

## VINYLCARBENES ACYCLIQUES: REACTIONS DE CYCLOADDITIONS INTERMOLECULAIRES<sup>1</sup>

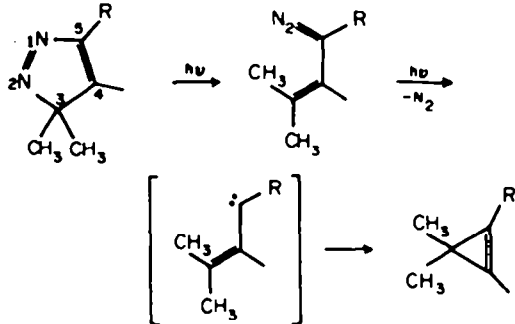
M. FRANCK-NEUMANN\* et C. DIETRICH-BUCHECKER

Equipe de Recherche associée au CNRS No. 687, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67008-Strasbourg, France

(Received in France 14 December 1977; Received in the UK for publication 4 April 1978)

**Abstract**—The photolysis of 3,3-dimethyl-3H-pyrazoles in unsaturated solvents leads in good yields and often with high stereoselectivity, to vinylcarbene cycloadducts. This direct synthesis of vinylcyclopropanes, vinylcyclopropenes and divinylcyclopropanes shows that acyclic vinyl carbenes are not necessarily intramolecularly stabilized. They can actually be trapped by olefins, acetylenes or dienes, depending on the carbene substituents. Cyano vinyl carbenes are the most efficient intermolecular cycloaddenda examined so far, but carbalkoxy and even ketovinylcarbenes can undergo cyclopropanation reactions with dienes, with little competition from the Wolff rearrangement in the last case.

Dans une publication précédente,<sup>2</sup> nous avons signalé quelques difficultés rencontrées au cours de la synthèse de cyclopropènes électrophiles par photolyse des gem-diméthylpyrazolénines:



Ainsi l'irradiation des acyl-5 pyrazolénines (R = COR') ne conduit-elle en général pas à des acylcyclopropènes<sup>3</sup> et les cyclopropènes obtenus au départ d'alkyl-5 pyrazolénines (R = alkyle) sont parfois accompagnés de diènes conjugués. Ces complications peuvent être expliquées par des réactions de stabilisation intramoléculaires des vinylcarbènes intermédiaires autres que la classique cyclisation en cyclopropène.

Par contre la formation d'une quantité importante de produits cyanés contenant les groupes éthers et isobutényles au cours de l'irradiation de la diméthyl-3,3 dicyano-4,5 pyrazolénine dans l'éther éthylique, à côté de peu de cyclopropène seulement, ne s'explique que par une réaction d'insertion intermoléculaire du cyanovinylcarbène formé.

La stabilisation des vinylcarbènes uniquement par voie intramoléculaire ne semble donc pas inéluctable. A la suite de cette observation nous avons cherché à savoir dans quelle mesure et en fonction de quels substituants les vinylcarbènes pouvaient être des réactifs intermoléculaires ce qui, outre l'intérêt fondamental, leur conférerait un attrait nouveau en synthèse organique.

\*Les éthers vinyliques cycliques ont en fait été étudiés à la suite de l'étonnante stéréospécificité observée avec le furane (voir plus loin).

<sup>1</sup>Nous ne nous préoccuperons pas ici de savoir s'il s'agit de réactions de carbènes libres ou de précurseurs photoexcités, ce problème n'étant pas spécifique aux vinylcarbènes.

C'est l'étude de cette réactivité intermoléculaire vis-à-vis des alcènes, des diènes conjugués, des aromatiques et d'un alcyne qui fait l'objet du présent article. La plus grande part de nos recherches a été effectuée au départ de la diméthyl-3,3 cyano-5 pyrazolénine 1 qui a été irradiée dans divers solvants insaturés.

### CYANOVINYLARBENES

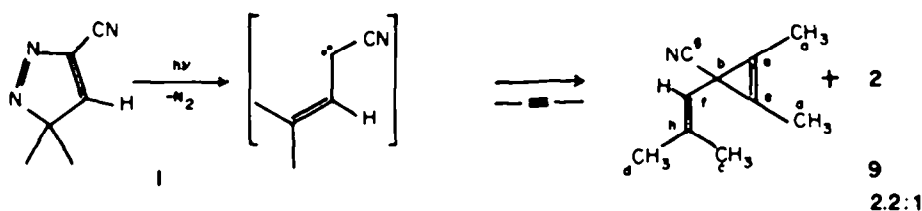
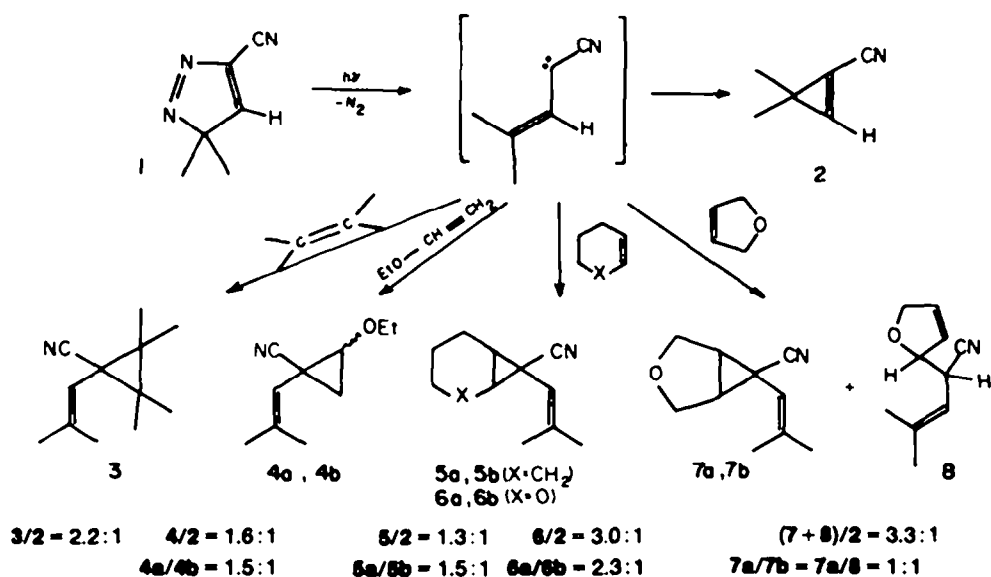
#### Cycloadditions sur les monooléfines

Les irradiations de la cyanopyrazolénine 1 dans le tétraméthyléthylène, l'éther vinylique, le cyclohexène, le dihydro-3,4-2H-pyranne et le dihydro-2,5 furanne<sup>4</sup> conduisent à côté du cyclopropène 2 uniquement aux vinylcyclopropanes 3 à 7 à l'exception de celle dans le dihydro-2,5 furanne où une notable quantité de produit d'insertion dans la liaison C-H allylique est également formée.<sup>5</sup> D'après les spectres de RMN des mélanges bruts seuls ces produits sont formés. Le bilan avant isolement des constituants est donc quantitatif. Les proportions qui reflètent la réactivité intermoléculaire par rapport à la stabilisation intramoléculaire (produit d'addition/cyclopropène 2) sont données directement dans la figure ainsi que les proportions d'isomères formés quand il y a lieu.

Les dérivés de cycloaddition 3 à 7 obtenus présentent tous des spectres de RMN relativement simples avec comme caractéristique commune le groupe isobutényle (groupes méthyles entre 1.70 et 1.90 ppm et proton vinylique sous forme de singulet très large ou d'heptuplet mal résolu entre 4.90 et 5.05 ppm). Ils proviennent manifestement tous d'une addition intermoléculaire de vinylcarbène sur la double liaison du solvant.<sup>6</sup>

#### Cycloaddition sur le butyne-2

Irradiée dans le butyne-2, la pyrazolénine 1 conduit, à côté du cyclopropène 2, au seul produit d'addition 9 (9/2 = 2.2:1) qui est un vinylcyclopropène. L'absorption IR caractéristique des cyclopropènes<sup>4</sup> étant toutefois relativement faible ici et à fréquence très élevée (1910 cm<sup>-1</sup>), nous avons cherché une confirmation de structure par résonance magnétique nucléaire de <sup>13</sup>C. Celle-ci montre (Figure) que nous sommes bien en présence du vinylcyclopropène 9 et non d'un éventuel produit de transposition. En fait la bande cyclopropénique semble toujours faible en IR pour les dialkyl-1,2 cyclopropènes semblables à celui-ci.<sup>7</sup>



a: 8.3 ppm(q); b: 15.1 ppm(s); c: 18.8 ppm(q); d: 25.6 ppm(q); e: 108.2 ppm(s); f: 121.2 ppm(d); g: 124.2 ppm(s); h: 138.2 ppm(s).

#### Cycloadditions sur les diènes conjugués et les aromatiques

Sur le plan fondamental la réaction d'un vinylcarbene avec un diène conjugué présente plus d'intérêt qu'avec une monooléfine. En effet celui-ci peut être considéré à l'état singulet comme un système allylique à deux électrons  $\pi$  (orbitale p vacante) ou à quatre électrons  $\pi$  (orbitale p doublement occupée). Dans le premier cas le vinylcarbene, isoélectronique d'un cation allyle, pourrait donner lieu avec un diène conjugué à une réaction de cycloaddition concertée à 4+2 électrons conduisant à un cycloheptadiène-1,4. Dans le deuxième cas, isoélectronique de l'anion allyle, il pourrait conduire à une réaction de cycloaddition concertée à 2+4 électrons avec une seule double liaison du diène conduisant ainsi à un vinyl-3 ou vinyl-4 cyclopentène.<sup>6</sup>

Cette deuxième possibilité de cycloaddition n'ayant pas été observée avec les monooléfines<sup>7</sup> est donc également peu probable au départ de diènes, mais l'obtention directe de cycloheptadiènes reste possible. C'est pourquoi nous avons essentiellement étudié des diènes conjugués cis, c'est-à-dire le cyclopentadiène puis le furanne et le thiophène.

(a) *Photolyse dans le cyclopentadiène.* L'irradiation dans le cyclopentadiène fraîchement distillé conduit à un mélange complexe de produits (RMN) dont on n'arrive à isoler à l'état pur par chromatographie sur florasil que l'adduit de Diels-Alder endo 10 de la pyrazolénine de

départ sur le cyclopropène 2.<sup>7</sup> Les isomères 11, 12a (cis) et 12b (trans) provenant respectivement de l'addition du cyclopropène 2 sur le cyclopentadiène et de l'addition intermoléculaire du vinylcarbene sur l'une de ses doubles liaisons (rapport RMN: 12/11 = 1.5:1 et 12a/12b = 2:1) n'ont par contre pas pu être isolés purs.

L'évolution thermique du mélange des composés 11 et 12 dont l'origine est une tentative de purification par CPG est intéressante: chauffés à 190°C durant 2 hr ils se transforment en deux produits 13 et 14 non séparables. La formation du cycloheptadiène ponté s'explique aisément par isomérisation thermique de type divinylcyclopropanique des composés 12. Le quadricyclane 13 quant à lui provient de l'isomérisation thermique de l'adduit 11 analogue à celles décrites en série phénylée<sup>8</sup> ou perfluorée,<sup>9</sup> ce qui a pu être vérifié par thermolyse du produit 11 pur préparé par photolyse de l'adduit 10.

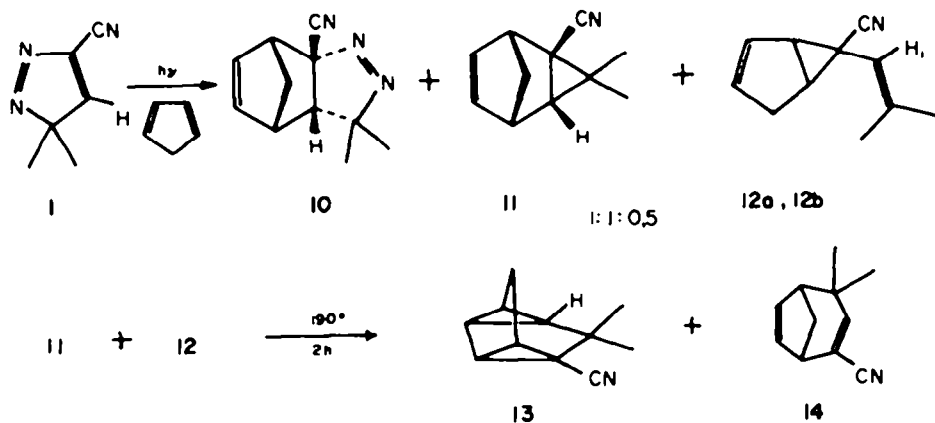
Le cyclopentadiène est un diène très réactif qui, comme nous l'avons vu, réagit avec la pyrazolénine déjà avant photolyse pour donner l'adduit 10. C'est pourquoi nous avons continué cette étude avec des diènes conjugués cisoides moins réactifs comme le furanne et le thiophène.

(b) *Photolyse dans le furanne.* La photolyse de la pyrazolénine 1 dans le furanne s'effectue anormalement en ce sens que l'habituelle coloration jaune-orange développée en cours de photolyse et qui provient du passage par un diazoalcène est ici remplacée par une très intense coloration rouge-violette<sup>4</sup> qui disparaît à nouveau presque totalement en cours de photolyse.

Dans un premier temps nous avons isolé plusieurs produits de cette expérience mais en la répétant et en effectuant l'analyse du brut obtenu avec précaution ( $\theta < 15^\circ$ ) nous avons constaté que le seul produit 16 s'est formé en cours de photolyse à côté du cyclopropène 2,

<sup>6</sup> Mêmes électrophiles comme l'acrylonitrile et l'acrylate de méthyle qui ne conduisent qu'à des vinylcyclopropanes (à paraffine).

<sup>7</sup> L'intensité de ce phénomène est telle qu'au maximum de la coloration le brûleur à vapeur de mercure n'est plus visible que comme un mince trait lumineux sur fond violet foncé.



présent sous la forme de son adduit de Diels-Alder avec le furanne 15 (rapport 2.5:1).

Le divinylcyclopropane 16 au spectre de RMN très caractéristique (cf. Tableau 1), résulte de l'addition intermoléculaire, ici stéréospécifique, du vinylcarbène sur le furanne fonctionnant comme simple oléfine. La configuration *cis*-divinylcyclopropanique du composé 16 a pu être établie grâce à la réduction sélective de la double liaison furannique. En effet le déplacement chimique du proton vinylique H<sub>i</sub> du groupe isobutényle à 4.54 ppm pour 16 passe à 4.93 ppm pour le produit réduit 17 par suite de la suppression du blindage dû à la double liaison. Nous avons par ailleurs remarqué<sup>1</sup> que l'adduit 16 se transforme lentement déjà à température ambiante pour donner à côté d'aldéhydes polyinsaturés provenant d'une transposition de type furannocyclopropanique,<sup>10</sup> un oxa-8 bicyclo[3.2.1]octadiène-2,6 résultant d'une transposition de Cope.<sup>11</sup> Cette basse température de transformation est également en faveur de la configuration *cis* du produit 16 initial.<sup>12</sup>

Le résultat de cette irradiation est surprenant puisque la seule addition observée conduit stéréospécifiquement à l'isomère cyclopropanique stériquement le moins favorable et non seulement stéréosélectivement comme c'est le cas pour certaines autres additions carbéniques.<sup>13</sup>

<sup>1</sup>Dans ce dernier cas les adduits *cis*-divinylcyclopropanique, se transposant en cycloheptadiène dès la température ambiante, et *trans*-divinylcyclopropanique (transposition au-dessus de 150°) sont formés dans le rapport 1.3:1.

(c) *Photolyse dans le thiophène.* Malgré son caractère aromatique qui pourrait faire craindre une notable désactivation, le thiophène réagit au contraire très bien avec le vinylcarbène puisque le rapport entre produits intermoléculaires et cyclopropène est ici de 4 à 1. Dans ce cas les deux isomères *cis* et *trans*-divinylcyclopropanique sont formés, avec cependant une très grande stéréosélectivité en faveur de l'adduit *cis* 18a (rapport 15:1).

Les structures *cis* et *trans*-divinylcyclopropaniques sont ici facilement attribuables par suite de la différence importante de déplacement chimique des protons vinyliques des groupes isobutényles (*cis*: 4.65 ppm; *trans*: 5.08 ppm) que montrent les spectres de RMN des produits 18a et 18b séparés.

La très grande stéréosélectivité observée avec le thiophène et la stéréospécificité que montre le furanne contrastent avec la faible stéréosélectivité constatée avec le cyclopentadiène ou le diméthyl-2,3 butadiène.<sup>9</sup> C'est pour cette raison, et parce qu'un éther d'énol non cyclique comme l'éther vinylique ne montre également qu'une faible stéréosélectivité que nous avons effectué les photolyses dans le dihydro-3,4-2H-pyranne et le dihydro-2,5 furanne.

(d) *Cycloaddition du dicyanovinylcarbène sur le benzène.* Du fait de la réactivité déjà mentionnée du dicyanovinylcarbène vis-à-vis d'un solvant relativement inerte comme l'éther nous avons essayé de le faire réagir avec le benzène, connu pour ne réagir qu'avec des carbènes très réactifs. Irradiée en solution dans du ben-

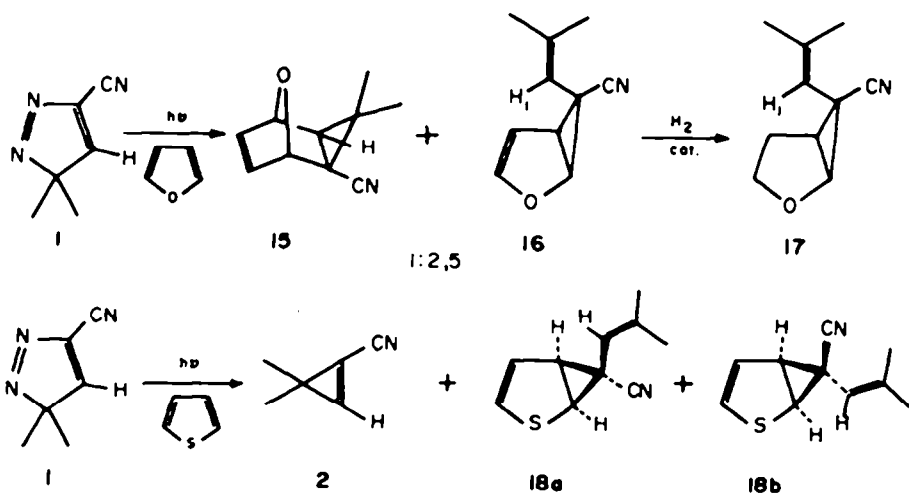


Tableau I. Caractéristiques spectroscopiques des adduits de vinylocarbènes\*

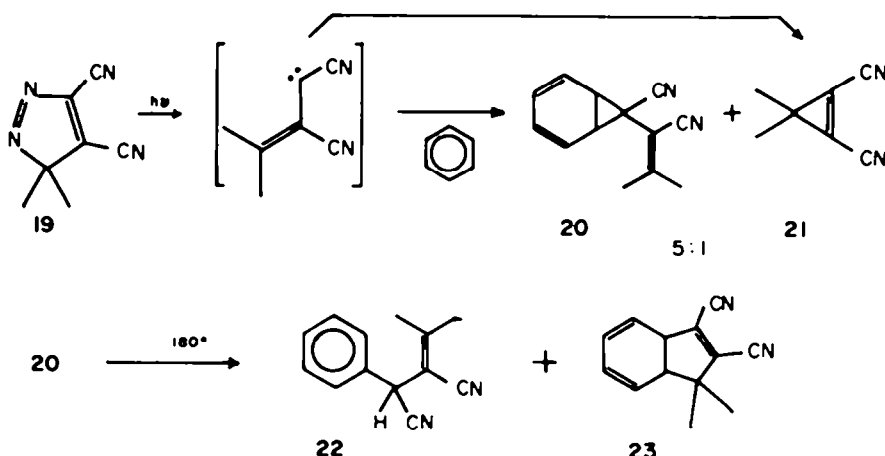
N°	IR $\text{cm}^{-1}$	RMN : $\delta$ en ppm $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$
<u>3</u>	1040 f 1664 f 2226 P	$\text{CH}_2-$ : 0,97(6H,s) et 1,15(6H,s) isobutényle : 1,73(6H,s large), 4,95(1H,m)
<u>4a</u>	1030 f 1090 P 1120 P 1660 f 2225 P	isobutényle : 1,74(3H,d,J=1,5Hz), 1,91(3H,d,J=1,2Hz) 4,95(1H,hept.) $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ : 3,62(2H,quad,J=7Hz) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$ : 1,22(3H,t,J=7Hz)
<u>4b</u>	1026 m 1060 P 1130 P 1664 f 2240 P	isobutényle : 1,70(3H,d,J=1,5Hz), 1,88(3H,d,J=1,2Hz) 4,89(1H,hept.) $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ : m.complexe : 3,25 à 4,00 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$ : 1,28(3H,t,J=7Hz)
<u>5a</u>	1645 m 2220 P	isobutényle : 1,68(3H,d,J=1,5Hz), 1,80(3H,d,J=1,5Hz) 5,04(1H,m,J=1,5Hz) H sur cycle : massifs entre 1,10 et 2,10
<u>6a</u>	1020 m 1060 P 1140 P 1660 m 2228 P	isobutényle : 1,68(3H,d,J=1,5Hz), 1,83(3H,d,J=1,5Hz) 4,92(1H,hept.) H en $\alpha$ de O : 3,67(1H,d,J=7Hz) (en jonction de cycles) H en $\alpha$ de O : 2H,m : 3,14 à 4,00 H sur cycle : 5H,m : 1,24 à 2,34
<u>6b</u>		spectre confondu avec isomère majeur sauf H isobutényle : 5,02(1H,m)
<u>7a</u>	1000 m 1080 P 2233 P	isobutényle : 1,76(3H,d,J=1,5Hz), 1,84(3H,d,J=1,2Hz) 4,88(1H,m) H en $\alpha$ de O : 3,80(4H,m) H en $\beta$ de O : 2,41(2H,m)
<u>7b</u>	1010 m 1080 P 2238 P	isobutényle : 1,72(3H,d,J=1,5Hz), 1,83(3H,d,J=1,2Hz) 5,06(1H,m) H en $\alpha$ de O : 4,00(2H,m), 4,10(2H,m) H en $\beta$ de O : 2,04(2H,m)
<u>8</u>	1080 P 2228 f	isobutényle : 1,70(3H,d,J=1,5Hz), 1,77(3H,d,J=1,5Hz) 5,22(1H,d,J=10Hz) $-\text{CH}=\text{CH}-$ : 2H,m : 5,66 à 6,26 H en $\alpha$ de O : 4,76(2H,m), 4,92(1H,m) $-\text{CH}-\text{CN}$ : 3,58(1H,td,J=10 et 4,5 Hz)
<u>9</u>	1660 f 1910 m 2210 P	isobutényle : 1,68(3H,d,J=1,5Hz), 1,87(3H,d,J=1,5Hz) 4,86(1H,hept.,J=1,5Hz) $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ : 2,06(6H,s)
<u>16</u>	1012 m 1150 P 1595 P 1685 m 2228 P	isobutényle : 1,67(3H,d,J=1,4Hz), 1,78(3H,d,J=1,2Hz) 4,54(1H,hept.) H jonct.cycl. : 3,04(1H,dd,J=2,8 et 5,5Hz), 4,94(1H,d,J=5,5Hz) H vinyliques : 5,16(1H,t,J=2,8Hz), 6,24(1H,d,J=2,8Hz)
<u>18a</u>	1665 m 2218 P	isobutényle : 1,72(3H,d,J=1,2Hz), 1,80(3H,d,J=1,2Hz) 4,65(1H,m) $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}$ : 6,20(1H,dd,J=1,2 et 6Hz) $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}$ : 5,60(1H,dd,J=3 et 6Hz) H jonct. $\alpha$ de S : 3,78(1H,dd,J=1,5 et 8 Hz) H jonct. $\beta$ de S : 3,40(1H,dd,J=3 et 8Hz)
<u>18b</u>		isobutényle : 1,75(3H,d,J=1,5Hz), 1,87(3H,d,J=1,2Hz) 5,08(1H,m) $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}$ : 6,41(1H,dd,J=1,5 et 6Hz) $\text{S}-\text{CH}=\text{CH}$ : 5,83(1H,dd,J=3 et 6Hz) H jonct. $\alpha$ de S : 3,34(1H,dd,J=1,5 et 7,5Hz) H jonct. $\beta$ de S : 3,00(1H,dd,J=3 et 7,5Hz)
<u>20</u>	1630 P 2225 P 2245 P	$\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ : 2,07(3H,s), 2,12(3H,s) H $\alpha$ de pont : 2,93(2H,m) H vinyliques : 6,20(4H,m)
<u>26</u>	1012 P 1150 P 1590 m 1700 P	isobutényle : 1,60(3H,d,J=1Hz), 1,70(3H,d,J=1Hz) 4,64(1H,hept.) H jonct.cycl. : 2,96(1H,dd,J=3 et 5,5Hz), 4,98(1H,d,J=5,5Hz) H vinyliques : 5,22(1H,t,J=3Hz), 6,29(1H,d,J=3Hz) $\text{CH}_3-\text{CO}_2$ : 3,66(3H,s)

Table 1. (Contd)

N°	$\nu_{\text{IR}}^{\text{cm}^{-1}}$	RMN : $\delta$ en ppm $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$
<u>28</u>	1710 F 1900 ff	isobutényle : 1,62(3H,d,J=1,2Hz), 1,70(3H,d,J=1,5Hz) 5,38(1H,hept.) $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ : 2,01(6H,s) $\text{CH}_3-\text{CO}_2$ : 3,63(3H,s)
<u>35</u>	1000 m 1670 F 1750 f	isobutényle : 1,59(3H,s1), 1,73(3H,d,J=1,2Hz) 4,99(1H,m) H vinyliques : 5,63(2H,s1) H autres : (4H,m) entre 2,00 et 2,64 $\text{CH}_3-\text{CO}$ : 2,16(3H,s)

\* Les caractéristiques des adduits qui n'ont pu être isolés purs (12a, 12b et 32) sont données dans la partie expérimentale.

\*\* Solvant :  $\text{CHCl}_3$  ; F = fort, m = moyen, f = faible.



zène anhydre dans les conditions habituelles, la diméthyl-3,3 dicyano-4,5 pyrazolénine 19 donne effectivement à côté du cyclopropène 21 le dicyanovinylnorcaradiène 20. Ce dernier est stable et ne se transpose qu'à température assez élevée (durée de demie-vie à  $160^\circ = 1\text{H}$ ) pour donner les seuls produits 22 et 23 isolés avec respectivement 56% et 5% de rendement.

Cette évolution thermique est en faveur d'une structure trans pour l'adduit 20 (Figure) car aucun dérivé résultant d'une transposition de Cope portant sur une double liaison cyclohexadiénique n'est formé. De même nous n'observons pas de composé cycloheptatriénique qui proviendrait de l'isomérisation de valence norcaradiène  $\rightarrow$  cycloheptatriène. Ce fait est à rapprocher des constatations de Ciganek concernant le dicyanonorcaradiène également stable.<sup>14</sup> L'interaction entre l'orbitale de Walsh antisymétrique occupée du cyclopropane et la plus basse vacante du substituant qui semble à l'origine de cette stabilisation<sup>15</sup> porte ici sur un groupe cyano et sur un groupe vinylo rendu électrophile par un deuxième substituant cyano. Il resterait à définir le rôle d'un groupe vinylo non électrophile mais le dérivé monocyané n'est pas accessible par la même voie, le monocyanocarbène dérivant de la pyrazolénine 1 n'étant plus assez réactif pour réagir avec le benzène.

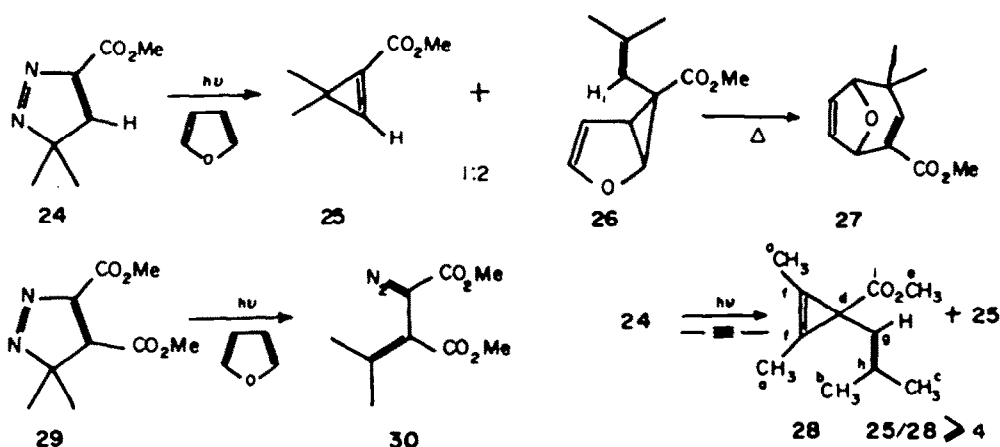
A la suite des résultats obtenus avec les cyanovinyl-carbènes, nous avons cherché à déterminer le rôle du deuxième substituant du centre carbénique. Nous avons par conséquent poursuivi cette étude par la photolyse de pyrazolénines à fonction ester et cétone.

#### CARBOMÉTHOXY-5 PYRAZOLÉNIQUES

Dans le cas de la carbométhoxy-5 pyrazolénine 24 l'intermédiaire vinylcarbenique a pu être mis en évidence par addition intermoléculaire sur l'une des doubles liaisons du furanne pris comme solvant d'irradiation. C'est à nouveau stéréospécifiquement un *cis*-divinyl-cyclopropane que l'on obtient à côté du cyclopropène 25. Le dérivé 26 ( $\delta_{\text{H}} = 4.65$  ppm) se transpose en effet lentement dès la température ambiante en l'ester oxa-8 bicyclo[3.2.1]octadiénique 27 sans aldéhyde cette fois-ci. Ce vinylcarbène à fonction ester semble cependant moins bien réagir de façon intermoléculaire que le cyanocarbène correspondant car avec le butyne-2 le produit d'addition 28 est nettement mineur par rapport au cyclopropène 25. L'irradiation, également dans le furanne, de la dicarbométhoxy-4,5 pyrazolénine 29 a permis d'isoler et de caractériser l'intermédiaire diazoïque 30 à côté d'une importante quantité de pyrazolénine de départ non transformée. Il se développe en effet au cours de cette photolyse une intense coloration rouge très sombre qui faisant office de filtre bloque apparemment le déroulement de la photolyse à ce stade.

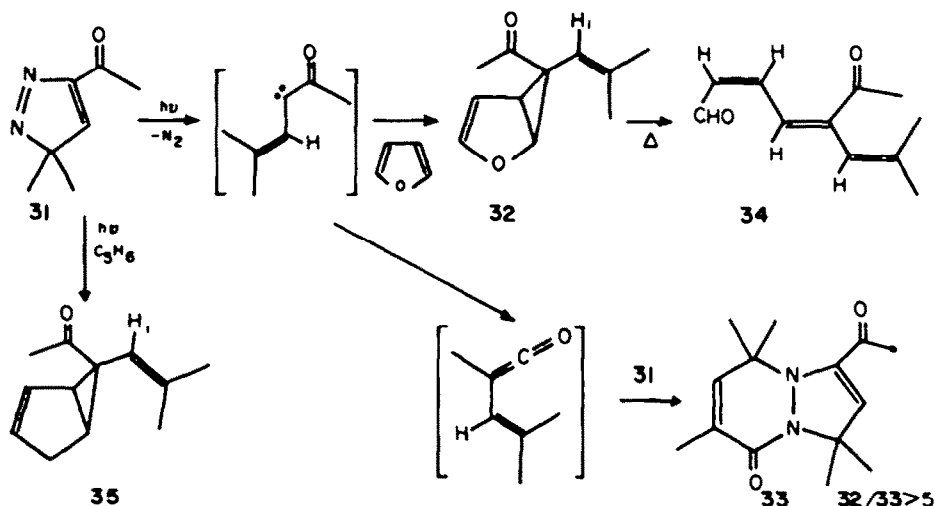
#### CÉTO-5 PYRAZOLÉNIQUES

Nous avons déjà signalé les difficultés d'obtention des acylcyclopropènes par irradiation des acyl-5 pyrazolénines. L'explication la plus immédiate de cet état de chose est une transposition de Wolff de l'intermédiaire cétocarbénique probable, plus rapide que la cyclisation en cyclopropène, avec dans ce cas formation de vinylcétènes.



28: Spectre de RMN  $^{13}\text{C}$ : a: 8.6 ppm(q); b: 18.9 ppm(q); c: 19.2 ppm(q); d: 20.3 ppm(s); e: 51.6 ppm(q); f: 106.5 ppm(s); g: 123.1 ppm(d); h: 135.6 ppm(s); i: 167.7 ppm(s).

Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse en irradiant l'acétyl-5 pyrazolénine 31 dans la furanne:



Cette irradiation qui s'accompagne d'une coloration rose-orange passagère conduit essentiellement au divinylcyclopropane 32 (>50%) et à une petite quantité de produit azoté 33 (<10%) le reste étant constitué de polymères (RMN). Ces différents composés n'ont pas été séparés par suite de l'instabilité du divinylcyclopropane 32 qui se transforme quantitativement en l'aldéhyde 34 après chauffage à 40°C pendant 3 hr. Cette décomposition thermique ne conduit pas ici à un dérivé oxabicyclique analogue à ceux formés en série cyanée ou ester et plaide en faveur d'une configuration trans pour le divinylcyclopropane 32. Le déplacement chimique du proton vinylique  $\text{H}_i$  ( $\delta = 4.88$  ppm) indique d'ailleurs par comparaison avec ceux des spectres des cis-divinylcyclopropanes 16 et 26 que ce proton ne se trouve pas dans le cône de blindage de la double liaison furannique.

La configuration trans pour le divinylcyclopropane 32 est donc extrêmement vraisemblable. L'addition intermoléculaire du cétovinylcarbone sur le furanne est en tout cas à nouveau stéréospécifique. L'obtention à côté du produit majeur 32 du composé 33 qui est l'adduit de Diels-Alder du vinylcétène de transposition sur la pyrazolénine 31 montre que le cétovinylcarbone ou son précurseur a également tendance à se stabiliser par transposition de Wolff et que les vitesses des deux réactions sont comparables. Un résultat analogue est obtenu au départ de la diméthyl-3,3 benzoyl-5 pyrazolénine qui, irradiée dans le furanne, conduit cependant à un mélange des deux dérivés divinylcyclopropaniques.<sup>3</sup> Enfin, irradiée vers -50° en présence de cyclopentadiène,<sup>6</sup> la pyrazolénine 31 conduit également à un produit d'addition carbénique sur une seule double liaison du diène, le divinylcyclopropane 35, isolé avec 40% de rendement et qui possède vraisemblablement la configuration trans ( $\delta \text{H}_i = 5.00$  ppm).

Par contre les cétovinylcarbènes dérivant de nos pyrazolénines semblent moins réactifs vis-à-vis des monooléfines puisque les irradiations dans l'éther vinylique, le butyne-2 et surtout le tétraméthyléthylène ne conduisent qu'à des mélanges complexes difficilement séparables d'où aucun produit majeur n'émerge.<sup>14a</sup>

<sup>1</sup>Cette basse température est nécessaire pour minimiser la rapide réaction de Diels-Alder que donne cette pyrazolénine avec le cyclopentadiène.<sup>7</sup>

<sup>2</sup>En effectuant la photolyse de la pyrazolénine 31 à basse température dans du chlorure de méthylène et en ajoutant après photolyse du cyclopentadiène ou d'autres dérivés insaturés on obtient essentiellement les produits de cycloaddition du vinylcétène.<sup>14</sup>

Rappelons que les acyl-4 pyrazolénines sont au contraire des dérivés acylés en position 5 de bons précurseurs photochimiques d'acylcyclopropènes, ces derniers, tout au moins lorsqu'ils sont persubstitués, se révélant assez stables.<sup>7</sup>

Les structures des adduits obtenus sont dans l'ensemble assez simples à déterminer (Tableau 1). En IR on constate que les substituants fonctionnels des pyrazolénines (groupes cyano, carbométhoxy ou acétyle) ou des oléfines de départ (groupe éther) sont conservés dans les cyclopropènes obtenus (bandes fortes: CN 2210-2245  $\text{cm}^{-1}$ ; CO<sub>2</sub>Me 1700-1710  $\text{cm}^{-1}$ ; COMe 1670  $\text{cm}^{-1}$ ; OR: absorptions parfois multiples entre 1060 et 1150  $\text{cm}^{-1}$ ). On distingue en général de plus la double liaison isobuténique vers 1645 à 1685  $\text{cm}^{-1}$  et parfois une bande qu'on peut attribuer au cyclopropane entre 1000 et 1040  $\text{cm}^{-1}$ . Ces deux dernières bandes d'absorption sont d'intensité faible à moyenne. En RMN, comme déjà précisé dans le premier paragraphe c'est surtout le groupe isobutényle qui permet d'affirmer qu'on est en présence d'adduits de vinylcarbènes, le déplacement chimique du proton vinylique donnant en plus des renseignements sur la stéréochimie (voir texte).

#### DISCUSSION

Les résultats accumulés montrent que les vinylcarbènes acycliques, intermédiaires dans la synthèse des cyclopropènes par photolyse des pyrazolénines, peuvent facilement donner lieu à des cycloadditions intermoléculaires au détriment du passage en cyclopropène.

Cette constatation infirme l'opinion communément admise qu'un carbène qui peut se stabiliser par voie intramoléculaire assez facilement est forcément très peu réactif sur le plan intermoléculaire.<sup>17</sup> Dans les cas étudiés ici, au contraire, la compétition entre stabilisation intramoléculaire ( $\rightarrow$  cyclopropène) et réaction intermoléculaire est souvent en faveur de cette dernière et dépend essentiellement du deuxième substituant du centre carbénique. Ainsi, au départ de cyanopyrazolénines précurseurs de cyanoviny carbènes, la vitesse de cycloaddition intermoléculaire sur des oléfines, des diènes conjugués, un acétylénique ou même des aromatiques est-elle généralement 2 à 4 fois plus grande que la vitesse de cyclisation en cyclopropène. Les vinylcarbènes à fonction ester et surtout cétone réagissent plutôt de façon intramoléculaire, respectivement par cyclisation en cyclopropène et transposition de Wolff, mais en présence d'accepteurs de carbènes très efficaces comme le furanne, c'est encore la réaction intermoléculaire qui prédomine. Ceci implique pour les dérivés cétoniques que la transposition de Wolff passe ici par des céto-carbènes libres ou bien que les produits de cycloaddition carbénique observés dans ce cas résultent eux-mêmes de réactions de précurseurs photoexcités de céto-carbènes.

L'état de spin des vinylcarbènes—ou de leurs précurseurs—réagissant ici semble en tout cas bien être l'état singulet, ce qui n'exclut d'ailleurs pas un état fondamental triplet.<sup>18</sup> En effet, si une étude de stéréochimie de cycloaddition sur des oléfines cis et trans disubstituées n'a pas été faite, nous pouvons néanmoins insister sur le fait que nous n'observons pas de réactions typiques de l'état triplet comme l'arrachement d'hydrogène<sup>18a</sup> et que

les réactions avec le furanne et le dihydro-2,5 furanne surtout diffèrent nettement de celles observées au départ de carbènes triplets.<sup>19</sup> Les réactions de cycloadditions avec le butyne-2 et en particulier celle du carbométhoxyvinylcarbène qui conduit au vinylcyclopropène **28** sans trace de dérivé furannique comme ce serait le cas pour un triplet<sup>20</sup> apportent également des arguments de poids en faveur d'un état singulet.<sup>21</sup> Les réactions de vinylcarbènes que nous décrivons ici sont en tout cas remarquablement propres puisqu'en général il n'y a compétition qu'entre la formation de cyclopropène et la cycloaddition intermoléculaire, le cas des cétovinylcarbènes mis à part. En effet d'autres réactions intramoléculaires comme la formation d'allènes ou de diènes conjugués par migration respectivement [1,2] ou [1,4] d'hydrogène ne sont jamais observées et l'insertion compétitive dans une liaison C-H de l'oléfine-solvant ne se fait que dans le cas particulièrement favorable du dihydro-2,5 furanne. Nous ne décelons également aucune trace de dérivés cyclopenténique pouvant résulter de réactions entre les oléfines et un vinylcarbène sous forme de dipôle- ou de diradical-1,3.<sup>22</sup>

L'intérêt synthétique qui résulte de cette simplicité est encore augmenté par l'étonnant caractère de stéréospécificité observé au niveau des cycloadditions avec certains diènes conjugués. Avec ces derniers, en effet, nos vinylcarbènes réagissent tous comme de simples carbènes disubstitués et il ne semble pas en définitive que le substituant vinylique puisse modifier la réactivité carbénique au point de conduire à de nouveaux types de cycloaddition comme ceux déjà mentionnés au niveau des réactions avec les diènes.

Par contre la stéréospécificité des additions des cyano-, carbo-méthoxy et acétyl-vinylcarbènes sur le furanne, dont l'origine pose encore un problème, est probablement liée au substituant vinylique. On peut en effet très bien concevoir des interactions secondaires attractives entre les lobes des orbitales des groupes vinyles ou acétyle des carbènes et ceux de furanne.<sup>23</sup> Ces spéculations ne peuvent être sérieusement prises en compte que si l'entité responsable de la cyclopropanation est identifiée auparavant avec certitude. Il n'en reste pas moins vrai que les phénomènes de stéréospécificité d'addition observés dans certains cas avec les diènes conjugués<sup>4</sup> font totalement défaut au départ de monooléfines cycliques et ceci même lorsqu'il s'agit d'éthers insaturés.

En définitive nous avons montré que le passage vinylcarbène-cyclopropène n'est pas obligatoire ce qui, hormis l'aspect fondamental, présente un intérêt synthétique certain, comme le montrent les synthèses directes de vinylcyclopropanes, de vinylcyclopropènes et de divinylcyclopropanes réalisées ici.

Il semble même que les vinylcarbènes fonctionnalisés réagissent plus sélectivement, donc plus proprement sur le plan préparatif, que d'autres carbènes provenant de dérivés diazoïques. Ceci pourrait être du à une stabilisation de la forme carbénique par équilibre réversible avec le cyclopropène chaud formé par photolyse, d'où les rendements assez élevés en dérivés intermoléculaires obtenus. Signalons qu'un équilibre où le cyclopropène réagit comme un vinylcarbène même en l'absence d'irradiation a été effectivement observé au départ d'une sulfinyl-5 pyrazolénine.<sup>24</sup> Enfin, pour finir, il n'est pas sans intérêt de rappeler que les vinylcarbènes qui font l'objet de cet article possèdent une structure isoprénoïde et que leurs précurseurs sont d'accès facile.<sup>25</sup>

<sup>4</sup> Rappelons qu'avec les cyano et carbométhoxyvinylcarbènes ce sont toujours les cis-divinylcyclopropanes qui prédominent, au contraire de ce qu'on observe avec le cétovinylcarbène.

Tableau 2. Photolyses des pyrazolénines dans divers solvants insaturés

Pyrazolénine irradiée		Solvant (ml)	Mode d'isolement des produits	N°	Produits Analyse*	Rendt**
N°	quantité					
<u>1</u>	1,21g 10mM	Tétraméthyl- éthylène (180)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+5%Et <sub>2</sub> O	<u>3</u>	liquide C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N	30%
<u>1</u>	1,21g 10mM	Ether vinyli- que (180)	Chromato.Florisil;CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> puis CPG : SE30 20% à 145°C	<u>4a</u> <u>4b</u>	liquide C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO liquide C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO	35% 21%
<u>1</u>	0,60g 5mM	Cyclohexène (50)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+2%Et <sub>2</sub> O	<u>5a</u> , <u>5b</u>	liquides C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N	35%
<u>1</u>	0,915g 7,5mM	Dihydropyran- ne (140)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+10%Et <sub>2</sub> O	<u>6a</u> <u>6b</u>	cristaux incolorés C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO	64%
<u>1</u>	0,915g 7,5mM	2,5-dihydro- furanne (140)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+30%Et <sub>2</sub> O  Ep+35%Et <sub>2</sub> O  Ep+10%Et <sub>2</sub> O	<u>7a</u>  <u>7b</u>  <u>8</u>	liquide C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO liquide C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO liquide C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO	23%  12%  14%
<u>1</u>	1,21g 10mM	Butyne-2 (190)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>9</u>	liquide C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N	45%
<u>1</u>	1,50g 10,2mM	Furanne (180)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+5%Et <sub>2</sub> O	<u>16</u>	liquide C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO	42%
<u>1</u>	0,915g 7,5mM	Thiophène (140)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+5%Et <sub>2</sub> O	<u>18a</u> <u>18b</u>	liquides C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NS	62%
<u>7</u>	1,46g 10mM	Benzène (180)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +5%Et <sub>2</sub> O	<u>20</u>	F = 91°C C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	45%
<u>24</u>	1,54g 10mM	Furanne (200)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+10%Et <sub>2</sub> O	<u>26</u>	cristaux incolorés F = 56°C C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	50%
<u>24</u>	1,00g 6,5mM	Butyne-2 (120)	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+5%Et <sub>2</sub> O	<u>28</u>	liquide C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	25%
<u>30</u>	0,69g 5mM	Cyclopentadiè- ne (20)+CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (100) à -50°C	Chromato.SiO <sub>2</sub> ;Ep+5%Et <sub>2</sub> O	<u>35</u>	liquide C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O	40%

\*\* Ces rendements en produits d'additions intermoléculaires isolés sont relativement faibles puisque les produits de stabilisation intramoléculaires sont déjà déduits.

\* Les microanalyses portent sur les éléments C, H et N (± 0,2).

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été mesurés à l'aide de spectrophotomètres Beckmann IR-5A et IR-8; les spectres ultraviolets ont été obtenus avec un spectrophotomètre Beckman DK-2; les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton 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 spectres de RMN du carbone 13 ont été effectués à 62.86 MHz sur un appareil Cameca, le solvant et la référence étant les mêmes que pour le proton. Les analyses et les séparations préparatives par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Aérogaph Autoprep-700 à détection par catharomètre (colonne de cuivre de 8 mm de diamètre et de 2 mètres de longueur; absorbant: Chromosorb P 45/60, non lavé aux acides; récupération des produits par barbotage dans du chlorure de méthylène). Le déroulement des réactions et la pureté des produits ont été contrôlés à l'aide de chromatographies toutes prêtes (Merck), le solvant étant un

mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle. Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du CNRS à Strasbourg.

Les pyrazolénines 1, 19, 24, 29 et 31 utilisées ici ont déjà été décrites.<sup>21</sup> Il en va de même des cyclopropènes 2, 21 et 25<sup>7</sup> et des adduits 10, 11 et 15.<sup>7</sup> Les solvants insaturés sont des produits du commerce distillés avant irradiation.

Les photolyses sont effectuées dans un appareil en verre Pyrex ( $\lambda > 300$  nm) avec une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips HPK-125, refroidie par l'eau courante (13-16°). Avant irradiation les solutions de pyrazolénines dans les solvants insaturés (pas de cosolvant) sont purgées à l'azote durant 20 min. Pendant l'irradiation les solutions sont vivement agitées au moyen d'un barreau magnétique enrobé de Téflon. La décomposition des pyrazolénines, souvent visible par les changements de coloration ( $\rightarrow$  diazoalcoènes) est suivie en mesurant le dégagement d'azote. Dans nos conditions (voir Tableau 2) la durée moyenne de photolyse jusqu'à dégagement pratiquement stoechiométrique d'azote est de l'ordre d'une heure. Après pho-



tolysé on élimine le solvant sous pression réduite (trompe à eau) à température ambiante. Le résidu brut d'abord analysé par RMN, est en général chromatographié sur colonne de silice ou de Florial réfrigérée à l'eau courante. Les adduits ainsi purifiés sont alors soumis aux différentes méthodes d'analyses, en particulier la RMN qui est toujours comparée à celle des mélanges bruts afin de vérifier que les produits isolés sont bien les produits primaires de photolyse. Les données expérimentales individuelles des photolyses où l'isolement des produits est simple figurent dans le Tableau 2. Les cas expérimentalement plus complexes ou les réactions annexes comme les thermolyses d'adduits primaires sont donnés dans le texte.

#### Photolyse de la diméthyl-3,3 cyano-5 pyrazolénine 1 dans le cyclopentadiène

On irradie 1.21 g (10 mM) de pyrazolénine 1 dans 150 ml de cyclopentadiène fraîchement distillé. Le dégagement d'azote s'arrête après une heure à 90% de la quantité théorique. Le mélange complexe d'irradiation (RMN) est chromatographié sur Florial (éluant: éther de pétrole 40-60 et éther). Vers 5 à 10% d'éther on élué 0.806 g d'un liquide incolore constitué du mélange non séparable des composés 11, 12a et 12b' (Rdt = 50%). Entre 15 et 20% d'éther on élué 153 mg d'adduit 10 pur (Rdt 8%). L'identification des différents produits et l'évaluation des rapports dans lesquels ils se sont formés a été faite essentiellement par RMN et comparaison avec des échantillons de référence synthétisés autrement (10 et 11; réf. 7) ou par analogie avec des composés similaires comme les divinylcyclopropanes 16 et 36. Immédiatement après chromatographie les produits 11, 12a et 12b sont présents dans le rapport 1.0:1.0:0.5. Après chauffage d'une demi-heure à 100° ce rapport devient 1.0:0.8:0.5 et un nouveau produit 14 apparaît. C'est bien le divinylcyclopropane 12a, majeur dans le mélange d'origine qui est thermiquement le plus labile. Ceci, joint au déplacement chimique du proton vinylique H<sub>i</sub> (4.70 ppm), nettement plus blindé que celui de 12b (5.06 ppm), montre que 12a, donc l'adduit majoritaire est l'isomère *cis*-divinylcyclopropanique. Après 2 hr à 190° le mélange est entièrement transformé en deux nouveaux produits, également très difficiles à séparer, les isomères 13 et 14.

L'analyse est cependant facilitée par le fait que le dérivé tricyclique 13 est obtenu seul par chauffage du produit 11 préparé pur par photolyse de 10.<sup>7</sup>

12a, *cis*-divinylcyclopropane, RMN: isobutényle 1.72 (3H, d) et 1.81 ppm (3H, d) J = 1.4 Hz 4.70 ppm (1H, m), protons cyclopentadiéniques: 3H entre 2.00 et 2.90 ppm (m) 2H vinyliques à 5.65 ppm (m). 12b: *trans*-divinylcyclopropane, RMN: isobutényle 1.72 (3H, d) et 1.87 ppm (3H, d) J = 1.4 Hz 5.06 ppm (1H, m), protons cyclopentadiéniques: 3H entre 2.00 et 2.90 ppm (m) 2H vinyliques à 5.88 ppm (m). Analyse du mélange 12a + 12b, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N (C, H, N). 13: Diméthyl-3,3 cyano-2 tétracyclo [3.3.0.0<sup>2,2</sup>.0<sup>4,4</sup>] octane, IR (CHCl<sub>3</sub>): ν(CN) 2220 cm<sup>-1</sup>, RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) enregistré à 250 MHz (appareil Caméca) CH<sub>3</sub> 0.97 (1H, s) et 1.10 ppm (1H, s), autres H: 0.71 (1H, dd, J = 9.5 et 6.5 Hz); 0.86-0.99 (1H, m complexe); 1.29-1.35 (2H, m complexes); 1.53 (1H, t dédoublé, J = 5.5 et 1.5 Hz); 1.62 (1H, d, J = 13 Hz) et 1.89 ppm (1H, dd, J = 6.5 et 5.5 Hz). 14, Diméthyl-2,2 cyano-4 bicyclo[3.2.1]octadiène-3,6, RMN: CH<sub>3</sub> 0.93 (3H, s) et 1.17 ppm (3H, s), pont CH<sub>2</sub> AB centré à 1.97 ppm (2H, J = 3.0 Hz) têtes de pont 2.45 (1H, m) et 2.81 ppm (1H, m) H vinyliques 5.85 ppm (2H, m) et 6.35 ppm (1H, dd, J = 6.0 et 3.0 Hz). Analyse du mélange 13 + 14 C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N (C, H, N).

**Réduction catalytique sélective du *cis*-divinylcyclopropane 16.** On dissout 644 mg (4 mmol) de composé 16 dans 25 ml de benzène et 25 ml d'éthanol. On ajoute à cette solution, après purge soignée de l'appareil d'hydrogénation (N<sub>2</sub> puis H<sub>2</sub>), 50 mg de RbCl [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] comme catalyseur homogène sélectif.<sup>26</sup> Après 18 hr d'agitation sous pression normale la moitié seulement de la quantité stoechiométrique d'hydrogène est ab-

sorbé. On évapore alors les solvants et chromatographie le mélange brut (=700 mg) sur 12 g SiO<sub>2</sub> (éluant: éther de pétrole 40-60 et éther). A 10% d'éther on élué 108 mg de liquide incolore dont le spectre de RMN montre qu'il s'agit du divinylcyclopropane 17. La double liaison dihydrofurannique a donc été sélectivement réduite. Les autres produits élués sont des mélanges de 17 avec les produits de la décomposition thermique de 16. 17: IR (CHCl<sub>3</sub>): ν(CN) 2226 cm<sup>-1</sup>, ν(C=C) 1670 cm<sup>-1</sup>. RMN: isobutényle 1.80 (3H, d) et 1.86 ppm (3H, d) J = 1.5 Hz, 5.00 ppm (1H, m), CH-O- 3.56 (1H, m) et 4.06 ppm (1H, m) 4.39 ppm (1H, d, J = 5.5 Hz), autres H entre 1.80 et 2.52 ppm (3H, m). Analyse: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO (C, H, N).

#### Thermolyse du norcaradiène 20

On chauffe au bain d'huile 200 mg (1.02 mmole) de norcaradiène 20 en solution dans 5 ml d'o-dichlorobenzène. A 160° la durée de demie de 20, suivie par RMN est d'environ 1 hr. Après 1 hr et demi à 180° la transformation est totale. Le mélange obtenu est chromatographié sur 10 g de SiO<sub>2</sub> (éluant: éther de pétrole 40-60 et éther). L'o-dichlorobenzène est éliminé dans les toutes premières fractions et vers 15 à 20% d'éther on élué 15 mg de liquide incolore constitué par le dihydroindène 23 (Rdt 5%). Entre 40 et 50% d'éther on récupère 112 mg du dérivé aromatique 22 sous forme d'un liquide également incolore.

22, Dicyano-1,2 méthyl-3 phényl-1 butène-2: IR (CCl<sub>4</sub>): 1635, 2250, 2220 et 700 cm<sup>-1</sup>. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> = 295 nm (ε = 220); structure fine aromatique entre 255 et 268 nm. RMN: CH<sub>3</sub> 2.03 (3H, s) et 2.15 ppm (3H, s), H-C-CN 4.95 ppm (1H, s), H aromatiques: 7.36 ppm (5H, s). Analyse C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub> (C, H, N). 23, Dicyano-1,2 dihydro-8,9 indène: IR (CCl<sub>4</sub>): 2225, 1612 et 694 cm<sup>-1</sup>. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> = 300 nm (ε = 3900) Cf Réf. 27. RMN: CH<sub>3</sub> 1.14 (3H, s) et 1.30 ppm (3H, s); jonctions de cycles: 2.87 (1H, dd, J = 13.0 et 5.0 Hz) et 3.97 ppm (1H, m dédoublé, J = 13 Hz); H vinyliques 5.38 à 6.18 ppm (4H, m). Cf Réf. 28.

#### Thermolyse du *cis*-divinylcyclopropane 26

100 mg (0.51 mmole) du composé 26 sont mis en solution dans 40 ml de benzène et chauffés durant 2 hr à 80°C. Après ce laps de temps la transformation est totale (RMN). On récupère par évaporation du solvant quantitativement (100 mg) le dérivé 27 sous forme de liquide incolore qu'il est inutile de purifier.

27 Carbométhoxy-2 diméthyl-4,4 oxo-8 bicyclo[3.2.1]octadiène-2,6: IR (CHCl<sub>3</sub>): 1705, 1630 cm<sup>-1</sup>. RMN: CH<sub>3</sub> 0.88 (3H, s) et 1.30 ppm (3H, s); CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 3.75 ppm (3H, s); têtes de pont 4.53 (1H, s large) et 5.12 ppm (1H, s large) H vinyliques 5.88 à 6.78 ppm (3H, m). Analyse C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> (C, H).

#### Photolyse de la diméthyl-3,3 dicarbométhoxy-4,5 pyrazolénine 29 dans le furanne

On irradie 1.06 g (5 mmol) de pyrazolénine 29 en solution dans 80 ml de furanne. Au bout de 2 min, la solution jaune pâle au départ a pris une coloration rouge carmin très intense faisant office de filtre; le dégagement d'azote au bout d'une heure est pratiquement nul. Après arrêt de l'irradiation et évaporation du solvant une chromatographie sur silice (éluant: éther de pétrole 40-60 et éther) permet d'obtenir à 10% d'éther 250 mg de composé diazoïque 30 (Rdt = 24%) sous forme de liquide jaune, le reste étant constitué de pyrazolénine 29 non transformée.

30, Diazo-1 dicarbométhoxy-1,2 méthyl-3 butène-2: IR (CCl<sub>4</sub>): 2098, 1710 et 1620 cm<sup>-1</sup>, UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): λ<sub>max</sub> = 256 nm (ε = 13,300), RMN: CH<sub>3</sub> 1.94 (3H, s) et 2.22 ppm (3H, s); CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> 3.74 (3H, s) et 3.77 ppm (3H, s). Analyse C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C, H, N).

#### Photolyse de la diméthyl-3,3 acétyl-5 pyrazolénine 31 dans le furanne

On irradie 931 mg (6.75 mmol) de pyrazolénine 31 dans 120 ml de furanne. La solution, jaune au départ devient très rapidement orange puis se décolore à nouveau tandis que plus de 90% de la quantité stoechiométrique d'azote se dégagent. Après évaporation du furanne <25°C on obtient un liquide jaune qui contient essentiellement le divinylcyclopropane 32 (>50%) à côté d'une faible quantité d'adduit 33 (<10%) et de polymères (RMN). Nous n'avons pas pu isoler 33 thermiquement trop instable: après quelques heures à 40°, 32 est totalement transformé en l'aldéhyde

<sup>7</sup>Par chromatographie gazeuse on peut séparer le mélange 12a et 12b du dérivé 11, mais au détriment de 12a qui s'isomérisé partiellement dans ces conditions en 14 (colonne: SE 30 20%; 145°; temps de rétention: 10 min).

34 sans formation de dérivé oxabicyclique ponté. Le composé 32 n'a donc été identifié qu'à partir de son spectre de RMN par comparaison avec ceux des divinylcyclopropanes 16 et 26. Le dérivé diazabicyclique 33 qui se forme surtout par irradiation de la pyrazolénine 31 dans des solvants inertes comme l'éther ou le chlorure de méthylène est déjà entièrement décrit ailleurs.<sup>29</sup>

32 trans-Isobutényl-6 acétyl-6 oxa-4 bicyclo(3.1.0)hexène-2: RMN: isobutényle 1.63 (3H, d, J=1.0 Hz) et 1.73 ppm (3H, d, J=1.5 Hz) 4.88 ppm (1H, m), CH<sub>2</sub>-CO 2.24 ppm (3H, s), H dihydrofuranniques: 3.00 (1H, dd, J=2.5 et 5.0 Hz); 4.96 (1H, d, J=5.0 Hz); 5.29 (1H, t, J=2.5 Hz) et 6.37 ppm (1H, d, J=2.5 Hz); 34 Méthyl-7 acétyl-5 octatriène-2,4,6 al: IR (CHCl<sub>3</sub>): 1670, 1635 et 1605 cm<sup>-1</sup>. RMN: isobutényle 1.54 (3H, d, J=1.0 Hz) et 1.94 ppm (3H, d, J=1.5 Hz) 5.95 ppm (1H, m), CH<sub>2</sub>-CO 2.36 ppm (3H, s) H vinyliques: 6.10 (1H, dd, J=7.5 et 11.5 Hz); 7.05 (1H, t, J=11.5 Hz) et 7.90 ppm (1H, d, J=11.5 Hz) H aldéhydique: 10.26 ppm (1H, d, J=7.5 Hz). UV (CH<sub>2</sub>CN): λ<sub>max</sub> = 270 nm (ε = 12,600) épaut. 300 nm (ε = 10,700). Analyse C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (C, H).

Remerciements—Nous remercions la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Contrat DGRST No. 73.7.1530) pour son aide, ainsi que les Chemische Werke Hülis pour le don du butyne-2 nécessaire à une partie de ce travail.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>Publication préliminaire partielle M. Franck-Neumann and C. Buchecker, *Angew. Chem.* **82**, 549 (1970); *Angew. Chem. Intern. Ed.* **9**, 526 (1970); cf. aussi réf. 3.
- <sup>2</sup>C. Dietrich-Buchecker et M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* **33**, 751 (1977).
- <sup>3</sup>M. Franck-Neumann et C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* 2875 (1973).
- <sup>4</sup>G. L. Closs, *Advances in Alicyclic Chemistry* (Éditeurs H. Hart et G. J. Karabatsos), Vol. I, p. 70-77. Academic Press, New York (1966).
- <sup>5</sup>W. von E. Doering et T. Mole, *Tetrahedron* **10**, 65 (1960).
- <sup>6</sup>R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797, 833 (1969).
- <sup>7</sup>C. Dietrich-Buchecker, D. Martina et M. Franck-Neumann, *J. Chem. Res.* 78 (1978).
- <sup>8</sup>H. Prinzbach et H. D. Martin, *Helv. Chim. Acta* **51**, 438 (1968).
- <sup>9</sup>P. B. Sargeant, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3061 (1969).
- <sup>10</sup>G. O. Schebeck et R. Steinmetz, *Ann. Chem.* **668**, 19 (1963).
- <sup>11</sup>Cf. par exemple W. von E. Doering et W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963); J. M. Brown, *Chem. Comm.* 226 (1965); G. Ohloff et W. Pickenhagen, *Helv. Chim. Acta* **52**, 880 (1969).
- <sup>12</sup>E. Vogel, *Angew. Chem.* **74**, 829 (1962).
- <sup>13</sup>W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2ème Edn, p. 288-296. Academic Press, New York (1971); R. A. Moss, Steric selectivity in the addition of carbenes to olefines. Dans *Selective Organic Transformations* (Ed. B. S. Thyagarajan), Vol. I, pp. 35-88. Wiley-Interscience, New York (1970).
- <sup>14</sup>E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 652 (1965); **89**, 1454 (1967).
- <sup>15</sup>R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 2907 (1970).
- <sup>16</sup>M. Franck-Neumann et C. Dietrich-Buchecker, travaux en cours partiellement communiqués aux Journées de Chimie Organique d'Orsay, Orsay (Septembre 1977); \*Cf. également C. Dumont et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2301 (1973).
- <sup>17</sup>Cf. par exemple W. J. Baron et al., Carbenes from diazo compounds, Dans *Carbenes* (Ed. M. Jones, Jr. et R. A. Moss), Vol. 1, p. 19. Wiley-Interscience, New York (1973).
- <sup>18</sup>G. E. Palmer, J. R. Bolton et D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3708 (1974); R. S. Hutton, M. L. Manion, H. D. Roth et E. Wassermann, *Ibid.* **96**, 4680 (1974); D. R. Arnold, R. W. Humphreys, W. J. Leigh et G. E. Palmer, *Ibid.* **98**, 6225 (1976); \*M. L. Manion et H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6919 (1975).
- <sup>19</sup>G. Casquis, B. Divisia, M. Rastoldo et G. Reverdy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3022 (1971).
- <sup>20</sup>M. E. Hendrick, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6337 (1971).
- <sup>21</sup>En accord d'ailleurs avec des calculs ab initio récents: J. H. Davis, W. A. Goddard, III et R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4015 (1976).
- <sup>22</sup>Cf. G. L. Closs, L. Riemenschneider Kaplan et V. I. Bendall, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3376 (1967).
- <sup>23</sup>Cf. D. S. Crumrine et H. H. Bert Yen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 297 (1976); et références citées.
- <sup>24</sup>M. Franck-Neumann et J. J. Lohmann, *Angew. Chem.* **89**, 331 (1977); *Angew. Chem. Intern. Ed.* **16**, 323 (1977).
- <sup>25</sup>C. Dietrich-Buchecker et M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* **33**, 745 (1977).
- <sup>26</sup>J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* 1711 (1966).
- <sup>27</sup>K. F. Bangert et V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 905 (1964).
- <sup>28</sup>P. Radlick et W. Fenical, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1561 (1969).
- <sup>29</sup>A. C. Day, A. N. McDonald, B. F. Anderson, T. J. Bartczak et O. J. R. Hodder, *Chem. Comm.* 247 (1973); Cf. également réf. 3.