

**SYNTHÈSE DE Δ^2 -PYRAZOLINES PRÉCURSEURS DE PYRAZOLÉNINES À
SUBSTITUANTS ÉLECTROATTRACTEURS DIFFÉRENTS EN C₄ ET C₅
ÉVOLUTION PHOTOCHEMIQUE DES DIMÉTHYL-3,3 PYRAZOLÉNINES FORMÉES**

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

* École Nationale d'Ingénieurs, Route de Médenine, 6029 Gabès (Tunisie)

** Institut de chimie (U.L.P.), 1, rue B. Pascal, 67000 Strasbourg (France)

RÉSUMÉ : L'addition 1,3-dipolaire du diazo-2 propane (DAP) sur des éthyléniques diactivés dissymétriques a permis d'obtenir avec d'excellents rendements les Δ^2 -pyrazolines correspondantes. L'oxydation de ces diméthyl-3,3 Δ^2 -pyrazolines avec le dioxyde de manganèse présente une nouvelle voie de synthèse de diméthyl-3,3 pyrazolénines. De même la photolyse directe de pyrazolénines fonctionnalisées ainsi obtenues a conduit à la formation de gemdiméthyl cyclopropènes également fonctionnalisés.

Notre travail se situe dans le cadre de l'étude de la réactivité du diazo-2 propane (DAP) sur les dérivés acétyléniques et de l'évolution photochimique des adduits ainsi formés [1, 2].

Pour commencer nous nous proposons de synthétiser les acétyléniques (ou oléfiniques) diactivés dissymétriques de départ :

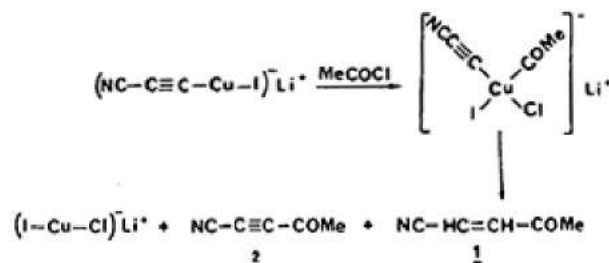
Préparation du cyanoacétylacétylène et du cyanocarbométhoxyacétylène

Les synthèses de ces deux acétyléniques ne sont mentionnées nulle part dans la littérature à notre connaissance.

On sait que J.F. Normant [3, 4, 5] utilise les cuprates pour réaliser de façon élégante et avec de très bons rendements, des condensations de chlorures d'acide sur des acétyléniques vrais. Toutefois la série d'acétyléniques qu'il a étudiée comporte des substituants alkyles ou aryles mais jamais de groupements électroattracteurs.

Le cyanoacétylène cuivreux que nous avons préparé [6] est totalement insoluble dans l'éther ; l'addition d'un équivalent d'iodure de lithium rigoureusement sec entraîne la formation équilibrée d'un hétérocuprate plus soluble et permet la condensation avec le chlorure d'acétylène [7 à 11] selon le schéma :

Le cyanoacétylène **2** n'est pas rigoureusement pur, d'autres produits secondaires complexes se sont formés en très faible quantité.



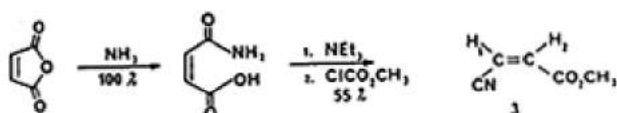
À côté de ces produits secondaires, se forme également le cis-acétyl-2 acrylonitrile **1** qui s'additionne sur le diazo-2-propane (DAP) et donnera la Δ^2 -pyrazoline **4** correspondante. Réoxydée avec MnO₂, cette pyrazoline se transformera en l'acétyl-5 cyano-4 pyrazolénine **5** [6].

Nous avons voulu étendre cette méthode synthétique à la préparation du cyanocarbométhoxyacétylène. Pour cela nous avons utilisé le cyanoacétylène cuivreux. Aussi pour la condensation avec le chloroformiat de méthyle, nous avons appliqué la même procédure qu'avec le chlorure d'acétylène. La réaction semble avoir lieu (changement de coloration) mais le spectre de RMN du brut réactionnel montre qu'il y a formation de plusieurs produits à côté de celui désiré. En l'occurrence le cyanocarbométhoxyacétylène (produit minoritaire).

Toutefois sachant que l'oxydation de la cyano-4 acétyl-5 pyrazoline, produit secondaire dans la précé-

dente synthèse, donne par oxydation et de façon très satisfaisante, la pyrazolénine correspondante, nous avons pensé que l'obtention de la cyano-4 carbo-méthoxy-5 pyrazolénine, par la même voie, serait possible.

Ainsi, nous avons été amenés à synthétiser l'oléfine de départ, c'est-à-dire, le cis-β-cyanoacrylate de méthyle dont le schéma de synthèse, selon la littérature [12] est le suivant :



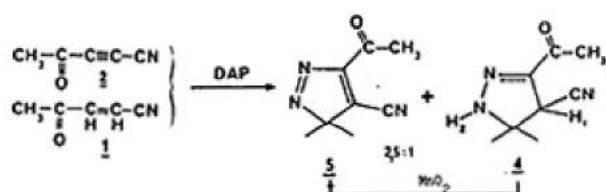
L'acide maléamique se prépare sous forme de cristaux incolores très fins dont le point de fusion (F = 165-167 °C) est conforme à celui donné par la littérature [12].

La structure du cis-β-cyanoacrylate de méthyle 3, après purification par recristallisation à - 78 °C (F = 30-31 °C), est déterminée par son spectre IR identique à celui mentionné dans la littérature [13].

Le spectre de RMN confirme la configuration cis : pour les protons vinyliques, il y a deux doublets à 5.94 ppm et à 6.60 ppm ($J_{H_1, H_2} = 11 \text{ Hz}$).

Cycloaddition du DAP avec le cis-acétyl-2 acrylonitrile 1 et le cyanoacétylacétylène 2

Le DAP réagit instantanément à - 78 °C avec le mélange des produits 1 et 2 pour donner deux sortes de monoadduits :



La cyano-4 acétyl-5 pyrazolénine 5 (cristaux jaune-soufre, F = 39 °C) et la cyano-4 acétyl-5 Δ²-pyrazoline 4 (cristaux jaunes, F = 105 °C) sont facilement séparées par chromatographie sur colonne de silice et purifiées par recristallisation à - 18 °C (rendement global 21 %).

La Δ²-pyrazoline 4, par oxydation avec MnO₂ en suspension dans le chlorure de méthylène, donne avec des rendements quantitatifs la pyrazolénine 5 [6].

Les spectres de RMN indiquent des différences de déplacements chimiques notoires pour les deux adduits et permettent d'attribuer les structures 4 et 5 sans ambiguïté (voir partie expérimentale).

On constate que l'addition du DAP sur les oléfines électrophiles acycliques ne permet pas de s'arrêter au stade de Δ¹-pyrazolines, celles-ci se transformant spontanément en Δ²-pyrazolines [1, 14].

Cycloaddition du DAP avec le cis-β cyanoacrylate de méthyle

La synthèse du cyanocarboéthoxycétylène se révéla difficile. Nous avons alors envisagé de contourner le problème. Pour cela nous avons synthétisé d'abord la pyrazoline en partant du cis-cyanoacrylate de méthyle additionné avec le DAP, puis transformé par oxydation cet adduit en la pyrazolénine correspondante.

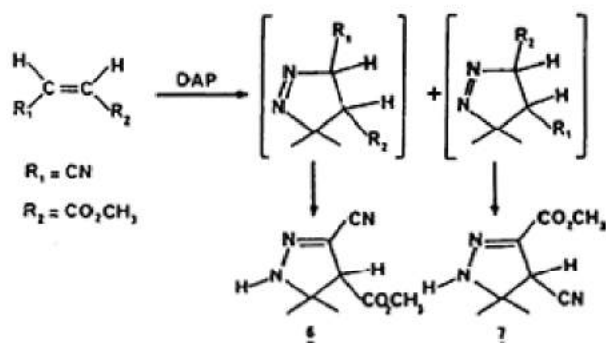
À substituants identiques les oléfines sont connues pour être moins réactives que les acétyléniques vis-à-vis des diazo-alcanes [15] et en fait le DAP s'additionne très lentement sur les oléfines à basse température ; en général ces additions se font donc mieux au voisinage de la température ambiante où le DAP est cependant peu stable [1].

Synthèse des pyrazolines correspondantes

Le cis-β-cyanoacrylate de méthyle réagit avec le DAP (+ 10 °C) pour donner deux Δ²-pyrazolines instables ; elles évoluent, en effet, spontanément, par prototropie vers les Δ²-pyrazolines 6 et 7 (rendement en produit brut 89 %).

Lors de la cycloaddition la Δ²-pyrazoline 6, plus polaire, précipite sous forme de cristaux ; elle est isolée par simple filtration sur verre fritté et purifiée par recristallisation dans le mélange éther/hexane. Elle se présente sous forme de cristaux incolores granuleux (rendement 46 % ; F = 165 °C).

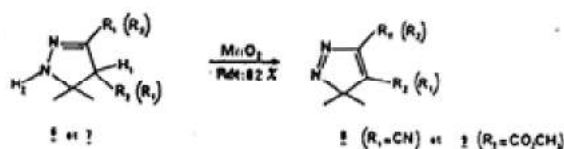
Les eaux-mères contiennent essentiellement la pyrazolénine la moins polaire, 7, que nous purifions par chromatographie sur une colonne de silice ; elle se présente sous forme de liquide huileux jaune (rendement 28 %).



Les spectres de RMN sont en accord avec les structures 6 et 7 proposées.

Synthèse des pyrazolénines

L'oxydation du mélange des pyrazolines **6** et **7** avec le dioxyde de manganèse en suspension dans le chlorure de méthylène permet d'obtenir les pyrazolénines **8** et **9** correspondantes dans les mêmes proportions de 1.6 à 1 avec d'excellents rendements (82 %).



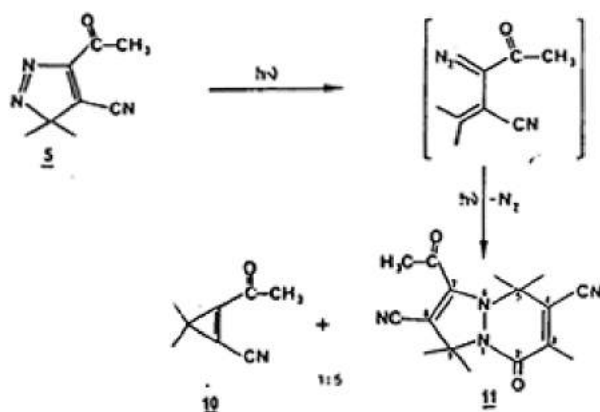
Les deux pyrazolénines **8** et **9** sont séparées et purifiées par chromatographie sur colonne de silice. La cyano-4 carbométhoxy-5 pyrazolénine **9**, plus polaire, est obtenue sous forme de cristaux jaune-vert (F = 77 °C) ; l'autre isomère, **8**, moins polaire, est un liquide jaune clair.

Les spectres IR, UV et de RMN sont en accord avec ces structures.

Évolution photochimique des monoadduits formés Photolyse de la diméthyl-3,3 cyano-4 acétyl-5 pyrazolénine **5**

La solution de la pyrazolénine **5** dans le chlorure de méthylène, distillé au préalable sur P₂O₅, jaune clair au départ vire au jaune-orange sous l'action de la lumière Ultra-Violette en cours de photolyse.

Le dégagement d'azote dans ce cas est loin d'atteindre la quantité stoechiométrique attendue (seuls 40 % d'azote sont dégagés).



Le spectre de RMN du mélange brut, après élimination du solvant à froid, montre que le cyclopropène **10** s'est formé à côté d'un autre composé nettement majoritaire (rapport d'intégration 1 : 5).

La chromatographie sur colonne de florisis a permis d'isoler uniquement le produit majoritaire **11**

(Rdt = 20 %) qui, recristallisé à - 18 °C dans un mélange éther/hexane, se présente sous forme de cristaux jaune-pâle très fins (F = 128 °C).

Les données spectroscopiques (IR et RMN) ainsi que la microanalyse permettant d'attribuer la structure **11** à ce produit. Dans ce cas il s'agit de l'acétyl-7 pentaméthyl-3, 5, 5, 9, 9 dicyano-4, 8 diaza-1,6 bicyclo (4, 3, 0) nonadiène-3, 7 one-2, c'est-à-dire d'un adduit vinylicétonique par réaction de Diels-Alder sur la liaison N = N de la pyrazolénine encore présente dans la solution.

L'obtention de cet adduit de Diels-Alder est une confirmation du passage par un vinylicétène, donc d'une transposition de Wolff du céto-carbène intermédiaire.

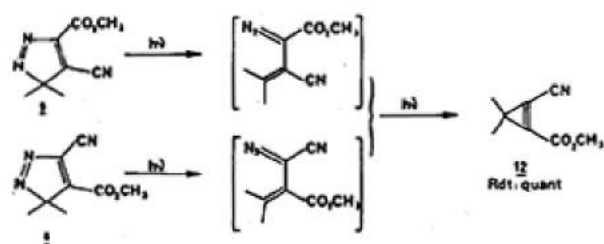
L'instabilité du diméthyl-3,3 cyano-1 acétyl-2 cyclopropène **10** semble être liée à la présence de la fonction cétone sur la double liaison.

Synthèse du diméthyl-3,3 cyano-1 carbométhoxy-2 cyclo-propène **12**

Les irradiations des pyrazolénines **8** et **9** réalisées dans les mêmes conditions que précédemment conduisent quantitativement et de façon univoque au cyclopropène **12**.

Nous obtenons après élimination des solvants à froid un liquide jaune très pâle dont les analyses spectroscopiques et la microanalyse sont en parfait accord avec la structure cyclopropénique **12**.

Signalons que cette synthèse de cyclopropène électrophile est sans doute la meilleure synthèse développée avec un rendement quantitatif.



Dans ce dernier cas la stabilisation par cyclisation intramoléculaire est la seule voie suivie.

En conclusion nous pouvons dire que, dans le cas de la pyrazolénine à substituant acétyle **5** une évolution compétitive entre la cyclisation intramoléculaire du vinylicarbène et la transposition de Wolff a pu être mise en évidence. Cette compétition entre ces deux possibilités de stabilisation de l'intermédiaire céto-vinylicarbénique semble être déterminée par la nature du substituant sur le carbone vinylique du vinylicarbène.

Dans le cas des pyrazolénines **8** et **9** à substituant carbométhoxy la photolyse conduit de façon univoque

à la cyclisation intramoléculaire, c'est la seule voie suivie ici. L'ester cyclopropénique ainsi obtenu est très stable et pourra permettre une étude chimique ultérieure.

Partie expérimentale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil Perkin-Elmer R 12 B ou R 32. La référence interne est dans tous les cas le tétraméthylsilane (TMS), le solvant, sauf indication contraire, le deutérochloroforme. Les spectres infra-rouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR-457 ; les spectres UV ont été obtenus avec des spectromètres Carry 118 ou Perkin-Elmer UV 550. Les points de fusion sont pris au microscope à platine chauffante Reichert. Les microanalyses ont été effectuées par le service de microanalyse de l'institut de chimie de Strasbourg sur un appareil Technicon. Les séparations par chromatographie sur colonne d'absorbant sont effectuées sur silice Merck Si60 au moyen de colonnes chemisées refroidies à l'eau courante.

Méthode générale de photolyse

Les irradiations des pyrazolénines sont effectuées dans un appareil en verre Pyrex avec une lampe 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 monoadduits est suivie en mesurant le dégagement d'azote et en observant les modifications de coloration éventuelles.

Préparation du *Cis*-carbométhoxy-2 acrylonitrile **3**

La préparation de l'acide maléamique n'étant pas bien décrite dans la littérature [12], nous avons entrepris sa préparation en y apportant quelques modifications.

Acide maléique

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un agitateur à douille rodée, d'un réfrigérant à doubles parois et d'un tube de verre fin faisant office d'arrivée de gaz (ici NH_3), on introduit une solution de 5 g d'anhydride maléique (0,5 mole) dans 125 ml de xylène ; le tout est chauffé à 50 °C. On fait barbotter l'ammoniac, préalablement séché sur KOH, durant 1 heure. On laisse encore sous agitation et à température ambiante pendant 1 heure 30 minutes. Après filtration sur verre fritté (porosité 4) et lavage 4 fois au xylène, on sèche le produit solide obtenu au dessiccateur sous pression réduite (18 mm Hg) pendant 6 heures. Le produit final se présente sous forme de cris-

taux incolores très fins dont les analyses sont conformes à celles données par la littérature [12] ($m = 52 \text{ g}$; $\text{Rdt} = 80 \%$).

Préparation des Δ^2 -pyrazolines et des pyrazolénines par cycloaddition 1,3-dipolaire

Le diazo-2 propane est préparé en solution étherée 2 à 3 M contenant un peu d'éthylbenzène, selon la réf [2]. On ajoute à basse température un léger excès de cette solution étherée (20 ml) d'oléfine ou d'acétylène et laisse reposer le mélange une nuit à 0 °C. On élimine alors les solvants à 25 °C sous pression réduite (1 mm Hg). Le résidu est cristallisé dans un mélange 1 : 1 d'éther et d'hexane par dissolution à température ambiante et cristallisation à - 78 °C.

Préparation de la Δ^2 -pyrazoline **4** et de la pyrazolénine **5**

Le cyanoacétylacétylène est contaminé avec la ciscyano-vinylcétone, ceci n'est pas gênant pour la suite des opérations car nous obtenons à côté de la pyrazolénine attendue, une Δ^2 -pyrazoline très polaire qui, oxydée avec MnO_2 , redonne la pyrazolénine désirée. À une solution froide (- 78 °C) de 4.5 g (48 m.moles) de cyanoacétylacétylène (en présence de la cyanovinylcétone) dans 30 ml d'éther, on additionne progressivement 28 ml de DAP 2.2 M (61.6 m.moles). Vers - 35 °C la coloration de la solution passe progressivement du rouge au jaune pendant que précipitent de fins-cristaux jaune-or. Après une nuit de repos à 0 °C. On sépare les adduits formés par chromatographie sur colonne de 60 g de silice en éluant avec un mélange hexane : éther ; à 25 % d'éther, on élue 1.74 g de cristaux jaune-vert homogène sur plaque ; produit **5** ($\text{Rdt} = 15 \%$) ; à 50 % d'éther on élue 0.470 g de cristaux jaunes homogènes sur plaque : produit **4** ($\text{Rdt} = 6\%$). **5** : $F = 39^\circ\text{C}$; $\nu(\text{C} = \text{C} - \text{N} = \text{N}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C} = \text{O}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C} = \text{N}) = 2210 \text{ cm}^{-1}$ (CCl_4) ; $\lambda_{\text{max}} = 263 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3900$, $\text{C}_6 \text{H}_{12}$) ; $\delta(\text{CH}_2 -)_2 = 1.62 \text{ ppm}$ (6 H, s), $\delta(\text{CH}_2 - \text{CO} -) = 2.86 \text{ ppm}$ (3 H, s) ; $\text{C}_8 \text{H}_9 \text{N}_3 \text{O}$, $M = 163$; cal (%) : C = 58.86, N = 25.75, troué (%) : C = 58.7, H = 5.7, N = 25.7 ; **4** : $F = 105^\circ\text{C}$; $\delta(\text{CH}_2)_2 - \text{C} - = 1.39 \text{ ppm}$ (3 H, s) et 1.54 ppm (3 H, s), $\delta(\text{CH}_2 - \text{C} -) = 2.41 \text{ ppm}$ (3 H, s), $\delta(\text{CH} - \text{CN}) = 3.80 \text{ ppm}$ (1 H, s), $\delta(\text{N} - \text{H}) = 6.70 \text{ ppm} < \text{H amine} < 6.95 \text{ ppm}$ (1 H, m).

Oxydation de la Δ^2 -pyrazoline **4**

Dans une fiole d'ermeneyer munie d'un agitateur magnétique enrobé de teflon, on place 10 g de bioxyde de manganèse activé en suspension dans 15 ml de chlorure de méthylène. On ajoute goutte à goutte 0.400 g (2.7 m.moles) de pyrazoline **4** en solution dans 7 ml de chlorure de méthylène. On laisse sous agitation efficace durant 1 heure 30 mn. On filtre

sur verre fritté puis évapore les solvants. Le produit isolée (0.367 g) homogène sur plaque, se solidifie aussitôt en cristaux jaune-vert (Rdt quantitatif). Les analyses de la pyrazolénine obtenue sont tout à fait identiques à celles de la cyano-4 acétyl-5 pyrazolénine 5. Nous disposons donc d'une nouvelle source de pyrazolénine en partant de l'oléfine correspondante.

Cycloaddition du DAP avec le cis- β -cyanoacrylate de méthyle

On ajoute 6 ml de solution 2.6M de DAP (15.6 m.moles) à une solution de 0.931 g de cis- β -cyanoacrylate de méthyle (8.4 m.moles) dans 20 ml d'éther à -78°C . Après une nuit à 0°C , on filtre à cette température des cristaux granuleux incolores qu'on lave avec un peu d'éther. On obtient 0.674 g de produit 7 (Rdt = 46 %). Les eaux mères contiennent essentiellement une autre pyrazoline moins polaire 6 que nous purifions par chromatographie sur colonne de silice en éluant avec de l'hexane enrichi progressivement jusqu'à 15 % d'éther. On obtient 0.300 g de produit 6: liquide jaune-or homogène sur plaque (Rdt = 28 %) 7: F = 165°C ; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1560\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}_2^-) = 1710\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2220\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}-\text{H}) = 2950\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}-\text{H}) = 3360\text{ cm}^{-1}$ (CH_2Cl_2); $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1.39\text{ ppm}$ (3 H,s) et 1.51 ppm (3 H,s), $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}_2^-) = 3.78\text{ ppm}$ (3 H,s), $\delta(\text{C}-\text{H}) = 4.06\text{ ppm}$ (1 H,s), $\delta(\text{H}-\text{H}) = 8.000\text{ ppm}$ (1 H, singulet élargi), $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1.19\text{ ppm}$ (3 H,s) et 1.47 ppm (3 H,s); $\nu(\text{C}-\text{H}) = 3.91\text{ ppm}$ (1 H,s); $\delta(\text{N}-\text{H}) = 7.82\text{ ppm}$ (H, singulet élargi) ($\text{CD}_3-\text{CO}-\text{CD}_3$).

Oxydation de la Δ^2 -pyrazolines 7

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un agitateur à douille rodée, d'un réfrigérant à double parois et d'une ampoule à borme, on introduit 20 g de MnO_2 en suspension dans 50 ml de chlorure de méthylène. On dégaze à l'argon pendant 10 mn. On additionne 670 mg (3.7 m.moles) de pyrazoline 7 et on laisse sous agitation efficace pendant 45 mn. On filtre sur verre fritté ($n^\circ 4$) et on élimine le solvant à l'évaporateur rotatif. Le produit final 9 obtenu (0.511 g) se présente sous forme de cristaux jaune vert (Rdt = 77 %). 9: F = 77°C ; $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}) = 1620\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}_2^-) = 1750\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2220\text{ cm}^{-1}$ (CCl_4); $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2220\text{ cm}^{-1}$ (CCl_4); $\lambda_{\text{max}} = 227\text{ nm}$ ($\epsilon = 6710$, C_6H_{12}); $\delta(\text{CH}_3^-)_2 = 1.64\text{ ppm}$ (6 H,s); $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}_2^-) = 4.00\text{ ppm}$ (3 H,s); $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$; M = 179; cal (%): C = 53.62, H = 5.02, N = 23.45, trouv (%): C = 53.70, H = 5.91, N = 23.53. $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}) = 1615\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}_2^-)$

= 1720 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2215\text{ cm}^{-1}$ (CCl_4); $\lambda_{\text{max}} = 254.5\text{ nm}$ ($\epsilon = 6900$, C_6H_{12}); $\delta(\text{CH}_3^-)_2 = 1.64\text{ ppm}$, (6 H,s); $\delta(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 4.00\text{ ppm}$ (3 H,s); $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, M = 179; cal (%): C = 53.62, H = 5.02, N = 23.45, trouv (%): C = 53.70, H = 23.53, N = 23.45. $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}) = 1615\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}_2^-) = 1720\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2215\text{ cm}^{-1}$ (CCl_4); $\lambda_{\text{max}} = 254.5\text{ nm}$ ($\epsilon = 6900$, C_6H_{12}); $\delta(\text{CH}_3^-)_2 = 1.64\text{ ppm}$, (6 H,s), $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}_2^-) = 4.10\text{ ppm}$ (3 H,s) (CDCl_3); $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, M = 179; Cal (%): C = 53.62, H = 23.45; trouv (%): 53.59, H = 5.04, N = 23.40.

Photolyse de la pyrazolénine 5

On irradie 0.300 g (1.8 m.mole) de composé 5 dissous dans 100 ml de chlorure de méthylène fraîchement distillé sur P_2O_5 . La solution jaune très pâle au départ garde une couleur jaune-or durant toute l'irradiation; l'azote se dégage lentement. Au bout d'une heure 15 mn. nous arrêtons l'irradiation alors que 40 % seulement de la quantité stoechiométrique d'azote sont dégagés. Après évaporation du solvant à froid ($t^\circ = 0^\circ\text{C}$), on obtient un résidu jaune-orange épais. Le spectre de RMN montre que le liquide isolé contient essentiellement le produit 11 nettement majoritaire et très peu de cyclopropène 10 (spectre de RMN et IR du mélange brut faits immédiatement après irradiation). Une chromatographie sur 15 g de florasil (éluant: hexane/éther) n'a permis d'isoler que le produit 11 (Rdt = 20 %). 11: F = 128°C ; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1663$ et 1715 cm^{-1} , $(\text{C}=\text{N}) = 2210\text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{CH}_3^-)_2 = 1.60\text{ ppm}$ (6 H,s), $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1.91\text{ ppm}$ (6 H,s), $\delta(\text{CH}_3^-) = 2.23\text{ ppm}$ (3 H,s), $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}-) = 2.72\text{ ppm}$ (3 H,s), (CDCl_3); $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$, M = 298; cal (%): C = 64.41, H = 6.08, N = 18.77; trouv (%): C = 64.5, H = 6.0, N = 18.7, $\nu(\text{cyclopropénique}) = 18.10\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2200\text{ cm}^{-1}$ (CCl_4); $\delta(\text{CH}_3^-)_2 = 1.42\text{ ppm}$ (6 H,s), $\delta(\text{CH}_3^- \text{CO}-) = 2.34\text{ ppm}$ (3 H,s) (CDCl_3).

Photolyse des deux pyrazolénines isolées 8 et 9

On irradie 0.716 g (4 m.moles) de pyrazolénine 9 en solution dans 220 ml de chlorure de méthylène. La solution verte très pâle au départ devient jaune-orange au bout de 25 mn puis jaune vif jusqu'à la fin de l'irradiation. On observe un dégagement gazeux lent et régulier qui s'arrête au bout de 1h15 mn avec un dégagement de la quantité stoechiométrique d'azote. Après évaporation du chlorure de méthylène à l'évaporateur rotatif ($t^\circ = 25^\circ\text{C}$) on obtient un liquide

jaune vif limpide dont le spectre de RMN montre qu'il s'agit du cyclopropène 12. Le rendement en produit brut est quantitatif et pur. 12 : ν (C = N) = 2210 cm^{-1} (CCl_4) ; δ (CH_3)₂ = 1.43 ppm (6 H,s), δ (CH_3 -CO₂-) = 3.90 ppm (CDCl_3) ; C₈H₉O₂N, M = 151 ; cal (%) : C = 63.56, H = 6.00, N = 9.26, trouv (%) : C = 62.4, H = 5.7, N = 9.0.

Signalons toutefois que l'irradiation de la pyrazolénine 8 réalisée dans les mêmes conditions s'effectue beaucoup plus rapidement : 30 mn au lieu de 1 heure 15 mn pour la pyrazolénine 9 et conduit quantitativement au dérivé 12.

soumis en juillet 1985

accepté en avril 1986

BIBLIOGRAPHIE

1. Dietrich-Bucheker C., Franck-Neumann M. - *Tetrahedron*, 1977, **33**, 745.
2. Regitz M., Heydt H., Padwa A. - 1,3-Dipolar cycloaddition P. 393 chemistry I, Wiley, New-York 1984.
3. Bourgain M., Normant J.F. - *Bull. Soc. Chim.*, France, 1969, 2477.
4. Normant J.F., Bourgain M. - *Tetrahedron letters* **27**, **34**, 1970, 2659.
5. Normant J.F. - *Synthesis*, 1972, **63**.
6. Khemiss A. - Thèse de doctorat Es-Sciences, Strasbourg, 1980.
7. Stephens et Castro C.E. - *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 3313.
8. Normant J.F., Bourgain M. - *Bull. Soc. Chim.*, France, 1973, 2137.
9. Taylor D., Grant Louis R. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1507.
10. Levisalles J. - Conférences journées de chimie organique Paris 22 mars 1968.
11. Whitesides G.M., Fischer W.F., San Filippo J., Bashe R.W., House H.O. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4871.
12. Brevet U.S. - *Chem. Abstract.*, 1949, **43**, 3843 a.
13. Sauers et Cotter - *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 6.
14. Popp F.D., Catala A. - *J. Org. Chem.*, 1961, **26**, 2738.
15. Buchner E. - *Ber.*, 1889, **22**, 842.
16. Moureau C., Bongrand J.C. - *Ann. de chimie* (9), 1920, **14**, 47.