

PHOTOLYSE D'ACYL-4 ET D'ACYL-5 PYRAZOLENINES.  
ACETYL-1 CYCLOPROPENES, VINYLCECOCARBENES ET VINYLCECOTENES\*.

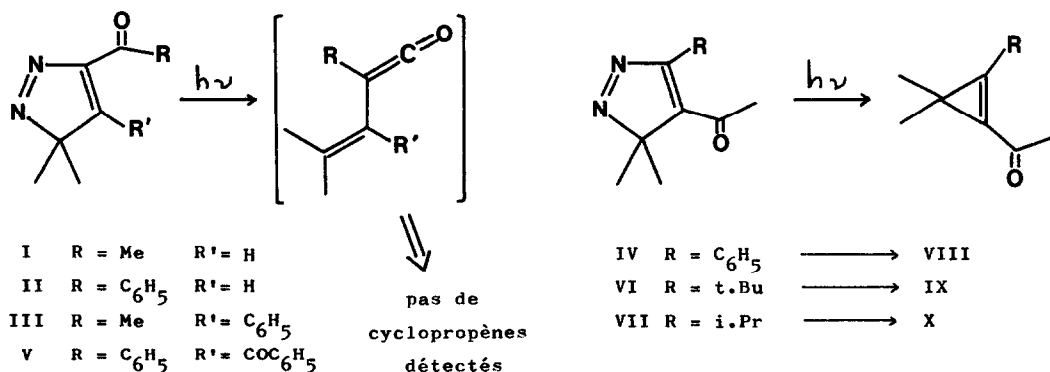
M. Franck-Neumann et C. Buchecker

Labo. Associé au CNRS n° 31 Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur  
1, rue Blaise Pascal, 67 - Strasbourg France

(Received in France 7 June 1973; received in UK for publication 19 June 1973)

Le récent travail de A.C. Day et de ses collaborateurs (2) concernant la photolyse de l'acétyl-5 pyrazolénine I nous incite à communiquer nos propres résultats dans ce domaine. Nous avons déjà signalé (3,4) que la photolyse de cette pyrazolénine ne permettait pas la synthèse d'un cyclopropène électrophile contrairement à ce que l'on observe avec les pyrazolénines du même type à fonction ester ou nitrile. Celles-ci conduisent par l'intermédiaire de diazoalcènes et de vinylcarbènes à des esters cyclopropéniques qu'on isole (3-6) ou à des nitriles cyclopropéniques utilisables in situ (1,5). L'échec de la synthèse d'un acylcyclopropène par irradiation de la pyrazolénine I pouvait avoir pour causes l'instabilité intrinsèque d'un tel cyclopropène électrophile ou une réaction de l'intermédiaire vinylcarbénique probable autre que la cyclisation en cyclopropène. Parmi ces dernières possibilités la plus immédiate est une rapide transposition de Wolff du cétocarbène intermédiaire (7) conduisant à un cétène au lieu de donner un acylcyclopropène.

Dans le but de trancher entre ces possibilités, nous avons irradié une série d'acyl-4 et d'acyl-5 pyrazolénines (tableau) pouvant a priori toutes conduire à des acylcyclopropènes mais où seuls les carbènes provenant des dérivés acylés en position 5 sont des cétocarbènes.



\* Cyclopropènes électrophiles IV. Précédent article dans cette série : (1).

La photolyse (10) des acyl-5 diméthyl-3,3 pyrazolénines I, II, III, et V conduit avec un dégagement d'eau maximum 70% de la quantité stoechiométrique d'azote à des mélanges de produits, notamment des polymères, sans formation décelable de cyclopropènes. Au contraire les acyl-4 diméthyl-3,3 pyrazolénines IV, VI et VII donnent lieu par irradiation à un dégagement quantitatif d'azote avec formation d'acétyl-1 diméthyl-3,3 cyclopropènes suffisamment stables pour être caractérisés :

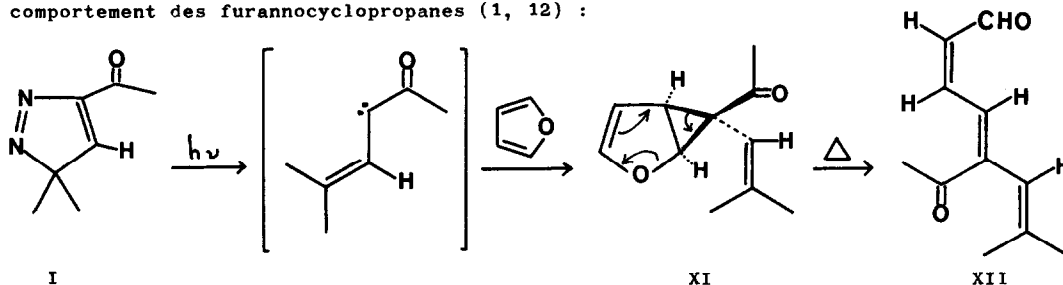
Cyclopropène	% isolé	IR (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\delta$ ppm : (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C et CH <sub>3</sub> CO-
VIII (5)	60	1792 ; 1665	304 (7300)	1,38 (6H, s) 2,42 (3H, s)
IX	60	1800 ; 1675	252 (5900)	1,30 (6H, s) 2,37 (3H, s)
X	Mélange	1802 ; 1672		1,20 (6H, s) 2,20 (3H, s)

Dans tous les cas on passe par des diazoalcènes (IR, UV).

Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse d'une transposition de Wolff qui doit conduire dans ce cas à des vinylicétènes. Ces dérivés, à priori très réactifs et peu stables, peuvent se polymériser et réagir avec les pyrazolénines encore présentes expliquant le dégagement gazeux incomplet (11).

Pour vérifier ces hypothèses nous avons essayé de mettre en évidence les vinylicétocarbènes intermédiaires ainsi que les vinylicétènes qui en dérivent et qui se sont avérés trop instables pour être isolés.

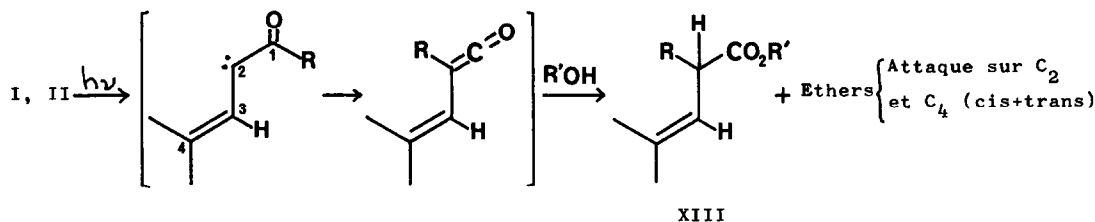
Ceci a pu être réalisé pour les cétovinylcarbènes dérivant des acyl-5 pyrazolénines en effectuant les irradiations dans le furanne dont nous avons déjà montré la réactivité envers les vinylcarbènes (1). Ainsi se forme à partir de la pyrazolénine I et à côté de quelques polymères, presque exclusivement le trans-divinylcyclopropane XI (cycloaddition stéréospécifique ; Rdt > 50%) qui se transpose dès la température ordinaire en un seul produit, l'aldéhyde triénique XII ( $\delta_{\text{CHO}}$  : 10,26ppm, doublet J=7,5 Hz) en accord avec le comportement des furannocyclopropanes (1, 12) :



Cette cycloaddition de cétocarbène sur une oléfine se fait exceptionnellement bien comparée aux additions des cétocarbènes d'origine photochimique en général (13). La liaison C=C des cétovinylcarbènes leur confère donc une plus grande réactivité carbénique vis-à-vis des oléfines au détriment de la transposition de Wolff. Ceci peut être dû à un état triplet (13) difficilement conciliable toutefois avec la stéréospécificité de l'addition observée avec le furanne. En effet dans les mêmes conditions de photolyse la benzoylpyrazolénine II qui devrait normalement conduire à un cétocarbène triplet (14) donne avec le furanne les cis- et trans-divinylcyclopropanes correspondants qui se transposent

rapidement en un mélange d'aldéhydes insaturés et de produit de transposition de Cope (oxa-8 bicyclo(3.2.1) octadiène-2,6).

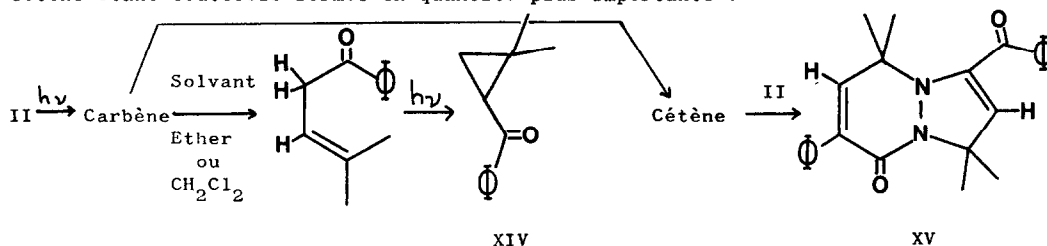
La mise en évidence des vinylcétènes a pu être réalisée par obtention des esters insaturés XIII en irradiant les acyl-5 pyrazolénines dans les alcools mais différents éthers que l'on peut faire dériver des cétocarbènes prédominant largement à côté des  $\Delta^2$ -pyrazolines d'addition thermique :



Le meilleur résultat est obtenu en irradiant la pyrazolénine II dans l'isopropanol. L'ester XIII ( $R=C_6H_5$ ,  $R'=i.Pr$ ) devient alors le produit principal (18% isolé).

Remarquons que les irradiations dans le furanne ne conduisent qu'à des produits d'addition des cétovinylcarbènes sans formation de produits de cycloaddition avec un vinylcétène. Les éthers vinyliques réagissant bien avec les vinylcétènes (15) on peut en déduire que la transposition de Wolff passe dans ce cas par un cétocarbène libre.

La photolyse de la benzoylpyrazolénine II dans des solvants plus inertes est intéressante a priori à cause de la stabilité potentielle du phénylvinylcétène qui en dérive et à cause de la forte probabilité de passage par des intermédiaires triplets. Elle conduit cependant au même résultat (2) que celle de l'acétylpyrazolénine I, la cyclopropylcétone étant toutefois formée en quantité plus importante :



La cyclopropylcétone XIV isolée avec un rendement de 13% (16) peut provenir de la photoréduction du cyclopropène correspondant (2) ou de la transposition oxa-di- $\pi$ -méthane de la phénylcétone  $\beta,\gamma$ -insaturée (17) pouvant se former à partir du benzoylcarbène triplet par abstraction d'hydrogène (14). Nous attribuons à l'adduit de Diels-Alder entre pyrazolénine et vinylcétène la structure XV (RMN : 4 singulets à 1,32ppm(6H) ; 1,82ppm(6H) ; 5,46ppm(1H) ; 6,22ppm(1H) et 10H aromatiques entre 7,14 et 8,09ppm) par analogie avec celle établie par DAY et ses collaborateurs à partir de la pyrazolénine I.

Signalons enfin que nous n'avons pas observé la formation des cyclobutéones isomères de valence des vinylcétènes au cours de ces photolyses mais l'absence de ces dérivés a été également constatée par d'autres auteurs travaillant sur des vinylcétènes notamment SCHIESS et ses collaborateurs (18).

Tableau

Les pyrazolénines I à VI sont obtenues par réaction du diazo-2 propane (DAP) sur les acétyléniques indiqués en solution dans l'éther. La pyrazolénine VII (liq.) est obtenue avec un rendement de 65% par décomposition thermique à 110° de la bis $\Delta$ -pyrazoline anti que donne un excès important de DAP avec la méthyléthynylcétone (3).

Pyrazolénine	Acétylénique	Temp.	Excès DAP	Purification	F°	Rdt.	Ref.
I	$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{COCH}_3$	-78°	1,2x	Recrist. à -78°	115,5	80%	(3), (8)
II	$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	-50°	2x	Recrist. à -78°	91°	65%	(5), (9)
III IV	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C}-\text{COCH}_3$	0°	1,6x	Chromatographie sur $\text{SiO}_2$	84° liq.	40% 32%	(5) (5)
V	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC} \equiv \text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	-30°	2,5x	Recrist. à -78°	133°	80%	
VI	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{COCH}_3$	0°	2,5x	Recrist. à -78°	65°	80%	(8), (9)

## Notes et références :

Les caractéristiques spectroscopiques générales ainsi que les microanalyses des produits décrits dans ce mémoire sont en accord avec les structures indiquées.

- 1) M. Franck-Neumann, C. Buchecker *Angew. Chem.* **82**, 549 (1970).
- 2) A.C. Day, A.N. Mc Donald, B.F. Anderson, T.J. Bartczak, O.J.R. Hodder *J.C.S. Chem. Comm.* **1973**, 247.
- 3) M. Franck-Neumann Thèse Dr.-ès-Sciences, Strasbourg, 1968.
- 4) M. Franck-Neumann, C. Buchecker *Tetrahedron Letters* **1969**, 15.
- 5) C. Buchecker Thèse 3ème cycle, Strasbourg, 1971.
- 6) A.C. Day, R.N. Inwood *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 1065.
- 7) L. Horner, E. Spietschka *Chem. Ber.* **85**, 225 (1952).
- 8) C. Dumont, J. Naire, M. Vidal, P. Arnaud *Compt. rend.* **268** (C), 348 (1969).
- 9) Arnaud et ses collaborateurs signalent qu'ils n'ont pas réussi à synthétiser la pyrazolénine II à partir du diazo-2 propane (8). Nous avons pour notre part pu préparer ce composé aussi aisément que la pyrazolénine I dans les conditions indiquées, c'est-à-dire à froid et sans utiliser un trop grand excès de DAP. La pyrazolénine VI a déjà été signalée par ces mêmes auteurs comme seul produit d'addition du DAP sur le t. butylacétylacétylène toutefois sans indication de rendement.
- 10) Irradiations effectuées sous azote en solution dans l'éther (1 à 2%) dans un appareil en verre pyrex vers 15° avec une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression.
- 11) La structure par rayons X de l'adduit entre vinylcétène et pyrazolénine obtenu par photolyse de la pyrazolénine I fait l'objet du travail cité en référence (2). Les données spectroscopiques usuelles ne permettent pas d'attribuer une structure univoque à cet adduit.
- 12) J. Novak, F. Sorm *Collection Czechoslov. Chem. Comm.* **23**, 1126 (1958)  
G.O. Schenck, R. Steinmetz *Liebigs Ann. Chem.* **668**, 19 (1963).
- 13) M. Jones Jr., W. Ando *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2200 (1968).
- 14) D.O. Cowan, M.M. Couch, K.R. Kopecky, G.S. Hammond *J. Org. Chem.* **29**, 1922 (1964).
- 15) G.B. Payne *J. Org. Chem.* **31**, 718 (1966).
- 16) Spectre de RMN très proche de celui du diméthyl-2,2 acétylcyclopropane. Ce spectre nous a été aimablement communiqué par le Dr. M. Pereyre (Faculté des Sciences de Talence) que nous remercions ici.
- 17) R.S. Givens, W.F. Oettle, R.L. Coffin, R.G. Carlson *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3957 (1971) et références citées.
- 18) P. Schiess, P. Radimerski *Angew. Chem.* **84**, 345 (1972) et références citées.