

DECOMPOSITION D'UNE PYRAZOLINE-1 PAR LE FLUOBORATE CUIVRIQUE

David S. Wulfsberg[†] et Robert S. McDaniel Jr

Department of Chemistry, University of Missouri-Rolla, Rolla, Missouri, 65401
USA et Equipe de Recherche n° 12 du CNRS, Laboratoire de Chimie, Ecole Normale
Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231, Paris Cedex 05 France.

(Received in France 10 June 1975; received in UK for publication 10 November 1975)

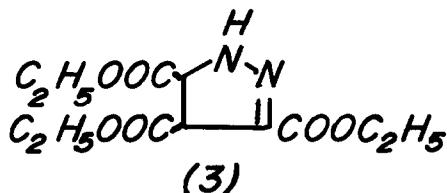
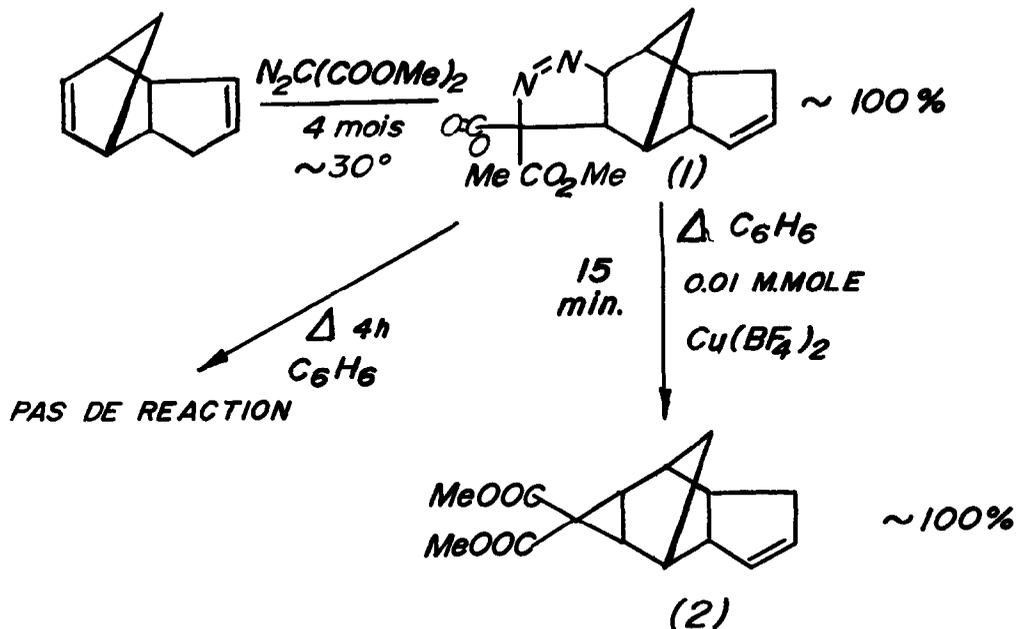
Dans une communication précédente¹, nous avons décrit les réactions photochimiques du diazomalonate de diméthyle avec des cyclohexènes en fonction de la température. Nous avons conclu que les réactions ne faisaient pas intervenir de carbène libre. Mais il n'a pas été possible de préciser si ces réactions se faisaient sans perte initiale d'azote (par exemple via une pyrazoline) ou par l'intermédiaire de complexes π entre les oléfines et le carbène libre. La première alternative semble plus raisonnable.

La décomposition catalytique des pyrazolines-1 par le cuivre ou ses sels n'a pas encore été signalée². Nous décrivons ici le premier exemple de cette réaction.

Une solution (1:1) de diazomalonate de diméthyle et de dicyclopentadiène après quatre mois à température ambiante, se prend en masse. Le produit 1, F = 125-8° (éthanol), Masse m/e 290, formé avec un rendement quantitatif, est stable à reflux du benzène pendant quatre heures. Mais, après addition d'une quantité catalytique de fluoborate cuivrique³, il se décompose en quinze minutes avec dégagement d'azote pour donner quantitativement le composé cyclopropanique 2, F = 87-89° (méthanol), RMN (60 MHz, TMS, CCl₄) 0,99 (2H,s,cyclopropyl), 3,65 (6H,s, OCH₃) et 4,7 ppm (2H,m,H vinyliques); Masse m/e 262.

La pyrazoline 1 n'est pas décomposée par d'autres catalyseurs tels que l'acétylacétonate de cuivre ou l'octanoate de cuivre.

Nous poursuivons l'étude d'autres exemples de ce processus.



References

- + Chercheur associé au C.N.R.S. (1974-1975)
 Présente adresse: Department of Chemistry, University of Missouri-Rolla,
 Rolla, Missouri, 65401, U.S.A.
- 1 D.S. Wulfman, B. Poling et R.S. McDaniel Jr., Tetrahedron Letters, 1975
 - 2 Quelques exemples de décomposition de pyrazolines en présence de cuivre, à des températures élevées (200°), ont été signalées, mais l'activité catalytique du métal n'a pas été prouvée.
 3. Une pyrazoline-2, telle que 3, aisément décomposée en milieu acide, n'est pas décomposée par le fluoborate de cuivre.