

MIGRATIONS SIGMATROPIQUES [1,5] SPONTANÉES DE GROUPES
CÉTONE, ESTER ET NITRILE EN SÉRIE PYRAZOLE.
SYNTHÈSE D'UN TRICARBALCOXY-1,2,3 CYCLOPROPÈNE.

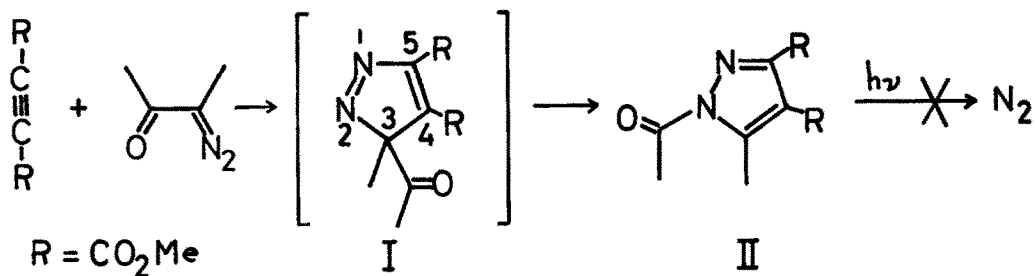
M. FRANCK-NEUMANN et C. BUCHECKER

Laboratoire associé au CNRS, Université Louis Pasteur, Strasbourg

(Received in France 28 January 1972; received in UK for publication 2 February 1972)

En cherchant à étendre notre méthode de synthèse de cyclopropènes électrophiles 3,3-diméthylés (1) à l'obtention de dérivés également fonctionnalisés en position 3, nous avons utilisé pour les cycloadditions devant conduire aux pyrazolénines des dérivés diazoïques disubstitués à fonction cétone, ester ou nitrile au lieu du diazo-2 propane comme précédemment.

Diels et König ont déjà décrit une cycloaddition de ce type, à savoir celle de la diazo-2 butanone sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle (2). En reprenant cette réaction, nous avons constaté que l'hétérocycle obtenu par ces auteurs, et auquel ils attribuaient la structure I n'est en fait pas une pyrazolénine mais un pyrazole ayant probablement la structure II, en accord avec ses propriétés chimiques (3) et spectroscopiques ainsi qu'avec la suite de ce travail.



II UV: pas de chromophore N=N, épaulement vers 237 nm (4500)

RMN*: 2,76 ppm (3H, s) ; 2,82 ppm (3H, s)

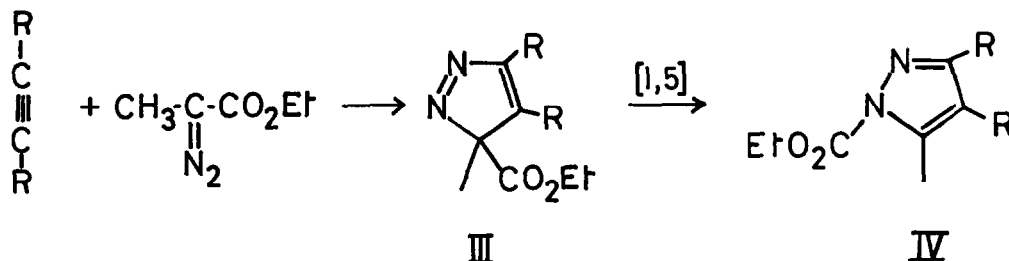
3,88 ppm (3H, s) ; 3,98 ppm (3H, s)

Les tentatives d'irradiation effectuées directement après cycloaddition et sans chercher à isoler l'hétérocycle formé n'ont pas provoqué de dégagement d'azote ni par conséquent de formation de cyclopropène. La transposition est donc très rapide même dans les conditions où se forme la pyrazolénine.

La réaction du diazo-2 propionate d'éthyle (4) avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle nous permet de confirmer l'observation précédente car dans ce cas il devient possible, non seulement de mettre en évidence spectroscopiquement la

* Spectres effectués dans CDCl_3 ; δ en ppm/TMS.

pyrazolénine intermédiaire mais également d'en effectuer la photolyse. Le diester acétylénique et le diazoalcane réagissent à température ambiante (80% de réaction après 2 heures à 20°) en donnant la pyrazolénine III, qui se transpose déjà lentement à cette température et très rapidement au bain-marie (réaction quantitative en 10 minutes à 80°) en un pyrazole auquel nous attribuons la formule IV.



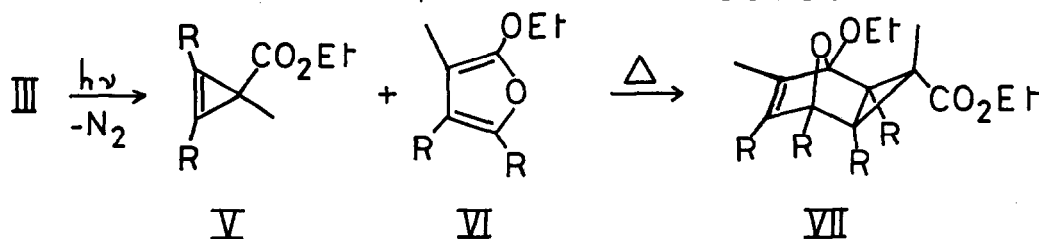
III IR,UV: caractéristiques des pyrazolénines (5): 1636 cm^{-1} , absorption importante à 260 nm ($\epsilon > 1700$) diminuant à mesure que le produit se transpose en pyrazole et qu'apparaît le spectre de ce dernier.

RMN : un singulet de groupe méthyle à 1,83 ppm (6) en plus des signaux des groupes esters (deux esters méthyliques et un groupe éthyle)

IV UV : épaulement vers 230 nm (9300) $\lambda_{\text{max}} = 67^\circ$

RMN : spectre très semblable à celui de la pyrazolénine III à l'exception du singulet du groupe méthyle nucléaire qui apparaît maintenant à 2,80 ppm.

La photolyse de la pyrazolénine III conduit au cyclopropène V attendu à côté d'une quantité notable d'un autre produit (rapport 3 : 2) que nous supposons être le dérivé furannique VI et qui réagit lentement avec le cyclopropène pour donner un adduit de Diels-Alder probablement de structure VII :



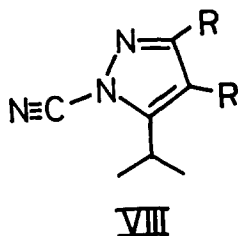
V IR : bande cyclopropénique caractéristique (1a) à 1868 cm^{-1}

RMN : groupes esters : 1,21 ppm (3H, t) et 4,18 ppm (2H, q) $J=7\text{Hz}$; 3,88 ppm (6H, s) ; méthyle cyclique : 1,57 ppm (3H, s)

VI spectre de RMN très proche de celui du cyclopropène V à l'exception du singulet du groupe méthyle cyclique qui apparaît à 1,90 ppm

VII RMN : deux groupes O-éthyle différents, quatre singulets de groupes ester méthylique et deux singulets de méthyle à 1,87 et 2,14 ppm.

Enfin l'isopropylcyanodiazométhane (7) réagit avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle en conduisant également à un pyrazole de transposition VIII :



VIII IR : (C≡N) : 2205 cm⁻¹ (faible)
UV : λ_{max} à 237 nm (7400), pas de chromophore
 N=N
RMN : groupe isopropyle en plus des deux singulets
 méthyle-ester : 1,59 ppm (6H, d) et 4,87 ppm
 (1H, heptuplet) J=7Hz.
F = 99°

Les transpositions de pyrazolénines que nous décrivons ici appartiennent à la catégorie des migrations sigmatropiques provoquées par la différence de stabilité entre forme insaturée et forme aromatique. Elles ne semblent pas catalysées mais purement thermiques. Il s'agit vraisemblablement d'une migration [1,5] directe sur l'azote 2. Cette explication est mécanistiquement la plus simple (8). En outre elle est en accord avec le fait que les α-diazo-cétones cycliques conduisent également avec facilité à cette transposition (9) excluent, du moins dans ce cas, une migration [1,3] sur l'azote 1 ou une succession de migrations [1,5] commençant par le carbone 4 et se terminant sur l'azote 2, qui toutes conduiraient à des structures violant la règle de Bredt.

Ces transpositions ne sont pas les premiers exemples de migrations sigmatropiques de groupes ester, cétone ou nitrile connus. En effet la littérature a récemment mentionné :

- la migration sigmatropique probablement [1,5] concertée d'un groupe ester (10) lors d'une aromatisation thermique (≈300°)
- la migration sigmatropique [1,3] d'un groupe acétyle (11) en série cyclopropénique (≈100°)
- la migration sigmatropique [1,5], probablement concertée, d'un groupe nitrile (12) en série cycloheptatriénique (≈100°).

Ce qui, par contre, est remarquable c'est la facilité des migrations observées ici qui se font déjà à température ambiante. Une éventuelle participation du doublet de l'azote 2 peut être invoquée pour expliquer cette différence de réactivité surtout si on tient compte de la grande stabilité relative des diphényl-3,3 pyrazolénines où la migration thermique de groupe phényle sur l'azote n'a lieu qu'au-dessus de 100° (13,14).

Nos résultats permettent quelques commentaires concernant différents travaux relatifs aux pyrazolénines :

- les migrations de groupes esters signalées par van Alphen (13,15) et Hüttel (14) ainsi que celle observée par Mc Greer et Wigfield (16) sont probablement le résultat de réactions acido-catalysées car le substituant en 3 qui migre, migre vers le carbone 4 et non vers l'azote comme ici.
- les "pyrazolénines" obtenues par cycloaddition de diazocétones sur des acétyléniques et décrites comme photostables (17) sont probablement, comme dans le cas de la réaction de Diels et König des pyrazoles de transposition.

- au cours d'une réaction du diazométhane avec un méthylène cyclopropène les auteurs (18) admettent comme intermédiaire une carbométhoxy-3 pyrazolénine se transposant de façon analogue aux pyrazolénines de van Alphen (13,15) pour donner un des deux N-carbométhoxypyrazoles résultant soit d'une migration [1,3] soit d'une migration [1,5] de groupe ester. L'existence de cet intermédiaire ne fait maintenant plus de doute et le mécanisme est vraisemblablement comme dans notre cas une migration [1,5] vers l'azote, différente donc des migrations de groupe ester signalée par van Alphen.

D'autres travaux concernant les migrations en série hétérocyclique sont en cours.

Notes

Les analyses de tous les produits nouveaux sont satisfaisantes.

- 1) Photolyse des pyrazolénines obtenues par cycloaddition 1,3-dipolaire du diazo-2 propane sur les acétyléniques correspondants :
 - a.) M. FRANCK-NEUMANN, C. BUCHECKER, Tetrahedron Letters, 1969, 15.
 - b.) M. FRANCK-NEUMANN, C. BUCHECKER, Angew. Chem., 82, 549 (1970).

Cf également A.C. DAY, R.N. INWOOD, J. Chem. Soc. (C), 1969, 1065 .
- 2) O. DIELS, H. KÖNIG, Chem. Ber., 71, 1179 (1938).
- 3) Le groupe acétyle est fixé sur l'azote : élimination très facile en milieu acide minéral dilué à température ordinaire ; absence de caractère cétonique ; le produit d'une migration [1,5] sur le carbone 4 est donc exclu.
- 4) H.D. HOUSE, C.J. BLANKLEY, J. Org. Chem., 33, 53 (1968).
- 5) G.L. CLOSS, W.A. BOLL, Angew. Chem., 75, 640 (1963).
- 6) Le groupe gem-diméthyle de la diméthyl-3,3 dicarbométhoxy-4,5 pyrazolénine apparaît à 1,59 ppm (1a). Le déplacement chimique observé ici est donc en accord avec une structure de pyrazolénine alors que les valeurs correspondantes proches de 2,80 ppm pour II et IV impliquent une structure différente.
- 7) Obtenu avec de faibles rendements par action de la chloramine sur l' α -oximino-nitrile correspondant (C. BUCHECKER, résultats non publiés).
- 8) R.B. WOODWARD, R. HOFFMANN, Acc. Chem. Res., 1, 17 (1968).
- 9) M. FRANCK-NEUMANN, C. BUCHECKER, (à paraître).
- 10) J.A. BERSON, R.G. SALOMON, J. Amer. Chem. Soc., 93, 4620 (1971).
R.A. BAYLONNY, J. Amer. Chem. Soc., 93, 4621 (1971).
- 11) H. MONTI, M. BERTRAND, Tetrahedron Letters, 1969, 1235.
- 12) E. CIGANEK, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1458 (1967).
- 13) J. VAN ALPHEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 62, 491 (1943).
- 14) R. HUTTEL, K. FRANKE, H. MARTIN, J. RIEDL, Chem. Ber., 93, 1433 (1960).
- 15) J. VAN ALPHEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 62, 485 (1943).
- 16) D.E. Mc GREER, Y.Y. WIGFIELD, Can. J. Chem., 47, 2095 (1969).
- 17) O. TSUGE, I. SHINKAI, M. KOGA, J. Org. Chem., 36, 745 (1971).
L. SCHRADER a également obtenu des produits photostables dans des réactions de ce type (communication privée).
- 18) R. SCOTT PYRON, W.M. JONES, J. Org. Chem., 32, 4048 (1967).