

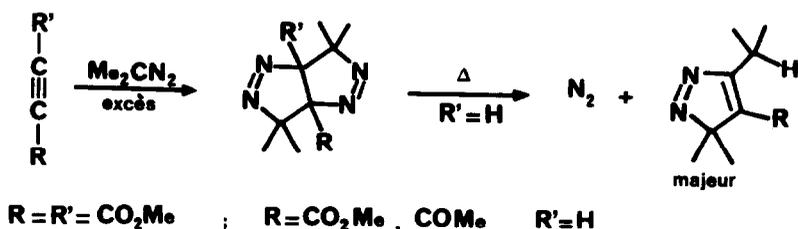
THERMOLYSE DE BIS Δ^1 -PYRAZOLINES PERSUBSTITUEES : MIGRATIONS HOMOLYTIQUES [1,2]
DE GROUPES INSATURES, SYNTHÈSE D'UN BICYCLO [1.1.0] BUTANE.

Michel FRANCK-NEUMANN* et Daniel MARTINA

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

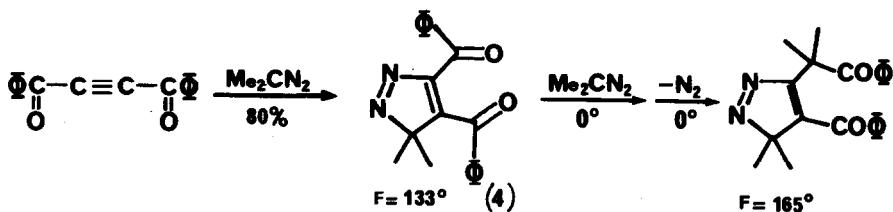
(Received in France 20 March 1975; received in UK for publication 14 April 1975)

Le diméthylidiazométhane en excès réagit avec les acétyléniques électrophiles suffisamment activés en donnant avec de bons rendements des bis Δ^1 -pyrazolines (1) :



Les dérivés préparés jusqu'ici sont relativement stables et ne commencent à perdre de l'azote qu'au dessus de 80° en conduisant dans le cas où R' = H, à des isopropyl-5 pyrazolénines à côté de faibles quantités de pyrazolines cyclopropaniques (2).

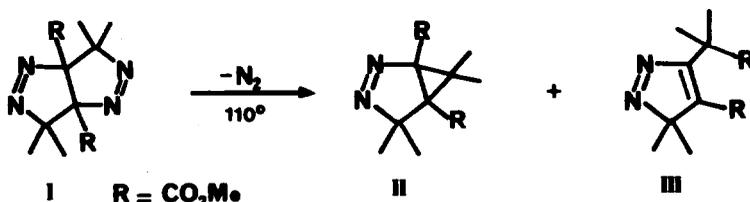
Un excès de diméthylidiazométhane ne permet cependant pas de préparer un tel bis-adduit au départ du dibenzoylacétylène, une évolution d'azote ayant déjà lieu vers 0°. Dans ce cas le principal produit formé (65%, F=165°) semble être une pyrazolénine pouvant provenir de la décomposition d'une bis-pyrazoline instable avec migration de groupe benzoyle (3) :



F = 165°; IR : 1600, 1620 et 1660 cm^{-1} ; UV : λ_{max} 235 (11700), 293 (10500) et 363 nm (11700)
RMN : deux singulets de 6 protons chacun à 1,25 et 1,73 ppm en plus des 10 protons aromatiques.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons laissé réagir un excès de diméthyl-diazométhane avec le diacétylacétylène et le dicyanoacétylène afin de pouvoir étudier le comportement thermique de trois bis Δ^1 -pyrazolines différemment persubstituées, le bis-adduit I dérivant de l'acétylène dicarboxylate diméthylétique étant déjà connu (1).

La bis-pyrazoline diester I, chauffée vers 110° dans l'o.dichlorobenzène perd une seule mole d'azote, le produit formé principalement (65%) étant la pyrazoline cyclopropanique II identique au produit de cycloaddition du diméthyl-diazométhane sur le diméthyl-3,3 dicarbométhoxy cyclopropène (5) :

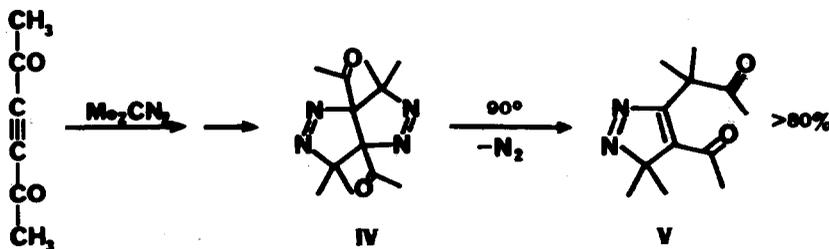


Le second produit formé (35%) est la pyrazolénine III :

Cristaux légèrement jaunes $F=43^\circ$; IR : 1620 cm^{-1} ; $\lambda_{\text{max}} 262\text{ nm}$ (3700)

RMN : 4 singulets à 1,53; 1,75; 3,67 et 3,80 ppm dans les rapports d'intégration 2:2:1:1

Le diacétylacétylène (6) réagit rapidement avec le diméthyl-diazométhane pour conduire à une pyrazolénine puis au bis-adduit IV, le rendement (>60%) étant difficile à déterminer exactement vu le caractère instable dans ces conditions de l'acétylénique de départ. Par chauffage à 90° dans l'o.dichlorobenzène de cette bis-pyrazoline une seule mole d'azote est dégagée mais le produit principal (RMN >80%) est ici la pyrazolénine de transposition V facilement isolée par chromatographie sur silice avec un rendement de 75%.

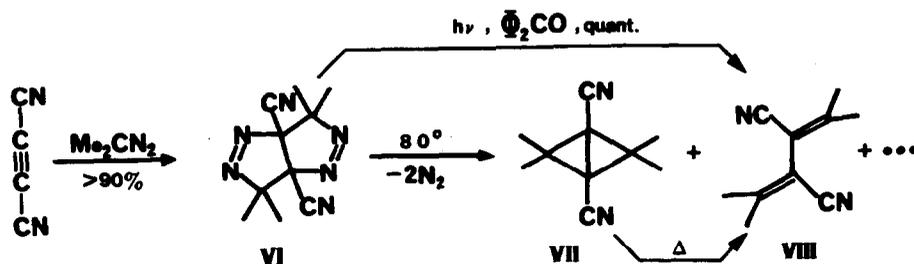


IV cristaux inc. $F=93^\circ$ déc.; $\nu(\text{N=N}) 1565\text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} 328\text{ nm}$ (320)
RMN : 3 singulets d'égale intégration à 1,37; 1,41 et 2,33 ppm

V cristaux inc. $F=36^\circ$; IR : 1630 cm^{-1} ; $\lambda_{\text{max}} 263$ (2450) et 352 nm (180)
RMN : 4 singulets à 1,51; 1,59; 2,15 et 2,37 ppm dans les rapports d'intégration 2:2:1:1

Le dicyanoacétylène (7) donne presque quantitativement avec un excès de diméthyl-diazométhane la bis-pyrazoline VI, qui, chauffée vers 80° dans divers solvants perd quantitativement les deux moles d'azote en conduisant à un mélange de plusieurs produits où le bicyclo [1.1.0] butane VII et le diène VIII prédominent

(respectivement 30 et 40% par RMN) :



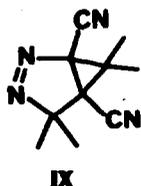
VI Cristaux inc. $F=101^\circ$ déc.; $\nu(\text{N}=\text{N})$ 1555 cm^{-1} ; λ_{max} $326,5\text{ nm}$ (200)
RMN : 2 singulets de même intégration à 1,69 et 1,91 ppm.

VII liq. inc.; pas d'absorption IR entre 1500 et 2800 cm^{-1} en dehors de $\nu(\text{C}=\text{N})$ à 2215 cm^{-1} ;
pas d'absorption notable en UV jusqu'à 220 nm
RMN : 2 singulets de même intégration à 1,46 et 1,54 ppm.

VIII liq. inc.; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1615 et 1635 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 2210 cm^{-1} ; λ_{max} 235 nm (5200)
RMN : 2 singulets de même intégration à 1,93 et 2,21 ppm.

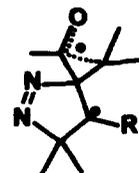
Le bicyclobutane VII, isolé avec un rendement de 15% par chromatographie sur silice est peu stable et s'altère rapidement à l'air, en accord avec le comportement des cyanobicyclobutanes connus (8). Par chauffage à 180° il ne se transpose d'ailleurs que partiellement en diène VIII, à côté de produits non identifiés. Le diène VIII, difficilement obtenu pur à partir du mélange de thermolyse de la bis-pyrazoline VI est identique au produit formé quantitativement par photolyse sensibilisée de cette dernière et est caractérisé ainsi.

En arrêtant la thermolyse du bis-adduit VI au demi-dégagement d'azote on trouve dans le mélange réactionnel la pyrazoline cyclopropanique IX (40%) isolable par chromatographie sur silice suivie de cristallisation à -20° :



cristaux inc. $F=118^\circ$; $\nu(\text{N}=\text{N})$ 1530 cm^{-1}
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 2220 cm^{-1} ; λ_{max} 328 nm (175)
RMN dans l'o.dichlorobenzène : 4 singulets de même intégration à 0,70; 1,34; 1,41 et 1,47 ppm

Fig.



La thermolyse de celle-ci dans les mêmes conditions (80°) que celles du bis-adduit VI donne un mélange réactionnel contenant les mêmes produits avec cependant une plus faible proportion de diène VIII. Il en résulte que le diène VIII provient en partie directement du bis-adduit VI. Aucune pyrazolénine de transposition n'est donc formée à partir du bis-adduit dinitrile mais par contre on observe une remarquable fragilisation de la pyrazoline cyclopropanique provoquée par les groupes cyano, la pyrazoline cyclopropanique diester II ne commençant en

effet à perdre notablement de l'azote qu'au dessus de 160°.

La différence de comportement des bis-pyrazolines diester et dicétone d'une part, dinitrile de l'autre part est remarquable ainsi que la différence de stabilité des pyrazolines cyclopropaniques diesters et dinitriles. Les mécanismes pouvant être différents nous avons effectué les thermolyses aux déroulements les plus opposés (bis-adduits IV et VI) dans un solvant peu polaire (toluène) et un solvant très polaire (diméthylformamide), en mesurant la vitesse de dégagement d'azote à 79,8°. Les constantes de vitesses obtenues ne variant guère avec le solvant dans les deux cas, le mécanisme des deux réactions thermiques est homolytique :

$$k \text{ sec}^{-1} \times 10^4 : \begin{array}{l} \text{IV} \quad 3,9 \pm 0,2 \text{ (toluène) et } 4,3 \pm 0,2 \text{ (DMF)} \\ \text{VI} \quad 1,2 \pm 0,1 \text{ (toluène) et } 1,0 \pm 0,1 \text{ (DMF)} \end{array}$$

Les migrations de groupes acyles et carbalcoxy que nous décrivons sont donc à rapprocher des rares migrations thermiques [1,2] de ce type observées jusqu'ici (9,10), la seule différence venant du mode de formation des diradicaux-1,3. Un mécanisme avec participation du groupe carbonyle (fig.) peut être envisagé, expliquant du même coup la plus faible aptitude à migrer du groupe cyano. Rappelons que l'échelle de migration que nous observons (acyle > carbalcoxy) correspond à celle des exemples cités ainsi qu'à celle trouvée pour les migrations sigmatropiques [1,5] de groupes insaturés (11). Dans le domaine des décompositions thermiques de Δ^1 -pyrazolines quelques migrations [1,2] de groupes carbonylés, qui appartiennent probablement au même type de réaction mais entraînant des extensions de cycle, ont également été décrites (12 - 15).

Ce travail a été réalisé grâce à une aide de la DGRST que nous remercions à cette occasion (contrat n° 73.7.1530). Nous remercions également la BASF pour le don d'hexyne-3 diol-2,5 nécessaire à la préparation du diacétylacétylène.

REFERENCES

- 1) M. Franck-Neumann Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Strasbourg, 1968
M. Franck-Neumann *Angew. Chem.* **79**, 98 (1967)
- 2) M. Franck-Neumann : Journées de Chimie Organique d'Orsay, Septembre 1971
(*Bull. Soc. Chim. France* 1971 Bimensuel n° 13 b, 82)
- 3) M. Franck-Neumann et C. Dietrich-Buchecker : résultats non publiés.
- 4) M. Franck-Neumann et C. Buchecker *Tetrahedron Letters* **1973**, 2875
- 5) M. Franck-Neumann, D. Martina et C. Dietrich-Buchecker *Tetrahedron Letters* **1975** ...
- 6) S. Goldschmidt, A. Zoebelin *Chem. Ber.* **94**, 169 (1961)
- 7) C. Moureu, J.C. Bongrand *Ann. Chim. 9ème Série* **14**, 5 (1920)
- 8) H.K. Hall Jr., E.P. Blanchard Jr., S.C. Cherkofsky, J.B. Sieja, W.A. Sheppard
J. Amer. Chem. Soc. **93**, 110 (1971)
- 9) M.J. Jorgenson, T.J. Clark *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2188 (1968)
- 10) M.J. Jorgenson, A.F. Thacher *Chem. Comm.* **1969**, 1030
E. Baggiolini, K. Schaffner, O. Jeger *Chem. Comm.* **1969**, 1103
- 11) P. Schiess, P. Fünfschilling *Tetrahedron Letters* **1972**, 5195
- 12) F.M. Dean, P.G. Jones, R.B. Morton, P. Sidisunthorn *J. Chem. Soc.* **1964**, 411
- 13) W. Rundel, P. Kästner *Tetrahedron Letters* **1965**, 3947
- 14) M. Franck-Neumann, G. Leclerc *Tetrahedron Letters* **1969**, 1063
- 15) M. Franck-Neumann *Tetrahedron Letters* **1970**, 2143