

## CYCLOADDITION DE DIAZOMETHANE AUX DIARYL-1,1 HEXATRIENONES

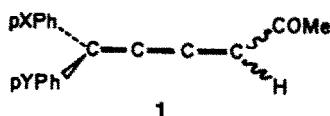
L. VO-QUANG, P. BATTIONI and Y. VO-QUANG

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 390, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received in France 7 May 1979)

**Résumé**—La réaction du diazométhane et des diaryl-1,1 hexatriénones conduit quantitativement aux alcénylpyrazoles. Les propriétés spectroscopiques de ces composés sont décrites. L'étude cinétique de cette réaction, en spectrographie UV, a mis en évidence une corrélation linéaire entre la vitesse d'addition et les constantes  $\sigma_p$  des substituants des hexatriénones.

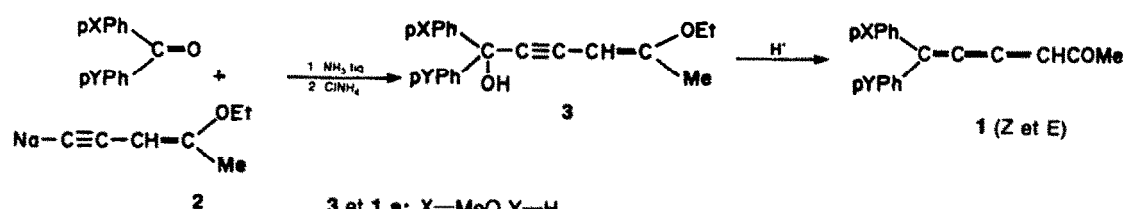
L'orientation des cycloadditions dipolaires-1,3 a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et de discussions théoriques fructueuses.<sup>1</sup> Récemment, l'intérêt de plusieurs équipes s'est focalisé sur certains aspects de la sélectivité de cette addition aux composés ayant plusieurs sites réactifs potentiels. Ces composés présentent en général des insaturations  $\pi$  conjuguées: enynes,<sup>2</sup> diyynes,<sup>3</sup> et diènes.<sup>4</sup> Une interprétation théorique de la direction et du site de l'addition primaire du diazométhane a été proposée dans ce dernier cas.<sup>5</sup> Lorsque des insaturations  $\pi$  sont cumulées, comme dans les alléniques, la rationalisation des résultats obtenus lors de la réaction des diazoalcanes,<sup>6</sup> des nitrilimines, des nitriloxydes et des azides<sup>7</sup> s'est avérée délicate. Les diarylhexatriénones 1 ont la particularité d'avoir à la fois des insaturations  $\pi$  conjuguées et  $\pi$  cumulées comme celles des alléniques.



Leur comportement vis à vis des dipôles-1,3 n'a encore jamais été reporté, sauf dans une note préliminaire de notre groupe.<sup>8</sup> Ce mémoire a pour objet de décrire leur réaction avec le diazométhane.

### RESULTATS

**Préparation des diaryl-1,1 hexatriénones 1.** Les diaryl-1,1 hexatriénones 1 ont été préparées d'après la méthode décrite par Bertrand et Rouvier,<sup>9</sup> qui consiste à



- 3 et 1 a: X=MeO Y=H  
 b: X=Me Y=H  
 c: X=Y=H  
 d: X=Br Y=H  
 e: X=NO<sub>2</sub> Y=H  
 f: X=Y=MeO

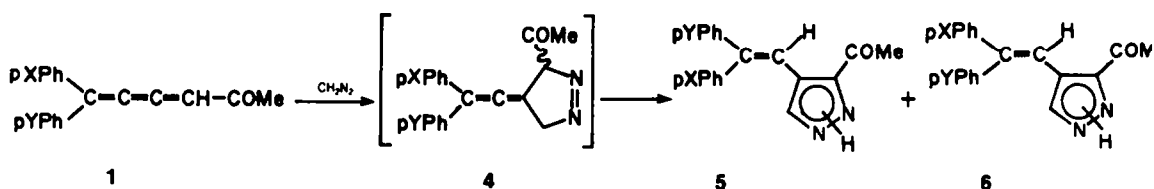
hydrolyser en milieu acide les éthoxyényols 3 correspondants. On accède aux éthoxyényols en condensant l'ényne de sodium 2 aux carbonylés correspondants, dans l'ammoniac liquide.

L'hydrolyse acide a été effectuée soit par l'acide sulfurique en milieu pentane-éther (95/5), soit par l'acide perchlorique en solution dans le dioxane. On obtient alors un mélange des deux aryltriénones isomères 1 (quand X  $\neq$  Y) avec un rendement du même ordre (50-65%). Les proportions relatives de ces deux isomères 1 ont été déterminées en RMN sur les signaux du méthyle, lorsqu'ils sont séparés, ou du phényle parasubstitué. Ils sont en général d'environ 50-50. Ce mélange a été utilisé directement, sans séparation ultérieure.

**Réaction avec le diazométhane.** Les diaryl-1,1 hexatriénones 1 ont été opposées à un excès de diazométhane (3 moles/mole), en solution dans l'éther, à 5°, pendant environ deux jours. Ils conduisent quantitativement aux alcénylpyrazoles 5 (et 6, quand X  $\neq$  Y), séparés par chromatographie sur couche mince.

Il est intéressant de remarquer que les proportions relatives de 5 et 6 restent constantes (50/50) que l'on parte d'un mélange équimoléculaire d'hexatriénones 1 isomères, ou d'un mélange différent (par exemple: 70/30).

La réaction est régiospécifique. Elle a lieu en effet sur la liaison  $\alpha\beta$  au groupe carbonyle, et le sens unique de l'addition est conforme à celui qui est prévisible sur la base des effets électroniques, c'est-à-dire que le carbone du diazométhane se fixe sur le carbone  $\beta$  au groupe électroattracteur. Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui concernent la réaction du diazométhane et des



cétones alléniques<sup>6</sup> où le même site et le même sens unique d'addition avaient été observés.

Les alcénylpyrazoles 5 (et 6 quand  $X \neq Y$ ) proviennent vraisemblablement du réarrangement des allénylpyrazolines-1 4 qui n'ont pu être mises en évidence, les diarylhexatriénones 1 restant stables en présence d'une amine (diméthylamine, diisopropylamine) dans les conditions de la réaction.

D'une manière analogue les produits primaires d'addition du diazométhane aux cétones alléniques n'avaient pas été décelés; seuls les méthylène-pyrazolines-2 conjuguées et les méthylpyrazoles avaient été isolés.<sup>5</sup>

Les structures 5 et 6 ont été attribuées aux alcénylpyrazoles sur la base de leurs propriétés spectroscopiques, le dosage microanalytique de l'azote confirmant l'addition d'une seule molécule de diazométhane. Leurs spectres IR montrent les absorptions caractéristiques de  $\nu_{N-H}$  chélaté: 3180–3360  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  conjugué 1670–1680  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>10</sup> En UV, outre l'absorption due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans le noyau<sup>11</sup> ( $\lambda_{\text{max}}$ : 237–248;  $\log \epsilon$ : 3.76–4.22) on observe une deuxième bande de forte intensité ( $\lambda_{\text{max}}$ : 316–343;  $\log \epsilon$ : 3.75–4.08). Le même phénomène avait été signalé pour les alcénylpyrazoles substitués en 3(5) par un groupement éthoxycarboxyle.<sup>2</sup>

La RMN permet non seulement de confirmer le sens proposé pour la cycloaddition du diazométhane, mais aussi d'identifier les deux pyrazoles isomères par rapport à la substitution de la double liaison. Le sens est en effet confirmé par l'existence du couplage  $^4J$  (0.7–0.8 Hz) entre les protons vinyliques et  $H_{3(5)}$  des pyrazoles 5 et 6. La stéréochimie de la double liaison a été précisée grâce à l'influence des substituants  $X(Y = H)$  sur le déplacement chimique des protons  $H_{3(5)}$  d'une part et du proton du groupe alcényle d'autre part. Les études de RMN en série pyrazole ont montré que les effets de blindage sont additifs en première approximation et seraient liés au pouvoir électroattracteur des substituants.<sup>11</sup> L'effet des

substituants  $X(Y = H)$  sur le déplacement chimique des protons  $H_{3(5)}$  des pyrazoles 5 (Fig. 1) est appréciable, alors qu'il est moins apparent pour ceux des pyrazoles 6. On obtient une assez bonne corrélation linéaire de  $\delta_{H_{3(5)}}$  dans le premier cas avec les constantes  $\sigma_p$  de Hammett, la pente étant de 0.35 ppm par unité de sigma. Des corrélations analogues ont été décrites dans d'autres séries.<sup>3,12</sup>

De plus, le proton vinylique des pyrazoles 5 ( $Y = H$ ) résonne à champ fort par rapport à celui des pyrazoles 6 (Fig. 2). Ce phénomène avait été signalé pour les styrènes et les stilbènes substitués.<sup>13</sup>

L'influence des substituants des hexatriénones 1 sur la vitesse d'addition du diazométhane a été étudiée à l'aide de la spectrographie UV. L'hexatriénone étant mise en présence du diazométhane en excès, à 29°7, dans le DMF, la réaction est suivie en mesurant la variation de concentration du substrat en fonction du temps sur la bande d'absorption à 320–340 nm, pendant les premiers 40% de son évolution. Un léger recouvrement de cette bande par celle du pyrazole est à craindre en effet quand la concentration de celui-ci atteint 50%.

Le diazométhane est dosé par l'acide benzoïque en excès, titré en retour par la soude.<sup>14</sup> Ce réactif étant en large excès ( $8.10^{-3}$  M) par rapport au cumulène ( $3.10^{-3}$  M), le traitement des valeurs selon l'équation du 1er ordre<sup>15</sup> donne une droite: la réaction est d'ordre 1 par rapport au substrat. Les constantes  $k_1$  de pseudo premier ordre ainsi déterminées, ainsi que les constantes  $k_2$  de second ordre (obtenues en divisant  $k_1$  par la concentration du diazométhane) sont présentées dans le Tableau 1. Chacune de ces valeurs résulte d'un minimum de deux séries de mesure.

Ce tableau montre clairement que la vitesse de la réaction dépend de la nature du groupe substituant, comme dans l'addition du diazométhane aux systèmes parasubstitués.<sup>16</sup>

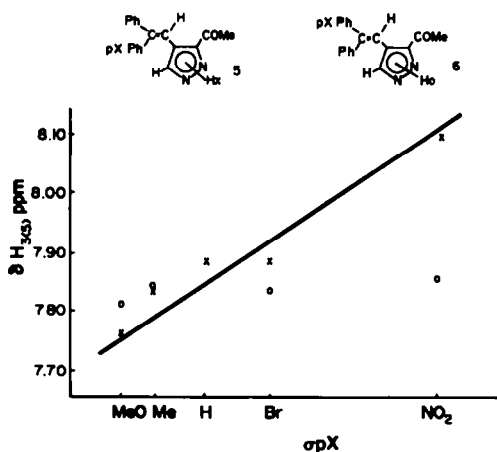


Fig. 1. Déplacement chimique du proton  $H_{3(5)}$  des alcénylpyrazoles 5 et 6 dans l'acétone- $d_6$ .

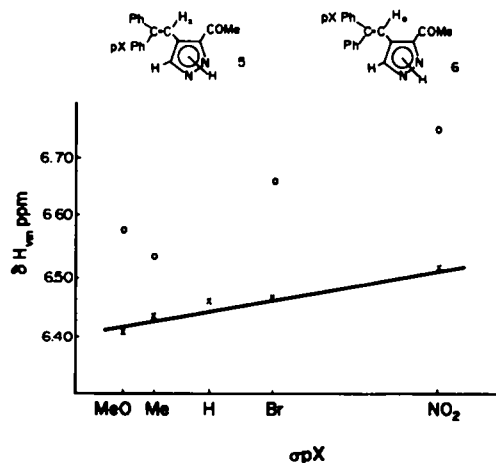


Fig. 2. Déplacement chimique du proton du groupe alcényle des alcénylpyrazoles 5 et 6 dans l'acétone- $d_6$ .

Tableau 1. Constantes de vitesse apparentes  $k_1$  d'addition du diazométhane aux diaryl-1,1 hexatriénonés 1 en solution dans le DMF

X	Y	$\lambda$	$\theta$	$k_1^* \times 10^3$	$k_2^{**} \times 10^3$
H	MeO	402	25.0	2.66	4.70
		401	29.7	3.76	
		401	39.5	6.52	
H	Me	382	29.7	5.06	7.05
		375	29.7	7.26	
H	Br	377	29.7	11.6	14.4
H	NO <sub>2</sub>	381	29.7	68.0	85.0

$\lambda_{\text{max}}$ ,  $\theta^\circ\text{C}$ ,  $k_1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = k_1 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

\* $\Delta k_1 \approx 0.05 \cdot 10^{-3}$  (X = MeO) à  $10^{-3}$  (X = NO<sub>2</sub>).

\*\* $\Delta k_2 \approx 0.6 \cdot 10^{-3}$  (X = MeO) à  $10^{-3}$  (X = NO<sub>2</sub>).

Une corrélation linéaire a été établie entre cette vitesse  $k_1$  et les  $\sigma_p$  de Hammett (Fig. 3) en utilisant la méthode de régression linéaire:<sup>17</sup>

$$\log \frac{k_1(X)}{k_1(H)} = \rho \sigma_p X$$

$$\text{avec } \rho = 1.18 \text{ et } r = 0.99$$

L'activation de la réaction par des groupes électroattracteurs est ainsi mise en évidence.

Les constantes de vitesse  $k_2$  calculées sont un peu plus faibles que celles qui concernent la réaction du diazométhane avec l'acrylate de méthyle ( $k_2 = 2.9 \cdot 10^{-1} \text{ l. mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 25°, toluène)<sup>18</sup> et avec le butadiène-1,2 oate d'éthyle ( $k_2 = 7.7 \cdot 10^{-2} \text{ l. mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 30°, éther). Elles sont du même ordre, quoiqu'un peu supérieures à celles du cinnamate de méthyle ( $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ l. mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 20°, éther).<sup>19</sup>

La valeur réelle de  $\rho$  ne peut être déterminée par manque de données quantitatives sur la transmission des effets électroniques à travers un système allénique. Comme il a été montré dans d'autres séries,<sup>20</sup> son signe et sa valeur (probablement supérieure à 1.18) traduisent un comportement nucléophile du diazométhane et sont en faveur d'une séparation de charges appréciables dans l'état de transition.<sup>21</sup>

## CONCLUSIONS

Les résultats expérimentaux mettent en évidence trois phénomènes:

(a) Le site réactif des hexatriénonés 1 vis à vis du diazométhane est unique: c'est la double liaison  $\alpha\beta$  au groupe carbonyle. Le même site a été observé dans la réaction des hexatriénonés 1 avec d'autres dipôles-1,3 comme la diphenylnitrilimine et l'oxyde de benzotriazole.<sup>22</sup>

(b) Le sens d'addition est unique. Il correspond à l'influence de ce groupe: l'extrémité nucléophile du diazométhane se fixe sur le carbone  $\beta$  au groupe électroattracteur.

Un comportement analogue avait été décrit dans la réaction du diazométhane et des cétones alléniques, aussi bien en ce qui concerne le site réactif que le sens d'addition.<sup>6</sup>

(c) La réaction est activée par des groupes électroattracteurs et une bonne corrélation linéaire a été établie entre la vitesse et les effets de substituants.

Ces phénomènes pourraient constituer une illustration de la relation réactivité-sélectivité mise en évidence dans d'autres séries.<sup>20</sup>

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur Perkin-Elmer A 257 ( $\nu \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ), les spectres UV sur Beckman DK 2A et sur Perkin-Elmer 137 UV, en solution dans l'éthanol, et les spectres RMN sur Varian A 60, référence interne tétraméthylsilane. Les microdosages (azote pour les hétérocycles, carbone, hydrogène et oxygène pour les autres produits nouveaux), réalisés par le Service central de microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique, ont donné des résultats conformes aux formules moléculaires proposées, à  $\pm 0.3\%$  près au plus. Les calculs de cinétique ont été effectués sur une calculatrice programmable Hewlett-Packard HP-65 aimablement mise à notre disposition par l'équipe des Professeurs R. Gaboriaud et R. Schaal de l'E.N.S.C.P.

## Diaryl-1,1 éthoxy-5 hydroxy-1 hexène-4 ynes-2 3 (Tableau 2)

On introduit 5.5 g (0.05 mole) d'éthoxy-2 pentène-2 yne-4<sup>3</sup> puis 0.5 mole de diarylcétone dissoute dans 30 cm<sup>3</sup> de THF, dans une suspension d'amidure de sodium préparée à partir de 1.5 g de sodium et de 100 cm<sup>3</sup> d'ammoniac liquide, on agite à 35° pendant 1-5 h, laisse évaporer l'ammoniac, traite le mélange réactionnel par le chlorure d'ammonium puis par l'eau. On extrait ensuite à l'éther, sèche la couche organique sur du sulfate de sodium, puis évapore le solvant. L'alcool 3 est purifié ensuite par chromatographie sur alumine standard Merck (activité II-III). L'éthoxypentényne ou la diarylcétone sont éliminés généralement par du pentane, ou un mélange pentane-benzène; l'énynyol est élué ensuite par l'éther.

## Diaryl-1,1 hexatriène-1,2,3 ones-5 1 (Tableau 3)

**Méthode A:** L'énynyol 3 est dissout dans 10 cm<sup>3</sup> d'un mélange pentane-éther (95/5). On ajoute trois gouttes d'acide sulfurique concentré et on agite cinq minutes à la température ambiante. On isole la triénone 1 ou le mélange des 2 isomères par passage sur colonne d'alumine standard Merck (activité II-III) avec l'éther. Après l'évaporation du solvant, le cumulène précipite en général en traitant l'huile résiduelle par de l'éther de pétrole.

**Méthode B:** L'énynyol 3 est dissout dans 10 cm<sup>3</sup> d'un mélange dioxanne-éther (50/50). On refroidit vers -10°, et on ajoute 0.1 cm<sup>3</sup> d'acide perchlorique (0.08N dans le dioxanne). Après dix minutes d'agitation, on verse sur la glace. On extrait alors 1 au pentane, sèche sur sulfate de sodium et procède ensuite à une chromatographie sur colonne d'alumine comme dans la méthode A.

Les proportions de deux isomères de la triénone-1 sont en général de 50:50.

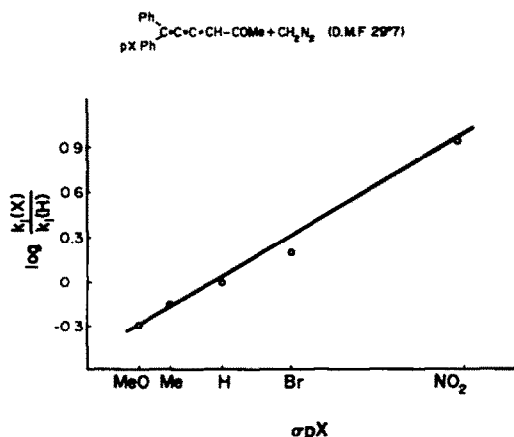


Fig. 3.  $\log \frac{k_1(X)}{k_1(H)} = f(\sigma_p X)$ .

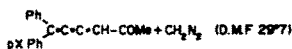


Tableau 2. Diaryl-1,1 éthoxy-5 hydroxy-1 hexène-4 ynes-2, 3

No.	Diaryl	Rdt%	F <sup>a</sup> (R.F)	IR <sup>cm-1</sup> P <sub>OH</sub> P <sub>C=C</sub> P <sub>C-C</sub>	UV $\lambda_{max}$ (log e) éthanol	RMN H <sub>Me</sub> H <sub>CH<sub>2</sub></sub> H <sub>Mac-</sub>	$\delta$ ppm	(JHz)	H <sub>OH</sub>	H <sub>Ph</sub>	H <sub>XPs</sub>	
3a	Phényl- p-anisyl-	81 (1)	(0.63)	3460 2218 1628	232 (4.34)	1.26q(7)	3.80q(7)	2.01s	4.75s	5.25s	7.25m	3.75s
3b	Phényl- p-tosyl-	62 (3)	(0.67)	3440 2115 1628	224 (4.26) 245 (4.17)	1.26q(7)	3.80q(7)	2.01s	4.75s	5.26s	7.33m	2.76s
3c	Diphényl-	53 (2)	68	3463 2105 1612	6p. 220(4.27) 240(4.28)	1.25t(7)	3.78q(7)	2.00s	4.75s	5.38s	7.44m	
3d	Phényl- p-bromophényl-	54 (2.5)	(0.63)	3380 2218 1628	232 (4.36) 6q. 245 (4.35)	1.26q(7)	3.80q(7)	2.01s	4.76s	5.55s	7.46m	
3e	Phényl- p-nitrophényl-	50 (4)	(0.70)	3350 2210 1620	244 (4.30)	1.26q(7)	3.80q(7)	2.02s	4.78s	5.84s	7.78m	
3f	Di p-anisyl-	86 (5)	huile	3440 2205 1620	—	1.25t(7)	3.76q(7)	2.00q <sup>b</sup> (0.5)	4.74q <sup>b</sup> (0.5)	5.12s	7.18m syst AB (9)	3.73s
3g	Di p-nitro- phényl-	53 (5)	151	3440 2215 1622	281 (4.32)	1.26q(7)	3.80q(7)	2.00s	4.78s	6.36s	8.18m	

<sup>a</sup> s au 1er ordre; d et q avec J = 0.5 Hz sur gamme 100.

Tableau 3. Diaryl-1,1 hexatriène-1,2,3 ones-5, 1

No.	Diaryl	Enynol 10 <sup>-3</sup> mole	Rdt%	F <sup>a</sup>	IR cm <sup>-1</sup>		UV λ <sub>max</sub> (log ε) éthanol	RMN δppm (JHz)		CD <sub>2</sub> COCD <sub>2</sub>	
					ν <sub>C-C-C-C</sub>	ν <sub>C-O</sub>		H <sub>MeCO</sub> <sup>b</sup>	H <sub>C-C-C-C</sub>	H <sub>Ph</sub>	H <sub>XPh</sub>
1a	Phényl- p-anisyl-	A 1.1	50	huile	2040	1655	255 (4.12)	2.25d (0.5)	5.96s	7.33m	3.89s
		B 0.6	60				402 (4.33)				
1b	Phényl- p-tolyl-	A 1.3	55	huile	2040	1660	255 (4.22)	2.26d (0.5)	6.01s	7.38m	2.38s
		B 0.6	65				382 (4.33)				
1c	Diphényl-	B 6.9	60	87	2050	1650	252 (4.08)	2.28d (0.5)	6.05s	7.40m	
							375 (4.44)				373 (4.54)
1d	Phényl- p-bromophényl	A 0.5	60	86	2043	1660	260 (4.20)	2.28d (0.5)	6.09s	7.58m	
		B 2.7	52				378 (4.52)				2.29d (0.5)
1e	Phényl- p-nitrophényl	A 0.7	51	130	2040	1660	288 (3.94)†	2.00s	5.90s	7.26m	7.81m
		B 0.7	60				378 (4.20)				
1f	Di p-anisyl	A 2.9	64	130	2043	1645	258 (4.26)	2.26s	5.96s	7.28m	3.73s
							420 (4.48)				

<sup>a</sup>Les deux méthyles observés correspondent aux deux isomères non séparés; ils ont un δ différent sauf pour 1e.

†Multiplet au 2<sup>nd</sup> ordre.

‡Incomplètement soluble.

#### Acétyl-3 gem diaryléthylidène-4 pyrazoles 5 et 6 (Tableau 4)

La triénone 1 (ou le mélange d'isomères) est mise en réaction avec 3 équivalents de diazométhane, à l'obscurité pendant 48 h. On évapore le solvant et traite le résidu par l'éther. Les pyrazoles 5 (et 6) précipitent. Ils sont purifiés par chromatographie sur silice (Kieselgel pF<sub>254+266</sub> Merck), avec un mélange de chloroforme-méthanol (85/15) comme éluant.

#### Mesures cinétiques

Elles reposent sur la détermination de la diminution de concentration de l'hexatriénone 1, en fonction du temps, à l'aide d'un

spectrophotomètre UV SAFAS DT 250. Des contrôles préliminaires ont montré d'une part que ces triénones restaient stables dans le diméthylformamide fraîchement distillé pendant la durée de la mesure cinétique, d'autre part que la méthode de mesure ne modifiait pas le mélange réactionnel.

Avant chaque mesure cinétique proprement dite, des tests sont systématiquement effectués pour déterminer le domaine optimum de variation des paramètres de la réaction (λ<sub>max</sub> de la mesure, concentrations des réactifs, durée de la mesure, etc): (a) l'hexatriénone (3 · 10<sup>-5</sup> M) en solution dans le DMF fraîchement distillé reste stable pendant la durée de l'expérience (λ<sub>max</sub> et ε

Tableau 4. Acétyl-3 gem diaryléthylidène-4 pyrazoles 5 et 6

No.	Diaryl-	Triénone 10 <sup>-3</sup> mole	Rdt%	F <sup>a</sup> (RF)	IR cm <sup>-1</sup>		UV λ <sub>max</sub> (log ε) éthanol	RMN δppm (JHz)		CD <sub>2</sub> COCD <sub>2</sub>		
					ν <sub>C-O</sub>	ν <sub>NH</sub>		H <sub>MeCO</sub>	H <sub>C-</sub>	H <sub>Ph</sub>	H <sub>pyr</sub>	H <sub>XPh</sub>
5a	Phényl p-anisyl-	0.7	96	(0.54)	1675	3200	324(3.88)	2.53s	6.41s (0.7)	7.16m	7.76d (0.7)	3.80s
6a							237(3.76)				6.58d (0.7)	7.81d (0.7)
5b	Phényl- p-tolyl-	0.3	91	(0.525)	1678	3250	318(4.01)	2.54s	6.43d (0.7)	7.27m	7.84d (0.7)	2.41s
6b							239(4.17)				6.53d (0.7)	7.84d (0.7)
5c	Diphényl-	2.0	96	187	1680	3200	317(4.08)	2.54s	6.46d (0.7)	7.33m	7.88d (0.7)	
6c							237(4.22)					
5d	Phényl- p-bromophényl-	6.1	98	(0.56)	1678	3350	316(4.05)	2.54s	6.46d (0.7)	7.43m	7.88d (0.7)	
6d							237(3.95)				6.66d (0.7)	7.82d (0.7)
5e	Phényl- p-nitrophényl	0.1	99	(0.57)	1675	3240	343(3.76)	2.55s	6.51d (0.8)	7.34m	8.10d (0.8)	
6e							248(3.96)				6.75d (0.8)	7.91m
5f	Di p-anisyl	9.8	74	180	1670	3300	335(3.89)	2.54s	6.53d (0.8)	7.01s*	7.72d	3.80s
6f							248(4.03)					

\*Multiplet au 2<sup>nd</sup> ordre.

constantes). Il en est de même pour le diazométhane à la concentration étudiée ( $8 \cdot 10^{-3}$  M). (b) dans la région observée en UV, l'interaction des absorptions respectives du DMF et du diazométhane est très faible. Celle de la bande d'absorption du pyrazole est également négligeable pour les premiers 40% du déroulement de la réaction ( $\lambda_{\max}$  non déplacé et densité optique non perturbée).

On place au thermostat à la température  $\theta$  (en général 29°7) la solution d'hexatriénone dans le DMF, la solution de diazométhane dans le DMF, et la solution témoin de diazométhane.

Les fractions des solutions 1 et 2 sont mélangées, diluées à 100 ml, et placées à nouveau dans le bain thermostaté. Des prélèvements sont alors effectués à des intervalles de temps réguliers et placés dans la cuve de mesure. Une fiole témoin obtenue de la même manière est maintenue à l'abri de la lumière dans le thermostat pendant la durée de la série de mesures. Après celle-ci on vérifie que la densité optique du dernier prélèvement est la même que celle de la fiole témoin.

Nous avons calculé la pente de la droite en fonction du temps:

$$\log \frac{a}{a-x} = \log \frac{d_0}{d}$$

a: concentration initiale d'hexatriénone; a-x: concentration instantanée d'hexatriénone;  $d_0$ : densité optique au temps  $t=0$ ; d: densité optique au temps t.

$$k_1 \text{ apparent} = \frac{2.303}{t} \log \frac{d_0}{d}$$

Chaque cinétique est le résultat de 2 à 4 séries de 6 à 12 mesures, et conduit à au moins 2 déterminations de constantes de vitesse. Le coefficient de corrélation a été déterminé dans chaque cas (r en général supérieur à 0,999).

L'erreur relative sur  $k_1$  est la somme des erreurs relatives sur t et sur  $\log d_0/d$ , les erreurs les plus importantes portant sur la détermination de t et sur la densité optique d'absorption attribuée aux seules hexatriénones; on estime  $(\Delta k_1/k_1) \approx 10^{-2}$ .

L'erreur relative sur  $k_2$  est la somme des erreurs relatives sur  $k_1$  et sur la concentration du diazométhane; la précision sur cette dernière, calculée par une méthode déjà décrite<sup>3</sup> est d'environ 10%. La précision sur  $k_2$  est d'environ  $12 \cdot 10^{-2}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>R. Huisgen, *J. Org. Chem.* 41, 403 (1976) et réfs citées; R. Huisgen, O. Akihiro et J. Geittner, *Chem. Pharm. Bull.* 23, 2735 (1975).
- <sup>2</sup>L. Vo-Quang et Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2572 (1974) et réfs citées.
- <sup>3</sup>E. Stephan, L. Vo-Quang et Y. Vo-Quang, *Ibid.* 4781 (1972) et réfs citées.
- <sup>4</sup>J. Martelli et R. Carrié, *Canad. J. Chem.* 55, 3942 (1977); *Tetrahedron* 34, 1163 (1978).
- <sup>5</sup>J. Martelli, F. Tonnard, R. Carrié et R. Sustmann, *Nouv. J. Chim.* 2, 609 (1978).
- <sup>6</sup>P. Battioni, L. Vo-Quang et Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* 401 (1978).
- <sup>7</sup>P. Battioni, L. Vo-Quang et Y. Vo-Quang, *Ibid.* 415 (1978).
- <sup>8</sup>P. Battioni, L. Vo-Quang et Y. Vo-Quang, *Tetrahedron Letters* 4803 (1972).
- <sup>9</sup>M. Bertrand et R. Rouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 220, 2537 (1968).
- <sup>10</sup>A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, Vol 2, 1963; Vols 3 et 4, 1971.
- <sup>11</sup>J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3727, 3744 (1966).
- <sup>12</sup>P. Beltrame, C. Veglio et N. Simonetta, *J. Chem. Soc. (B)*, 807 (1967); A. Battaglia, P. Dondoni et F. Taddei, *J. Heterocyclic Chem.* 7, 721 (1970).
- <sup>13</sup>J. E. Dubois, J. A. Miller et J. P. Doucet, *J. Chim. Phys.* 63, 1283 (1966); J. P. Doucet, B. Ancian et J. E. Dubois, *Ibid.* 69, 188 (1972).
- <sup>14</sup>P. K. Kadaba et J. O. Edwards, *J. Org. Chem.* 26, 2331 (1961).
- <sup>15</sup>J. C. Jungers, J. C. Balaceanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin, P. Le Prince et G. E. Limit, *Cinétique Chimique Appliquée*, 145-250. Ed. Technip (1958).
- <sup>16</sup>P. K. Kadaba et T. F. Colturi, *J. Heterocyclic Chem.* 6, 829 (1969).
- <sup>17</sup>H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* 53, 191 (1953).
- <sup>18</sup>A. Ledwith et D. Parry, *J. Chem. Soc. (C)* 1408 (1966).
- <sup>19</sup>J. Bastide, Thèse, Perpignan 1972.
- <sup>20</sup>E. Stephan, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* 365 (1978).
- <sup>21</sup>R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2, 633 (1963).
- <sup>22</sup>Résultats non publiés: ce site est établi sans ambiguïté en RMN par l'existence dans chaque cas du signal du proton du groupe alcényle vers 6.90 ppm (CDCl<sub>3</sub>).