

PHOTOLYSES DIRECTES ET SENSIBILISEES D'HOMOPYRAZOLENINES
ET DE BIS Δ^1 -PYRAZOLES.

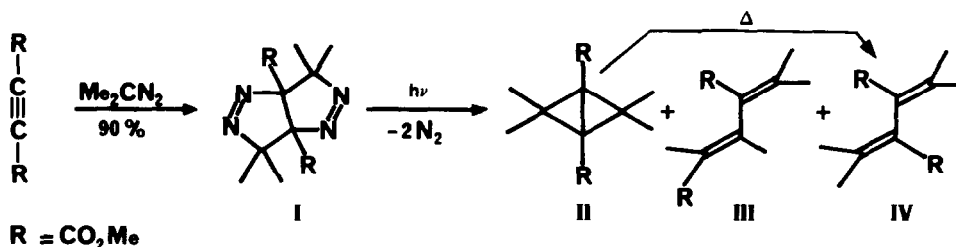
M. FRANCK-NEUMANN*, D. MARTINA et C. DIETRICH-BUCHECKER

Labo. Associé au CNRS n°31, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal 67008 - Strasbourg FRANCE

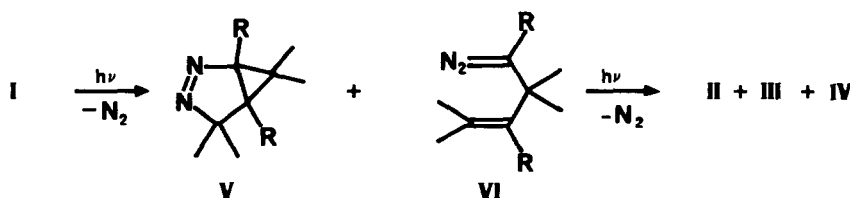
(Received in France 20 March 1975; received in UK for publication 14 April 1975)

La controverse entre les groupes de G.S. Hammond (1) et de P.G. Gassman (2) concernant la photolyse des diazo-2,3 bicyclo [3.1.0] hexènes-2 (homopyrazolénines) nous incite à communiquer nos résultats récents dans ce domaine (3).

Nous avons signalé (4) que la bis Δ^1 -pyrazoline I, provenant de l'addition double du diazo-2 propane sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle donne par irradiation un mélange des diesters bicyclo [1.1.0] butanique II et diéniques III et IV (2:1:1,2), par l'intermédiaire probable d'une pyrazoline cyclopropanique et d'un dérivé allyldiazoïque (5) :



En effet, en arrêtant la photolyse (6) au demi-dégagement d'azote on trouve dans le mélange réactionnel, en plus des produits II - IV, les deux dérivés azotés V et VI :



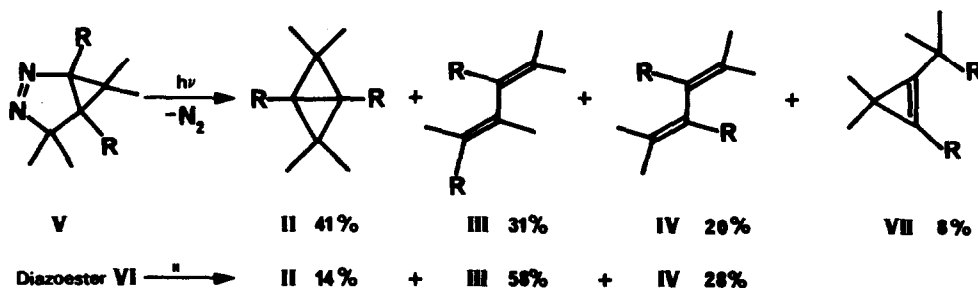
V Homopyrazolénine identique au produit formé quantitativement par addition de diazo-2 propane sur le diméthyl-3,3 dicarbométhoxycyclopropène (7, 8)
liq. visqueux inc. $\nu(N=N)$ 1530 cm⁻¹ λ_{max} 328 nm (160)
RMN : 6 singulets d'égale intégration à 0,93; 1,26; 1,47; 1,65; 3,72 et 3,85 ppm (CDCl₃)

VI liq. jaune $\nu(N=N)$ 2080 cm⁻¹ λ_{max} 264 nm (4450) et 410 nm (235)
RMN : 4 singulets dans les rapports d'intégration 2:1:1:2 à 1,46; 1,69; 1,78 et 3,74 ppm

les groupes esters se dédoublant dans C_6D_6 (3,35 et 3,38 ppm).

Comme le dérivé allyldiazoïque VI se forme par irradiation de l'homopyrazolénine V nous supposons que les dérivés V et VI étaient les intermédiaires réactionnels successifs de la formation des esters II - IV. Pour le vérifier nous avons irradié séparément ces dérivés azotés.

La photolyse jusqu'à arrêt de dégagement d'azote de l'homopyrazolénine V conduit au mélange des diesters II - IV avec prédominance du bicyclobutane (9) et permet de mettre en évidence un nouveau diester, le dérivé cyclopropénique VII. Au contraire l'irradiation dans les mêmes conditions de l'allyldiazoester VI conduit essentiellement aux diènes III et IV (~2:1) à côté d'un peu, seulement, de bicyclobutane :



VII Cyclopropène identique au produit d'irradiation de la pyrazolénine VIII (10)

liq. inc. $\nu(C=C)$ 1830 cm^{-1}

RMN : 4 singulets dans les rapports d'intégration 2:2:1:1 à 1,28; 1,48; 3,72 et 3,76 ppm

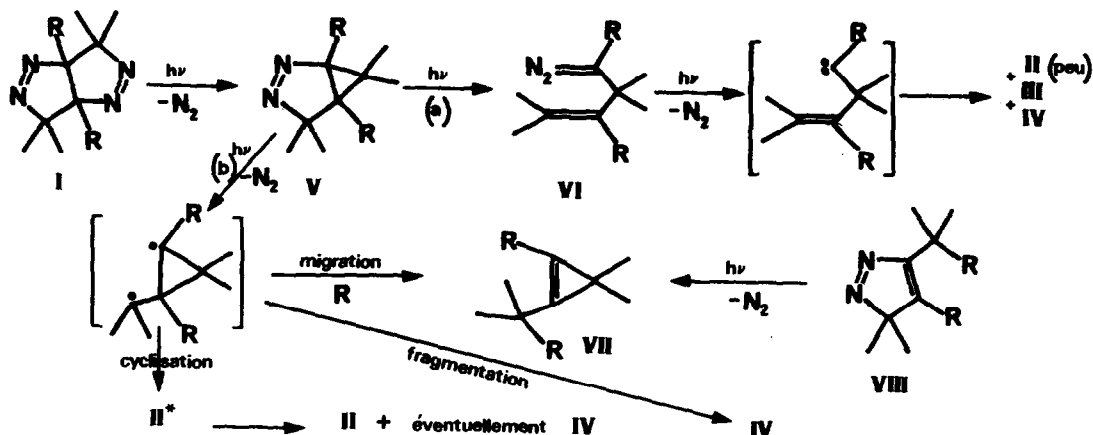
En arrêtant la photolyse de l'homopyrazolénine V à mi-course le mélange réactionnel contient essentiellement le bicyclobutane II et le dérivé diazoïque VI à côté du diène symétrique IV, le diène non symétrique III étant à peine formé.

Les chemins réactionnels qui mènent aux produits II - IV sont donc différents, surtout en ce qui concerne le bicyclobutane II et le diène non symétrique III. Par l'absorption d'un premier photon l'homopyrazolénine V subit deux types de réactions ayant peut-être un état commun :

- a) une ouverture électrocyclique en dérivé allyldiazoïque VI
- b) un départ d'azote avec formation du bicyclobutane II, du diène symétrique IV et du cyclopropène de transposition VII, ces produits résultant probablement d'un intermédiaire diradicalaire commun.

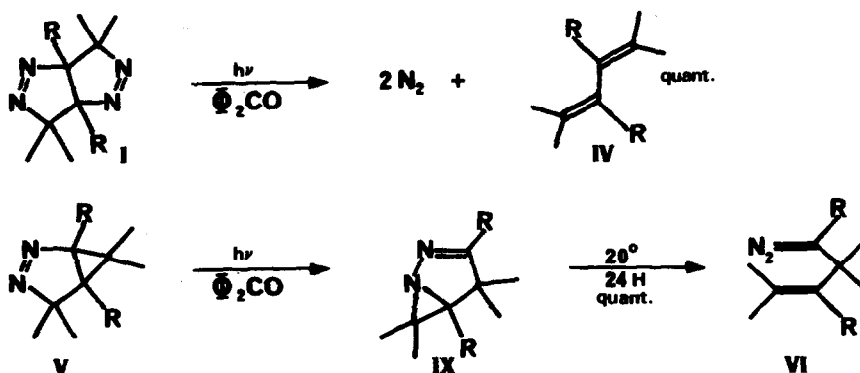
Dans un deuxième temps le dérivé allyldiazoïque VI perd de l'azote sous l'action de la lumière et conduit à un allylcarbène précurseur des diènes de transposition III et IV (respectivement migration de méthyle et migration de groupe vinylique) mais ne se cyclisant que secondairement en bicyclobutane, en accord avec le comportement photochimique de l'allyldiazométhane (11). Remarquons que le diradical cyclopropanique intermédiaire est du même type que ceux supposés par Srinivasan dans la photolyse des diènes conjugués (12) et comme eux conduit bien à un cyclopropène mais par une migration [1,2] d'autant plus inhabituelle que c'est un

groupe carbométhoxy qui migre ici (13).



Pour vérifier que les réactions photochimiques décrites jusqu'ici sont dues à des états singulets nous avons soumis la bis Δ^1 -pyrazoline I et l'homopyrazolénine V à la photolyse sensibilisée par la benzophénone. Les résultats obtenus sont étonnants car contrairement à ce que nous avons pu constater au départ de pyrazolines cyclobutaniques (3b) on n'augmente non seulement jamais le rendement en dérivé bicyclique mais on empêche totalement sa formation et ceci dans les deux cas ! En effet l'irradiation du bis-adduit I en présence de 3 équivalents de benzophénone provoque un très rapide départ des deux moles d'azote (15 minutes pour 3 mmoles) avec formation exclusive du diène symétrique IV.

Dans les mêmes conditions l'homopyrazolénine V ne perd que très lentement de l'azote (25% en 2 heures pour 3 mmoles). En arrêtant l'irradiation sensibilisée après un quart d'heure il ne reste cependant plus de produit de départ dans le mélange réactionnel qui ne semble constitué, en dehors de la benzophénone, que d'un seul nouveau produit très peu stable qui se transforme spontanément et quantitativement en l'absence de lumière en l'allyldiazoester VI dont c'est la méthode de préparation la plus commode.



IX liq. inc. très peu stable (Silice ou Florisil \rightarrow VI)

RMN (CDCl_3) : 5 singulets (1:2:1:1:1) à 1,24; 1,35; 1,56; 3,77 et 3,85 ppm

RMN (C_6D_6) : 6 singulets d'égale intégration à 0,97; 1,20; 1,32; 1,52; 3,36 et 3,42 ppm.

Nous attribuons à ce produit labile la structure IX sur la base des spectres de RMN et du comportement chimique. Le passage IX \rightarrow VI peut en effet être considéré comme une réaction chélotropique analogue à celle que subissent les N-nitrosoaziridines (14), la libération de protoxyde d'azote étant remplacée ici par la formation d'un groupe diazoester, donc fortement stabilisé par résonance. L'isomérisation de valence photoinduite de certaines gem-diméthylpyrazolénines en diaza-1,2 bicyclo[2.1.0]pentènes-2 mise en évidence par Closs et ses collaborateurs (15) est également en faveur de la structure IX, justifiant ainsi, du moins jusqu'à un certain point (16) le nom d'homopyrazolénines pour les Δ^1 -pyrazolines cyclopropaniques.

Ce travail a été réalisé grâce à une aide de la DGRST que nous remercions à cette occasion (contrat n° 73.7.1530).

REFERENCES

- 1) D.F. Eaton, R.G. Bergman, G.S. Hammond J. Amer. Chem. Soc. 94, 1351 (1972)
- 2) P.G. Gassman, W.J. Greenlee J. Amer. Chem. Soc. 95, 980 (1973)
- 3) Cette controverse tirant en fait son origine de nos propres travaux concernant la photolyse des pyrazolines cyclopropaniques et cyclobutaniques :
 - a) M. Franck-Neumann, C. Buchecker Tetrahedron Letters 1969, 2659
 - b) M. Franck-Neumann Tetrahedron Letters 1968, 2979
- 4) M. Franck-Neumann Angew. Chem. 79, 98 (1967)
- 5) M. Franck-Neumann Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Strasbourg (1968)
- 6) Toutes les photolyses sont effectuées en solution à 1% dans le benzène désoxygéné au moyen du brûleur Philips HPK 125 dans un appareil en verre pyrex.
- 7) M. Franck-Neumann, C. Buchecker Tetrahedron Letters 1969, 15
- 8) C. Buchecker Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Strasbourg (1973)
- 9) Analyses effectuées principalement par RMN (dans le deutérochloroforme et le deutérobenzène), chromatoplaque, chromatographie en phase gazeuse et Infra-rouge.
- 10) Obtenue par thermolyse douce de la bis-pyrazoline I à côté de l'homopyrazolénine V : cf. M. Franck-Neumann, D. Martina Tetrahedron Letters (à paraître)
- 11) D.M. Lemal, F. Menger, G.W. Clark J. Amer. Chem. Soc. 85, 2529 (1963)
- 12) R. Srinivasan J. Amer. Chem. Soc. 90, 4498 (1968)
R. Srinivasan, S. Boué J. Amer. Chem. Soc. 93, 5606 (1971)
- 13) M.J. Jorgenson, T.J. Clark J. Amer. Chem. Soc. 90, 2188 (1968)
- 14) W. Rundel, E. Müller Chem. Ber. 96, 2528 (1963)
R.D. Clark, G.K. Helmkamp J. Org. Chem. 29, 1316 (1964)
cf. R.B. Woodward, R. Hoffmann Angew. Chem. 81, 797 (1969) pg 861
- 15) G.L. Closs, W.A. Böll, H. Heyn, V. Dev J. Amer. Chem. Soc. 90, 173 (1968)
- 16) La photoisomérisation des pyrazolénines signalée par Closs ne semble cependant pas être influencée par la présence ou l'absence de sensibilisateurs triplets.