

EFFET DE LA HAUTE PRESSION SUR LES ADDITIONS DIPOLAIRES 1-3 DU DIAZOMETHANE.

H. de Suray, G. Leroy et J. Weiler,

Laboratoire de Chimie Quantique, Bâtiment Lavoisier,

Place Louis Pasteur, 1, 1348 Louvain la Neuve, Belgique.

(Received in France 7 May 1974; received in UK for publication 13 May 1974)

Les réactions de cycloaddition sont très sensibles à l'effet de la pression en raison de la valeur très négative de leur volume d'activation¹⁻²⁾. Dans ce travail, nous avons additionné le diazométhane, sous une pression de 5000 atm., aux 9 dipolarophiles repris dans le tableau I. A l'exception des triazolines, synthétisées par Kadaba³⁾, tous les produits obtenus sont originaux.

Les expériences ont été faites au moins deux fois et les résultats sont reproductibles. Nous les résumons dans le tableau I. Les caractéristiques spectroscopiques des produits obtenus sont données ci-dessous.

Spectres IR: Pyrazolines-1 $\nu_{N=N}=1560 \text{ cm}^{-1}$; pyrazolines-2 $\nu_{N-H}=3280 \text{ cm}^{-1}$.

Spectres RMN: I, système AMNX avec couplage azohomoallylique⁴⁾.

VI-IX, système ABX⁵⁾. IV-V, système ABC, entre 4 et 5 ppm(δ).

Il est bien connu qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre vers la droite, lorsque la variation réactionnelle de volume est négative et accélère la réaction si le volume d'activation est négatif. On peut admettre que ces conditions sont réalisées dans les cycloadditions. L'analyse de nos résultats ne permet pas de ventiler ces deux effets d'autant plus que l'on n'est pas certain que l'équilibre thermodynamique est atteint. On peut cependant constater que la haute pression permet, à rendement égal, d'abaisser le temps de réaction.

Il est aussi vraisemblable d'admettre qu'à pression normale plusieurs des réactions étudiées sont impossibles. Différents facteurs peuvent être invoqués pour interpréter l'influence de la pression, à l'échelle moléculaire. Nous retiendrons, en particulier, que l'élévation de pression peut diminuer les contraintes stériques et faciliter ainsi l'accès du diazométhane à la liaison double. De plus, la haute pression favorise toujours l'approche des réac-

tifs et le recouvrement de leurs orbitales frontières. Nous nous proposons de poursuivre cette étude en déterminant les volumes d'activation en vue d'apporter des informations sur le mécanisme des additions dipolaires 1-3.

Tableau I. Résultats des additions dipolaires 1-3 du CH_2N_2 sous haute pression. ($T^\circ: 20^\circ\text{C}$, concentrations: CH_2N_2 0.5M, dipolarophile: 0.17M, solvant: éther sec).

Dipolarophiles		Produits	Durée (h)	Pression (atm.)	Rendement
1 trans stilbène	I	pyrazoline-1	72 170	1 5000	0% 100% RMN \pm 5%
2 cis stilbène	II	pyrazoline-2	72 192	1 5000	0% 40% RMN \pm 5%
3 p-NO ₂ trans stilbène	III	pyrazoline-2	144 144	1 5000	5% 70% RMN \pm 5%
4 benzylidène aniline	IV	triazoline 1,2,3	70 70	1 5000	5% 65% pesée
5 p-nitro benzylidéneaniline	V	triazoline 1,2,3	70 70	1 5000	34% 72% pesée
6 cis α -phényl cinnamate de méthyle	VI	pyrazoline-1	49 49	1 5000	33% 100% RMN \pm 5%
7 trans α -phényl cinnamate de méthyle	VII	pyrazoline-1	49 49	1 5000	0% 66% RMN \pm 5%
8 cis α -méthyl cinnamate de méthyle	VIII	pyrazoline-1	49 49	1 5000	15% 100% RMN \pm 5%
9 9-carbométhoxy phénanthrène	IX	pyrazoline-1	49 49	1 5000	7% 45% RMN \pm 5%

Les auteurs tiennent à exprimer leurs remerciements à Monsieur P. HESTERMANS Dr. Sc. (Directeur de l'Institut Belge des Hautes Pressions) qui a bien voulu mettre à leur disposition l'appareillage de son laboratoire.

Références.

- 1) R.A.Grieger et C.A.Eckert, J. Amer. Chem. Soc., 92, 7149 (1970).
- 2) F.K.Fleischmann et H.Kelm, Tetrahedron Letters, 39, 3773 (1973).
- 3) P.K.Kadaba et J.O.Edwards, J. Org. Chem., 26, 2331 (1961).
- 4) P.J.Nathan et E.Garcia, Jour. of Magn. Resonance, 9, 378 (1973).
- 5) J.P.Deleux, G.Leroy et J.Weiler, Tetrahedron, 29, 1135 (1973).