

Cyclopropènes électrophiles II (1). Réactions de cycloaddition 1,3 dipolaires.

M. Franck-Neumann et C. Buchecker

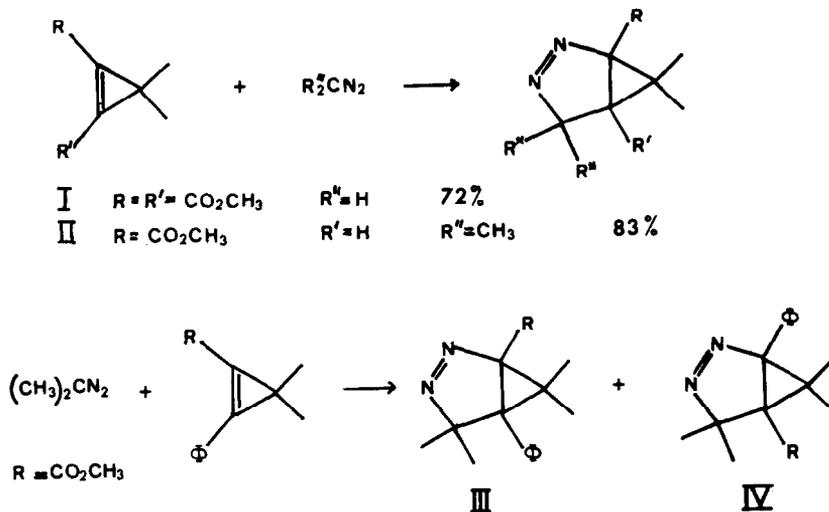
Laboratoire Associé au C.N.R.S.

Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg

(Received in France 2 May 1969; received in UK for publication 2 June 1969)

Nous avons récemment décrit une nouvelle voie d'accès aux diméthyl-3,3 cyclopropènes qui permet de passer aisément des esters acétyléniques aux esters cyclopropéniques correspondants (1). Ces dérivés maintenant facilement accessibles sont très réactifs (2) et constituent par conséquent des modèles intéressants pour l'étude des propriétés chimiques des cyclopropènes électrophiles.

Nous décrivons ici les résultats relatifs aux réactions de cycloaddition 1,3-dipolaire qu'ils donnent avec les diazoalcanes et les azides. La littérature mentionne quelques réactions de cyclopropènes avec des diazoalcanes, mais les produits isolés sont des produits secondaires transposés des pyrazolines cyclopropaniques apparemment très peu stables formées dans un premier temps (3-8). Nous avons pu isoler quelques pyrazolines cyclopropaniques (I-IV) en traitant le diméthyl-3,3 dicarbométhoxycyclopropène par le diazométhane et les diméthyl-3,3 carbométhoxycyclopropène et diméthyl-3,3 phényl-2 carbométhoxycyclopropène par le diazo-2 propane :



UV :  $\lambda$  max (MeOH)  $n \rightarrow \pi^*$  (N=N) :

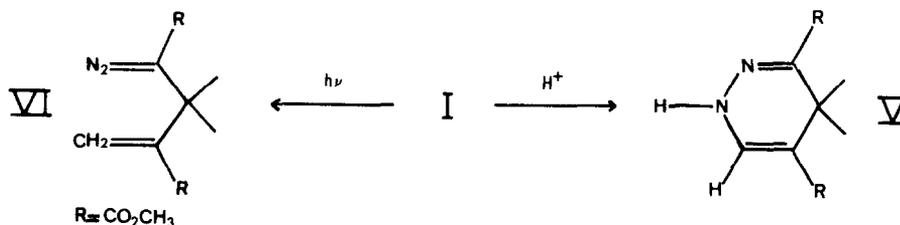
I	320 nm (410)	II	328,5 nm (198)
III	331 nm (325)	IV	332 nm (284)

RMN : Les protons du cycle pyrazolinique de I donnent un signal AB (doublets à 4,40 et 5,18 ppm ; J = 19 Hz).

II : 4 singulets de méthyle à 0,89; 1,22; 1,37 et 1,54 ppm.

H cyclopropanique : 1,88 ppm (s).

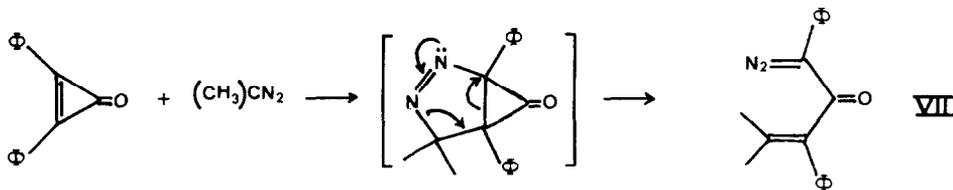
Les pyrazolines II-IV sont stables. Par contre la pyrazoline I ne peut être obtenue pure que par cristallisation à  $-78^\circ$  et se transpose facilement en milieu même très faiblement acide (chromatographie sur silice ou sur "Florisil" par exemple) en la dihydropyridazine V. Sous l'influence de la lumière ultra-violette, cette dernière pyrazoline donne lieu à une autre transposition avec ouverture des deux cycles et formation du dérivé diazofque VI :



V :  $\nu(\text{N-H})$   $3425 \text{ cm}^{-1}$        $\nu(\text{C=N})$   $1635 \text{ cm}^{-1}$       RMN :  $\text{CH}_3$  à 1,71 ppm (6H, s)  
 $\lambda$  max (MeOH) 241 nm (2860) et 360 nm (3120)

VI :  $\nu(\text{N}_2)$   $2040 \text{ cm}^{-1}$        $\lambda$  max ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) 262 nm (4410) et 407 nm (235).

Ces deux transpositions d'une pyrazoline cyclopropanique méritent quelques commentaires. La formation d'un hétérocycle semble être une réaction habituelle de ce type de système lorsqu'il y a possibilité de prototropie. Le diazométhane réagit par exemple avec les cyclopropénones pour donner directement des dihydropyridazinones (4,5). De même il se forme spontanément une dihydropyridazine à partir du diméthyl-1,2 carbométhoxy-3 cyclopropène et du diazoacétate de méthyle (8). L'ouverture en dérivé diazofque quant à elle trouve une analogie dans la photolyse des pyrazolénines (1,9) en remplaçant la double liaison par un cyclopropane. Elle peut devenir une réaction spontanée non photochimique quand la pyrazoline cyclopropanique est devenue plus instable par suite d'une tension supplémentaire et quand la formation d'hétérocycle par prototropie est impossible. C'est ainsi que le diazo-2 propane et la diphenylcyclopropénone conduisent directement à la diazocétone VII :



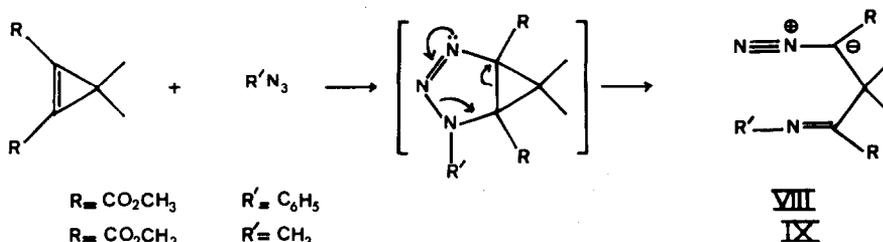
VII :  $\nu(\text{N}_2)$  2040  $\text{cm}^{-1}$   $\lambda$  max ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) 206 nm (32 400), 261 nm (29 900) et 443 nm (76).

RMN : deux singulets de méthyle vinylique à 1,73 et 1,93 ppm

Remarquons qu'il s'agit ici d'une cycloaddition 1,3 dipolaire suivie d'une retroréaction spontanée.

La stabilité des pyrazolines cyclopropaniques ou plutôt la possibilité de les isoler dépend donc essentiellement de la présence d'un hydrogène mobile en 4 (système : diaza-2,3 bicyclo (3.1.0) hexène-2) et de la tension (10). L'instabilité intrinsèque du système est vraisemblablement assez importante puisque le passage d'un carbone  $\text{sp}^3$  à un carbone  $\text{sp}^2$  dans le cyclopropane suffit pour rendre spontanées ces transpositions.

Enfin le remplacement d'une liaison C-N par une liaison N-N déstabilise encore ce type de système et les triazolines cyclopropaniques que l'on pourrait attendre par réaction du diméthyl-3,3 dicarbométhoxycyclopropène avec le phényl- ou le méthylazide sont très instables. On ne peut isoler que les dérivés diazoïques VIII et IX provenant d'une transposition ("échange azide-diazoalcane"). Celle-ci doit être immédiate à température ordinaire car la réaction effectuée dans un tube de RMN ne permet pas de déceler d'autres produits.



$\nu(\text{N}_2)$  2050  $\text{cm}^{-1}$  (VIII) et 2070  $\text{cm}^{-1}$  (IX)

$\lambda$  max ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) VIII : 258 nm (10 650), 305 nm (1 660) et 425 nm (24)

IX : 216 nm (4 630), 259 nm (10 900) et 405 nm (50)

RMN : groupes méthyles équivalents VIII : 1,6 ppm et IX : 1,47 ppm

La liaison N-N étant plus fragile de 31,3 kcal/mole que la liaison C-N (11), on peut prévoir qu'un facteur quelconque qui déstabilisera de cette valeur les pyrazolines cyclopropaniques rendra leur existence à température normale vraisemblablement problématique.

Les analyses centésimales et les données spectroscopiques non décrites sont en accord avec les formules indiquées.

Références

- 1) M. FRANCK-NEUMANN, C. BUCHECKER, Tetrahedron Letters, 1969, 15.  
L'extension de cette méthode à la synthèse de cyclopropènes électrophiles autres que des esters est en cours.
- 2) Le diméthyl-3,3 dicarbométhoxycyclopropène réagit par exemple rapidement à température ordinaire avec le cyclopentadiène ou le furanne ce qui n'est pas le cas des cyclopropènes entièrement substitués en 3 et non électrophiles par ailleurs:  
cf. G.L. CLOSS, L.E. CLOSS, W.A. BOLL, J. Amer. chem. Soc., 85, 3796 (1963) et M.A. BATTISTE Tetrahedron Letters, 1964, 3795.
- 3) K.B. WIBERG, W.J. BARTLEY, J. Amer. chem. Soc., 82, 6375 (1960).
- 4) P.T. IZZO, A.S. KENDE, Chem. and Ind., 1964, 839.
- 5) R. BRESLOW, T. EICHER, A. KREBS, R.A. PETERSON, J. POSNER, J. Amer. chem. Soc., 87, 1320 (1965).
- 6) H.M. COHEN, J. Heterocyclic Chem., 4, 130 (1967).
- 7) R.S. PYRON, W.M. JONES, J. Org. Chem., 32, 4048 (1967).
- 8) H. PRINZBACH, H.-D. MARTIN, Chimia, 23, 37 (1969)  
cf. cependant H. PRINZBACH et U. FISCHER (Helv. 50, 1692 (1967)) qui isolent une telle pyrazoline dans le cas spécial d'une double addition 1,3 dipolaire du diazométhane sur un dibenzocalicène.
- 9) G.L. CLOSS, W.A. BOLL, J. Amer. chem. Soc., 85, 3904 (1963).  
G.L. CLOSS, W.A. BOLL, H. HEYN, V. DEV, J. Amer. chem. Soc., 90, 173 (1968).
- 10) En remplaçant le diazométhane par le diazoacétate d'éthyle, il devient impossible d'isoler l'analogue de I et on obtient directement une dihydropyridazine.
- 11) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3ème Ed. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, p. 85.