

CYCLOPROPENES ELECTROPHILES.

I. SYNTHÈSE A PARTIR DU DIAZO-2-PROPANE ET D'ESTERS ACÉTYLÉNIQUES.

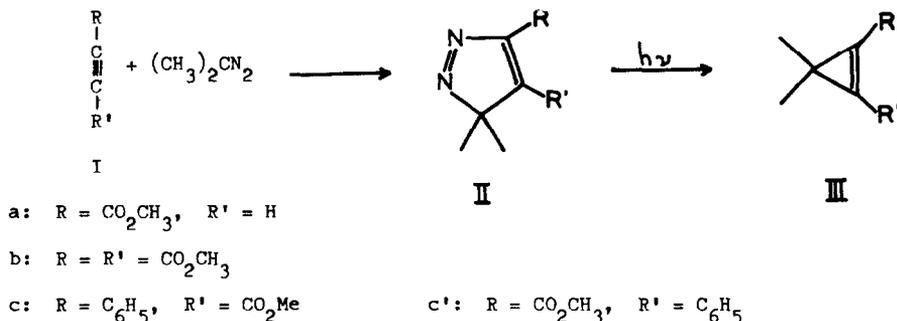
M. FRANCK-NEUMANN et C. BUCHECKER

Laboratoire associé au CNRS, Institut de Chimie, Esplanade, 67-Strasbourg.

(Received in France 13 November 1968; received in UK for publication 22 November 1968)

Les cyclopropènes sont principalement synthétisés par addition de carbènes sur les triples liaisons (1). Aussi leur double liaison est-elle rarement électrophile (2), car les carbènes ayant un comportement eux-mêmes électrophile (3) préfèrent attaquer les acétyléniques nucléophiles. Il n'existe donc que très peu de cyclopropènes dont la double liaison porte des substituants électroattracteurs et les rares substances de ce type synthétisées jusqu'ici (4,5,6) ne se prêtent guère à l'étude de leurs propriétés électrophiles (substituants inadéquats ou préparation longue et laborieuse).

Nous avons réussi à synthétiser avec d'excellents rendements une série de cyclopropènes électrophiles III en irradiant les diméthyl-3,3-pyrazolénines II provenant de l'addition du diazo-2-propane (7) sur les esters acétyléniques correspondants I :



Il est intéressant de noter que le diphényldiazométhane ne conduit pas à des cyclopropènes par irradiation des pyrazolénines qui en dérivent (4). De même l'action du diazo-2-propane sur la méthyléthynylcétone ne nous a pas permis d'accéder à une cétone cyclopropénique, la pyrazolénine obtenue ne donnant que des polymères par irradiation dans nos conditions.

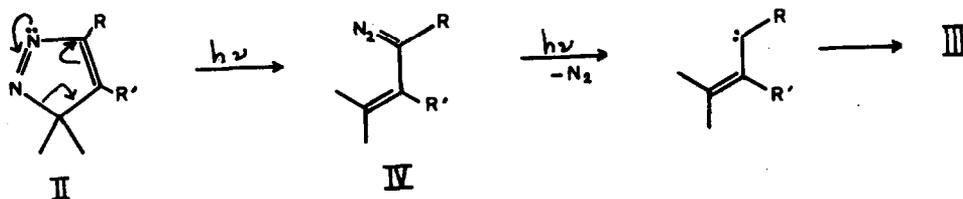
La cycloaddition 1,3-dipolaire du diazo-2-propane sur le phénylpropiolate de méthyle conduit quantitativement au mélange des pyrazolénines IIc et IIc' (rapport 2,5 : 1) dont chacune donne par irradiation le cyclopropène IIIc. Le propiolate de méthyle et l'acétylène dicarboxylate de méthyle donnent les pyrazolénines IIa et IIb avec des rendements dépassant respectivement 80 et 65%. Ces deux dernières pyrazolénines sont accompagnées des produits d'addition 1,3-dipolaire double sur les acétyléniques, c'est-à-dire des bis-pyrazolines (7b) dont on les sépare très facilement par recristallisation à -78° (IIa) et chromatographie sur silice (IIb).

Pyrazolénines.

II	IR (CHCl ₃) en cm ⁻¹		UV (MeOH) en nm	RMN (CDCl ₃) en ppm		
	v(C=O)	v(C=C-N=N)	λ max	δ (CH ₃)	δ(CO ₂ CH ₃)	autres signaux
a.	1730	1625	349 (135)	1,50	3,97	7,69
F = 95°			236 (3200)	(6H,s)	(3H,s)	(1H,s)
b.(7b)	1735	1635	358 (168)	1,59	3,97	
liquide			244 (4450)	(6H,s)	(3H,s)	
					4,06	
					(3H,s)	
c.	1710	1625	303 (6770)	1,65	3,82	7,42-8,12
F = 41°		(faible)	234 (10500)	(6H,s)	(3H,s)	(5H,m)
c'.	1735	1635	293 (4640)	1,49	3,83	7,12-7,52
F = 84°		(faible)		(6H,s)	(3H,s)	(5H,m)

L'irradiation de ces pyrazolénines en solution à 1,5% dans l'éther absolu (8) donne quantitativement les cyclopropènes correspondants (RMN des produits bruts). Le rendement en produit pur isolé dépend néanmoins de la stabilité et de la vitesse d'isolement des cyclopropènes formés. C'est ainsi qu'on isole presque quantitativement le diester cyclopropénique IIIb par sublimation à 30°/0,05 mm, mais que la distillation même rapide de IIIa ne donne que 75% de produit pur.

Il semble que la réaction procède par l'intermédiaire des dérivés diazofiques IV selon un mécanisme de photolyse des pyrazolénines déjà signalé par d'autres auteurs (9,10), car les solutions irradiées se colorent fortement en cours de réaction pour se décolorer ensuite progressivement avec départ simultané d'azote:



Les cyclopropènes IIIa (E_D₁₃ = 38°) et IIIc sont liquides alors que IIIb, plus symétrique est cristallisé (F = 61°).

III	IR (CCl ₄) en cm ⁻¹		UV (C ₆ H ₁₂) en nm	RMN (CDCl ₃) en ppm		
	ν (C=O)	ν (C=C)	λ max	δ (CH ₃)	δ (CO ₂ CH ₃)	autres signaux
a.	1695	1750	225 (4400)	1,28(6H) d (J=0,6Hz)	3,82(3H) s	7,94 (1H) hept(=0,6Hz)
b.	1720	1840	243 (5080)	1,40 (6H,s)	3,88(6H,s)	
c.	1705	1815	291 (6700) 227 (2900) 221 (3600)	1,47 (6H,s)	3,87(3H,s)	7,28 - 7,83 (5H,m)

Ces données spectroscopiques sont en accord avec les structures proposées (9). Aucune bande allénique ou acétylénique n'est visible en IR.

Les cyclopropènes IIIb et IIIc sont relativement stables et peuvent être conservés quelques jours à 0° sans altération notable alors que IIIa se dimérise et se polymérise assez rapidement à cette température (11). Cette dernière réaction peut même devenir extrêmement exotherme si on chauffe le cyclopropène vers 35-40°.

Les réactions de ces cyclopropènes, dues à leur caractère électrophile, sont actuellement à l'étude.

REFERENCES :

- 1) F.L. CARTER, V.L. FRAMPTON, Chem. Rev., 64, 497 (1964).
- 2) A l'exception des cyclopropénones aux propriétés spéciales tant en ce qui concerne leur synthèse que leur réactivité.
- 3) cf. par exemple W. KIRMSE, Carbene Chemistry, Ed. A.T. BLOMQUIST, Acad. Press, New-York, London, 1964.
- 4) G. EGE, Tetrahedron Letters, 1963, 1667.
- 5) E. LE GOFF, R.B. LA COUNT, Tetrahedron Letters, 1967, 2333.
- 6) G.L. CLOSS, L.E. CLOSS, W.A. BOLL, J. Amer. chem. Soc., 85, 3796 (1963).
- 7a) H. STAUDINGER, A. GAULE, Chem. Ber., 49, 1897 (1916).
- b) M. FRANCK-NEUMANN, Angew. Chem., 79, 98 (1967).
- 8) Irradiations effectuées avec une lampe à haute pression dans un appareil en verre Pyrex à 13°.
- 9) G.L. CLOSS, Advances in alicyclic Chemistry, Ed. H. HART, G.J. KARABATSOS, vol. 1, Acad. Press, New-York, London 1966, 86.
- 10) A.C. DAY, M.C. WHITING, J. chem. Soc., (C), 1966, 1719.
- 11) L'instabilité particulière du cyclopropène IIIa provient vraisemblablement de la présence d'un hydrogène acide. cf.: R. BRESLOW, L.J. ALTMAN, J. Amer. chem. Soc., 88, 504 (1966).