

DECOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE DU DIAZOACETATE D'ETHYLE
DANS LE BENZENE. PHOTOISOMERISATION DES PRODUITS FORMES.

Gérard Linstrumelle

Laboratoire de Synthèse de Produits Naturels [✱], Ecole Nationale Supérieure de Chimie
de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75 - Paris Ve, France

(Received in France 27 November 1969; received in UK for publication 6 December 1969)

Dans le cadre d'une étude sur la cyclisation de diazo-1 phényl-4 butanones-2 ^{1,2)}, nous avons préparé les différents cycloheptatriène carboxylates d'éthyle dont les structures étaient déjà bien établies ^{3,4)}. Nous avons amélioré les préparations de chaque isomère ⁵⁾ et étudié leurs transformations photochimiques. En effet, les réactions des composés cycloheptatriéniques ^{6,7,8,9,10)} semblent dépendre de la nature et de la position des substituants; l'influence de la fonction ester n'avait pas encore été étudiée.

L'irradiation ¹¹⁾ du diazoacétate d'éthyle dans le benzène (lampe Hanovia, haute pression, 450 W, filtre en pyrex), jusqu'à disparition des bandes du diazoester en I.R., nous avait donné ⁵⁾ 39% d'un mélange constitué par environ 60% d'ester 2, 25% d'ester 4 et plusieurs produits minoritaires 1, 3, 5, 7. L'ester 2 pur est séparé par distillation fine. A reflux dans le xylène anhydre, il s'isomérisé (90%) en ester 5 ^{5,12)}. A reflux dans la décaline, il se transforme (84%) en un mélange à l'équilibre de 50% d'ester 3 ¹²⁾, 25% d'ester 4 et 25% d'ester 5. L'ester 3 peut être séparé par distillation.

Lorsqu'on irradie l'ester 2 pur, on le transforme en ester 4. Une transposition 1-3, qui donnerait directement 4, semble peu probable ^{13, 14, 15)} et on peut penser que l'ester 4 provient de l'isomérisation de l'ester 2 par l'intermédiaire de l'ester 3 (par transpositions d'hydrogène 1-7) dont on ne note cependant qu'une très faible proportion en C.P.P.V., environ 2%. La présence en très faible proportion de cet ester 3 ne peut s'expliquer que par sa très grande réactivité: aussitôt formé, il s'isomérisé en ester 4.

[✱] Equipe de Recherche du C.N.R.S.

En effet, lorsqu'on irradie l'ester 3 pur, il se transforme quantitativement en moins de 8 mn en ester 4. Dans les mêmes conditions, pendant 6 h, l'ester 4 pur conduit, avec formation transitoire de l'ester 5, à un mélange de deux esters bicycliques: 25% d'ester 6 ¹⁶⁾, I.R.: 3048, 1724, 1653 cm^{-1} et 75% d'un ester de structure très probable 7 ¹⁷⁾, I.R.: 3050, 1717, 1598 cm^{-1} , $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 223 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6700$); ces deux esters peuvent être séparés par distillation fine. Il apparaît donc que l'ester 4 se transforme en ester bicyclique 7 (par isomérisation de valence) et en ester cycloheptatriénique 5 (par transfert d'hydrogène 1-7), celui-ci se cyclisant en ester 6.

L'ester 5 pur, irradié, est transformé plus lentement en un mélange 44:56 des esters 6 et 7 (rdt = 92%). La formation de l'ester 7, à partir de 5, ainsi que celle de l'ester 6, à partir de 4, indiquent la présence d'un équilibre entre 4 et 5.

Un mélange 25:75 d'esters 6 et 7 peut également être obtenu par irradiation prolongée de l'ester 2 (rdt = 85%) ou encore plus simplement en irradiant directement le diazoacétate d'éthyle dans le benzène à travers un filtre en pyrex pendant 75 h (rdt = 55%).

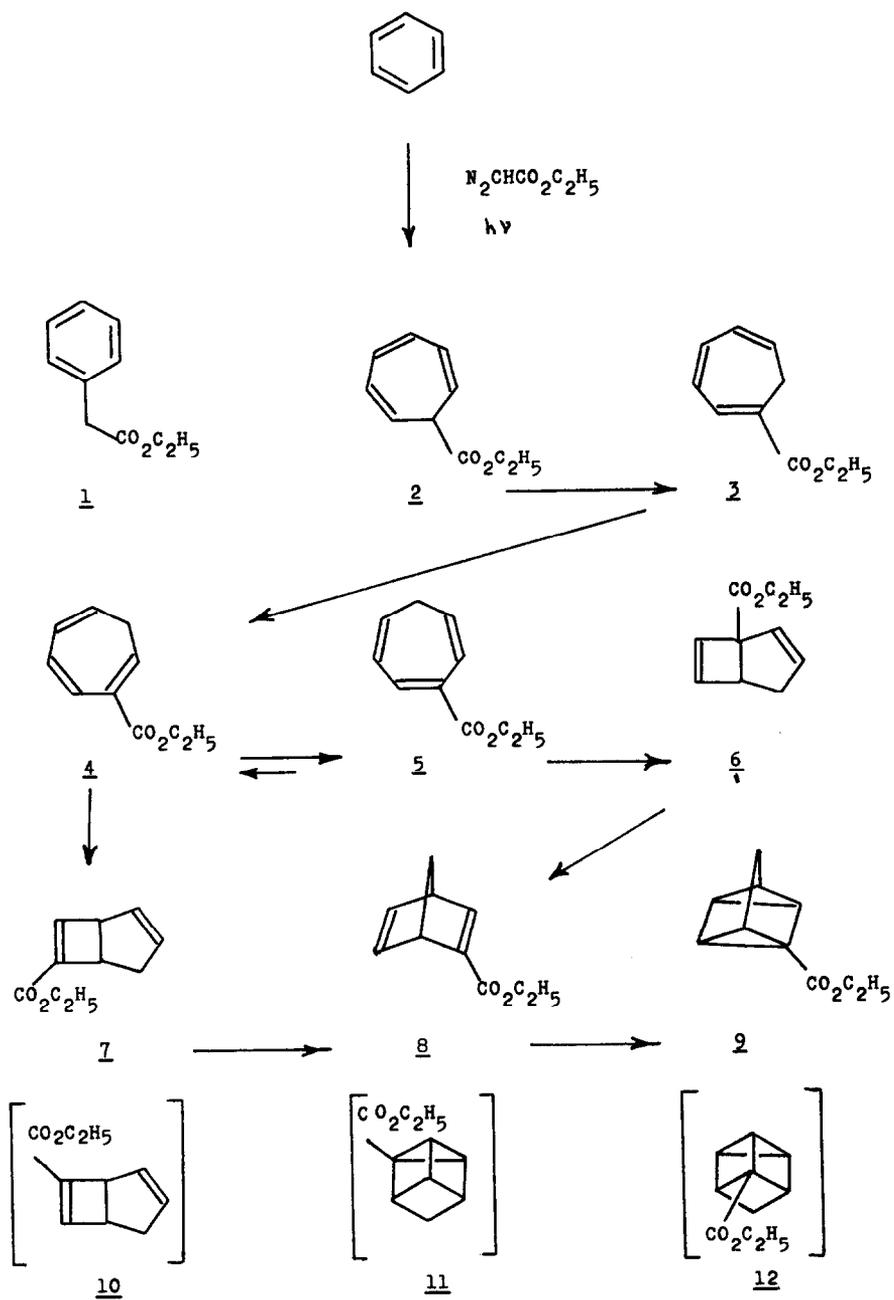
L'irradiation du mélange d'esters bicycliques 6 et 7, ou d'un quelconque cycloheptatriène carboxylate d'éthyle 2, 3, 4 ou 5 à travers un filtre en vycor conduit avec 80% de rendement à un produit $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, $\text{Eb}_{0,9} = 73^\circ$, I.R.: 1710 cm^{-1} , ne présentant plus de protons oléfiniques en R.M.N. Ce composé absorbe par hydrogénation catalytique deux moles d'hydrogène et se transforme par chauffage à reflux du xylène en un ester diénique différent de 6 et 7. On pouvait imaginer deux structures: l'une de type "homoprismanique" 11 ou 12, par cycloaddition intramoléculaire des esters 6 ou 7, l'autre de type "quadri-cyclanique" à la suite d'une transposition.

A ce moment de notre travail, Gorman et Sheridan ¹⁶⁾ publiaient leurs résultats sur la transposition photochimique des esters 6, 7 ou 10 en quadricyclane 9 par l'intermédiaire de 8. Nous avons alors constaté l'identité:

- de l'ester obtenu par thermolyse de notre composé polycyclique avec 8 ¹⁸⁾.
- de notre composé polycyclique avec celui obtenu par irradiation de l'ester 8.

Par ailleurs, les esters 8 et 9 s'hydrogènent en éthoxycarbonyl-2 bicyclo (2.2.1) heptane, ce qui constitue un argument supplémentaire pour la structure de 9.

Finalement, en irradiant une solution 0,09 M de diazoacétate d'éthyle dans le benzène



à travers un filtre en vycor pendant 50 h, nous avons obtenu directement 45% d'ester quadricyclanique 9 pur à 85%, le spectre de R. M. N. révélant la présence de 7% de phényl acétate d'éthyle 1 et de 8% d'ester 6.

Remerciements: L'auteur remercie le Dr. S. Julia pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Références

1. S. Julia, A. Costantino et G. Linstrumelle, C. R. Acad. Sci., 264 (c), 407 (1967).
2. A. Costantino, G. Linstrumelle et S. Julia, Bull. Soc. Chim. France (sous presse).
3. W. von E. Doering, G. Laber, R. Vonderwahl, N.F. Chamberlain et R.S. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5448 (1956).
4. K. Alder, H. Jungen et K. Rust, Ann. Chem., 602, 94 (1957).
5. G. Linstrumelle, Bull. Soc. Chim. France (sous presse).
6. W. G. Dauben et R. L. Cargill, Tetrahedron, 12, 186 (1961).
7. O. L. Chapman et S. L. Smith, J. Org. Chem., 27, 2291 (1962).
8. W. G. Borden, O. L. Chapman, R. Swindel et T. Tezuka, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2979 (1967).
9. A. P. Ter Borg, E. Razenberg et H. Kloosterziel, Chem. Comm., 1210 (1967).
10. L. B. Jones et V. K. Jones, J. Org. Chem., 34, 1298 (1969).
11. G. O. Schenck et H. Ziegler, Ann. Chem., 584, 221 (1953).
12. A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel et N. Van Meurs, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 82, 717 (1963).
13. R. B. Woodward et R. Hoffman, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2511 (1965).
14. W. R. Roth, Angew. Chem., 75, 921 (1963).
15. A. P. Ter Borg et H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 84, 241 (1965).
16. A. A. Gorman et J. B. Sheridan, Tetrahedron Letters, 2569 (1969).
17. Le spectre de R. M. N. et les différences de proportion des bicyclics 6 et 7, lors de l'irradiation de 4 et 5, semblent pouvoir écarter l'autre isomère possible 10, qui résulterait alors de la cyclisation de 5.
18. P. J. Graham, E. L. Buhle et N. Pappas, J. Org. Chem., 26, 4658 (1961).