

ADDITION 1,3 - DIPOLAIRE DU DIAZO - 2 PROPANE SUR DES ACÉTYLÉNIQUES MONOACTIVES DISSYMETRIQUES ET EVOLUTION PHOTOCHIMIQUE DES DIMETHYL - 3,3 PYRAZOLENINES FORMEES

A. KHEMISS* et M. FRANCK - NEUMANN**

* Faculté des Sciences et Techniques - 5000 Monastir (TUNISIE)

** Directeur au CNRS Institut de Chimie - 67000 Strasbourg (FRANCE)

RESUME

L'obtention de pyrazolénines dérivant d'acétyléniques monoactives dissymétriques dont le deuxième substituant est un groupement n-alkyle est réalisée stoechiométriquement par addition 1,3 - dipolaire de diazo-2 propane sur les acétyléniques de départ.

Les photolyses des monadduits ainsi obtenus nous ont permis de synthétiser de façon propre et univoque un seul produit, en l'occurrence le gemdiméthyl-cyclopropène attendu, également monoactivé.

* * * * *

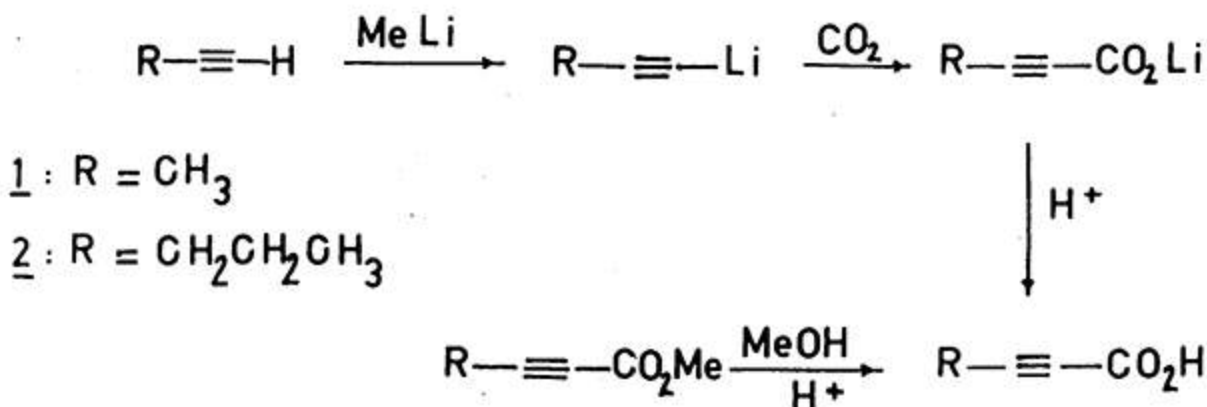
Nous nous sommes proposés d'étudier une série d'acétyléniques monoactives dissymétriques qui nous intéressaient pour synthétiser des composés cyclopropéniques monoactives aussi.

CLOSS et ses collaborateurs (1) ont montré que la photolyse d'alkyl - ou d'aryl-pyrazolénines pouvait conduire à des cyclopropènes par l'intermédiaire de diazoalcènes.

Or les pyrazolénines peuvent être obtenues par cyclisation 1,3 - dipolaire de diazoalcanes nécessairement disubstitués sur des acétyléniques et ceci d'autant plus aisément que ces acétyléniques sont justement plus électrophiles (2).

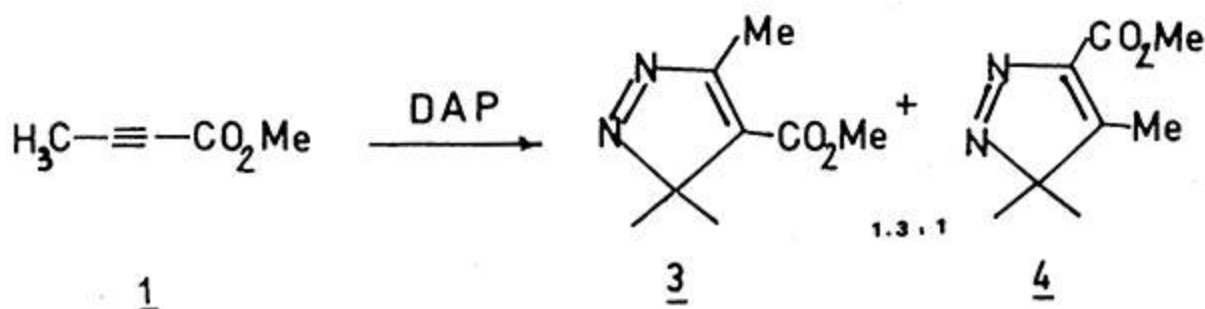
Aussi, le diazo-2 propane (DAP), préparé pour la première fois par STAUDINGER (3) n'a été utilisé que beaucoup plus récemment comme partenaire dans les réactions de cycloaddition - 1,3 dipolaire (4).

Pour commencer, nous avons entrepris la préparation du tétrolate de méthyle 1 et du n-propyl-carbométhoxyacétylène 2 selon la méthode décrite par L. BRANDSMA (5).



Addition du diazo-2 propane (DAP) sur le tétrolate de méthyle 1

Le DAP réagit rapidement à basse température sur le tétrolate de méthyle 1 pour donner quantitativement un mélange de deux adduits 3 et 4 de polarité très différente :

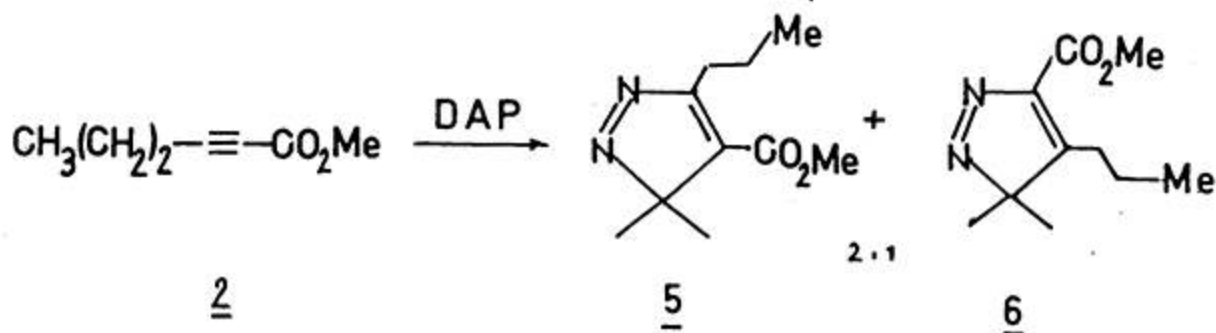


Ces deux pyrazolénines sont facilement séparées par chromatographie sur colonne de silice (Rendement global : 73%). La pyrazolénine 4 est obtenue sous forme de cristaux jaune-orange ($F = 30^\circ\text{C}$). L'autre isomère 3 est une huile jaune-claire.

Les spectres IR, UV et de RMN sont en accord avec ces structures (Tableau I).

Cycloaddition du DAP avec le n-propylcarbométhoxyacétylène 2

Le DAP en léger excès réagit instantanément à basse température (-45°C) avec le n-propylcarbométhoxyacétylène et conduit quantitativement au mélange des deux adduits 5 et 6 dans le rapport 2 : 1



Le rendement global, après séparation par chromatographie sur silice est de 90%. La pyrazolénine 6 se présente sous forme de cristaux jaune-citron ($F = 50^\circ\text{C}$). L'autre isomère 5 est une huile jaune-brun.

Les structures de ces deux adduits sont confirmées par les spectres IR, UV et de RMN (tableau I).

SYNTHESE DES DIMETHYL - 3,3 ALKYL - 1 CARBOMETHOXY - 2 CYCLOPROPENES

Photolyse de la diméthyl - 3,3 méthyl - 5 Carbométhoxy - 4- Pyrazolénine 3

La décomposition photochimique de la pyrazolénine 3 en solution dans le chlorure de méthylène fraîchement distillé sur P_2O_5 pour éliminer les traces d'alcools, s'effectue avec un dégagement stœchio-

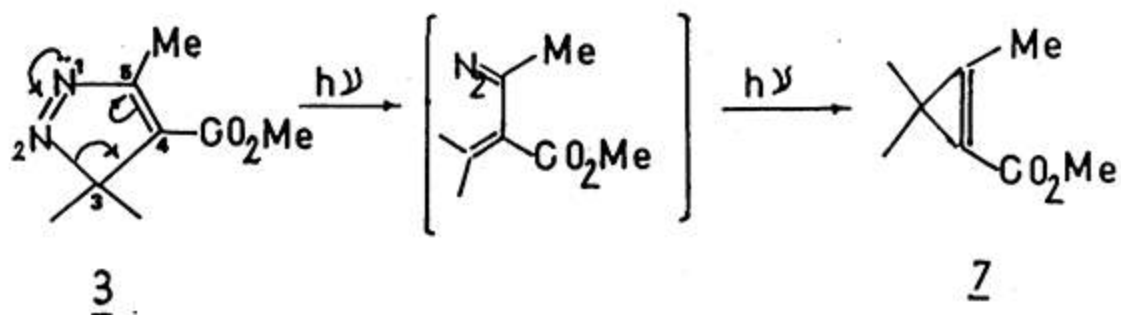
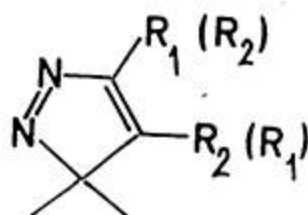


Tableau I : Pyrazolénines :



Pyrazolénines			IR* : cm^{-1}	UV** : nm	
N°	R ₁	R ₂			
<u>3</u>	CH ₃ -	CO ₂ CH ₃ -	1640	251 260	(170) (5000)
<u>4</u>	CO ₂ CH ₃ -	CH ₃ -	1630	323 247	(160) (4000)
<u>5</u>	CH ₃ (-CH ₂) ₂ -	CO ₂ CH ₃ -	1630	272 261	(150) (5100)
<u>6</u>	CO ₂ CH ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₂ -	1625	340 253	(170) (5000)

(*) : En IR la vibration d'élongation (C = C — N = N) se traduit par une bande située entre 1580⁻¹ et 1660 cm^{-1} .

(**) : En UV on donne, en général, pour les pyrazolénines deux maxima :

- Excitation $n \rightarrow \pi^*$ du chromophore (N = N) apparaît sous forme d'un maximum d'absorption vers 350 nm.
- Les maxima d'absorption situés entre 230 et 270 nm avec des ϵ compris entre 3000 et 18000 correspondent aux excitations $\pi \rightarrow \pi^*$ du système conjugué (6a, b, c, 7, 8).

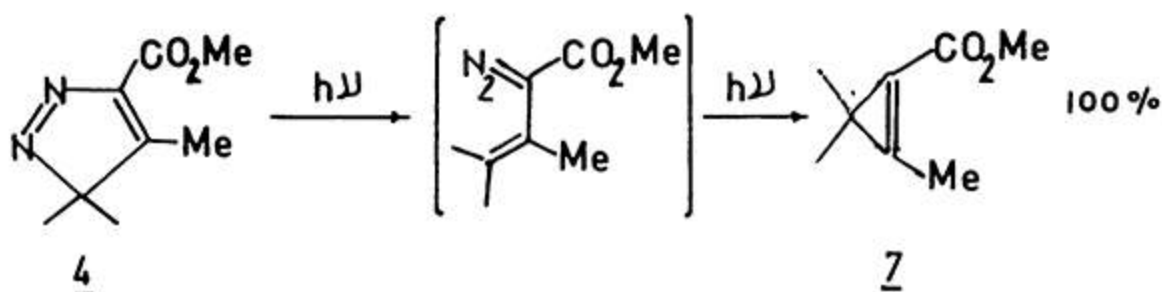
métrique d'azote.

La solution pratiquement incolore au début, se colore progressivement en jaune foncé pour redevenir bleu-pâle quelques instants après et ceci jusqu'à la fin de la photolyse.

Après évaporation du solvant à froid, on obtient un liquide vert-jaune.

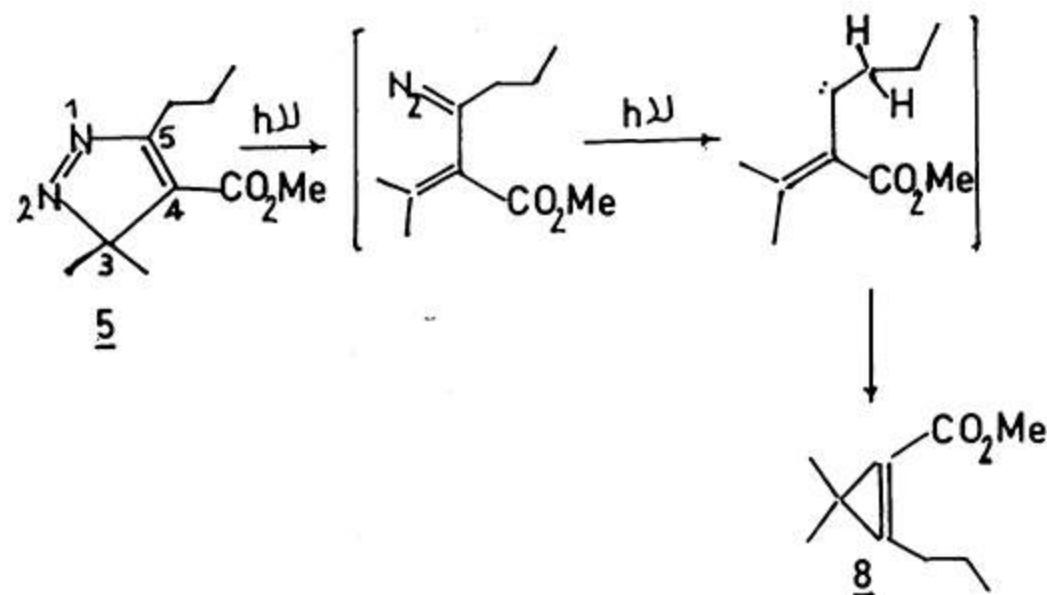
Le spectre de RMN fait sur le mélange réactionnel brut montre qu'il s'est formé essentiellement, par photolyse, un seul produit qui n'est autre que le cyclopropène attendu. Les données spectrales IR (tableau II) et de microanalyse ont permis de confirmer également cette structure cyclopropénique.

Signalons aussi que la photolyse de la pyrazolénine isomère 4 effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment a conduit, quantitativement au même cyclopropène attendu 7.



Photolyse de la diméthyl - 3,3 n-propyl-4 Carbométhoxy-5 Pyrazolénines 5

Nous avons irradié la pyrazolénine 5 dans le chlorure de méthylène préalablement distillé sur P_2O_5 . La solution, incolore au départ, vire progressivement au jaune-orange pour redevenir jaune claire à la fin de la photolyse. Le dégagement d'azote est lent et stoechiométrique :



La spectre de RMN fait sur le mélange réactionnel brut montre qu'il s'est formé essentiellement un seul produit, en l'occurrence le cyclopropène 8 (Tableau II).

La formation de diène, dans ce cas particulier, aurait pu aussi être envisagée.

Ce résultat est significatif et ne pourrait être qu'un argument en faveur de la formation d'un intermédiaire vinylcarbénique à caractère électrophile.

Notons par ailleurs que l'irradiation de la pyrazolénine isomère 6 dans le chlorure de méthylène a conduit de façon propre au cyclopropène 8 avec un rendement quantitatif.

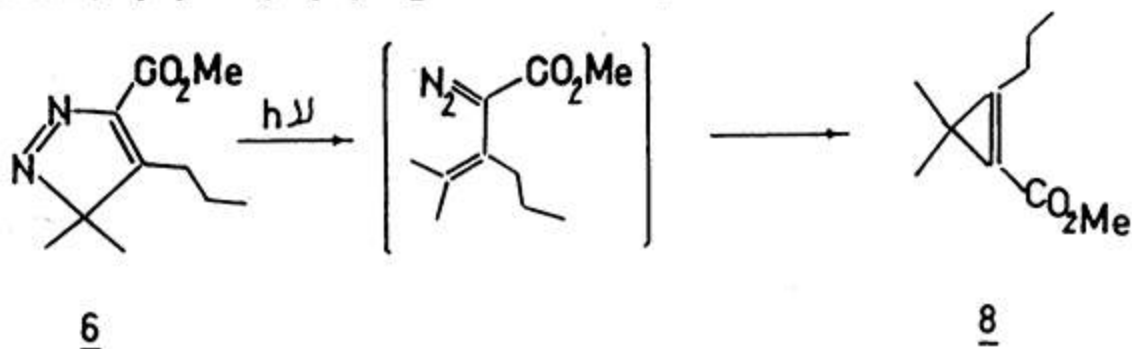
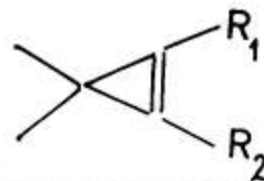


Tableau II : Cyclopropènes activés dissymétriques :

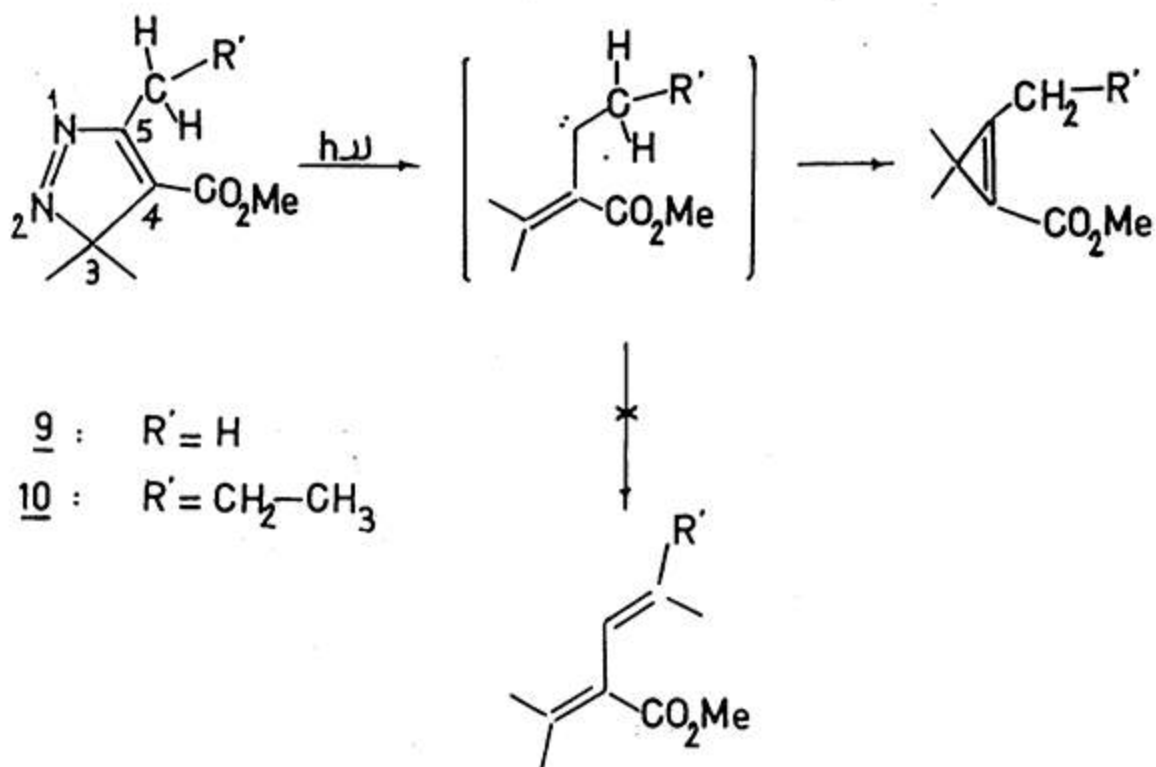


N°	R ₁	R ₂	IR* : cm ⁻¹	RMN : ppm
<u>7</u>	-CO ₂ CH ₃	-CH ₃	1830	(CH ₃) ₂ -C- : 1.21(6H, s) CH ₃ - : 2.23(3H, s) CH ₃ -CO ₂ - : 3.76(3H, s)
<u>8</u>	-CO ₂ CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ CH ₃	1830	(CH ₃) ₂ -C- : 1.23(6H, s) CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - : 1.03(3H, t, j = 7Hz); 1.34 m 2.40(2H, m, j = 1Hz); 2.58(2H, t, j = 7Hz) CH ₃ -CO ₂ - : 3.77(3H, s)

En IR la bande caractéristique des cyclopropènes se situe entre 1720 et 1750 cm⁻¹.

Discussion

La formation exclusive de cyclopropènes dans ces deux cas n'est pas conforme à nos prévisions car nous sommes ici en présence d'un intermédiaire vinyl-carbénique ayant des hydrogènes présents en position α du carbène qui aurait également pu évoluer, par migration de l'un des hydrogènes en α , en diènes 9, 10.



Ce résultat expérimental semble indiquer que la compétition entre le cyclisation des vinylcarbènes en cyclopropènes et le réarrangement par transposition de l'hydrogène en α du carbène semble fortement dépendante du caractère électrophile dominant, ici, du carbène. La proximité d'une double liaison riche en électron en α du carbène aurait aussi aidé ce basculement et semble aller dans le sens d'une évolution du vinylcarbène vers la cyclisation cyclopropénique.

Donc dans ces deux cas l'évolution vers la cyclisation intra-moléculaire est la seule voie suivie, la formation de diènes par migration d'hydrogène n'étant jamais observée.

Remarquons toutefois qu'aucune réaction intramoléculaire de carbènes, à priori attendu, n'est venue perturber le cours de cette réaction photochimique, préparativement intéressante de synthèses cyclopropéniques. Ainsi nous n'avons observé ni migration d'hydrogène- [1,4] comme c'est le cas pour les isobuténylcarbènes (9, 10) ; ni, dans le cas des pyrazolénines alkylées en C_5 , d'insertion en γ avec formation de cyclopropanes (11).

Ces esters cyclopropéniques sont donc très stables et présentent des dispositions particulières qui pourront permettre une étude chimique ultérieure.

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les spectres de résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été mesurés à 60 MHz sur les appareils PERKIN-ELMER R12B ou R 30. La référence interne est toujours le tétraméthylsilane (TMS) ; le solvant, sauf indication contraire, est le deutériochloroforme.

- Les spectres IR ont été enregistrés sur le spectrophotomètre PERKIN-ELMER 117.

- Les spectres U.V. ont été obtenus avec des spectromètres CARRY 118 ou PERKIN-ELMER U.V. 550.

- Les points de fusion sont pris au banc chauffant de KOFLER ou sur microscope à platine chauffante REICHERT.

- Les microanalyses ont été effectuées par le service central de microanalyse du C.N.R.S. à STRASBOURG.

- Les séparations par chromatographie sur colonne d'absorbant sont effectuées au moyen de colonnes chemisées, refroidies à l'eau courante pour minimiser les éventuelles décompositions et améliorer les rendements. Quelques unes ont été effectuées par chromatographie liquide sous moyenne et haute pression (silice Merck Si 60).

Préparation du diazo-2 propane

Nous utilisons la méthode de STAUDINGER et GAULE (3) modifiée par FRANCK-NEUMANN (4). Le DAP est obtenu par oxydation de l'hydrazone de l'acétone par une suspension d'oxyde mercurique dans de l'éthylbenzène. Au fur et à mesure de sa formation, le DAP est éliminé sous vide, du mélange réactionnel et se condense dans un piège refroidi à (-78°C). On le dilue avec de l'éther avant de le laver rapidement avec un peu d'eau qui, refroidie à (-78°C), se prend en masse. On décante rapidement la phase organique de la couche de glace inférieure et sèche sur des pastilles de potasse caustique ; la solution ainsi obtenue se conserve durant quelques heures à (-78°C) on dose en mesurant le dégagement d'azote que donne 1 ml de solution traité par l'acide acétique.

Réaction avec le diazo-2 propane

Le DAP, très instable, n'est jamais isolé à l'état pur. Toutes les réactions sont effectuées avec les solutions dans le mélange éther-éthylbenzène, préparées depuis moins de deux heures et conservées à (-78°C). Selon le caractère plus ou moins exothermique des réactions de cycloaddition 1,3 - dipolaires, les solutions d'acétyléniques sont refroidies entre (-78°C) et 0°C avant l'adjonction de solution de DAP. Les solutions de DAP à (-78°C) sont ajoutées au moyen de seringues par petites fractions, rapidement, afin d'éviter leur réchauffement. Toutes ces réactions d'addition se font dans des fioles d'Erlen meyer, avec agitation magnétique et refroidissement en cours de réaction si nécessaire. Rappelons que le DAP se décompose lorsque la température augmente et que cette décomposition, concurrente des réactions de cycloaddition, oblige à utiliser un excès de DAP d'autant plus important que la réaction de cycloaddition est plus lente.

Méthode générale de photolyse

Les photolyses de pyrazolénines sont effectuées dans un appareil en verre pyrex avec une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips HPK-125, refroidie à l'eau courante. Avant 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 et en observant les modifications de coloration éventuelles.

Cycloaddition du DAP avec le tétrolate de méthyle 1

A 2g (2.38m moles) d'acéthylénique en solution dans l'éther refroidi à (-40°C), on ajoute progressivement 20 ml de solution 2,7 M de DAP (54 m moles). Le DAP se décolore rapidement pour les premières fractions ajoutées. On laisse ce mélange une nuit à 0°C. Après évaporation des solvants à 25°C sous 10⁻² mm Hg, on obtient 3,256 g d'une huile jaune-or qui contient les deux pyrazolénines 3 et 4 dans les proportions de 1.3 à 1. On les sépare sur 60g de silice en éluant avec le mélange hexane / éther. On élue d'abord la pyrazolénine 3 : 1.37g : liquide jaune (Rdt = 38%) puis 1.076g de pyrazolénines 4 sous forme de cristaux jaune-foncé (Rdt = 30%).

Pyrazolénine 3 : huile jaune

IR(CCl₄) : (N=N) = 1640 cm⁻¹ ; (CO₂-) = 1710 cm⁻¹.
 UV(CH₃CN) : λ_{max} = 369 nm (ε=170) ; λ'_{max} = 260 nm (ε=5000)
 PMN (CDCl₃) : (CH₃)₂-C- = 1.50ppm (6H,s)
 CH₃- : vinyl = 2.67 ppm (3H,s)
 CH₃-CO₂- = 3.84 ppm (3H,s).

Microanalyse : C₈H₁₂N₂O₂ M=168

% calculé C=57,02 ; H:7.19 ; N:16.65

% trouvé C=57.02 ; H:7.03 ; N:16.6

Pyrazolénine 4: Cristaux jaunes: F=29-30°C

IR(CCl₄) : (C=C-N=N)=1630cm⁻¹ ; (CO₂-)=1720
 UV(CH₃CN) : λ_{max} = 323nm (ε= 160) ; λ_{max} = 247
 ε:4000
 PMN (CDCl₃) : (CH₃)₂-C- = 1.38 ppm (6H,s).
 CH₃- vinyl = ... ppm (3H,s).
 CH₃-CO₂- = 3.97 ppm (3H,s).

Microanalyse : C₈H₁₂N₂O₂ : M=168

% calculé C:57.02 ; H:7.19 ; N:16.65

% Trouvé C:56.9 ; H:7,0 ; N:16.1

Cycloaddition du DAP avec le n-propylcarbométhoxyacétylène 2

On ajoute 25 ml de solution 2.6M de DAP (soit 65m moles) à 2.7g (21.4m moles) d'acéthylénique en solution dans 15 ml d'éther. Après une nuit à 0°C on évapore les solvants à 25°C sous 10⁻² mm Hg ; on obtient 4.2g d'une huile brune qui est constituée des deux pyrazolénines 5 et 6 dans les proportions de 2 à 1. On les sépare sur 85g de silice en éluant avec le mélange hexane / éther. On élue d'abord la pyrazolénine 5 : 2.61g, huile jaune (Rdt = 62%) puis 1.44g de pyrazolénine 6 sous forme de cristaux jaune-citron (Rdt = 36%).

Pyrazolénine 5: huile jaune

IR(CCl₄) : (C=C-N=N)=1630 cm⁻¹ ; (CO₂-) = 1710 cm⁻¹
 UV(CH₃CN) : λ_{max} = 372 (ε = 150) ; λ_{max} = 261nm (ε = 5100)
 RMN(CDCl₃) : CH₃- = 0.98ppm (3H, t, élargi, J=8Hz).
 (CH₃)₂C- = 1.51ppm (6H, s)
 -CH₂-CH₂- = 1.60 (m) (2H, m, j=8Hz).
 -CH₂-CH₂- = 3.07ppm (2H, tri, élargi, J=8Hz).
 -CH₃-CO₂- = 3.83ppm (3H, s).

Microanalyse: C₁₀H₁₆N₂O₂ M=196

^ Calculé C:61.81 ; H:8.24 ; N:14.43
 ^ Trouvé C:61.8 ; H:8.2 ; N:14.5

Pyrazolénine 6 : Cristaux jaune-citron F=50-51°C.

IR(CCl₄) : (C=C-N=N) = 1625cm⁻¹ ; (CO₂-) = 1720 cm⁻¹
 UV(CH₃CN) : λ_{max} = 340nm (ε=170) ; λ_{max} = 253nm (ε=5000)
 RMN (CDCl₃) : -CH₃ = 1.02ppm (3H, t élargi, j=7Hz).
 (CH₃)₂C= 1.43 ppm (3H, s)
 -CH₂-CH₂- = 1.34 (m) (1.77 (2H, m)
 -CH₂-CH₂- = 2.50 (m) (2.88ppm (2H, m, J=7Hz)
 CH₃-CO₂- 3.99ppm (3H, s).

Microanalyse : C₁₀H₁₆N₂O₂ M=196

% calculé C:61.81 ; H:8.24 ; N:14.43
 % Trouvé C:61.7 ; H:8.3 ; N:14.4

Photolyse de la carbométhoxy-4 méthyl-5 pyrazolénine 3 et de la pyrazolénine isomère 4

On irradie 0,700g (4.16m moles) de pyrazolénine 3 (ou de l'isomère 4) en solution dans 250ml de chlorure de méthylène. La solution jaune pâle au départ devient jaune intense au cours de la réaction puis bleu pâle jusqu'à la fin de l'irradiation. On observe un dégagement gazeux rapide qui s'arrête au bout de 25 mn avec un dégagement de la quantité stœchiométrique d'azote. Après évaporation du chlorure de méthylène à l'évaporateur rotatif (t° = 25°C) ; on obtient un liquide légèrement bleu limpide dont le spectre de RMN montre qu'il s'agit du cyclopropène 7. Le rendement brut est quantitatif. Dans les deux cas on obtient le cyclopropène 7 de façon propre et pur.

Cyclopropène 7 : liquide bleu pâle

IR(CCl₄) : cyclopropénique = 1830 cm⁻¹ ; (CO₂-) = 1705 cm⁻¹ :
 RMN (CDCl₃) : (CH₃)₂C- = 1.22ppm (6H, s). ester
 CH₃- = 2.24ppm (3H, s) CH₃-CO₂- = 3.78ppm (3H, s). conjugué

Photolyse de la carbométhoxy-4 n-propyl-5 pyrazolénine 5 et de la pyrazolénine isomère 6

On irradie 2g (10m moles) de pyrazolénine 5 (ou l'isomère 6) en solution dans 250 ml de chlorure de méthylène. La solution jaune-clair au départ devient jaune intense au cours de la réaction puis orange clair à la fin de l'irradiation. On observe un dégagement gazeux régulier et lent qui s'arrête au bout de 3 heures avec un dégagement de la quantité stœchiométrique d'azote. Après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif ($t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$). On obtient un liquide jaune-or dont le spectre de RMN montre qu'il s'agit du cyclopropène 8. Le rendement brut est quantitatif. Dans les 2 cas on obtient le cyclopropène 8 exclusivement.

Cyclopropène 8 : liquide jaune-or

IR(CCl_4): (cyclopropénique)= 1830 cm^{-1}

UV(CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 233\text{nm}$ ($\epsilon = 9152$).

RMN(CDCl_3): $(\text{CH}_3)_2\text{C} = 1.23\text{ppm}$ (6H, s).

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2 = 1.02\text{ppm}$ (3H, t, $j = 7\text{Hz}$) ; 1.34m 2.40ppm
(2H, m, $j = 7\text{Hz}$) ; 2.58ppm (2H, t, $j = 7\text{Hz}$).

$\text{CH}_3\text{-CO}_2 = 3.77\text{ ppm}$. (3H, s)

soumis en Février 1984.

Accepté en Mai 1984

BIBLIOGRAPHIE

1. G.L. CLOSS et W.A. BOLL, *Angew. Chem.* 75, 640 (1963)
2. R. HUISGEN, H. STANGL, H.J. STURM et H. WAGENHOFER *Angew. Chem.* 73 170 (1961)
3. H. STAUDINGER et A. GAULE, *Ber.* 49, 1879 (1916)
4. M. FRANCK-NEUMANN. Thèse de doctorat Es-Sciences, Strasbourg (1968).
5. L. BRANDSMA. *Preparative acetylenic chemistry*, Elsevier P. 26, 79, 181.
6. a/ M. JONES, Jr ; R.A. MOSS "Carbene" vol. 1. Wiley-Intersc. (1973) P. 19 et suiv.
b/ M. JONES, Jr. ; R.A. MOSS "Carbene" vol. 1. Wiley-Intersc. (1975) P. 62 et suiv.
c/ A.C. DAY, A.N. MC DONAL, B.F. ANDERSON, T.J. BARTCZAK, D.J.R. HODDER J. *chem. Soc. Chem. Comm.*, 247, (1973).
7. G. EGE, *Tetrahedron Letters* 1667 (1963).
8. P. ARNAUD, C. DUMONT, J. NAIRE, M. VIDAL, *C.R. Acad. Scien (C)* 268, 348 (1969).
9. G.L. CLOSS, L.E. CLOSS et W.A. BOLI, *J. Am. Chem. Soc.* 85., 3796, (1963).
10. R. ANET et F. A. L. ANET, *J. Am. Chem. Soc.* 86 525 (1964).
11. W. KIRMSE, *Carbene Chemistry* 2nd. Ed. pp. 236... Academic Press New York (1971).