

CYCLOPROPENES ELECTROPHILES—II

SYNTHESE PAR PHOTOLYSE DE DIMETHYL-3,3 PYRAZOLENINES

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

Laboratoire associé au CNRS No. 31, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur 1, rue Blaise Pascal, 67008-Strasbourg, France

(Received in France 23 July 1976; Received in the UK for publication 14 September 1976)

Abstract—The photolysis of 3,3-dimethyl-3H-pyrazoles derived from 2-diazopropane and acetylenic esters and nitriles leads in good yields to electrophilic cyclopropenes. Starting from acetylenic ketones, only the 4-keto-3H-pyrazoles give acylcyclopropenes, the photolysis of the 5-keto-derivatives leading mainly to vinylketenes.

Les réactions de synthèse de cyclopropènes par cyclisation d'un seul précurseur sont en général considérées comme des cycloadditions intramoléculaires de vinylcarbènes. Ces intermédiaires sont notamment admis pour les synthèses d'alkylcyclopropènes au départ de tosylhydrazones α,β -insaturées¹ où celles faisant intervenir des halogénures allyliques et des lithiens.² C'est vraisemblablement par un mécanisme de même type que s'effectue le passage par photolyse des pyrazolénines aux cyclopropènes, car le départ d'azote est précédé par une ouverture électrocyclique en diazoalcène.³

La synthèse de cyclopropènes électrophiles, c'est-à-dire, portant au moins un substituant électroattracteur sur la double liaison devrait donc être réalisable à partir de pyrazolénines puisque le passage par des diazoalcènes entraîne en principe le passage par des vinylcarbènes et que ceux-ci doivent facilement se cycliser dans ce cas (centre carbénique très électrophile et double liaison nucléophile). La facile cycloaddition du diazo-2 propane sur les acétyléniques électrophiles conduisant avec de très bons rendements aux gem-diméthylpyrazolénines (article précédent) nous a permis d'effectuer une étude générale de la photolyse des pyrazolénines électrophiles et partant, de mettre au point la synthèse de nouveaux cyclopropènes (ce mémoire). Certaines difficultés rencontrées au cours de l'irradiation de dérivés à fonction nitrile ou cétone^{4,5} nous ont amenées à entreprendre une étude mécanistique concernant les vinylcarbènes intermédiaires qui fera l'objet d'un prochain article.

RESULTATS

La décomposition photochimique des gem-diméthylpyrazolénines effectuée à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm (verre Pyrex) s'effectue en général très rapidement et de façon univoque, du moins en ce qui concerne les produits primaires formés. La nature des substituants électroattracteurs influence non seulement la stabilité des cyclopropènes formés, et partant, le rendement en dérivés isolés, mais joue également un rôle déterminant au niveau de leur formation, c'est-à-dire au niveau des intermédiaires réactionnels diazoalcènes† et vinylcarbènes.

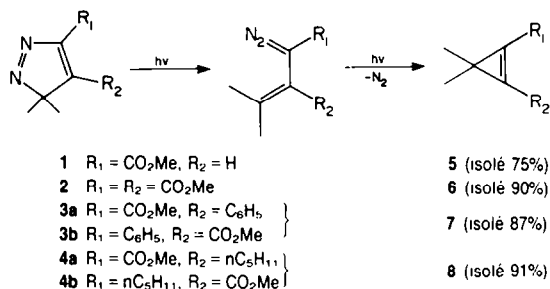
Les résultats peuvent essentiellement être rangés en

quatre cas distincts que nous allons successivement examiner.

Esters cyclopropéniques

En solution dans l'éther les pyrazolénines 1–4b se décomposent totalement sous l'action de la lumière ultra-violette pour conduire dans tous les cas aux seuls cyclopropènes identifiés par leurs spectres IR, UV et de RMN (Tableau 1). En IR la bande la plus caractéristique des composés cyclopropéniques se situe entre 1720 et 1850 cm^{-1} .⁶ Les spectres d'excitation électronique ne montrent en général que les maxima d'absorption en dessous de 250 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la double liaison conjuguée sauf si un substituant phényle est présent.

En arrêtant les irradiations des carbométhoxy-5 pyrazolénines à mi-course on peut mettre en évidence les diazoalcènes intermédiaires par leur absorption UV (400–490 nm) et IR (2000–2100 cm^{-1}) et dans certains cas les isoler facilement.



Ces esters cyclopropéniques sont assez stables, à l'exception du dérivé 5 qui se dimérise et se polymérise facilement dès la température ambiante, cette instabilité semblant liée à la présence d'un hydrogène sur la double liaison.⁷

Remarquons que les pyrazolénines isomères 3a et 3b ainsi que 4a et 4b conduisent aux mêmes cyclopropènes avec des rendements sensiblement équivalents (Partie Expérimentale) malgré la différence des vinylcarbènes que l'on peut écrire comme intermédiaires. Il est donc inutile de séparer les pyrazolénines isomères pour les photolyser. De ce fait et par suite des rendements obtenus,‡ la méthode de synthèse proposée convient parfaitement pour préparer des esters cyclopropéniques. Pendant que ce travail était en cours,^{8,9} d'autres auteurs ont d'ailleurs utilisé ce même schéma réactionnel pour préparer deux esters cyclopropéniques¹⁰ soulignant ainsi l'efficacité de la méthode.

†Une coloration orange plus ou moins intense se développe en cours d'irradiation pour disparaître en général en fin de photolyse.

‡Les spectres de RMN et les chromatogrammes de brut indiquent qu'un seul produit est formé: la transformation en cyclopropène est donc quantitative, le poids de brut correspondant au seul départ d'azote.

Tableau 1. Caractéristiques spectroscopiques des gem-diméthylcyclopropènes

No.	R ₁	R ₂	IR _{cm} [†]	UV _{nm} λ _{max} [‡]	RMN: δ en ppm CDCl ₃ /TMS
5	CO ₂ CH ₃	H	1750	225(ε > 4400)	CH ₃ -C: 1.28 (6H, s) CH ₃ -CO ₂ : 3.82 (3H, s) C=C-H: 7.94 (1H, s'élargi)§
6	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	1840	243(5080)	CH ₃ -C: 1.40 (6H, s) CH ₃ -CO ₂ : 3.88 (6H, s)
7	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	1815	221(3600) 227(2900) 291(6700)	CH ₃ -C: 1.47 (6H, s) CH ₃ -CO ₂ : 3.87 (3H, s) H arom.: 7.28-7.83 (5H, m)
8	CO ₂ CH ₃	n.C ₃ H ₇	1835	233(7550)	CH ₃ -C: 1.20 (6H, s) CH ₃ -CO ₂ : 3.73 (3H, s) C ₄ H ₉ -CH ₂ : 2.58 (2H, m) CH ₃ -(CH ₂) ₄ : 0.92 (3H, m)
11	CN	H	1720		CH ₃ -C: 1.32 (6H, s) C=CH: 8.16 (1H, s'élargi)§
12	CN	CN			CH ₃ -C: 1.53 (6H, s)
16	CN	C ₆ H ₅	1780	219(6300) 227(5150) 290(8500)	CH ₃ -C: 1.45 (6H, s) H arom.: 7.45 (5H, s)
18	CN	CH ₃	1820		CH ₃ -C: 1.25 (6H, s) CH ₃ -: 2.27 (3H, s)
23	COCH ₃	C ₆ H ₅	1792	231(6880) 304(7350)	CH ₃ -C: 1.38 (6H, s) CH ₃ -CO: 2.42 (3H, s) H arom.: 7.40 (5H, m)
24	COCH ₃	t.Bu	1802	252(5900) 320(100)	CH ₃ -C: 1.30 (6H, s) CH ₃ -CO: 2.37 (3H, s) t.Bu: 1.28 (9H, s)
26	COCH ₃	i.Pr	1802		CH ₃ -C: 1.26 (6H, s) CH ₃ -CO: 2.34 (3H, s)

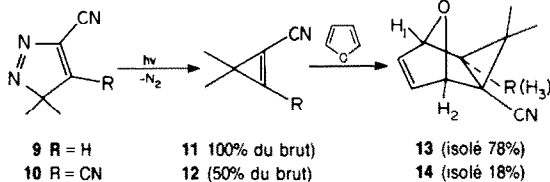
[†]Dans CCl₄ sauf pour les cyclopropènes **16** et **24** (CHCl₃).

[‡]Dans C₆H₁₂ sauf pour le cyclopropène **24** (MeOH).

§En élargissant le spectre, et à vitesse d'enregistrement plus lente, un couplage de 0.6 Hz entre les protons des méthyles et le proton vinylique devient visible.

Nitriles cyclopropéniques

Dans des conditions analogues aux précédentes, l'irradiation des pyrazolénines à fonction nitrile conduit également par l'intermédiaire de diazoalcènes (coloration) à des cyclopropènes. Mais à la différence des esters, ceux-ci sont très peu stables. Souvent ce ne sont que les spectres de RMN et IR faits immédiatement après irradiation qui nous permettent de déceler effectivement la formation d'un cyclopropène. C'est notamment le cas du cyclopropène **11** que nous avons pu isoler par distillation à -78°C dans une petite ligne à vide mais qui se polymérise rapidement à température ambiante. Afin de mieux les caractériser, nous avons essayé de les piéger sous forme d'adduits de Diels-Alder en injectant un excès de furanne dans la solution d'irradiation dès que celle-ci est achevée (arrêt du dégagement d'azote). On obtient ainsi les adduits **13** et **14** formés stéréospécifiquement. Nous leur attribuons la configuration *exo* en nous basant, dans le cas de l'adduit **13**, sur le couplage $J_{H_1H_2}$ qui est inférieur à 0.4 Hz.¹¹



[†]Les propriétés chimiques des cyclopropènes électrophiles¹³ déjà partiellement signalées¹⁴ feront l'objet d'un prochain mémoire.

La formation d'adduits de Diels-Alder dès la température ambiante montre que l'introduction d'un substituant électroattracteur sur la double liaison cyclopropénique modifie considérablement leur réactivité,[†] les cyclopropènes gem-dialkylés non électrophiles ne réagissant pas dans ces conditions.¹²

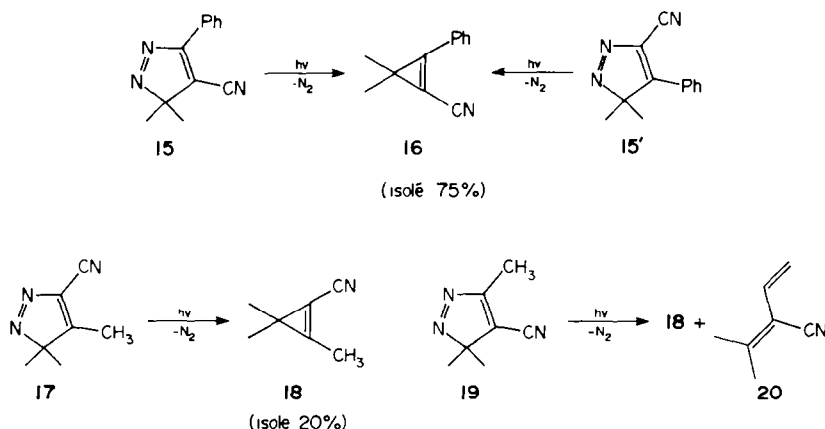
L'instabilité des nitriles cyclopropéniques est atténuée lorsque le deuxième substituant de la double liaison devient un groupe alkyle ou phényle. La photolyse des pyrazolénines **15** et **17** permet ainsi d'isoler les cyclopropènes **16** et **18**. Le dérivé phényle **16** est d'accès particulièrement aisé car il est non seulement assez stable mais est formé exclusivement par irradiation de la pyrazolénine **15**, elle-même formée presque seule à partir du phénylcynoacétyle et du diazo-2 propane.

Au contraire la photolyse de la pyrazolénine inverse **19** conduit à un mélange difficilement séparable de cyclopropène et de diène dans le rapport 3:1.

La formation du diène **20** à côté du cyclopropène **18** est due à une migration d'hydrogène-[1,2] à partir d'un vinylcarbène intermédiaire,¹ phénomène parasite dans le contexte de la préparation de cyclopropène et que ni Day et Inwood¹⁰ ni nous-mêmes n'avons observé en série ester.

Cétones cyclopropéniques

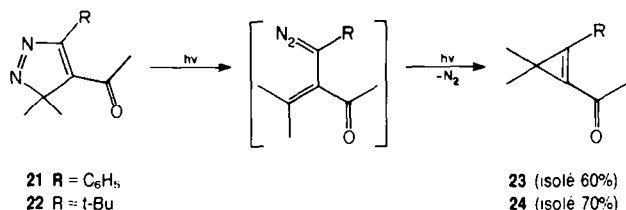
Photolyse des acyl-5-pyrazolénines. De nombreux essais de photolyse d'acyl-4 et d'acyl-5-pyrazolénines nous ont montré que seules les acyl-4 pyrazolénines conduisent à des cétones cyclopropéniques. L'irradiation des pyrazolénines portant un groupe acétyle ou benzoyle en position 5 donne au contraire naissance, avec un dégagement incomplet d'azote, à des mélanges de



produits pouvant dériver de céto-carbènes intermédiaires qui se stabilisent essentiellement autrement que par cyclisation.^{5,8,13,15} Ce point sera détaillé ultérieurement.

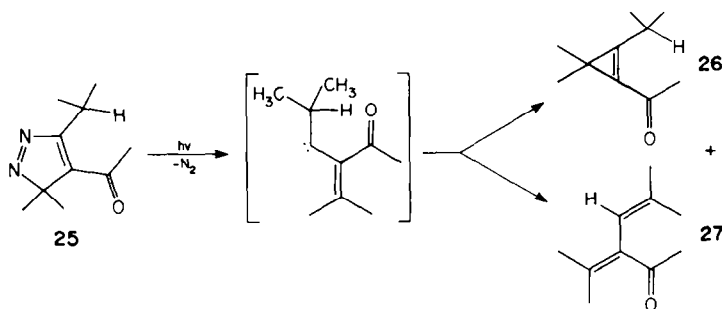
Photolyse des acyl-4 pyrazolénines. L'irradiation des acyl-4 pyrazolénines **21** et **22** se déroule comme celle des pyrazolénines à fonction ester, c'est-à-dire avec coloration puis décoloration accompagnée de dégagement quantitatif d'azote. Les cétones cyclopropéniques stables **23** et **24** sont ainsi obtenues.

probable le passage par un intermédiaire céto-carbénique, les vinylcétènes qu'ils donnent par transposition de Wolff ayant pu être mis en évidence par ailleurs.^{5,13,15} Le passage par un vinylcarbène est probable dans tous les cas, expliquant par exemple les faciles migrations d'hydrogène observées à partir des alkyl-5 pyrazolénines nitrile **19** et cétone **25**. Remarquons cependant que d'autres réactions intramoléculaires de carbènes que l'on pouvait à priori craindre ne viennent pas perturber le caractère prép-



La photolyse de la pyrazolénine **25**,[†] portant un groupement isopropyle en position 5 est plus complexe puisqu'elle conduit au cyclopropène **26** attendu (RMN: $\approx 25\%$) en mélange avec des isomères dont un seul a pu être isolé et caractérisé avec certitude comme étant le diène **27**.

arativement intéressant de cette synthèse de cyclopropènes. Ainsi on n'observe ni migration d'hydrogène-[1,4] avec formation d'isoprènes substitués comme c'est en partie le cas pour les isobuténylcarbènes uniquement alkylés,^{1,17} ni migration-[1,2] d'hydrogène à partir des pyrazolénines non substitués en position 4 avec formation



L'ensemble de nos résultats montre que la photolyse des pyrazolénines provenant de l'addition du diazo-2 propane sur les acétyléniques a substituants électro-attracteurs permet en général la synthèse de cyclopropènes électrophiles dans d'excellentes conditions, sauf dans le cas des dérivés acylés en position 5.

L'échec de la méthode dans ce dernier cas rend

d'allènes,^{15b,18} ni encore d'insertion en γ ¹⁹ avec formation de cyclopropanes à partir des alkyl-4 pyrazolénines. De même il faut signaler que les gem-diméthylcyclopropènes électrophiles obtenus sont relativement photostables dans les conditions de leur obtention ce qui simplifie évidemment la procédure expérimentale. Ce n'est par exemple pas le cas des acyl-3 cyclopropènes électrophiles préparés selon un schéma analogue par Schrader et qui donnent facilement par irradiation des dérivés indéniques.²⁰ Le choix du diazo-2 propane comme diazoalcane disubstitué dans cette synthèse de cyclopropènes se trouve donc

[†]Cette pyrazolénine est obtenue avec un rendement de 65% par thermolyse douce (110°) de la bis Δ^1 -pyrazoline anti qui donne un excès de diazo-2 propane sur la méthyléthynylcétone.^{9,16}

Tableau 2. Photolyses des pyrazolénines en cyclopropènes

Pyrazolénines irradiées			Cyclopropènes obtenus				
No.	Quantité	Durée (min.)	No.	R ₁	R ₂	Mode de purification	Rendement (isolé)
1	30 mM	120	5	CO ₂ Me	H	Dist. ligne à vide	liq. inc. instable 75%
2	10 mM	90	6	CO ₂ Me	CO ₂ Me	Sublim. 30°/0.05 mm Hg	F = 61° inc. 90%
3a	5 mM	30	7	CO ₂ Me	C ₆ H ₅	Chromat. SiO ₂ ; Ep + 5% Ether	liq. lég. jaune 87 et 85%
3b	10 mM	60					
4a	2 mM	15	8	CO ₂ Me	n.C ₃ H ₁₁	Chromat. SiO ₂ ; Ep + 10% Ether	liq. inc. 92 et 90%
4b	8 mM	60					
9	12 mM	180	11	CN	H	Dist. ligne à vide	voir texte
10	4 mM	90	12	CN	CN	Non isolable	
15	5 mM	30	16	CN	C ₆ H ₅	Chromat. SiO ₂ ; Ep + 5% Ether	liq. jaune pale 75%
17	7.5 mM	90	18	CN	CH ₃	Chromat. Florisil; Ep seul	liq. instable 20%
19	10 mM	120	18	CN	CH ₃	Chromat. Florisil; Ep seul	idem + Diène 20
21	7.5 mM	60	23	COCH ₃	C ₆ H ₅	Chromat. Florisil; Ep + 8% Eth.	liq. jaune 60%
22	6.5 mM	130	24	COCH ₃	t.Bu	Dist. ligne à vide	liq. inc. 70%
25	5 mM	120	26	COCH ₃	i.Pr	Chromat. SiO ₂ + CPG	non isolé pur (voir texte)

entièrement justifié par les résultats obtenus. Signalons que des cyclopropènes électrophiles autres que les esters déjà connus au début de ce travail^{24,21,22} ont été synthétisés depuis selon des schémas analogues à celui que nous avons utilisé^{10,18,20,23-26} ou par addition de carbènes spéciaux sur des acétyléniques électrophiles.^{27,28} Enfin l'introduction de groupes électroattracteurs sur la double liaison de cyclopropènes déjà formés a pu être réalisée avec plus ou moins de succès en mettant à profit l'acidité de l'hydrogène vinylique dans cette série^{6,15b} et très récemment des réactions de β -éliminations basiques à partir d'esters t. butyliques d'acides cyclopropaniques α -chlorés ont été décrites.²⁹

PARTIE EXPERIMENTALE

Les indications générales sont identiques à celles détaillées dans l'article précédent.

Les irradiations des pyrazolénines sont effectuées en solution à environ 1% dans un appareil en verre pyrex avec une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips HPK-125, refroidie par l'eau courante (13-16°). Avant irradiation les solutions sont purgées à l'azote durant 20 min. Pendant l'irradiation les solutions sont vivement agitées au moyen d'un barreau magnétique enrobé de Teflon. La photolyse des pyrazolénines est suivie en mesurant le dégagement d'azote.

Le solvant d'irradiation habituel est l'éther anhydre qui convient parfaitement sauf dans le cas de la pyrazolénine dinitrile 10 (voir plus loin). La photolyse est considérée comme terminée quand le dégagement d'azote s'arrête. Ce stade correspond à la libération de la quantité stoechiométrique d'azote sauf dans le cas des pyrazolénines nitriles 10, 17 et 19 et surtout dans le cas des acyl-5 pyrazolénines où 75% au maximum de la quantité théoriquement possible de gaz sont libérés (article suivant). Après photolyse on élimine le solvant sous pression réduite (trompe à eau) à température ambiante. Les cyclopropènes bruts, formés souvent quantitativement (RMN), sont en général purifiés par chromatographie sur colonnes de silice ou de florisil réfrigérées à l'eau courante, l'éluant étant de l'éther de pétrole Eb 40-60° (Ep) contenant des quantités croissantes d'éther. Les cyclopropènes 5, 11 et 24 débarrassés du solvant en dessous de 0° sont purifiés par transfert en ligne à vide (10⁻³ mm Hg) à la température ambiante. Le diester cyclopropénique 6, préparé un grand nombre de fois est purifié par sublimation à 30° sous 0.05 mm Hg ce qui permet de l'isoler avec un rendement variant d'une irradiation à l'autre entre 80 et 90%. Il peut également être chromatographié rapidement sur silice sans que l'ouverture en lactone signalée par d'autres auteurs³⁰ pour des cyclopropènes analogues ne vienne perturber notablement sa purification. Les données spectroscopiques des

différents cyclopropènes sont données sous forme de tableau ainsi que les détails expérimentaux individuels. Les microanalyses de tous les produits nouveaux mentionnés (cyclopropènes, diènes, adduits de Diels-Alder) sont satisfaisantes à l'exception de celles des cyclopropènes 5 et 11 trop instables, et celles des cyclopropènes 12, non isolé, et 26 obtenu seulement en mélange.

Photolyse des pyrazolénines nitriles; additions de Diels-Alder

L'irradiation dans l'éther des pyrazolénines mononitriles 9 et 15 se fait sans problème: l'azote se dégage quantitativement et les cyclopropènes 11 et 16 sont seuls formés (RMN du brut). L'instabilité du dérivé 11 ne permet cependant pas de donner de rendement sûr autrement que par addition de Diels-Alder. Par contre l'irradiation de la pyrazolénine dinitrile 10 effectuée dans l'éther ne donne que très peu de cyclopropène mais conduit essentiellement à des mélanges de produits contenant le groupe éthyle-éther (RMN, IR). L'insertion d'un vinylcyanocarbène intermédiaire dans la liaison C-H en α de l'oxygène est donc probable. C'est pourquoi nous avons utilisé comme solvant dans ce cas le chlorure de méthylène, généralement plus inerte vis-à-vis des carbènes. Mais même dans ce cas le cyclopropène n'est formé qu'à environ 50% (RMN brut), la photolyse étant par ailleurs toujours incomplète (75% N₂ ↑) par suite de la formation de dérivés non caractérisés faisant office de filtre. Les photolyses des pyrazolénines 17 et 19 effectuées dans l'éther sont également incomplètes (respectivement 70 et 85% d'azote dégagé) vraisemblablement pour la même raison. La pyrazolénine directe 17 conduit ainsi à un mélange ne contenant qu'environ 50% de cyclopropène 18, peu stable, à côté d'un peu de pyrazolénine non décomposée. A partir de la pyrazolénine inverse 19 c'est un mélange contenant 45% de cyclopropène 18 à côté du diène conjugué 20 que l'on obtient.

Adduit de Diels-Alder du cyclopropène 11 sur le furanne

On irradie 1.21 g (10 mmoles) de pyrazolénine 9 en solution dans de l'éther absolu. Au bout de 3 h l'irradiation est terminée. On ajoute immédiatement après avoir éteint la source de lumière UV 150 ml de furanne fraîchement distillé à la solution. Après agitation, on laisse reposer le mélange durant 24 h à température ambiante: il se forme de petits cristaux que l'on isole par filtration sur verre fritté: 1.25 g d'adduit 13 (Rdt = 78%). Adduit 13: Cristaux incolores F = 52°C. IR (CHCl₃): 1682 et 2196 cm⁻¹. UV (MeOH): λ_{max} 264 nm (1500). RMN (CDCl₃): δ = 1.28 (3H, s); 1.47 (3H, s); H₁, H₂: 4.90 (2H, m); H₃: 1.63 (1H, s); J_{H₁H₃} < 0.4 Hz; H vinyl: 6.73 (2H, s élargi)

Adduit de Diels-Alder du cyclopropène 12 sur le furanne

On irradie 0.62 g (4.25 mmoles) de pyrazolénine 10 dans 100 ml de CH₂Cl₂. Lorsque le dégagement d'azote s'arrête (90 min, 75% N₂ ↑) on arrête l'irradiation et on injecte immédiatement un large

excès de furanne fraîchement distillé. Après agitation on laisse reposer le mélange à température ambiante durant 48 h. Formation de cristaux dans la solution. On évapore l'éther et le furanne: le mélange brut solide contient $\approx 25\%$ de pyrazolénine **10** non transformée et $\approx 20\%$ d'adduit **14** (RMN du brut). Les différents produits sont séparés par chromatographie sur silice en éluant avec du chlorure de méthylène; l'adduit **14** est élué à 5% d'éther: 140 mg (18%). Adduit **14**: Cristaux incolores $F = 179^\circ\text{C}$. IR (CHCl_3): 1640 et 2208 cm^{-1} . UV (MeOH): rien au dessus de 230 nm. RMN (CDCl_3): $\text{CH}_2\text{-C}$: 1.52 (3H, s) et 1.57 (3H, s); H têtes de pont: 5.14 (2H, m); H vinyl.: 7.02 (2H, m).

Diène 20. Est formé au cours de l'irradiation de la pyrazolénine **19** en même temps que le cyclopropène **18**. La chromatographie sur Florisil ne permettant pas de séparer quantitativement ces isomères, seule l'irradiation de la pyrazolénine **17** est préparativement intéressante. Diène **20**: liquide incolore. IR (CHCl_3): 1605 cm^{-1} . RMN (CDCl_3): CH_2 : 1.97 (3H, s) et 2.15 (3H, s), H vinyl entre 5.20–5.40 ppm (2H) et à 5.68 ppm (1H).

Photolyse des acyl-4 pyrazolénines

L'irradiation des pyrazolénines **21** et **22** donne presque exclusivement les cyclopropènes stables **23** et **24** (RMN brut). Au contraire l'irradiation de l'isopropyl-pyrazolénine **25** conduit, après départ stoechiométrique d'azote, à un mélange où le cyclopropène **26** est présent ($\approx 25\%$) à côté d'autres produits dont le diène **27** ($\approx 30\%$). La séparation par chromatographie sur colonne de silice échoue mais la chromatographie en phase gazeuse préparative (110°; colonne SE 30 15% sur Chromosorb P 45/60; longueur: 2 m; diamètre 8 mm) permet d'isoler le diène **27** et une fraction enrichie en cyclopropène. Diène **27**: liquide incolore. RMN (CDCl_3): CH_2 : 1.52 (3H, d, $J = 1.2$ Hz); 1.69 (3H, s élargi); 1.81 (3H, d, $J = 1.5$ Hz); 1.93 (3H, d, $J = 1.6$ Hz); ($\text{CH}_2\text{-CO-}$): 2.13 (3H, s); H vinylique: 5.80 (1H, hept, $J = 1.5$ Hz) IR (CHCl_3): 1675 et 1600 cm^{-1} .

REFERENCES

- ¹G. L. Closs, L. E. Closs et W. A. Böll, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3796 (1963).
- ^{2a}G. L. Closs et L. E. Closs, *Ibid.* **85**, 99 (1963); ^bF. Fischer et D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* **30**, 2089 (1965); ^cG. L. Closs et K. Krantz, *Ibid.* **31**, 638 (1966).
- ^{3a}G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn et V. Dev, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 173 (1968); ^bA. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)*, 1719 (1966).
- ⁴M. Franck-Neumann et C. Buchecker, *Angew. Chem.* **82**, 549 (1970); *Angew. Chem. Intern. Ed.* **9**, 526 (1970).
- ⁵M. Franck-Neumann et C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* 2875 (1973).
- ⁶G. L. Closs, *Advances in Alicyclic Chemistry* (Edited by H. Hart and G. J. Karabatsos), Vol. I, pp. 70–77. Academic Press, New York (1966).
- ⁷cf R. Breslow et L. J. Altman, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 504 (1966).
- ⁸M. Franck-Neumann, Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Strasbourg (1968).
- ⁹M. Franck-Neumann et C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* 15 (1969).
- ¹⁰A. C. Day et R. N. Inwood, *J. Chem. Soc. (C)*, 1065 (1969).
- ¹¹P. Laszlo et P. von Rague-Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1171 (1964).
- ¹²M. A. Battiste, *Tetrahedron Letters* 3795 (1964).
- ¹³C. Buchecker, Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Strasbourg (1973).
- ¹⁴M. Franck-Neumann et C. Buchecker, *Tetrahedron Letters* 2659 (1969).
- ^{15a}A. C. Day, A. N. McDonald, B. F. Anderson, T. J. Bartczak et O. J. R. Hodder, *Chem. Comm.* 247 (1973); ^bC. Dumont et M. Vidal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2301 (1973).
- ¹⁶M. Franck-Neumann, Communication aux Journées de Chimie Organique d'Orsay 1971 (*Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971 Bimensuel No. 13b, 82) La synthèse, la photolyse et la thermolyse des bis Δ^1 -pyrazolines seront publiées en détail dans un prochain mémoire.
- ¹⁷R. Anet et F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 525 (1964).
- ¹⁸A. Hartmann, W. Welter et M. Regitz, *Tetrahedron Letters* 1825 (1974).
- ¹⁹W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2ème Edn, pp. 236–254. Academic Press, New York (1971).
- ²⁰L. Schrader, *Chem. Ber.* **104**, 941 (1971).
- ²¹G. Ege, *Tetrahedron Letters* 1665 (1963).
- ²²E. Le Goff et R. R. La Count, *Tetrahedron Letters* 2333 (1967); J. C. Kaner et H. E. Simmons, *J. Org. Chem.* **33**, 2720 (1968); E. Winterfeldt et R. Gericke, *Chem. Ber.* **101**, 4022 (1968); R. Gericke et E. Winterfeldt, *Tetrahedron* **27**, 4109 (1971).
- ²³L. Schrader et W. Hartmann, *Tetrahedron Letters* 3995 (1973).
- ²⁴H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **100**, 3097 (1967).
- ²⁵J. C. Fleming et H. Schechter, *J. Org. Chem.* **34**, 3962 (1969).
- ²⁶G. Guillermin, A. L'Honoré, L. Veniard, G. Pourcelot et J. Benaim, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2739 (1973).
- ²⁷M. Regitz, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975).
- ²⁸H. Dürr et B. Ruge, *Angew. Chem.* **84**, 215 (1972).
- ²⁹V. Sander et P. Weyerstahl, *Angew. Chem.* **88**, 259 (1976).
- ³⁰L. Schrader, *Tetrahedron Letters* 2993 (1971); G. Ege et B. Hahn, *Ann. Chem.* **763**, 39 (1972).