, à des hétéroatomes.

Par conséquent une structure de type Δ<sup>3</sup>-(1,3,4)-oxadiazoline semble bien correspondre à nos prévisions. Pour s'assurer davantage de cette régiochimie inattendue et "anormale"<sup>[15,16]</sup>, nous nous sommes proposé de faire une étude cristallographique (RX) pour un adduit **6** en l'occurrence le 2-[4-phényl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3-yl]-5,5-diméthyl-2-(naphtalèn-2-yl)-2,5-dihydro (1,3,4)oxadiazole. Cette analyse nous a donc permis de confirmer, sans ambiguïté, la structure proposée (schéma 2).

\*HMQC : Heteronuclear Multiple Quantum Coherence.

HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Correlation.

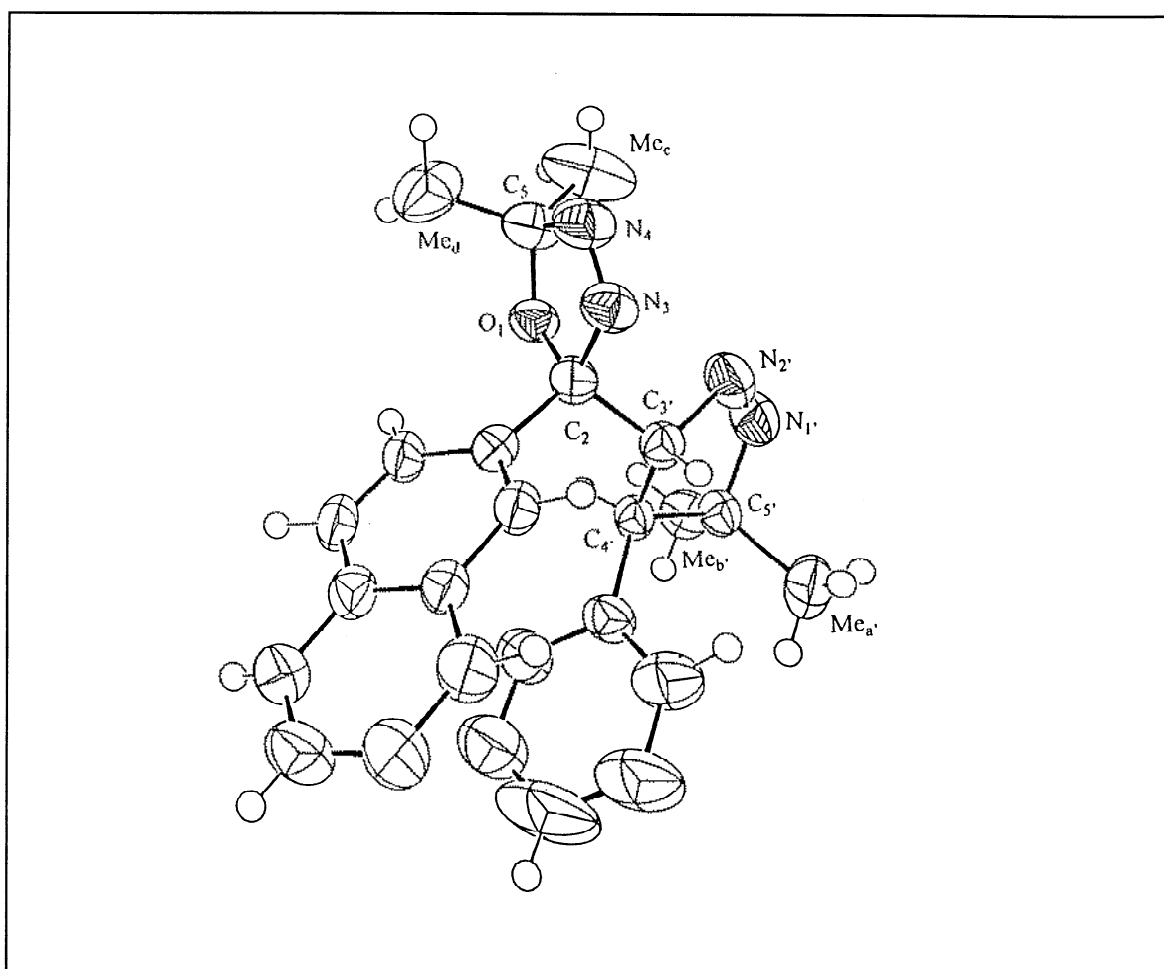
NOESY : Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy.

## DISCUSSION :

Lors de la cycloaddition dipolaire-1,3 du 2-diazopropane sur les énones, la double liaison éthylénique et le carbonyle peuvent être, a priori, attaqués par le dipôle (9); de même, la réactivité, la chimio-, la régio- et la stéréosélectivité de la réaction peuvent être interprétées en se basant sur les interactions favorables entre l'orbitale moléculaire basse vacante (BV) du dipolarophile et celle haute occupée (HO) du dipôle[17,18].

Aussi, l'addition "inverse" du 2-diazopropane sur la fonction carbonylée elle-même, semble être conditionnée essentiellement par des effets stériques[8].

La réalisation de modèles Dreiding montre que la structure de l'adduit 6a -confirmée par RX- est celle qui présente le moins de gêne stérique.

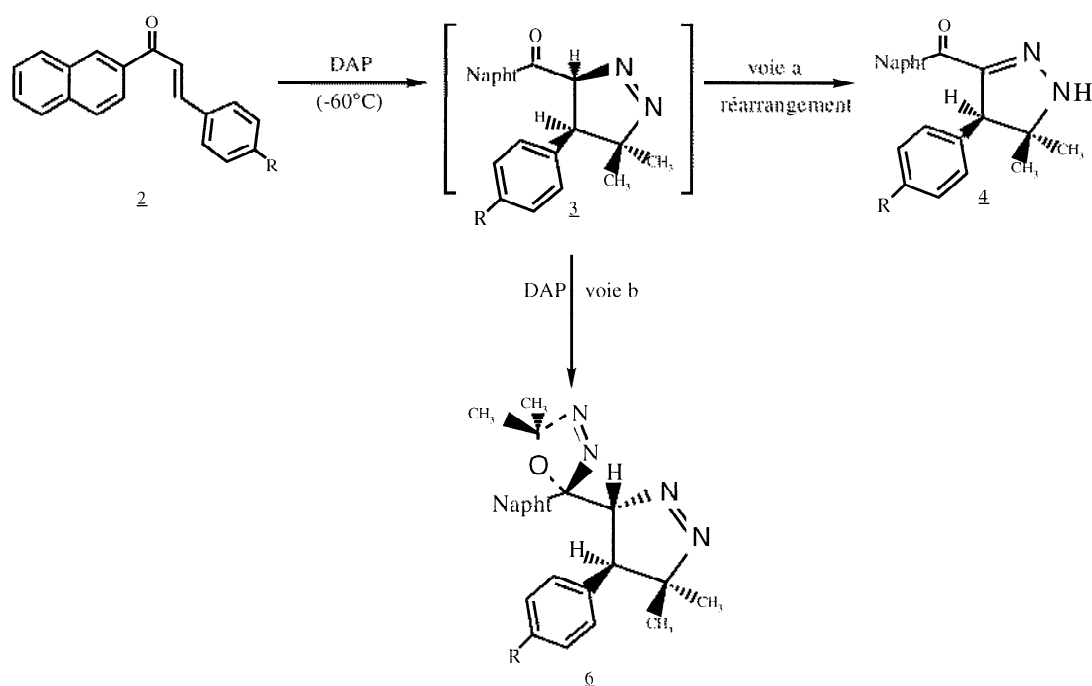


- schéma 2 -

Représentation par ORTEP de l'unité asymétrique du composé 6a

La formation, pour la première fois, de cette oxadiazoline 6 résulterait très probablement de l'attaque de la  $\Delta^1$ -pyrazoline 3 -assez stable à  $-60^\circ\text{C}$ - par une deuxième molécule de 2-diazopropane. Au vu de ces résultats expérimentaux, nous pouvons dire qu'il y a une compétition entre l'isomérisation de la  $\Delta^1$ -pyrazoline en  $\Delta^2$ -pyrazoline [produit thermodynamique] (voie a) et l'attaque

par une deuxième molécule de DAP sur cet intermédiaire  $\Delta^1$ -pyrazolinique "réactif" (voie b), conduisant à la formation de l'oxadiazoline **6** [produit cinétique]: (schéma 3).



- schéma 3 -

## PARTIE EXPERIMENTALE :

Les spectres de RMN ont été enregistrés à 400 MHz pour le  $^1\text{H}$  et à 100 MHz pour le  $^{13}\text{C}$  sur un Bruker WH-400, la référence interne est toujours le tétraméthylsilane; le solvant, sauf indication contraire, est le deutériochloroforme.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de géométrie Nier-Johnson Kratos MS 80 Rf. La technique utilisée est le FAB (mode positif), le gaz de bombardement est le xénon, la matrice étant constituée de thioglycérol. Les spectres IR ont été tracés, en dispersion solide dans KBr à 5 %, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR-197.

Les points de fusion ont été mesurés au moyen d'un appareil à capillaires Büchi-510.

Les microanalyses ont été effectuées, à 0,5 % près, au service de microanalyse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS à Gif-sur-Yvette.

Les séparations de produits par chromatographie sur colonne ont été effectuées sur alumine neutre Fluka type 507 C au moyen de colonnes chemisées refroidies à l'eau courante.

Le 2-diazopropane **1** est préparé selon la méthode de Staudinger<sup>[1]</sup> et conservé en solution dans l'éthylbenzène à -78 °C.

Les 3-aryl-1-(naphthalène-2-yl)-propénone **2** se préparent facilement par condensation aldolique en milieu basique entre les aldéhydes benzoïques et la 2-acétonaphtone<sup>[2]</sup>.

### Préparation des 4-aryl-5,5-diméthyl-3-(naphtalèn-2-ylcarbonyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazoles **4**.

A une solution froide (0° C) de 10 mmol d'énone **2** dans 20 ml de dichlorométhane, on additionne par petites portions, 8 ml de solution 2,6 M de 2-diazopropane **1** en maintenant une agitation continue, la décoloration du 2-diazopropane a lieu instantanément au contact de l'énone **2**.

Après une nuit à 0 °C, on évapore les solvants à froid, le brut obtenu est ensuite chromatographié sur 200 g d'alumine en éluant avec de l'hexane progressivement enrichi jusqu'à 20 % d'acétate d'éthyle. Les pyrazolines **4** s'obtiennent en général avec de bons rendements.

#### **4a** : 4-phényl-5,5-diméthyl-3-(naphtalèn-2-ylcarbonyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole.

Cristaux jaunes pâle (Rdt = 83%) F = 169°C, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, M = 328. cal(%) C = 80,49, H = 6,09, N = 8,54, tr(%) C = 80,21, H = 5,85, N=8,48,  $\nu_{C=O}$  = 1640 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=N}$  = 1570 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-H}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{N-H}$  = 3240 cm<sup>-1</sup>, MS-FAB m/z (int.rel) 329 (MH<sup>+</sup>, 100), 155 (62).

RMN<sup>1</sup>H :  $\delta_{CH_3(a)}$  = 0,93 ppm (s, 3H),  $\delta_{CH_3(b)}$  = 1,47 ppm (s, 3H),  $\delta_{H4}$  = 4,25 ppm (s, 1H),  $\delta_{H1}$  = 6,17 ppm (s, 1H),  $\delta_{Hphen}$  = 7,15-7,32 ppm (m, 5H),  $\delta_{Hnapht}$  = 7,49-8,81 ppm (m, 7H).

RMN<sup>13</sup>C :  $\delta_{CH_3(a)}$  = 22,9 ppm,  $\delta_{CH_3(b)}$  = 29,5 ppm,  $\delta_{C4}$  = 59,3 ppm,  $\delta_{C5}$  = 67,7 ppm,  $\delta_{C3}$  = 152,9 ppm,  $\delta_{C1'}$  = 187,6 ppm.

#### **4b** : 4-anisyl-5,5-diméthyl-3-(naphtalèn-2-ylcarbonyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole.

Cristaux jaunes pâle (Rdt = 69%) F = 132°C, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, M = 358. cal(%) C = 77,09, H = 6,15, N = 7,82, tr(%) C = 76,86, H = 6,41, N = 7,77,  $\nu_{C=O}$  = 1640 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=N}$  = 1540 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-H}$  = 3100 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{N-H}$  = 3340 cm<sup>-1</sup>, MS-FAB m/z (int.rel) 359 (MH<sup>+</sup>, 100), 155 (70).

RMN<sup>1</sup>H :  $\delta_{CH_3(a)}$  = 0,92 ppm (s, 3H),  $\delta_{CH_3(b)}$  = 1,33 ppm (s, 3H),  $\delta_{OCH_3}$  = 3,73 ppm (s, 3H),  $\delta_{H4}$  = 4,17 ppm (s, 1H),  $\delta_{H1}$  = 6,31 ppm (s, 1H),  $\delta_{H7-11}$  = 6,81 ppm,  $\delta_{H8-10}$  = 7,05 ppm (syst AA'BB', 4H),  $\delta_{Hnapht}$  = 7,49-8,81 ppm (m, 7H)

RMN<sup>13</sup>C :  $\delta_{CH_3(a)}$  = 22,4 ppm,  $\delta_{CH_3(b)}$  = 28,9 ppm,  $\delta_{OCH_3}$  = 55,1 ppm,  $\delta_{C4}$  = 58,1 ppm,  $\delta_{C5}$  = 67,2 ppm,  $\delta_{C3}$  = 152,7 ppm,  $\delta_{C1'}$  = 187,3 ppm.

#### **4c** : 4-(p-nitrophényl)-5,5-diméthyl-3-(naphtalèn-2-ylcarbonyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole.

Cristaux incolores (Rdt = 89%) F = 181°C, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, M = 373. cal(%) C = 70,78, H = 5,09, N = 11,26, tr(%) C = 70,64, H = 5,48, N = 11,01,  $\nu_{C=O}$  = 1630 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=N}$  = 1530 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-H}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{N-H}$  = 3320 cm<sup>-1</sup>, MS-FAB m/z (int.rel) 374 (MH<sup>+</sup>, 23), 155 (37).

RMN<sup>1</sup>H :  $\delta_{CH_3(a)}$  = 0,98 ppm (s, 3H),  $\delta_{CH_3(b)}$  = 0,92 ppm (s, 3H),  $\delta_{H4}$  = 4,30 ppm (s, 1H),  $\delta_{H1}$  = 6,36 ppm (s, 1H),  $\delta_{H7-11}$  = 7,88 ppm,  $\delta_{H8-10}$  = 7,32 ppm (syst AA'BB', 4H),  $\delta_{Hnapht}$  = 7,56-8,84 ppm (m, 7H).

RMN<sup>13</sup>C :  $\delta_{CH_3(a)}$  = 22,6 ppm,  $\delta_{CH_3(b)}$  = 29,3 ppm,  $\delta_{C4}$  = 58,9 ppm,  $\delta_{C5}$  = 67,8 ppm,  $\delta_{C3}$  = 151,6 ppm,  $\delta_{C1'}$  = 186,7 ppm.

### Préparation des 4-aryl-3,3-diméthyl-5-(naphtalèn-2-ylcarbonyl)-3H-pyrazoles **5**.

Dans un Erlenmeyer de 250 ml muni d'un agitateur magnétique et d'un tube de garde à CaCl<sub>2</sub>; on introduit 40 g de MnO<sub>2</sub> en suspension dans 100 ml de chlorure de méthylène anhydre. On dégaze à l'argon pendant 15 mn. On additionne 6 mmol de pyrazoline **4** et on laisse sous agitation efficace pendant 30 mn. On filtre sur verre fritté de porosité (4) et on élimine le solvant à froid. La pyrazolénine **5** est isolée par chromatographie sur colonne d'alumine en éluant avec de l'hexane enrichi jusqu'à 40 % d'acétate d'éthyle, puis purifiée par recristallisation à (-30 °C) dans un mélange d'éther de pétrole et de 30 % d'éther éthylique.

#### **5a** : 4-phényl-3,3-diméthyl-5-(naphtalèn-2-ylcarbonyl)-3H-pyrazole.

Cristaux jaunes (Rdt = 55%) F=99°C, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, M=326. cal(%) C = 80,98, H = 5,52, N = 8,59, tr(%) C = 80,76, H = 5,89, N = 8,51,  $\nu_{C=C-N=N} = 1530 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1630 \text{ cm}^{-1}$  MS-FAB m/z (int.rel) 327 (MH<sup>+</sup>, 49), 155 (100).

RMN<sup>1</sup>H :  $\delta_{\text{CH}_3(a),(b)} = 1,27 \text{ ppm (s, 6H)}$ ,  $\delta_{\text{Harom}} = 7,35-8,51 \text{ ppm (m, 12H)}$ .

RMN<sup>13</sup>C :  $\delta_{\text{CH}_3(a),(b)} = 20,7 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C3} = 96,2 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C5} = 149,1 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C4} = 163,4 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C1'} = 189,3 \text{ ppm}$ .

#### **5b** : 4-anisyl-3,3-diméthyl-5-(naphtalèn-2-ylcarbonyl)-3H-pyrazole.

Cristaux jaunes (Rdt = 60%) F = 90°C, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, M = 356. cal(%) C = 77,53, H = 5,62, N = 7,87, tr(%) C = 76,92, H = 5,72, N = 7,75,  $\nu_{C=C-N=N} = 1510 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$  MS-FAB m/z (int.rel) 357 (MH<sup>+</sup>, 45), 155 (100).

RMN<sup>1</sup>H :  $\delta_{\text{CH}_3(a),(b)} = 1,71 \text{ ppm (s, 6H)}$ ,  $\delta_{\text{OCH}_3} = 3,72 \text{ ppm (s, 3H)}$ ,  $\delta_{\text{Harom}} = 6,82-8,45 \text{ ppm (m, 11H)}$ .

RMN<sup>13</sup>C :  $\delta_{\text{CH}_3(a),(b)} = 21,2 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{OCH}_3} = 55,3 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C3} = 95,5 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C5} = 148,1 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C4} = 162,6 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C1'} = 190,1 \text{ ppm}$ .

#### **5c** : 4-(p-nitrophényl)-3,3-diméthyl-5-(naphtalèn-2-ylcarbonyl)-3H-pyrazole.

Cristaux jaunes (Rdt = 71%) F = 152°C, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, M = 371. cal(%) C = 71,16, H = 4,58, N = 11,32, tr(%) C = 70,55, H = 5,01, N = 11,36,  $\nu_{C=C-N=N} = 1515 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1640 \text{ cm}^{-1}$  MS-FAB m/z (int.rel) 372 (MH<sup>+</sup>, 25), 155 (100).

RMN<sup>1</sup>H :  $\delta_{\text{CH}_3(a),(b)} = 1,70 \text{ ppm (s, 6H)}$ ,  $\delta_{\text{Harom}} = 7,45-8,68 \text{ ppm (m, 11H)}$ .

RMN<sup>13</sup>C :  $\delta_{\text{CH}_3(a),(b)} = 20,5 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C3} = 96,8 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C5} = 150,1 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C4} = 162,6 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{C1'} = 188,0 \text{ ppm}$ .

### Préparation des 2-[4-aryl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3-yl]-5,5-diméthyl-2-(naphtalèn-2-yl)-2,5-dihydro-(1,3,4)oxadiazoles **6**.

Une solution de 10 mmol de l'énone **2** dans 20 ml de chlorure de méthylène anhydre est refroidie à -60 °C et additionnée de 10 ml de solution 2,6 M de 2-diazopropane **1**, fraîchement préparée à -78 °C, la décoloration très lente du DAP, indique un ralentissement de la réaction. Le mélange réactionnel est alors laissé sous agitation à -60 °C pendant deux heures. Après une nuit à 0 °C, on évapore les

solvants à froid, l'huile obtenue est chromatographiée sur 200 g d'alumine en éluant au dichlorométhane progressivement enrichi jusqu'à 50 % d'acétate d'éthyle. On récupère ainsi la pyrazoline **4** majoritaire puis l'adduit **6** plus polaire.

**6a** : 2-[4-phényl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3-yl]-5,5-diméthyl-2-(naphthalèn-2-yl)-2,5-dihydro-(1,3,4) oxadiazole.

Cristaux incolores (Rdt = 16%) rapp. 6a/4a = 1,7: 8,3 F = 120°C, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, M = 398. cal(%) C = 75,38, H = 6,53, N = 14,07, tr(%) C = 74,85, H = 6,68, N = 14,44, ν<sub>C=O</sub> = 980-1075 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>N=N</sub> = 1520 cm<sup>-1</sup>, MS-FAB m/z (int.rel) 399 (MH<sup>+</sup>, 62), 313 (83), 155 (100)

RMN<sup>1</sup>H : δCH<sub>3</sub>(a') = 0,79 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(c),(d) = 1,38 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(b') = 1,53 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(d),(c) = 1,38 ppm (s, 3H), δH<sub>4'</sub> = 2,77 ppm (d, 1H), δH<sub>3'</sub> = 5,77 ppm (d, 1H) (H<sub>3'</sub>-H<sub>4'</sub> syst. AX J<sub>H<sub>3'</sub>-H<sub>4'</sub></sub> = 8Hz), δH<sub>phen.</sub> = 6,66-6,79 ppm (m, 5H), δH<sub>napht.</sub> = 7,24-7,84 ppm (m, 7H).

RMN<sup>13</sup>C : δCH<sub>3</sub>(a') = 21,6 ppm, δCH<sub>3</sub>(c),(d) = 24,2 ppm, δCH<sub>3</sub>(b') = 24,9 ppm, δCH<sub>3</sub>(d),(c) = 26,3 ppm, δC<sub>4'</sub> = 50,5 ppm, δC<sub>5'</sub> = 90,5 ppm, δC<sub>3'</sub> = 94,9 ppm, δC<sub>5</sub> = 123,1 ppm, δC<sub>2</sub> = 123,6 ppm.

**6b** : 2-[4-anisyl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3-yl]-5,5-diméthyl-2-(naphthalèn-2-yl)-2,5-dihydro-(1,3,4)oxadiazole.

Cristaux incolores (Rdt = 20%) rapp. 6b/4b = 2,5:7,5 F = 113°C, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, M = 428. cal(%) C = 72,90, H = 6,54, N = 13,08, tr(%) C = 72,38, H = 6,67, N = 13,01, ν<sub>C=O</sub> = 985 -1050 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>N=N</sub> = 1520 cm<sup>-1</sup>, MS-FAB m/z (int.rel) 429 (MH<sup>+</sup>, 39), 343 (80), 155 (100).

RMN<sup>1</sup>H : δCH<sub>3</sub>(a') = 0,83 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(c),(d) = 1,40 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(b') = 1,54 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(d),(c) = 1,66 ppm (s, 3H), δH<sub>4'</sub> = 2,74 ppm (d, 1H), δOCH<sub>3</sub> = 3,49 ppm (s, 3H), δH<sub>3'</sub> = 5,69 ppm (d, 1H) (H<sub>3'</sub>-H<sub>4'</sub> syst. AX J<sub>H<sub>3'</sub>-H<sub>4'</sub></sub> = 8Hz), δH<sub>8'-10'</sub> = 6,31 ppm, δH<sub>7'-11'</sub> = 6,57 ppm (syst AA'BB', 4H), δH<sub>napht.</sub> = 7,23-7,89 ppm (m, 7H).

RMN<sup>13</sup>C : δCH<sub>3</sub>(a') = 21,5 ppm, δCH<sub>3</sub>(c),(d) = 24,3 ppm, δCH<sub>3</sub>(b') = 25,0 ppm, δCH<sub>3</sub>(d),(c) = 26,4 ppm, δC<sub>4'</sub> = 49,9 ppm, δOCH<sub>3</sub> = 55,2 ppm, δC<sub>5'</sub> = 90,4 ppm, δC<sub>3'</sub> = 94,8 ppm, δC<sub>5</sub> = 123,1 ppm, δC<sub>2</sub> = 123,7 ppm.

**6c** : 2-[4-(p-nitrophényl)-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3-yl]-5,5-diméthyl-2-(naphthalèn-2-yl)-2,5-dihydro-(1,3,4) oxadiazole.

Cristaux incolores (Rdt = 10%) rapp. 6c/4c = 1:9 F = 133°C; C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, M=443. cal(%) C = 67,72, H = 5,64, N = 15,80, tr(%) C = 67,52, H = 5,81, N = 15,42, ν<sub>C=O</sub> = 985 -1080 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>N=N</sub> = 1525 cm<sup>-1</sup>, MS-FAB m/z (int.rel) 429 (MH<sup>+</sup>, 39), 343 (80), 155 (100).

RMN<sup>1</sup>H : δCH<sub>3</sub>(a') = 0,85 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(c),(d) = 1,42 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(b') = 1,60 ppm (s, 3H), δCH<sub>3</sub>(d),(c) = 1,68 ppm (s, 3H), δH<sub>4'</sub> = 2,89 ppm (d, 1H), δH<sub>3'</sub> = 5,83 ppm (d, 1H) (H<sub>3'</sub>-H<sub>4'</sub> syst. AX J<sub>H<sub>3'</sub>-H<sub>4'</sub></sub> = 8Hz), δH<sub>7'-11'</sub> = 6,82 ppm, δH<sub>8'-10'</sub> = 7,62 ppm (syst AA'BB', 4H), δH<sub>napht.</sub> = 7,29 -7,80 ppm (m, 7H).

RMN<sup>13</sup>C :  $\delta_{\text{CH}_3(\text{a}')} = 21,0$  ppm,  $\delta_{\text{CH}_3(\text{c}),(\text{d})} = 24,9$  ppm,  $\delta_{\text{CH}_3(\text{b}')} = 25,7$  ppm,  $\delta_{\text{CH}_3(\text{d}),(\text{c})} = 27,0$  ppm,  $\delta_{\text{C}4'} = 51,7$  ppm,  $\delta_{\text{C}5'} = 91,3$  ppm,  $\delta_{\text{C}3'} = 95,8$  ppm,  $\delta_{\text{C}5} = 123,3$  ppm,  $\delta_{\text{C}2} = 123,4$  ppm.

**Remerciements :** Nous remercions vivement le professeur P. Potier et le Dr. B.C. Daspour nous avoir permis de réaliser une partie de ce travail à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette (France); de même, nous remercions le Dr Marie-Thérèse Martin pour son aide à l'interprétation des spectres de RMN bidimensionnelle.

Nos remerciements vont également au professeur T. Jouini de la Faculté des sciences de Tunis et le Dr A. Haddad de la Faculté des sciences de Monastir pour l'étude cristallographique (RX).

### Bibliographie :

1. H. Staudinger et A. Gaule, Ber., (1916), 49, 1897-1923.
2. A. Maccioni et E. Marongiu, Ann. Chim. (Rome), (1960), 50, 1806-1810.
3. A. Khemiss, J. Soc. Chim. Tun., (1989), Vol.II, 23-29.
4. C. Buchecker et M. Franck-Neumann, Tetrahedron Lett., (1977), 751-755.
5. R. Gharbi, Z. Mighri et A. Khemiss, J. Soc. Chim. Tun., (1996), sous presse.
6. K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, Jr, R. W. Strozier and J. K. George, J. Am. Chem. Soc., (1973), 95, 7287-7301.
7. K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luksus, J. Am. Chem. Soc., (1973), 95, 7301-15.
8. J. Cossy, P. A. Carrupt and P. Vogel, in the Chemistry of the Double Bonded Functionnal Groups, part 1, Wiley Interscience, New-York, (1977), 1454-1462.
9. M. Regitz, H. Heydt in "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", A. Padwa, ed., Wiley Interscience, New York, (1984), Vol.1, 393-558.
10. M. F. Aldersley, F. M. Dean and B. E. Mann, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, (1986), 2217-2222.
11. A. Khemiss et M. Franck-Neumann, J. Soc. Chim. Tun., (1989), Vol.II, 3-7.
12. F. D. Popp and A. Catala, J. Org. Chem, (1961), 26, 2738-2740.
13. R. Huisgen, J. Org. Chem, (1976), 43, 403-419.
14. T. H. Lowry and K. S. Richardson, in Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper and Hall, London (1981), 758-848.
15. N. Shimizu, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., (1978), 100, 4260-4267.
16. A. R. Katritzky and C. W. Reesy, in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, (1984), Vol. 6, 437-435
17. R. O. C. Norman, in Principles of Organic Synthesis, Chapman and Hall, London (1978), 288-298.
18. G. B. Gill and M. R. Willis, in Pericyclic Reactions, Chapman and Hall, London (1974), 164-171.