

SYNTHÈSE ET REACTIVITE DU DIAZOETHYLIDENE CYANACETATE D'ETHYLE :
PREPARATION DE CYCLOPROPENE ET DE BICYCLOBUTANE GEM-DIACTIVES.

Christine Guiborel, Renée Danion-Bougot, Daniel Danion et Robert Carrié
Groupe de Physicochimie Structurale, Equipe de Recherches associée au C.N.R.S. n° 389,
Université de Rennes I, 35042 RENNES (France).

Abstract : Ethyl chloromethylidene cyanoacetate, a synthetic equivalent of carbonyl chloride, reacts readily with diazomethane, under the conditions of the Arndt-Eistert synthesis of diazoketones, leading to ethyl diazoethylidene cyanoacetate. This diazocompound is a useful synthon which opens new routes to heterocycles or to small strained rings as cyclopropenes or bicyclobutanes.

Les diazoalcènes vinyliques sont des agents de synthèse particulièrement intéressants et un certain nombre d'entre eux peuvent être obtenus par des procédés classiques ⁽¹⁾. Cependant, les composés diazoïques 1, portant deux groupes électroattracteurs géminés, n'avaient, jusqu'à nos travaux ⁽²⁾, fait l'objet d'aucune publication.

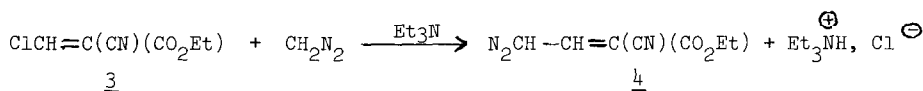
L'analogie entre les alkylidène malononitriles et les composés carbonylés ⁽³⁾ suggère que les modes d'obtention et la réactivité des diazopropènes 1 doivent être comparables à ceux des diazocétones 2 et nous avons montré ⁽²⁾ que, dans certaines conditions, l'action du



diazométhane sur les β -chlorobenzylidène cyanoacétate d'éthyle ou malononitrile conduit effectivement aux dérivés 1 correspondants, R = Ph, X = CN, Y = CN ou CO₂R'.

Dans cette publication, nous montrerons l'intérêt du composé 1, R = H, non seulement comme analogue du diazoacétaldéhyde pour des réactions de cycloadditions 1,3-dipolaires, mais surtout comme précurseur de cyclopropène gem-diactivé, lui-même excellent intermédiaire de synthèse.

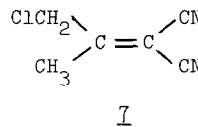
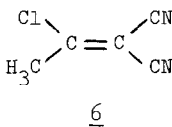
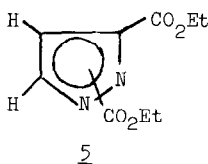
La réaction entre le diazométhane (1,5 éq.) et l'ester chlorométhylidène cyanacétique 3 en solution étherée à -20°C pendant 30 mn, est complétée par l'action de la triéthylamine (1 éq.) sur le milieu réactionnel (30 mn à -20°C). Le mélange des deux composés diazoïques isomères 4E et 4Z, en proportions sensiblement identiques, est obtenu cristallisé puis 4E peut être isolé à l'état pur (Rdt = 40 %). Les configurations sont attribuées au vu des déplacements chimiques en RMN.



4E : $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$; F = 133°C ; IR (Nujol, vcm^{-1}) 2211, 2140, 1690 et 1578 ; RMN ^1H (100 MHz, CDCl_3 , δ/TMS) 5,58 (d, J = 12 Hz, N_2CH -) et 8,06 (d, J = 12 Hz, $-\text{CH}=\text{}$)

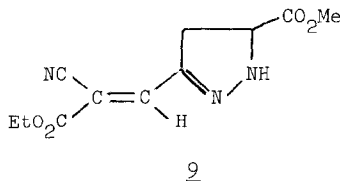
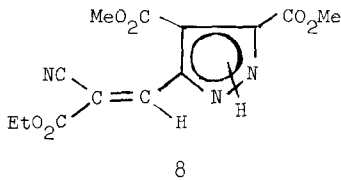
4Z : IR (Nujol, vcm^{-1}) 2215, 2160, 1700 et 1578 ; RMN ^1H (CDCl_3 , δ/TMS) 6,83 (d, J = 12 Hz, N_2CH -) et 7,40 (d, J = 12 Hz, $-\text{CH}=\text{}$).

L'action du diazométhane sur l'ester chlorométhylidène malonique ou le chlorométhylidène malononitrile conduit à des résultats bien différents. Le N-éthoxycarbonylpyrazole 5 (Rdt = 62 %) ou le mélange des deux oléfines chlorées 6 et 7 (6/7 = 62/38) sont alors respectivement obtenus. Le mécanisme de ces réactions, qui procèdent via une pyrazoline-1 intermédiaire, a déjà été discuté ⁽²⁾. Ces composés sont déjà connus dans la littérature, sauf l'oléfine 7 qu'il est possible de préparer également à partir de la chloroacétone et du malonitrile : $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$; $\text{Eb}_{16} = 128^\circ\text{C}$; Rdt = 30 % ; IR (film liquide, vcm^{-1}) 2225 et 1604 ; RMN ^1H (CDCl_3 , δ/TMS) : 2,40 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{}$) et 4,36 ($\text{ClCH}_2\text{C}=\text{}$).



oléfine 7 qu'il est possible de préparer également à partir de la chloroacétone et du malonitrile : $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$; $\text{Eb}_{16} = 128^\circ\text{C}$; Rdt = 30 % ; IR (film liquide, vcm^{-1}) 2225 et 1604 ; RMN ^1H (CDCl_3 , δ/TMS) : 2,40 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{}$) et 4,36 ($\text{ClCH}_2\text{C}=\text{}$).

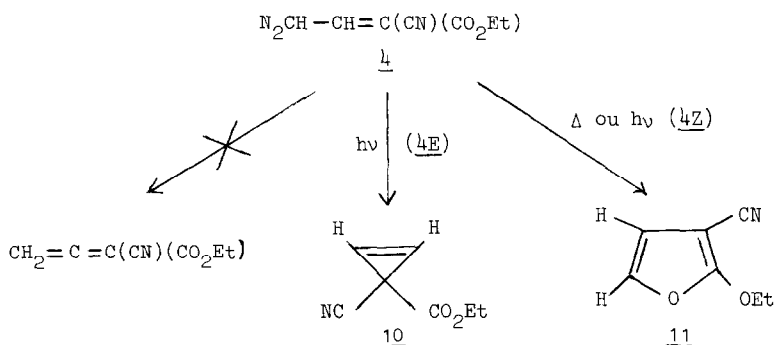
Les composés diazoïques 4 présentent une réactivité dipolaire comparable à celle que l'on peut attendre du diazoacétaldéhyde, dont ils sont une forme masquée. Par exemple, 4E réagit facilement avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle (Rdt = 75 % après 48 h à 25°C) ou l'acrylate de méthyle (Rdt = 75 % après 24 h à 45°C) en conduisant respectivement aux hétérocycles 8 et 9 porteurs d'un groupe formyle potentiel.



8 . $C_{13}H_{13}N_3O_6$, $F = 143^\circ C$; IR (Nujol, $\nu_{cm^{-1}}$) 3210, 2225, 1760, 1738, 1684, 1624 et 1554 ; RMN 1H ($CDCl_3$, δ/TMS) 3,98 et 4,06 ($-OCH_3$) 8,68 ($-CH=$).

9 : $C_{11}H_{13}N_3O_4$, $F = 125^\circ C$; IR (Nujol, $\nu_{cm^{-1}}$) 3310, 2215, 1734, 1708, 1584 et 1512 , RMN 1H ($CDCl_3$, δ/TMS) 3,77 ($-OCH_3$) 7,45 ($-NH-$) 8,02 ($-CH=$) système ABX des protons cycliques : 3,47 (A), 3,59 (B) 4,65 (X) J_{AB} # 17, J_{AX} # 13, J_{BX} # 5 Hz.

Par contre, le comportement thermique et photochimique des composés diazoïques 4 diffère totalement de celui des diazoacétones et la transposition en allène gem-diaactivé n'est pas observée.



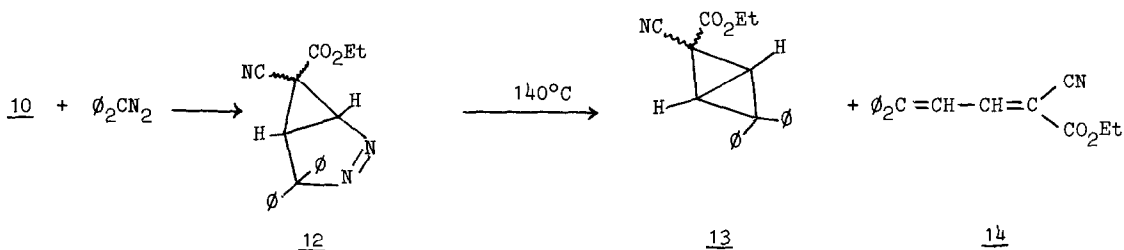
L'isomère 4Z est moins stable que 4E, et la thermolyse du mélange à reflux du benzène pendant 5 heures permet d'obtenir l'isomère 4E accompagné du furanne 11 ; 4E est isolé par cristallisation de l'alcool, puis 11 par distillation. La photolyse des composés 4, à $25^\circ C$, dans le benzène, avec une lampe à vapeur de Hg haute pression et filtre Pyrex, est très stéréospécifique. 4E et 4Z conduisent respectivement au cyclopropène 10 et au furanne 11 avec des rendements quantitatifs.

10 : $C_7H_7NO_2$, $F = 41^\circ C$, IR (Nujol, $\nu_{cm^{-1}}$) 2240, 1736 et 1670 , RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) 1H : 7,14 (s) ; ^{13}C carbones cycliques : 101 ($^1J_{CH} = 252$ et $^2J_{CH} = 10,7$ Hz) et 16,75 (s).

11 . $C_7H_7NO_2$; $Eb_{20} = 110^\circ C$; IR (film, $\nu_{cm^{-1}}$) 2220, 1610 et 1536 , RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) 1H : 6,85 et 6,40 (d, $J = 2$ Hz) ; ^{13}C carbones cycliques : 164,9, 133,6 ($^1J_{CH} = 212$ Hz), 112 ($^1J_{CH} = 182$ Hz) et 70,5.

L'accès à des cyclopropènes gem-diaactivés en 3 était jusqu'à présent difficile (4). L'intérêt synthétique de ce nouveau réactif de la série malonique peut être illustré par les additions aux diazoalcanes. Par exemple, avec le diphenyldiazométhane, en solution étherée à $25^\circ C$, il conduit au diazabicyclo (3,1,0) hexène 12 avec un rendement de 53 %. Cette pyrazoline présente un mode d'évolution inhabituel pour ce type de composés (5), ce qui traduit l'influence des deux substitutions activantes. La rupture de la liaison centrale n'est pas observée lors

de la thermolyse, qui conduit au bicyclobutane 13 (70 %) accompagné du mélange des deux butadiènes isomères géométriques 14 (30 %) ⁽⁶⁾. La configuration de 13 n'est pas déterminée.



12 : $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$; F = 157°C ; RMN ^1H (CDCl_3 δ/TMS) 5,49 et 3,26 (système AB, J = 8,8 Hz).

13 : $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2$; F = 108°C ; RMN (CDCl_3 δ/TMS) ^1H : 3,06 (s) ; ^{13}C carbones cycliques : 23,6 ($^1\text{J}_{\text{CH}} = 218$ et $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3,9$ Hz), 43,0 ($^2\text{J}_{\text{CH}} = 3,9$ Hz) et 59,6 (m).

Bibliographie

- 1 - M. Regitz, Diazoalkane, Thieme, Stuttgart, 1977.
- 2 - Y.M. Saunier, R. Danion-Bougot, D. Danion et R. Carrié, N. J. Chim. 3, 47 (1979).
- 3 - K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel et H.K. Thieme, Angew. Chem. Int. Ed., 15, 261 (1976).
- 4 - E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc., 88, 1979 (1966).
- 5 - M.L. Deem, Synthesis, 675 (1972).
- 6 - J. Martelli et R. Carrié, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 1182 (1977).

(Received in France 14 September 1980)