

## PHOTOLYSE DE PYRAZOLÉNINES À FONCTION CÉTONIQUE

A. KHEMISS

Laboratoire de chimie organique de la Faculté de médecine dentaire, 5000 Monastir (Tunisie).

**RÉSUMÉ :** L'évolution photochimique des pyrazolénines à fonction cétonique en C<sub>5</sub> a permis de mettre en évidence le passage par un intermédiaire cétovinylcarbénique. Cet intermédiaire carbénique est le siège d'une compétition entre la stabilisation intra moléculaire du vinylcarbène et la transposition de Wolff. Nous avons ainsi pu montrer que les cyclopropènes portant une fonction cétone sur la double liaison, peuvent être obtenus par photolyse de pyrazolénines ayant un substituant acyle en C<sub>5</sub>.

### I . Introduction.

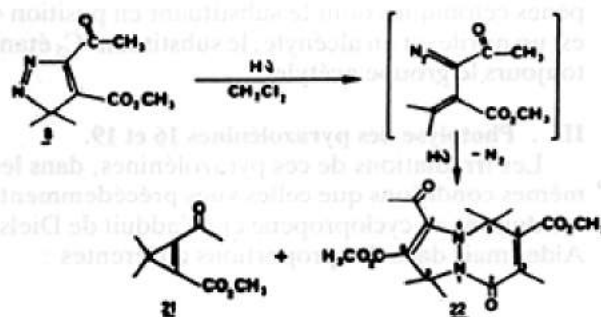
Au cours de travaux antérieurs, nous avons constaté au laboratoire que la photolyse des pyrazolénines à fonction cétone en C<sub>5</sub>, la position 4 n'étant pas substituée par un groupe aryle, ne permettait pas, d'accéder à des dérivés cyclopropéniques [1, 2].

Nous nous sommes donc proposés de partir de pyrazolénines à fonction cétone en C<sub>5</sub>, le substituant en C<sub>4</sub> étant cette fois-ci, un groupe électroattracteur différent de celui en C<sub>5</sub> pour étudier l'influence de la nature du substituant en position 4 en faveur ou en défaveur de la cyclisation intramoléculaire du vinylcarbène.

L'évolution de la décomposition photochimique des pyrazolénines est suivie en mesurant le volume d'azote dégagé. En général, la photolyse se déroule rapidement, avec un changement de coloration au cours de l'irradiation : le plus souvent, la solution est incolore au départ et vire ensuite au jaune-orange, indiquant le passage par un dérivé diazoïque [3, 4].

### II . Photolyse de la diméthyl-3,3 acétyl-5 carbométhoxy-4 pyrazolénine 8.

La pyrazolénine 8 est irradiée dans le chlorure de méthylène fraîchement distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La solution incolore au départ se colore en jaune intense en cours d'irradiation. Environ 70 % seulement de la quantité stœchiométrique d'azote sont dégagés au cours de la photolyse :



Le spectre de RMN du mélange brut d'irradiation ainsi qu'une chromatographie analytique montre qu'il s'est formé essentiellement deux produits de polarités très différentes dans le rapport 1:1.

L'un des deux composés semble être, d'après le signal de RMN du groupe gem-diméthyle (singulet à 1,40 ppm) et le spectre IR (bande fine à 1795 cm<sup>-1</sup>) un dérivé cyclopropénique. Ce composé qui est le diméthyl-3,3 acétyl-1- carbométhoxy-2 cyclopropène 21, est peu stable et se polymérise rapidement à température ambiante. De ce fait, il n'a pu être caractérisé que par ces deux spectres.

Le spectre de RMN relatif au deuxième produit fait dans le deutériobenzène montre, outre 2 singulets relatifs aux deux gem-diméthylés à 1,37 ppm et 2,02 ppm, 4 singulets nets correspondant aux autres méthyles à 1,93 ppm et 2,17 ppm, 8,24 ppm respectivement.

Les autres données spectroscopiques (IR, UV) ainsi que la microanalyse sont en accord avec l'attribution de la structure 22.

Nous pensons en effet, en accord avec les travaux de A. C. Day [5] et ceux de notre laboratoire [6] qu'il s'agit d'un produit formé par réaction de Diels-Alder du vinylcétène intermédiaire agissant comme diène sur la liaison N=N de la pyrazolénine encore présente, en l'occurrence de l'acétyl-7 pentaméthyl-3,5,5,9,9 dicarbométhoxy-4,8 diazo-1,6 biocyclo [4, 3, 0] nonadiène-3,7 one-7.

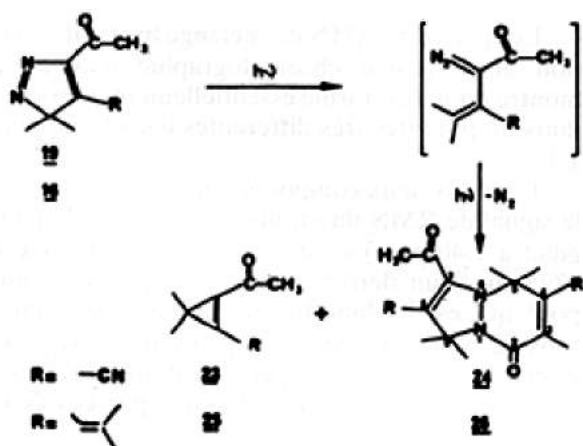
L'obtention de cet adduit de Diels-Alder confirme le passage par un intermédiaire vinylcéténique et, partant, d'un cétovinylcarbène intermédiaire qui subit la transposition de Wolff.

L'obtention de cyclopropène et d'adduit de Diels-Alder de vinylcétène par photolyse de pyrazolénines dont le substituant en C<sub>5</sub> est un groupe aryle montre qu'il semble y avoir compétition entre les deux voies de stabilisation de l'intermédiaire cétovinylcarbénique.

Dans le but de vérifier cela, nous avons entrepris l'étude de nouveaux précurseurs de cyclopropènes cétoniques dont le substituant en position 4 est un nitrile ou un alcényle, le substituant C<sub>5</sub> étant toujours le groupe acétyle.

### III . Photolyse des pyrazolénines 16 et 19.

Les irradiations de ces pyrazolénines, dans les mêmes conditions que celles vues précédemment, conduisent au cyclopropène et à l'adduit de Diels-Alder mais dans des proportions différentes :



L'obtention de l'adduit de Diels-Alder est de nouveau une confirmation du passage par un vinylcétène, donc d'une transposition de Wolf du cétocarbène intermédiaire.

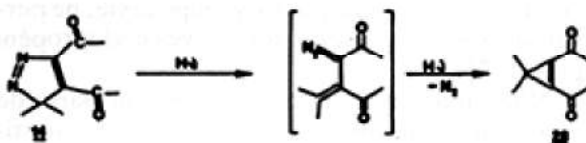
Signalons que l'identification du cyclopropène 23, très instable et que nous n'avons jamais pu isoler sous forme condensée (polymérisation rapide à température ambiante), n'a été faite que par spectroscopie IR et de RMN (tableau I). La bande d'absorption à 1810 cm<sup>-1</sup> en IR, caractéristique d'un cyclopropène, permet cependant d'avoir une quasi-certitude de présence.

L'instabilité excessive du diméthyl-3,3 cyano-1 acétyl-2 cyclopropène 23 semble être liée à la présence de la fonction nitrile sur la double liaison.

Jusqu'ici, nous pensions que les cyclopropènes à fonction cétone ne pouvaient être obtenus que par irradiation des acyl-4 pyrazolénines, c'est-à-dire, en évitant le passage par un cétovinylcarbène [4]. Nous sommes ici en présence de résultats qui permettent de moduler quelque peu ce jugement.

Pour voir le degré de généralité de ces résultats, nous nous sommes alors proposés d'étudier la photolyse d'une pyrazolénine dont les substituants en position 4 et 5 étaient tous deux des fonctions cétones : la diacétyl-4,5 pyrazolénine 14.

La photolyse de la pyrazolénine 14 dans le chlorure de méthylène s'arrête lorsque le dégagement d'azote est terminé, ce qui, dans notre cas, correspond à la quantité stœchiométrique :



Le spectre de RMN, fait sur le mélange réactionnel brut, montre qu'il s'est formé essentiellement par photolyse un seul produit qui n'est autre que le cyclopropène attendu.

Les données spectrales IR ont permis de confirmer également cette structure cyclopropénique (tableau I).

Très volatil et lacrymogène, le cyclopropène 28 n'a pu être isolé pur par chromatographie, même sur florisol. Il est très peu stable et se polymérise rapidement à température ambiante. De ce fait, sa caractérisation complète se révéla très difficile.

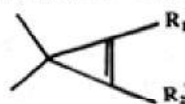
Ce résultat significatif confirme notre hypothèse de départ concernant le rôle important du substituant en position 4 des pyrazolénines dans l'évolution et la stabilisation des vinylcarbènes, ici des cétovinylcarbènes.

Signalons que, dans le dernier cas étudié, nous n'avons pas décelé de traces d'adduit vinylcéténique sur la pyrazolénine de départ.

N°	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	IR cm <sup>-1</sup>	RMN ppm
21	-COCH <sub>3</sub>	-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1795	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C- : 1,40 (6H, s) CH <sub>3</sub> -CO- : 2,50 (3H, s) CH <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> - : 3,90 (3H, s)
23	-CN	-COCH <sub>3</sub>	1810	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C- : 1,42 (6H, s) CH <sub>3</sub> -CO- : 2,34 (3H, s)
25	-COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1765	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C- : 1,29 (6H, s) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C- : 1,98 (6H, s, l) (CH <sub>3</sub> )-CO- : 2,34 (3H, s) H- : vinyl : 6,36 (1H, m)
26	-COCH <sub>3</sub>	1770		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C- : 1,42 (6H, s) CH <sub>3</sub> -CO- : 2,34 (3H, s)
30	-COCH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1795	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C- : 1,25 (6H, s) C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> - : 1,42 m 1,98 (11H, m) CH <sub>3</sub> -CO- : 2,31 (3H, s)
31	-COCH <sub>3</sub>	H CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1795	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C- : 1,28 (6H, s) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C-isop : 1,28 (3H, d, j = 6 Hz, s) CH <sub>3</sub> -CO- : 3,24 (3H, s) H-isop : 3,00 (1H, Hept. J = 6 Hz)

En IR la bande caractéristique de cyclopropènes se situe entre 1720 cm<sup>-1</sup> et 1850 cm<sup>-1</sup> selon le degré de substitution [9].

TABLEAU I. Cyclopropènes activés dissymétriques.



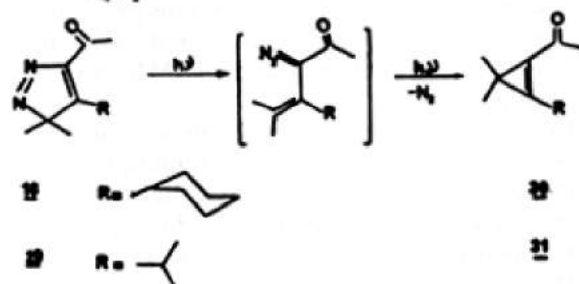
L'obtention de cyclopropènes à fonction céto- ne, à partir de pyrazolénines ayant un substituant acyle en C<sub>5</sub>, n'est donc pas impossible comme nous le croyions jusqu'ici [5, 7] ; leur formation semble dépendre essentiellement de la nature du deuxième substituant en C<sub>4</sub>.

Pour compléter cette étude sur l'évolution photochimique « inattendue » des acétyl-5 pyrazolénines, nous avons jugé utile d'irradier des adduits ayant toujours une fonction cétone en C<sub>5</sub> mais dont le substituant en position 4 est un groupe alkyle.

#### IV . Synthèse de diméthyl-3,3 acétyl-1 alkyl-2 cyclopropènes 30 et 31.

Nous avons irradié les pyrazolénines 18 et 29 dans le chlorure de méthylène. La solution, inclure au départ, vire progressivement au jaune-orange pour redevenir jaune claire à la fin de la photolyse. Le dégagement d'azote est rapide et stœchiométrique :

Les spectres de RMN faits sur le mélange réactionnel brut montrent qu'il s'est formé essentielle-



ment un seul produit dans chaque cas, en l'occurrence les cyclopropènes 30 et 31 (tableau I).

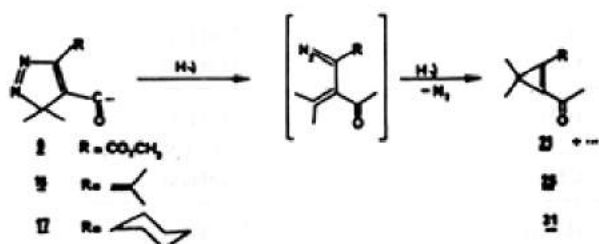
L'absence de formation de l'adduit vinylicétique était, *a priori*, inattendue et surprenante. Dans cette série d'acétyl-5 pyrazolénine, ce résultat est significatif et est un argument supplémentaire en faveur du rôle actif et déterminant que joue le substituant en position 4. L'évolution du vinylocarbène intermédiaire par cyclisation intermoléculaire ou par transposition de Wolff, suivie de l'addition du vinylocétène sur la pyrazolénine encore présente, dépend donc étroitement de la nature du substituant en C<sub>4</sub>.

Dans ces cas simples, la formation exclusive de cyclopropènes implique un basculement quasi

total vers la stabilisation intramoléculaire ; la deuxième voie, possible *a priori*, de transposition de Wolff se trouve défavorisée.

Pour comparer, nous avons effectué les photolyses des pyrazolénines isomères où le substituant acétyle est en position 4, le substituant en C<sub>5</sub> étant cette fois-ci un groupe électro-attracteur ou alkyle.

L'irradiation des pyrazolénines **9**, **15** et **17** dans le chlorure de méthylène préalablement distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se fait avec un dégagement stœchiométrique d'azote :

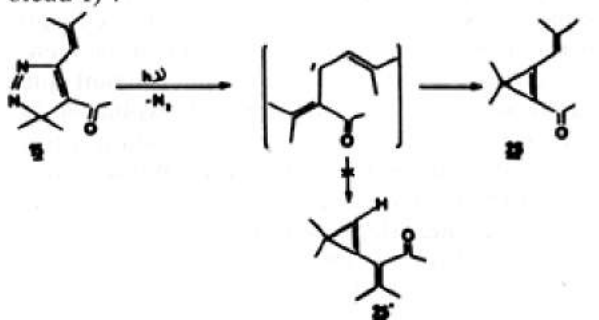


Nous avons obtenu, après élimination du solvant à froid un seul produit dont les analyses spectroscopiques (tableau I) et la microanalyse sont en parfait accord avec les structures cyclopropéniques attendues dans le cas des pyrazolénines **15** et **17**.

A notre grand étonnement, dans le cas de l'acétyl-4, carbométhoxy-5 pyrazolénine **9** où le cyclopropène était attendu *a priori* sans problème, la photolyse a conduit à un mélange de plusieurs produits difficilement séparables (RMN et chromatoplaque).

Lorsque nous avons refait la photolyse dans l'acétate d'éthyle, nous avons remarqué que, parmi les composés présents dans le mélange réactionnel, il y a effectivement le cyclopropène **21** mais seulement comme produit mineur (20 % du brut).

Insistons sur le fait que la photolyse de la diméthyl-3,3 acétyl-4 isobutényl-5 pyrazolénine **15** a conduit exclusivement au cyclopropène **25** (tableau I) :



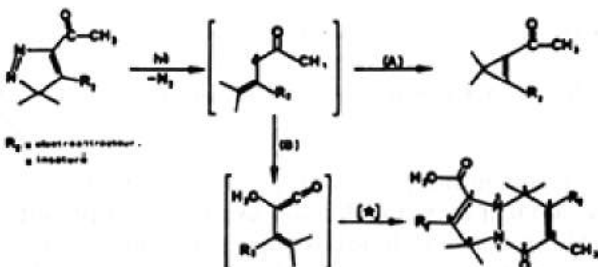
La formation exclusive de ce cyclopropène est, en effet, un résultat assez surprenant, car nous sommes ici en présence d'un intermédiaire divinylcarbénique qui aurait également pu se stabiliser par addition sur la double liaison nucléophile non acylée avec formation du cyclopropène **25'**.

Ce résultat expérimental semble indiquer que la cyclisation des vinylcarbènes en cyclopropènes est fortement dépendante de la contrainte amenée par les substituants de la liaison vinylique : c'est le cyclopropène le plus substitué que l'on obtient préférentiellement.

## V. Discussion et conclusion.

Les irradiations de pyrazolénines à substituant acétyle en position 5, l'autre substituant étant un donneur ou un accepteur d'électrons, ont permis d'accéder aux cyclopropènes correspondants, contrairement aux hypothèses émises auparavant [5, 6].

Nous avons, de ce fait, mis en évidence le caractère compétitif entre la cyclisation intramoléculaire du vinylcarbène et la transposition de Wolff :



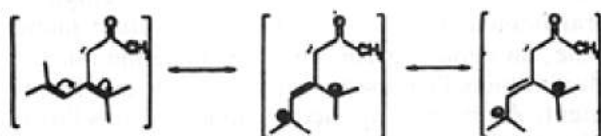
(\*) : Constatation avec la pyrazolénine de départ

La compétition entre deux possibilités de stabilisation de l'intermédiaire cétovinylcarbénique semble être déterminée, essentiellement, par la nature des substituants de la double liaison du vinylcarbène.

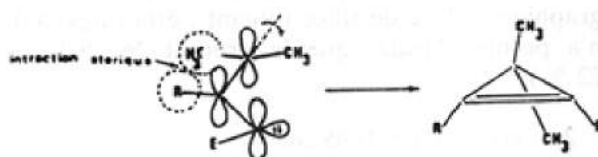
Le carbène pourrait être considéré comme une entité à caractère électrophile [8], on s'attendait à ce qu'un substituant électroattracteur défavorise la cyclisation intramoléculaire et vice versa.

Cette hypothèse semble effectivement vérifiée dans le cas des substituants cyclohexyle et isopropyle ; en effet, dans ces deux cas, le cyclopropène est le seul produit formé. Par contre, dans le cas de l'isobutényle, la stabilisation par transposition de Wolff est nettement prédominante. Nous sommes donc amenés à supposer que, dans ce cas, la durée de vie de l'intermédiaire vinylcarbénique est augmentée par l'existence de formes mésomères

ou de géométries défavorables, ce qui laisse à la transposition de Wolff le temps de l'emporter :



En fait, il semble bien que c'est la taille du substituant en position 4 qui est déterminante, probablement par un phénomène d'accélération stérique de la cyclisation vinylocarbénique :



En conclusion, nous avons montré que les cyclopropènes, portant une fonction cétone sur la double liaison, peuvent être obtenus par photolyse de pyrazolénines ayant un substituant acyle en C<sub>5</sub>, à condition que le substituant en C<sub>4</sub> le permette.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

- Les spectres RMN<sup>1</sup>H sont enregistrés sur les appareils Varian A 60, ou Perkin-Elmer R12B ou R32, dans le solvant indiqué, avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (TMS=0) et les constantes de couplage en Hz.
- Les spectres IR ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer IR 117.
- Les spectres UV ont été obtenus avec des spectromètres Carry 118 ou Perkin-Elmer UV 550.
- Les points de fusion sont pris au banc chauffant de Kifler ou sur microscope à platine chauffante Reichert.

### Méthode générale de photolyse.

Les irradiations des pyrazolénines 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 monoadduits est suivie en mesurant le dégagement d'azote et en observant les modifications de coloration éventuelles.

### Photolyse de l'acétyl-5 carbométhoxy-4 pyrazolénine 8

On irradie 0,588 g (3 m moles) de pyrazolénine 8 en solution dans le chlorure de méthylène fraîchement distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La solution jaune très pâle, au début, passe, en quelques minutes, au jaune très intense pour devenir jaune-or à la fin. Le dégagement d'azote, régulier au début, devient de plus en plus lent et s'arrête quand 70 % de la quantité stœchiométrique d'azote se sont dégagés. On évapore le solvant (t °25 °C).

Le RMN montre que le liquide jaune-or obtenu est un mélange contenant 50 % de cyclopropène 21 et 50 % d'adduit de Diels-Alder 22 du vinylocétène intermédiaire avec la pyrazolénine non encore transformée. Une chromatographie sur 20 g de florisil (éluant : éther-hexane) permet d'obtenir 0,080 g de produit 21 : liquide incolore, peu stable à température ambiante et lacrymogène (Rdt = 17 %) et 0,206 g du produit 22 : cristaux incolores très fins (Rdt = 46 %).

\* 21 : (cyclopropénique) = 1795 cm<sup>-1</sup> ;  
ν(C=O) = 1675 cm<sup>-1</sup>, ν(CO<sub>2</sub>-) = 1704 cm<sup>-1</sup> ;  
δ(CH<sub>3</sub>-) = 1,40 ppm (6H, s),  
δ(CH<sub>3</sub>-CO-) = 2,50 ppm (3H, s),  
δ(CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-) = 3,90 ppm (3H, s) ;  
\* C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, M = 168 : calc (%) C = 64,21, H = 7,18, trouv (%) C = 63,7, H = 7,4.

\* 22 : F = 150°C ;  
ν(C=C) = 1600 cm<sup>-1</sup>,  
ν(C=O) = 1665 et 1715 cm<sup>-1</sup>,  
(CO<sub>2</sub>-) = 1715 cm<sup>-1</sup> (CCl<sub>4</sub>) ;  
δ(CH<sub>3</sub>-) = 1,40 ppm (6H, s),  
δ(CH<sub>3</sub>-)<sub>2</sub>, δ(CH<sub>3</sub>-) = 1,88 ppm (9H, sing. élargi),  
δ(CH<sub>3</sub>-CO-) = 2,53 ppm (3H, s),  
δ(CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-) = 3,75 ppm (3H, s) ;  
δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>-) = 3,85 ppm (3H, s) [CDCl<sub>3</sub>] ;  
δ(CH<sub>3</sub>-)<sub>2</sub> = 1,37 ppm (6H, s) ;  
δ(CH<sub>3</sub>-)<sub>2</sub> = 2,02 ppm (6H, s) ;  
δ(CH<sub>3</sub>-) = 1,93 ppm (3H, s),  
δ(CH<sub>3</sub>-CO-) = 2,17 ppm (3H, s) ;  
δ(CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-) = 3,24 ppm (3H, s) ;  
δ(CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-) = 3,29 ppm (3H, s), [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>] ;  
\* C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, M = 364 : calc (%) C = 59,49, H = 6,64, N = 7,71, trouv (%) C = 59,6, H = 6,8, N = 8,0.

### Photolyse de la cyano-4 acétyl-5 pyrazolénine 19

On irradie 0,300 g (1,8 m mole) de composé 19 dissous dans 100 ml de chlorure de méthylène fraîchement distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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 stœchiométrique 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 **24** (nettement majoritaire) et très peu de cyclopropène **23** (spectre de RMN et IR du mélange brut fait immédiatement après irradiation). Une chromatographie sur 15 g de florasil (éluant : hexane-éther) n'a permis d'isoler que le produit **24** (Rdt = 20 %).

\* **24** :  $F = 128^{\circ}\text{C}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1605\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1663\text{ et }1715\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2210\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1,60\text{ ppm}$  (6H, s) ;  
 $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1,91\text{ ppm}$  (6H, s) ;  
 $\delta(\text{CH}_3) = 2,33\text{ ppm}$  (3H, s) ;  
 $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}-) = 2,72\text{ ppm}$  (3H, s),  $[\text{CDCl}_3]$  ;

\*  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ ,  $M = 298$  : calc (%) C = 64,41, H = 6,08, N = 18,77, trouv (%) C = 64,5, H = 6,0, N = 18,7.

\* **23** :  $\nu(\text{cyclopropénique}) = 1810\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1710\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{N}) = 2200\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ) ;  
 $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1,42\text{ ppm}$  (6H, s),  
 $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}-) = 2,34\text{ ppm}$  (3H, s)  $[\text{CDCl}_3]$ .

#### Photolyse de l'isobutényl-5 acétyl-4 pyrazolénine **15**

On irradie une solution de la pyrazolénine **15** (192 mg, soit 0,7 m mole) dans 100 ml de chlorure de méthylène distillé au préalable sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La solution jaune pâle, au départ, devient jaune intense au cours de l'irradiation. Le dégagement d'azote est rapide et la photolyse est terminée au bout de 10 mn. L'évaporation de solvant ( $t^{\circ} 25^{\circ}\text{C}$ , évaporateur rotatif) conduit à 112 mg d'un liquide jaune dont le spectre de RMN montre qu'il s'est formé essentiellement le cyclopropène **25**.

\* **25** :  $\nu(\text{cyclopropénique}) = 1765\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1655\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1615\text{ cm}^{-1}$  ; ( $\text{CCl}_4$ ) ;  
 $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1,29\text{ ppm}$  (6H, s) ;  
 $\delta(\text{CH}_3) = 1,98\text{ ppm}$  (6H, s large) ;  
 $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}-) = 2,34\text{ ppm}$  (3H, s) ;  
 $\delta(\text{H} : \text{vinyl}) = 6,40\text{ ppm}$  (1H, m)  $[\text{CDCl}_3]$ .

#### Photolyse de l'isobutyl-4 acétyl-5 pyrazolénine **16**

On irradie 240 mg (0,8 m mole) de composé **16** en solution dans 100 ml de chlorure de méthylène fraîchement distillé sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La solution jaune pâle, au départ, garde une couleur jaune intense durant toute l'irradiation ; l'azote se dégage lentement. Au bout d'une heure, nous arrêtons l'irradiation alors que 40 % seulement de la quantité stœchiométrique d'azote sont dégagés. Après évaporation du solvant à froid ( $t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ ), on obtient un résidu jaune orange visqueux. Le spectre de RMN montre que le liquide isolé contient essentiellement le produit **26** (nettement majoritaire) et peu de cyclopropène **25**. Une chromatographie sur 12 g de silice (éluant : éther-hexane) n'a permis d'isoler que le produit **26** (Rdt = 22 %).

\* **26** :  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1605\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1645, 1695\text{ cm}^{-1}$  ; ( $\text{CCl}_4$ ) ;  
 $\lambda_{\text{max}} = 324\text{ nm}$  ( $\epsilon = 2722$ ),  $\lambda_{\text{max}} = 240\text{ nm}$  ( $\epsilon = 11089$ ) ;  
 $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1,13\text{ ppm}$  (6H, s),  
 $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1,75\text{ ppm}$  (6H, s),  
 $\delta(\text{CH}_3) = 1,31, 1,52, 1,60, 1,69, 1,91\text{ ppm}$   
( $5 \times 3\text{H}$ , d, j 1,5 Hz),  
 $\delta(\text{H} : \text{vinyl}) = 5,23 ; 5,29\text{ ppm}$  (2H, m)  $[\text{C}_6\text{D}_6]$ .

#### Photolyse de la diacétyl-4,5 pyrazolénine **14**

On irradie 0,832 g (4,6 m moles) de pyrazolénine **14** en solution dans 250 ml de chlorure de méthylène. La coloration, jaune très pâle, de la solution s'intensifie au bout de quelques minutes, mais ne vire pas à l'orange durant l'irradiation. L'azote se dégage régulièrement mais de plus en plus lentement. Au bout d'une heure, 85 % de la quantité stœchiométrique d'azote sont dégagés. La RMN montre que le résidu jaune clair obtenu à odeur piquante est un mélange contenant 50 % de cyclopropène **28** et un reste de pyrazolénine **14** non transformée. Une chromatographie sur 14 g de florasil (éluant : hexane-éther) permet d'obtenir 0,095 g du produit **28** légèrement contaminé.

\* **28** :  $\nu(\text{cyclopropé}) = 1770\text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1675\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ) ;  
 $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1,42\text{ ppm}$  (6H, s),  
 $\delta(\text{CH}_3-\text{CO}-) = 2,42\text{ ppm}$  (3H, s).

#### Photolyse du cyclohexyl-4 acétyl-5 pyrazolénine **18**

On irradie une solution de la pyrazolénine **18** (944 mg soit 4,4 m moles) dans 250 ml de chlorure

de méthylène distillé sur  $P_2O_5$ . La solution incolore, au départ, devient jaune intense au cours de la photolyse, tandis que l'azote se dégage régulièrement. L'azote est totalement dégagé au bout d'une heure 30 mn. Après élimination du solvant, à l'évaporateur rotatif et à froid, nous obtenons essentiellement 810 mg de cyclopropène **30**.

\* **30** :  $\nu(\text{cyclopropé}) = 1795 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\nu(\text{C} = \text{O}) = 1665 \text{ cm}^{-1}$  ;  
 $\delta(\text{CH}_3)_2 = 1,25 \text{ ppm}$  (6H, s),  
 $\delta(\text{C}_6\text{H}_{11}) = 1,42 < m < 1,98 \text{ ppm}$  (11H, m)  
 $\delta(\text{CH}_3\text{-CO-}) = 2,31 \text{ ppm}$  (3H, s) [ $\text{CDCl}_3$ ].

#### Photolyse de l'isopropyl-4 acétyl-5 pyrazolénine **29**

On irradie une solution de la pyrazolénine **29** (900 mg, soit 5 m.moles) dans 250 ml de chlorure de méthylène fraîchement distillé sur  $P_2O_5$ . La solution jaune pâle au départ, se colore en jaune intense au cours de la réaction pour redevenir jaune très clair à la fin. Le dégagement d'azote est régulier et quantitatif. On évapore le chlorure de méthylène ; il reste un liquide jaune dont le spectre de RMN montre qu'il contient essentiellement le cyclopropène **31**.

\* **31** :  $\nu(\text{cyclopropé}) = 1795 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\nu(\text{C} = \text{O}) = 1660 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ) ;

$\delta(\text{CH}_3) = 1,28 \text{ ppm}$  (6H, s),  
 $\delta(\text{CH}_3)_2$  : isopropyl = 1,24 ppm (3H, d, j 6Hz) et  
1,28 ppm (3H, d, j 6Hz),  
 $\delta(\text{H})$  : isopropyl = 3,00 ppm (1H, hept. J 6Hz) ;  
\*  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , M = 152 : calc (%) C = 78,89,  
H = 10,59 ; trouv (%) C = 78,76, H = 10,72.

---

Soumis en mars 1989 - Accepté en juin 1989

---

#### RÉFÉRENCES

1. Khemiss A. - Thèse de doctorat ès-sciences, Strasbourg (France), 1980.
2. Dietrich-Buchercher C., Franck-Neumann M. - *Tetrahedron*, 1977, 33, 751.
3. Closs G.L., Boll W.A., Heyn H., Dev. V. - *J. Am Chem.*, 1968, 90, 173.
4. Day A.C., Whitting M.C. - *J. Chem. Soc.*, 1967, 8:991.
5. Day A.C., McDonald A.N., Anderson B.F., Bartezak, T.J., Hooder D.J.R. - *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, 247.
6. Franck-Neumann M., Buchecker C., *Tetrahedron Letters*, 1968, 30, 2875-2878.
7. Dumont C., Vidal - *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, 2301.
8. Kirmse W. - *Carbene Chemistry*. Academic Press, New York (USA), 1971, 2nd ed., Chapt. 9
9. Closs G.L. - *Advances in alicyclic chemistry*. (H. Hart & G.J. Karabatos ed.), Academic Press, New York & London, 1966, 53-127.