

DECOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE SENSIBILISEE DE PYRAZOLINES.II.⁽¹⁾
 SYNTHESE DE DIMETHYL-5,5 BICYCLO (2.1.0) PENTANES

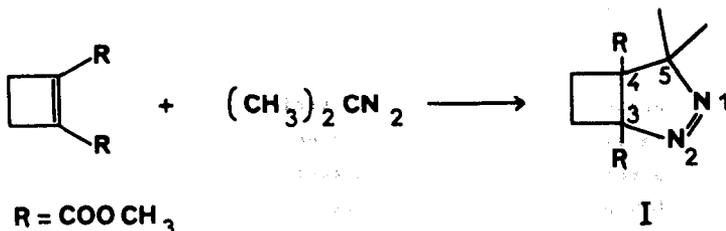
Michel FRANCK-NEUMANN

Institut de Chimie, Esplanade, 67-STRASBOURG, France

(Received in France 19 March 1968; received in UK for publication 22 March 1968)

La décomposition thermique⁽²⁾ ou photochimique⁽³⁾ des pyrazolines est une méthode de synthèse classique des cyclopropanes, qui n'a été que très peu utilisée en série bicyclique tendue. Nous avons illustré la possibilité de synthétiser des bicyclobutanes⁽⁴⁾ et la synthèse de quelques bicyclo(2.1.0)pentanes par irradiation de pyrazolines a été décrite récemment^(5,6). Nous donnons ici nos résultats relatifs à la décomposition sensibilisée de pyrazolines, conduisant à ce dernier système.

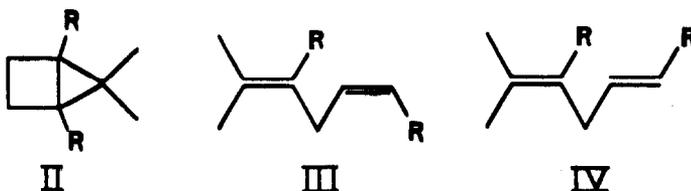
Le diazo-2 propane^(1,4) réagit avec le dicarbométhoxy-1,2 cyclobutène⁽⁷⁾ en donnant quantitativement la pyrazoline cyclobutanique I (ν (N=N) 1540 cm^{-1} ; λ max (MeOH) 325 nm, $\epsilon = 127$) qui ne peut conduire par décomposition ni à un cyclobutène substitué, ni à un cyclopentène, puisque les carbones 3,4 et 5 sont entièrement substitués.



La décomposition photochimique de cette pyrazoline dans le benzène ou l'acétone⁽⁸⁾ conduit quantitativement à un mélange de trois isomères en $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ⁽⁹⁾, dont le principal produit ($\sim 50\%$) est le diméthyl-5,5 dicarbométhoxy-1,4 bicyclo(2.1.0)pentane II. (ν (C=O) 1735 cm^{-1} ; pas de ν (C=C); 2CH_3 (s) 1,37 ppm, 1,51 ppm; $2\text{-CO}_2\text{Me}$ (s, 6H) 3,73 ppm).

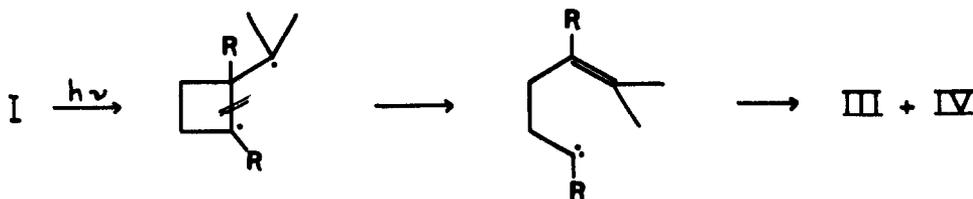
Les deux autres produits sont des esters α, β -insaturés aliphatiques. (ν (C=O) 1720 et 1725 cm^{-1} ; ν (C=C) 1640 et 1655 cm^{-1} ; λ max (MeOH) 210 nm, $\epsilon = 14\ 600$ et 211 nm, $\epsilon = 17\ 500$).

Les spectres de RMN⁽¹⁰⁾ permettent de leur attribuer les structures III et IV :



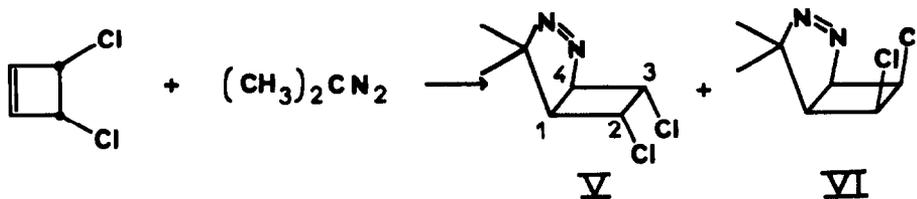
Les protons vinyliques de III forment un système ABX_2 entre 5,55 et 6,35 ppm, $J_{cis} = 12,3$ Hz, ceux de IV résonnent à 5,80 et 6,98 ppm, $J_{trans} = 16,2$ Hz.

Les diènes inattendus III et IV proviennent probablement d'une rupture du diradical 1,3 intermédiaire, donnant naissance à un carbène qui se stabilise en oléfines :



Cette réaction rétrocarbénique est vraisemblablement due à un excès d'énergie présente dans le singulet intermédiaire ; en effet, la décomposition photochimique sensibilisée par la benzophénone conduit surtout au bicyclopentane II (88 %), à côté de seulement 4 et 8 % des oléfines III et IV.

Le diazo-2 propane réagit également avec le *cis*-dichloro-3,4 cyclobutène ⁽¹¹⁾ dont la double liaison est assez réactive. Il se forme quantitativement les pyrazolines cyclobutaniques V et VI dans les proportions de 70 et 30 % :



Le spectre de R.M.N. de la pyrazoline V montre deux CH_3 (s) à 1,17 et 1,65 ppm. Le déplacement chimique et les constantes de couplage des protons cyclobutaniques sont

uniquement compatibles avec la configuration trans et un cyclobutane gauche :

H_1 : 2,85 ppm $J_{12} = 7$ Hz ; $J_{14} = 7$ Hz ; $J_{13} = 1,5$ Hz

H_2 : 4,13 ppm $J_{23} = 6,7$ Hz ; $J_{24} = 1,4$ Hz

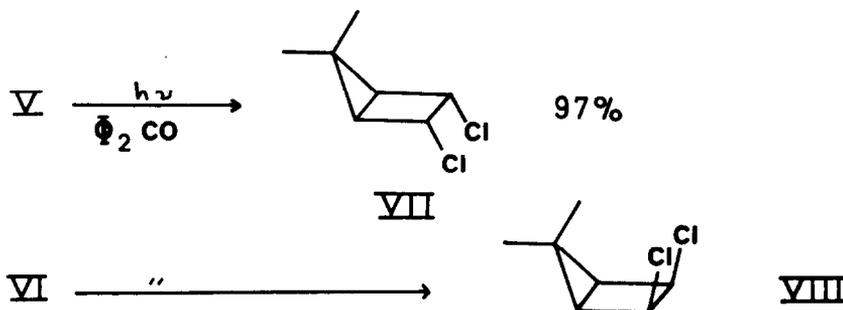
H_3 : 4,67 ppm $J_{34} = 1,8$ Hz.

H_4 : 5,35 ppm

Le spectre de la pyrazoline VI montre également deux CH_3 (s) à 1,16 et 1,93 ppm, mais les protons cyclobutaniques ne donnent plus un spectre du premier ordre (heptuplet (1H) à 2,80 ppm et multiplets (3H) entre 4,68 et 5,65 ppm : 19 pics).

L'irradiation de la pyrazoline V dans l'éther conduit à un mélange de trois produits où prédomine le bicyclopentane VII, mais la décomposition est incomplète à cause des polymères insolubles formés. Dans l'acétone, les polymères formés sont solubles et la décomposition est plus complète, mais le bicyclopentane est toujours mélangé à deux autres produits, dont il est très difficile à séparer. Enfin, l'irradiation dans l'acétone, sensibilisée par la benzophénone, conduit, avec un rendement presque quantitatif à l'anti diméthyl-5,5 cis-dichloro-2,3 bicyclo (2.1.0) pentane VII pur.

Il en va de même de la pyrazoline VI qui dans ces conditions donne plus de 80 % de syn diméthyl-5,5 cis-dichloro-2,3 bicyclo (2.1.0) pentane VIII :



Les bicyclopentanes VII et VIII montrent très nettement la bande C-H cyclopropanique à 3050 cm^{-1} et les bandes caractéristiques du cyclopropane⁽¹²⁾ respectivement à 1030 et 1065 cm^{-1} et 1027 et 1044 cm^{-1} . Les spectres de RMN sont en accord avec la configuration indiquée :

VII: 2 singulets de méthyle à 0,96 et 1,27 ppm

H cyclobutaniques : 2 triplets de 2H chacun à 1,85 et 4,13 ppm ($J = 0,8$ Hz)

VIII: 2 singulets de méthyle à 0,92 et 1,62 ppm

H cyclobutaniques : 2 signaux de 2H chacun à 1,94 et 4,72 ppm (triplets asymétriques : $J = 2$ et 3 Hz).

La décomposition sensibilisée des pyrazolines, c'est-à-dire le passage par un intermédiaire triplet d'énergie moindre que le singulet obtenu par irradiation di-

recte permet donc d'appliquer la synthèse de Buchner à des systèmes tendus très fragiles avec les meilleurs rendements et le moins de réactions parasites.

REFERENCES

* Nous remercions la BASF pour le don du cyclooctatétraène nécessaire à la préparation du cis-dichloro-3,4 cyclobutène.

- (1) Précédente communication : M. Franck-Neumann, Angew.Chem., 80, 42 (1968).
- (2) E. Buchner, Chem.Ber., 21, 2637 (1888)
" " " , 23, 701 (1890).
- (3) T.V. van Auken, K.L. Rinehart Jr., J.Amer.Chem.Soc., 84, 3736 (1962).
- (4) M. Franck-Neumann, Angew.Chem., 79, 98 (1967).
- (5) P.G. Gassmann, K.T. Mansfield, J.Org.Chem., 32, 915 (1967).
- (6) T.H. Kinstle, R.L. Welch, R.W. Exley, J.Amer.Chem.Soc., 89, 3660 (1967).
- (7) E. Vogel, O. Roos, K.H. Disch, Annalen., 653, 55 (1962);
W.H. Perkin Jr., J.Chem.Soc., 65, 572 et 950 (1894);
Cf. D. Seebach, Chem.Ber., 97, 2953 (1964).
- (8) Les longueurs d'onde utilisées sont supérieures à 300 nm (limite de transparence du verre Pyrex).
- (9) Les analyses de tous les produits nouveaux sont satisfaisantes.
- (10) Varian A 60 ; TMS étalon interne ; unités δ ; solution dans CDCl_3 .
- (11) M. Avram, E. Marica, I.G. Dinulescu, M. Farcasiu, M. Elian, G. Mateescu, C.D. Nenitzescu, Chem.Ber., 97, 372 (1964).
- (12) H.E. Simmons, E.P. Blanchard, H.D. Hartzler, J.Org.Chem., 31, 295 (1966).