

REACTION DES DIAZOALCANES AVEC LA TROPONE ET LA TROPOLONE.
SYNTHÈSE DE BICYCLO (4.2.0) OCTADIÈNE-2,4 ONES-7 STABLES.

Michel FRANCK-NEUMANN

Laboratoire associé au CNRS, Institut de Chimie,
1 rue Blaise Pascal, 67-STRASBOURG.

(Received in France 9 April 1970; received in UK for publication 30 April 1970)

La tropone et surtout la tropolone sont des substances considérées comme jouissant de propriétés aromatiques (1), c'est-à-dire que leur réactivité en tant que cétones ou que systèmes insaturés est réduite. Ce caractère aromatique peut être mis au compte de la délocalisation des 6 électrons π sur le périmètre, délocalisation mise en évidence dans les formes limites qui font apparaître le cation tropylium. Par ailleurs la tropone donne lieu à des réactions de cycloaddition mettant en jeu le système triénique conjugué (2) montrant ainsi des propriétés qui ne sont pas précisément aromatiques (3).

Nous nous sommes demandé si les diazoalcanes allaient, dans ces conditions, réagir avec les dérivés troponoïdes par addition dipolaire, et si cette cycloaddition serait du type (4 + 2), c'est-à-dire 1,3 dipolaire sur une double liaison ou peut-être du type (4 + 6) également possible a priori d'après Woodward et Hoffmann (4).

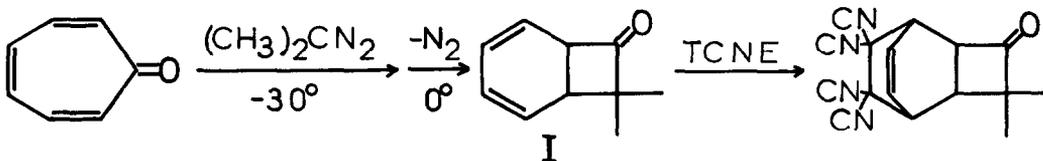
La tropone réagit déjà en dessous de -30° dans l'éther avec le diazo-2 propane (décoloration). La solution incolore perd de l'azote et se colore progressivement en brun quand la température monte vers 0° . La chromatographie sur silice permet d'isoler comme constituant le moins polaire du mélange une cétone réactive $C_{10}H_{12}O$ (Rdt. 40%; DNPH F= 157°) qui donne rapidement à température ordinaire avec le tétracyanoéthylène un adduit de Diels-Alder (F= 240°) et comporte donc un système diéniqque conjugué cisofde. Ces propriétés, jointes aux données spectroscopiques permettent d'attribuer à cette cétone la structure I :

$\nu(C=O)$ 1780 cm^{-1} caractéristique des cyclobutanones (5);
 $\lambda_{\text{max}}^{C_6H_{12}}$ 273 nm ($\log \epsilon=3,56$) proche de celui du bicyclo (4.2.0) octadiène-2,4 (6);

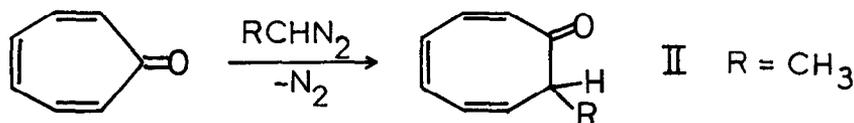
RMN (CDCl_3): $\text{C}(\text{CH}_3)_2$: deux singulets à 1,21 et 1,32 ppm

H (jonction de cycle) : deux doublets dédoublés ($J=12,7$ et $4,6\text{Hz}$)
à 2,96 et 4,24 ppm

H vinyliques : 4 protons entre 5,30 et 6,10 ppm (multiplets)



Nous sommes donc en présence de la diméthyl-8,8 bicyclo (4.2.0) octa-diène-2,4 one-7 qui est stable contrairement au dérivé non méthylé (7), qui lui n'existe qu'en faible proportion dans le mélange avec son tautomère de valence la cyclooctatriène-2,4,6 one (8). C'est d'ailleurs vraisemblablement par l'intermédiaire de son isomère de valence monocyclique instable que la cétone I est formée, car la troponone réagit vers 0° avec le diazométhane et le diazoéthane en donnant la cyclooctatriène-2,4,6 one ($R=H$, Rdt. 40%) caractérisée par comparaison avec un échantillon authentique (IR, RMN, semicarbazone) préparé selon Cope (9) et la méthyl-8 cyclooctatriène-2,4,6 one II (Rdt. 30%) :



Semicarbazone $F=183^\circ$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ 244 (5700), 281 (3100) et 355 nm (410).

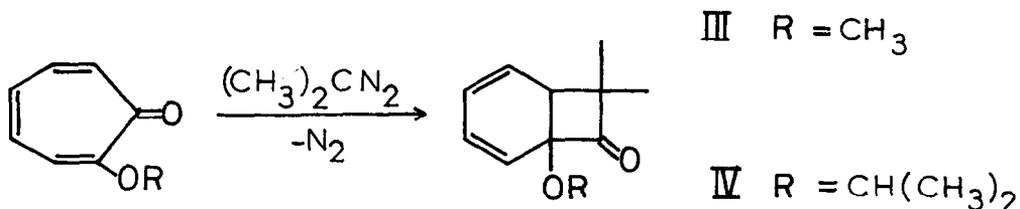
$\nu(\text{C}=\text{O})$: 1 bande intense à 1667 cm^{-1} et une 2ème bande à 1785 cm^{-1} due au tautomère de valence bicyclique, déjà plus prononcée que dans le cas de la cyclooctatriénone elle-même (9).

RMN (CDCl_3) : CH_3CH : doublet à 1,28 ppm ($J=6,4\text{Hz}$) et quartet ($J=6,4\text{Hz}$) dédoublé ($J=8,8\text{Hz}$) à 2,80 ppm.

H vinyliques : 1 doublet ($J=8,8\text{Hz}$) dédoublé ($J=10,5\text{Hz}$) à 5,38 ppm (1H) et 5 autres protons entre 6,10 et 7,00 ppm (multiplets).

Remarquons que les dérivés méthylés synthétisés ici ne semblent pas accessibles par alcoylation de la cyclooctatriène-2,4,6 one (7).

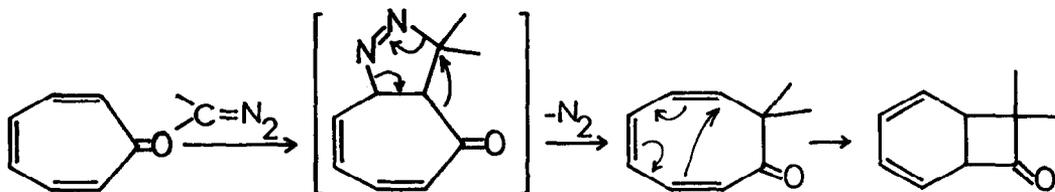
La méthoxytropone et la tropolone réagissent avec le diazo-2 propane de la même façon en conduisant aux bicyclo (4.2.0) octadiènonnes III et IV (Rdt 57 et 54%) :



La tropolone subit auparavant une O-alcoylation extrêmement rapide comparée à celle qu'elle donne avec le diazométhane. Les cétones III et IV ont été isolées et caractérisées comme précédemment (IR,UV,RMN, réactions avec le TCNE). Elles montrent deux doubles liaisons par microhydrogénation et présentent en spectrométrie de masse la fragmentation en éthers phénoliques (m/e=108 et 136) et diméthylcétène (m/e=70).

La synthèse de ces produits est une extension de cycle de dérivés troponoïdes au moyen de diazoalcanes. Or une addition nucléophile sur le carbonyle, suivie de la classique réaction d'extension de cycle, paraît ici problématique vu la faible réactivité de la fonction cétone. Nous sommes donc vraisemblablement en présence d'une réaction d'extension de cycle à partir d'une Δ^1 -pyrazoline, type de réaction que nous avons déjà pu mettre en évidence lors de la décomposition d'une Δ^1 -pyrazoline peu stable mais néanmoins isolée (10). Les Δ^1 -pyrazolines intermédiaires dans le cas présent sont très instables et résultent d'une cycloaddition 1,3-dipolaire "inverse" sur la double liaison en α du carbonyle.

En effet, seule une addition ^{inverse} peut expliquer de façon simple les produits obtenus. En outre, elle est en accord avec l'instabilité particulière de ces Δ^1 -pyrazolines dont une liaison C-N est allylique, et le fait que les attaques nucléophiles sur les troponoïdes se font le plus souvent en α du carbonyle (1).



Rappelons que les diazoalcanes attaquent toujours les cyclopropénones, électro-
niquement proches de la tropone, par cycloaddition 1,3-dipolaire sur la double
liaison et non sur le carbonyle (11).

L'introduction d'un groupe méthyle en α du carbonyle de la cycloocta-
triénone ne semble pas influencer beaucoup l'équilibre des tautomères de valence,
mais un second groupe méthyle le déplace entièrement en faveur de la forme bicy-
clicque. Cette dernière constatation est en accord avec les observations générales
concernant l'isomérisation de valence dans le système cyclooctatriène/bicyclo
(4.2.0) octadiène, faites par d'autres auteurs (8).

Références

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

- 1) D. LLOYD, CARBOCYCLIC NON-BENZENOID AROMATIC COMPOUNDS (Elsevier Publishing
Company, Amsterdam, London, New York 1966) p.117-161.
- 2) R.C. COOKSON, B.V. DRAKE, J. HUDEC, A. MORRISON, Chem.Comm., 1966, 15;
S. ITO, Y. FUJISE, T. OKUDA, Y. INOUE, Bull.Chem.Soc.Japan, 39, 1351 (1966);
S. ITO, Y. FUJISE, M.C. WOODS, Tetrahedron Letters, 1967, 1059.
- 3) cf. également : D.J. BERTELLI, T.G. ANDREWS, Jr., P.O. CREWS, J.Amer.Chem.Soc.,
91, 5286 (1969).
- 4) R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, Angew.Chem., 81, 797 (1969).
- 5) J.M. CONIA, J. GORE, J. SALAUN, L. RIPOLL, Bull.Soc.Chim.France, 1964, 1976.
- 6) K. ALDER, H.A. DORTMANN, Chem.Ber., 87, 1492 (1954); E. VOGEL, O. ROOS,
K.H. DISCH, Ann.Chem., 653, 55 (1962).
- 7) A.C. COPE, S.F. SCHAEREN, E.R. TRUMBULL, J.Amer.Chem.Soc., 76, 1096 (1954).
- 8) R. HUISGEN, G. BOCHE, A. DAHMEN, W. HECHTL, Tetrahedron Letters, 1968, 5215.
- 9) A. C. COPE, B.D. TIFFANY, J.Amer.Chem.Soc., 73, 4158 (1951).
- 10) M. FRANCK-NEUMANN, G. LECLERC, Tetrahedron Letters, 1969, 1063.
- 11) M. FRANCK-NEUMANN, C. BUCHECKER, Tetrahedron Letters, 1969, 2659 et réf. citées.