

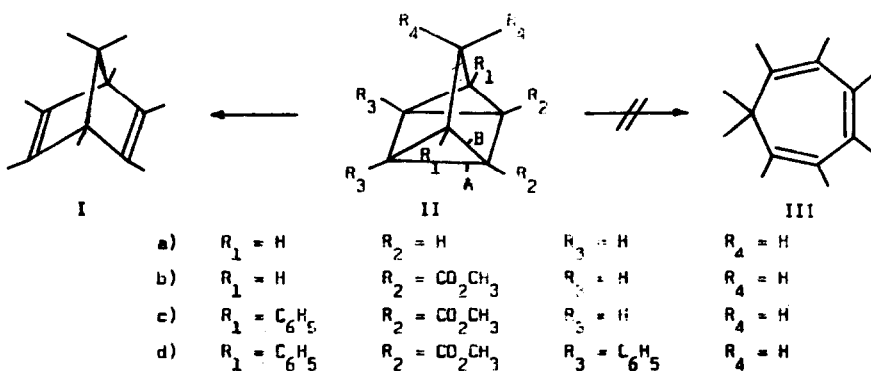
SYNTHESE ET PYROLYSE DE METHYLENEQUADRICYCLÈNES <sup>1)</sup>

H. PRINZBACH et J. RIVIER

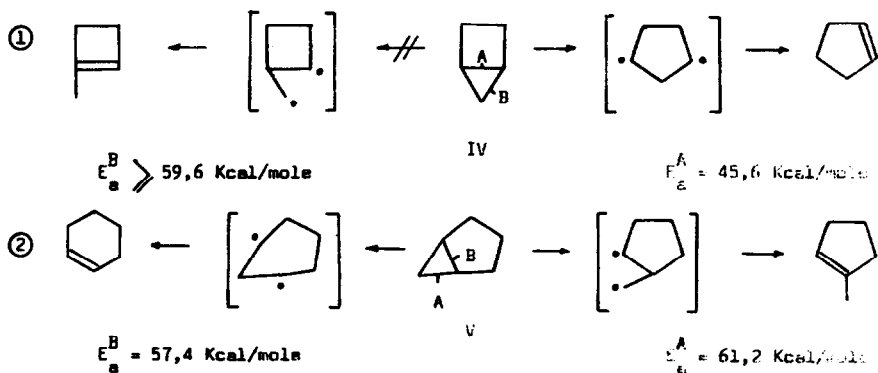
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Lausanne

(Received in Belgium 11 May 1967)

L'hydrocarbure IIa, le quadricyclène, par excitation thermique ou photochimique sensibilisée, en solution, s'isomérisé exclusivement en norbornadiène Ia <sup>2)</sup>\* par ouverture des liaisons A. L'homolyse des liaisons B, (pour donner IIIa) ne peut pas concurrencer la réaction précédente, même dans le cas des dérivés IIc-d <sup>4)</sup>.



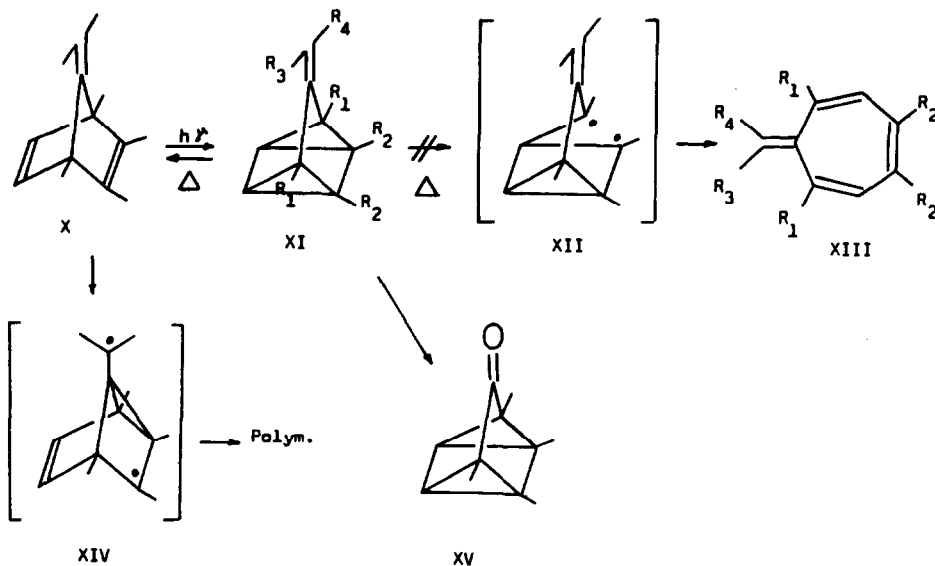
Cette sélectivité dans la pyrolyse de II est compréhensible si l'on considère les paramètres cinétiques des éléments séparés IV <sup>5)</sup> et V <sup>6)</sup>.



\* Pour des réactions parasites éventuelles de I, voir par exemple loc. cit. 3)



En rapport direct avec les études d'isomérisation de II et VII, il était intéressant de savoir si les dérivés du méthylènequadracyclène XIa et XIb, par excitation thermique, se stabilisaient comme II pour former le diène de départ, ou comme VII en donnant les heptafulvènes XIII\*.



a)	$R_1 = H$	$R_2 = CO_2CH_3$	$R_3 = C_6H_5$	$R_4 = C_6H_5$
b)	$R_1 = H$	$R_2 = CO_2CH_3$	$R_3 = CH_3$	$R_4 = CH_3$
c)	$R_1 = C_6H_5$	$R_2 = CO_2CH_3$	$R_3 = H$	$R_4 = C_6H_5$

XIa et XIb peuvent être préparés par isomérisation de valence photochimique à partir des composés Xa et Xb<sup>12)</sup> faciles à obtenir. Une indication de R. STEINMETZ<sup>13)</sup> nous incite à publier quelques résultats de ces études en cours\*\*.

Contrairement à I ou VI, on trouve dans le système X, deux groupements 1,4 homo-diènes. Une attribution sûre de la transition à la plus grande longueur d'onde, dans les spectres électroniques de Xa et Xb, n'est donc pas encore possible. Il s'agit éventuelle-

\* En supposant que l'évaluation de la valeur de  $\Delta E_a$  pour IIa (env. 14 Kcal/mole) est à peu près correcte, on pouvait attendre que la stabilisation allylique<sup>11)</sup> dans l'état de transition XII permettait à la thermolyse XI  $\rightarrow$  XIII au moins de concurrencer XI  $\rightarrow$  X.

\*\* Ces travaux ont été présentés partiellement à l'E.P.F à Zurich (2.11.66)<sup>14)</sup>, aux Universités de Heidelberg (16.1.67), Munich (17.1.67) et Munster (2.3.67) ainsi qu'au Symposium de Photochimie de la Société Suisse de Chimie à Fribourg (25. 2.67).



ment de transitions t.c. entre ces chromophores partiels formellement non conjugués\*.

Ces maxima, comme prévu, manquent dans les spectres UV des isomères XIa et XIb; mais les détails optiques permettent de comprendre la dépendance de la transformation  $X \rightarrow XI$  de la longueur d'onde de lumière utilisée pour l'irradiation. Ainsi, l'irradiation directe de Xa avec la lumière d'une lampe Hanau Q 81, à travers un filtre Vycor, donne un rendement nul en XIa; il y a polymérisation et l'on peut avancer plusieurs interprétations; il peut s'agir, soit d'une excitation de XIa, ( $\epsilon_{300 \text{ nm}} \sim 2000$ ) soit de réactions primaires complètement différentes, du genre de l'interaction indiquée par XIVa. Les meilleurs résultats sont obtenus par un transfert d'énergie par sensibilisateur (fluorénone, acétones, rendt. provisoire  $\sim 70\%$ ). De même dans le cas de Xb, avec une lumière de longueur d'onde supérieure à 240 nm (Vycor) les résultats sont médiocres. Mais le rendement en XIb est pratiquement quantitatif avec une lumière à  $\lambda > 300 \text{ nm}$  (Pyrex) ( $\epsilon_{300 \text{ nm}} \sim 0$ ). Cette photoisomérisation n'est pas influencée de façon sensible par la benzophénone.

Les structures XIa et XIb sont établies par des données spectroscopiques (Tableau). Les spectres IR, UV et de RMN montrent clairement la disparition des doubles liaisons C = C tendues et la conjugaison entre la double liaison exocyclique et les groupements cyclopropane fixés dans une position optimale pour une interaction<sup>16)</sup>. En accord avec les structures XIa et XIb, nous constatons l'isomérisation thermique et l'oxydation en quadricyclanone XV.

Les méthylènequadricyclènes XIa-b sont thermiquement plus stables que les hydrocarbures II substitués de façon identique. A  $143^\circ$  (en solution à 10% dans le nitrobenzène), nous avons mesuré par exemple, pour XIb, un temps de demi-vie moyen de 480 min. et pour IIb de 160 min.<sup>19)</sup> Dans un domaine de température de  $130^\circ$  à  $180^\circ$ , les dérivés XIa et XIb sont isomérisés exclusivement en triènes correspondants Xa et Xb. Nous n'avons aucune indication quant à la formation de XIIIa et XIIIb. Deux interprétations se présentent entre autres: l'évaluation de la valeur de  $\Delta E_a$  de  $XI \rightarrow XIII$  et  $XI \rightarrow X$  est complètement fautive, ou bien la résonance allylique, malgré les conditions géométriques assez favorables dans XI n'a pas lieu entièrement dans l'état de transition<sup>18)</sup>.

Des résultats récents nous font croire que la stabilisation additionnelle dans XIIc fournie par les groupes phényle en position 2 et 4 de XIc rend possible la formation de l'heptafulvène XIIIc<sup>17)</sup>.

\* Comparer par exemple, l'influence du groupe méthylène exocyclique sur la solvolysé des exo- et endo-7-isopropylidène-dehydro-norbornyl-p-toluène-sulfonates.<sup>15)</sup>

## REFERENCES

- 1) Publication No IX de la série " Photochimie des Cyclohexadiènes "  
Pour No VIII, voir H. Prinzbach et J. Munkler, Angew. Chem. 79, 232 (1967)
- 2) W. L. Dilling, Chem. Rev. 66, 373 (1966)
- 3) R. K. Lustgarten et H. G. Richey, Tetrahedron Letters 1966, 4655
- 4) H. Prinzbach, M. Thyes et P. Würsch, non publié.
- 5) C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz et S. C. Cohen, J. Amer. Chem. Soc. 86, 679 (1964)  
M. L. Halberstadt et J. C. Chesick, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2688 (1962)
- 6) H. M. Frey et R. C. Smith, Trans. Faraday Soc. 58, 697 (1962)
- 7) H. H. Stechl, Chem. Ber. 97, 2681 (1964)  
N. Obata et I. Moritani, Tetrahedron Letters 1966, 1503  
E. De Boer et R. Breslow, Tetrahedron Letters 1967, 1033  
H. Dürr, Tetrahedron Letters 1967, 1649
- 8) H. Prinzbach, M. Argüelles et E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966)
- 9) H. Prinzbach et P. Vogel, en préparation.
- 10) H. R. Gerberich et W. D. Walters, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3935 (1961)
- 11) W. von E. Doering et J. C. Gilbert, Tetrahedron, Suppl. 7, 397 (1966)
- 12) K. Alder et coll., Ann. 566, 24, 54 (1950)
- 13) R. Steinmetz, Fortschritte der Chemischen Forschung, Band 7, Heft 3, 497 (1967)
- 14) H. Prinzbach et coll., Chimia, sous presse.
- 15) C. H. De Puy, I. A. Ogawa et J. C. McDaniels, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2397 (1960)
- 16) R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1965, 3819  
W. Lüttke et A. De Meijere, Angew. Chem. 78, 544 (1966)
- 17) M. Thyes, Travail de Thèse, Université de Lausanne.
- 18) J. A. Berson et R. S. Wood, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1043 (1967)
- 19) M. Joyeux, Travail de Thèse, Université de Lausanne.