

REACTIONS DE DIELS-ALDER DES CYCLOPROPENES DIACTIVES DISSYMETRIQUES

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

* Département de Chimie de la Faculté des Sciences et Techniques
5000 Monastir (TUNISIE)

** Directeur au CNRS Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
67000 Strasbourg (FRANCE)

RESUME

L'addition (4 + 2) de cyclopropènes dérivant, par photolyse, de pyrazolénines ayant en position C₄ et C₅ des substituants électro-attracteurs, s'effectue aisément sur des diènes -1,3.

Il s'agit de réactions concertées sensibles aux facteurs stériques ; les adduits de Diels-Alder ainsi obtenus présentent donc une grande stéréosélectivité.

* * * * *

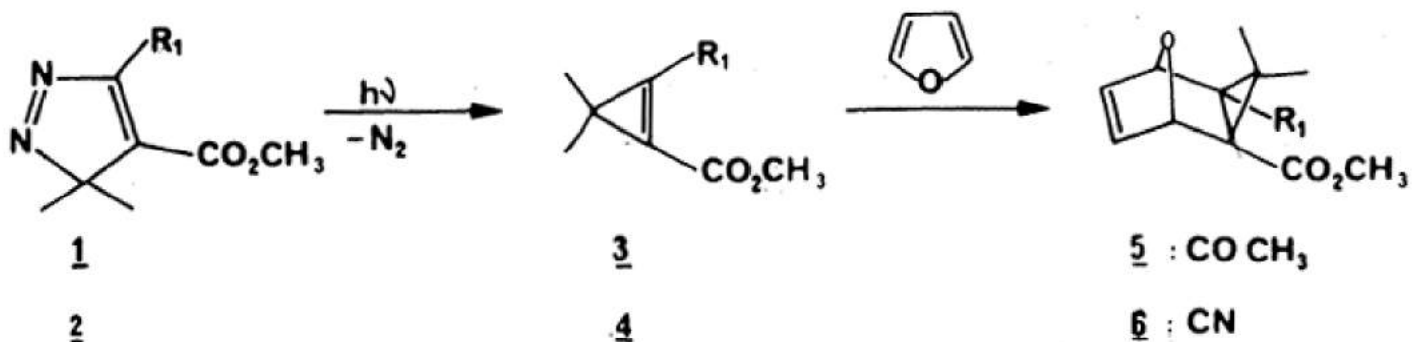
Plusieurs auteurs se sont intéressés au comportement diénophile des cyclopropènes. Ceux-ci s'additionnent sur des diènes -1,3 pour donner, généralement avec une grande stéréosélectivité des adduits de Diels-Alder (1 à 4_{a, b, c, d}).

Les réactions concertées du type ($\Pi_{4s} + \Pi_{2s}$) sont généralement très sensibles aux facteurs stériques (5) et nous avons toujours ici affaire à des dérivés gem-diméthylés.

Nous avons donc étudié les réactions de cycloaddition de cyclopropènes diactivés dissymétriques avec des diénophiles cissoïdes bloqués réputés pour leur grande affinité vis-à-vis des doubles liaisons électrophiles.

Cycloaddition avec le furanne

Les réactions de cycloaddition des cyclopropènes 3 et 4 avec le furanne fraîchement distillé s'effectuent à température ambiante et à l'abri de la lumière. On injecte le furanne dans l'appareil à irradier lorsque la photolyse est achevée.



Après 24 heures de repos, il se forme dans la solution de petits cristaux que l'on purifie par chromatographie sur colonne de silice, les adduits obtenus se présentent sous forme de cristaux qu'on peut conserver longtemps à froid :

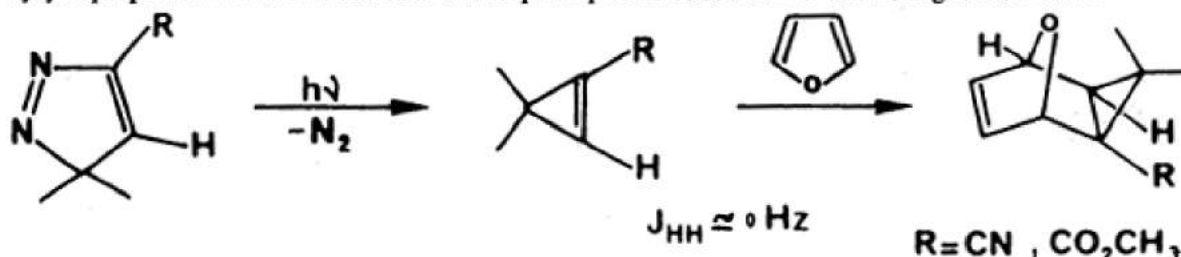
5 : Cristaux incolores en paillettes ($F = 51^{\circ}\text{C}$; Rdt = 24% par rapport à la pyrazolénine irradiée).

6 : Cristaux jaunes très fins ($F = 101^{\circ}\text{C}$; Rdt = 44% par rapport à la pyrazolénine irradiée).

Les données spectrales et de microanalyse des tricyclo (3.2.0)^{2.4} octène 5 et 6 sont présentées dans la partie expérimentale.

Nous leur avons attribué la configuration *exo* en nous basant sur une étude approfondie du laboratoire concernant la stéréochimie d'adduits résultants de cycloaddition avec des diénophiles cisoides appropriés de différents cyclopropènes électrophiles (8,9).

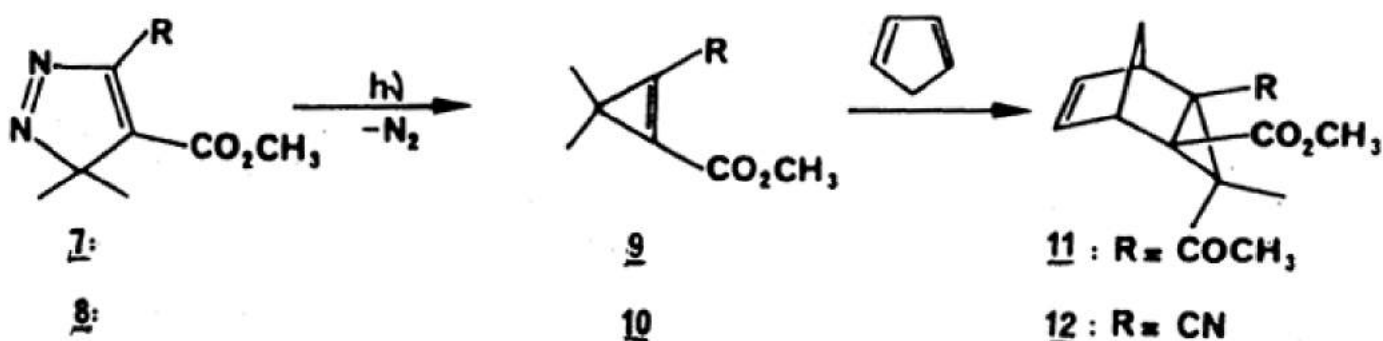
Cette étude a montré avec certitude que les cycloadditions des cyano- et des mono-carbométhoxycyclopropènes avec le furanne sont stéréospécifiques et conduisent à une configuration *exo* :



Dans les deux cas que nous avons étudiés nous-mêmes, l'absence de proton sur le cyclopropène ne permet pas d'être affirmatif, mais il est raisonnable de penser que la stéréospécificité a joué dans le même sens et qu'il s'agit encore de l'adduit *exo*. Les déplacements chimiques des protons vinyliques et des groupes méthyles étant très peu différents de ceux signalés dans la littérature. (Tableau I).

Cycloaddition avec le cyclopentadiène

Le caractère diénophile prononcé des cyclopropènes 3 et 4 nous a permis de réaliser les cycloadditions avec le cyclopentadiène qui est bien meilleur diène que le furanne.



Dès que l'irradiation est achevée (arrêt du dégagement d'azote) nous injectons un excès de cyclopentadiène fraîchement monomérisé.

Après une nuit à 0°C , les deux adduits de Diels-Alder 11 et 12, formés stéréospécifiquement, sont isolés par chromatographie sur colonne de silice et purifiés par recristallisation à -78°C dans un mélange éther/hexane. Ils sont stables et se présentent sous forme de cristaux.

11 : Cristaux incolores granuleux (Rdt = 35% pyrazolénine irradiée).

12 : Cristaux jaune-orange transparents ($T_f = 71^\circ\text{C}$; Rdt = 85%)

Il est à remarquer que le rendement de l'adduit 11 est correct si l'on tient compte de l'adduit vinylicéténique qui s'est formé en même temps que le cyclopropène (9, 10).

Les données spectroscopiques des adduits 11 et 12 concordent avec les structures endo proposées et sont présentées dans la partie expérimentale.

Les stéréochimie de ces cyclopropanes sont maintenant connues avec certitude, grâce à l'effet de blindage du cycle cyclopropanique (11, 12) qui apparaît nettement en comparant les spectres de RMN des deux séries exo et endo.

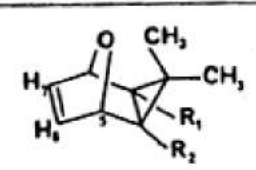
Enfin il est intéressant de noter que ces cycloadditions faciles entre un diène et nos cyclopropènes constituent un excellent moyen de piégeage et de caractérisation dans le cas où ces derniers sont trop peu stables pour être isolés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN du proton sont enregistrés sur les appareils R 12B ou R 32 dans le solvant indiqué, avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (TMS = 0) et les constantes de couplage en Hz.

Les spectres IR ont été mesurés à l'aide de spectrophotomètre PERKIN-ELMER IR 117.

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

		δ : ppm/TMS H_6 ; H_7	δ : ppm/TMS $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$
Littérature	$R_1=H$, $R_2=CO_2CH_3$	6,60 (2H,s1)	1,24 (3H,s) et 1,48 (3H,s)
	$R_1=H$, $R_2=CN$	6,73 (2H,s1)	1,28 (3H,s) et 1,47 (3H,s)
Nos expériences	$R_1=COCH_3$, $R_2=CO_2CH_3$	6,84 (2H,m)	1,34 (3H,s) et 1,59 (3H,s)
	$R_1=CO_2CH_3$, $R_2=CN$	6,87 (2H,m)	1,47 (3H,s) et 1,59 (3H,s)

TABLÉAU 1

Les chromatographies sont réalisées sur colonnes chemisées, refroidies à l'eau courante pour minimiser les éventuelles décompositions et améliorer les rendements.

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 CNRS à Strasbourg.

* = Méthode générale de photolyse

Les irradiations 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 monoadduits est suivie en mesurant le dégagement d'azote et en observant les modifications de coloration éventuelles.

.ADDITION DU FURANNE SUR L'ACETYL - 1 CARBOMETHOXY-2 CYCLOPROPANE 3

On irradie une solution de la pyrazolénine (0,784 g soit 4 m moles) dans 180 ml de chlorure de méthylène. Nous arrêtons l'irradiation au bout de 1 heure environ en injectant immédiatement un large excès (27 ml) de furanne fraîchement distillé. Après agitation de 30 mn, on laisse reposer le mélange à température ambiante et à l'abri de la lumière durant 24 heures. Le spectre de RMN du résidu jaun-brun obtenu après évaporation du chlorure de méthylène et du furanne, ne contient aucune trace de cyclopropène ; mais à côté de l'adduit de Day formé au cours de l'irradiation (9, 10) il s'est formé essentiellement l'adduit 5. La chromatographie de ce mélange sur 15 g de silice (éluant : hexane/éther) permet d'isoler l'adduit 5 : cristaux incolores en paillettes (Rdt = 24%).

Adduit 5 : Cristaux incolores en paillettes F = 51°C.

IR (CCl₄) :

- - ν (C = O) = 1690 cm⁻¹
- ν (CO₂) = 1730 cm⁻¹
- ν (cyclopropanique) = 1030 cm⁻¹

RMN (CDCl₃) :

RMN (CDCl₃) :

- CH₃
- > = 1,34 ppm (3H,s) et 1,59 ppm (3H,s)
- CH₃
- CH₃ - CO - = 2,17 ppm (3H,s)
- CH₃ - CO₂ - = 3,68 ppm (3H,s)
- H₁ - ; H₅ - = 5,03 ppm (2H, m)
- II - : vinyl = 6,84 ppm (2H, m)

MICROANALYSE

C₁₃H₁₆O₄ M = 236

calculé : C : 66,08 H : 6,82
trouvé : C : 66,0 H : 6,8

ADDITION DU FURANNE SUR LE CYANO - 1 CARBOMETHOXY - 2 CYCLOPROPENE 4

Cette addition est faite en injectant 15 ml de furanne, fraîchement distillé, directement dans l'appareil de photolyse où l'on vient de préparer le cyclopropène 4 (photolyse de 0,360 g, c'est-à-dire, 2 moles de pyrazolénine 2 en solution dans 100 ml de chlorure de méthylène). Ce mélange est gardé à 0°C durant 48 heures : une chromatoplaque analytique montre que tout le cyclopropène est transformé. On refroidit 30 mn à -78°C et filtre à cette température les cristaux jaunes que l'on lave avec un peu d'éther : 0,232 g (Rdt = 44%).

Adduit 6 : Cristaux jaunes pâles F = 101°C

IR (CCl₄) :

- $\bar{\nu}$ (CO ₂ -)	= 1740 cm ⁻¹
- $\bar{\nu}$ (C ≡ N)	= 2220 cm ⁻¹
- $\bar{\nu}$ (cyclopropanique)	= 1010 cm ⁻¹

RMN(CDCl₃)

CH ₃	>	= 1,47 ppm (3H, s) et 1,59 ppm (3H, s)
CH ₃		
- CH ₃ -CO ₂ -		= 3,75 ppm (3H, s)
- H ₁ - ; H ₅		= 5,05 ppm (1H, m) et 5,66 ppm (1H, m)
- H- : vinylique		= 6,87 ppm (2H, s, large)

MICROANALYSE

C ₁₂ H ₁₃ O ₃ N	M = 219
% calculé :	C : 65,75 H : 5,97 N : 6,38
% trouvé :	C : 65,7 H : 5,9 N : 6,3

ADDITION DU CYCLOPENTADIENE SUR L'ACETYL - 1 CARBOMETHOXY - 2 CYCLOPROPENE 3

Au produit de la photolyse de la pyrazolénine 1 contenant le cyclopropène 3, on ajoute 15 ml de cyclopentadiène fraîchement distillé. On laisse le mélange reposer 24 heures à -18°C. Une chromatoplaque analytique montre que tout le cyclopropène a disparu. Le spectre de RMN fait sur le mélange brut montre que, outre l'adduit de Day, il y a formation essentiellement de l'adduit 11. La chromatographie de ce mélange sur 30g de silice (éluant : hexane / éther) permet d'isoler pur l'adduit 11 : cristaux incolores (Rdt = 35%).

Adduit 11 : Cristaux incolores granuleux

IR (CCl₄) :

- $\bar{\nu}$ (C = O)	= 1695 cm ⁻¹
- $\bar{\nu}$ (CO ₂ -)	= 1725 cm ⁻¹

RMN (CDCl₃) :

CH ₃		
- CH ₃	>	= 1,16 ppm (3H, s) et 1,38 ppm (3H, s)
- CH ₃ -CO-		= 2,32 ppm (3H,s)
- CH ₃ -CO-		= 3,73 ppm (3H, s)
- H _g - , H' _g -		= 1,86 ppm (1H, m) et 2,55 ppm (1H, m)

- H₁-, H₅- = 3,15 ppm (1H, m) et 3,35 ppm (1H, m)
- H- : vinylique = 6,21 ppm (2H, m)

MICROANALYSE

C₁₄H₁₈O₃ M = 234
 % calculé : C : 71,75 H : 7,74
 % trouvé : C : 71,6 H : 7,6

ADDITION DU CYCLOPENTADIENE SUR LE CYANO -1 CARBOMETHOXY -2 CYCLOPROPENE 4

On ajoute à 0,500g (3,35 moles) de cyclopropène 4, en solution dans 100 ml de chlorure de méthylène, 10 ml de cyclopentadiène fraîchement distillé. Aucun échauffement n'est remarqué au moment de l'addition. Après 24 heures à -18°C, une chromatoplaque analytique montre que tout le cyclopropène a disparu. On isole un produit cristallisé que l'on rince de l'hexane : on obtient 0,612g d'adduit 12 (Rendement 85%).

Adduit 12 : Cristaux jaune - orange F = 71°C

IR (CCl₄) :
 - $\bar{\nu}$ (CO₂-) = 1725 cm⁻¹
 - $\bar{\nu}$ (C-N) = 2220 cm⁻¹

RMN (CDCl₃) :
 CH₃
 - > = 1,26 ppm (3H, s) et 1,38 ppm (3H, s)
 CH₃
 - CH₃-CO₂ = 3,81 ppm (3H, s)
 - H₈-, H'₈- = 1,89 ppm (1H, m) et 2,58 ppm (1H, m)
 J_{H₈H'₈} ≈ 8 Hz
 - H₁-, H₅- = 3,35 ppm (2H, m)
 - H- : vinylique = 6,20 ppm (2H, m)

MICROANALYSE

C₁₃H₁₅O₂N M = 215
 % calculé : C : 71,86 H : 6,95 N : 6,44
 % trouvé : C : 71,8 H : 6,9 N : 6,5

*Soumis en Mai 84
 Accepté en Juin 85*

BIBLIOGRAPHIE

1. W. KIRMSE. Carbene Chemistry, Second Ed, Chap. 9, Academic Press, New York, (1971).
2. R. SRINIVSAN. J. Amer. Chem. Soc., (1967). 89. 4812.
3. R.W. LAROCHELLE, B.M. TROST., Chem. Comm. (1970), 1353.

4. a/ F.A.LANET. *Tetrahedron Letters*, (1962), 1219.
b/ T. TODA, K. NAKANO, A. YAMAE, J. MUKAI, *Tetrahedron* (1975). 31. 1597.
c/ M. JONES, W. ANDO, M.E. HENDRICK, A. KULEZYCKI, P.P. HOWLEY, K.F. HUMMEL, D.S. MALAMENT, *J. Am. Chem. Soc.*, (1972). 92. 7469.
d/ R.I. KAGI, B.L. JOHNSON, *Austr. J. Chem.*, (1975). 28. 2175, 2189 et 2207.
5. K. ALDER, G. STEIN., *Angew. Chem*, (1973). 50. 510.
6. A. KHEMISS et M. FRANCK-NEUMANN., *J. Soc. Chim. Tunisie* (1983) 10, 3
7. A. KHEMISS et M. FRANCK-NEUMANN., *J. Soc. Chim. Tunisie* (1984), 12. 3
8. A. KHEMISS. Thèse de Doctorat ès-Sciences. Strasbourg (1980).
9. A. C. DAY, M. C. WHITTING. *J. Chem. Soc.* (1967), (8), 991.
10. M. FRANCK-NEUMANN et C. BUCHECKER. *Tetrahedron Letters*, (1973), 2875
11. C. DIETRICH-BUCHECKER, D. MARTINA, M. FRANCK-NEUMANN. *Tetrahedron Letters* (1975) 22 - 23 1763.
12. L. M. JACKMANN, S. STERNHELL. *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in organic chemistry*, 2 nd. Ed., Pergamon Press (1969) p. 98.