

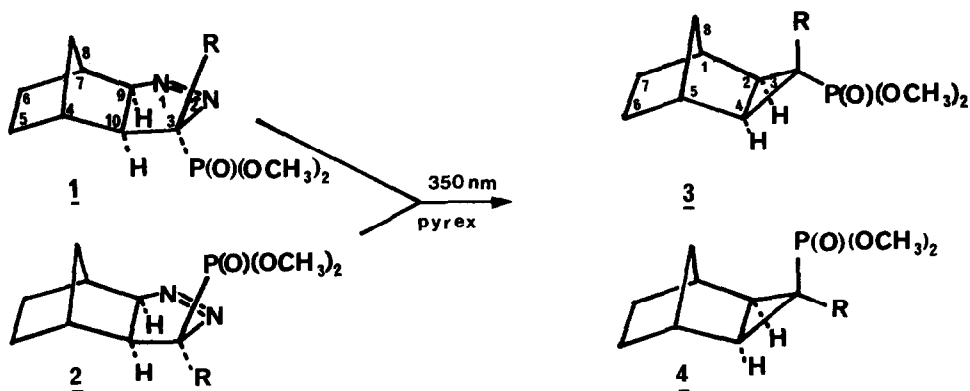
CONTROLE STERIQUE DE LA DECOMPOSITION PHOTOCHIMIQUE
DE Δ^1 -PYRAZOLINES DERIVEES DU NORBORNENE

Claude Benezra* et Nguyen Dinh Tho

Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ottawa, Canada K1N6N5

(Received in France 8 October 1974; received in UK for publication 8 November 1974)

La photolyse de Δ^1 -pyrazolines est une méthode de choix pour la préparation de cyclopropanes¹. Suivant les conditions d'irradiation, il est possible d'orienter la stéréochimie de la réaction². Dans le cadre d'une étude générale de cycloadditions dipolaires-1,3 au norbornène et au norbornadiène³, nous avons préparé une série de pyrazolines anti 1 et syn 2⁴, que nous avons irradiées en présence et en l'absence d'un photosensibilisateur, la benzophénone. Nous avons trouvé que, pour la photolyse sensibilisée, la proportion des cyclopropanes 3 et 4 ne dépend pas, dans la majorité des cas étudiés ici, de la configuration de départ de la pyrazoline, mais uniquement de la "grosseur" du groupe R⁵.



La photolyse "directe" (en solution benzénique, dans un réacteur Rayonet, équipé de lampes de 350 nm, en utilisant un filtre de pyrex) conduit aux cyclopropanes correspondants avec réétention complète de la configuration en C₃. Ainsi, par exemple, la pyrazoline 1 (R=C₂H₅) conduit exclusivement au cyclopropane 3 (avec un rendement supérieur à 95%), la pyrazoline 2 (R=C₂H₅), au cyclopropane 4.

Les résultats de la photolyse sensibilisée (mêmes conditions que précédemment, en présence de benzophénone) sont indiqués dans le Tableau I. Les nouveaux composés obtenus ont donné des analyses centésimales et des spectres (ir, rmn, masse) correspondant aux structures indiquées. La configuration en C_3 a été déterminée par RMN du proton, comme précédemment³: le couplage J_{PH_4} est égal à ~ 15 Hz pour 3 et à ~ 4 Hz pour 4⁶.

TABLEAU. PHOTOLYSE SENSIBILISEE^a DES PYRAZOLINES 1 ET 2.

Pyrazoline de départ	Cyclopropane <u>3</u> (%) ^{b,c}	Cyclopropane <u>4</u>
<u>1</u> (R=CH ₃)	90	10
<u>2</u> "	90	10
<u>1</u> (R=C ₂ H ₅)	80	20
<u>2</u> "	80	20
<u>1</u> (R= <u>iso</u> -C ₃ H ₇)	80	20
<u>2</u> "	50	50
<u>1</u> (R=C ₆ H ₅)	50	50
<u>2</u> "	50	50

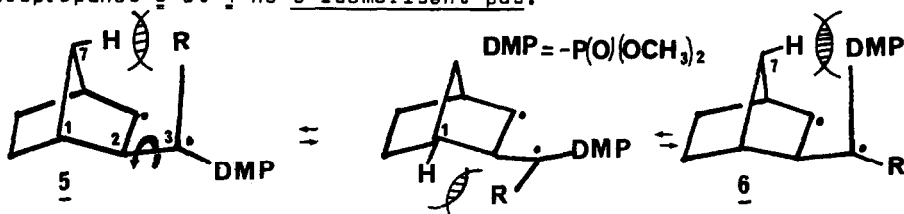
^a Les solutions sont ~ 0.01 M en pyrazoline et en benzophénone (on a vérifié qu'une quantité nettement plus grande de benzophénone ne changeait rien aux résultats); ^b Estimation par RMN (intégration des hydrogènes H_{2+4}) et confirmation à $\pm 2\%$ près par séparation sur colonne de silice; ^c (%) 3 + (%) 4 = 100%.

Les premières conclusions que l'on peut tirer de ces résultats sont les suivantes :

- 1) La photolyse "directe" se produit avec complète rétention de la configuration en C_3 , la photolyse sensibilisée avec isomérisation, nous avons affaire à ce qu'Engel et Bartlett ont baptisé un "effet de corrélation de spin" (spin correlation effect⁷). La photolyse directe passe vraisemblablement par un diradical singulet de courte durée de vie⁷ dont la refermeture en cyclopropane est plus rapide que la rotation autour de la liaison C-C₃; la photolyse sensibilisée met probablement en jeu un diradical triplet de plus grande durée de vie et qui doit subir une inversion de spin (inter-system crossing) avant de se fermer. Le mécanisme de l'effet de corrélation de spin est controversé (comparer réf. 7 et 8 et réf. 9): qu'il s'agisse

d'une durée de vie plus courte du diradical singulet (comparée au triplet)^{7,8} ou d'une plus grande barrière à la rotation dans le cas du singulet⁹, les résultats décrits ici confirment cette dichotomie de comportement de diradicaux préparés dans des conditions différentes. Il est vraisemblable que dans le système étudié ici, la barrière à la rotation C-C₃ est plus élevée que dans le cas des exemples décrits dans la littérature^{1,2}, en raison de l'interaction stérique importante entre le groupe R (ou diméthylphosphone) et les hydrogènes en C₇ et C₁ (cf la figure ci-dessous).

- 2) A part le dérivé iso-propyle, il semble que l'on obtienne un mélange thermodynamique. Il ne s'agit pas d'une équilibration des produits, mais des diradicaux. En effet, mis séparément dans les mêmes conditions de photolyse, les cyclopropanes 3 et 4 ne s'isomérisent pas.



Si l'on admet que l'on a affaire à un mélange thermodynamique, la différence d'énergie libre ΔG (1,3 kcal/mole pour R=CH₃, 0,8 kcal/mole pour R=C₂H₅ et 0 kcal/mole pour R=C₆H₅) semble refléter la "grosseur" des groupes R. On retombe sur des valeurs tout-à-fait comparables aux énergies A déterminées dans le système cyclohexanique⁵. Ce résultat, surprenant à première vue, peut s'expliquer cependant par le fait que les principales interactions stériques dans les diradicaux sont de la même nature que dans le cyclohexane : il s'agit de deux interactions non liées substituant-hydrogène en C₁ et C₇.

Avec R=iso-C₃H₇, l'équilibre n'est pas atteint : la proportion des cyclopropanes anti et syn dépend de la configuration de la pyrazoline de départ¹⁰. Dans l'équilibration des diradicaux 5 et 6, il faut tenir compte de deux facteurs : a) durée de vie du diradical ; b) barrière à la rotation de la liaison C-C₃. Si le substituant est gros (ex. R=iso-C₃H₇) et si le diradical n'est pas particulièrement stabilisé (comme c'est le cas pour le groupe phényle par exemple), la rotation (par rapport à la vitesse d'inversion de spin) sera lente et la fermeture en cyclopropane se fera avant équilibration de 5 et 6.

En conclusion, les systèmes décrits ici permettent d'apprécier la "grosseur" des groupes R, mais il est clair que la méthode est limitée à l'obtention de diradicaux de longue durée de vie.

Nous remercions le Conseil National de la Recherche Scientifique du Canada pour son soutien financier (octroi A-5496).

Références et notes.

1. P.S. Engel et C. Steel, Acc. Chem. Res., 6, 275 (1973) et références citées.
2. R. Moore, A. Mishra et R.J. Crawford, Can. J. Chem., 46, 3305 (1968).
3. H. Cohen et C. Benezra, Can. J. Chem., 52, 66 (1974) ; H.J. Callot et C. Benezra, Can. J. Chem., 50, 1078 (1972).
4. Les termes anti et syn se réfèrent aux positions relatives du groupe diméthylphosphonate et du pont en C₈³.
5. Exprimée en termes d'énergie A (cf. J.A. Hirsch, in Topics in Stereochemistry, ed. N. Allinger et E.L. Eliel, Interscience Publishers, New York, 1967, p. 199) à simple titre de comparaison étant donné que le système étudié n'est pas le cyclohexane.
6. C. Benezra, J. Amer. Chem. Soc., 95, 6890 (1973).
7. P.S. Engel et P.D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5883 (1970).
8. C.P. Casey et R.A. Boggs, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6457 (1972).
9. L.M. Stephenson et J.I. Brauman, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1988 (1971).
10. Pour les huit pyrazolines décrites ici, les spectres UV des isomères anti et syn sont très semblables, ce qui tendrait à écarter l'hypothèse d'une contribution de la photolyse directe dans les irradiations photo-sensibilisées. Nous remercions le Rapporteur de nous avoir suggéré de préciser ce point.