

## SYNTHÈSE STÉRÉOSPÉCIFIQUE DE SPIRO-CYCLOPROPANES GEM-DIMÉTHYLÉS À FONCTION CÉTONIQUE

R. GHARBI\*, J. LACHHEB\*, M. T. MARTIN\*\*, Z. MIGHRI\*, A. KHEMISS\*

*Laboratoires de chimie des substances naturelles et de synthèse organique,  
Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie  
Institut de chimie des substances naturelles, CNRS, 91190 Gif-surYvette, France*

(Soumis en décembre 1997, accepté en septembre 1998)

### RESUME :

L'addition du 2-diazopropane (DAP) sur les 2-arylidénindan-1'-ones **2a-c** a conduit de manière exclusive aux spiro-pyrazolines **6a-c**. Lorsque les faces du dipolarophile ne sont pas équivalentes (cas des 3'-alkyl-2-arylidénindan-1'-ones **2d-f**), l'addition du diazoalcane conduit à la formation de deux spiro-pyrazolines diastéréoisomères **7d-f** et **8d-f**. L'approche du DAP selon la face la moins encombrée de l'énone conduit à la pyrazoline **7d-f** qui, instable, évolue spontanément vers le dérivé éthylénique **9d-f**. La photolyse des spiro-pyrazolines **6a-c** et **8d-f** a conduit de manière stéréospécifique aux spirocyclopropanes correspondants **10a-c** et **11d-f**.

### ABSTRACT :

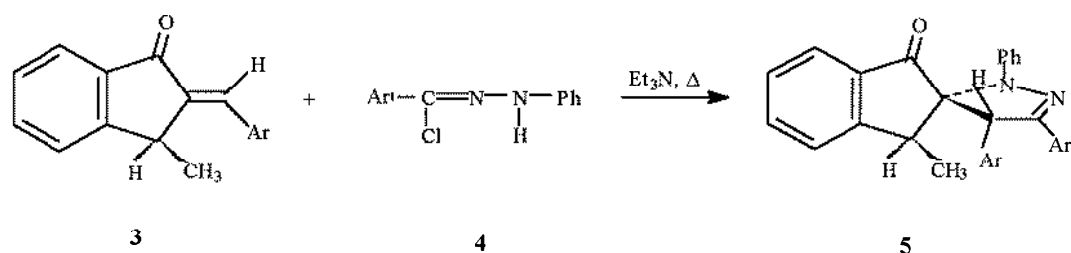
The addition of 2-diazopropane (DAP) **1** with 2-arylidénindan-1-ones **2a-c** has led exclusively to spiro-pyrazolines **6a-c**. When the two faces of dipolarophile are not equivalent (case of **2d-f**) the addition gave two spiro-pyrazolines **7d-f** and **8d-f** diastereoisomers. Pyrazoline **7d-f** resulting from DAP approach on the less bulky face of enone is unstable and evolves spontaneously to the ethylenic derivatives **9d-f**. Photolysis of **6a-c** and **8d-f** has led to spirocyclopropanes **10a-c** and **11d-f** with stereospecific manner.

### INTRODUCTION :

Le 2-diazopropane[1], (DAP) **1**, est réputé pour sa grande réactivité vis-à-vis des doubles et des triples liaisons activées[2,3]. Lorsque le dipolarophile est une cétone  $\alpha,\beta$ -éthylénique portant un reste alkyle sur le carbone  $\alpha$ , l'addition du 2-diazopropane conduit généralement à des 5,5-diméthyl- $\Delta^1$ -pyrazolines fonctionnalisées en position 3[4,5]. Ces dernières constituent alors le point de départ dans la synthèse photochimique de 3,3-diméthylcyclopropylcétones réputées pour leur activité pharmacologique[6,7].

Nous nous sommes intéressés à l'action du 2-diazopropane **1** sur des énonés benzocondensées de type 2-arylidénindan-1-ones **2a-f**. Dans ce cas, la double liaison étant juxtacyclique, il est légitime de prévoir la formation de pyrazolines à jonction spirannique. Aussi, lorsque l'énone est substituée sur le sommet 3 (cas des énonés **2d-f**), deux approches possibles du 2-diazopropane sont possibles, la formation d'un diastéréoisomère différent pourrait avoir lieu, lorsque la réaction est régiospécifique.

Kerbal et Coll.[8] ont étudié le comportement de diverses 2-arylidène-3'-méthylindan-1'-ones **3** sur des diarylnitrilimines **4**, ils ont montré que la réaction est régio- et diastéréospécifique : la spiro-pyrazoline **5** unique obtenue résulte de l'approche dipôle-dipolarophile en anti du groupe méthyle (schéma 1).



- schéma 1 -

## RESULTATS :

Le 2-diazopropane **1** réagit lentement à 0 °C sur les énones **2a-c** de manière régiospécifique pour conduire aux spiro-pyrazolines **6a-c**. Aussi, l'action d'un excès de DAP aux 2-arylidène-3'-méthylindan-1'-ones **2d-f** réalisée entre 0 °C et 10 °C a conduit à la formation de trois produits: deux spiro-pyrazolines diastéréoisomères **7d-f** et **8d-f** et un dérivé éthylénique **9d-f** dans les proportions 1:6:3 (schéma 2). L'analyse des spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des adduits **6a-c**, **7d-f**, **8d-f** et **9d-f** a permis de préciser les déplacements chimiques des protons et des carbones correspondants (voir partie expérimentale). Pour prouver la régiochimie « normale » des spiro-pyrazolines obtenues, nous avons considéré leurs spectres de RMN bidimensionnelle HMBC\*.

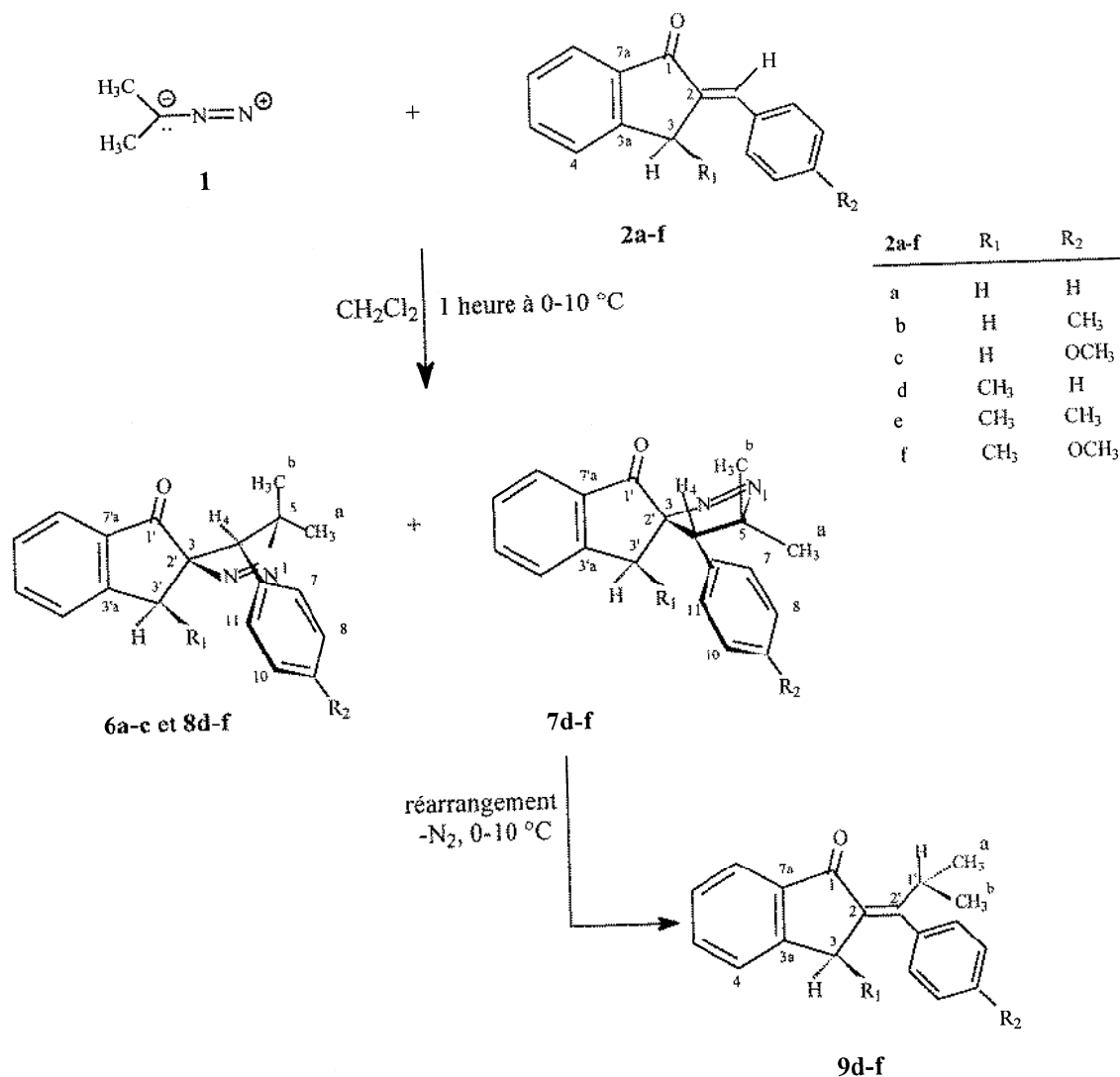
L'analyse des spectres relatifs aux adduits **6a-c**, **7d-f** et **8d-f** montre dans tous les cas que les protons méthyliques CH<sub>3</sub>(a) et CH<sub>3</sub>(b) corrélient avec les carbones C4 et C5 mais ne corrélient pas avec le carbone de jonction spirannique C2':3, la séquence Me(a),Me(b)-C5-C4, ainsi prouvée, confirme la régiochimie directe de l'addition. L'observation des spectres NOESY\* relatifs aux adduits **7d-f** et **8d-f** indique que le méthyle (b) présente un nOe avec le proton H<sub>4</sub>, le méthyle (a), présente un nOe avec les protons déblindés H<sub>7,11</sub> du groupe anisyle, et se situe dans une zone de blindage du cône d'anisotropie du cycle aromatique. On peut aussi détecter des effets de proximité à travers l'espace des protons méthyliques CH<sub>3</sub>(c) avec les protons indaniques H<sub>3'</sub> et H<sub>4'</sub> et avec les protons aromatiques H<sub>7,11</sub>.

Cette constatation permet d'affirmer que CH<sub>3</sub>(c) et H<sub>3'</sub> sont du même côté que le groupe anisyle, mais ne renseigne pas sur les stéréochimies relatives au niveau des carbones C<sub>2':3</sub> et C<sub>3'</sub>. En effet, les spectres NOESY\* des adduits **7d-f** et **8d-f** étant tout à fait identiques, ceci rend impossible la détermination de la stéréochimie de l'approche "2-diazopropane-énones **2d-f**". Toutefois, la comparaison du spectre de RMN <sup>1</sup>H de l'adduit **7f** et de celui de **8f** indique pour ce dernier un effet de blindage des protons du méthyle CH<sub>3</sub>(c). Ce dernier se place, sans doute mieux, dans la zone de blindage du cône d'anisotropie du groupe anisyle, le proton H<sub>3'</sub> subit quant à lui un effet de déblindage par rapport à sa position sur le spectre de l'adduit **7f**.

Cette constatation semble être suffisante pour permettre de différencier les deux structures; les spiro-pyrazolines **8d-f** résultent de l'attaque des chalcones **2d-f** par le 2-diazopropane selon la face la plus encombrée, les adduits **7d-f** sont le résultat d'une approche sur la face opposée.

\* HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Correlation.

NOESY : Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy.



- schéma 2 -

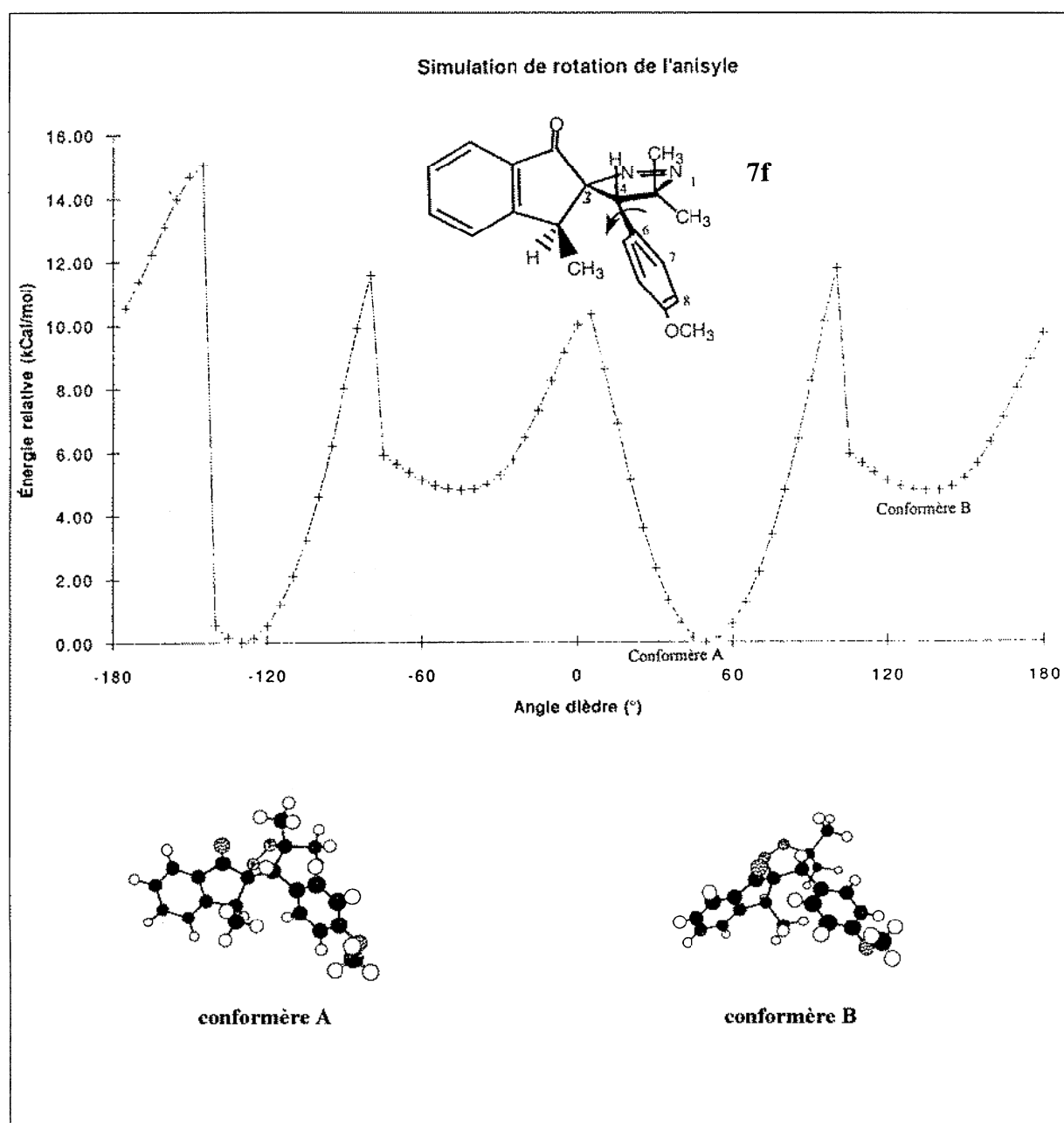
Une étude en spectrométrie de masse FAB a montré que les spectres des adduits **7d** et **8d** sont pratiquement identiques et indiquent tous deux la présence d'un pic de base à  $m/z=305$  qui correspond à la molécule protonée. Une différence essentielle est à signaler et concerne les intensités relatives des pics à  $m/z=277$  correspondant à la perte d'une molécule d'azote. En effet, ce pic représente une intensité relative de 67% dans le cas de l'adduit **8d** et 98% dans celui de **7d**. Cette observation permet de constater que les spiro-pyrazolines **7d** perdent beaucoup plus facilement une molécule d'azote et sont par conséquent plus fragiles que les adduits **8d**. des facteurs stériques semblent être à l'origine de cette instabilité.

La réalisation de modèles moléculaires de Dreiding pour les adduits **7d-f** indique que pour une telle stéréochimie proposée, le conformère où le groupe aryle occupe une position axiale présente une gêne stérique. Celle-ci s'établit entre le méthyle indanique CH<sub>3</sub>(c) et le groupe aryle en position axiale, il s'ensuit un empêchement de toute rotation du groupe aryle autour de son axe C<sub>2</sub>.

Une étude conformationnelle des adduits **7f** qui consiste à simuler (grâce au logiciel SYBYL) une rotation du groupe anisyle soit une variation de l'angle dièdre C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>C<sub>6</sub>C<sub>7</sub> en fonction de l'énergie relative des différents conformères, montre que le conformère A<sub>2</sub> de plus basse énergie, est celui obtenu pour un angle de torsion égal à 51 degrés. Une représentation spatiale du modèle (Chem3D) permet de voir que pour cet angle le groupe anisyle occupe une position axiale.

Le conformère B, pour lequel le cycle aromatique est en position équatoriale, correspond à un angle de torsion égal à 133 degrés, ce conformère est moins stable et possède une énergie relative de 5 kcal/mole, cet écart d'énergie entre les deux conformères est significatif ; il lui correspond un rapport des populations (axial)/(équatorial) =  $\exp(-\Delta H/RT) = 99\%$  (figure 1).

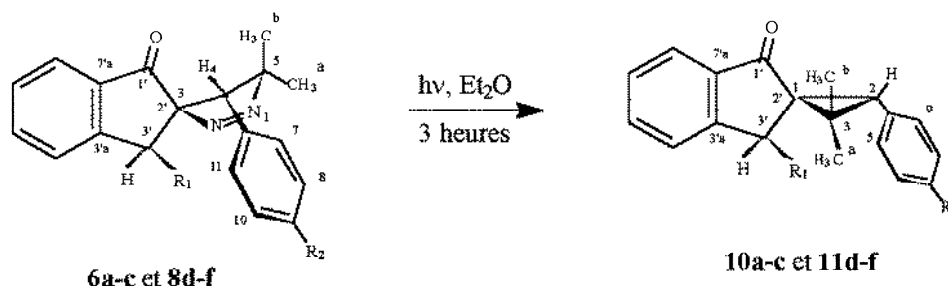
En adoptant cette conformation les spiro-pyrazolines **7d-f** sont peu stables et se décomposent au cours du temps pour évoluer spontanément vers le dérivé éthylénique **9d-f**. La thermolyse au reflux du benzène des pyrazolines, stables **8d-f**, nous a permis d'accéder autrement aux composés **9d-f**.



- figure 1 -

### Evolution photochimique des spiro-pyrazolines :

L'irradiation d'une solution de spiro-pyrazolines **6a-c** ou **8d-f** en solution dans l'éther éthylique a conduit respectivement à la formation exclusive des cyclopropanes **10a-f** et **11d-f** (schéma 3).



- schéma 3 -

L'étude des spectres de RMN bidimensionnelle HMBC de ces composés nous a permis de mettre en évidence (dans les deux cas) des taches de corrélation du proton indanique  $H_{3'}$  et de  $H_2$  avec le carbone de jonction spirannique  $C_{1,2'}$  et avec  $C_3$ . Les protons des méthyles (a) et (b) corrélient, quant à eux, avec le carbone  $C_2$ . Ces corrélations permettent de dire que les carbones  $C_{1,2'}$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sont liés et constituent le squelette cyclopropanique.

L'étude des effets nOes a permis de mettre en évidence l'unique corrélation de  $H_2$  avec les protons méthyliques  $H_b$ , les protons du méthyle (a) corrélient avec les protons du groupe aryle et les protons indaniques  $H_3$ ,  $H_{3'}$  (cas de **10a-c**) ou de  $H_3$  et  $CH_3(c)$  (cas de **11d-f**). Ces effets de proximités sont en accord avec la structure spatiale proposée et confirme la stéréospécificité de la réaction de photolyse de  $\Delta^1$ -pyrazolines[9].

### Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés à 300 MHz pour le  $^1H$  et à 75,47 MHz pour le  $^{13}C$  sur un spectromètre Brüker AC-300, la référence interne est toujours le tétraméthylsilane; le solvant, sauf indication contraire, est le deutériochloroforme.

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

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

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

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

Le 2-diazopropane **1** est préparé selon la méthode de Staudinger[1] et conservé en solution dans l'éthylbenzène à  $-78^\circ C$ . Les énones **2a-c** ont été synthétisées selon les modes opératoires décrits dans la littérature. La 2-benzylidèndan-1-one a été préparée par Hassner[10] par condensation du benzaldéhyde sur l'indan-1-one, pour la 2(p-méthylbenzylidène) et la 2(p-méthoxybenzylidène)indan-1-one, nous avons appliqué la méthode d'Azzolina et Desimoni[11].

### Méthode générale de photolyse.

Les irradiations ont été 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 purgées à l'argon durant 15 à 20 minutes et soumises à une vive agitation pendant toute la durée de la photolyse. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince, en mesurant le dégagement d'azote et en observant les modifications de couleur éventuelles.

### Cycloaddition du 2-diazopropane sur les énones 2a-c

#### Rel-(3R,4R)-spiro(4-aryl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3:2'indan-1'-ones) 6a-c.

Une solution de  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mole d'énone 2a-c dans 30 ml de dichlorométhane anhydre est refroidie à 0°C puis additionnée de 14 ml d'une solution 2,6 M de 2-diazopropane fraîchement préparée à -60 °C (environ 3 équivalents). La décoloration très lente indique une faible réactivité du DAP vis-à-vis de l'énone. On garde la solution sous agitation en laissant la température remonter lentement de 0 à 10°C. La chromatographie sur couche mince (éluant, hexane-acétate d'éthyle 70:30) montre que lorsque toute l'énone 2a-c a disparu, il s'est formé un produit unique 6a-c que l'on isole facilement par filtration sur colonne de silice en éluant avec de l'hexane enrichi jusqu'à 50% d'acétate d'éthyle.

#### Rel-(3R,4R)-spiro(5,5-diméthyl-4-phényl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3:2'indan-1'-one) 6a.

Cristaux incolores, (Rdt = 72%), F = 116°C, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O, M = 290, cal (%) C = 78,62, H = 6,21, N = 9,66, tr (%) C = 78,55, H = 6,43, N = 9,51,  $\nu_{N=N}$  = 1525 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=O}$  = 1720 cm<sup>-1</sup>,

$\nu_{C-H}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>, SM (FAB+) m/z (int. rel) : 291 ([MH<sup>+</sup>], 94), 263 ([MH<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 100).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 1,29 ppm (s, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 1,78 ppm (s, 3H),  $\delta$ H<sub>4</sub> = 3,52 ppm (s, 1H),  $\delta$ H<sub>3'</sub> = 3,19 ppm (d, 1H),  $\delta$ H<sub>3''</sub> = 3,48 ppm (d, 1H) : Syst. AB, J<sub>H<sub>3'</sub>,H<sub>3''</sub></sub> = 16,5 Hz,  $\delta$ H<sub>indan</sub> = 6,95-7,91 ppm (m, 9H).

RMN <sup>13</sup>C (75,47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 21,08 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 24,10 ppm,  $\delta$ C<sub>3'</sub> = 35,84 ppm,  $\delta$ C<sub>4</sub> = 53,14 ppm,  $\delta$ C<sub>5</sub> = 95,64 ppm,  $\delta$ C<sub>2':3</sub> = 105,42 ppm,  $\delta$ C<sub>1'</sub> = 199,65 ppm.

#### Rel-(3R,4R)-spiro(5,5-diméthyl-4-tolyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3:2'indan-1'-one) 6b.

Cristaux incolores, (Rdt = 62%), F = 97°C, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O, M = 304, cal (%) C = 78,95, H = 6,58, N = 9,21, tr (%) C = 78,52, H = 6,79, N = 9,31,  $\nu_{N=N}$  = 1520 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=O}$  = 1720 cm<sup>-1</sup>,

$\nu_{C-H}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>, SM (FAB+) m/z (int. rel) : 305 ([MH<sup>+</sup>], 82), 277 ([MH<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 100).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 1,30 ppm (s, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 1,78 ppm (s, 3H),  $\delta$ CH<sub>3tolyl</sub> = 2,20 ppm (s, 3H),  $\delta$ H<sub>3'</sub> = 3,21 ppm (d, 1H),  $\delta$ H<sub>3''</sub> = 3,45 ppm (d, 1H) : Syst. AB,

J<sub>H<sub>3'</sub>,H<sub>3''</sub></sub> = 16,5 Hz,  $\delta$ H<sub>4</sub> = 3,49 ppm (s, 1H),  $\delta$ H<sub>8,10</sub> = 6,89 ppm,  $\delta$ H<sub>7,11</sub> = 7,10 ppm (m, 4H) : Syst. AA'BB',  $\delta$ H<sub>indan</sub> = 7,32-7,80 ppm (m, 4H).

RMN <sup>13</sup>C (75,47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3tolyl</sub> = 20,96 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 24,10 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 28,29 ppm,  $\delta$ C<sub>3'</sub> = 35,78 ppm,  $\delta$ C<sub>4</sub> = 52,85 ppm,  $\delta$ C<sub>5</sub> = 95,45 ppm,  $\delta$ C<sub>2':3</sub> = 105,30 ppm,  $\delta$ C<sub>1'</sub> = 199,83 ppm.

#### Rel-(3R,4R)-spiro(4-anisyl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3:2'indan-1'-one) 6c.

Cristaux incolores, (Rdt = 69%), F = 105°C, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 320, cal (%) C = 75,00, H = 6,25, N = 8,75, tr (%) C = 74,85, H = 6,34, N = 8,76,  $\nu_{N=N}$  = 1620 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=O}$  = 1720 cm<sup>-1</sup>,

$\nu_{C-H}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>, SM (FAB+) m/z (int. rel) : 321 ([MH<sup>+</sup>], 100), 293 ([MH<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 79).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 1,28 ppm (s, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 1,75 ppm (s, 3H),  $\delta$ H<sub>4</sub> = 3,50 ppm (s, 1H),  $\delta$ OCH<sub>3</sub> = 3,78 ppm (s, 3H),  $\delta$ H<sub>3'</sub> = 3,20 ppm (d, 1H),  $\delta$ H<sub>3''</sub> = 3,45 ppm (d,

1H) : Syst. AB,  $J_{H_3-H'_3} = 16,5$  Hz,  $\delta H_{8,10} = 6,81$  ppm,  $\delta H_{7,11} = 6,92$  ppm (m, 4H) : Syst. AA'BB',  $\delta H_{\text{indan}} = 7,35-7,78$  ppm (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 24,03$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 28,19$  ppm,  $\delta\text{C}_{3'} = 35,64$  ppm,  $\delta\text{C}_4 = 52,42$  ppm,  $\delta\text{OCH}_3 = 55,15$  ppm,  $\delta\text{C}_5 = 95,30$  ppm,  $\delta\text{C}_{2',3} = 105,20$  ppm,  $\delta\text{C}_{1'} = 199,85$  ppm.

### Cycloaddition du 2-diazopropane sur les énones 2d-f.

A une solution refroidie à 0°C de  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mole de l'énone **2d-f** dans 50 ml de dichlorométhane anhydre, on ajoute 13 ml d'une solution de 2-diazopropane (environ 3 équivalents) préparée à -60 °C. Comme dans le cas des énones **2d-f**, un contrôle par CCM (éluant : hexane-acétate d'éthyle 80:20) indique que lorsque toute l'énone de départ a réagi avec le DAP, il s'est formé trois nouveaux produits.

Une chromatographie sur colonne de silice a permis, en éluant à l'hexane progressivement enrichi jusqu'à 30% d'acétate d'éthyle, d'isoler premièrement l'adduit **9d-f**, le second produit élué, **7d-f**, est obtenu en très petite quantité. Finalement, on récupère le produit majoritaire **8d-f**.

#### 2-(2-isopropyl arylidène)-indan-1-ones 9d-f.

##### 2-(2-isopropylbenzylidène)-indan-1-one 9d.

Cristaux incolores, (Rdt = 12%), F = 123°C,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ , M = 278, cal (%) C = 86,96, H = 7,25, O = 5,80, tr (%) C = 87,09, H = 7,16, O = 5,72,  $\nu_{\text{C-C éthy.}} = 1615$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1680$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 3000$   $\text{cm}^{-1}$ , SM (FAB+) m/z (int. rel): 279 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 0,85$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(c)} = 0,95$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 1,19$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{H}_3 = 3,65$  ppm (q, 1H),  $J_{\text{H}_3-\text{CH}_{3(c)}} = 7,5$  Hz,  $\delta\text{H}_{1'} = 4,70$  ppm (hept., 1H),  $J_{\text{H}_{1'}-\text{CH}_{3(a)(b)}} = 7,4$  Hz,  $\delta\text{H}_{\text{arom}} = 7,10-7,82$  ppm (m, 9H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 24,90$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(c)} = 21,39$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 21,53$  ppm,  $\delta\text{C}_{1'} = 28,18$  ppm,  $\delta\text{C}_3 = 38,01$  ppm,  $\delta\text{C}_2 = 138,23$  ppm,  $\delta\text{C}_{2'} = 161,35$  ppm,  $\delta\text{C}_1 = 194,82$  ppm.

##### 2-(2-isopropyltolylidène)-indan-1-one 9e.

Cristaux incolores, (Rdt = 9%), F = 129°C,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}$ , M = 290, cal (%) C = 86,90, H = 7,59, O = 5,52, tr (%) C = 87,25, H = 7,65, O = 5,85,  $\nu_{\text{C-C éthy.}} = 1615$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1685$   $\text{cm}^{-1}$ , SM (FAB+) m/z (int. rel): 291 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 0,87$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(c)} = 0,93$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 1,19$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3\text{tolyl.}} = 2,40$  ppm (s, 3H),  $\delta\text{H}_3 = 3,68$  ppm (q, 1H),  $J_{\text{H}_3-\text{CH}_{3(c)}} = 7,5$  Hz,  $\delta\text{H}_{1'} = 4,79$  ppm (hept., 1H),  $J_{\text{H}_{1'}-\text{CH}_{3(a)(b)}} = 7,4$  Hz,  $\delta\text{H}_{5',7'} = 7,04$  ppm -  $\delta\text{H}_{4',8'} = 7,22$  ppm (m, 4H): Syst. AA'BB',  $\delta\text{H}_{\text{indan}} = 7,28-7,80$  ppm (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 21,06$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(c)} = 21,36$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 21,51$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3\text{tolyl.}} = 21,51$  ppm,  $\delta\text{C}_{1'} = 28,34$  ppm,  $\delta\text{C}_3 = 38,16$  ppm,  $\delta\text{C}_2 = 136,92$  ppm,  $\delta\text{C}_{2'} = 161,81$  ppm,  $\delta\text{C}_1 = 194,91$  ppm.

##### 2-(2-isopropylanisylidène)-indan-1-one 9f.

Cristaux incolores, (Rdt = 13%), F = 124°C,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , M = 306, cal (%) C = 82,35, H = 7,18, O = 10,46, tr (%) C = 81,79, H = 7,18, O = 11,01,  $\nu_{\text{C-C éthy.}} = 1620$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1690$   $\text{cm}^{-1}$ , SM (FAB+) m/z (int. rel): 307 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 0,84$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(c)} = 0,93$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 1,17$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{OCH}_3 = 3,85$  ppm (s, 3H),  $\delta\text{H}_3 = 3,68$  ppm (q, 1H),  $J_{\text{H}_3-\text{CH}_{3(c)}} = 7,5$  Hz,

$\delta H_{1'}$  = 4,77 ppm (hept., 1H),  $J_{H_{1'}-CH_{3(a)(b)}} = 7,4$  Hz,  $\delta H_{5',7'} = 6,95$  ppm -  $\delta H_{4',8'} = 7,06$  ppm (m, 4H): Syst. AA'BB'.

RMN  $^{13}C$  (75,47 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta CH_{3(a)} = 21,00$  ppm,  $\delta CH_{3(e)} = 21,33$  ppm,  $\delta CH_{3(b)} = 21,53$  ppm,  $\delta C_{1'} = 28,37$  ppm,  $\delta C_3 = 38,10$  ppm,  $\delta OCH_3 = 55,22$  ppm,  $\delta C_2 = 137,20$  ppm,  $\delta C_{2'} = 161,51$  ppm,  $\delta C_1 = 194,76$  ppm.

**Rel-(3S,4S,3'S)-spiro(4-aryl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3:2'(3'-méthylindan-1'-ones) 7d-f.**

**Rel-(3S,4S,3'S)-spiro(5,5-diméthyl-4-phényl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3:2'(3'-méthylindan-1'-one) 7d.**

Cristaux incolores, (Rdt = 4%), F = 98°C,  $C_{20}H_{20}N_2O$ , M = 304, cal (%) C = 78,95, H = 6,58, N = 9,21, tr (%) C = 79,11, H = 6,91, N = 9,65,  $\nu_{N=N} = 1520$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720$   $cm^{-1}$ , SM (FAB+) m/z (int. rel): 305 ( $[MH^+]$ , 78), 277 ( $[MH^+ - N_2]$ , 98).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta CH_{3(e)} = 0,45$  ppm (d, 3H),  $\delta CH_{3(a)} = 1,28$  ppm (s, 3H),  $\delta CH_{3(b)} = 1,68$  ppm (s, 3H),  $\delta H_4 = 3,55$  ppm (s, 1H),  $\delta H_{3'} = 3,80$  ppm (q, 1H),  $J_{H_{3'},CH_{3(e)}} = 7,2$  Hz,  $\delta H_{indan}$ ,  $\delta H_{arom} = 6,80-7,82$  ppm (m, 9H).

RMN  $^{13}C$  (75,47 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta CH_{3(e)} = 21,06$  ppm,  $\delta CH_{3(a)} = 24,71$  ppm,  $\delta CH_{3(b)} = 28,61$  ppm,  $\delta C_{3'} = 43,17$  ppm,  $\delta C_4 = 49,63$  ppm,  $\delta C_5 = 96,81$  ppm,  $\delta C_{2':3} = 115$  ppm,  $\delta C_{1'} = 197,91$  ppm.

**Rel-(3S,4S,3'S)-spiro(5,5-diméthyl-4-tolyl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3:2'(3'-méthylindan-1'-one) 7e.**

Cristaux incolores, (Rdt = 6%), F = 88°C,  $C_{21}H_{22}N_2O$ , M = 318, cal (%) C = 79,25, H = 6,92, N = 8,80, tr (%) C = 79,93, H = 7,54, N = 9,04,  $\nu_{N=N} = 1520$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1715$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 2950$   $cm^{-1}$ , SM (FAB+) m/z (int. rel): 319 ( $[MH^+]$ , 83), 291 ( $[MH^+ - N_2]$ , 100).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta CH_{3(e)} = 0,53$  ppm (d, 3H),  $\delta CH_{3(a)} = 1,30$  ppm (s, 3H),  $\delta CH_{3(b)} = 1,64$  ppm (s, 3H),  $\delta CH_{3tolyl} = 2,32$  ppm (s, 3H),  $\delta H_4 = 3,52$  ppm (s, 1H),  $\delta H_{3'} = 3,75$  ppm (q, 1H),  $J_{H_{3'},CH_{3(e)}} = 7,5$  Hz,  $\delta H_{8,10} = 6,85$  ppm,  $\delta H_{7,11} = 7,15$  ppm (m, 4H): Syst. AA'BB'.

RMN  $^{13}C$  (75,47 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta CH_{3(e)} = 21,12$  ppm,  $\delta CH_{3tolyl} = 21,82$  ppm,  $\delta CH_{3(a)} = 25,04$  ppm,  $\delta CH_{3(b)} = 28,95$  ppm,  $\delta C_{3'} = 43,13$  ppm,  $\delta C_4 = 48,97$  ppm,  $\delta C_5 = 96,33$  ppm,  $\delta C_{2':3} = 114,35$  ppm,  $\delta C_{1'} = 198,19$  ppm.

**Rel-(3S,4S,3'S)-spiro(4-anisyl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3:2'(3'-méthylindan-1'-one) 7f.**

Cristaux incolores, (Rdt = 4%), F = 94°C,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ , M = 334, cal (%) C = 74,45, H = 6,59, N = 8,38, tr (%) C = 75,01, H = 7,08, N = 8,08,  $\nu_{N=N} = 1520$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O} = 1720$   $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-H} = 3000$   $cm^{-1}$ , SM (FAB+) m/z (int. rel): 335 ( $[MH^+]$ , 100), 307 ( $[MH^+ - N_2]$ , 98).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta CH_{3(e)} = 0,48$  ppm (d, 3H),  $\delta CH_{3(a)} = 1,25$  ppm (s, 3H),  $\delta CH_{3(b)} = 1,65$  ppm (s, 3H),  $\delta H_4 = 3,52$  ppm (s, 1H),  $\delta H_{3'} = 3,80$  ppm (q, 1H),  $J_{H_{3'},CH_{3(e)}} = 7,5$  Hz,  $\delta OCH_3 = 3,82$  ppm (s, 3H),  $\delta H_{7,11} = \delta H_{8,10} = 6,86$  ppm (m, 4H): Syst. AA'BB',  $\delta H_{indan} = 7,40-7,81$  ppm (m, 4H).

RMN  $^{13}C$  (75,47 MHz,  $CDCl_3$ ) :  $\delta CH_{3(e)} = 21,16$  ppm,  $\delta CH_{3(a)} = 24,73$  ppm,  $\delta CH_{3(b)} = 28,55$  ppm,  $\delta C_{3'} = 43,22$  ppm,  $\delta C_4 = 49,92$  ppm,  $\delta OCH_3 = 55,24$  ppm,  $\delta C_5 = 96,87$  ppm,  $\delta C_{2':3} = 114,75$  ppm,  $\delta C_{1'} = 198,26$  ppm.

**Rel-(3R,4R,3'S)-spiro(4-aryl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3:2'(3'-méthylindan-1'-ones) 8d-f.**

**Rel-(3R,4R,3'S)-spiro(5,5-diméthyl-4-phényl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3:2'(3'-méthylindan-1'-one) 8d.**

Cristaux incolores, (Rdt = 36%), F = 109°C, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O, M = 304, cal (%) C = 78,95, H = 6,58, N = 9,21, tr (%) C = 78,47, H = 6,51, N = 9,46,  $\nu_{N=N}$  = 1520 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=O}$  = 1720 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-H}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>, SM (FAB+) m/z (int. rel): 305 ([MH<sup>+</sup>], 100), 277 ([MH<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 67).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 1,30 ppm (s, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(c)</sub> = 1,55 ppm (d, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 1,75 ppm (s, 3H),  $\delta$ H<sub>3'</sub> = 3,47 ppm (q, 1H), J<sub>H<sub>3'</sub>-CH<sub>3(c)</sub></sub> = 7,5 Hz,  $\delta$ H<sub>4</sub> = 3,56 ppm (s, 1H),  $\delta$ H<sub>arom</sub> = 7,20-7,81 ppm (m, 9H).

RMN <sup>13</sup>C (75,47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(c)</sub> = 15,58 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 24,02 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 28,49 ppm,  $\delta$ C<sub>3'</sub> = 39,63 ppm,  $\delta$ C<sub>4</sub> = 54,42 ppm,  $\delta$ C<sub>5</sub> = 94,86 ppm,  $\delta$ C<sub>2':3</sub> = 107,20 ppm,  $\delta$ C<sub>1'</sub> = 199,85 ppm.

**Rel-(3R,4R,3'S)-spiro(5,5-diméthyl-4-tolyl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3:2'(3'-méthylindan-1'-one) 8e.**

Cristaux incolores, (Rdt = 37%), F = 103°C, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, M = 318, cal (%) C = 79,25, H = 6,92, N = 8,81, tr (%) C = 78,34, H = 7,00, N = 8,95,  $\nu_{N=N}$  = 1520 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=O}$  = 1725 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-H}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>, SM (FAB+) m/z (int. rel): 319 ([MH<sup>+</sup>], 100), 291 ([MH<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 63).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 1,33 ppm (s, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(c)</sub> = 1,55 ppm (d, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 1,73 ppm (s, 3H),  $\delta$ CH<sub>3tolyl</sub> = 2,32 ppm (s, 3H),  $\delta$ H<sub>3'</sub> = 3,49 ppm (q, 1H), J<sub>H<sub>3'</sub>-CH<sub>3(c)</sub></sub> = 7,5 Hz,  $\delta$ H<sub>4</sub> = 3,52 ppm (s, 1H),  $\delta$ H<sub>8,10</sub> = 6,88 ppm,  $\delta$ H<sub>7,11</sub> = 7,11 ppm (m, 4H): Syst. AA'BB',  $\delta$ H<sub>indan</sub> = 7,39-7,82 ppm.

RMN <sup>13</sup>C (75,47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(c)</sub> = 15,52 ppm,  $\delta$ CH<sub>3tolyl</sub> = 20,91 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 24,00 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 28,46 ppm,  $\delta$ C<sub>3'</sub> = 39,57 ppm,  $\delta$ C<sub>4</sub> = 54,00 ppm,  $\delta$ C<sub>5</sub> = 94,72 ppm,  $\delta$ C<sub>2':3</sub> = 107,24 ppm,  $\delta$ C<sub>1'</sub> = 199,97 ppm.

**Rel-(3R,4R,3'S)-spiro(4-anisyl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3:2'(3'-méthylindan-1'-one) 8f.**

Cristaux incolores, (Rdt = 40%), F = 105°C, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 334, cal (%) C = 75,45, H = 6,59, N = 8,38, tr (%) C = 74,72, H = 6,72, N = 8,39,  $\nu_{N=N}$  = 1520 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=O}$  = 1725 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-H}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>, SM (FAB+) m/z (int. rel): 335 ([MH<sup>+</sup>], 100), 307 ([MH<sup>+</sup> - N<sub>2</sub>], 50).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 1,32 ppm (s, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(c)</sub> = 1,55 ppm (d, 3H),  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 1,71 ppm (s, 3H),  $\delta$ H<sub>3'</sub> = 3,47 ppm (q, 1H), J<sub>H<sub>3'</sub>-CH<sub>3(c)</sub></sub> = 7,5 Hz,  $\delta$ H<sub>4</sub> = 3,53 ppm (s, 1H),  $\delta$ OCH<sub>3</sub> = 3,77 ppm (s, 3H),  $\delta$ H<sub>8,10</sub> = 6,84 ppm,  $\delta$ H<sub>7,11</sub> = 6,97 ppm (m, 4H): Syst. AA'BB',  $\delta$ H<sub>indan</sub> = 7,49-7,82 ppm.

RMN <sup>13</sup>C (75,47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$ CH<sub>3(c)</sub> = 15,55 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(a)</sub> = 23,96 ppm,  $\delta$ CH<sub>3(b)</sub> = 28,43 ppm,  $\delta$ C<sub>3'</sub> = 39,54 ppm,  $\delta$ C<sub>4</sub> = 53,65 ppm,  $\delta$ OCH<sub>3</sub> = 55,18 ppm,  $\delta$ C<sub>5</sub> = 94,56 ppm,  $\delta$ C<sub>2':3</sub> = 107,11 ppm,  $\delta$ C<sub>1'</sub> = 200,04 ppm.

**Photolyse des spiro(4-aryl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3:2'indan-1'-ones) 10a-c.****Rel-(1R,2S)-spiro(2-aryl-3,3-diméthylcyclopropane-1:2'indan-1'-ones) 10a-c.**

On irradie une solution de pyrazoline **6a-c** (2mmoles) dans l'éther éthylique. Au bout de 3 heures la photolyse est arrêtée et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. L'huile jaune obtenue est chromatographiée sur 50g de silice en éluant avec l'heptane enrichi jusqu'à 20% d'acétate d'éthyle. Les cyclopropanes obtenus se présentent sous forme d'huiles incolores.

**Rel-(1R,2S)-spiro(3,3-diméthyl-2-phénylcyclopropane-1:2'indan-1'-one) 10a.**

Huile incolore, (Rdt = 52%),  $\nu_{\text{cyclopropane}} = 1170 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 3009 \text{ cm}^{-1}$ , SM (IC) (isobutane) m/z (int. rel): 263 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 1,01 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 1,58 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{H}_{3'}$ ,  $\delta\text{H}'_{3'} = 3,47 \text{ ppm}$  (d, 1H), 2,79 ppm (d, 1H): Syst. AB,  $J_{\text{H}_3' - \text{H}'_{3'}} = 15 \text{ Hz}$ ,  $\delta\text{H}_2 = 3,03 \text{ ppm}$  (s, 1H),  $\delta\text{H}_{\text{arom}} = 6,81\text{-}7,85 \text{ ppm}$  (m, 9H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 20,25 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 21,57 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{3'}$  = 29,63 ppm,  $\delta\text{C}_3 = 33,74 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_2 = 94,56 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{1;2'} = 47,00 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{1'}$  = 204,53 ppm.

#### Rel-(1R,2S)-spiro(3,3-diméthyl-2-tolylcyclopropane-1:2'indan-1'-one) 10b.

Huile incolore, (Rdt = 61%),  $\nu_{\text{cyclopropane}} = 1163 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1704 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 3002 \text{ cm}^{-1}$ , SM (IC) (isobutane) m/z (int. rel): 277 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 1,02 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 1,48 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{CH}_{3\text{tolyl}} = 2,18 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{H}_{3'}$ ,  $\delta\text{H}'_{3'} = 2,62 \text{ ppm}$  (d, 1H), 2,81 ppm (d, 1H): Syst. AB,  $J_{\text{H}_3' - \text{H}'_{3'}} = 15 \text{ Hz}$ ,  $\delta\text{H}_2 = 3,05 \text{ ppm}$  (s, 1H),  $\delta\text{H}_{6,8} = 6,78 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{H}_{5,9} = 6,85 \text{ ppm}$  (m, 4H) Syst. AA'BB',  $\delta\text{H}_{\text{indan}} = 7,00\text{-}7,82 \text{ ppm}$  (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 21,15 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{CH}_{3\text{tolyl}} = 21,96 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 22,47 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{3'}$  = 30,56 ppm,  $\delta\text{C}_3 = 34,70 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_2 = 43,88 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{1;2'} = 44,10 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{1'}$  = 205,55 ppm.

#### Rel-(1R,2S)-spiro(2-anisyl-3,3-diméthylcyclopropane-1:2'indan-1'-one) 10c.

Huile incolore, (Rdt = 43%),  $\nu_{\text{cyclopropane}} = 1176 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1697 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 3005 \text{ cm}^{-1}$ , SM (IC) (isobutane) m/z (int. rel): 293 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 0,98 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 1,64 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{OCH}_3 = 3,75 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{H}_{3'}$ ,  $\delta\text{H}'_{3'} = 2,60 \text{ ppm}$  (d, 1H), 2,82 ppm (d, 1H): Syst. AB,  $J_{\text{H}_3' - \text{H}'_{3'}} = 15 \text{ Hz}$ ,  $\delta\text{H}_2 = 3,10 \text{ ppm}$  (s, 1H),  $\delta\text{H}_{6,8} = 6,70 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{H}_{5,9} = 6,79 \text{ ppm}$  (m, 4H) Syst. AA'BB',  $\delta\text{H}_{\text{indan}} = 7,15\text{-}7,85 \text{ ppm}$  (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 20,28 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 21,57 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{3'}$  = 29,65 ppm,  $\delta\text{C}_3 = 33,91 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_2 = 42,75 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{1;2'} = 43,31 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{OCH}_3 = 55,20 \text{ ppm}$ ,  $\delta\text{C}_{1'}$  = 204,64 ppm.

#### Photolyse des spiro(4-aryl-5,5-diméthyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3:2'(3'-méthylindan-1'-ones) 11d-f.

##### Rel-(1R,2S,3'S)-spiro(2-aryl-3'-méthyl-3,3-diméthylcyclopropane-1:2'indan-1'-ones)11d-f.

On irradie une solution de 1,5 mmole de spiro-pyrazoline **8d-f** dans 100 ml d'éther éthylique. L'irradiation est arrêtée après 3 heures lorsqu'il n'y a plus aucun dégagement d'azote. Après évaporation de l'éther, le résidu huileux jaune est chromatographié sur 50g de silice en éluant avec l'heptane enrichi jusqu'à 20% d'acétate d'éthyle. Les spiro-cyclopropanes **11d-f** sont tous des huiles incolores.

##### Rel-(1R,2S,3'S)-spiro(3'-méthyl-3,3-diméthyl-2-phénylcyclopropane-1:2'indan-1'-one) 11d.

Huile incolore, (Rdt = 65%),  $\nu_{\text{cyclopropane}} = 1154 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2995 \text{ cm}^{-1}$ , SM (IC) (isobutane) m/z (int. rel): 277 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(c)} = 1,28 \text{ ppm}$  (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(a)} = 1,36 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(b)} = 1,86 \text{ ppm}$  (s, 3H),  $\delta\text{H}_2 = 2,58 \text{ ppm}$  (s, 1H),  $\delta\text{H}_{3'}$  = 3,15 ppm (q, 1H) 1H),  $J_{\text{H}_3' - \text{Hc}} = 7,5 \text{ Hz}$ ,  $\delta\text{H}_{\text{phén}} = 6,88\text{-}7,24 \text{ ppm}$  (m, 5H),  $\delta\text{H}_{\text{indan}} = 7,39\text{-}7,82 \text{ ppm}$  (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(\text{b})} = 21,25$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(\text{a})} = 22,73$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(\text{c})} = 23,09$  ppm,  $\delta\text{C}_3 = 33,55$  ppm,  $\delta\text{C}_{3'} = 37,92$  ppm,  $\delta\text{C}_2 = 46,31$  ppm,  $\delta\text{C}_{1,2'} = 48,61$  ppm,  $\delta\text{C}_{1'} = 205,54$  ppm.

**Rel-(1R,2S,3'S)-spiro(3'-méthyl-3,3-diméthyl-2-tolylcyclopropane-1:2'indan-1'-one) 11e.**

Huile incolore, (Rdt = 55%),  $\nu_{\text{cyclopropane}} = 1150$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1693$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 3002$   $\text{cm}^{-1}$ , SM (IC) (isobutane) m/z (int. rel): 291 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(\text{c})} = 1,28$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(\text{a})} = 1,38$  ppm (s, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(\text{b})} = 1,85$  ppm (s, 3H),  $\delta\text{CH}_{3\text{tolyl}} = 2,28$  ppm (s, 3H),  $\delta\text{H}_2 = 2,55$  ppm (s, 1H),  $\delta\text{H}_{3'} = 3,11$  ppm (q, 1H),  $J_{\text{H}_3',-\text{Hc}} = 7,5$  Hz,  $\delta\text{H}_{6,8} = 6,80$  ppm,  $\delta\text{H}_{5,9} = 7,05$  ppm (m, 4H): Syst. AA'BB'  $\delta\text{H}_{\text{indan}} = 7,35-7,78$  ppm (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(\text{b})} = 21,54$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3\text{tolyl}} = 21,65$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(\text{a})} = 22,70$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(\text{c})} = 23,06$  ppm,  $\delta\text{C}_3 = 33,04$  ppm,  $\delta\text{C}_{3'} = 37,92$  ppm,  $\delta\text{C}_2 = 46,19$  ppm,  $\delta\text{C}_{1,2'} = 48,34$  ppm,  $\delta\text{C}_{1'} = 205,63$  ppm.

**Rel-(1R,2S,3'S)-spiro(2-anisyl-3'-méthyl-3,3-diméthylcyclopropane-1:2'indan-1'-one) 11f.**

Huile incolore, (Rdt = 34%),  $\nu_{\text{cyclopropane}} = 1162$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1688$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}} = 2990$   $\text{cm}^{-1}$ , SM (IC) (isobutane) m/z (int. rel): 307 ( $[\text{MH}^+]$ , 100).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(\text{c})} = 1,28$  ppm (d, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(\text{a})} = 1,37$  ppm (s, 3H),  $\delta\text{CH}_{3(\text{b})} = 1,85$  ppm (s, 3H),  $\delta\text{H}_2 = 2,54$  ppm (s, 1H),  $\delta\text{H}_{3'} = 3,12$  ppm (q, 1H),  $J_{\text{H}_3',-\text{Hc}} = 7,5$  Hz,  $\delta\text{OCH}_3 = 3,75$  ppm (s, 3H),  $\delta\text{H}_{6,8} = 6,77$  ppm,  $\delta\text{H}_{5,9} = 6,83$  ppm (m, 4H): Syst. AA'BB'  $\delta\text{H}_{\text{indan}} = 7,38-7,77$  ppm (m, 4H).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75,47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta\text{CH}_{3(\text{b})} = 21,53$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(\text{a})} = 22,67$  ppm,  $\delta\text{CH}_{3(\text{c})} = 23,06$  ppm,  $\delta\text{C}_3 = 33,16$  ppm,  $\delta\text{C}_{3'} = 37,92$  ppm,  $\delta\text{C}_2 = 45,92$  ppm,  $\delta\text{C}_{1,2'} = 48,46$  ppm,  $\delta\text{OCH}_3 = 55,14$  ppm,  $\delta\text{C}_{1'} = 205,60$  ppm.

**BIBLIOGRAPHIE.**

- [1] H. Staudinger et A. Gaule, *Ber.*, **1916**, 49, 1897.
- [2] M. F. Neumann, M. Miesch et L. Gross, *Tetrahedron*, **1995**, 51, n° 17, 4969-84.
- [3] M. A. Kuznetsov, Yu. V. Dorofeeva and A. N. Studenikov, *Tetrahedron*, **1992**, 48, n° 7, 1269-80.
- [4] M. F. Aldersley, F. M. Dean and B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1986**, 2217-22.
- [5] M. F. Neumann, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 42.
- [6] J. H. Rigby and P. Ch. Kierkus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 4125-26.
- [7] Y. F. Zhu, T. Yamazaki and M. Goodman, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 4, 1074-81.
- [8] A. Kerbal, K. Tshiamala, J. Vebrel et B. Laude, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1988**, 97, 149-155.
- [9] T. V. Van Auken and K. L. Rinehart Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3736.
- [10] A. Hassner and N. H. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 893.
- [11] O. Azzolina et G. Desimoni, *Gazz. Chim. Italiana*, **1975**, 105, 971-82.