

OXYDATION HOMOVINYLIQUE D'UNE PYRAZOLINE-2 PAR LE
TETRACETATE DE PLOMB.

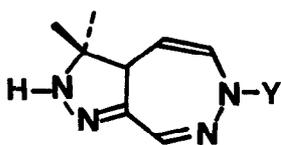
J. Streith*¹, G. Kiehl¹ et H. Fritz²

¹Laboratoire Associé au C.N.R.S. n°135
ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE
68093-MULHOUSE-Cedex FRANCE

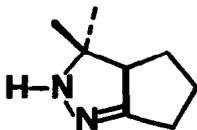
²CIBA-GEIGY A.G. CH-4002-BALE SUISSE

(Received in France 3 January 1974; received in UK for publication 11 January 1974)

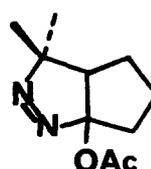
Dans un article précédent nous avons décrit la synthèse de dérivés pyrazoliniques du type 1 par cycloaddition de diazo-2 propane sur des diazépines-1,2 (1). Les pyrazolines-1 attendues se forment bien dans un premier temps, mais s'isomérisent rapidement en pyrazolines-2 1, dans lesquelles la double liaison pyrazolinique est conjuguée avec la fonction hydrazone du cycle à sept chaînons. L'objectif poursuivi consiste à synthétiser des homodiazépines à partir d'adduits du diazopropane sur les diazépines; or la formation d'un cyclopropane, par expulsion thermique ou photochimique d'une molécule d'azote, est plus aisée à partir d'une pyrazoline-1 qu'à partir de la pyrazoline-2 isomère (1). Nous espérons obtenir, par action du tétracétate de plomb sur les composés 1, des pyrazolines-1 acétoxyées du type 5, et ce par analogie avec des cas connus (2); citons l'exemple de la pyrazoline-2 2 qui, sous l'action de $Pb(OAc)_4$, conduit à la pyrazoline 3 acétoxylée en C-3 (3).



1



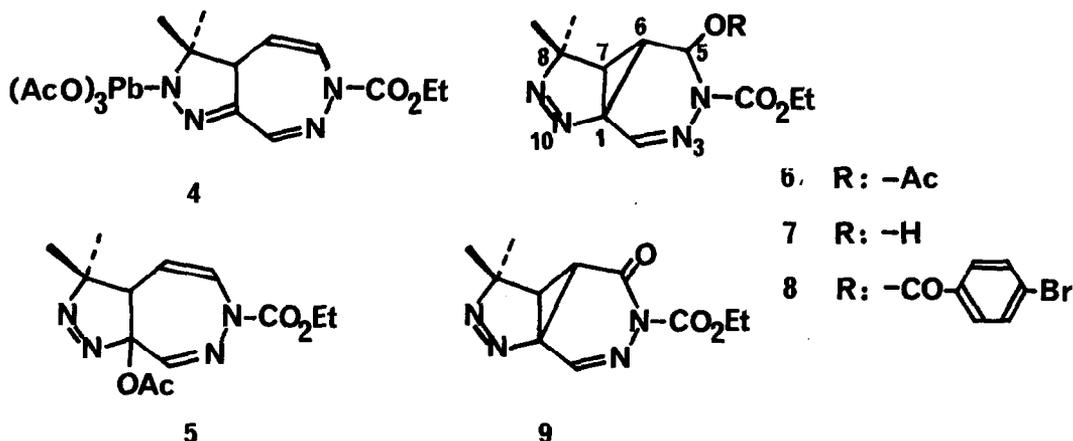
2



3

L'oxydation du composé 1 (Y = CO₂Et) par $Pb(OAc)_4$ conduit à un dérivé acétoxylé, F = 129-131°, avec un rendement de 40%; ce composé est isomère du produit attendu 5 (4) mais ses caractéristiques physiques ne sont pas en accord avec une telle structure: le composé 5 présenterait en effet trois protons vinyliques, alors que nous observons un seul proton à champ faible. Nous attribuons au produit d'acétoxylation la formule de l'éthoxycarbonyl-4 acétoxy-5 diméthyl-8,8 tétraza-3,4,9,10 tricyclo [5.3.0.0^{1,6}] décadiène-2,9 6.

La bande d'absorption UV à 327 nm ($\epsilon:400$), mesurée dans CH_2Cl_2 , est bien en accord avec la présence d'une liaison $\text{N} = \text{N}$. Le spectre de RMN ^1H présente en particulier des pics caractéristiques pour les protons H-2 (δ 8,28 ppm; s), H-5 (δ 7,00 ppm; $J = 0,5$ Hz), H-6 (δ 1,94 ppm; $J = 5,0$ et $0,5$ Hz) et H-7 (δ 2,68; $J = 5,0$ Hz). Mais c'est surtout le spectre de RMN ^{13}C qui a permis d'étayer la structure **7** proposée pour le composé résultant de la saponification de l'acétate **6**: en "découplage par bruit" on observe la présence de deux atomes de carbone sp^2 à δ 146,9 ppm (C-2) et à δ 155,6 ppm (carbone du carbonyle); en "off resonance" les atomes de carbone quaternaires C-1 (δ 71,2 ppm) et C-8 (δ 88,8 ppm) apparaissent comme des singulets, les atomes de carbone C-2 (δ 146,9 ppm), C-5 (δ 70,8 ppm), C-6 (δ 41,4 ppm) et C-7 (δ 33,9 ppm) comme des doublets; enfin les signaux à δ 33,9 et à 41,4 ppm présentent des couplages C-H très élevés, de 160 Hz au moins: seule la présence d'un cyclopropane permet de rendre compte de couplages aussi importants.



Les caractéristiques physiques du dérivé hydroxylé **7**, $F: 108-109^\circ$, et celles du composé **9** obtenu par oxydation de l'hydroxyle en C-5, $F: 83-84^\circ$, sont également en accord avec les structures tricycliques proposées, tout comme celles du para-bromo-benzoate **8**, $F: 132-133^\circ$. Notons, pour conclure cette analyse structurale, que Allmann et Debaerdemaeker ont déterminé le diagramme de rayons X du dérivé bromé **8** et en ont déduit la structure tridimensionnelle indiquée sur la Figure 1 et sur le schéma 1 (5). Ce diagramme corrobore entièrement la structure proposée pour le composé **8**, et partant aussi celle des dérivés **6** et **7**; de plus, il précise la configuration en C-5: le groupement acétoxy occupe une position trans par rapport au cyclopropane; cette configuration est thermodynamiquement la plus favorable, les interactions stériques étant réduites au minimum.

Ce type d'oxydation homovinylque d'une pyrazoline-2 n'a, à notre connaissance, pas encore été observé. Nous postulons, comme première étape, la formation d'un complexe plombique du type 4, suivie de rupture hétérolytique ou homolytique de la liaison Pb - N; ces deux types de mécanismes sont en effet communément postulés mais rarement démontrés (6). Remarquons qu'une réaction d'élimination est impossible ici, la position C-8 étant bloquée par le groupe gem-diméthyle; de ce fait l'aromatisation en pyrazole est inhibée (7). Le cation, ou le radical, généré au cours de la cassure de la liaison Pb - N, devrait être délocalisé sur les cinq atomes N-9, N-10, C-1, C-6 et C-5 (Schéma 2) et présenterait donc une certaine stabilité; finalement l'acide acétique viendrait se fixer en C-5 pour conduire à la configuration stériquement la plus favorable, telle qu'elle est indiquée sur le schéma 1. L'hypothèse d'une acétolyse concertée du complexe plombique est à écarter; en effet, si un tel mécanisme hétérolytique se déroulait de manière concertée, on aurait dû obtenir une configuration en C-5 inverse de celle qui a été déterminée par rayons X.

Nous tenons à remercier le professeur Y.L.CHOW pour d'utiles discussions concernant la structure du composé 6.

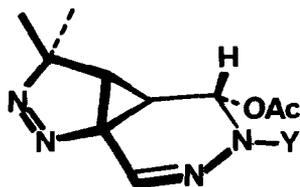


Schéma 1

radical ou cation

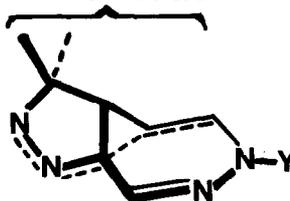


Schéma 2

REFERENCES

- (1) G.Taurand et J.Streith, Tetrahedron Letters, 3575 (1972)
- (2) J.P.Freeman; J.Org.chem., 28, 885 (1963); *ibid.*, 29, 1379 (1964)
- (3) B.R.Davis et P.D.Woodgate, Chem.Commun., 65 (1966) et
J.Chem.Soc. (C), 2006 (1966)
- (4) Les analyses élémentaires et les spectres de masse sont en accord avec les formules proposées pour les molécules nouvellement synthétisées.
- (5) R.Allmann et Debaerdemaeker, communication privée.
La structure radio-cristallographique déterminée par ces auteurs est représentée sur la Figure 1; elle est énantiomère de celle représentée sur le schéma 1.
- (6) J.B.Aylward, Quart. Rev., 25, 407 (1971)
- (7) W.A.F. Gladstone et R.O.C.Norman, J.Chem.Soc., (C), 1536 (1966).

