

SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS D'HOMOPYRROLES SUBSTITUÉS

J. F. BIELLMANN et M. P. GOELDNER

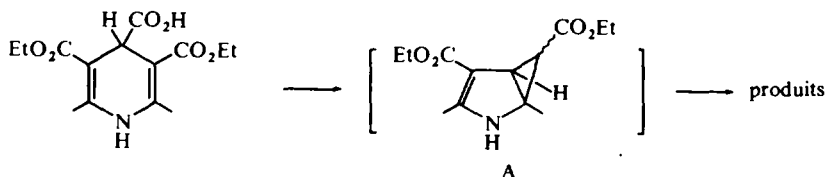
Laboratoire de Chimie Organique Biologique,* Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg

(Received in France 24 December 1970; Received in UK for publication 15 March 1971)

Résumé—Nous décrivons la synthèse de composés homopyrroliques **4** et **5**. Le traitement par une base ou l'hydrogénolyse de ces composés bicycliques conduisent au pyrrole **2** par ouverture du cyclopropane. Les composés **4a** et **5a** se réarrangent par pyrolyse en la dihydro-1,2 pyridine **6**. En vue de comparaison des spectres UV, nous avons fait la synthèse d'une dihydro-1,2 pyridine **9** substituée sur l'azote par un groupe carboxyalkyl. Par irradiation dans le pyrex de la dihydro-1,2 pyridine **6**, nous régénérons les deux homopyrroles **4a** et **5a**.

Abstract—The synthesis of the homopyrroles **4** and **5** is described. Treatment by base, or hydrogenolysis of these bicyclic compounds gives the pyrrole **2** by opening of the cyclopropane ring. The pyrolysis of compounds **4a** and **5a** gives the dihydro-1,2 pyridine **6**. For comparison of UV absorption, we prepared a 1,2-dihydropyridine **9** with a carboalkoxy group at the nitrogen. Irradiation in pyrex of 1,2-dihydropyridine **6** gives the two homopyrroles **4a** and **5a**.

LE MÉCANISME que nous proposons pour la décomposition thermique de l'acide diméthyl-2,6 dicarboethoxy-3,5 dihydro-1,4 pyridine carboxylique-**4** et analogue¹ en pyrroles fait intervenir un ou des intermédiaires homopyrroliques A. En vue de

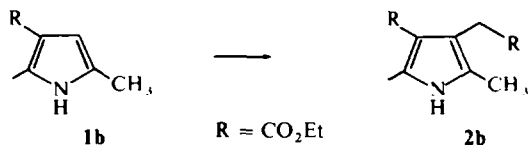


montrer que la réactivité de ce système est en accord avec ce que nous postulons, nous avons essayé d'en faire la synthèse. Après une série d'échecs dûs probablement à l'instabilité des homopyrroles, nous nous sommes tournés vers la synthèse d'homopyrroles **4** et **5** dont la stabilité est plus grande. Nous présenterons la synthèse et les propriétés chimiques de ces produits.

Essais de synthèses d'homopyrroles A

Les composés que nous nous sommes proposés de synthétiseront probablement très instables. Les effets conjugués du doublet libre de l'azote et du groupement attracteur sur le cyclopropane sont vraisemblablement à l'origine de cette instabilité. Cette supposition est confirmée par la réaction d'addition du carboéthoxy carbène sur le pyrrole **1b**. Nous obtenons dans tous les cas le produit d'ouverture **2b** du

* Associé au CNRS



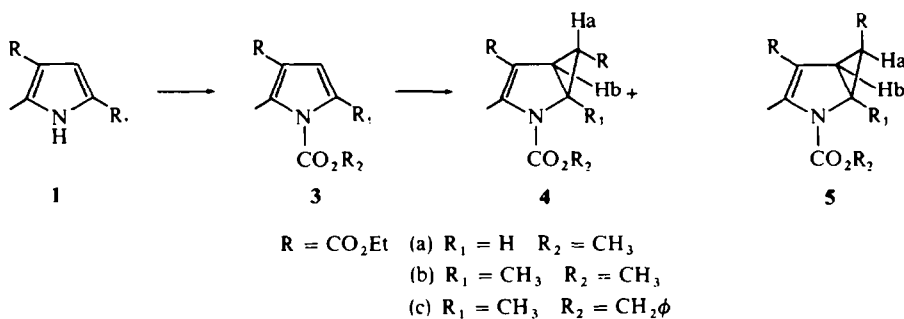
composé bicyclique. Généralement on admet que dans ces conditions de réaction les carbènes n'effectuent pas de réaction d'insertion sur les liaisons carbone-hydrogène, mais s'additionnent effectivement sur la double liaison.²

L'utilisation du complexe du chlorure de π -allyl palladium³ comme catalyseur de décomposition du diazoacétate d'éthyle n'a pas permis de résoudre le problème: ce catalyseur présente l'avantage par rapport aux sels de cuivre généralement utilisés, d'opérer à des températures assez basses.

Synthèse des N-carboxyalkyl homopyrroles substitués

L'addition du carbène sur un pyrrole substitué sur l'azote par un groupement carboxyalkyl suivie de l'enlèvement de cette protection, constituait un autre moyen d'accès possible au composé désiré. Les additions du carboéthoxy carbène sur le N-carboxyméthyl pyrrole ont été décrites, alors que nous entreprenions ce travail.⁴ Les pyrroles N-substitués **3** sont préparés par addition d'un ester chloroformique sur le sel de sodium des pyrroles obtenu par action de l'hydruure de sodium sur les pyrroles **1**.

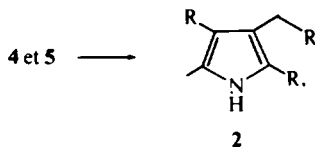
L'addition de carboéthoxy carbène sur les pyrroles **3** permet d'isoler les produits d'addition correspondants **4** et **5** avec des rendements de 20 à 30%. Nous relevons dans



ces cas la présence de deux épimères **4** et **5** que nous séparons par chromatographie sur silice. Les spectres de RMN permettent d'assigner les structures des épimères. Nous n'obtenons pas de produit de double addition comme décrit⁴: ceci est dû probablement à l'effet désactivant du groupe carboxyéthyl en C-3.

Nous avons remarqué lors des synthèses des N-carboxyalkyl pyrroles **3** que le groupe N-carboxyalkyl est saponifié aisément pour régénérer les pyrroles de départ. Les essais de saponification des homopyrroles **4** et **5** en présence de tampons phosphate, bicarbonate et carbonate conduisent à la formation plus ou moins rapide des produits d'ouvertures **2**.

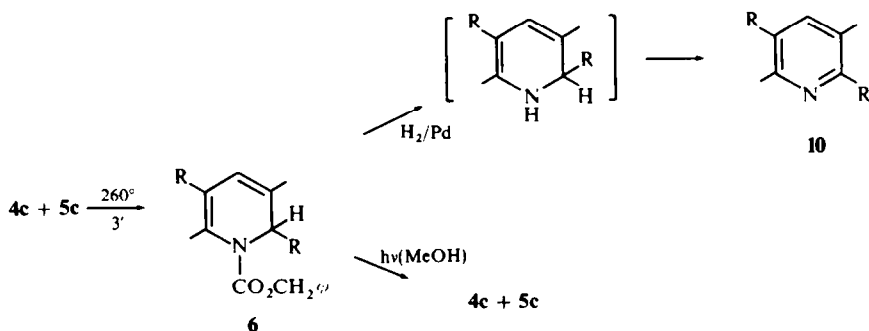
Enfin les réactions d'hydrogénolyse essayées sur les pyrroles **4c** et **5c** dans divers solvants: cyclohexane, acétate d'éthyle, acide acétique en présence de Pd sur charbon



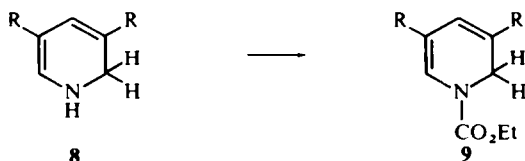
ou Pd sur carbonate de calcium aboutissent au même pyrrole, sans que nous ayons pu mettre en évidence les homopyrroles A.

Pyrolyse de l'homopyrrole 4c et 5c

Les composés 4c et 5c chauffés pendant 3 mn à 260° sous azote donnent de façon quantitative la N-carboxybenzyl dicarboxyéthyl-2,5 diméthyl-3,6 dihydro-1,2 pyridine 6. La structure de ce produit a été établie à partir de ses données spectroscopiques et



d'une corrélation chimique. L'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse montrent que nous avons un isomère du composé de départ. En RMN trois singulets à $\delta = 2.0$ ppm (3H); $\delta = 5.1$ ppm (1H); $\delta = 6.1$ ppm (1H) peuvent être attribués au système constitué par le méthyle en C-3 et les protons en C-2 et C-4. La présence d'une bande d'absorption unique dans l'UV à 302 nm nous a paru surprenante. Nous attendions pour ce système deux bandes d'absorption vers 340 et 260 nm par analogie avec la diméthyl-1,2 carboxyéthyl-3 dihydro-1,6 pyridine λ_{\max} 339 et 263 nm.⁵ Mais la présence dans 6 d'un groupe électroattracteur sur l'azote rend la comparaison incertaine. En effet, la synthèse de tricarboxyéthyl-N,3,5 dihydro-1,2 pyridine 9, nous a permis de montrer l'influence de ce substituant de l'azote sur la longueur d'onde d'absorption. Ce composé est synthétisé à partir de la dihydro-1,2 pyridine 8 correspondante obtenue par réduction catalytique de la dicarboxyéthyl-3,5 pyridine 7.⁶ L'action de l'hydrure de sodium suivie d'une addition de chloroformiate d'éthyle permet l'obtention du produit désiré 9.



Ce composé 9 présente en UV les caractéristiques suivantes : deux bandes d'absorption à 360 et 258 nm alors que la dihydro-1,2 pyridine 8 absorbe à 392 et 283 nm.⁷ Il

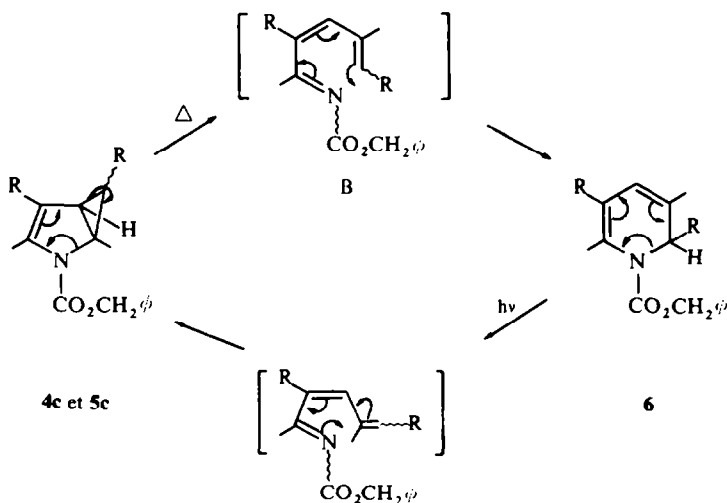
y a donc un déplacement d'environ 30 nm vers les petites longueurs d'onde lors de l'introduction d'un groupe électroattracteur sur l'azote. L'absorption à 302 nm au lieu de 330–340 nm semble donc acceptable pour le produit de pyrolyse, la seconde bande étant vraisemblablement dissimulée sous la forte absorption terminale.

Nous confirmons enfin la structure proposée par corrélation chimique. L'hydrogénolyse du produit **6** en présence de palladium sur charbon conduit à la formation d'un composé instable non isolé qui se transforme en dicarboéthoxy-2,5 diméthyl-3,6 pyridine **10**.¹² Le produit intermédiaire est vraisemblablement la dihydro-1,2 pyridine correspondante.

Avant de discuter le mécanisme possible de cette transformation nous mentionnons de suite la réversibilité de cette réaction par voie photochimique. En effet, une solution du composé **6** dans le méthanol irradiée dans le pyrex pendant deux heures permet la formation des composés **4c** et **5c** avec un rendement de 20 à 25%. Les proportions relatives des épimères varient avec les expériences. Notons que lorsqu'on effectue cette réaction photochimique dans le benzène ou le cyclohexane, on observe la formation de quatre à cinq produits qui semblent instables et difficilement séparables. Nous ne détectons pas dans ces cas ces composés bicycliques. Nous avons vérifié que les deux épimères homopyrroliques sont stables sous irradiation dans le pyrex en solution dans le cyclohexane et le méthanol.

Proposition de mécanisme de la transformation homopyrrole \rightleftharpoons dihydro-1,2 pyridine.

Il est probable que le composé homopyrrolique **4** forme le triène **B** par un mécanisme analogue à une réaction de rétro Diels-Alder. Ce triène, par une réaction électrocyclique, peut se réarranger en dihydro-1,2 pyridine. La réaction photochimique se



fait probablement par un processus inverse: ouverture de l'azacyclohexadiène en triène **B** suivie d'une cycloaddition 2 + 4 intramoléculaire pour régénérer le composé bicyclique. Nous n'avons pas pu isoler le composé triénique intermédiaire.

Ce mécanisme se compose donc de deux parties discernables: d'une part l'interconversion cyclohexadiène \rightleftharpoons hexatriène, dont de nombreux exemples de réaction

thermique ou photochimique sont décrits:⁸ d'autre part l'isomérisation d'hexatriène-1,3,5 en bicyclo[3.1.0]hexène-2. Le passage photochimique du triène au composé bicyclique satisfait aux règles de Woodward-Hoffmann.⁹ Des cas analogues de cycloaddition 2 + 4 sont connus.¹⁰ Nous relèverons notamment un exemple de réarrangement qui rejoint nos résultats: la transformation photochimique d'un éther du triphényl-2,4,6-O-quinol en un bicyclo[3.1.0]hexène-3 one-2 correspondant et la réaction inverse thermique.¹¹

Notons que notre exemple ne présente aucun caractère de stéréospécificité par suite de la planéité ou de l'inversion rapide de l'azote.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Addition du diazoacétate d'éthyle sur le pyrrole 1b

Le diazoacétate d'éthyle (0.7 ml) est ajouté en 2 h à une solution agitée du pyrrole **1b** (5 mmoles) et du chlorure de π -allyl palladium (10 mg) dans un mélange de tétrahydrofurane et d'éther 1 à 1 (4 ml). La solution est refroidie par de la glace. Après 8 h on arrête la réaction et le mélange réactionnel est chromatographié sur de la silice (50 g). On élue successivement le fumarate d'éthyle, le maléate d'éthyle par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (9-1). Le mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (8-2) élue le pyrrole **1b** (80%), puis le pyrrole **2b** (17%) qui est identique (F, Rf et RMN) à un échantillon préparé antérieurement.¹

Synthèse des N-carboxyalkyl pyrroles 3

On ajoute l'hydrure de sodium (960 mg d'une dispersion à 50% dans l'huile) à une solution de pyrrole 1 (20 mmoles) dans le diméthoxyéthane anhydre (150 ml). Après 30 mn d'agitation, la solution se colore en jaune. On ajoute ensuite par une seringue le chloroformiate de méthyle ou de benzyle (5% on excès). L'agitation est maintenue pendant 45 min, la suspension est ensuite filtrée sous vide et le solvant évacué sous pression réduite. Le mélange obtenu est chromatographié sur de la silice (100 g).

N-carboxyméthyl pyrrole 3a. (Rdt 50%) est élué par l'éther de pétrole, F = 39.5-41° après sublimation. (Calculé pour C₁₀H₁₃NO₄: C, 56.87; H, 6.20; N, 6.63. Trouvé: C, 57.0; H, 6.2; N, 6.9%).

N-carboxyméthyl pyrrole 3b. (Rdt 44%) élué par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (9-1), F = 80-81° recristallisé dans le cyclohexane. (Calculé pour C₁₁H₁₅NO₄: C, 58.66; H, 6.71; N, 6.22. Trouvé: C, 58.7; H, 6.7; N, 6.5%).

N-carboxybenzyl pyrrole 3c. (Rdt 60%) élué par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (9-1); F = 43-44° recristallisé dans le pentane à -15°; (Calculé pour C₁₇H₁₉NO₄: C, 67.76; H, 6.36; N, 4.65. Trouvé: C, 67.3; H, 6.3; N, 4.6%).

Action du diazoacétate d'éthyle sur les N-carboxyalkyl pyrroles 3

On ajoute du sulfate de cuivre sec (10% en poids par rapport au pyrrole) à une suspension de pyrrole 3 (40 mmoles) dans le cyclohexane (20 ml). La réaction est effectuée à l'abri de l'humidité de l'air. On chauffe

	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ
3a	267 épaulement	5100
	232	10700
3b	267	4250
	232 épaulement	14800
3c	267	4450
	263	4640
	257	4550
	251	4150
	232 épaulement	11300

IR (KBr):

	3a	3b	3c
Liaisons - C ^H	2955 cm ⁻¹	2940 cm ⁻¹	2970 cm ⁻¹
>=O esters	1755 cm ⁻¹ 1700 cm ⁻¹	1740 cm ⁻¹ 1690 cm ⁻¹	1745 cm ⁻¹ 1705 cm ⁻¹
doubles liaisons	1575 cm ⁻¹	1550 cm ⁻¹	1550 cm ⁻¹

RMN (CDCl₃)

	3a	3b	3c
CH ₃ Ester éthylique en C-2	1.33 ppm (3H) t J = 7 Hz	1.32 ppm (3H) t J = 7 Hz	1.33 ppm (3H) t J = 7 Hz
CH ₃ en C-5	—	2.33 ppm (3H) s	2.32 ppm (3H) s
CH ₃ en C-2	2.80 ppm (3H) s	2.71 ppm (3H) s	2.71 ppm (3H) s
CH ₃ N-carboxy- méthyl	3.97 ppm (3H) s	3.95 ppm (3H) s	—
CH ₂ ester éthylique	4.28 ppm (2H) q	4.26 ppm (2H) q	4.27 ppm (2H) q
CH ₂ N-carboxy- benzyl	—	—	5.37 ppm (2H) s
H en C-4	6.53 ppm (1H) d J = 3, 5 Hz	6.23 ppm (1H) s	6.23 ppm (1H) s
H en C-5	7.15 ppm (1H) d	—	—
Protons aromatiques	—	—	7.40 ppm (5H) s

jusqu'à obtention d'un léger reflux en maintenant une agitation. Le diazoacétate d'éthyle (7.5 ml) est ajouté en 2 h. Après avoir laissé refroidir la solution, on filtre le catalyseur. Le mélange obtenu est chromatographié sur de la silice (1 kg). On élué successivement par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (9-1) le fumarate d'éthyle, le produit de départ 3 et le maléate d'éthyle. On récupère à partir de ces mélanges par cristallisation dans leurs solvants de recristallisation respectifs les N-carboxyalkyls pyrroles **3a** (75%), **3b** (60%) et **3c** (40%). Les produits d'additions sont élués par la suite.

4a (Rdt 8.5%), **5a** (Rdt 5%) élués par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (8.5-1.5) Les deux épimères ont été caractérisés par RMN (voir Tableau).

4b (Rdt 19%) élué par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (8.5-1.5) F = 80-81° recristallisé dans le cyclohexane. (Calculé pour C₁₅H₂₁NO₆: C, 57.87; H, 6.80; N, 4.50. Trouve: C, 57.7; H, 6.8; N, 4.5 %).

5b (Rdt 6.5%) élué par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (8.5-1.5); **4c** (Rdt 20.5%) élué par

un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (9-1); F = 77-78.5° recristallisé dans le pentane à -15°C. (Calculé pour C₂₁H₂₅NO₆: C, 65.10; H, 6.50; N, 3.62. Trouvé: C, 65.4; H, 6.5; N, 3.7%).

5c (Rdt 15.5%) élué par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (9-1); F = 50-51.6° recristallisé dans le pentane à -15° (Calculé pour C₂₁H₂₅NO₆: C, 65.10; H, 6.50; N, 3.62. Trouvé: C, 64.9; H, 6.6; N, 3.7%).

OV(MeOH)	λ_{\max} (nm)	ϵ
4b	285	15150
	215	8500
4c	285	19200
	226 épaulement	11450
5c	284	18500
	226 épaulement	8200

IR (KBr)

	4b	4c	5c
C-H cyclopropane	3050 cm ⁻¹	2960 cm ⁻¹	2965 cm ⁻¹
	2980 cm ⁻¹	2930 cm ⁻¹	2920 cm ⁻¹
>=O esters	1720-25 cm ⁻¹	1745 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹
	1685 cm ⁻¹	1715 cm ⁻¹	1695 cm ⁻¹
>C=C<	1615 cm ⁻¹	1615 cm ⁻¹	1610 cm ⁻¹

RMN (CDCl₃)

	4a	5a
esters éthyliques	1.27 ppm	1.17 ppm
CH ₃	1.30 ppm	1.28 ppm
Proton Ha	1.05 (1H) q	1.65 ppm (1H) q
	J Ha - Hc = 1,6 Hz	J Ha - Hc = 6,5 Hz
	J Ha - Hb = 2,8 Hz	J Ha - Hb = 8,5 Hz
CH ₃ en C-2	2.54 ppm	2.58 ppm
	(3H) s	(3H) s
Proton Hb	3.05 ppm (1H) q	3.10 ppm (1H) q
	J Hb - Hc = 7 Hz	J Hb - Hc = 6.5 Hz
ester méthylique	3.82 ppm	3.80 ppm
CH ₃	(3H) s	(3H) s
ester éthyliques	3.92-4.43 ppm	3.84-4.38 ppm
CH ₂	(5H) m	(5H) m
Proton Hc		

Saponification des produits 4a et 5a

A une solution du produit **4a** (40 mg) dans le méthanol (1 ml) on ajoute très lentement une solution aqueuse 0.2 M de carbonate de sodium. On suit l'évolution de la réaction par CCM. Le pH de la solution est contrôlé à l'aide d'un pH mètre. Vers pH 9, il y a apparition de trace d'un nouveau produit. Après 1 h, le produit de départ est totalement transformé, le pH de la solution étant de 10. Le produit est extrait à

	4b	5b	4c	5c
Esters éthyliques CH ₃	1.17-1.42 ppm	1.17 ppm 1.28 ppm (6H) 2t J = 7 Hz	1.15-1.42 ppm	1.12 ppm 1.21 ppm (6H) 2t J = 7 Hz
Proton Ha	(7H) m	1.67 ppm (1H) d J = 9 Hz	(7H) m	1.67 ppm (1H) d J = 8, 5 Hz
Méthyle en C-5	1.73 ppm (3H) s	1.64 ppm (3H) s	1.67 ppm (3H) s	1.59 ppm (3H) s
Méthyle en C-2	2.50 ppm (3H) s	2.57 ppm (3H) s	2.48 ppm (3H) s	2.58 ppm (3H) s
Proton Hb	2.87 ppm (1H) d J = 4 Hz	2.75 ppm (1H) d	2.80 ppm (1H) d J = 4 Hz	2.75 ppm (1H) d
N-carboxyméthyle	3.82 ppm (3H) s	3.77 ppm (3H) s	—	—
Esters éthyliques CH ₂	4.17 ppm 4.21 ppm (4H) 2q J = 7 Hz	4.03 ppm 4.18 ppm (4H) 2q	4.14 ppm 4.17 ppm (4H) 2q J = 7 Hz	3.95 ppm 4.17 ppm (4H) 2q
N-carboxybenzyle CH ₂	—	—	5.20 ppm (2H) s	5.17 ppm (2H) s
H aromatique	—	—	7.30 ppm (5H) s	7.32 ppm (5H) s

l'éther, la solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant on obtient le pyrrole **2a**: 28 mg (Rdt 82%).

Les essais de saponification du composé **4b** avec des solutions 0.2 molaire de tampon phosphate échouent. Avec un tampon bicarbonate pH 9 l'évolution de la réaction est très lente. Enfin la réaction effectuée à l'aide d'un tampon bicarbonate-carbonate (pH 9.5) conduit à la formation du pyrrole **2b**.

Hydrogénolyse du composé **4c**

L'homopyrrole **4c** (150 mg) est dissous dans de l'acétate d'éthyle (5 ml). On ajoute du Palladium sur charbon actif à 10% Pd (15 mg). Après 20 mn l'absorption d'hydrogène est terminée. On filtre le catalyseur et le solvant est évaporé.

Le produit obtenu est recristallisé dans le cyclohexane et identifié au pyrrole **2b** 95 mg (Rdt 95%). R_F identique, RMN superposable. F = 100-100.5°, F_{met.} = 101-101.5°. Les hydrogénolyses effectuées dans le cyclohexane ou l'acide acétique, ainsi que celles faites avec du palladium sur carbonate de calcium donnent le même résultat.

Pyrolyse de l'homopyrrole **4c**

On chauffe pendant 3 mn à 260° le composé **4c** (500 mg) sous azote dans un tube à essai. On obtient une huile jaune que l'on filtre sur une colonne de silice (20 g). La dihydro-1,2 pyridine **6** (495 mg) est éluee comme une huile par un mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (9-1) et distillée sous vide de 10⁻² mmHg vers 130-140°.

N-carboxybenzyl dicarboxyéthyl-2,5 diméthyl-3,6 dihydro-1,2 pyridine **6**. (Calculé pour C₂₁H₂₅NO₆: C, 65.10; H, 6.50; N, 3.62. Trouvé: C, 65.3; H, 6.5; N, 3.7%). UV (MeOH): λ_{max} 302 nm ε = 5950. IR (CHCl₃): 1700, 1725, 1740 cm⁻¹ C=O esters, 1580 cm⁻¹ double liaisons. RMN (CCl₄) esters éthyliques

CH₃ 1.23 ppm, 1.28 ppm (6H) 2t J = 7 Hz, CH₃ en C-3 2.00 ppm (3H) s large, CH₃ en C-6 2.45 ppm (3H) s, esters éthyliques CH₂ 4.12 ppm (4H) q, proton en C-2 5.10 ppm (1H) s, ester benzylique CH₂ 5.17 ppm (2H) s, proton en C-4 6.11 ppm (1H) s large, protons aromatiques 7.27 ppm (5H) s.

Synthèse de la N-carboéthoxy dicarboéthoxy-3,5 dihydro-1,2 pyridine 9

La dicarboéthoxy-3,5 dihydro-1,2 pyridine **8** obtenue selon une méthode décrite⁶ est purifiée par chromatographie sur silice et utilisée de suite après sa préparation. On dissout ce composé (170 mg) dans le diméthoxy éthane anhydre (20 ml). On ajoute de l'hydrure de sodium (48 mg d'une dispersion à 50% dans l'huile) la solution est agitée pendant 30 mn. Le chloroformate d'éthyle (0.1 ml) est ensuite ajouté par une seringue. Après 45 mn l'agitation est arrêtée et on filtre les sels. Après évaporation du solvant on obtient le produit que l'on recristallise dans l'hexane à 0°: 50 mg (Rdt 22.5% du produit **9** cristaux jaunes). F = 144.5-145.5° (Calculé pour C₁₄H₁₉NO₆: C. 56.56: H. 6.44: N. 4.71. Trouvé: C. 56.8: H. 6.4: N. 4.6%) UV (EtOH) λ_{max} 360 nm ε = 6600; 258 nm ε = 8900. RMN (CDCl₃) esters éthyliques CH₃ 1.18-1.48 ppm (9H) m. CH₂ 4.07-4.43 ppm (6H) m, protons en C-2 4.55 ppm (2H) d J = 1.5 Hz proton en C-4 7.41 ppm (1H) signal non résolu proton en C-6 8.07 ppm (1H) d J = 1.5 Hz.

Hydrogénolyse du produit 6

La dihydropyridine **6** (1.161 g) est dissoute dans l'acétate d'éthyle (10 ml). On ajoute du palladium sur charbon actif à 10% de Pd (120 mg). On laisse absorber la quantité théorique d'hydrogène (67.5 ml, durée 2.5 h), puis on filtre le catalyseur et après évaporation du solvant on chromatographie le mélange sur de la silice (100 g). Le mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (8.5-1.5) élué la pyridine **10** (220 mg). On élué par la suite des produits plus polaires qui sont instables et qui donnent partiellement la pyridine **10** (90 mg) (Rdt total 42%) F = 63.5-65° recristallisé dans le cyclohexane. UV (MeOH) λ_{max} 283 nm (ε = 3750), 227 nm (ε = 9900). RMN (CDCl₃) esters éthyliques CH₃ 1.40 ppm, 1.42 ppm (6H) 2t J = 7 Hz, méthyle en C-3 2.50 ppm (3H) s, méthyle en C-6 2.80 ppm (3H) s, esters éthyliques CH₂ 4.35 ppm, 4.48 ppm (4H) 2q, proton en C-4 8.04 ppm (1H) s. Ces données sont en accord avec celles d'un autre échantillon sur lequel une corrélation chimique a été effectuée.¹¹

Irradiation de la dihydropyridine 6

Une solution de la dihydropyridine **6** (400 mg) dans le méthanol (150 ml) est dégazée par de l'azote. On irradie cette solution pendant 2 h dans le pyrex à l'aide d'une lampe Philips type 57203 B.00. Après évaporation du solvant, le mélange est chromatographié sur de la silice (40 g). Le mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (9-1) élué le composé bicyclique **4c** (19 mg) puis l'autre épimère **5c** (66 mg). Le mélange éther de pétrole-acétate d'éthyle (8.5-1.5) élué le composé **5c** mélangé à des produits plus polaires non identifiés. homopyrrole **4c**: 19 mg (Rdt 5%). F = 75-77° F_{melt} = 76.5-78° mêmes RMN et R_f. homopyrrole **5c**: 72 mg (Rdt 18%). F = 49.5-51.5° mêmes RMN et R_f.

RÉFÉRENCES

- J. F. Biellmann et H. J. Callot, *Tetrahedron* **26**, 4799 et 4809 (1970); J. F. Biellmann, R. J. Highet et M. P. Goeldner, *Chem. Comm.* 295 (1970)
- W. Kirmse, *Carbene Chemistry* 96, (1964) Academic Press, New York
- W. T. Dent, R. Long et A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1585 (1964)
- R. W. Fowler, *Chem. Comm.* 1359 (1969)
- K. Wallenfels et H. Schüly, *Liebigs Ann.* **621**, 106 (1959)
- U. Eisner, *Chem. Comm.* 1348 (1969)
- J. Paleček, L. Ptáčková et J. Kuthan, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **34**, 427 (1969)
- E. N. Marwell, G. Caple et B. Schatz, *Tetrahedron Letters* 385 (1965); E. Vogel, W. Grimme et E. Dinne, *Ibid.* 381 (1965); J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot et E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.* **83**, 1173 (1964)
- Nguyen Trong Anh, *Les Règles de Woodward-Hoffmann* p. 108 Ediscience, Paris, (1970)
- W. G. Dauben et P. Baumann, *Tetrahedron Letters* 565 (1961); J. Meinwald et P. H. Mazzochi, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1755 (1967); P. L. Desbene, G. Letertre, J. P. Le Roux et J. J. Basselier, *Communication à la réunion de la Section Chimie organique de la Société Chimique de France*, Orsay, 1970: *Bimensuel Soc. Chim. France*, **11b**, 42 (1970)
- H. Perst, *Tetrahedron Letters* 4189 (1970)
- H. J. Callot, *Thèse de Doctorat d'Etat-ès-Sciences Physiques*, Strasbourg, Juillet 1968. N° d'ordre CNRS A₀ 2648.