

EVOLUTIONS PHOTOCHEMIQUES ET THERMIQUES DE - Δ^1 - PYRAZOLINES DERIVANT D'ACÉTYLÉNIQUES DIACTIVES DISSYMETRIQUES

A. KHEMISS* et M. FRANK-NEUMANN**

* : Faculté des Sciences et Techniques - 5000 Monastir (TUNISIE)

** : Directeur au CNRS Institut de Chimie - 67000 Strasbourg (FRANCE)

RESUME

Les thermolyses de bis - Δ^1 - pyrazolines dérivant d'acétyléniques diactives dissymétriques nous ont permis d'obtenir de façon univoque un seul produit. Si l'on excepte la cyano -7 carbométhoxy -8 bis - Δ^1 - pyrazoline qui a donné, à côté de la pyrazolénine transposée attendue, un dérivé diazoïque, toutes les autres ont abouti aux pyrazolénines transposées correspondantes.

De même toutes les photolyses sensibilisées des- Δ^1 - pyrazolines persubstituées nous ont permis d'obtenir exclusivement, en perdant deux moles d'azote, des diènes conjugués, aussi persubstitués.

Introduction :

Les bisadduits obtenus au départ d'acétyléniques vrais se décomposent vers 80-100° pour donner essentiellement des isopropyl -5-pyrazolénines par migration d'hydrogène à côté d'une quantité minime d'homopyrazolénine (1). C'est toujours l'azote adjacent au substituant électroattracteur R qui est éliminé.

De même différentes tentatives de photolyses sensibilisées de pyrazolines avaient montré que par l'intermédiaire d'un état triplet on favorisait la formation de cyclopropanes (2).

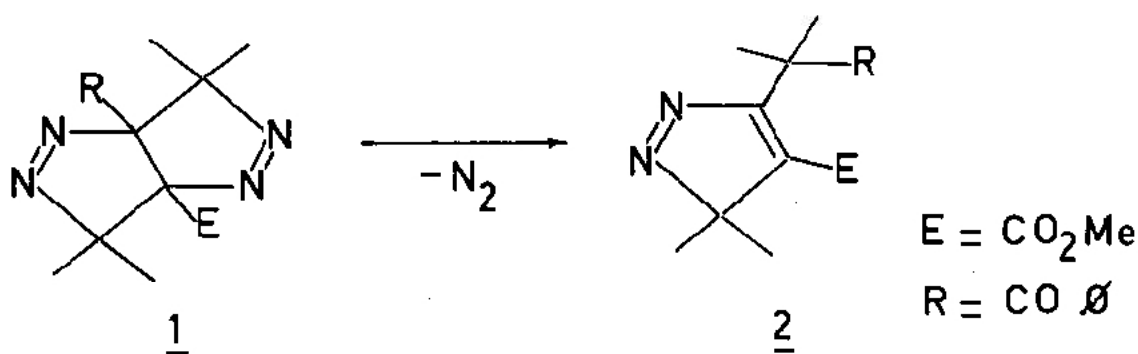
Dans le but de savoir les facteurs qui influencent les changements de mécanisme des thermolyses ainsi que le cours que devraient prendre les photolyses sensibilisées nous sommes partis d'acétyléniques diactives dissymétriques.

A/ Thermolyse de bisadduits :

Les bis - Δ^1 - pyrazolines portant deux substituants électroattracteurs différents n'ont fait l'objet jusqu'à ici d'aucune étude de thermolyse ; seuls quelques bisadduits portant des substituants identiques ont été étudiés (3,4).

Nous décrivons ici l'évolution de ces bis - Δ^1 - pyrazolines en fonction des substituants en position 7 et 8.

La benzoyl -7- carbométhoxy -8 bis - Δ^1 - pyrazoline 1 peu stable, n'a pas pu être isolée. Nous avons déjà remarqué qu'elle perdait de l'azote à basse température (-45°) ainsi que nous l'avons signalé dans la publication précédente (5).

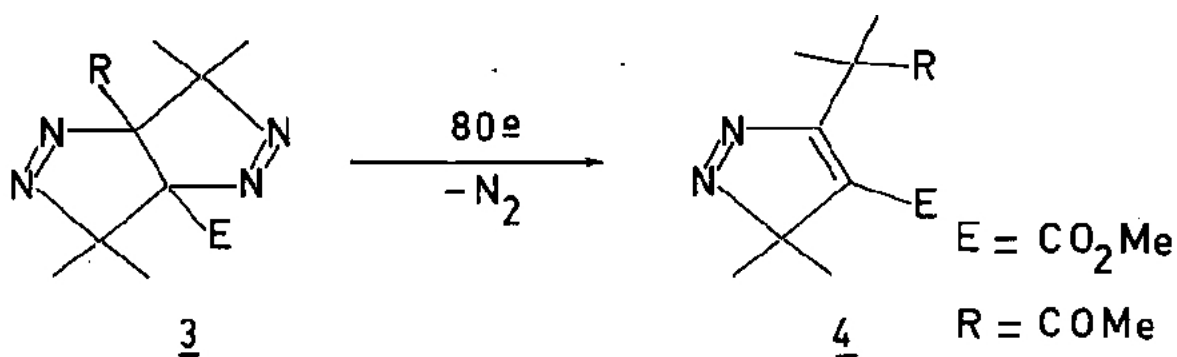


Le principal produit isolé est, dans ce cas, la pyrazolénine 2 provenant certainement de la décomposition thermique spontanée de la bis - Δ^1 - pyrazoline 1 instable. On observe dans ce cas une migration du groupe benzoyle :

Cette pyrazolénine transposée est obtenue pure par chromatographie liquide sous pression. Nous constatons sur la base de ce premier résultat, que le produit formé résulte d'une migration [1,2] conforme à ce qui a été observé dans le cas de certains adduits symétriques (4). Mais nous sommes ici en présence de deux substituants différents mais néanmoins de même type. Une compétition entre deux groupes aptes à migrer est possible a priori. En fait, dans ce premier cas, seul le groupe benzoyle a migré.

Dans le but de comparer l'aptitude à migrer des différents substituants en position 7 et 8, nous avons étudié la thermolyse d'une série de bis - Δ^1 - pyrazolines dissymétriquement substituées.

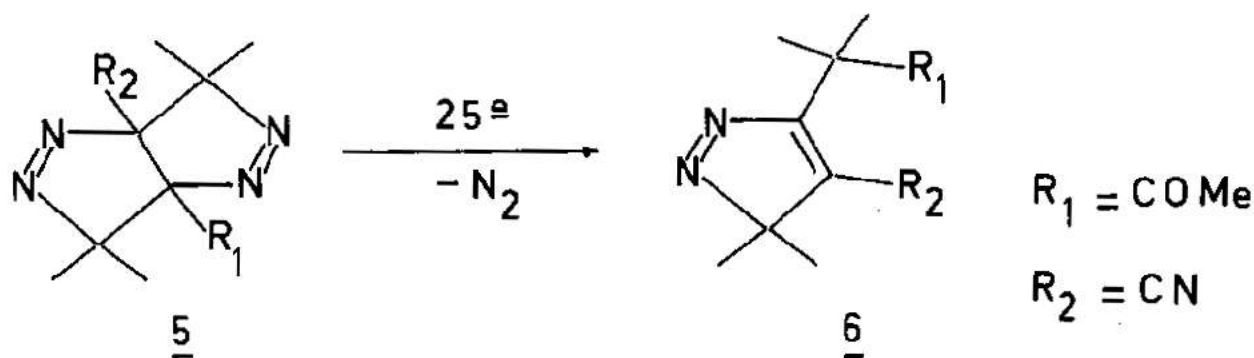
L'acétyl -7 - carbométhoxy -8 bis - Δ^1 - pyrazoline 3, chauffée en solution dans le trichloro -1, 2, 4 benzène à 80° durant 90 mn perd une seule mole d'azote. Elle se décompose pour donner essentiellement un produit de transposition thermique que nous avons isolé par chromatographie sur colonne de silice et identifié comme étant la pyrazolénine transposée 4.



Là encore, des deux substituants en présence, seul le groupe acétyle a migré

Dans les deux cas que nous venons d'étudier, le groupe carbalcoxy n'est pas entré en compétition avec le groupe cétonique et semble être peu enclin à migrer.

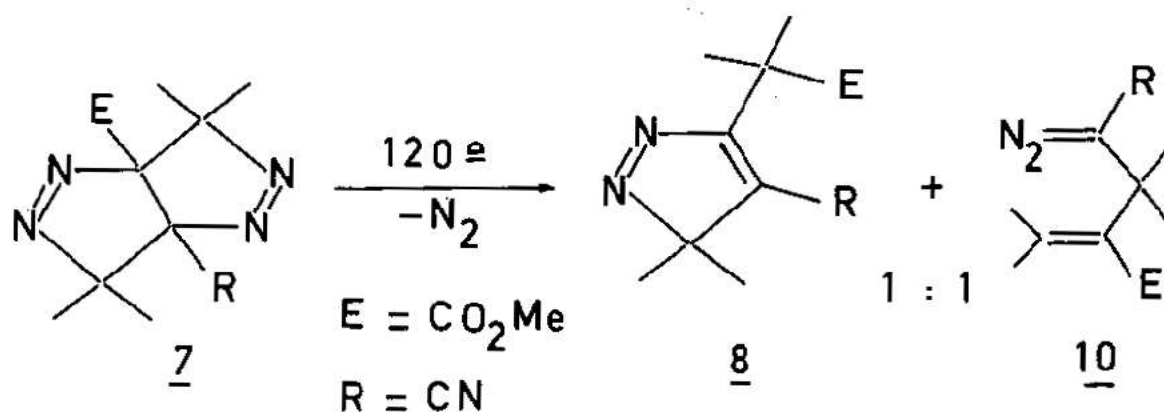
En vue d'une étude plus approfondie de ces migrations [1,2] il était intéressant de connaître le comportement d'un reste nitrile mis en compétition avec un acétyle ou un carboxyle.



La cyano -7-acétyl -8 bis - Δ^1 - pyrazoline 5, préparée à (-50°) se décompose spontanément à température ambiante et de façon univoque. Le produit formé est le monoadduit 6.

A nouveau, la pyrazolénine transposée est formée par migration [1,2] exclusive du groupe acétyle qui présente donc une aptitude à migrer beaucoup plus marquée qu'un groupe carbalcoxy ou un groupe cyano.

Pour pouvoir comparer l'aptitude migratrice des groupes carbalcoxy et cyano, nous avons également étudié le comportement thermique de la cyano -7-carbométhoxy -8 - bis - Δ^1 - pyrazoline 7.

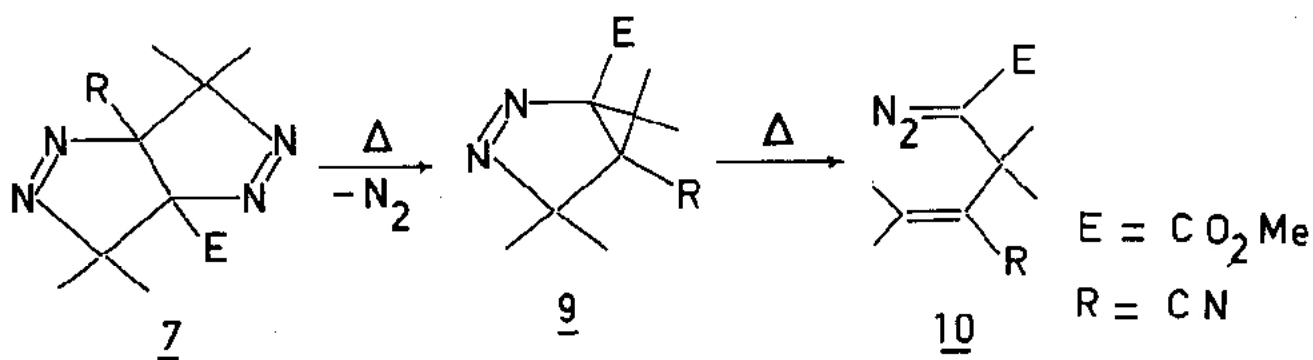


La bis - Δ^1 - pyrazoline 7 est assez stable et ne se décompose qu'à température relativement élevée. Chauffée en solution dans le trichloro -1, 2,4 benzène à 120° durant 30 mn, elle évolue en perdant seulement une mole d'azote. La décomposition thermique de 7 conduit essentiellement à deux produits de polarités peu différentes 8 et 10 formés dans les proportions de 1 à 1 et purifiés par chromatographie sur colonne de silice (Rdt global 66%) :

La migration du groupe carbalcoxy se fait donc préférentiellement au groupe cyano qui semble se prêter très mal à une telle migration (4).

Le dérivé diazoïque 10, quant à lui, résulte vraisemblablement du passage par un intermédiaire cyclopropanique formé lors du départ d'azote comme nous avons pu le vérifier par synthèse indépendante (voir plus loin).

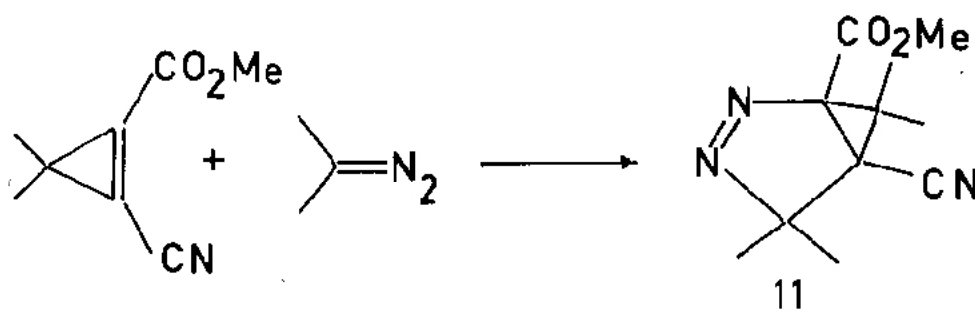
L'aptitude migratrice assez faible du groupe carbométhoxy permet donc ici la réaction concurrente de cyclisation en cyclopropane de se faire à côté de la réaction de transposition. L'homopyrazo-



lénine 11 ainsi formé évolue par une réaction électrocyclique en dérivé allyldiazoïque. Cette transposition déjà observée par voie photochimique (6) peut également s'effectuer purement thermiquement dans des cas analogues au nôtre, portant sur des structures fragiles et tendues (7).

Si la première étape, c'est-à-dire la formation de l'homopyrazolénine est conditionnée par le substituant cyano, la deuxième étape, donc l'ouverture en dérivé allyldiazoïque résulte probablement de la présence d'un substituant carbométhoxy. En effet seule la bis- Δ^1 -pyrazoline dérivant du dicyanoacétylène conduit thermiquement à une homopyrazolénine mais celle-ci évolue différemment par perte d'azote et formation directe d'un bicyclo 1.1.0 butane (4).

Le caractère intermédiaire de l'homopyrazolénine 11 a été assuré par synthèse indépendante au moyen du diazo -2- propane et du cyclopropène correspondant (3) :



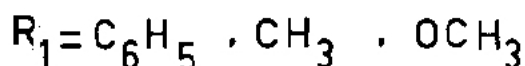
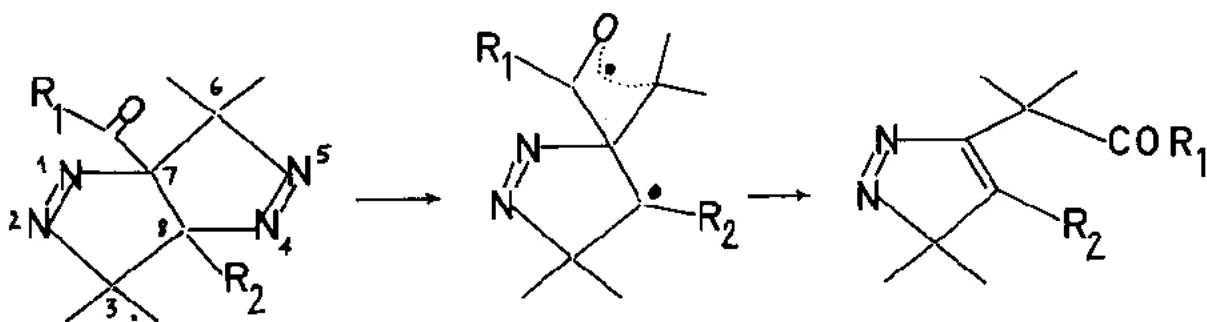
Sa thermolyse à 100°C a donné exclusivement un dérivé allyldiazoïque dont toutes les analyses sont en accord avec celles du produit 10 obtenu précédemment par thermolyse du bisadduit 7.

Cette homopyrazolénine est bien donc l'intermédiaire rencontré dans la thermolyse du bisadduit. En effet en l'arrêtant au demi dégagement d'azote, la même pyrazoline cyclopropanique est isolée par chromatographie sur silice du mélange réactionnel alors obtenu.

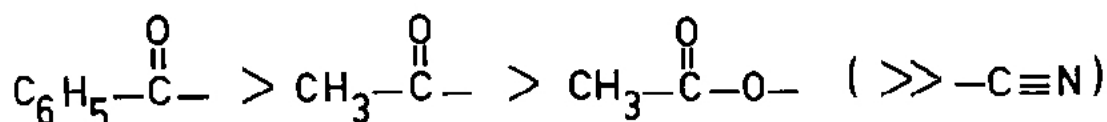
Discussion :

Les migrations des groupes benzoyle, acyle et carbalcoxy sont à rapprocher des rares migrations thermiques [1,2] de ce type observées jusqu'ici (4, 8, 9).

Un mécanisme avec participation du groupe carboxyle peut être envisagée expliquant en même temps l'inaptitude à migrer du groupe cyano :

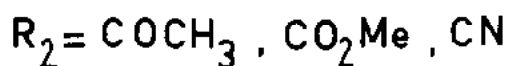
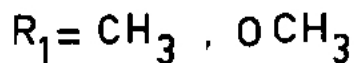
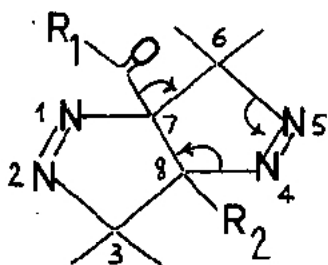


Pour les composés étudiés ici, l'aptitude migratrice des substituants en C₇ est donc la suivante :



Cette échelle présente une grande ressemblance avec celle trouvée pour les migrations sigmatropiques [1,5] de groupes insaturés (10).

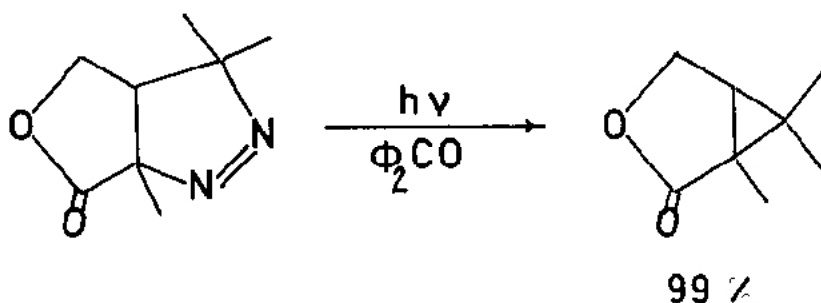
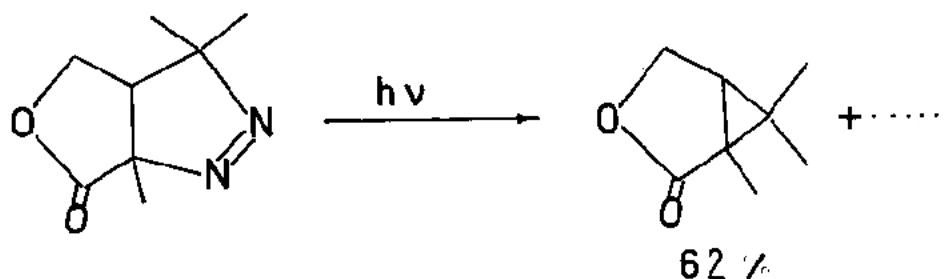
Notons enfin que nos résultats expérimentaux plaident plutôt en faveur d'un mécanisme concerté. En effet l'instabilité de ces adduits augmente non seulement avec l'aptitude migratrice du substituant en C₇ mais aussi avec la faculté du substituant R₂ en C₈ à assister le départ de la molécule d'azote. Ceci est bien illustré par nos exemples en série nitrile 5, 7 où l'influence du groupe cyano s'est traduite par un abaissement considérable de la température de décomposition des bis- Δ^1 -pyrazolines.



Pour compléter notre étude sur les bis- Δ^1 -pyrazolines, nous avons entrepris l'étude d'un ensemble de réactions de photolyse sensibilisée, objet de la seconde partie de cette publication.

B/ Photolyse sensibilisée de bis- Δ^1 -pyrazolines

La décomposition photochimique directe, peu sensible à la présence d'oxygène, passe vraisemblablement par un intermédiaire singulet.



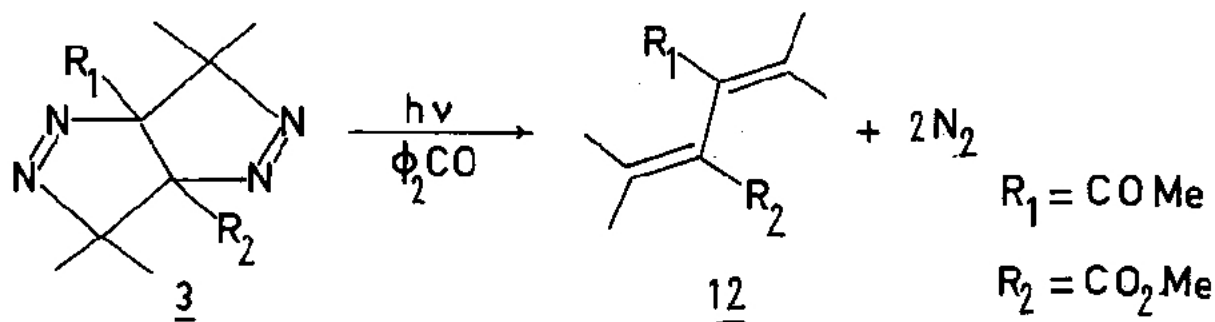
Le passage par un état triplet peut changer le cours de la réaction. La benzophénone et le triphénylène sont les sensibilateurs les plus utilisés dans ce but. En effet, pour la benzophénone, le rendement quantique de passage intersystème en triplet est proche de 99% et son énergie de triplet est d'environ 69 Kcal/mole (11, 12, 13).

Nous avons en fait déjà constaté que la préparation de dérivés cyclopropaniques obtenus par irradiation de- Δ^1 - pyrazolines dérivant de buténolides était nettement favorisée lorsque la photolyse était effectuée en présence d'un tel sensibilisateur (2).

Par ailleurs la seule bis- Δ^1 - pyrazoline irradiée en présence de benzophénone avait conduit directement à un diène conjugué (7).

Ces résultats d'apparence paradoxale nous ont donc incité à entreprendre cette étude dans le cas de nos bisadduits.

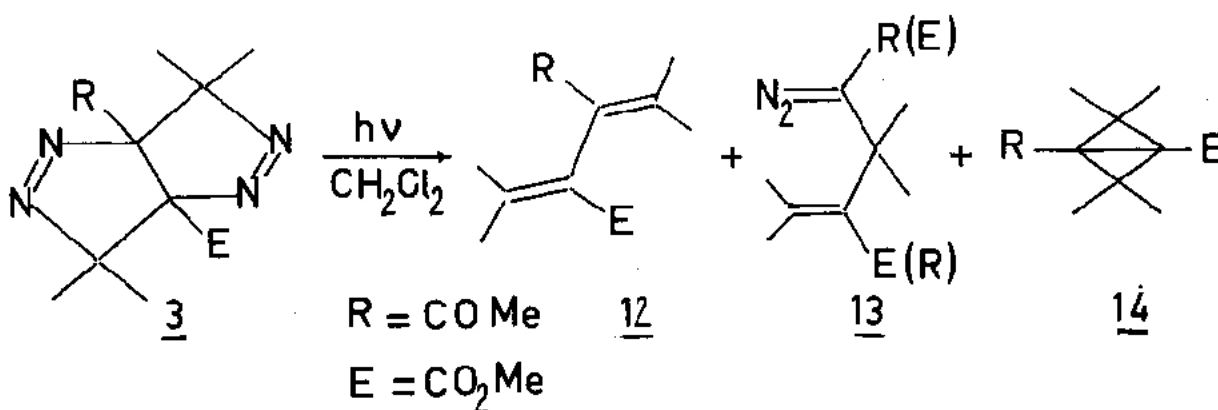
L'irradiation sensibilisée de la bis - Δ^1 - pyrazoline 3 dans le benzène en présence de trois équivalents de benzophénone conduit au seul produit 11 avec un dégagement quantitatif d'azote :



Le produit 12 seul formé est purifié par chromatographie sur colonne de silice. Il se présente sous forme d'un liquide jaune clair à odeur très agréable (Rdt 77%).

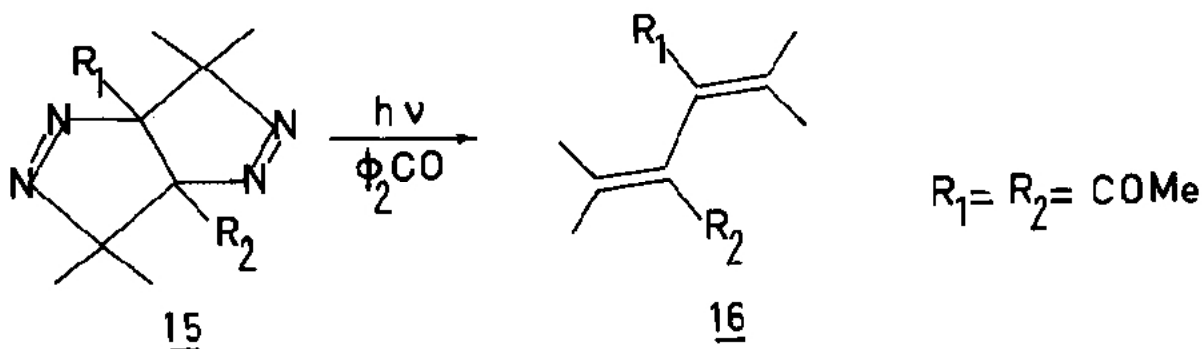
En vue de vérifier que seule l'irradiation sensibilisée permet d'accéder rapidement et très proprement à un diène persubstitué, nous avons par la suite également réalisé la photolyse directe de ce même bisadduit.

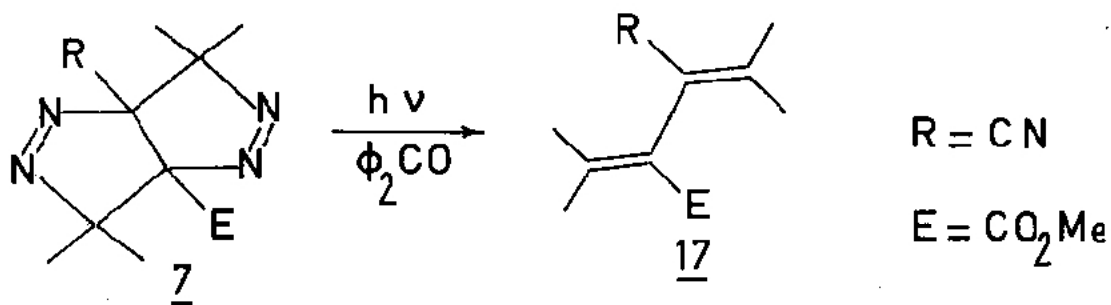
La photolyse du bisadduit 3 en solution à 3% dans le chlorure de méthylène fraîchement distillé sur P₂O₅ s'effectue avec un dégagement d'azote de 55% seulement de la quantité stœchiométrique pour conduire à un mélange de 3 produits :



Ces produits sont séparés par chromatographie sur colonne de silice ; seul le dérivé diénique 12 est ainsi obtenu pur. Les dérivés 13 et 14, formés dans le rapport 1 : 1 (RMN) sont en effet élués ensemble.

Les photolyses sensibilisées de la diacétyl -7, 8 bis- Δ^4 - pyrazoline 15 et de la cyano-carbométhoxy -8 bis - Δ^4 - pyrazoline 7 conduisent respectivement et de façon univoque aux diènes correspondants. Le dégagement d'azote dans chacun des cas est stœchiométrique (Rdts : 62% et 67%).

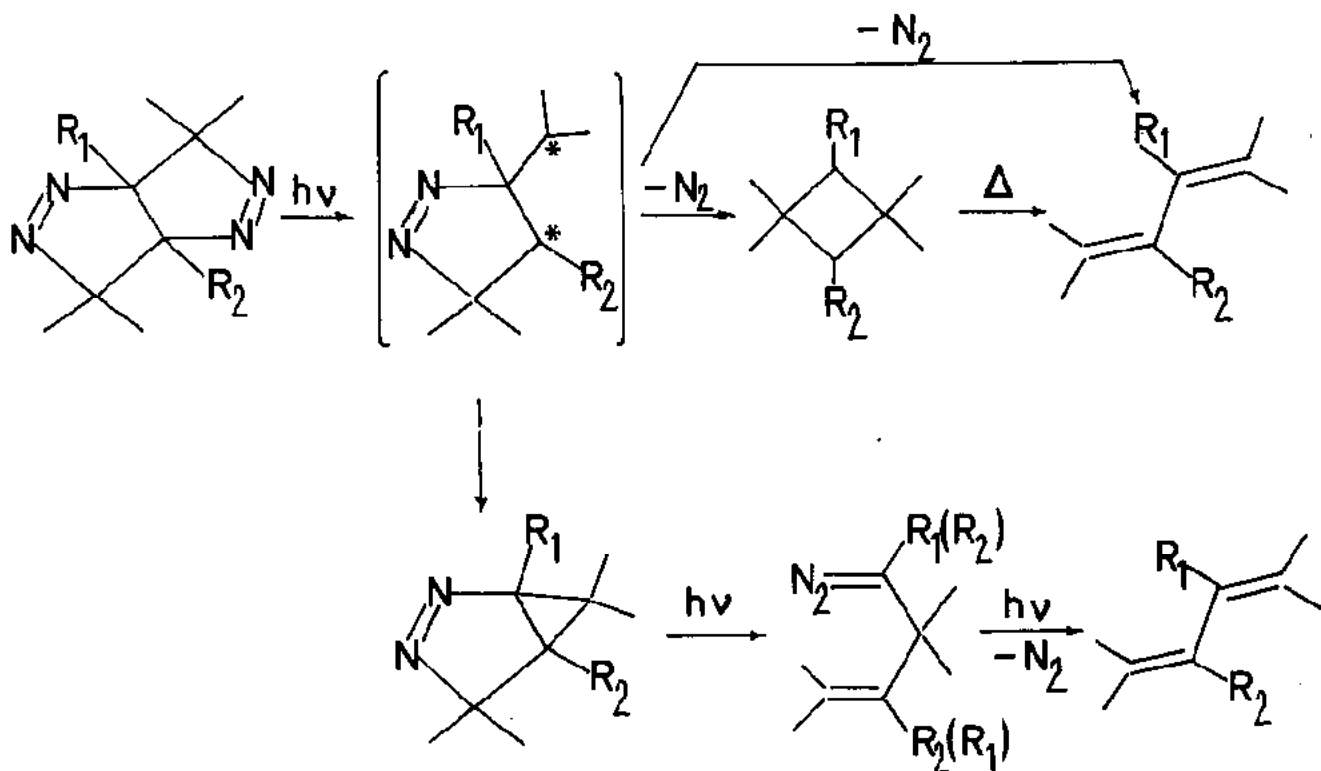




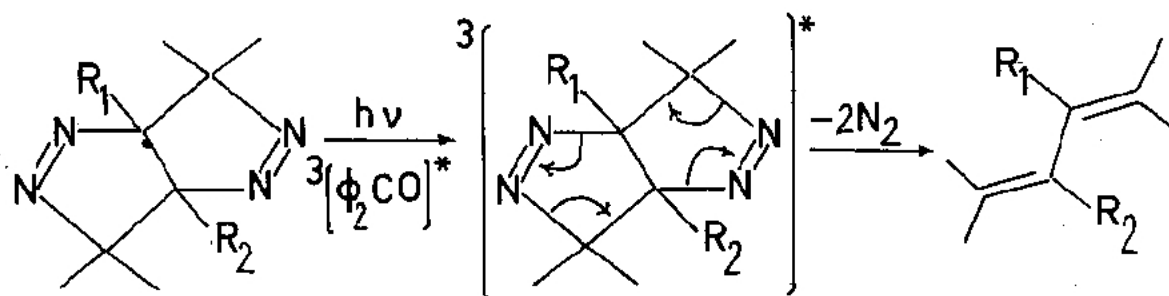
En conclusion, nous pouvons dire que la décomposition photochimique sensibilisée, de bis - Δ^1 - pyrazolines persubstituées est une méthode de synthèse propre et rapide de diènes fonctionnalisés également persubstitués.

Discussion

Dans le cas de la photolyse directe, un premier chromophore $\text{N} = \text{N}$ est excité, ce qui conduit au départ d'une seule mole d'azote. Le diradical intermédiaire peut se stabiliser avec formation d'un dérivé cyclopropanique qui, sous l'action de la lumière ultraviolette, perd une 2^{ème} mole d'azote en conduisant aux différents produits :



En revanche, dans le cas de l'irradiation sensibilisée, le sensibilisateur excité échange son énergie de triplet avec la molécule entière, ce qui provoque le départ probablement simultané des deux molécules d'azote avec formation du seul produit diénique :



Notons que cette réaction fait intervenir 8 électrons et pourrait donc être un processus concerté, photochimiquement permis selon les règles de Woodward-Hoffmann.

Partie expérimentale :

. Les spectres RMN ^1H sont enregistrés sur les appareils VARIAN A 60, ou PERKIN-ELMER R 12B ou R 32, dans le solvant indiqué, avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en p p m (TMS = 0) et les constantes de couplage en Hz.

. Les spectres IR ont été mesurés à l'aide de spectrophotomètre. PERKIN-ELMER IR 117.

. Les spectres U.V ont été obtenus avec des spectromètres CARRY 118 ou PERKIN-ELMER U.V 550.

. Les points de fusion sont pris au banc chauffant de KIFLER ou sur microscope à platine chauffante REICHERT.

. Les microanalyses ont été effectuées par le service central de microanalyse du C N R S à Strasbourg.

. Les chromatographies sont réalisées sur colonnes chemisées, refroidies à l'eau courante pour minimiser les éventuelles décompositions et améliorer les rendements. Quelques unes ont été effectuées par chromatographie liquide sous moyenne et haute pression (silice Merck Si 60).

* Méthode générale de thermolyse :

On chauffe au bain d'huile (80-120°) pendant un laps de temps le bisadduit en solution dans le trichloro -1, 2, 4 benzène (solution à 5%) en contrôlant le dégagement d'azote. Le spectre de R M N fait sur le mélange brut d'irradiation prélevé directement de l'appareil à thermolyse permet de suivre l'évolution de la réaction.

* Méthode générale de photolyse

Les irradiations de bis - Δ^1 - pyrazolines sont effectuées dans un appareil en verre pyrex avec une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips HPK-125, refroidie à l'eau courante. Avant l'irradiation les solutions sont vivement agitées au moyen d'un barreau magnétique enrobé de teflon. La photolyse des bisadduits est suivie en mesurant le dégagement d'azote et en observant les modifications de coloration éventuelles.

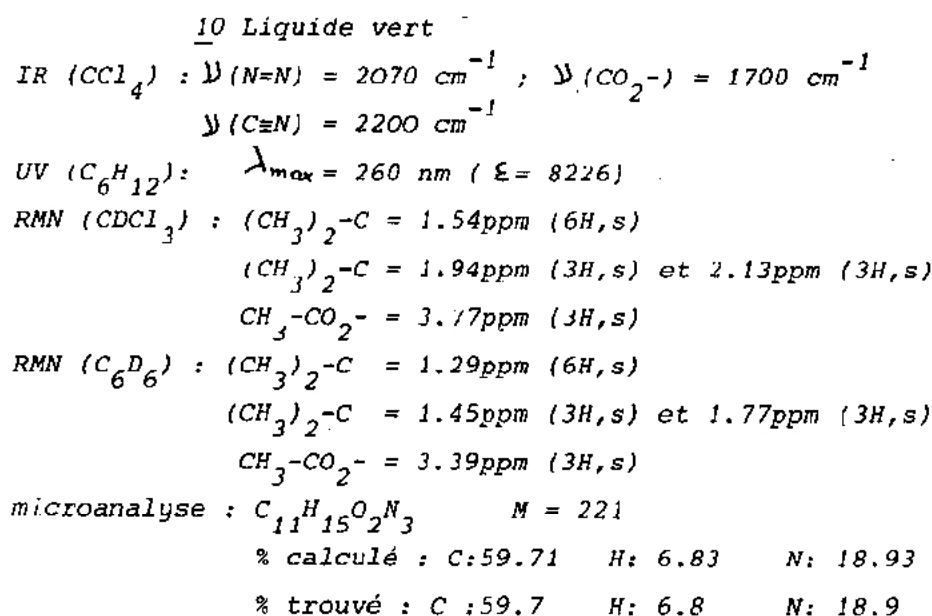
Cas de bisadduit cétone - ester 3

On chauffe au bain d'huile à 80°, pendant une heure 30mn, 1g de bisadduit 3 (4 mmoles) dans le trichloro- 1, 2, 4 benzène (solution à 5%) en contrôlant le dégagement d'azote. Après 1 heure 15mn, 53% de la quantité stœchiométrique d'azote dégagés et peu après, le dégagement s'arrête. Le spectre de RMN fait sur le mélange brut ainsi obtenu, montre qu'il y a formation essentiellement de la pyrazolénine 4. On purifie par chromatographie sur 30 g de silice en éluant avec de l'hexane additionné de l'éther. Entre 20 et 25% d'éther sortent 0.760 g de produit 4 : liquide vert jaune Rdt en produit pur isolé = 80% (voir tableau I).

Cas du bisadduit ester-cyano 7

On chauffe au bain d'huile à 110°, 1 g de bisadduit 7 (4m moles) dissous dans du trichloro -1, 2,4 benzène (solution à 5%).

L'azote se dégage régulièrement mais de plus en plus lentement. On arrête la thermolyse après 30 mn quand 57% de la quantité stœchiométrique d'azote se sont dégagés. Le spectre de RMN montre que le liquide jaune vert obtenu est un mélange contenant 50% de pyrazolénine transposée 8 et 50% de dérivé diazoïque 10. Une chromatographie sur 35 g de silice (éluant hexane / ether) permet d'obtenir 338 mg du produit 8 : liquide légèrement verdâtre Rdt : 44% et 336 mg du produit 10 : liquide vert. Rdt : 43% (voir tableau I).



Addition du diazo -2 propane sur le cyano -1 carbométhoxy -2 cyclopropène :

A 350 mg (2.3m moles) de cyclopropène en solution dans le chlorure de méthylène refroidi à -45°, on ajoute par petites fractions de 5 ml de solution 2 × 10 M de DAP (10.5m moles, soit un large excès). Le DAP se décolore rapidement par les premières fractions rajoutées puis garde sa coloration rouge caractéristique. Après évaporation des solvants (t° 25°, Imm Hg), on obtient 484 mg d'un produit cristallisé jaune, c'est la pyrazolénine cyclopropanique 11 R M N : Rdt quantitatif.

Notons que la thermolyse de la homopyrazolénine 11, dans les mêmes conditions que précédemment et à 100° durant 45 mn redonne le même dérivé diazoïque 10 vu plus haut. Toutes les caractéristiques spectrales et de microanalyses sont en accord avec celles déjà données.

11. Cristaux incolores $F = 82^\circ$

IR (CCl₄) : $\nu(N=N) = 1525 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(CO_2^-) = 1740 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(C\equiv N) = 2215 \text{ cm}^{-1}$

RMN (C₄H₃Cl₃) : (CH₃)₂-C = 0.79ppm (3H,s) et 1.37ppm (3H,s)

(CH₃)₂-C = 1.48ppm (6H,s)

(CH₃-CO₂- = 3.79ppm (3H,s)

RMN(CDCl₃) : (CH₃)₂-C = 0,95ppm (3H,s) et 1.45ppm (3H,s).

(CH₃)₂-C = 1.57ppm (3H,s) et 1.61ppm (3H,s)

(CH₃-CO₂- = 3.92ppm. (3H,s).

microanalyse : C₁₁H₁₅O₂N₃ M=221

% calculé C: 59,77 H: 6.83 N: 18,91

% Trouvé C: 59,8 H: 6.8 N: 18,8

Photolyses sensibilisées du bisadduit 3

On irradie une solution de 600 mg de bisadduit 3 (2. 4m. moles) et de 1.80 g de benzophénone dans 100 ml de benzène. La solution incolore au départ devient jaune en cours d'irradiation. Au bout de 20 mn l'irradiation est terminée ; la quantité dégagée d'azote est stœchiométrique (118 ml). On évapore le solvant sous pression réduite le spectre de R M N montre que l'on obtient essentiellement le diène 12. La chromatographie sur 40 g de silice (éluant : hexane / éther) permet d'isoler 194 mg du produit 12 : liquide légèrement jaune à odeur agréable Rdt : 77% (voir tableau II).

Photolyse directe du bisadduit 3

On irradie 1 g (4 m. moles) de bisadduit 3 en solution dans 230 ml de chlorure de méthylène fraîchement distillé sur P₂O₅. Au bout de 15 mn, la solution incolore au départ devient jaune vif puis jaune vert pendant que l'azote se dégage régulièrement. Au bout de deux heures, la photolyse s'arrête avec seulement 65% de la quantité stœchiométrique d'azote dégagée. On évapore le chlorure de méthylène à l'évaporateur rotatif, sous pression réduite (15 mm Hg) et en prenant soin de ne pas dépasser 20°. Le spectre de RMN. fait sur le brut du mélange réactionnel, montre que le liquide obtenu, contient, outre le diène 12, un dérivé diazoïque 13 et le bicyclobutane 14. La chromatographie sur 40 g de silice (éluant : hexane / éther) permet d'obtenir 346 mg de l'ensemble des produits 13 et 14 dans le rapport 1 : 1 (ils sont difficilement séparables). Rdt = 36% et 300 mg du produit 12. Rdt = 35%.

Dérivé diazoïque 13 : huile jaune

IR(CHCl₃) : observable pour le mélange des 2 isomères

$\nu(C=O) = 1700 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(CO_2^-) = 1730 \text{ cm}^{-1}$;

$\nu(N=N) = 2080 \text{ cm}^{-1}$

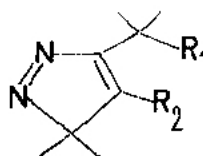
RMN(CDC_l₃) : (CH₃)₂C=1.38 p p m (6H,s) :-CH₃ sur carbone sp³

(CH₃)₂C=1.63p p m (3H,s) et 1.70 p p m (3H,s)

CH₃-CO=2.36p p m (3H,s).

CH₃-CO₂ =3.75p p m(3H,s).

TABLEAU I:

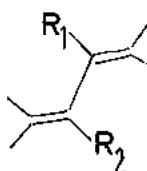


N°	R ₁	R ₂	RMN(ppm)	IR (cm ⁻¹)	UV (nm)	analyse	Rdt
2	CO ₂ Me	CO ₂ Me	(CH ₃) ₂ C:1.49 (6H,s) (CH ₃) ₂ C:1.66 (6H,s) CH ₃ -CO ₂ :3.69 (3H,s) C ₆ H ₅ :7,26à7.94 (3H,m) et 7,90à8.08 (2H,m)	(C=C-N=N) 1600 (carboxyle) 1675		C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃ (M=300) % cal. C:68.06 H:6.72 N:9.33 % tr. C:68.0 H: 6.7 N: 9.4	
4	CO ₂ Me	CO ₂ Me	(CH ₃) ₂ C : 1.53 (6H,s) (CH ₃) ₂ C : 1.68 (6H,s) CH ₃ -CO- :2.10 (3H,s) CH ₃ -CO ₂ : 3.79 (3H,s)	(C=C-N=N) 1615 (carboxyle) 1715	λ _{max} =384 (ε=85) λ _{max} =246 (ε=3720)	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ N ₂ (M=238) % cal. C:60.48 H:7.61:80 N:11.75 % tr. C:60.5 H:7.6 N:11.7	
6	CO ₂ Me	CN	(CH ₃) ₂ C : 1.50 (6H,s) (CH ₃) ₂ C : 1.68 (6H,s) CH ₃ -CO- :2.13 (3H,s)	(C=C-N=N) 1620 (C=O) 1720 (C≡N) 2220			
8	CO ₂ Me	CN	(dans CDCl ₃) (CH ₃) ₂ C:1.54 (6H,s) (CH ₃) ₂ C:1.77 (6H,s) CH ₃ -CO ₂ :3.76 (3H,s) (dans C ₆ D ₆) (CH ₃) ₂ C:1.18 (6H,s) (CH ₃) ₂ C:1.66 (6H,s) CH ₃ -CO ₂ :3.42 (3H,s)	(C=C-N=N) 1630 (CO ₂) 1740 (C≡N) 2210	λ _{max} =309 (ε 104) λ _{max} =257 (ε=2160)	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N ₃ (M=226) % Cal. C:59.71 H:6.83 N:18.99 %Tr. C:61.0 H: 7.3 N:18.8	44%

Bicyclobutane 14: huile jaune.

RMN (CDCl₃): (CH₃)₂C=1.43 p p m (6H,s).
 (CH₃)₂C=1.45 p p m (6H,s)
 CH₃-CO=2.30 p p m (3H,s).
 CH₃-CO₂=3.70p p m (3H,s).

TABLEAU II:



N°	R ₁	R ₂	RMN (p p m)	IR (cm ⁻¹)	UV (nm)	Analyse	Rdt		
12	CO ₂ Me	CO ₂ Me	(CH ₃) ₂ C: 1.69 (3H,s) et 1.76 (3H,s)	ν(C=C) 1600	λ _{max} =315	C ₁₂ H ₁₈ O ₃ (M=210)	77%		
			(CH ₃) ₂ C: 2.06 (3H,s) et 2.18 (3H,s)	ν(C=O) 1680	(ε=85)			% Cal: C: 66.08	
			CH ₃ -CO- : 2.12 (3H,s)	ν(CO ₂ -) 1725	λ _{max} =234			H: 6.82	
			CH ₃ -CO ₂ - : 3.73 (3H,s)		(ε=6640)			% Tr. C: 66.0 H: 6.8	
16	CO ₂ Me	CO ₂ Me	(CH ₃) ₂ C: 1.74 (6H,s)	ν(C=C)=1596		C ₁₂ H ₁₈ O ₂ (M=194)	62%		
			(CH ₃) ₂ C : 2.07 (6H,s)	ν(C=O)=1675				% Cal: C: 74.18	
			CH ₃ -CO- : 2.15 (6H,s)					H: 9.33	
								% Tr. C: 74.2 H: 9.3	
17	CO ₂ Me:CN		(CH ₃) ₂ C: 1.72 (3H,s) et 1.84 (3H,s)	ν(C=C) 1615	λ _{max} =213	C ₁₁ H ₁₅ O ₂ N (M=193)	67%		
			(CH ₃) ₂ C: 2.15 (3H,s) et 2.20 (3H,s)	ν(CO ₂ -) 1715				(ε=1835)	% Cal. C: 68.36
			CH ₃ -CO ₂ - : 3.73 (3H,s)	ν(C≡N) 2200					H: 7.82
									N: 7.24
						% Tr. C: 68.2			
						H: 7.7			
						N: 7.3			

BIBLIOGRAPHIE

1. M. FRANCK-NEUMANN : Journées de chimie organique d'Orsay (1971) Bull. Soc. Chim. France (1971) 136, 82.
2. M. FRANCK-NEUMANN : Angew. Chem. (1967) 79, 98.
3. A. KHEMISS : Thèse de Doctorat ès-Sciences, Strasbourg (1980).
4. M. FRANCK-NEUMANN : D. MARTINA. Tetrahedron Letters (1975) 22, 23 1767
5. A. KHEMISS, M. FRANK-NEUMANN : Journal de la Société Chimique de Tunisie N° 10 (1980), 3-9
6. M. FRANCK-NEUMANN, D. MARINA, C. DIETRICH-BUCHKER : Thetrahedron Letters (1975), 1763.
7. M. FRANCK-NEUMANN, C. DIETRICH-BUCHECKER : Thetrahedron Letters (1969), 2659
8. M.J. JORGENSON, A.F. THACHER. J. Amer. Chem. Soc. (1968) 90, 2118
9. M. J. JORGENSON, A. F. THACHER : Chem. Comm. (1969) 1030.
10. P. SCHIESS, P. FUNFSHILLING : Tetrahedron Letters (1972), 5195.
11. K. R. KOPECKY, G. S. HAMMONS, P.A. LEERMAKERS J. Amer. Chem. Soc. (1961) 83 2397
12. G.S. HAMMOND, N. J. TURRO J. Amer. Chem. Soc. (1961) 83 4674.
13. J. R. FOX, G. S. HAMMOND : J. Amer. Chem. Soc. (1964) 86 4031.