

## SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS DU 3,3-DIMÉTHYL 3H-PYRAZOLE À FONCTION CÉTONIQUE

A. KHEMISS

*Laboratoire de chimie organique de synthèse,  
Faculté de médecine dentaire, 5000 Monastir, Tunisie.*

(Soumis en mai 1993, accepté en février 1994)

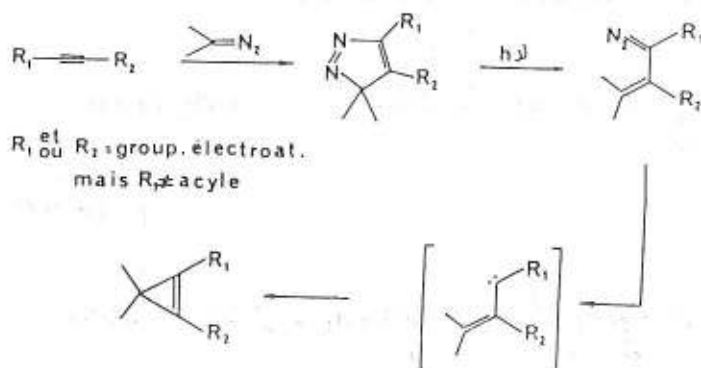
### SUMMARY:

The 1,3-dipolar cycloaddition of diazo-2 propane (DAP) with diactivated dissymmetric acetylenes has enabled us to synthesise in good yield homologous 3H-Pyrazoles with an acetyl group as substituent on C<sub>4</sub> or C<sub>5</sub>. The synthesis of the starting acetylenes was carried out satisfactorily.

### RESUME:

L'addition 1,3-dipolaire du diazo-2 propane (DAP) sur des acétyléniques diactivés dissymétriques a permis d'obtenir de façon propre et avec des rendements satisfaisants les 3H-pyrazoles correspondants à fonction cétone. De même, les synthèses des acétyléniques de départ, bien que laborieuses, ont été réalisées normalement.

Des travaux antérieurs avaient permis la mise au point d'une méthode générale de synthèse de gem-diméthylcyclopropènes électrophiles (1,2) passant par l'intermédiaire de vinylcarbènes (2-4):



Les quelques photolyses de pyrazolénines où R<sub>1</sub>, en position 5 est une fonction cétone, n'avaient cependant pas conduit aux cyclopropènes attendus. Cet échec était probablement dû à la présence de la fonction cétone en α du carbène intermédiaire. De fait, un tel intermédiaire cétovinylcarbénique doit présenter une réactivité très particulière lui permettant de se stabiliser autrement que par la cyclisation intramoléculaire attendue.

Nous avons repris ce travail à ce stade pour étudier plus avant la possibilité d'obtenir des cyclopropènes acylés sur la double liaison.

Le 2-diazopropane (DAP), préparé pour la première fois par STAUDINGER (5) n'a été utilisé que beaucoup plus récemment comme partenaire dans les réactions de cycloaddition-1,3 dipolaire.

Ces travaux ont porté sur les cycloadditions avec les acétyléniques mono ou diactivés par des groupements électroattracteurs.

Dans le cas présent, il fallait au préalable, préparer les acétyléniques qui, par addition du DAP, devraient conduire aux pyrazolénines qui nous intéressaient.

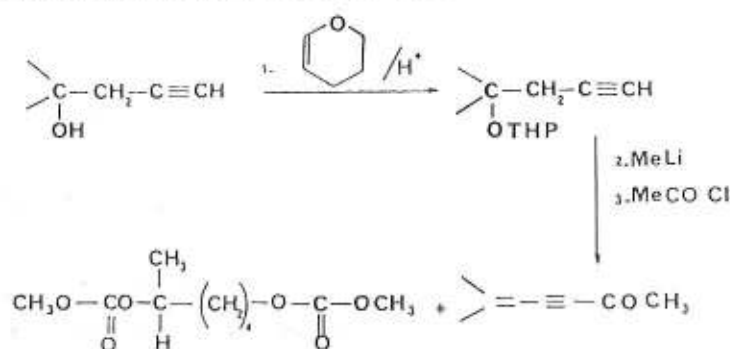
### Préparation des acétyléniques:

Une revue de la littérature permet de constater qu'il existe peu d'acétyléniques diactivés dissymétriques; ceci est probablement dû à leur difficulté d'accès. Lorsque nous avons commencé ce travail, seules étaient connues des méthodes permettant de préparer les acétyléniques 1 et 2 du tableau ci-dessous: (6-10)

**Tableau I:**

N°	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> -C≡C-R <sub>2</sub>
<u>1</u>	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-C≡C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<u>2</u>	-COCH <sub>3</sub>	-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CO-C≡C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<u>3</u>	-COCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> CO-C≡C-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<u>4</u>	-COCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub> CO-C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>

Pour notre part, nous avons utilisé ces mêmes méthodes pour l'obtention des composés 1 et 2 tout en y apportant certaines modifications. Le mode opératoire d'obtention du produit 3 est déjà connu pour l'ester correspondant (11,12). Le schéma réactionnel est le suivant:



Le méthyllithium, dans ce cas, peut également arracher un proton en  $\alpha$  de la triple liaison et provoquer l'élimination du fragment tétrahydropyrannique (THP).

Malgré la volatilité de l'ényne à fonction cétone 3 et sa tendance à se polymériser, nous avons réussi à la préparer pure avec un rendement de 40%.

La préparation de l'acétylénique 4 se fait selon la méthode décrite par L. BRANDSMA (13).

### Synthèse de monoadduits cétoniques:

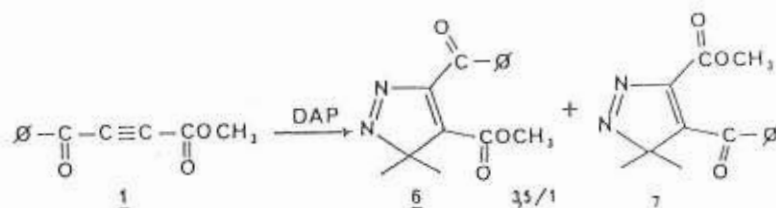
L'étape suivante consistait à étudier les adduits formés par cycloaddition 1,3-dipolaire de diazo-2 propane (DAP) sur les divers acétyléniques décrits précédemment.

Pour obtenir exclusivement les monoadduits, on doit se limiter à une quantité stoechiométrique de DAP.

### Cycloaddition du DAP sur le benzoylpropiolate de méthyle:

Le benzoylpropiolate de méthyle réagit rapidement avec le DAP à  $-78^{\circ}\text{C}$ , la décoloration de la solution de DAP au contact de cet acétylénique étant presque instantanée. Quand on s'approche de la quantité stoechiométrique nécessaire pour la formation des seuls monoadduits, la coloration rouge du DAP persiste à basse température et ne commence à disparaître que lorsque la température augmente pour atteindre la température ambiante.

La formation des deux monoadduits **6** et **7** se fait de façon propre et avec de très bons rendements (rendement brut 87%).



On assiste donc à deux additions dont le sens est déterminé par le pouvoir électroattracteur et la taille des substituants  $R_1$  et  $R_2$  des acétyléniques (14 à 19).

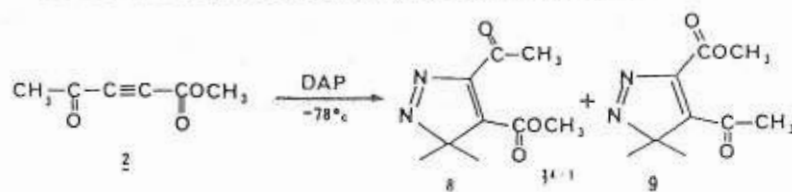
Notre attribution de structure repose sur l'analyse des spectres de RMN: le déplacement chimique du singulet attribué aux trois protons du groupe carbométhoxyle ne devrait pas être le même selon que ce groupement est en  $C_4$  ou  $C_5$  sur la pyrazolénine.

Si nous considérons la benzoyl-4 carbométhoxyle-5 pyrazolénine **7**, nous constatons que la proximité des atomes d'azote électronégatifs du groupe carbométhoxyle exerce une influence notoire sur les trois protons de  $\text{OCH}_3$  qui vont être déblindés.

Sur le spectre de RMN, cet effet de déblindage va se traduire par un déplacement chimique du singulet du groupe carbométhoxyle vers les champs faibles. En effet, nous avons observé pour la pyrazolénine **7** un déplacement chimique de 3,73ppm pour ce singulet; par contre, celui de la pyrazolénine **6** se situe à 3,65ppm.

### Cycloaddition du DAP avec l'acétylpropiolate de méthyle:

L'acétylpropiolate de méthyle réagit avec le DAP pour donner le mélange des deux pyrazolénines **8** et **9** dans les proportions de 3,4 à 1 et avec un rendement global brut de 80%.



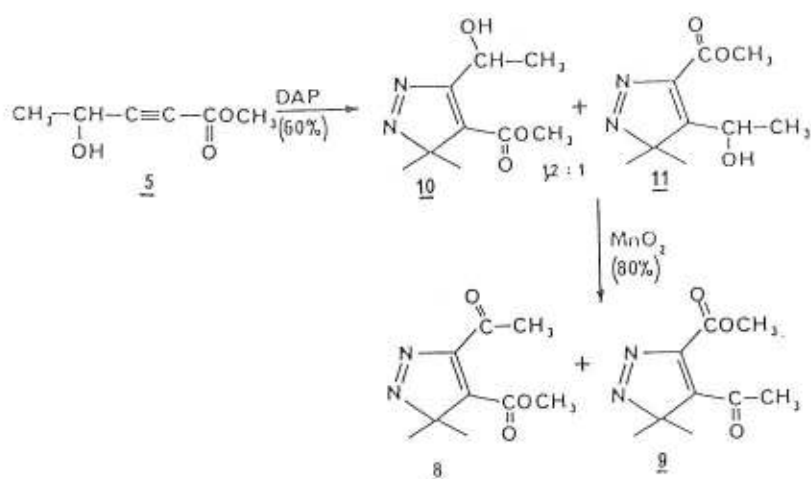
Ces deux pyrazolénines sont isolées et obtenues pures par chromatographie sur colonne de silice (rendement global 65%).

Nous avons attribué au produit le moins polaire (cristaux jaune-or  $F=27^{\circ}\text{C}$ ) la structure **8** (raisons analogues aux précédentes pour les pyrazolénines **6** et **7**); l'autre isomère (liquide huileux vert-jaune) plus polaire, correspond à la pyrazolénine **9**.

Les spectres UV, IR et de RMN du  $^1\text{H}$  sont en accord avec ces structures.

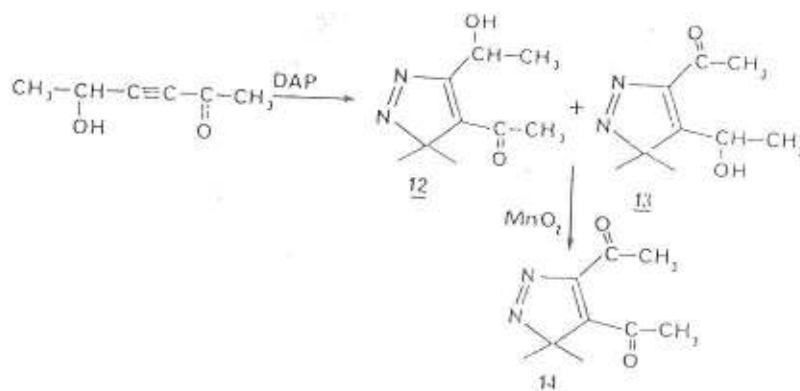
Pour accéder plus commodément à ces pyrazolénines à fonctions cétone et ester, nous avons développé une autre voie d'approche. En effet, l'addition du DAP sur cet acétylénique conduit très facilement non seulement aux pyrazolénines décrites mais également au bisadduit.

En revanche, l'ester-alcool acétylénique précurseur du céto-ester acétylénique de départ ne réagit que bien plus lentement avec le DAP et dans ce cas l'addition s'arrête au stade des pyrazolénines. L'oxydation de leur fonction alcool en fonction cétone nous conduira donc aux mêmes produits.



Dans un premier temps, le DAP réagit avec l'hydroxyl-4 butyne-2 oate de méthyle pour donner, dans les conditions habituelles, les deux monoadduits correspondants **10** et **11** dans le rapport 1,2:1 et avec des rendements de 60%; dans un second temps, une oxydation douce avec le dioxyde de manganèse en suspension dans le pentane permet de transformer proprement ces pyrazolénines-alcools en leurs homologues **8** et **9** (rendement: 75-80%).

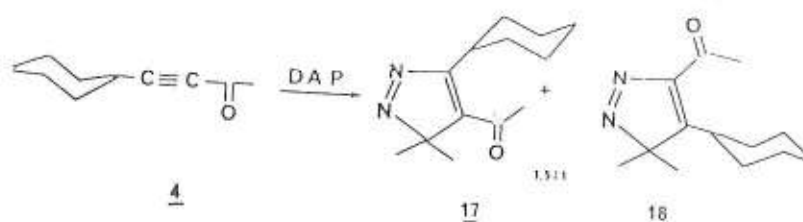
Pour tester le degré de généralité de cette méthode d'oxydation par le dioxyde de manganèse, nous avons également essayé la cycloaddition de l'hexy-3-yne-5-ol-2-one avec le DAP. L'oxydation par  $\text{MnO}_2$  de ce mélange dans les mêmes conditions donne alors exclusivement le 4,5 diacétyl-3H-pyrazole **14** sous forme de cristaux jaune pâle très fins (20) avec un excellent rendement (93%).



Ce procédé évite de passer par le diacétylacétylène dont l'obtention par oxydation du diol correspondant est délicate et peu reproductible (21).

L'oxydation par MnO<sub>2</sub> d'une fonction alcool en C<sub>4</sub> ou C<sub>5</sub> sur le cycle de 3H-pyrazole, se révèle donc intéressante et semble être générale; elle se fait proprement et avec d'excellents rendements.

Notons que nous pouvons, par ce détour qui simplifie d'ailleurs les séparations chromatographiques 10 et 11, modifier considérablement la proportion des pyrazolénines formées.



Ces deux produits sont séparés par chromatographie sur colonne de silice avec un rendement global de 65%.

Le 3H-pyrazole 17 se présente sous forme de cristaux jaune-vert (F=41°C). L'autre isomère 18, est aussi obtenu sous forme de cristaux jaune pâle (F=57°C).

Les analyses spectroscopiques confirment les structures de 3H-pyrazole.

### Conclusion:

Dans l'ensemble, la synthèse des monoadduits a pu être effectuée dans de bonnes conditions, les rendements étant bons à excellents. De façon générale, le sens d'additions pour les acétyléniques activés dissymétriques est déterminé par une combinaison d'effets stérique et électronique assez prévisibles.

### Partie expérimentale:

- Les spectres infrarouge (IR) ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER IR-117, les solvants généralement utilisés sont: le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) ou le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>).
- Les spectres ultraviolet (UV) ont été obtenus avec les spectrophotomètres CARY 118 ou PERKIN-ELMER UV550.

- Les spectres de RMN de  $^1\text{H}$  ont été obtenus soit sur VARIAN A 60 ou PERKIN-ELMER R32 ou 250 MHz sur CAMECA. La référence interne est toujours le tétraméthylsilane (TMS), le solvant, sauf indication contraire, le deutério-chloroforme.

### Cycloaddition du DAP brut avec le benzoylpropiolate de méthyle **1**:

Obtention du 5-benzoyl, 4-carboxylate de méthyl-3,3 diméthyl-3H-pyrazole **6** et de son isomère **7**.

On ajoute 9ml de solution (éthylbenzène) de DAP (2,66 M, soit 24,8 mmoles excès 1,5 fois) jusqu'à coloration rouge persistante à une solution de 3g (16 mmoles) de benzoylpropiolate de méthyle dans 25ml d'éther anhydre de  $-45^\circ\text{C}$ . Après avoir laissé reposer une nuit à  $0^\circ\text{C}$ , la décoloration est totale; on évapore les solvants à  $25^\circ\text{C}$  sous 1mm Hg. La chromatographie sur plaque montre que le résidu (3,56g) est un liquide huileux jaune-brun constitué par deux produits.

On les isole par chromatographie sur colonne de silice en éluant avec l'hexane contenant progressivement jusqu'à 40% d'éther: on obtient d'abord 2,25g de cristaux jaune-vert (homogène sur plaque) monoadduit **6** (Rdt=55%). On continue l'élution en passant progressivement jusqu'à 50% d'éther pour obtenir 0,650g de cristaux incolores très fins; monoadduit **7** (Rdt=16%).

**6** : F= $36^\circ\text{C}$  (hexane-éther);  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ , M=258 : cal (%) C=65,02; H=5,48; N=10,87; tr(%); C=65,2; H=5,4; N=10,9;  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N})=1490\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})=1675\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO}_2)=1725\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ );  $\lambda_{\text{max}}=248\text{nm}$  ( $\epsilon=11700$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ );  $\delta(\text{H}_3\text{C}_2)=1,69\text{ppm}$  (6H,s),  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2)=3,65\text{ppm}$  (3H,s),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)=7,24$  à  $7,67\text{ppm}$  (3H,m) et  $8,0$  à  $8,07\text{ppm}$  (2H,s).

**7** : F= $138-139^\circ\text{C}$  (hexane-éther);  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ , M=258 : cal (%) C=65,02; H=5,48; N=10,87; tr (%) C=65,2; H=5,3; N=11,0;  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N})=1580\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})=1665\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO}_2)=1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ );  $\lambda_{\text{max}}=248\text{nm}$  ( $\epsilon=11500$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ );  $\delta(\text{H}_3\text{C})_2=1,55\text{ppm}$  (6H,s),  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2)=3,73\text{ppm}$  (3H,s),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)=7,22$  à  $7,40\text{ppm}$  (3H,m) et  $7,48$  à  $7,88\text{ppm}$  (2H,m).

### Cycloaddition du DAP avec l'acétylpropiolate de méthyle **2**:

Obtention du 5-acétyl-4-carboxylate de méthyl- 3,3 -diméthyl-3H-pyrazole **8** et son isomère **9**. On ajoute 10ml de solution (éthylbenzène) de DAP (2,4M, soit 25 mmoles, excès 1,5 fois) à une solution de 1,89g (15 mmoles) de céto-ester acétylénique dans 15ml d'éther à  $-45^\circ\text{C}$  jusqu'à coloration rouge persistante. Après 12 heures à  $0^\circ\text{C}$ , on évapore les solvants à  $25^\circ\text{C}$  sous 1mm Hg. Le résidu (2,34g) est un liquide huileux jaune-vert constitué de deux produits. On les isole par chromatographie sur colonne de silice en éluant avec de l'hexane contenant progressivement jusqu'à 35% d'éther. On élue d'abord le monoadduit **8** : 1,40g de cristaux jaune homogène sur plaque (Rdt=48%). On continue l'élution progressivement jusqu'à 40% d'éther: monoadduit **9** : 0,412g de liquide huileux vert-clair, homogène sur plaque (Rdt=14%).

**8** : F= $27^\circ\text{C}$  (hexane-éther);  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ , M=196 : cal (%) C=55,02; H=6,16; N=14,32; tr (%) C=54,8; H=6,3; N=14,1  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N})=1625\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})=1705\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO}_2)=1740\text{ cm}^{-1}$   $\lambda_{\text{max}}=336\text{nm}$  ( $\epsilon=124$ ),  $\lambda_{\text{max}}=253\text{nm}$  ( $\epsilon=4512$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ).  $\delta(\text{H}_3\text{C})_2=1,56\text{ppm}$  (6H,s),  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{O})=2,77\text{ppm}$  (3H,s),  $(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2)=3,92\text{ppm}$  (3H,s).

**9** : (huile)  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ , M=196; cal (%) C=55,02; H=6,16; N=14,32; tr (%) C=55,1; H=5,9; N=13,9;  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N})=1630\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})=1700\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{CO}_2)=1730\text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}}=310\text{nm}$



( $\epsilon=95$ ),  $\lambda_{\max}=247\text{nm}$  ( $\epsilon=2930$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ).  $\delta(\text{H}_3\text{C}-)_2 = 1,53\text{ppm}$  (6H,s),  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-) = 2,49\text{ppm}$  (3H,s),  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2-) = 4,03\text{ppm}$  (3H,s).

#### Cycloaddition du DAP brut avec le 1-butyn-3-ol-1-carboxylate de méthyle:

On ajoute la solution de DAP à l'acétylène-alcool-ester en solution dans l'éther refroidi à  $-78^\circ\text{C}$  en utilisant un très large excès de DAP de 5 fois la quantité stoechiométrique (de nombreux essais nous ont permis de voir que le rendement était optimum pour ces proportions. La décoloration du DAP est instantanée lors de l'addition des premières fractions. Après un repos d'une nuit à  $0^\circ\text{C}$  sous 1mm Hg. Le résidu liquide jaune-brun est très visqueux. Sur une plaque analytique, il apparaît constitué de deux produits essentiels de polarités très peu différentes. On les sépare sur colonne de silice en éluant avec de l'hexane contenant progressivement jusqu'à 45% d'éther. On élue d'abord le produit 10 : 1,013g d'huile jaune-vert homogène sur plaque (Rdt=32%). On continue l'élution progressivement jusqu'à 50% d'éther; produit 11 : 0,928g de cristaux jaune pâle, homogènes sur plaque (Rdt=29%). 10 :  $\delta(\text{CH}_3-)_2 = 1,52\text{ppm}$  (3H,s) et 1,54ppm (3H,s);  $\delta(\text{CH}_3-\text{CHOH}-) = 1,65\text{ppm}$  (3H,d,j = 7,5MHz);  $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}_2-)_3,91\text{ppm}$  (3H,s);  $\delta(-\text{CHOH}) = 4,16\text{ppm}$  (1H,d,j = 8MHz);  $\delta(-\text{CH}-\text{OH}-) = 5,20\text{ppm}$  5,69ppm (1H,m). 11 : F =  $29^\circ\text{C}$ ;  $\delta(\text{CH}_3-)_2 = 1,47\text{ppm}$  (3H,s) et 1,54ppm (3H,s);  $\delta(\text{CH}_3-\text{CHOH}-) = 1,46\text{ppm}$  (3H,d,j = 4,5Hz);  $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}_2-) = 4,07\text{ppm}$  (3H,s);  $\delta(\text{CHOH}-) = 4,48$   $\delta(-\text{CHOH}-) < 5,12\text{ppm}$  (massif élargi).

#### Oxydation de la fonction alcool en C4 ou C5 des 3H-pyrazoles 10 et 11:

On introduit 10g de bioxyde de manganèse actif en suspension dans 115ml de pentane dans un ballon tricol de 250ml refroidi à  $0^\circ\text{C}$  et muni d'un agitateur à douille rodée, d'un réfrigérant à double parois et d'une ampoule à brome, le tout est dégazé à l'argon pendant 10mn.

On ajoute goutte à goutte 3g (15mmoles) de 10 (ou 11) en solution dans 30ml d'acétone, on laisse le mélange sous agitation durant 5 heures, on filtre ensuite sur verre fritté (n°4) et on élimine les solvants de l'évaporateur rotatif. Le produit final isolé (2,16g) se présente sous forme de cristaux jaune pâle (huile jaune-vert : 2,4g si on part du monoadditif 11) - Rdt = 75-80%. Les analyses et les spectres des composés 8 et 9 obtenus confirment leur structure. Signalons aussi que l'oxydation des cétoalcool-monoadduits 12 et 13 faite dans les mêmes conditions donne proprement et avec d'excellents rendements (95%) 14.

#### Cycloaddition avec l'isobuténylacétylacétylène 3 :

Obtention du 5-isobutényl-4-acétyl-3,3-diméthyl-3H-pyrazole 15 et son isomère 16. On ajoute 20ml de solution (éthylbenzène) de DAP (3M soit 45 mmoles) en solution dans 10ml d'éther. Le DAP se décolore instantanément au contact des premières fractions ajoutées. On laisse ce mélange une nuit à  $0^\circ\text{C}$  puis on évapore les solvants à  $25^\circ\text{C}$  sous  $10^{-2}\text{mmHg}$  pour obtenir 3,50g d'une huile jaune-vert qui contient les deux composés 15 et 16 dans les proportions de 1:2,2. On les sépare sur colonne de silice en éluant avec un mélange hexane-éther (90%). On élue d'abord 15 : 0,911g : huile jaune (Rdt=23%), puis 1,76g de 16 également sous forme d'huile jaune-vert (Rdt=46%).

15 : huile jaune,  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}) = 1565\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1655, 1640\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 313\text{nm}$  ( $\epsilon = 600$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 237\text{nm}$  ( $\epsilon = 4200$ ,  $\text{H}_3\text{CCN}$ ).  $\delta(\text{H}_3\text{C}-)_2 = 1,50\text{ppm}$  (6H,s),  $\delta(\text{H}_3\text{C}-) = 2,04\text{ppm}$  (3H,d,j=2Hz) et  $2,10\text{ppm}$  (3H,d,j=2Hz),  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}) = 2,38\text{ppm}$  (3H,s),  $\delta(\text{H}-)$ : vinyl =  $6,40\text{ppm}$  (1H,m).

16 : huile jaune-vert.  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}) = 1575\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1690\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 299\text{nm}$  ( $\epsilon = 300$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 230\text{nm}$  ( $\epsilon = 4100$ ,  $\text{H}_3\text{CCM}$ ).  $\delta(\text{H}_3\text{C}-)_2 = 1,38\text{ppm}$  (6H,s),  $\delta(\text{H}_3\text{C}-)_2 = 1,57\text{ppm}$  (3H,singulet élargi) et  $2,00\text{ppm}$  (3H,singulet élargi)  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-) = 2,78\text{ppm}$  (3H,s),  $\delta(\text{H}-)$ : vinyl =  $5,88\text{ppm}$  (1H,m).

#### Cycloaddition avec le cyclohexylacétylacétylène:

Obtention du 5-cyclohexyl-4-acétyl-3,3 diméthyl-3H-pyrazole 17 et son isomère 18: On ajoute 15ml de solution (Ethylbenzène) de DAP (3M soit 45 mmoles), à 1,340g de cyclohexylacétylacétylène (soit 9 mmoles) en solution dans 10ml d'éther. Le DAP se décolore instantanément au contact des premières fonctions ajoutées.

Au cours de cette addition, se forme déjà un précipité jaunâtre dans la solution. Après évaporation des solvants à  $25^\circ\text{C}$  sous  $10^{-2}$  mm Hg, on obtient 1,84g d'une huile jaune-vert qui est constituée des composés 17 et 18 dans les proportions de 1,5: 1. On les sépare sur colonne de silice en éluant avec un mélange hexane-éther (95%-5%). On élue d'abord 17 : 0,695g: cristaux jaune-vert (Rdt = 36%) puis 0,543g, 18 également sous forme de cristaux jaune pâle (Rdt=36%).

17 : F =  $41^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ , M = 220; cal(%) C = 70,87; H = 9,15; N = 12,71; tr(%) C = 70,9, H = 9,1, N = 12,7.  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}) = 1610\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1660\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ );  $\lambda_{\text{max}} = 336\text{nm}$  ( $\epsilon = 310$ );  $\lambda_{\text{max}} = 268\text{nm}$  ( $\epsilon = 6000$ ;  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $\delta(\text{H}_3\text{C}-)_2 = 1,45\text{ppm}$  (6H,s);  $\delta(\text{C}_6\text{H}_{11}) = 1,7\text{ppm}$  <2,30ppm (11H,m);  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}) = 2,44\text{ppm}$  (3H,s).

18 : F =  $56-57^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ , M = 220; cal(%) C = 70,8, H = 9,15, N = 12,71, tr(%) C = 70,9, H = 9,2, N = 12;  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}) = 1590\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1685\text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 366\text{nm}$  ( $\epsilon = 110$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 269\text{nm}$  ( $\epsilon = 6000$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $\delta(\text{H}_3\text{C}-)_2 = 1,43\text{ppm}$  (3H,s),  $\delta(\text{C}_6\text{H}_{11}) = 1,24 - 1,90\text{ppm}$  (11H,m)  $\delta(\text{H}_3\text{C}-\text{CO}) = 2,80\text{ppm}$  (3H,s).

#### Références:

1. C. Buchecker - Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1973).
2. C. Dietrich -Buchecker et M. Franck-Neumann. *Tetrahedron* (1977) **33**, 745.
3. W. Kirmse - *Carbene chemistry*, 2nd edition, Academy Press, New-York and London (1978) p.49-56, 174.
4. M. Jones Jr, R.A. Moss - "Carbene" vol.1 et 2; Wiley-Interscience (1975).
5. H. Staudinger et A. Gaule-Ber. (1961), **49**, 1987.
6. L.J. Haynes et E.R.H. Jones - *J. Chem. Soc.* (1946), 503.
7. A.W. Nineham et A.R. Raphael - *J. Chem. Soc.* (1949), 18.
8. C.K. Ingold - *J. Chem. Soc.* (1925), 1199.
9. I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer - *J. Chem. Soc.* (1949), 604.
10. E.R.H. Jones, T.Y. Shen, M.C. Whiting - *J. Chem. Soc.* (1950), 236.
11. P. Lauger, M. Prost, R. Charlier - *Helv. Chim. Acta.* (1959), **42**, 2379.
12. M. Franck-Neumann et C. Dietrich-Buchecker - *Tetrahedron Lett.* (1980), 21,671.
13. L. Brandsma - "Preparative acetylenic Chemistry", Else vier, p.29,79; 181.
14. A. Khemiss - Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1980).



15. S.D. Andrews, A.C. Day - J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1967), 902.
16. M. Franck - Neumann - Angew. Chem. (1968), 80, 42.
17. P. Schuster et O.E. Polansky - Monatsh. Chem. (1965), 91.
18. A. Ledwith et D. Parry - J. Chem. Soc. (C), (1966), 1408.
19. a/ D.W. Adamson et J. Kenner - J. Chem. Soc., (1953), 296.  
b/ D.W. Adamson et J. Kenner - Ibid. (1937), 1953.
20. M. Franck - Neumann et C. Dietrich-Buchecker - Tetrahedron Lett. (1973), 30, 2875.
21. S. Goldschmidt et A. Zoblein - Chem. Ber. (1961), 94, 169.
22. F.D. Popp et A. Catala - J. Org. Chem. (1961), 26, 2738.