

## SYNTHÈSE, ÉTUDE STRUCTURALE ET PYROLYSE DE BIS-SPIRO- $\Delta^1$ -PYRAZOLINES SYNTHÈSE D'UNE SPIRO- $\Delta^3$ -(1,3,4)OXADIAZOLINE

N. BOUKAMCHA \*, M.-T. MARTIN \*\*, A. KHEMISS \*

\* *Laboratoire de Synthèse Hétérocyclique et de Photochimie, Département de Chimie,  
Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisie*

\*\* *Service de RMN, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-Sur-Yvette, France*

(Soumis en mars 1999, accepté en juin 1999)

**RESUME:** L'addition dipolaire[1,3] du 2-diazopropane **1** sur la 2,6-dibenzylidèncyclohexanone **2** réalisée à 0°C a permis de synthétiser deux bis-spiro- $\Delta^1$ -pyrazolines diastéréoisomères **3** et **4**. La même réaction réalisée à -50°C a permis d'obtenir à côté des bis-adduit **3** et **4** et pour la première fois, un adduit de type spiro- $\Delta^3$ -(1,3,4)oxadiazoline résultant d'une addition inverse du 2-diazopropane sur la fonction carbonyle. La pyrolyse de **3** et **4** a conduit aux dérivés éthyléniques mixtes **6** et **7**.

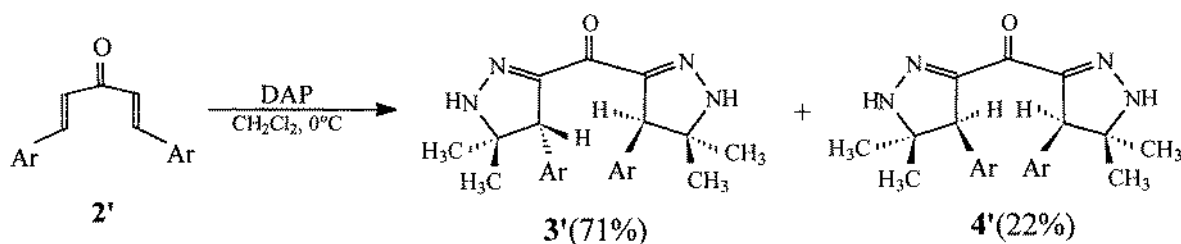
**Mots clés:** 2-diazopropane, bis-spiro- $\Delta^1$ -pyrazolines, spiro- $\Delta^3$ -(1,3,4)oxadiazoline.

**ABSTRACT:** [1,3]Dipolar cycloaddition of 2-diazopropane on 2,6-dibenzylidèncyclohexanone **2** done at 0°C lead to two bis-spiro- $\Delta^1$ -pyrazolines: diastereoisomers **3** and **4**. The same addition reaction carried out at -50°C gave in addition to adducts **3** and **4** and for the first time a new spiro- $\Delta^3$ -(1,3,4)oxadiazoline with an inverse regiochemical way. The pyrolysis of **3** and **4** gave the ethylenic derivatives **6** and **7**.

**Key words:** 2-diazopropane, bis-spiro- $\Delta^1$ -pyrazolines, spiro- $\Delta^3$ -(1,3,4)oxadiazoline.

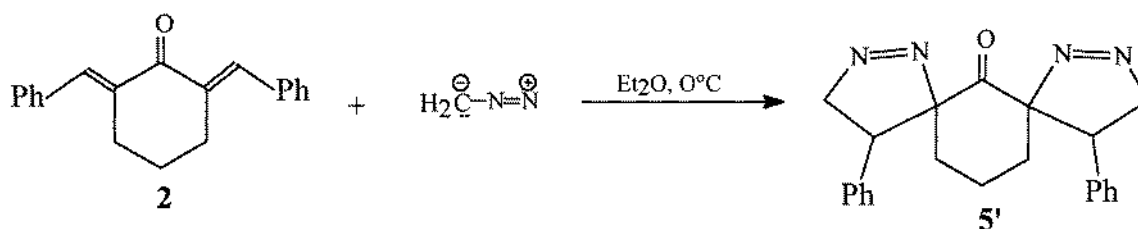
Dans le cadre de notre étude de la régio-, stéréo-, et chimiosélectivité des réactions de cycloaddition dipolaire[1,3] du 2-diazopropane<sup>[1,2]</sup> (DAP) **1** avec diverses cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées ainsi que de l'évolution photochimique ou thermique des adduits formés<sup>[3-6]</sup>, nous avons décrit, dans un travail récent<sup>[7]</sup>, la synthèse diastéréoselective de bis- $\Delta^2$ -pyrazolines par addition du 2-diazopropane sur une diènone acyclique: la diarylidènacétone **2'**.

Les cycloadduits diastéréoisomères **3'** et **4'** obtenus présentent des résultats spectraux identiques. Pour les différencier nous avons eu recours à des considérations d'ordre stérique. En effet après la formation du premier mono-adduit, une deuxième molécule de 2-diazopropane s'est rajoutée préférentiellement du côté *anti* par rapport à la première, déjà additionnée, conduisant majoritairement au bis-adduit **3'**. (Schéma 1).



Dans le but de généraliser notre approche, nous nous sommes intéressés à une diénone cyclique à doubles liaisons exocycliques: la 2,6-dibenzylidèncyclohexanone **2**<sup>[8]</sup>.

Lors d'un traitement de cette énone par le diazométhane, T.-Y. Lin et coll.<sup>[9]</sup> ont montré que la réaction est à la fois regio- et diastéréospecifique: obtention d'un unique bis-adduit  $\Delta^1$ -pyrazolinique **5'**. (Schéma 2).



Ce résultat nous a paru, a priori, surprenant; en effet l'obtention de deux bis- $\Delta^1$ -pyrazolines diastéréoisomères issus d'approches différentes de l'énone **2** par le diazométhane serait légitimement envisageable.

Par ailleurs nous avons remarqué que la chimiosélectivité de la réaction peut être modulée en fonction de la température. Signalons à ce propos que seuls Dean et coll.<sup>[10]</sup> ont pu obtenir un spiro-époxyde résultant de l'addition du DAP sur le carbonyle de la 2-méthyl-1,4-naphtoquinone à basse température sans avoir jamais obtenu une spiro-oxadiazoline ni mentionné la régiochimie de l'addition.

## RESULTATS ET DISCUSSION

La réaction d'addition dipolaire[1,3] du 2-diazopropane avec la 2,6-dibenzylidèncyclohexanone **2** réalisée à 0°C a conduit à la formation de deux nouveaux produits de polarités très proches et dans une proportion 8:2. Une étude préliminaire de spectrométrie de masse L.SIMS<sup>+</sup> (présence des pics MH<sup>+</sup>) et de microanalyse montre que ces derniers ont résulté de

l'addition de deux équivalents de DAP pour un équivalent d'énone. Ceci semble être, a priori, en faveur de deux structures  $\Delta^1$ -pyrazoléniques **3** et **4**. (Schéma 3).

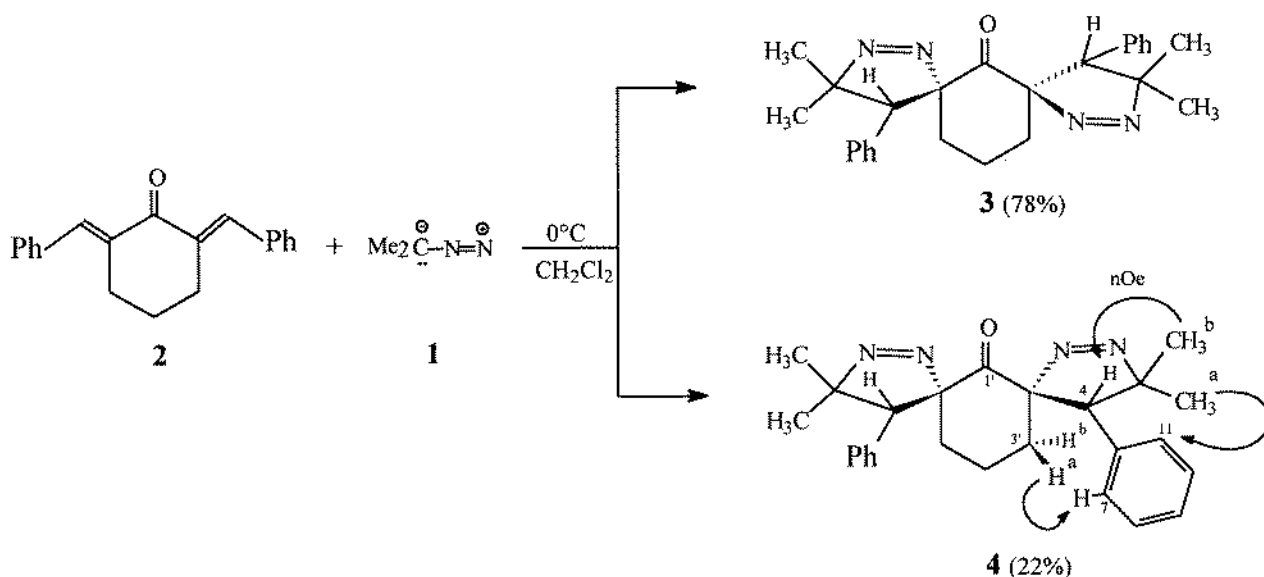


Schéma 3

Pour différencier ces deux adduits, nous avons considéré leurs spectres de RMN de proton. En effet une analyse comparative (Figure 1) des deux spectres a montré pour l'adduit **3**, la présence de trois multiplets à 1,65, à 2,09 et à 2,34ppm d'intégration deux protons chacun; ils correspondent respectivement aux protons H4', H3'a (H5'a) et H3'b (H5'b). L'équivalence magnétique entre H3'a et H5'a, H3'b et H5'b d'une part, et entre les protons H4' d'autre part, montre bien une symétrie axiale d'ordre 2 pour cet adduit, (Fig. 1a).

Dans le cas de l'adduit **4**, les protons H4' ne sont plus équivalents; ils sortent sous forme de deux multiplets à 1,36 ppm (H4'a) et à 2,67ppm (H4'b). Ceci prouve la symétrie de cet adduit par rapport au plan de la molécule contenant ces deux protons, (Fig. 1b). De plus une étude de RMN bidimensionnelle, pour ces adduits, a permis de confirmer sans ambiguïté leurs régio- et stéréochimie et d'attribuer leurs différents protons et carbones. Ainsi l'analyse des spectres HMBC de ces adduits a révélé que les protons méthyliques (a) et (b) corrélaient avec un carbone à 51,9 (ou 53,3) ppm qui est le carbone C4. Ce dernier corréle, quant à lui, avec les protons aromatiques H7,11. Ceci est en accord avec une régiochimie "directe" généralement observée au cours des réactions de cycladdition des diazoalkanes avec les énonés<sup>[11]</sup>. L'attribution des méthyles s'est faite en se basant sur les effets nOe observés sur les spectres NOESY; en effet ces derniers nous ont permis de voir que le proton H4 présente un nOe avec les protons méthyliques (b) et non avec (a) lesquels présentent un nOe avec les protons aromatiques H7,11. Ces derniers ont un nOe avec les protons H3'a. (Schéma 3).

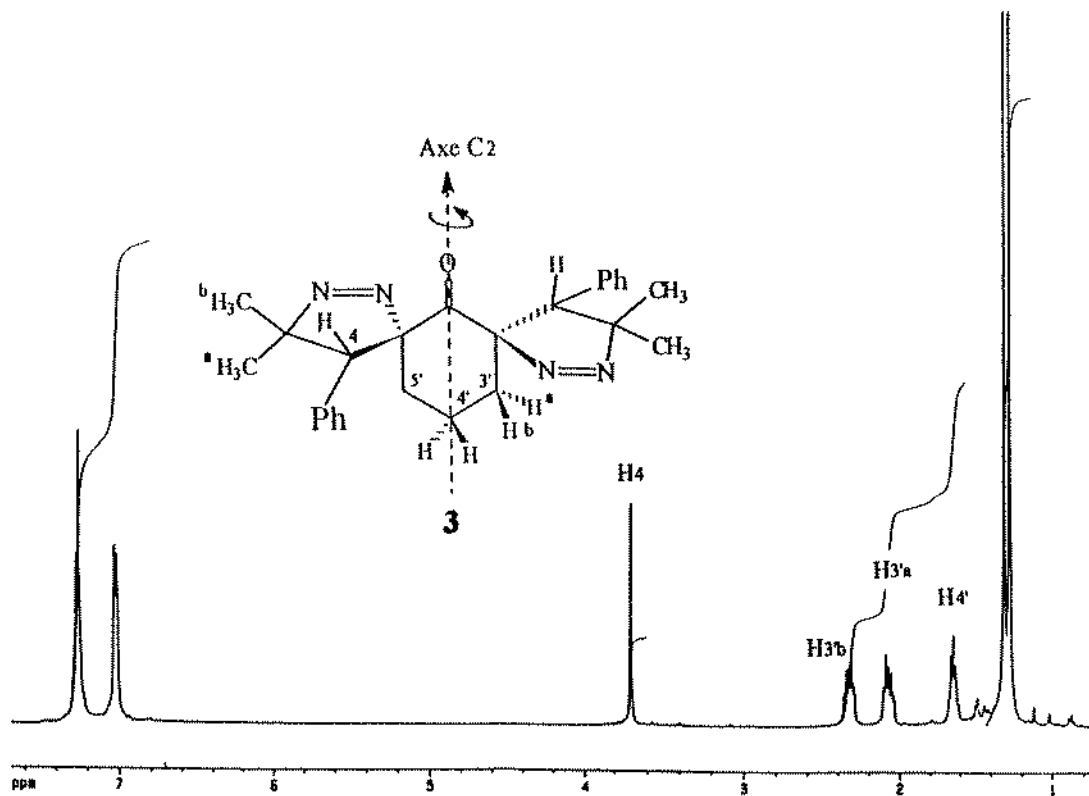


Figure 1a

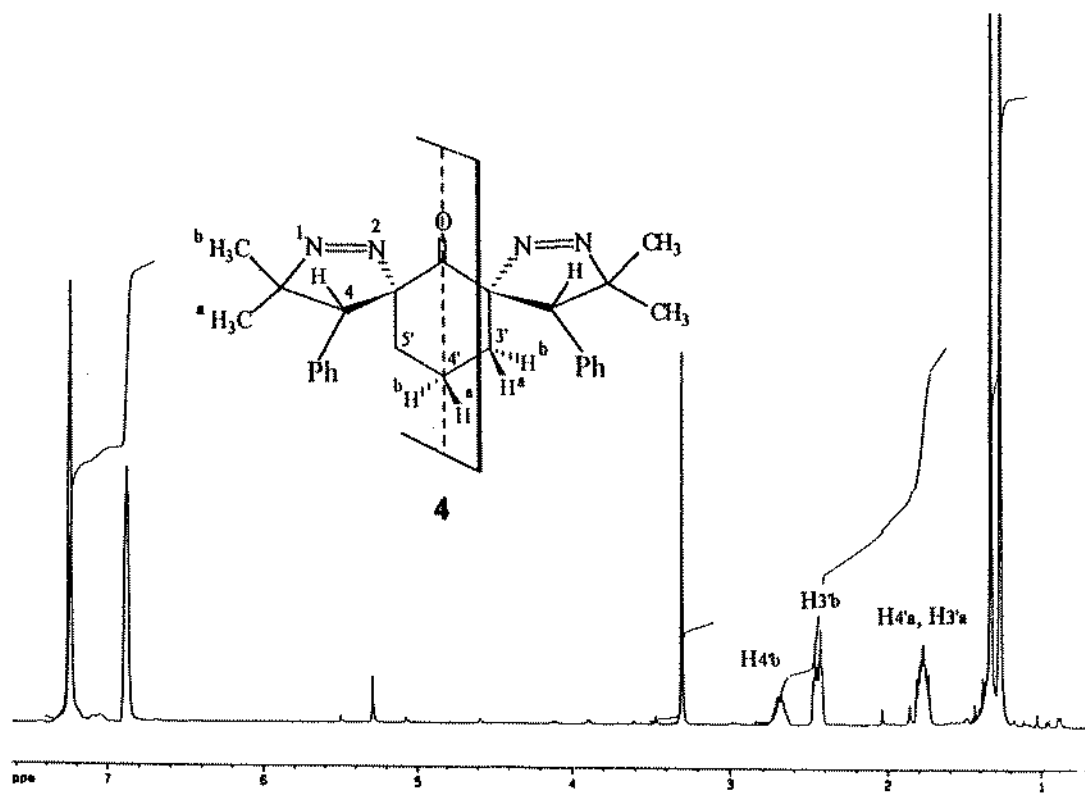
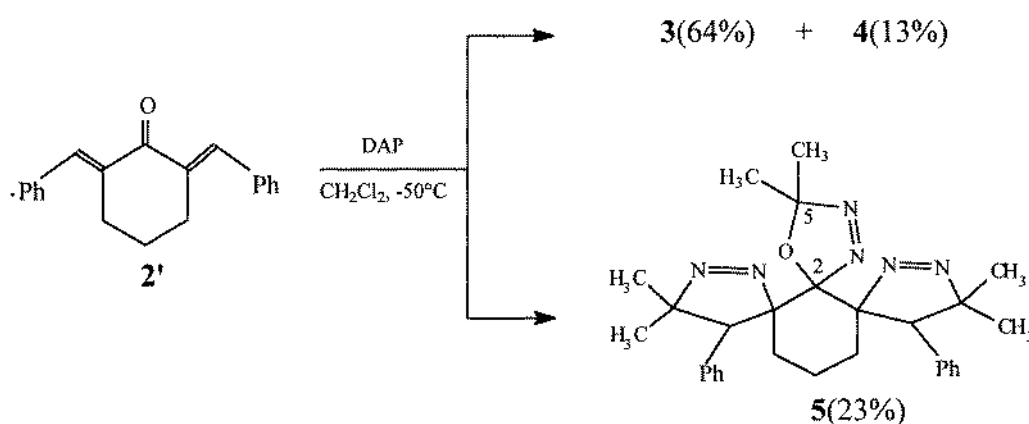


Figure 1b

Figure 1: Spectres de RMN $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des bis-adduits **3** et **4**.

La même réaction réalisée cette fois-ci à basse température,  $-50^{\circ}\text{C}$ , nous a permis d'observer la formation d'un nouveau produit **5**, à côté des deux bis-adduits **3** et **4**. La microanalyse et une étude en spectrométrie de masse L.SIMS<sup>+</sup> ont montré que **5** résulte de l'addition de trois équivalents de DAP, deux équivalents pour la formation de **3** et **4**. L'analyse des spectres IR et de RMN  $^{13}\text{C}$  montre l'absence totale de la fonction carbonyle. La troisième molécule de DAP est alors additionnée sur le carbonyle conduisant vraisemblablement à un adduit oxadiazolinique **5**. (Schéma4).



L'analyse du spectre de RMN  $^1\text{H}$  de ce dernier a révélé la présence d'un nombre réduit de signaux par rapport au nombre attendu: trois singulets (3H chacun) correspondant à des protons méthyliques, deux multiplets (1H chacun) à 1,00 et 1,55ppm et deux multiplets (2H chacun) à 2,22 et 3,29ppm. Ceci indique la symétrie de cet adduit par rapport au plan de la molécule contenant le cycle oxadiazolinique. De plus une étude de RMN  $^{13}\text{C}$  combinée à des expériences DEPT et bidimensionnelles CHCORR a permis d'attribuer les carbones C2 et C5 à 127.6 et 124.7 ppm respectivement. Ces déplacements chimiques assez élevés et proches<sup>[12]</sup> montrent que chacun de ces deux carbones est entouré d'hétéroatomes. Toutes ces données correspondent à une structure de type  $\Delta^3$ -(1,3,4)oxadiazoline portant deux restes spiro-  $\Delta^1$ -pyrazoliniques résultante d'une addition simultanée du 2-diazopropane à la fois sur les doubles liaisons éthyléniques et sur la fonction carbonylée. La triple addition du DAP sur l'énone **2** semble être dans ce cas diastéréospécifique; en effet, la troisième molécule du 2-diazopropane s'est additionnée préférentiellement du côté *anti* (face la plus dégagée) par rapport aux deux premières déjà additionnées, donnant ainsi le diastéréoisomère unique **5**. (Schéma 5).

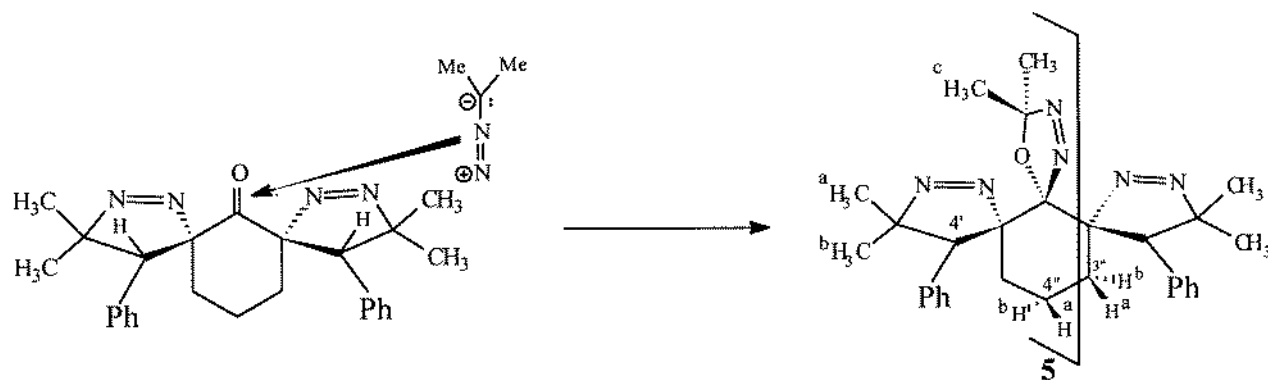


Schéma 5

L'addition "inverse" du 2-diazopropane sur la fonction carbonyle semble être conditionnée par des facteurs stériques: l'accès difficile au carbonyle a favorisé l'attaque par l'azote terminal au lieu du carbone isopropylique.

#### Evolution thermique des bis- $\Delta^1$ -pyrazolines 3 et 4

La pyrolyse de  $\Delta^1$ -pyrazolines résultant d'additions de diazoalcanes sur des dipolarophiles éthyléniques ou acétyléniques est connue. Elle s'accompagne généralement d'une élimination d'azote conduisant à des cyclopropanes ou à des dérivés éthyléniques gem-diméthylés ou à reste isopropylique<sup>[13-18]</sup>.

Nous avons, entrepris la thermolyse de nos bis-adduits 3 et 4; le reflux dans le toluène de ces derniers a conduit, dans chaque cas, à l'apparition d'un nouveau produit moins polaire 6 ou 7. Le spectre de masse L.SIMS<sup>+</sup> indique, dans chaque cas, un pic moléculaire MH<sup>+</sup> à m/z= 386 correspondant à une élimination d'une molécule d'azote. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H du produit 6 (ayant la même allure que celui de 7) montre la présence, de trois singulets (3H chacun) à 0,81, 1,29 et 1,36ppm, correspondant à des protons méthyliques et de deux singulets à 4,77 et 4,98ppm (1H chacun) correspondant vraisemblablement à des protons éthyléniques et d'un singulet (1H) à 3,56 ppm correspondant au proton du cycle pyrazolénique. Ces données sont en faveur de deux structures éthyléniques mixtes, diastéréoisomères de type 2'-spiro- $\Delta^1$ -pyrazolinyl-6'-(2-méthyl-1-phenyl-allyl)cyclohexan-1'-one 6 et 7. (Schéma 6).

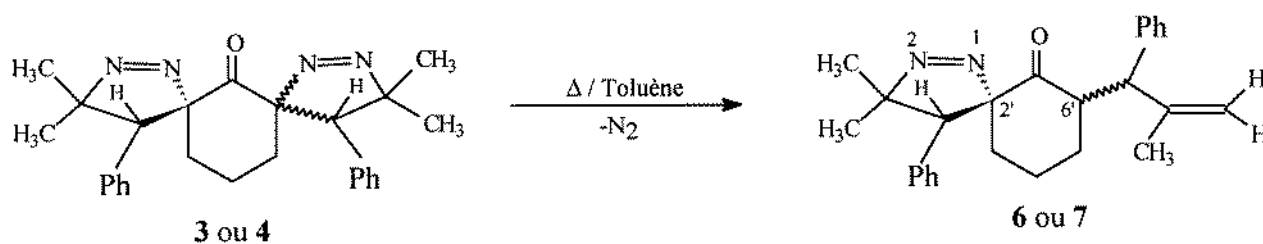
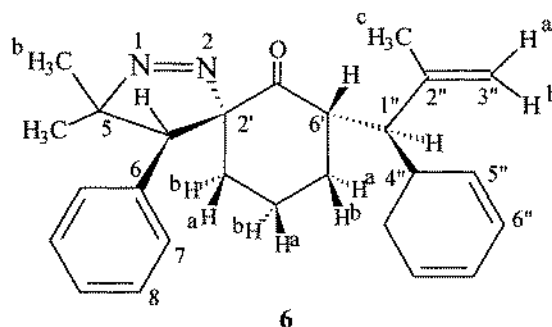


Schéma 6

Pour s'assurer de ces structures, une étude plus approfondie avec des expériences bidimensionnelles HMQC, HMBC, COSY et NOESY a été entreprise dans le cas du diastéréoisomère **6**. Celle-ci a permis d'attribuer les différents protons et carbones et partant a confirmé sans ambiguïté la structure du composé **6**. (Figure 2).



Atome N°	<sup>1</sup> H	δ ppm Multiplicité (J, Hz)	<sup>13</sup> C	HMBC Cn→Hj	NOESY Hn→Hj
3			107.1	4, 3'a	
4	3.56	s	50.2	7, a, b	7, a, b
5			91.4	4, a, b	
6			136.3	4, 8	
7(11)	6.87	m	130.9	11	4, 3'b, a
8(10)	7.22	m	127.8*		
9	7.17		126.0		
1'			207.3	4, 6', 5'a, 1''	
3'	a 1.26 b 2.24	m m	39.5	4, 4'b	7, 3'a, 4'a, 5'a 7, 3'a, 4'a, 4'b
4'	a 1.86 b 2.73	m m	23.1	6', 3'a, 5'a	3'b, 4'b, 5'b 6', 3'b, 4'a, 5'b
5'	a 1.50 b 2.43	m m	35.7	6', 4'b, 1''	4'a, 5'b, 1'' 6', 4'a, 4'b, 5'a
6'	4.09	td (12.3, 4.7)	50.8	4'b, 5'a, 1''	4'b, 5'b, 3''b, 1'', 5'', c
1''	3.75	d (11.4)	52.9	6', 5'a, 3''a, 3''b, 5'', c	6', 3''b, 5''
2''			145.5	6', 1'', 3''b, c	
3''	a 4.77 b 4.98	s s	112.8	1'', c	3''b, c 6', 1'', 3''a
4''			142.3	1', 6', 6''	
5''(9'')	7.10	m	128.1	9''	6', 1''
6''(8'')	7.19	m	127.3*		
7''	7.06	m	126.8		
a	0.81	s	27.3	4, b	4, 7, b
b	1.29	s	23.4	4, a	4, a
c	1.56	s	18.8	1'', 3''a, 3''b	6', 3''a

\* Arbitrairement

Figure 2: Déplacements chimique <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et corrélations HMBC et NOESY pour **6**

## CONCLUSION

L'addition du 2-diazopropane sur la double liaison éthylénique s'est faite dans le cas de l'énone **2** en sens "direct", celui de Michael. Contrairement à ce qui a été mentionné par T.-Y. Lin et coll.<sup>[9]</sup> avec le diazométhane, Cette addition est diastéréosélective; en effet elle a conduit, dans notre cas, a deux spiro-pyrazolines résultant d'approches différentes des deux doubles liaisons éthylénique par le dipôle. L'addition "inverse" sur la fonction carbonyle semble être conditionnée essentiellement par des effets stériques.

Aussi, la regio- et la stéréosélectivité de la réaction peuvent être interprétés en se basant sur les interactions favorables entre l'orbitale moléculaire basse vacante (BV) du dipolarophile et celle haute occupée (HO) du dipôle<sup>[19, 20]</sup>.

La thermolyse des bis- $\Delta^1$ -pyrazolines **3** et **4** s'est accompagnée du départ d'une molécule d'azote: l'ouverture du cycle a donné naissance à un dérivé éthylénique de type 2-méthyl-allyle.

Une étude plus avant de la réactivité, de la regio- de la chimio- et de la stéréosélectivité de la réaction du 2-diazopropane avec une diénone analogue cyclique mais à doubles liaisons endocycliques, en l'occurrence la cyclohexa-2,4-diène-1-one est actuellement en cours.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Indications générales

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur des spectromètres BRUKER AM-400 et AC-300, l'attribution des signaux s'est faite en se basant sur des expériences DEPT, CHCORR, HMQC, HMBC, COSY et NOESY. La référence interne est toujours le tétraméthylsilane, le solvant est le deutérochloroforme. Les spectres infrarouges ont été tracés en dispersion solide dans le KBr à 5% à l'aide d'un spectromètre BIORAD FTS-6000. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de géométrie Nier-Johnson Kratos MS-80Rf en utilisant la technique L.SIMS (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry), mode positif, le bombardement est réalisé par des ions  $\text{Cs}^+$ , la matrice étant constituée de thioglycérol ou d'alcool m-nitrobenzylique. Les points de fusion ont été mesurés au moyen d'un appareil à capillaire Büchi-500. Le 2-diazopropane est préparé selon la méthode de Staudinger<sup>[1,2]</sup> et conservé en solution étherée à -78°C. La diénone **2** est préparée par condensation aldolique en milieu basique du benzaldéhyde sur la cyclohexanone<sup>[8]</sup>. La Chromatographie sur Couche Mince (CCM) a été faite sur des plaques de silice Merck 60-254 avec révélation U.V(254 nm) et à l'iode. Les séparations chromatographiques

ont été effectuées sur gel de silice Si-60-7734 Merck au moyen de colonnes chemisées refroidies à l'eau courante.

### Addition du DAP sur 2 à 0°C

#### Préparation des bis-spiro- $\Delta^1$ -pyrazolines 3 et 4.

A une solution de 2g (7,3 mmoles) de la diènone 2 dans 100 ml de dichlorométhane anhydre sous agitation, on ajoute 40 ml d'une solution 2,8M de 2-diazopropane fraîchement préparée à -78°C. Le contrôle de l'évolution de la réaction par CCM (élution 90:10, hexane:acétate d'éthyle) montre l'apparition de deux nouveaux produits moins polaire 3 et 4. L'addition est arrêtée dès la consommation totale de l'énone. Le brut est ensuite évaporé à froid et chromatographié sur 150g de silice en éluant avec de l'hexane progressivement enrichi jusqu'à 20% d'acétate d'éthyle. On récupère dans l'ordre 1,8g (78%) du bis adduit 3 ensuite 0,6g (22%) du bis-adduit 4, (Rdt. = 78%).

#### Rel-(2'R,6'R)-Bis-dispiro(4-phényl-5,5-diméthyl-dihydro-3H-pyrazol-3:2',6'-cyclohexan-1'-one) 3 :

Cristaux incolores, F=117°C (décomp.), C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O, M=414, cal.(%): C, 75,36; H, 7,24; N, 13,52, tr. C, 74,93; H, 7,21, N, 12,94; L.SIMS<sup>+</sup>, m/z(int. Rel. %): 415(MH<sup>+</sup>, 22), 387(MH<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>, 64), 358(MH<sup>+</sup>-2N<sub>2</sub>, 100); IR,  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ : 1550(N=N), 1690(C=C<sub>arom</sub>), 1720(C=O), 2955(C-H); RMN <sup>1</sup>H (400 MHz)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 1,30(s, 3H, CH<sub>3</sub>(a)), 1,32(s, 3H, CH<sub>3</sub>(b)), 1,65(m, 2H, H4'), 2,09(m, 2H, H3'a), 2,34(m, 2H, H3'b), 3,70(s, 2H, H4), 7,02(m, 4H, H7,11), 7,25(m, 6H, H8,9,10); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz)  $\delta$ : 18,2(C4'), 24,2(Cb), 27,8(Ca), 34,5(C3'), 51,9(C4), 92,7(C5), 105,0(C3), 127,2(C2), 128,04(C9), 127,9(C8), 131,4(C7), 135,4(C6), 201,9(C1').

#### Rel-(2'R,6'S)-Bis-dispiro(4-phényl-5,5-diméthyl-dihydro-3H-pyrazol-3:2',6'-cyclohexan-1'-one) 4 :

Cristaux incolores, F=102°C (décomp.), C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O, M=414, cal.(%): C, 75,36; H, 7,24; N, 13,52, tr. C, 74,85; H, 7,29; N, 13,27; L.SIMS<sup>+</sup>, m/z(int. rel. %): 415(MH<sup>+</sup>, 100), 387(MH<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>, 30), 358(MH<sup>+</sup>-2N<sub>2</sub>, 15); IR,  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ : 1550(N=N), 1690(C=C<sub>arom</sub>), 1720(C=O), 3000(C-H); RMN <sup>1</sup>H (400 MHz)  $\delta_{\text{ppm}}$ : 1,28(s, 3H, CH<sub>3</sub>(a)), 1,34(s, 3H, CH<sub>3</sub>(b)), 1,75(m, 2H, H3'a), 1,81(m, 2H, H4'a), 2,44(m, 2H, H3'b), 2,67(m, 1H, H4'b), 3,31(s, 2H, H4), 6,88(m, 4H, H7,11), 7,25(m, 6H, H8,9,10); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz)  $\delta$ : 18,0(C4'), 23,2(Ca), 27,9(Cb), 33,2(C3'), 53,3(C4), 92,7(C5), 104,4(C3), 127,4(C9), 128,2(C8), 131,7(C7), 135,9(C6), 201,5(C1').

**Addition du DAP sur 2 à -50°C****Préparation de la spiro- $\Delta^3$ -(1,3,4)oxadiazoline 5.**

A une solution de 2g (7,3 mmoles) de la diènone **2** dans 100 ml de dichlorométhane anhydre, refroidie à -50°C sous agitation, on ajoute par petites fractions 50 ml d'une solution 2,8M de 2-diazopropane fraîchement préparée à -78°C. Le contrôle de l'évolution de la réaction par CCM (élution 90:10, hexane:acétate d'éthyle) montre l'apparition d'un nouveau produit plus polaire **5** à côté des deux bis-adduits **3** et **4**. L'addition est arrêtée dès la disparition totale de l'énone. Après évaporation du solvant à froid, l'huile résiduelle obtenue est chromatographiée sur 200g de silice en éluant avec de l'hexane progressivement enrichi jusqu'à 20% d'acétate d'éthyle. On récupère dans l'ordre d'élution 1,46g (64%) du bis-adduit **3**, 300mg (13%) de **4** et enfin 625mg (23%) de l'oxadiazoline **5**. (Rdt. Total = 77%)

**Rel-(2''R,6''S)-dispiro-(4-phényl-5,5-diméthyl-dihydro-3H-pyrazole-3':2'',6'')-Spiro-(5,5-diméthyl-2,5-dihydro-(1,3,4)oxadiazole-2:1'')-cyclohexane 5.**

Cristaux incolores, F=168°C (décomp), C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O, M=484, cal.(%): C, 71,90; H, 7,43; N, 17,35, tr. C, 71,69, H, 7,48; N, 16,81; L.SLIMS<sup>+</sup>, m/z(int. rel. %): 485(MH<sup>+</sup>, 100), 456(MH<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>, 10), 429(MH<sup>+</sup>-2N<sub>2</sub>, 8); IR,  $\nu_{cm-1}$ : 1100(C-O), 1580(N=N), 1690(C=C<sub>arom</sub>), 2950(C-H); RMN <sup>1</sup>H (300 MHz)  $\delta_{ppm}$ : 0,81(s, 3H, CH<sub>3</sub>(a)), 1,00(m, 1H, H4''a), 1,31(s, 3H, CH<sub>3</sub>(c)), 1,40(s, 3H, CH<sub>3</sub>(b)), 1,55(m, 1H, H4''b), 2,22(m, 2H, H3''a), 2,90(s, 2H, H4''), 3,29(m, 2H, H3''b), 6,35(m, 4H, H7',11'), 7,07(m, 4H, H8',10'); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz)  $\delta$ : 17,7(C4''), 24,8(CH<sub>3</sub>(c)), 25,2(CH<sub>3</sub>(a)), 26,5(CH<sub>3</sub>(b)), 29,2(C3'',5''), 51,1(C4'), 93,5(C5'), 100,0(C3'), 124,7(C5), 126,6(C9'), 127,9(C8), 127,6(C2), 127,8(C8',10'), 130,7(C7',11'), 136,6(C6').

**Thermolyse des bis-adduits 3 et 4****Préparation des dérivés éthyléniques 6 et 7.**

On porte à reflux et pendant 30min. 500mg (12 mmoles) de **3** ou **4** dans 100ml de toluène anhydre. Le chauffage est arrêté dès la disparition du produit de départ (CCM). Le brut est évaporé sous vide et chromatographié sur 50g de silice en éluant avec un mélange 80:20 hexane:acétate d'éthyle. On récupère 235mg du dérivé **6** (Rdt.=57%) et 256mg de **7** (Rdt.=62%) .

**Rel-(2'R,6'S)-spiro(4-phényl-5,5-diméthyl-dihydro-3H-pyrazol-3:2')-6'-(2-méthyl-1-phényl-allyl)-cyclohexan-1'-one 6:**

Cristaux incolores, F=130°C (décomp), C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O, M=386, cal.(%): C, 80,82; H, 7,77; N,7,25, tr. C, 80,73; H, 7,74; N, 6,98; L.SIMS<sup>+</sup>, m/z(int. rel. %): 387(MH<sup>+</sup>, 100), 359(MH<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>, 42); IR,  $\nu_{cm-1}$ :

1580(N=N), 1560(C=C), 1680(C=C<sub>arom</sub>), 1720(C=O), 3000(C-H); RMN<sup>1</sup>H(400MHz) et RMN<sup>13</sup>C(100 MHz) voir tableau, figure 2.

**Rel-(2'R,6'R)-spiro(4-phényl-5,5-diméthyl-dihydro-3H-pyrazol-3:2')-6'-(2-méthyl-1-phényl-allyl)-cyclohexan-1'-one 7:**

Cristaux incolores, F=136°C (décomp), C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O, M=386, cal.(%): C,80,82; H, 7,77; N, 7,25, tr. C, 90,25; H, 7,93; N, 7,38; L.SLIMS<sup>+</sup>, m/z(int. rel. %): 387(MH<sup>+</sup>, 100), 359(MH<sup>+</sup>-N<sub>2</sub>, 64); IR, ν<sub>cm-1</sub>: 1580(N=N), 1560(C=C), 1720(C=O), 3000(C-H); RMN<sup>1</sup>H (300 MHz) δ<sub>ppm</sub>: 0,80(s, 3H, CH<sub>3</sub>(a)), 1,20(s, 3H, CH<sub>3</sub>(b)), 1,32(m, 2H, H3'a), 1,42(m, 1H, H5'a), 1,61(s, 3H, CH<sub>3</sub>(c)), 1,82(m, 1H, H4'a), 2,00(m, 1H, H3'b), 2,12(m, 1H, H5'b), 2,41(m, 1H, H4'b), 3,22(s, 1H, H4), 3,40(m, 1H, H6'), 4,20(d, J=11,2Hz, 1H, H1''), 4,82(s, 1H, H3'a), 5,06(s, 1H, H3'b), 6,90(m, 2H, H7,11), 7,12(m, 2H, H9,7''), 7,19-7,24(m, 6H, H8,10, H6'',8''); RMN<sup>13</sup>C (75 MHz) δ: 19,4(CH<sub>3</sub>(c)), 20,3(C4'), 23,6(CH<sub>3</sub>(b)), 31,8(C5'), 36,4(C3'), 51,4(C4), 51,6(C6'), 53,1(C1''), 91,5(C5), 104,7(C3), 113,0(C3''), 126,4(C9), 127,2(C7''), 127,9(C6'',8''), 128,2(C5''), 130,8(C7), 135,8(C6), 141,3(C4''), 145,2(C2''), 208, 1(C1').

### Remerciements

Nos vifs remerciements s'adressent aux services de microanalyse et de spectrométrie de masse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles-CNRS de Gif-Sur-Yvette (France). Nous remercions particulièrement Dr. O. LAPREVOTE pour la discussion fructueuse en spectrométrie de masse.

### Références bibliographiques

- [1] H. Staudinger, A. Gaule, *Ber.* **1916**, *49*,1897.
- [2] C. D-Buchcker, M-F-Neumann, *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 745.
- [3] A. Khemiss, M. F-Neumann, *J. Soc. Ch. Tun.*, **1983**, *10*, 11.
- [4] A. Khemiss, M. F-Neumann, *J. Soc. Ch. Tun.*, **1986**, *2*, 3.
- [5] A. Khemiss, M. F-Neumann, *J. Soc. Ch. Tun.*, **1994**, *3*, 435.
- [6] M. F.-Neumann, D. Martina, C. D.-Buchecker, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, N° 22+23, 1763.
- [7] N. Boukamcha, R. Gharbi, M.-T. Martin, A. Chiaroni, Z. Mighri et A. Khemiss, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 449.
- [8] R. Adams, A. H. Blatt, *Organic reactions*, Vol. 16, pp 38-44, C. Cope ed. John Wiley & Sons, New York, **1975**.
- [9] T-Y. Lin, N. H. Cromwell, C. A. Kingsbury, *J. Het. Chem.*, **1984**, *22*, 21.

- [10] M. F. Aldersley, F. M. Dean, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans I, **1986**, 2217.
- [11] M. Regits, H. Heydt in *1,3-Dipolar cycloaddition chemistry* vol.1, pp. 393-558, A. Padwa, ed., Wiley Interscience, New York, **1984**.
- [12] M.-T. Martin, R. Gharbi, A. Khemiss, Z. Mighri, *Magn. Res. Chem.* **1997**, *35*, 251.
- [13] M. F.-Neumann, D. Martina, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, N°22+23, 1767.
- [14] D. E. McGreer, I. M. E. Masters, M. T. H. Liu, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, **1975**, 1791.
- [15] M. Saha, B. Bagby, K. M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 915.
- [16] A. Cercek, B. Stanovnik, *Heterocycles*, **1987**, *26*, 2425.
- [17] A. Padwa, M. W. Wannamaker, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 1145.
- [18] A. Padwa, M. Meske, A. Rodriguez, *Heterocycles*, **1995**, *40*, 191.
- [19] G. B. Gill, M. R. Willis in *pericyclic reactions*, pp. 164-171, Chapman and Hall, London, **1974**.
- [20] R. O. C. Norman, in *principles of Organic Synthesis*, pp. 288-298, Chapman and Hall, London, **1978**.