

CYCLISATION DES CARBENOIDES ISSUS DE DIAZOMALONATES MIXTES  
DE METHYLE ET DE BENZYLES SUBSTITUES

H. Ledon, G. Cannic, G. Linstrumelle et S. Julia

Laboratoire de Synthèse de Produits Naturels <sup>\*</sup>, Ecole Nationale Supérieure  
de Chimie de Paris, II rue Pierre et Marie Curie, 75 - Paris Vème, France.

(Received in France 8 July 1970; received in UK for publication 2 September 1970)

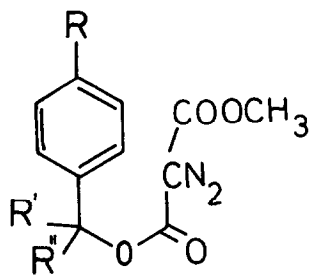
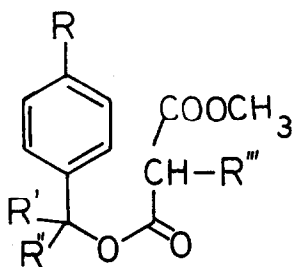
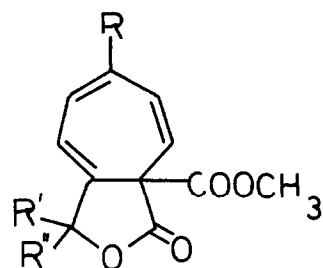
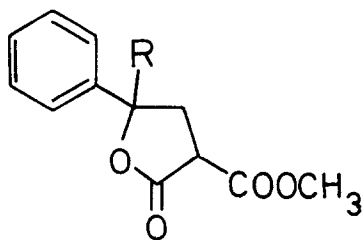
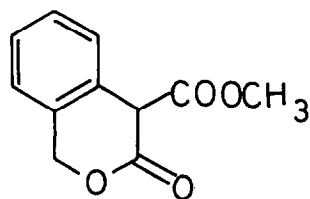
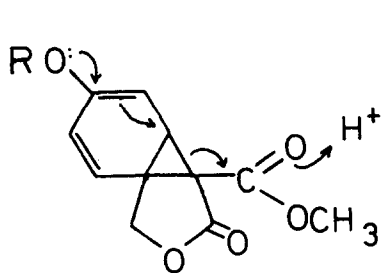
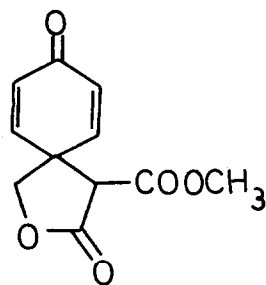
La réaction du diazoacétate d'éthyle avec les noyaux aromatiques est connue pour conduire à des esters cycloheptatriéniques <sup>1)</sup>. Mais la cyclisation des carbènes ou carbénoides provenant de diazoesters aromatiques n'a pas encore été signalée. Si les réactions actuellement connues d'esters diazomaloniques simples avec les aromatiques ne donnent pas d'agrandissement de cycle <sup>2)</sup>, il fallait cependant examiner la possibilité d'une réaction intramoléculaire des carbènes ou carbénoides issus de la décomposition des diazomalonates mixtes du type I <sup>3)</sup>.

Ces derniers sont facilement préparés à partir des malonates correspondants par la méthode de transfert du groupe diazo <sup>4)</sup>.

Le diazomalonate Ia, par photolyse ou thermolyse (130°) dans le cyclohexane, donne principalement (50 ou 65%) le produit d'insertion sur le solvant 2a <sup>5)</sup>. De même, par décomposition en présence de cuivre dans la décaline à reflux, on obtient un mélange d'isomères 2b. Par chauffage dans le benzène 3 h. à 150°, Ia donne un mélange complexe dont on a pu isoler 10% de phénylmalonate mixte de méthyle et de benzyle 2c et des traces de malonate mixte de méthyle et de benzyle, de diphenyle, de dibenzyle, d'éther dibenzyle et de cinnamate de méthyle <sup>6)</sup>.

Par contre, le chauffage d'une solution de Ia en présence de cuivre, dans l'octane à reflux ou dans le benzène à 130°, donne avec d'autres produits minoritaires (en particulier produits d'insertion sur le solvant 2d ou 2c) 20% de lactone cycloheptatriénique 3a C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, F = 83°;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 273 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4\,000$ ; I.R.: 1780, 1770 et 1740 cm<sup>-1</sup>; R.M.N. (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  3,15 (3H, s); 4,57 (2H, q, J = 12 et J = 2); 5,34 à 5,83 (2H, m); 6,00 à 6,30 (3H, m).

<sup>\*</sup>) Equipe de Recherche du C. N. R. S.

Ia  $R=R'=R''=H$ b  $R=R'=H$   $R''=CH_3$ c  $R=H$   $R'=R''=CH_3$ d  $R=OCH_3$   $R'=R''=H$ 2a  $R=R'=R''=H$   $R'''=C_6H_{11}$ b  $R=R'=R''=H$   $R'''=C_{10}H_{17}$ c  $R=R'=R''=H$   $R'''=C_6H_5$ d  $R=R'=R''=H$   $R'''=C_8H_{17}$ e  $R=R'=H$   $R''=CH_3$   $R'''=C_8H_{17}$ 3a  $R=R'=R''=H$ b  $R=R'=H$   $R''=CH_3$ c  $R=H$   $R'=R''=CH_3$ d  $R=OCH_3$   $R'=R''=H$ 4a  $R=H$ 4b  $R=CH_3$ 567

La lactone 5 authentique, préparée par un procédé classique, ne figure pas (C.P.V.) parmi les produits secondaires de décomposition du diazomalonate 1a.

Le diazomalonate 1b, après chauffage dans l'octane à reflux en présence de cuivre, donne 19 % de deux lactones cycloheptariéniques 3b,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 272 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3\,200$ ; I.R. : 1780, 1750 et 1730  $\text{cm}^{-1}$ , 10 % de produit d'insertion sur le solvant 2e, 8 % de malonate mixte de méthyle et de phényl-1 éthyle et 6 % de phényl-3 crotonate de méthyle <sup>6)</sup>.

Le diazomalonate 1c, dans les mêmes conditions, donne 42 % de lactone cycloheptariénique 3c,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ,  $F = 136^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 269 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3\,400$ ; I.R. : 1765 et 1740  $\text{cm}^{-1}$ ; R.M.N. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta$  1,18 et 1,60 (3H chaque, s); 3,15 (3H, s); 5,50 à 6,30 (5H, m).

Les lactones esters authentiques 4a et 4b (deux isomères), préparés par des procédés classiques, ne figurent pas (C.P.V.) parmi les produits secondaires de décomposition de 1b et 1c.

Enfin le diazomalonate 1d donne (octane, cuivre) 60 % de lactone ester 3d,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ ,  $F = 81^\circ$ ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 273 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4\,000$ ; I.R. : 1790, 1772 et 1740  $\text{cm}^{-1}$ ; R.M.N. ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $\delta$  3,08 (6H, s); 4,28 (1H, m); 4,74 (1H, m); 5,24 (1H, m); 5,50 à 5,70 (2H, m); 6,24 (1H, m). Ce meilleur rendement serait dû à l'enrichissement électronique du noyau aromatique par le groupe méthoxy et au caractère électrophile du carbénoïde <sup>7)</sup>.

Par hydrolyse dans l'éther à l'aide d'acide sulfurique dilué, le méthoxy-cycloheptatriène 3d donne une diénone  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$ ,  $F = 115^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 235 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 14\,000$ ; I.R. : 1790, 1735, 1670 et 1630  $\text{cm}^{-1}$ ; R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ , A 100) :  $\delta$  3,70 (3H, s); 3,74 (1H, s); 4,29 et 4,37 (2H, système AB,  $J = 8,85$ ); 6,41 (1H, q); 6,43 (1H, q); 6,88 (1H, q); 7,00 (1H, q). Ces propriétés spectrales correspondent à la formule 7 d'une spiro-diénone formée par protonation, fragmentation puis hydrolyse du norcaradiène 6 intermédiaire <sup>8)</sup>.

References :

1. W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, 1969; Carbene chemistry, Academic Press, Inc, 1964 ; J. Hine, Divalent carbon, The Ronald Press Company, 1964.
2. F. Weygand, W. Schwenke et H.J. Bestmann, Angew. Chem. , 70, 506 (1958)  
E. Ciganek, J. Org. Chem. , 30, 4366 (1965)
3. La présence du groupe ester angulaire pourrait stabiliser les cycloheptatriènes bicycliques 3 . Nos études antérieures sur la cyclisation des céto-carbénoides aromatiques ont montré que les transpositions -1,5 d'hydrogène étaient fréquentes:  
A. Constantino, G. Linstrumelle et S. Julia, Bull. Soc. Chim. France, 907 et 912 (1970).
4. M. Regitz, Angew. Chem. , 79, 786 (1967); J.B. Hendrickson et W.A. Wolf, J. Org. Chem. , 33, 3610 (1968).
5. Voir les réactions correspondantes du diazomalonate de diéthyle:  
W. von E. Doering et L.H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. , 83, 1989 (1961); J.A. Kaufman et S.J. Weininger, J. Chem. Soc. D, 593 (1969).
6. Une communication ultérieure, en préparation, portera sur les intermédiaires qui expliquent la formation de ces produits secondaires et sur la réalisation de transpositions du type Wolff par chauffage ou photolyse dans le benzène humide .
7. J.E. Balwin et R.A. Smith, J. Amer. Chem. Soc. , 89, 1886 (1967).
8. Cette fragmentation est vinylogue de celles qui ont lieu par protonation
  - d'un composé portant un noyau méthoxy-2 cyclopropane 1-carboxylate d'éthyle (E. Wenkert, Conférence du 3 Juin 1970 à Paris);
  - d'alcools  $\alpha$ -(phenoxy-2) cyclopropaniques : M. Julia et G. Le Thuillier-Tchernoff, Bull. Soc. Chim. France, 717 (1966); M. Julia et M. Baillargé, ibid. , 734 et 743 (1966).