

ADDITIONS 1,3-DIPOLAIRES DU DIAZO-2-PROPANE SUR LE  
 DIACÉTYLENE ET EVOLUTION PHOTOCHIMIQUE DES 3H-PYRAZOLES FORMES.

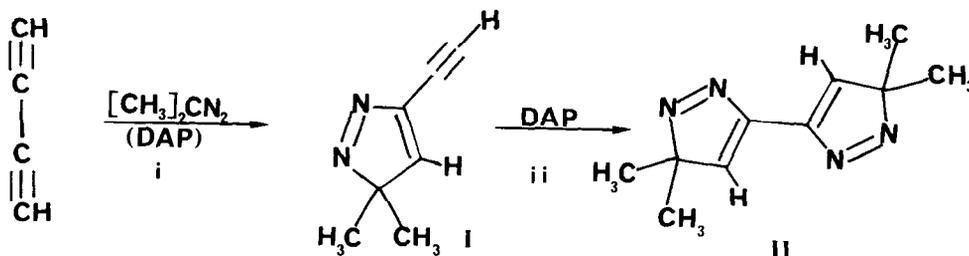
M. FRANCK-NEUMANN\*, P. GEOFFROY, J.J. LOHMANN

Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 687, Institut de Chimie  
 de l'Université Louis-Pasteur, 1 rue Blaise Pascal 67008 STRASBOURG, FRANCE.

*Diacetylene reacts with 2-diazopropane to give the acetylenic 3H-pyrazole I and the bis 3H-pyrazole II. By photolysis both azo-heterocycles lead to rearranged acetylenic compounds. The observed products are best explained by the intervention of unsaturated carbenes which do not cyclize into cyclopropenes.*

Les gem-diméthylpyrazolénines fonctionnalisées (esters, nitriles, sulfoxydes) conduisent par photolyse à des cyclopropènes résultants de la cyclisation d'intermédiaires vinylcarbéniques (1,2). Cette évolution intramoléculaire est en partie inhibée si la photolyse est effectuée dans un solvant insaturé bon accepteur de carbène (2,3). Une forte réactivité intermoléculaire ayant été observée avec les vinylcarbènes à substituants cyano (3), nous avons cherché à savoir comment se comporterait un éthynylvinylcarbène. A priori, en effet, un substituant à triple liaison  $C \equiv C$  pouvait faire évoluer dans le même sens la réactivité carbénique que le substituant  $C \equiv N$  (4).

Dans ce but nous avons fait réagir le diazo-2 propane (DAP) avec le diacétylène, préparé selon la littérature à partir du dichloro-1,4 butyne-2 (5). Bien que la triple liaison ne soit pas activée ici par un substituant électroattracteur, la réactivité est assez élevée pour conduire non seulement au monoadduit I mais encore à la bis-pyrazolénine II, seule formée si un excès de DAP est utilisé :



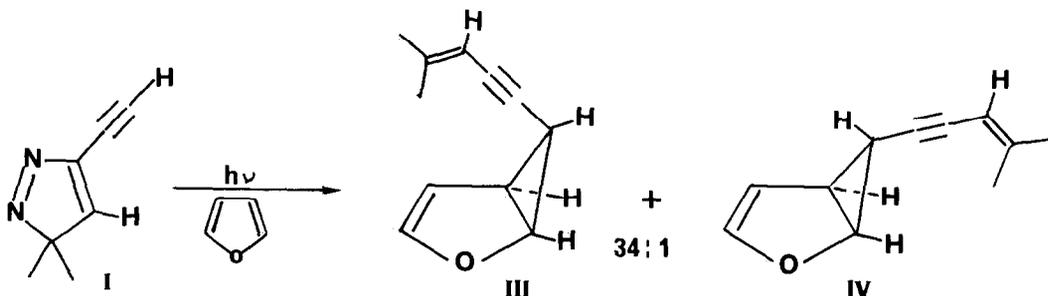
i : 1,5 éq. DAP, ether, - 25° C (42 % I et 20 % II) ii : 2 éq. DAP, ether, 0° C (60 % II)  
 Séparation : cristallisation à - 78° C (II) et chromatographie sur  $SiO_2$ , hexane à 30 % ether (I).

I :  $C_{11}H_{14}N_2$  cristaux inc. brunissant à l'air et à la lumière  $F = 79^{\circ},5$  C IR ( $CCl_4$ ) : 3310, 2120, 1600  $cm^{-1}$  UV ( $CH_3CN$ ) : 260 nm (2700) et 350 nm (200) RMN ( $CDCl_3$  / TMS)  $\delta = 1,44$  (6H, S) ; 3,32 (1H, S) et 7,08 (1H, S)

II :  $C_{10}H_{14}N_2$  cristaux incolores jaunissant à l'air et à la lumière  $F = 219^{\circ}$  C IR ( $CHCl_3$ ) : 1665, 1555  $cm^{-1}$  UV ( $CH_3CN$ ) : 262 nm (9100), 271 nm (7450) et 349 nm (430) RMN ( $CDCl_3$  / TMS) :  $\delta = 1,54$  (12H, S) et 7,53 (2H, S)

Les cycloadditions 1,3-dipolaires observées sont régiospécifiques, de sorte qu'un seul adduit est formé lors de chaque addition, en accord avec les résultats d'une étude portant sur le diazométhane et conduisant donc à des pyrazoles au lieu de pyrazolénines (6).

La photolyse de l'éthynylpyrazolénine I dans l'éther ou le chlorure de méthylène (7) s'effectue avec un dégagement quantitatif d'azote mais aucun dérivé cyclopropénique ne peut être isolé. Le brut réactionnel n'est constitué que d'un mélange de produits peu stables que nous n'avons pas pu séparer par chromatographie et qui montre la sous-structure isobuténylique (RMN) ainsi que la présence d'un H acétylénique (IR). Il s'agit vraisemblablement de "dimères" de carbènes (8). Au contraire, l'irradiation en solution dans le furanne (9) conduit presque quantitativement au mélange de deux adduits cyclopropaniques III et IV, la forme syn étant très largement majoritaire :

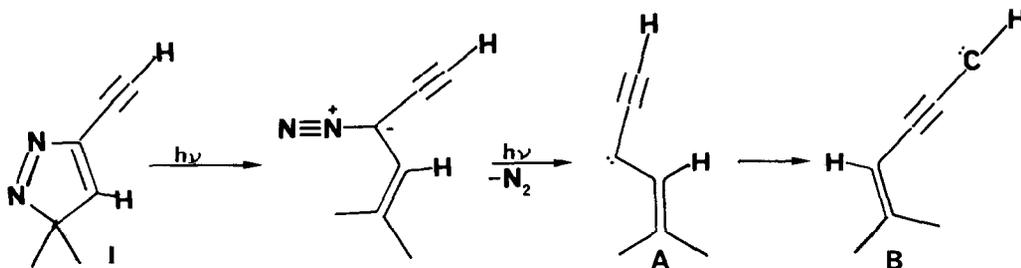


III et IV : 90 % en mélange, séparés par chromatographie sur  $SiO_2$  (hexane + 1 % ether)

III :  $C_{11}H_{12}O$  isomère le plus polaire liq. inc. (isolé 68 %) IR ( $CCl_4$ ) : 2205, 1630, 1590  $cm^{-1}$  RMN ( $CDCl_3$  / TMS) :  $\delta = 1,45$  (1H, dd,  $J = 8,0$  Hz et 5,3 Hz) ; 1,74 (3H, S large) ; 1,82 (3H, S large) ; 2,57 (1H, ddd,  $J = 8,0$  Hz, 5,3 Hz et 2,7 Hz) ; 4,63 (1H, t,  $J = 5,3$  Hz) ; 5,19 (1H, hept.,  $J \sim 1,2$  Hz) ; 5,23 (1H, t,  $J = 2,7$  Hz) et 6,41 (1H, d,  $J = 2,7$  Hz).

IV : isomère le moins polaire liq. inc. (isolé 2 %) IR ( $CCl_4$ ) : ne diffère de celui de III que dans la région 1350 à 800  $cm^{-1}$  RMN ( $CDCl_3$  / TMS) :  $\delta = 0,85$  (1H, m) ; 1,76 (3H, S large) ; 1,83 (3H, S large) ; 2,42 (1H, ddd,  $J = 5,3$  Hz, 2,6 Hz et 2,6 Hz) ; 4,61 (1H, dd,  $J = 5,3$  Hz et 1 Hz) ; 5,20 (1H, m) ; 5,37 (1H, t,  $J = 2,7$  Hz) et 6,28 (1H, d,  $J = 2,7$  Hz).

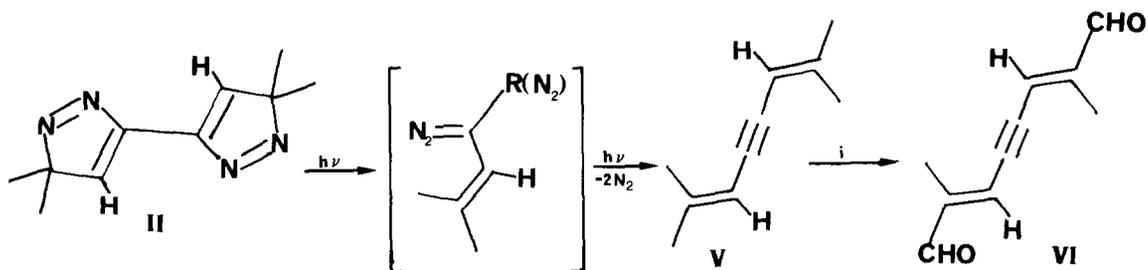
Ce résultat ne peut s'expliquer que par une transposition avant l'étape de l'addition (forme carbénique B). En effet, le vinylcarbène A résultant du départ d'azote après irradiation de la pyrazolénine I conduirait à des cyclopropanes à substituants éthynyle et isobutényle qui ne sont en fait pas observés.



La forme B, forcément linéaire au niveau de l'enchaînement acétylénique ne peut donc être mésomère du singulet A et nécessite par conséquent le passage par le triplet A. De ce fait B est selon toute vraisemblance également sous forme de triplet.

Remarquons que la transposition carbénique A  $\rightarrow$  B connaît des précédents illustrés surtout par l'étude fondamentale du propargylène de SKELL (10) qui ne semble pas, toutefois, avoir conduit à l'utilisation notoire d'autres alcynylcarbènes en synthèse (8,11) mais qui prouve que le propargylène transposé (équivalent de B) réagit bien sous forme de triplet (12).

La décomposition photochimique de la bis-pyrazolénine II dans des solvants inertes ou même dans un solvant insaturé comme l'ether vinylique conduit quantitativement avec dégagement des deux moles d'azote à l'hydrocarbure polyinsaturé V que l'on peut oxyder au moyen du dioxyde de sélénium en un dérivé bien connu en synthèse caroténoïde (13), le dialdéhyde VI :



i : 12 moles  $\text{SeO}_2$  pour 1 mole V, dioxane,  $90^\circ \text{C}$ , 10 h ; rendement : 60 %

V :  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ , liq. jaune pâle se peroxydant à l'air (14) IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 2190, 1640  $\text{cm}^{-1}$   
 RMN ( $\text{CDCl}_3$  / TMS) :  $\delta$  = 1,82 (6H, S large) ; 1,90 (6H, S large) et 5,45 (2H, m)

VI : F et UV identiques à ceux de la litt. (13).

IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 2820, 2710, 1680  $\text{cm}^{-1}$   $\nu$  (C=C) à 2180  $\text{cm}^{-1}$  très faible (15)  
 RMN ( $\text{CDCl}_3$  / TMS) :  $\delta$  2,02 (6H, S) ; 6,62 (2H, S large) et 9,59 (2H, S).

Cette formation de dérivé à triple liaison rappelle la synthèse d'acétyléniques par l'intermédiaire de bis-diazoalcanes (16), sans que l'on puisse toutefois préciser la chronologie du départ d'azote (17,18)

L'évolution photochimique des pyrazolénines I et II montre que la formation de cyclopropènes ne suit pas nécessairement la photolyse de précurseurs potentiels de vinylcarbènes mais que d'autres stabilisations

sont possibles, en particulier par réaction intermoléculaire.

L'étude de cette dernière fait l'objet de la communication suivante dans le cas de différents alcynylvinylcarbènes.

*Nous remercions la BASF pour les dons répétés en butyne-2 diol-1,4.*

REFERENCES :

- 1.) C. DIETRICH-BUCHECKER, M. FRANCK-NEUMANN  
Tetrahedron 33, 751 (1977)
- 2.) M. FRANCK-NEUMANN, J.J. LOHMANN  
Angew. Chem. 89, 331 (1977)  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 323 (1977)
- 3.) M. FRANCK-NEUMANN, C. DIETRICH-BUCHECKER  
Tetrahedron 34, 2797 (1978)
- 4.) R. HOFFMANN, G.D. ZEISS, G.W. VAN DINE  
J. Amer. Chem. Soc. 90, 1485 (1968)
- 5.) J.B. ARMITAGE, E.R.H. JONES, M.C. WHITING  
J. Chem. Soc. 1951, 44
- 6.) H. REIMLINGER, J.J.M. VANDERWALLE, A.V. OVERSTRAETEN  
Liebigs Ann. Chem. 720, 124 (1968)
- 7.) Les irradiations sont effectuées vers 12° C, sous argon, en solution à 1 % dans un appareil en verre pyrex ( $\lambda > 300$  nm) avec une lampe Philips HPK 125.
- 8.) Dimères de carbènes et cyclopropanation mais sans transposition de carbène :  
H. HAUPTMANN  
Tetrahedron 32, 1293 (1976)
- 9.) Le furanne est un excellent accepteur de carbènes, utilisé avec succès au cours de nos précédentes études de vinylcarbènes, qui allie la réactivité d'un diène à un caractère nucléophile certain.
- 10.) P.S. SKELL, J. KLEBE  
J. Amer. Chem. Soc. 82, 247 (1960)
- 11.) Utilisations du propargylène lui-même :  
M.B. D'AMORE, R.G. BERGMAN,  
J. Amer. Chem. Soc. 91, 5694 (1969)  
R.G. BERGMAN, V.J. RAJADHYAKSHA  
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2163 (1970)
- 12.) R.A. BERNHEIM, R.J. KEMPF, J.V. GRAMAS, P.S. SKELL  
J. Chem. Phys. 43, 196 (1965)
- 13.) H.H. INHOFFEN, O. ISLER, G. VON DER BEY, G. RASPE, P. ZELLER, R. AHRENS  
Liebigs Ann. Chem. 580, 7 (1953)  
P. MILDNER, B.C.L. WEEDON  
J. Chem. Soc. 1953, 3294
- 14.) B. LYTHGOE, I. WATERHOUSE  
J. C. S. Perkin I 1979, 2429
- 15.) Cette bande à  $2180\text{ cm}^{-1}$  est au contraire forte dans le spectre IR du monoaldéhyde qui résulte d'une oxydation incomplète de l'hydrocarbure V.
- 16.) A. KREBS Cyclic acetylenes, dans Chemistry of Acetylenes, H.G. VIEHE ed.  
Pg 987, Marcel DEKKER, NEW YORK 1969.
- 17.) Une autre analogie réside dans l'obtention du pentène-3 yne-1 al-5 par thermolyse du diazométhyl-1 furanne :  
R.V. HOFFMAN, H. SHECHTER  
J. Amer. Chem. Soc. 93, 5940 (1971)
- 18.) Un intermédiaire à fonction diazoïque est certain comme le montre le spectre IR d'un échantillon prélevé en cours de photolyse ( $\nu\text{ C=N=N}; 2050\text{ cm}^{-1}$ ).  
(Received in France 10 February 1983)