

CYCLOADDITION DU DIAZOMETHANE SUR LES DERIVES CYANOSTILBENIQUES

J. JAZ ET J. WEILER

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

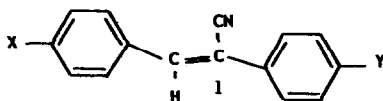
LABORATOIRE DE CHIMIE GENERALE ET ORGANIQUE (DIR. PROF. A. BRUYLANTS)

96, rue de Namur, Louvain (Belgique).

(Received 13 August 1965; in revised form 22 November 1965)

Les réactions de cycloaddition 1,3 ont été étendues à de nombreuses classes de dipôles par Huisgen¹. Parmi ceux-ci les diazoalcanes sont des réactifs de choix pour la formation de cycles à cinq pièces^{2,12}

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier l'action des diazoalcanes sur les dérivés cyanostilbéniques:



- a. X = Y = H c. X = N(CH₃)₂ Y = Cl e. X = N(CH₃)₂ Y = CH₃
 b. X = N(CH₃)₂ Y = H d. X = N(CH₃)₂ Y = NO₂ f. X = H Y = NO₂

Tous ces dérivés ont été synthétisés dans ce laboratoire¹³.

Nous avons choisi d'abord la diméthylamino-4', α - cyanostilbène trans (1b) et le diazométhane. Une solution de (1b) dans du dioxane est traitée par une solution étherée de diazométhane à température normale pendant dix jours. Après avoir chassé le solvant, le résidu est repris au méthanol et il y a apparition d'un produit cristallin (Rdt 70 %) fus. 104-105° C; % calc. pour C₁₈H₁₈N₂: % C 82,40; % H 6,92; % N 10,68; % trouvé: % 82,18; % H 6,93; % N 10,78. Le spectre U.V. montre l'absence de la bande de conjugaison longitudinale caractéristique du cyanostilbène trans (λ_{max} EtOH = 400 m μ).

Le spectre I.R. révèle d'une part la disparition de la fréquence du système conjugué située à 1590 cm⁻¹ et d'autre part le déplacement du groupement nitrile de 25 cm⁻¹ soit, de 2210 à 2235 cm⁻¹.

Le spectre R.M.N. présente les caractéristiques suivantes (fig. 1): 2,65 τ pour les cinq protons aromatiques du radical phényle; 3,04 τ pour les quatre protons aromatiques du radical diméthylaminophényle qui forment un système A₂B₂ et présentent une constante de couplage J_{AB} =

8,5 c. p. s. ; 7,05 τ pour les six protons du groupement diméthylaminé; enfin des valeurs correspondantes à un système ABX: 7,26 τ , pour le proton X, 7,88 τ , pour le proton A, et 8,09 τ pour le proton B.

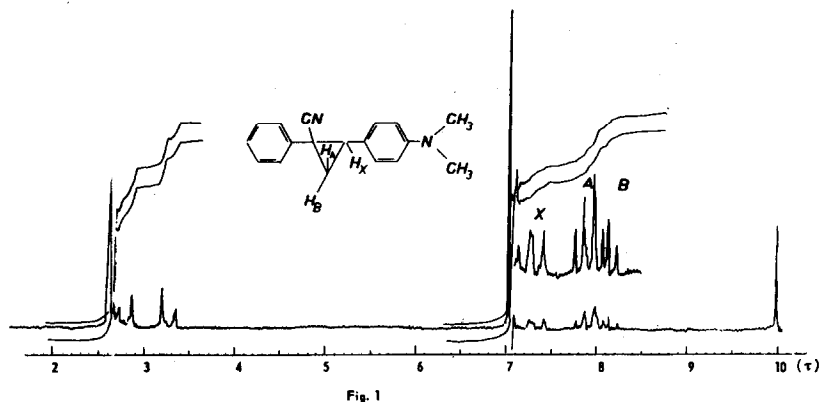


Fig. 1

Seul le système ABX confirme la nature cyclopropanique du produit final (3) (fig. 2).

Les constantes de couplage ont été trouvées par la résolution graphique¹⁴ it: $J_{AB} = 6$ c. p. s., $J_{BX} = 9$ c. p. s. et $J_{AX} = 7$ c. p. s.

Ces constantes de couplage sont en accord avec les valeurs fournies par la littérature^{15, 16, 17}.

Elles montrent également que l'addition du diazométhane se fait d'une manière stéréospécifique *cis* avec comme intermédiaire la Δ^1 pyrazolines (2) (fig. 2).

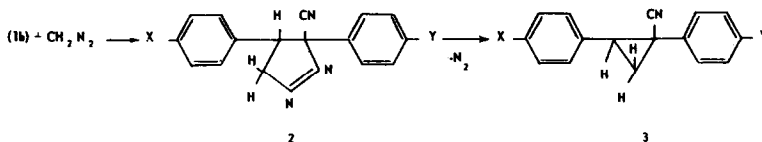


Fig. 2

Ceci est en accord avec les prévisions de la chimie quantique en ce qui concerne les structures électroniques du diazométhane et des dérivés cyanostilbéniques. La pyrazoline Δ^1 n'a pas encore été caractérisée; dans les conditions opératoires elle est également peu stable^{18, 19, 20}. Sa

décomposition, par perte d'azote, est stéréospécifique et engendre le dérivé cyclopropanique trans.

Les détails de ce travail y compris l'étude théorique qui a été faite ainsi que l'étude de la réaction sur les autres termes (1a \rightarrow f), seront publiés prochainement.

Nous remercions le Professeur G. Chiurdoglu de l'Université Libre de Bruxelles pour les spectres R.M.N. qui ont été relevés dans son laboratoire.

REFERENCES

- (1) R. Huisgen, Angew. Chem., Intern. Edit., 2, 565, 1633 (1963).
- (2) E. Buchner, Ber. Deut. Chem. Ges., 21, 2637 (1888); E. Buchner, M. Fritsch, A. Papendieck, H. Witter, An. Chem., 273, 214 (1893).
- (3) T. L. Jacobs, "Heterocyclic Compounds", Ed. R. C. Elderfield, vol. 5 p. 45, John Wiley and Sons, New York, 1957.
- (4) W. E. Parham, J. L. Bleasdale, J. Am. Chem. Soc., 72, 2843 (1950); 73, 4644 (1951); W. L. Parham, W. R. Hasek, J. Am. Chem. Soc., 76, 799 (1954).
- (5) E. Azarello, Gazz. Chim. Ital., 36, I, 618 (1906).
- (6) E. Oliveri-Mandala, Gazz. Chim. Ital., 40, I, 117 (1910).
- (7) Birkenshaw, Oxford, Raistrick, Biochim. J., 30, 394, (1936).
- (8) R. M. Anker, A. H. Cook, J. Chem. Soc., 1941, 323.
- (9) K. von Auwers, O. Ungemach, Ber., 66, 1198 (1933).
- (10) Gurwich, Terent'ev, Spornik, Statef Obshchef, Khim. Akad. Nauk S. S. S. R., 1, 409 (1953).
- (11) L. Horner, E. Lingnau, Ann., 591, 21 (1955).
- (12) D. Gotkis, J. B. Cloke, J. Am. Chem. Soc., 56, 2710 (1934).
- (13) J. Boyer et A. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Fr., 453 (1958).
- (14) R. H. BIBLE, Interpretation of N. M. R. Spectra, Vol. I, p. 87, Plenum Press, New-York (1965)
- (15) H. M. Hutton, T. Schaefer, Can. J. Chem., 41, 684, 1626, 2429 (1963).
- (16) H. Weitkamp, U. Hasserrodt, F. Korte, Chem. Ber., 95, 2280 (1962).
- (17) H. Weitkamp, F. Korte, Tetrahedron, 20, 2125-2135 (1964).
- (18) H. Wieland, O. Probst, Ann., 530, 274 (1937).
- (19) S. Fried, R. C. Elderfield, J. Org. Chem., 6, 577 (1941).
- (20) K. von Auwers, E. Cauer, Ann. Chem., 470, 284, (1929); K. von Auwers, F. König, Ann. Chem., 496, 27, 252 (1932).