

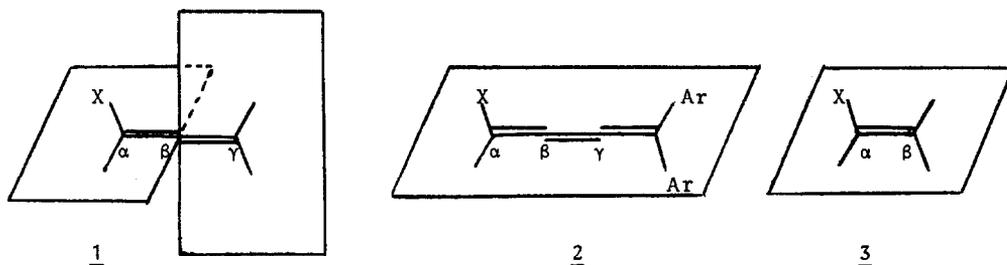
CYCLOADDITION DU DIAZOMETHANE A QUELQUES DIARYL-1,1 HEXATRIENONES
ETUDE CINÉTIQUE DE L'EFFET DES SUBSTITUANTS

P. BATTIONI, L. VO-QUANG, Y. VO-QUANG

*Laboratoire de Recherches de Chimie Organique
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
11, rue Pierre et Marie Curie, 75005-PARIS*

(Received in France 20 October 1972; received in UK for publication 23 October 1972)

Lors de l'étude des facteurs qui régissent l'orientation des cycloadditions dipolaires-1,3 aux alléniques monoactivés 1 (1), l'importance de l'encombrement du carbone γ par rapport au groupe activant X a été soulignée. Les diaryl hexatriénones 2 s'avèrent être des substrats de choix pour déterminer l'influence des facteurs électroniques dans ce type de réaction : aucune perturbation d'ordre stérique n'est à craindre au niveau des carbones β et γ , leur géométrie les rapprochant plutôt des alcènes 3.

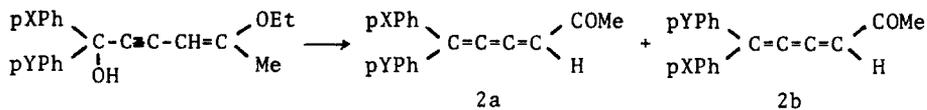


La littérature offre quelques exemples d'étude quantitative d'addition du diazométhane aux esters $\alpha\beta$ éthyléniques (2) et alléniques (3). Le comportement des systèmes cumulés 2 à l'égard de cette réaction n'a encore jamais été reporté.

Cette note a pour objet de décrire la réaction du diazométhane et des diaryl-1,1 hexatriénones 2a et 2b et de donner les premiers résultats de l'étude

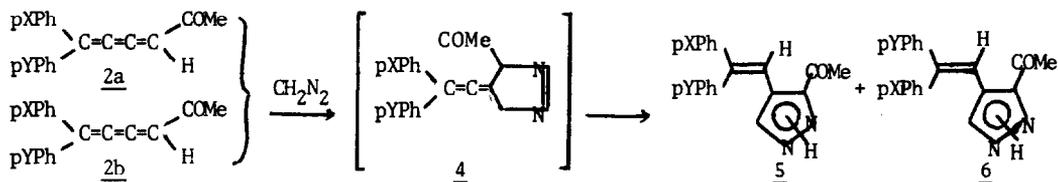
cinétique des effets de substituants.

Les triénone 2a et 2b (IR : $\nu_{C=C=C} : 2040 \text{ cm}^{-1}$, RMN : $\delta_{H-C=C=C} : 5,90$ à $6,15 \text{ ppm}$ dans l'acétone- d_6) ont été préparées d'après la méthode de BERTRAND et ROUVIER (4) en hydrolysant, en milieu acide, les énynoles correspondants.



Les proportions relatives des deux isomères obtenus (déterminées en RMN sur les signaux du méthyle, lorsqu'ils sont séparés, ou du phényle para-substitué) est en général de 50/50.

Ils ont été opposés à un excès de diazométhane (3 moles/mole) en solution dans l'éther, à 5° pendant un temps de l'ordre de deux jours. Les alcénylpyrazoles formés 5 et 6 ont été séparés à l'aide de la chromatographie sur couche mince :



La réaction est quantitative ; le mélange des pyrazoles 5 et 6 est constitué d'une quantité égale de chaque isomère (quand $X \neq Y$). Elle est régiospécifique, sur la liaison $\alpha\beta$ au groupe carbonyle, et le sens unique de l'addition est conforme à celui qui est prévisible sur la base des effets électroniques, c'est-à-dire que le carbone du diazométhane est fixé sur le carbone β au groupe activant.

Les alcénylpyrazoles 5 et 6 résultent probablement du réarrangement des allénylpyrazolines-1 4 qui n'ont pas été mises en évidence même en changeant les conditions expérimentales : nature du solvant, mode de préparation du diazométhane, etc... Cette remarque est à rapprocher de celle qui concerne les méthylène-pyrazolines-1 attendues dans la réaction du diazométhane avec les cétones et les esters alléniques (1c) : seules les méthylène-pyrazolines-2 et les méthylpyrazoles avaient pu être isolés.

Les spectres IR, UV, RMN sont en bon accord avec les structures attribuées aux produits 5 et 6 (tableau I). En RMN, une corrélation linéaire a été observée entre le déplacement vers les champs faibles du signal des protons en position-3 (5) sur le cycle des alcénylpyrazoles 5 ($X=H$) et les constantes σ_p de Hammett

(pente de 0,35 ppm/unité de σ). Une corrélation analogue a été décrite dans d'autres séries (5,6). En outre, le proton vinylique des pyrazoles 5 (X=H) résonne à champ fort par rapport à celui des pyrazoles 6, phénomène également observé avec les styrènes et les stilbènes (7).

Tableau I

<u>5</u> X	et <u>6</u> Y	Rdt%	IR cm^{-1}		UV		RMN			
			$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	λ_{max} nm	EtOH (ϵ)	H-C= <u>5</u>	H ₃ (5)	H-C= <u>6</u>	H ₂ (5)
H	MeO	95	3200	1675	237 (7600)	324 (5820)	6,41	7,76	6,58	7,81
H	Me	91	3240	1678	239 (14960)	318 (10220)	6,43	7,84	6,53	7,84
H	H	95	3180	1680	237 (10400)	320 (12200)	6,46	7,88	-	-
H	Br	97	3360	1678	237 (9020)	216 (11220)	6,46	7,88	6,66	7,82
H	NO ₂	95	3240	1675	248 (9190)	343 (5227)	6,51	8,10	6,75	7,85
MeO	MeO	74	3300	1670	248 (11800)	335 (7900)	6,53	7,72	-	-

RMN à 60 MHz ; solvant : acétone d-6 ; signaux H-C= et H₃(5) pyrazoles : doublets
J = 0,7 à 0,8 Hz.

Les paramètres cinétiques de la réaction sont établis à 29°7, en suivant la variation de concentration de la triénone en fonction du temps, par spectrophotométrie UV (sur la bande à plus haute λ_{max}) dans le diméthylformamide. Des contrôles préliminaires ont montré d'une part que ces triénones restent stables dans ce solvant fraîchement distillé, pendant la durée de la mesure cinétique, d'autre part que le mélange réactionnel conservé dans le thermostat à 29°7 donne la même densité optique, au même temps que l'échantillon analysé en UV. La réaction est suivie en outre dans les premiers 40% de son évolution. Un léger recouvrement de la bande d'absorption étudiée par celle du pyrazole est à craindre en effet quand la concentration de celui-ci atteint 50%.

Le diazométhane étant en large excès ($8 \cdot 10^{-3} \text{M}$, concentration déterminée par titrage au moyen de l'acide benzoïque en excès, dosée en retour par la soude), par rapport à la cétone cumulénique ($3 \cdot 10^{-5} \text{M}$), le traitement des valeurs obtenues selon l'équation du 1er ordre donne une droite : la réaction est d'ordre 1 par rapport au cumulène. Les constantes k_1 de pseudo-premier ordre ainsi déterminées pour les diaryltriénones diversement substituées sont présentées dans le tableau (II).

Tableau II

Triénone	$\frac{2a+2b}{Y}$	$k_1 \times 10^5$ s^{-1}	θ $^{\circ}C$	λ nm
H	MeO	2,68	25,0	402
		3,76	29,7	401
		6,52	39,5	401
H	Me	5,05	29,7	382
H	H	7,36	29,7	375
H	Br	11,6	29,7	377
H	NO ₂	66,6	29,7	381

Il est clair que la vitesse de réaction dépend de la nature du groupe substituant, comme dans l'addition du diazométhane aux styrènes p.substitués (8). Une bonne corrélation a été établie entre ces valeurs de k_1 et les σ_p de Hammett (9) ($\rho=+1,13$). L'activation de la réaction par des groupes électro-attracteurs est ainsi mise en évidence.

Le manque de données quantitatives concernant la transmission des effets électroniques à travers un système allénique ne permet pas, pour le moment, d'en déduire des conclusions sur l'importance de la séparation de charge dans l'état de transition.

Bibliographie

- 1 - a : S.R. ANDREWS, A.C. DAY, R.N. INWOOD, J. Chem. Soc. (C) 1969, p 2443
 b : TETUTARO SANJIKI, HIROSHI KATO, MASAKI OHTA, Chem. Com. 1968, p 496
 c : P. BATTIONI, L. VO-QUANG, Y. VO-QUANG, C.R. Acad. Sci. Paris, 1968, 266, p 1310 ; 1969, 268, p 1263 ; 269, p 1063 ; 1970, 271, p 1468
- 2 - a : A. LEDWITH, D. PARRY, J. Chem. Soc. (C) 1966, p 1408 ; (B) 1967, p 41 ;
 et Y. SHIH-LIN, J. Chem. Soc. (B), 1967, p 83
 b : W. MILLET, Bull. Soc. Chim. Sc. Acad. Roy. Belg. 1969, 55, p 205
- 3 - P. BATTIONI, P. CADIOT, L. VO-QUANG, Y. VO-QUANG, International Symposium on Acetylenes, Allenes and Cumulenes (Chemical Society), Nottingham, 5-8/7/71
- 4 - M. BERTRAND, C. ROUVIER, Bull. Soc. Chim. 1968, p 2537
- 5 - a : P. BELTRAME, C. VEGLIO, M. SIMONETTA, J. Chem. Soc. (B) 1967, p 807
 b : A. BATTAGLIA, A. DONDONI, F. TADDEI, J. Heterocycl. Chem. 1970, 7, p 721
- 6 - E. STEPHAN, L. VO-QUANG, Y. VO-QUANG, Bull. Soc. Chim. 1972, sous-presses
- 7 - J.E. DUBOIS, J.A. MILLER, J.P. DOUCET, J. Chim. Phys. 1966, 63, p 1283 ; 1972, 69, p 188 et réf. citées
- 8 - P.K. KADABA, T.F. COLTURI, J. Heter. Chem. 1969, 6, p 829
- 9 - H.H. JAFFÉ, Chem. Rev. 1953, 53, p 191