

ETUDE DE CYCLOADDITIONS AUX ALLENES GEM-DIACTIVES PAR DEUX GROUPES ELECTROATTRACTEURS

RENÉE DANION-BOUGOT, DANIEL DANION et ROBERT CARRIÉ

Groupe de Physicochimie Structurale, laboratoire n° 3, E.R.A. 389, 35042 Rennes Cédex, France

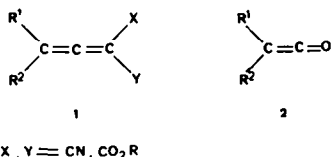
(Received in France 12 July 1984)

Résumé— Les allènes activés par deux groupes électroattracteurs geminés ont une réactivité très proche de celle des cétones et peuvent être utilisés comme équivalents synthétiques de ces composés. Plusieurs approches de ces allènes sont envisagées : réactions de déhydrohalogénéation, ou transpositions analogues à la réaction de Wolff des diazocétones. Les cycloadditions aux imines ou aux diazoalcanes permettent un accès facile à des équivalents de β -lactames ou de cyclobutanones.

Abstract— Allenes, when they have two electron-withdrawing groups on the same carbon, are closely related to ketenes and can be used as synthetic equivalents of these compounds. Several synthetic approaches are investigated, such as dehydrohalogenation reactions, and an analogue of the Wolff transposition of diazoketones. These allenes undergo readily cycloadditions with imines and diazoalkanes, leading to equivalents of β -lactams and cyclobutanones.

L'un des aspects les plus intéressants de la chimie des cétones est la facilité des cycloadditions. Malgré un nombre considérable d'études, l'approche des mécanismes reste souvent délicate car les intermédiaires de réaction sont rarement isolés.¹

L'analogie de réactivité entre les groupes carbonyle et méthylèncyanacétique ou malononitrile a été soulignée à plusieurs reprises.² Comme attendu, l'étude des cycloadditions des allènes **1**, soit avec les diazoalcanes (4 + 2), soit avec les imines (2 + 2), met en évidence un comportement analogue à celui des cétones **2** et suggère que des mécanismes voisins sont probablement à invoquer.

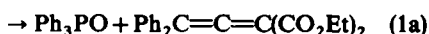
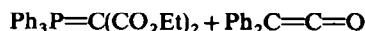


SYNTHESE ET CARACTERISATION DES ALLENES 1

La grande réactivité de ces composés prévient, en général, toute tentative d'isolement et trois méthodes sont utilisées, selon la nature de l'allène et des réactions à mettre en oeuvre.

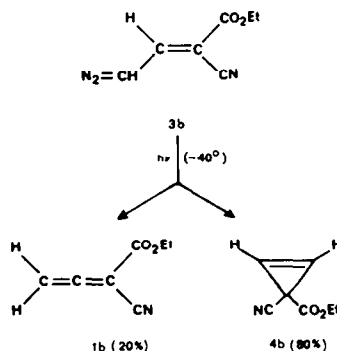
Allène 1a ($R^1 = R^2 = Ph$, $X = Y = CO_2Et$)

Cet équivalent du diphenylcétène est préparé, selon Gompper,³ par une réaction de Wittig; c'est le seul dérivé stable et isolable.



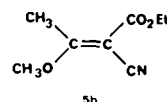
Allène 1b ($R^1 = R^2 = H$, $X = CN$, $Y = CO_2Et$)

Cet équivalent du cétène est mis en évidence par une réaction analogue à la transposition de Wolff (**3b** $\rightarrow$ **1b**).



Le diazoalcane vinylique **3b** (isomère *E*), dont la synthèse a fait l'objet d'une note préliminaire,⁴ est photolysé à -40°, en solution à 10% dans le deutérochloroforme. En enregistrant immédiatement un spectre de RMN à cette température, il est possible de montrer la formation, à côté du cyclopropène **4b**,⁴ de l'allène **1b**, également caractérisé en IR, après irradiation de **3b** en matrice de dichlorométhane à 77 K.⁵ Compte tenu de l'instabilité de l'allène **1b**, les pourcentages observés ne peuvent avoir qu'une valeur indicative.

La structure de l'allène est confirmée par une photolyse dans le méthanol. Le produit d'addition **5b** (25%), connu par ailleurs,⁶ est obtenu à côté du cyclopropène **4b** (75%).



Allènes 1c ($R^1 = R^2 = H$, $X = CN$, $Y = CO_2Me$), **1d** ($R^1 = N$ -phtalimido, $R^2 = H$, $X = CN$, $Y = CO_2Me$) et **1e** ($R^1 = R^2 = H$, $X = Y = CO_2Et$).

Ils peuvent être obtenus par déhydrohalogénéation des oléfines chlorées **6**.

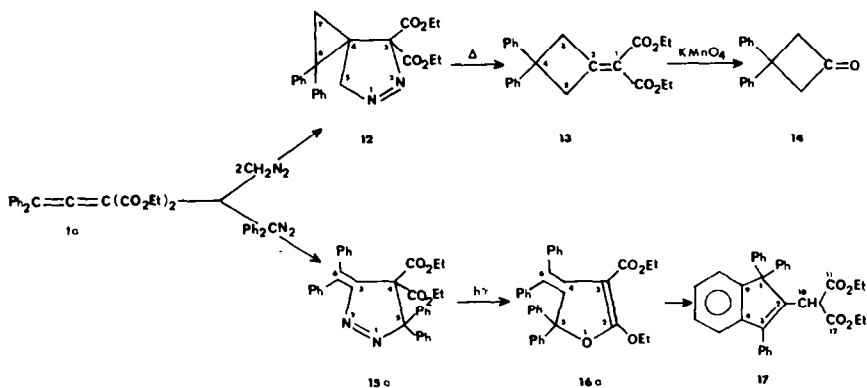
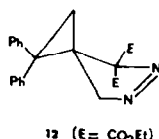
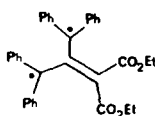


Schéma 1.

migration. L'oxydation permanganique permet un accès commode à la diphenyl-3,3 cyclobutanone 14, avec un excellent rendement.



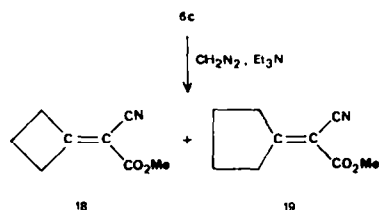
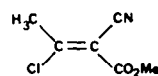
L'addition du diphenyldiazométhane, totale après 48 hr à 50°, conduit au produit primaire de la réaction, la méthylène pyrazoline 15a, dont la structure est établie à partir des caractéristiques physicochimiques, RMN du ^{13}C notamment. Ce composé est thermiquement stable, mais l'extrusion d'azote peut être réalisée photochimiquement. On obtient d'abord le furanne 16a qui se transforme spontanément après quelques jours en indène 17. Un intermédiaire vraisemblable de ces réactions est le biradical triméthylène méthane substitué,¹² donnant lieu à des cyclisations sur un groupe éthoxycarboxyle ou sur un phényle.



Allène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{Me})$ (1c)

L'addition est réalisée sur l'allène généré *in situ*. L'oléfine 6c est ajoutée à un mélange de triéthylamine et de diazométhane. Seul le diazométhane est suffisamment réactif pour être utilisé dans ces conditions, où l'allène se polymérise très rapidement.

Une polyhomologation en cyclobutylidène et cyclopentylidénecyanacétates 18 et 19 est observée (Tableau 1). Ce type de réaction a déjà fait l'objet d'une étude au laboratoire.¹³



Il n'a pas été possible d'obtenir un contrôle satisfaisant des réactions et notamment de caractériser le premier terme: le cyclopropylidène cyanacétate de méthyle. Il faut remarquer que l'allène se forme très difficilement à basse température.

Allène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ (1e)

L'addition est réalisée sur l'allène généré *in situ*. Le Schéma 2 résume les résultats observés.

Le diazométhane conduit à un mélange de produits instables duquel il a cependant été possible de séparer, par chromatographie, une fraction contenant principalement la méthylène pyrazoline-2 20 qui évolue spontanément, en conduisant de façon prépondérante au pyrazole 21, déjà connu dans la littérature.²¹ L'isomérisation de pyrazoline-1 en pyrazoline-2, suivie d'une aromatisation en pyrazole, est un phénomène connu dans le cas des dérivés méthyléniques.¹⁴

Le diphenyldiazométhane conduit à un mélange de méthylène pyrazoline 15e et de furanne 16e (proportions relatives 40/60). La pyrazoline 15e est isolée par chromatographie, de même que la lactone 22 résultant de l'hydrolyse de 16e. Les structures sont établies à partir des données physicochimiques, RMN du ^{13}C notamment. Il faut noter que 15e, thermiquement stable, conduit photochimiquement à la lactone 22.

Tableau 1.

Solvant	Température (Durée hr)	Equivalents CH_2N_2	Et_3N	Rdt % 18 + 19	% relatifs 18	19
éther	-20° (0,5)	3	1	68	80	20
éther- CH_2Cl_2	-70° (3,5)	4	4	30	100	0

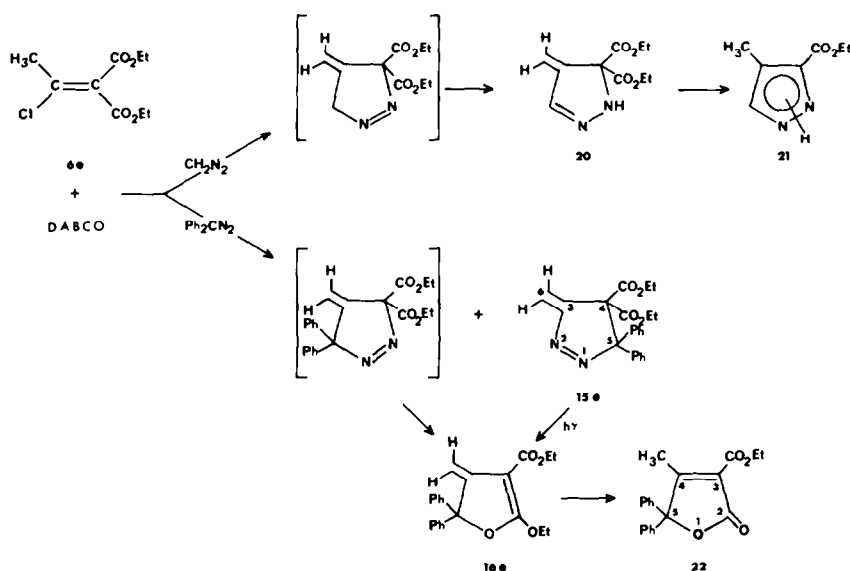


Schéma 2.

Il est vraisemblable que l'action du diphényldiazométhane fasse intervenir les deux sens d'addition sur le site α, β des groupes électroattracteurs. Les deux pyrazolines ainsi formées conduisent au même intermédiaire triméthylèneméthane, l'une spontanément, l'autre par photolyse.

CONCLUSION

L'étude effectuée met en évidence la similitude de réactivité obtenue pour les allènes gem diactivés d'une part, pour les cétones d'autre part. Dans les deux cas, l'instabilité des intermédiaires ne permet pas une discussion approfondie du mécanisme de réaction. Cependant, par analogie avec les résultats relatifs aux esters et cétones alléniques,¹⁴ le mécanisme du Schéma 3 peut être proposé.

Toutes les réactions sont des cycloadditions sur le site α, β des groupes électroattracteurs. Dans le cas du diazométhane, l'atome de carbone du dipôle se lie au carbone central de l'allène, donnant les méthylène pyrazolines **23**, instables. Avec le diphényldiazométhane, les deux sens d'addition peuvent être observés. Les pyrazolines **23** sont également instables dans ce cas, mais les pyrazolines **24** sont, par contre, thermiquement stables.

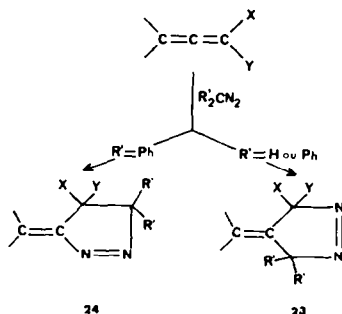


Schéma 3.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ^1H sont enregistrés à 100 MHz sur un appareil JEOL MH 100. Pour les spectres ^{13}C , l'appareil à transformée de Fourier Bruker WP DS à 20,115 MHz est utilisé (Centre de Mesures Physiques, Rennes). Les produits sont examinés en solution dans le CDCl_3 , les déplacements chimiques (δ/TMS) sont exprimés en ppm et les constantes de couplages en Hz.

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 225, sur des films liquides ou des suspensions dans le nujol; les fréquences ν sont exprimées en cm^{-1} .

L'appareil Varian MAT 311 (Centre de Mesures Physiques, Rennes) est utilisé pour les analyses en spectrométrie de masse. Les analyses sont effectuées par le Service de Microanalyse du C.N.R.S.

Les points de fusion sont déterminés au banc Kofler.

Produits de départ

Les oléfines chlorées **6** sont décrites dans la littérature,¹⁵ de même que l'allène **1a**.³ Le diazoalcane **3b** a fait l'objet d'une note préliminaire.⁴

Caractérisation de l'allène **1b**

Les photolyses sont réalisées avec une lampe Philips HPK. 125 W, refroidie par circulation d'eau (filtre pyrex), durée d'irradiation: 30 mn. RMN ^1H , δ : 5,92 (s, 2H); 4,35 et 1,36 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Le spectre IR est enregistré à la température de l'azote liquide, après irradiation, durant une minute à 77 K, d'une matrice de **3b** dans le CH_2Cl_2 (10 mg dans $0,5 \text{ cm}^3$) (lampe Philips HPK, 125 W). $\nu = 1965$.

Le β -méthoxyéthylidène cyanacétate d'éthyle (**5b**) est obtenu par irradiation, à la température ambiante, d'une solution de **3b** dans le méthanol (1 g/l). L'identification est faite à l'aide de la RMN ^1H , par comparaison avec un échantillon préparé selon Hayashi.⁶

Bétaïne **7**

50 mmoles d'oléfine chlorée **6c** en solution dans 20 cm^3 de CH_2Cl_2 , sont ajoutées à 50 mmoles de PPh_3 dans 50 cm^3 de CH_2Cl_2 . Après 15 mn à la température ambiante, le milieu réactionnel est lavé au Na_2CO_3 normal, puis séché (Na_2SO_4). La bêtaïne **7** cristallise par dilution à l'éther. $F = 204^\circ$; Rdt: 90%; IR, ν : 2165 et 1625. RMN ^1H , δ :

6,05 ($^3J_{\text{PH}} = 51$); 4,46 ($^3J_{\text{PH}} = 24$); 3,24 (CO_2CH_3). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_2$: C, 74,8; H, 5,2; N, 3,6. Tr.: C, 74,6; H, 5,3; N, 3,6%.)

Méthylène azétidines 8

Une solution de 10 mmoles d'oléfine chlorée 6 et de 12 mmoles de benzylidèneaniline dans 50 cm^3 de benzène est portée à reflux, avant l'addition, goutte à goutte et sous agitation, de 10 mmoles de triéthylamine dissoutes dans 20 cm^3 de benzène. Après une heure de reflux, le milieu est lavé avec HCl 4 N avant séchage (Na_2SO_4). Les azétidines sont isolées par cristallisation de l'éthanol.

8c, F = 164°; Rdt: 70%. IR, ν : 2194, 1708, 1608. RMN ^1H , δ : système ABX: 3,81 (A), 3,37 (B), 5,52 (X) ($J_{\text{AB}} = 15,8$, $J_{\text{AX}} = 5,0$, $J_{\text{BX}} = 2,2$); 3,81 (CO_2CH_3). Un seul stéréoisomère, dont la configuration au niveau de la double liaison n'est pas déterminée, est caractérisé et isolé. (Analyse: Calc pour $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 75,0; H, 5,3; N, 9,2. Tr.: C, 75,1; H, 5,3; N, 9,2%.)

8d, F = 210°; Rdt: 36%. IR, ν : 2210, 1715. RMN ^1H , δ : système AB: 5,98 (A); 5,78 (B) ($J_{\text{AB}} = 2,0$); 4,02 et 1,11 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Un seul stéréoisomère est également obtenu. La constante de couplage de 2 Hz, observée pour les protons cycliques, indique vraisemblablement une configuration trans.¹⁶ La stéréochimie au niveau de la double liaison n'est pas déterminée. (Analyse: Calc pour $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 72,6; H, 4,5; N, 9,1. Tr.: C, 72,6; H, 4,3; N, 9,0%.)

β -lactames 9

Ils sont obtenus par oxydation permanganique.¹⁷ L'azétidine 8 est dissoute dans l'acétone ($0,33 \times 10^{-2}$ mole dans 20 cm^3) et additionnée d'une solution de 0,44 g de MgSO_4 dans 30 cm^3 d'eau. Le KMnO_4 (2 équiv) est ensuite ajouté par petites fractions et sous agitation et le milieu réactionnel abandonné à la température ambiante jusqu'à disparition complète de la coloration violette (apparition de MnO_2). Il est alors étendu de 2 fois son volume d'eau, filtré et épuisé à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, puis séchée (Na_2SO_4). Le β -lactame cristallise après évaporation du solvant, il est recristallisé dans l'éthanol à 95°. 9c¹⁸ et 9d¹⁹ étant connus par ailleurs, seuls leurs spectres de RMN ^1H sont indiqués.

9c, F = 157°; Rdt: 93%. RMN ^1H , δ : système ABX: 2,93 (A), 3,55 (B), 4,99 (X) ($J_{\text{AB}} = 15,3$, $J_{\text{AX}} = 2,5$, $J_{\text{BX}} = 5,8$).

9d, F = 230°; Rdt: 90%. RMN ^1H , δ : système AB: 5,26 (A), 5,38 (B) ($J_{\text{AB}} = 2,0$).

β -aminoéthylidène cyanacétates 11

Les synthèses sont réalisées dans les mêmes conditions que celles des azétidines 8, ou en utilisant des solutions dans le CH_2Cl_2 , à la température ambiante. Cette dernière technique, qui limite la formation de polymères, donne des rendements légèrement supérieurs. Les méthyl-2 thiazoline et pyrrolidine sont des produits commerciaux ou déjà décrits dans la littérature.²⁰

11 (X = CH_2), F = 58–60°; Rdt: 68%; IR, ν : 3330, 3257, 2195, 1705, 1660, 1600; RMN ^1H , δ : 9,92 (NH); 3,72 (CO_2CH_3); 3,40 (q, J = 7,0; $\text{NH}-\text{CH}_2$); 2,58 (t, J = 7,0; CH_2COCH_3); 2,27 et 2,15 (COCH_3 et $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 1,94 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 58,9; H, 7,1; N, 12,5. Tr.: C, 58,8; H, 7,1; N, 12,6%.)

11 (X = S), F = 158°; Rdt: 87%; IR, ν : 3230, 2200, 1715, 1700, 1690, 1675, 1608; RMN ^1H , δ : 10,02 (NH); 3,79 (CO_2CH_3); 3,58 (q, J = 7,0; $\text{NH}-\text{CH}_2$); 3,14 (t, J = 7,0; CH_2S); 2,43 et 2,37 (COCH_3 et $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$). La RMN du ^{13}C de ce produit a été réalisée, permettant de confirmer l'attribution des structures 11; δ : 194,9 (COCH_3); 169,8 et 169,2 ($=\text{CNH}$) et CO_2CH_3); 119,0 ($\text{C}=\text{N}$); 72,4 ($=\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{CH}_3)$); 51,5 (q, CO_2CH_3); 43,5 (t, $\text{NH}-\text{CH}_2$); 30,6 (q, COCH_3); 28,9 (t, $\text{S}-\text{CH}_2$); 17,6 (q, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$: C, 49,6; H, 5,8; N, 11,6; S, 13,2. Tr.: C, 49,4; H, 5,7; N, 11,4; S, 13,2%.)

Addition du diazométhane à l'allène 1a

Le diazométhane (6,6 mmoles dans 25 cm^3 d'éther) est ajouté à l'allène 1a (3,3 mmoles dans 10 cm^3 de CH_2Cl_2) et le mélange est maintenu 24 hr à -20° . La pyrazoline 12 cristallise à l'évaporation des solvants. Elle n'est pas suffisamment stable pour être analysée. F = 118° (déc.); Rdt: 90%; IR, ν : 1748, 1720, 1546. RMN ^1H , δ : système AB: 4,94 (A), 4,16 (B) ($J_{\text{AB}} = 17,8$; $-\text{CH}_2-\text{N}$); système AB: 1,97 (A), 1,37 (B) ($J_{\text{AB}} = 5,7$; $-\text{CH}_2-$); 4,16 et 3,96, 1,20 et 1,04 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C , δ : 165,1 et 164,9 (CO_2Et); 98,4 (C_3); 87,2 (t, $^1J_{\text{CH}} = 146$, C_3); 33,7 (C_4); 37,0 (C_6); 24,3 (t, $^1J_{\text{CH}} = 161$, C_5). Les signaux des C_5 et C_7 apparaissent sous forme de triplets élargis par suite des couplages $^3J_{\text{CH}}$.

La thermolyse de cette pyrazoline donne de façon quantitative le diphenylcyclobutylidénemalonate d'éthyle 13, après deux heures d'ébullition dans le benzène. Le composé 13 précipite au refroidissement. F = 67–68°; Rdt: 90%; IR, ν : 1708, 1648. RMN ^1H , δ : 3,87 (s, 4H); 4,18 et 1,28 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C , δ : 168,1 (m, $^2J_{\text{CH}} = 7$, C_2); 164,1 (CO_2Et); 120,9 (C_1); 48,0 (t détriplet, $^1J_{\text{CH}} = 140$, $^3J_{\text{CH}} = 4$, C_3 et C_5); 47,3 (C_4). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 75,8; H, 6,6. Tr.: C, 75,7; H, 6,8%.)

La diphenylcyclobutanone 14 est préparée selon la technique décrite précédemment pour les β -lactames 9. Elle est obtenue de façon quantitative et recristallisée dans l'éthanol. F = 82°; Rdt: 95%; IR, ν : 1785. RMN ^1H , δ : 3,80 (s, 4H). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$: C, 86,5; H, 6,3. Tr.: C, 86,4; H, 6,4%.)

Addition du diphenyldiazométhane à l'allène 1a

Une solution de 4 mmoles d'allène et 4 mmoles de diphenyldiazométhane dans 50 cm^3 de benzène est maintenue 24 hr à 50°. Après addition d'une mole de diphenyldiazométhane, le mélange est maintenu à nouveau 24 hr à 50°, avant élimination du solvant. La pyrazoline 15a cristallise par addition d'éther. F = 186°; Rdt: 95%; IR, ν : 1740, 1730, 1596. RMN ^1H , δ : 3,40 et 0,62 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C , δ : 166,6 (CO_2Et); 157,7 (C_3); 147,9 (C_6); 105,1 (C_5); 68,3 (C_4). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 77,0; H, 5,7; N, 5,3. Tr.: C, 76,3; H, 5,7; N, 5,2%.)

Cette pyrazoline est stable à l'ébullition du xylène (1,5 hr). La photolyse d'une solution toluénique est réalisée à la température ambiante (lampe Philipps HPK, 125 W, filtre pyrex, durée d'irradiation 1 hr). Quelle que soit la concentration, le produit majoritaire est le furanne 16a (85%), accompagné de traces de l'indène 17 ($\approx 2\%$) et d'un produit non identifié. Le furanne 16a ne peut jamais être isolé à l'état pur, il est toujours souillé de traces de 17 dans lequel il se transforme spontanément (15 jours à 20° ou 30 mn à l'ébullition du méthanol).

16a, F = 150°. IR, ν : 1695, 1620. RMN ^1H , δ : 4,14 et 3,50; 1,14 et 0,92 (OCH_2CH_3); RMN ^{13}C , δ : 168,5 (t, $^3J_{\text{CH}} = 3$, C_2); 163,7 (CO_2Et); 138,7 (C_4); 132,0 (C_6); 100,2 (C_5); 86,0 (C_3). Spectre de masse: masse mol. calc 502,214 pour $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_4$; trouvée 502,215.

17, F = 215°. IR, ν : 1747 et 1726. RMN ^1H , δ : 4,46 ($-\text{CH}-$); 3,45 et 3,41; 1,02 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C , δ : 167,5 (t dédoublet, $^2J_{\text{CH}} = 9$, C_{11} et C_{12}); 151,7 et 144,6 (C_9 et C_4); 141,3 (d, $^2J_{\text{CH}} = 9$, C_2); 133,9 (C_3); 69,4 (C_1); 52,3 (d, $^1J_{\text{CH}} = 127$, C_{10}). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_4$: C, 81,3; H, 6,0. Tr.: C, 81,1; H, 6,15%.)

Addition du diazométhane à l'allène 1c

Le diazométhane (60 mmoles dans 250 cm^3 d' Et_2O) est additionné de triéthylamine et éventuellement dilué par un égal volume de CH_2Cl_2 . Le mélange, maintenu sous agitation magnétique, est refroidi à la température de l'expérience (cf. partie théorique). L'oléfine chlorée, en solution dans l'éther (10 mmoles pour 25 cm^3) est alors ajoutée goutte à goutte (1 hr) puis le mélange est abandonné à la même température. On ajoute 20 cm^3 d'une solution étherée saturée en HCl et on laisse revenir à la température ambiante. Après séchage (Na_2SO_4), les solvants sont éliminés et les esters cycloalkylidénecyan-

acétiques **18** et **19** sont isolés par distillation. Le mélange obtenu lors de l'expérience conduite à -20° est analysé par couplage chromatographie de partage gaz-liquide (colonne SE 30, 3%, longueur 1,65 m) et spectrographie de masse.

L'ester cyclobutylidène cyanacétique **18** est purifié par distillation au four rotatif ($220^\circ/30$ mm Hg); IR, ν : 2215, 1726, 1646; RMN ^1H , δ : 3,83 (CO_2CH_3); 3,02 à 3,50 (4H, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$); 2,08 à 2,42 (2H, $-\text{CH}_2-$). Spectre de masse:

masse mol. calc 151,063 pour $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$; trouvée 151,064.

L'ester **19** est identifié par comparaison avec un échantillon authentique.¹³

Essai d'addition du diphenyldiazométhane à l'allène **1c**

L'oléfine chlorée **6c** (10 mmoles) en solution dans 50 cm^3 d'éther est ajoutée à un mélange de 10 mmoles de diphenyldiazométhane et 10 mmoles de triéthylamine dans 100 cm^3 d'éther. L'addition est effectuée en une heure sous bonne agitation, à 0° .

Après lavage avec HCl 4 N, séchage et élimination des solvants, seule la formation de polymères et d' α -chlorodiphenyldiazométhane²² est mise en évidence. Ce dernier composé est obtenu en traitant le diphenyldiazométhane par HCl 4 N; $\text{Eb}_{0,05} = 126^\circ$; RMN ^1H , δ : 6,04.

Addition du diazométhane à l'allène **1c**

Le diazométhane (60 mmoles dans 250 cm^3 d' Et_2O) est additionné à la température ambiante d'une solution étherée de DABCO (26 mmoles dans 100 cm^3) et de l'oléfine chlorée **6c** (26 mmoles). Après 48 hr, la solution est lavée à l'HCl 4 N, séchée (Na_2SO_4), puis le solvant distillé. L'huile résiduelle est analysée par RMN. Elle est constituée d'oléfine **6c** (20%), de pyrazoline-2 **20** (35%), de pyrazole **21** (10%) et de produits de polymérisation (35%). Ces derniers proviennent de l'évolution de la pyrazoline-2 **20** en présence de diazométhane et de DABCO, comme il a été vérifié en prolongeant les temps de réaction. Une chromatographie sur colonne de silice (éluant 50% éther-50% éther de pétrole) permet d'obtenir une fraction contenant la pyrazoline **20** (80%) accompagnée de pyrazole **21** (20%). Cette fraction est thermolysée durant 4 hr dans le xylène bouillant. La pyrazoline disparaît totalement au profit du pyrazole (60%) et de produits non identifiés.

20, RMN ^1H (C_6D_6), δ : 7,10 (s, $-\text{CH}=\text{N}-$); 5,88 et 5,62 (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$); 4,26 et 1,25 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

21, $F = 159^\circ$, IR, ν : 3225, 1693. RMN ^1H , δ : 7,56 ($-\text{CH}=\text{N}-$); 2,30 (CH_3); 4,40 et 1,38 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). (Analyse: Calc pour $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 54,5; H, 6,5; N, 18,2. Tr.: C, 54,5; H, 6,5; N, 18,4%.)

Addition du diphenyldiazométhane à l'allène **1c**

Le DABCO (11 mmoles), l'oléfine chlorée **6c** (10 mmoles) et le diphenyldiazométhane (10 mmoles) dans 70 cm^3 de benzène sont abandonnés 5 jours à la température ambiante. La solution est alors traitée comme dans le cas précédent et l'huile résiduelle analysée par RMN. Elle est constituée d'oléfine chlorée **6c** (33%), d' α -chlorodiphenyldiazométhane (13%), de méthylène-pyrazoline **15e** (22%) et de furanne **16e** (32%). Le mélange des deux derniers produits, obtenu par cristallisation de l'alcool, est chromatographié sur colonne de silice (éluant 33% éther-66% éther de pétrole). **15e** est alors isolé, ainsi que la lactone **22**.

15e, $F = 99^\circ$, Rdt: 10%. IR: $\nu = 1744, 1728, 1596$. RMN ^1H , δ : 6,64 et 6,22 ($^2J_{\text{HH}} = 1$; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$); 3,70 et 0,76 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C , δ : 167,5 (d, $^2J_{\text{CH}} = 4$; C_3); 166,9 (CO_2Et); 119,3 ($^1J_{\text{CH}} = 163$ et 166, C_6); 103,9 (C_5); 67,8 (C_4). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 69,8; H, 5,8; N, 7,4. Tr.: C, 69,8; H, 6,0; N, 7,35%.)

16e, RMN ^1H , δ : 5,74 et 4,44 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$); 4,42 et 4,20 (OCH_2-CH_3); 1,38 et 1,30 (OCH_2CH_3).

22, $F = 116^\circ$, Rdt: 5%. IR: $\nu = 1782, 1697, 1649$. RMN ^1H , δ : 2,40 (CH_3); 4,38 et 1,38 ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). RMN ^{13}C , δ : 177,8 (q, $^2J_{\text{CH}} = 7$, C_4); 167,5 (C_2); 161,6 (CO_2Et); 120,1 (C_3); 92,5 (C_5). (Analyse: Calc pour $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C, 74,5; H, 5,6. Tr.: C, 74,3; H, 5,6%.)

La pyrazoline **15e** est stable à l'ébullition du toluène (7 hr). La photolyse d'une solution toluénique (150 mg dans 250 cm^3) à 20° , est totale après 1 hr 15 (lampe Philips HPK, 125 W, filtre pyrex). Le produit majoritaire, la lactone **22** (65%), est accompagné de produits non identifiés. Il est isolé par cristallisation de l'éther (Rdt: 52%).

BIBLIOGRAPHIE

- W. E. Hanford et J. C. Sauer, *Organic Reactions* (R. Adams, Ed.) t. III, ch. 3. J. Wiley, New York (1946); D. Bormann, Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, vol. VII/4, G. Thieme, Stuttgart (1968); C. D. Gutsche et D. Redmore, *Advances in Acyclic Chemistry*, sup. 1, Carbocyclic Ring Expansion Reactions. Academic Press, New York (1968); H. Ulrich, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes* (A. Blomquist, Ed.) p. 53. Academic Press, New York (1967).
- K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel et H. K. Thieme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **15**, 261 (1976).
- R. Gompper et D. Lach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 567 (1973); R. Gompper et U. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* 1388 (1979); *Ibid.* 1406 (1979).
- G. Guiborel, R. Danion-Bougout, D. Danion et R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* 441 (1981).
- Spectre enregistré à l'Université de Kaiserslautern (R.F.A.), grâce à l'obligeance de Monsieur le Professeur Regitz.
- T. Hayashi, I. Ori, H. Baba et H. Midorikawa, *J. Org. Chem.* **30**, 695 (1965).
- A. P. Krapcho, *Synthesis* 77 (1978) et réf. citées.
- A. K. Mukerjee et R. C. Srivastava, *Synthesis* 327 (1973); P. G. Sammes, *Chem. Rev.* **76**, 113 (1976).
- N. J. Turro et R. Gagosian, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2036 (1970); J. Salaun et J. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3730 (1968).
- W. Kirmse, *Chem. Ber.* **93**, 2357 (1960).
- R. Danion-Bougout et R. Carrié, *Org. Magn. Res.* **5**, 453 (1973) et réf. citées.
- J. Berson, *Acc. Chem. Res.* **11**, 446 (1978); J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2720 (1963); R. J. Crawford, D. Cameron et H. Tokunaga, *Can. J. Chem.* **52**, 4025 (1974); R. J. Crawford et H. Tokunaga, *Ibid.* **52**, 4033 (1974).
- Y. M. Saunier, R. Danion-Bougout, D. Danion et R. Carrié, *J. Chem. Res. (S)* 436 (1978); *Ibid.* (M) 5116 (1978) et réf. citées.
- S. D. Andrews, A. C. Day et R. N. Inwood, *J. Chem. Soc. (C)* 2443 (1969); P. Battioni, L. Vo-Quang et Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 401 (1978) et réf. citées.
- I. Hori et H. Midorikawa, *Sci. Papers, Inst. Phys. Chem. Res.* **56**, 216 (1962); *Chem. Abstr.* **58**, 3311e (1962); K. Friedrich et H. K. Thieme, *Chem. Ber.* **103**, 198 (1970) et réf. citées; K. Friedrich et H. K. Thieme, *Synthesis* 111 (1973) et réf. citées.
- A. K. Bose, B. Anjaneyulu, S. Bhattacharaya et S. Manhas, *Tetrahedron* **23**, 4769 (1967); N. Kagan, J. Basselier et J. Luche, *Tetrahedron Lett.* 941 (1964).
- H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, p. 275, 2ème Ed. W. A. Benjamin, Inc. Menlo Park, California (1972).
- J. C. Sheehan et E. J. Corey, *Organic Reactions* (R. Adams, Ed.) t. IX, p. 388. J. Wiley, New York (1957).
- J. C. Sheehan et J. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1204 (1951).
- P. Lambert, M. Vaultier et R. Carrié, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1224 (1982).
- J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3731 (1966) et réf. citées.
- M. G. Church et E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.* 920 (1940).