

# CYCLOPROPÈNES ÉLECTROPHILES—I

## CYCLOADDITIONS DU DIAZO-2 PROPANE SUR LES ESTERS, CÉTONES ET NITRILES ACÉTYLÉNIQUES; SYNTHÈSE DE DIMÉTHYL-3,3 PYRAZOLÉNINES

C. DIETRICH-BUCHECKER et M. FRANCK-NEUMANN\*

Laboratoire associé au CNRS No. 31, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur 1, rue Blaise Pascal, 67008-Strasbourg, France

(Received in France 23 July 1976; Received in the UK for publication 14 September 1976)

**Abstract**—2-Diazopropane adds rapidly to acetylenic esters, ketones and nitriles leading to stable dimethyl-3H-pyrazoles, potential precursors of electrophilic cyclopropenes.

Les propriétés spécifiques aux cyclopropènes électrophiles, c'est-à-dire portant un ou deux substituants électroattracteurs du type carbalcoxy, acyle ou cyano sur leur double liaison, n'ont été que très peu étudiées car les rares dérivés de ce type synthétisés jusque là<sup>2,4</sup> ne se prêtaient guère à une telle étude par suite d'un accès trop laborieux ou de substituants inadéquats.

Parmi les possibilités d'obtention de cyclopropènes deux pouvaient être écartées dans le cas des dérivés électrophiles. En effet les réactions de  $\beta$ -élimination à partir de composés cyclopropaniques, qu'elles soient effectuées par pyrolyse<sup>5</sup> ou au moyen de bases,<sup>6</sup> sont peu indiquées pour l'obtention de systèmes thermolabiles ou sensibles aux additions nucléophiles, comme le montrent du moins les quelques exemples de la littérature.<sup>7,8</sup> De même l'addition de carbènes sur des composés acétyléniques est inadéquate ici, l'utilisation d'acétyléniques très électrophiles s'opposant au caractère lui-même électrophile de la majorité des carbènes.<sup>9</sup> L'emploi de carbénoïdes s'étant également montré très décevant,<sup>10</sup> il restait à étudier la cyclisation d'un précurseur vinyl-carbénique convenable.<sup>11</sup> Closs et ses collaborateurs<sup>12</sup> ont montré que la photolyse d'alkyl ou d'aryl-pyrazolénines pouvait conduire à des cyclopropènes par l'intermédiaire de diazoalcènes. Or les pyrazolénines peuvent être obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire de diazoalcènes nécessairement disubstitués sur des acétyléniques et ceci d'autant plus aisément que les acétyléniques sont justement plus électrophiles.<sup>13</sup> Il en résulte un schéma réactionnel possible représenté ci-dessous.

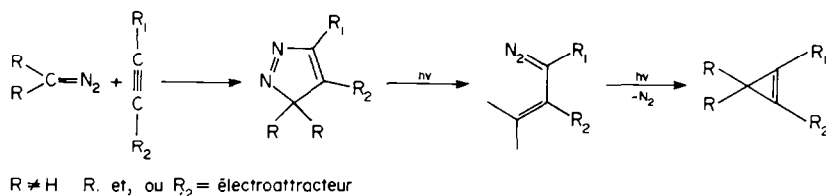
Lorsque nous avons commencé ce travail<sup>1,14</sup> un seul

cyclopropène électrophile avait été synthétisé selon ce schéma, la pyrazolénine provenant de l'addition du diazofluorène sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle,<sup>2</sup> mais la méthode ne semblait pas générale car en remplaçant le diazofluorène par le diphenyldiazométhane c'est un dérivé indénique au lieu d'un cyclopropène que l'on obtenait par irradiation.<sup>†</sup>

Dans le but d'éviter de telles complications et de réaliser la synthèse de cyclopropènes électrophiles de structure aussi simple que possible, nous avons commencé notre étude avec comme diazoalcane disubstitué le diméthyldiazométhane ou diazo-2 propane (DAP) qui s'est révélé être le réactif de choix pour ces synthèses. Malgré des propriétés potentielles très intéressantes ce diazoalcane, préparé depuis 1916 par Staudinger et Gaule,<sup>16</sup> par oxydation de l'hydrazone de l'acétone, n'avait été que très peu utilisé jusque là, vraisemblablement à cause de sa préparation compliquée comparée à celle du diazométhane, et surtout à cause de son instabilité qui exige une utilisation quasi immédiate.<sup>17-19</sup> Signalons cependant son utilisation pour la synthèse d'un alcool à structure cyclopropénique par photolyse d'une pyrazolénine, due à Day et Whiting<sup>20</sup> qui ont par ailleurs décrit une variante du procédé de préparation de Staudinger utilisant l'éther au lieu du xylène comme solvant.<sup>21</sup>‡

### Réaction du diazo-2 propane avec les acétyléniques activés.

Une description détaillée de notre méthode de prép-

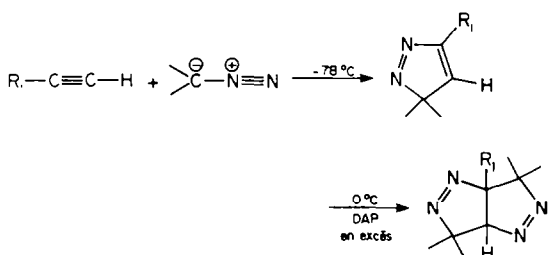


†Ce cyclopropène a cependant pu être isolé par la suite à côté du dérivé indénique de transposition en utilisant un filtre ( $\lambda > 366 \text{ nm}$ ) pour l'irradiation.<sup>15</sup>

‡Nous avons pour notre part utilisé l'éthylbenzène<sup>14</sup> car nous n'avons pas obtenu avec l'éther de rendements reproductibles pour l'oxydation par l'oxyde de mercure, probablement par suite de la difficulté qu'il y a à contrôler la température d'un tel milieu réactionnel soumis à pression réduite.

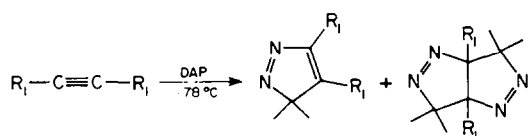
aration du DAP est donnée dans la Partie Expérimentale: elle permet d'obtenir de manière très reproductible des solutions concentrées ( $\approx 3M$ ) utilisables pendant plusieurs heures si on les conserve à  $-78^\circ C$ . Nos résultats expérimentaux nous ont permis de classer les acétyléniques utilisés en fonction de leur comportement vis-à-vis du DAP.

(a) Les acétyléniques vrais possédant un seul substituant électroattracteur réagissent exclusivement dans le sens de "Michael" faisant schématiquement intervenir la forme limite du DAP où la charge négative est localisée sur le carbone.<sup>22a</sup> Le seul monoadduit formé correspond donc au sens d'addition attendu des points de vue électronique et stérique. La double liaison carbone-carbone des pyrazolénines formées est encore suffisamment activée pour réagir avec une deuxième mole de DAP conduisant à des bis- $\Delta^1$ -pyrazolénines. Cette deuxième cycloaddition est plus lente et semble essentiellement conditionnée par les facteurs stériques puisque le sens inverse prédomine généralement.<sup>†</sup> Par addition directe



ont ainsi été obtenues les pyrazolénines 1-4. 1:  $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ , rendement 82%; 2:  $R_1 = \text{COCH}_3$ , rendement 76%; 3:  $R_1 = \text{COC}_6\text{H}_5$ , rendement 64%; 4:  $R_1 = \text{CN}$ , rendement 95%.

(b) Les acétyléniques symétriques diactivés conduisent aux seuls monoadduits possibles (pyrazolénines 5 à 7) mais le caractère très électrophile de ceux-ci entraîne une deuxième addition rapide de diazoalcane. Même à  $-78^\circ\text{C}$  deux équivalents de DAP peuvent être consommés par mole d'acétylénique avec formation exclusive dans ce cas de bis-pyrazolénines. La réactivité du DAP est telle qu'il est difficile de s'arrêter au stade d'une mono-addition même en présence d'un excès d'acétylénique, la cycloaddition conduisant le plus souvent à un mélange de mono- et de bisadduit d'où un rendement généralement plus faible en pyrazolénine isolée que ceux obtenus pour les pyrazolénines 1-4. 5:  $R_1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ , rendement 65%; 6:



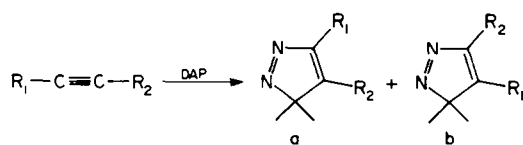
$R_1 = \text{COC}_6\text{H}_5$ , rendement 78%; 7:  $R_1 = \text{CN}$ , rendement 50%.

(c) Les acétyléniques disubstitués dont un seul substituant est électroattracteur ne donnent plus d'addition double mais conduisent à deux pyrazolénines isomères (8a-13a et 8b-13b).

L'activation de la triple liaison par la seule fonction ester, cétone ou nitrile ne suffit plus à compenser la gêne stérique amenée dans un état de transition de type Michael par le reste phényle ou alkyle et c'est l'adduit de type inverse **a** qui prédomine le plus souvent (voir rapport **a/b**).

#### Structure des pyrazolénines

Les pyrazolénines présentent des bandes d'absorption caractéristiques en IR et en UV qui permettent de les



	$R_1$	$R_2$	Rapport <b>a/b</b>	Rendement global
8	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	3/1	68%
9	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	2/1	92%
10	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{COCH}_3$	0,4/1	72%
11	t-Bu	$\text{COCH}_3$	<b>a</b> seul formé	80%
12	$\text{CH}_3$	CN	3/1	100%
13	$\text{C}_6\text{H}_5$	CN	9/1	90%

identifier (Tableau 1). La vibration d'élongation  $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{N})$  se traduit sur le spectre IR par une bande d'absorption située entre 1590 et 1660  $\text{cm}^{-1}$  alors que l'excitation  $n \rightarrow \pi^*$  du chromophore ( $\text{N}=\text{N}$ ) apparaît sur le spectre UV sous forme d'un maximum d'absorption vers 350 nm avec des extinctions moléculaires allant de 100 à 900. Les maxima d'absorption situés entre 230 et 270 nm avec des  $\epsilon$  compris entre 3000 et 18000 correspondent aux excitations  $\pi \rightarrow \pi^*$  du système conjugué.<sup>12,20</sup> Les spectres de RMN, tous en accord avec les structures indiquées, sont donnés en tableau dans la Partie Expérimentale.

Tableau 1.

Pyrazolénine			IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>†</sup> $\nu(\text{C}=\text{N}=\text{N})$	UV (nm) <sup>‡</sup> $\lambda_{\text{max}}$
No.	$R_1$	$R_2$		
1	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	H	1.625 a	349 (135) 236 (3.200)
2	$\text{COCH}_3$	H	1.605 a	312 (210) <sup>§</sup> 235 (3.700) <sup>¶</sup>
3	$\text{COC}_6\text{H}_5$	H	1.660 b 1.600	331 (850) 257 (6.300)
4	CN	H	1.602 b	285 (1.320) 239 (3.300)
5	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	1.635 a	358 (168) 244 (4.450)
6	$\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{COC}_6\text{H}_5$	1.600 a 1.580	253 (18.400)
7	CN	CN	1.615 b	295, 279, 268 <sup>¶</sup> 262 (5.420)
8a	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	1.632 b	264 (5.400)
8b	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	1.627 b	257 (4.900)
9a	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	1.625 b	303 (6.770) 234 (10.500)
9b	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	1.635 b	293 (4.640) 235 <sup>¶</sup>
10a	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{COCH}_3$	1.624 b	296 (6.025) 232 (10.950)
10b	$\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	1.618 b	289 (4.280) 237 <sup>¶</sup>
11a	t-Bu	COMe	1.635 a	347 (200) 261 (2.450)
12a	$\text{CH}_3$	CN	1.638 b	260 (4.620) <sup>¶</sup>
12b	CN	$\text{CH}_3$	1.632 a	330 (400) <sup>¶</sup> 252 (4360)
13a	$\text{C}_6\text{H}_5$	CN	1.620 a	314 (8.800) <sup>¶</sup>
13b	CN	$\text{C}_6\text{H}_5$	1.590 a	304 (10.000)

<sup>†</sup>Dans  $\text{CHCl}_3$  (a) ou  $\text{CCl}_4$  (b).

<sup>‡</sup>Dans MeOH sauf si autre solvant spécifié.

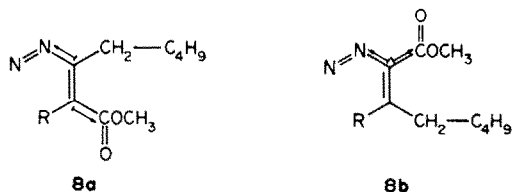
<sup>§</sup>Dans acétonitrile.

<sup>¶</sup>Dans cyclohexane.

<sup>†</sup>Épaulement.

<sup>†</sup>Les résultats concernant la formation et les propriétés des bis-adduits seront publiés dans un prochain mémoire.

Les structures attribuées aux pyrazolénines **a** et **b** sont étayées par les observations suivantes: les deux isomères ont des polarités très différentes. La disposition relative des dipôles C→O et C→N (cas des esters ou cétones) dans les deux composés explique cette différence de polarité et permet d'attribuer la structure **a** au produit le moins polaire, **b** étant réservée au produit le plus polaire;

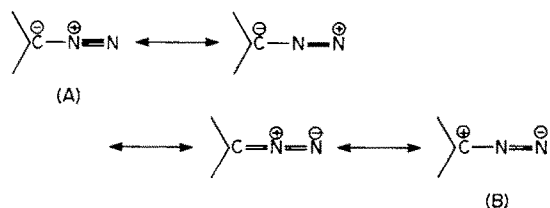


les spectres de RMN confirment cette attribution car la position des différents signaux est influencée par la proximité plus ou moins grande des atomes d'azote électronégatifs (effet de déblindage). Ainsi on a:  $\delta$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) à 3.93 ppm (3H, s) pour **8b** et 3.82 ppm (3H, s) pour **8a**. La différence de déplacement chimique du signal correspondant aux deux protons portés par le premier carbone du groupe n-amyle s'explique également par l'influence plus ou moins prononcée de l'azote:  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) à 3.07 ppm (2H, m) pour **8a** et 2.68 ppm (2H, m) pour **8b**. Enfin la conjugaison s'étendant sur une plus grande distance dans le composé **8a** que dans **8b** on s'attend à trouver en UV un déplacement de la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  vers les grandes longueurs d'onde pour **8a**. Les  $\lambda_{\text{max}}$  de **8a** et **8b** sont respectivement 264 nm ( $\epsilon = 5400$ ) et 257 nm ( $\epsilon = 4900$ ).

Des résultats analogues, totalement en accord avec les structures proposées pour les deux types de pyrazolénines, ont été trouvés pour les composés **9a-13a** et **9b-13b**. Récemment la transformation des pyrazolénines **9a** et **7b** en dérivés vinyldiazoïques sous l'action de la lumière a confirmé nos attributions de structure.<sup>22b</sup>

#### DISCUSSION

Ces divers résultats s'expliquent aisément si nous rappelons que le DAP est un diazoalcane bisubstitué dont la répartition de densité de charge est différente de celle du diazométhane. Ses deux substituants méthyle, électrodonneurs, déstabilisent la forme limite (A) au profit de (B).<sup>23,24</sup> Le DAP devient ainsi un dipôle relativement indifférent qui peut agir dans un sens ou dans l'autre, mais dont la réactivité est fortement augmentée par rapport aux autres diazoalcane bisubstitués.



Cette faculté explique les additions doubles qui sont régulièrement observées avec les acétyléniques vrais monoactivés et avec les acétyléniques diactivés. Elle

permet aussi d'expliquer l'existence d'additions inverses très faciles dans le cas des molécules stériquement encombrées.<sup>14,25,26</sup> Ainsi avec les acétyléniques disubstitués monoactivés, les réactions de cycloaddition ont lieu avec formation de deux pyrazolénines isomères mais dans ce cas on s'arrête au stade des mono-adduits. Le sens de l'addition du DAP varie beaucoup en fonction du pouvoir activant du substituant électroattracteur et de la taille des substituants comme l'illustrent les rapports des pyrazolénines inverses et directes obtenues avec les phénylacétyléniques utilisés, donc une série homogène.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été mesurés à l'aide de spectrophotomètres Beckmann IR-5A et IR-8; les spectres ultra-violet ont été obtenus avec un spectrophotomètre Beckmann DK-2; les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été mesurés à 60 MHz sur un appareil Varian A-60 ou Perkin-Elmer R-12B. La référence interne est toujours le tétraméthylsilane (TMS), le solvant, sauf indication contraire, le deutériochloroforme. Les points de fusion sont pris au banc chauffant de Kofler. Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du CNRS à Strasbourg.

#### Préparation du diazo-2 propane (DAP)

La préparation que nous décrivons ici est essentiellement celle de Staudinger avec trois modifications augmentant la reproductibilité de la préparation: le xylène est remplacé par l'éthylbenzène mieux défini que le mélange des xylènes; quelques ml de solution saturée alcoolique de potasse caustique sont ajoutés au mélange réactionnel comme catalyseur d'oxydation [cf. la préparation du diazofluorène<sup>27</sup>]; le DAP formé est immédiatement soustrait au milieu réactionnel et condensé dans un piège à  $-78^\circ\text{C}$ , en travaillant sous pression réduite pour éviter sa décomposition spontanée en présence d'oxyde de mercure.

L'hydrazone de l'acétone est obtenue en équilibrant 70 g de cétazine de l'acétone<sup>28</sup> et 20 g d'hydrazine (produit commercial à plus de 95%  $\text{N}_2\text{H}_4$  anhydre) pendant 10 h à  $100^\circ\text{C}$ . Le mélange équilibré contient plus de 92% d'hydrazone de l'acétone (RMN) et est utilisé directement pour la préparation du DAP.<sup>+</sup>

Un tricol de 250 ml plongeant dans un cristalliseur est équipé d'une ampoule à robinet de 25 ml, d'un agitateur à douille rodée étanche et d'un petit réfrigérant droit monté à reflux. Le haut du réfrigérant communique avec un piège refroidi à  $-78^\circ\text{C}$  dans un bain de méthanol-carboglace. Le piège doit pouvoir contenir 75 ml de liquide sans que celui-ci atteigne l'extrémité inférieure du tube central qui doit avoir un diamètre intérieur d'environ 12 mm. Le piège est relié à une trompe à eau à grand débit, qui maintient une pression d'au moins 14 mm de Hg dans l'appareil pendant toute la durée de la réaction.

Le tricol contient une suspension de 50 g d'oxyde jaune de mercure commercial dans 120 ml d'éthylbenzène à laquelle on a ajouté une solution de 0.4 g de potasse caustique dans 4 ml d'éthanol. On agite vivement cette suspension en établissant progressivement le vide dans l'appareil. On ajoute alors goutte-à-goutte 15 g (16.5 ml) d'hydrazone de l'acétone en 0.5 h. A la fin de l'addition, on remplit d'eau à  $30^\circ\text{C}$  le cristalliseur dans lequel plonge le tricol. On continue à agiter sous pression réduite pendant environ 1 h, laps de temps après lequel la température de l'eau du cristalliseur est tombée vers  $20^\circ\text{C}$ . Le piège contient alors environ 40 ml de solution rouge de DAP dans l'éthylbenzène et un peu de glace. On dilue avec 50 ml d'éther, laisse remonter la température du mélange jusqu'à fusion des particules de glace, lave rapidement avec un peu d'eau et refroidit à nouveau à  $-78^\circ\text{C}$ . On décante rapidement la phase organique de la couche de glace inférieure et sèche sur des pastilles de potasse caustique. La solution obtenue se conserve, sans changement notable de concentration, quelques heures à  $-78^\circ\text{C}$ . La concentration des solutions en DAP, et, partant, le rendement de la réaction, sont déterminés par la mesure du dégagement d'azote que donne 1 ml de solution traitée par l'acide acétique. Les rendements varient de 70 à 90%, ce qui correspond à un volume de 75 à 90 ml de solution contenant environ 3 moles de DAP par litre.

<sup>+</sup>Nous n'avons pas constaté de chute de rendement d'oxydation en fonction de l'âge de l'hydrazone de l'acétone; la distillation avant oxydation est donc en grande partie inutile contrairement aux indications de la Réf. 21.

Tableau 2.

Acétylénique (litt)	Quantité utilisée	DAP rajouté	Tempér. d'addition	Mode de purification	Pyrazolénines			RMN: δ en ppm CDCl <sub>3</sub> /TMS
					No. Analyse et F†	Rdt†		
HC≡C—CO <sub>2</sub> Me (29)	100 mM	120 mM	− 50°C	Cristaux filtrés à − 78°C	1 C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 95°C	82%		CH <sub>3</sub> —C: 1.50 (6H,s) CH <sub>3</sub> —CO <sub>2</sub> : 3.97 (3H,S) C=CH: 7.69 (1H,S)
HC≡C—COMe (30)	80mM	117mM	− 78°C	Cristaux filtrés à − 78°C	2 C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O 115°C	76%		CH <sub>3</sub> —C: 1.50 (6H,s) CH <sub>3</sub> —CO: 2.75 (3H,s) C=CH: 7.63 (1H,s)
HC≡C—COφ (30)	20 mM	52 mM	− 50°C	Cristaux filtrés à − 78°C	3 C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O 91°C	64%		CH <sub>3</sub> —C: 1.53 (6H,s) H arom. et H Vinyl.: 7.40-8.17 (6H,m)
HC≡C—CN (31)	47 mM	70 mM	− 40°C	Filtration sur florisil/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4 C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> 22°C	95%		CH <sub>3</sub> —C: 1.52 (6H,s) C=CH: 7.90 (1H,s)
MeCO <sub>2</sub> —C≡C—CO <sub>2</sub> Me (30)	100 mM	150 mM	− 78°C	Chromato. SiO <sub>2</sub> EP − 30% Et <sub>2</sub> O	5 C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ≈ 20°C	65%		CH <sub>3</sub> —C: 1.59 (6H,s) CH <sub>3</sub> —CO <sub>2</sub> : 3.97 (3H,s) 4.06 (3H,s)
φCO—C≡C—COφ (32)	15 mM	44 mM	− 45°C	Cristaux filtrés à − 78°C	6 C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 131°C	78%		CH <sub>3</sub> —C: 1.64 (6H,s) H arom.: 7.09-8.32 (10H,m)
NC—C≡C—CN (31)	40 mM	60 mM	− 50°C	Chromato. SiO <sub>2</sub> EP + 30% Et <sub>2</sub> O	7 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> ≈ 20°C	50%		C <sub>1</sub> —C: 1.65 (6H,S)

†Les mélanges bruts correspondent à des additions quantitatives; les rendements indiqués se réfèrent aux produits isolés purs. Les microanalyses portent sur les éléments C, H et N (± 0.1).

Tableau 3.

Acétylénique	Quantité utilisée	DAP rajouté	Tempér. d'addition	Purification Séparation	Pyrazolénines			
					n°	Analyse et F	Rdt	RMN (δ en ppm dans CDCl <sub>3</sub> )
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> —C≡C—CO <sub>2</sub> Me	20 mM	82 mM	− 40°C	Chromato. SiO <sub>2</sub> EP + 5% Et <sub>2</sub> O	8a	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> liquide	50%	CH <sub>3</sub> —C : 1,47 (6H,s) (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> : 0,90 (3H,t) CH <sub>2</sub> —C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> : 3,07 (2H,m) CH <sub>3</sub> —CO <sub>2</sub> : 3,82 (3H,s)
				EP + 90% Et <sub>2</sub> O	8b	liquide	18%	CH <sub>3</sub> —C : 1,40 (6H,s) (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> : 0,90 (3H,t) CH <sub>2</sub> —C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> : 2,58 (2H,m) CH <sub>3</sub> —CO <sub>2</sub> : 3,93 (3H,s)
p-C≡C—CO <sub>2</sub> Me (33)	50 mM	100 mM	− 40°C	Chromato. SiO <sub>2</sub> EP + 10% Et <sub>2</sub> O	9a	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 41°C	65%	CH <sub>3</sub> —C : 1,65 (6H,s) CH <sub>3</sub> —CO <sub>2</sub> : 3,82 (3H,s) H arom. : 7,42-8,12 (5H,m)
				EP + 80% Et <sub>2</sub> O	9b	84°C	27%	CH <sub>3</sub> —C : 1,49 (6H,s) CH <sub>3</sub> —CO <sub>2</sub> : 3,83 (3H,s) H arom. : 7,12-7,52 (5H,m)
p-C≡C—COMe (34)	33 mM	68 mM	− 40°C	Chromato. SiO <sub>2</sub> EP + 5% Et <sub>2</sub> O	10a	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O liquide	32%	CH <sub>3</sub> —C : 1,56 (6H,s) CH <sub>3</sub> —CO : 2,13 (3H,s) H arom. : 7,40-7,88 (5H,m)
				EP + 90% Et <sub>2</sub> O	10b	84°C	40%	CH <sub>3</sub> —C : 1,45 (6H,s) CH <sub>3</sub> —CO : 2,50 (3H,s) H arom. : 7,06-7,54 (5H,m)
t-Bu—C≡C—COMe (35)	16 mM	55 mM	+ 20°C	Cristaux filtrés à − 78°C	11a	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O 65°C	80%	CH <sub>3</sub> —C : 1,43 (6H,s) CH <sub>3</sub> —CO : 2,40 (3H,s) t-Bu : 1,36 (9H,s)
CH <sub>3</sub> —C≡C—CN (36)	37 mM	150 mM	− 40°C	Chromato. SiO <sub>2</sub> EP + 3% Et <sub>2</sub> O	12a	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> − 20°C	75%	CH <sub>3</sub> —C : 1,50 (6H,s) CH <sub>3</sub> —C≡C : 2,59 (2H,s)
				EP + 40% Et <sub>2</sub> O	12b	44°C	24%	CH <sub>3</sub> —C : 1,41 (6H,s) CH <sub>3</sub> —C≡C : 2,23 (3H,s)
p-C≡C—CN (37)	9 mM	22 mM	− 40°C	Chromato. SiO <sub>2</sub> EP + 5% Et <sub>2</sub> O	13a	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> − 20°C	82%	CH <sub>3</sub> —C : 1,62 (6H,s) H arom. : 7,37-8,45 (5H,m)
				EP + 30% Et <sub>2</sub> O	13b	128°C	9%	CH <sub>3</sub> —C : 1,65 (6H,s) H arom. : 7,43-7,90 (5H,m)

†L'adduit direct 10b cristallisé a été isolé en grande partie par filtration sur verre fritté; le reste a été séparé par chromatographie du filtrat.

## Cycloadditions du DAP avec les acétyléniques

Le DAP n'est jamais utilisé à l'état pur, l'instabilité augmentant très rapidement avec la concentration des solutions. Toutes les réactions sont donc effectuées avec les solutions dans le mélange éther-éthylbenzène, préparées depuis moins de 2 h et conservées à  $-78^{\circ}\text{C}$  pendant ce temps. Selon le caractère plus ou moins exotherme des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires les solutions étherées d'acétyléniques ( $\approx 5\%$ ) sont refroidies entre  $-78$  et  $-40^{\circ}\text{C}$  avant l'adjonction de la solution de DAP. La solution de DAP est rajoutée à la solution d'acétylénique au moyen de seringues le plus rapidement possible afin d'éviter son réchauffement. Toutes ces réactions d'addition sont faites dans des fioles d'Erlenmeyer avec agitation et en refroidissant éventuellement en cours de réaction si cela est nécessaire. Il faut rappeler que les solutions de DAP se décomposent spontanément d'autant plus rapidement que leur température est plus élevée. Cette décomposition, en concurrence avec la réaction de cycloaddition, oblige à utiliser un excès de DAP d'autant plus important que la réaction de cycloaddition est plus lente. Dans le cas des acétyléniques très réactifs pouvant conduire à des adduits doubles on n'utilise au contraire qu'un léger excès de DAP en travaillant à basse température. Les premières fractions de DAP rajoutées aux acétyléniques se décolorent en général instantanément. L'addition de DAP étant achevée, on laisse remonter la température au voisinage de  $0^{\circ}\text{C}$  et on conserve les solutions environ 12 h à cette température. Ceci permet de compléter les réactions et favorise le cas échéant la cristallisation des pyrazolénines.

Dans tous les cas où celles-ci ont spontanément cristallisé dans le mélange réactionnel nous les avons isolées pures par simple filtration à  $-78^{\circ}\text{C}$  (cas des pyrazolénines 1, 2, 3 et 6). Dans les autres cas leur purification (composés 4, 5 et 7) ou la séparation des adduits directs (8b-13b) et inverses (8a-13a) a été faite en chromatographiant les produits bruts après élimination des solvants sous pression réduite à température ambiante, sur colonne de silice (éluant: éther de pétrole 40-60 contenant de l'éther en proportions croissantes). La faible quantité d'éthylbenzène entraînée lors de la préparation du DAP ne gêne pour aucune des méthodes d'isolement utilisées: ce solvant pour préparer le DAP ne présente donc dans notre cas que des avantages par rapport à l'éther. Les données expérimentales détaillées figurent dans le Tableau 2.

**Remerciement**—Nous remercions la BASF pour le don de phényléthynylcarbinol nécessaire à la préparation des cétones conduisant aux pyrazolénines 3 et 6.

## RÉFÉRENCES

- <sup>1</sup>M. Franck-Neumann et C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* 15 (1969); M. Franck-Neumann et C. Buchecker, *Ibid.* 2659 (1969).
- <sup>2</sup>G. Ege, *Tetrahedron Letters* 1667 (1963).
- <sup>3</sup>E. Legoff et R. B. Lacount, *Tetrahedron Letters* 2333 (1967); J. C. Kauer et H. E. Simmons, *J. Org. Chem.* 33, 2720 (1968); E. Winterfeldt et R. Gericke, *Chem. Ber.* 101, 4022 (1968).
- <sup>4</sup>G. L. Closs, L. E. Closs et W. A. Böll, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3796 (1963).
- <sup>5</sup>N. Y. Demyanov et M. N. Doyarenko, *Bull. Acad. Sci. Russ.* 16, 297 (1922); N. Y. Demyanov et M. N. Doyarenko, *Ber.* 56, 2200 (1923); N. Y. Demyanov et M. N. Doyarenko, *Bull. Acad. Sci. Russ.* 23, 653 (1929).
- <sup>6</sup>E. P. Kohler et S. F. Darling, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 1177 (1930).
- <sup>7</sup>K. B. Wiberg et R. K. Barnes, *J. Org. Chem.* 23, 299 (1958).
- <sup>8a</sup>K. B. Wiberg, R. K. Barnes et J. Albin, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4994 (1957).
- <sup>8b</sup>Très récemment des éliminations par le t-butyrate de potassium ont permis d'accéder à de tels monoesters cyclopropéniques mais, probablement pour des raisons d'encombrement stérique, l'ester cyclopropanique de départ est obligatoirement un ester de tertio-butyle: V. Sander et P. Weyerstahl, *Angew. Chem.* 88, 259 (1976).
- <sup>9</sup>W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Second Edn, Chap. 9. Academic Press, New York (1971).
- <sup>10</sup>L. Vo Quang et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1525 (1965); W. J. Gensler, M. B. Floyd, R. Yanase et K. Pober, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2397 (1969); et références citées; M. Vidal, C. Dumont et P. Arnaud, *Tetrahedron Letters* 5081 (1966); M. Jautelat et V. Schwarz, *Ibid.* 5101 (1966); C. Dumont et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2301 (1973).
- <sup>11</sup>G. L. Closs, *Advances in Alicyclic Chemistry* (Edited by Harold Hart and G. J. Karabatsos), Vol. 1, p. 62. Academic Press, New York (1966).
- <sup>12</sup>G. L. Closs et W. A. Böll, *Angew. Chem.* 75, 640 (1963); G. L. Closs et W. A. Böll, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3904 (1963).
- <sup>13</sup>R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm et H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* 73, 170 (1961).
- <sup>14</sup>M. Franck-Neumann, Thèse de doctorat-ès-Sciences, Strasbourg (1968).
- <sup>15</sup>L. Schrader, *Chem. Ber.* 104, 941 (1971).
- <sup>16</sup>H. Staudinger et A. Gaule, *Ber.* 49, 1897 (1916).
- <sup>17</sup>P. C. Guha et D. K. Sankaran, *Ber.* 70, 1688 (1937); P. C. Guha et D. K. Sankaran, *Ibid.* 70, 2109 (1937).
- <sup>18</sup>S. Takei, T. Sugita et Y. Inouye, *Ann. Chem.* 618, 105 (1958); H. W. Walborsky, T. Sugita, M. Ohno et Y. Inouye, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5255 (1960).
- <sup>19</sup>A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)*, 464 (1966); A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (B)*, 991 (1967).
- <sup>20</sup>A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)*, 1719 (1966).
- <sup>21</sup>S. D. Andrews, A. C. Day, P. Raymond et M. C. Whiting, *Organic Syntheses* 50, 27 (1971).
- <sup>22a</sup>R. Huisgen, *Angew. Chem.* 67, 439 (1955).
- <sup>22b</sup>G. E. Palmer, J. R. Bolton et D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3708 (1974).
- <sup>23</sup>P. Schuster et O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* 96, 396 (1965).
- <sup>24</sup>A. Ledwith et D. Parry, *J. Chem. Soc. (C)*, 1408 (1966); D. W. Adamson et J. Kenner, *J. Chem. Soc.* 1553 (1937).
- <sup>25</sup>M. Franck-Neumann, *Angew. Chem.* 80, 42 (1968).
- <sup>26</sup>S. D. Andrews et A. C. Day, *Chem. Comm.* 902 (1967).
- <sup>27</sup>C. D. Nenitzescu et E. Solomonica, *Org. Synth.* 15, 62 (1935).
- <sup>28</sup>T. Curtius et K. Thun, *J. Prakt. Chem.* (2) 44, 161 (1891).
- <sup>29</sup>C. Moureu et J. C. Bongrand, *Ann. Chim. (9ème série)* 14, 47 (1920).
- <sup>30</sup>K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 39 (1946).
- <sup>31</sup>G. Dupont, *Ann. Chim. (8ème série)* 30, 490, 507 (1913).
- <sup>32</sup>C. Moureu et J. C. Bongrand, *Ann. Chim. (9ème série)* 14, 5 (1920).
- <sup>33</sup>T. W. Abbott et D. Althousen, *Organic Syntheses* 12, 36 (1932); T. W. Abbott, *Ibid.* 12, 60 (1932).
- <sup>34</sup>D. Nightingale et F. Wadsworth, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 416 (1945).
- <sup>35</sup>L. F. Chelpanova et L. N. Mashlyakovskii, *Zh. Organ. Khim.* 2(4), 602 (1966).
- <sup>36</sup>R. Vessière et F. Théron, *C. R. Acad. Sci.* 255, 3424 (1962).
- <sup>37</sup>C. Moureu et I. Lazennec, *Bull. Soc. Chim. (3ème série)* 35, 520 (1906).