

CYCLISATION DES CARBENOÏDES ISSUS DE DIAZOMALONATES MIXTES

DE MÉTHYLE ET DE BENZYLES SUBSTITUÉS

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

Laboratoire de Synthèse de Produits Naturels *, 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)

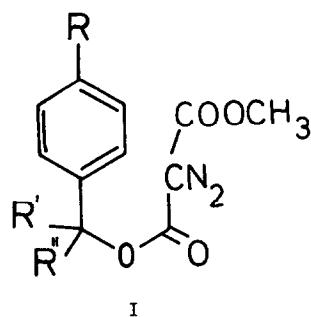
La réaction du diazoacétate d'éthyle avec les noyaux aromatiques est connue pour conduire à des esters cycloheptatriéniques¹⁾. Mais la cyclisation des carbènes ou carbénoïdes provenant de diazoesters aromatiques n'a pas encore été signalée. Si les réactions actuellement connues d'esters diazomaloniques simples avec les aromatiques ne donnent pas d'agrandissement de cycle²⁾, il fallait cependant examiner la possibilité d'une réaction intramoléculaire des carbènes ou carbénoïdes issus de la décomposition des diazomalonates mixtes du type I³⁾.

Ces derniers sont facilement préparés à partir des malonates correspondants par la méthode de transfert du groupe diazo⁴⁾.

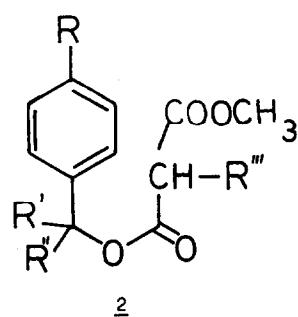
Le diazomalonate Ia, par photolyse ou thermolyse (130°) dans le cyclohexane, donne principalement (50 ou 65%) le produit d'insertion sur le solvant 2a⁵⁾. De même, par décomposition en présence de cuivre dans la décaline à reflux, on obtient un mélange d'isomères 2b. Par chauffage dans le benzène 3 h. 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 dibenzylque et de cinnamate de méthyle⁶⁾.

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 2e) 20% de lactone cycloheptatriénique 3a $C_{11}H_{10}O_4$, F = 83° ; λ_{max}^{EtOH} = 273 nm, ϵ = 4 000; I.R.: 1780, 1770 et 1740 cm^{-1} ; R.M.N. (C_6D_6): δ 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).

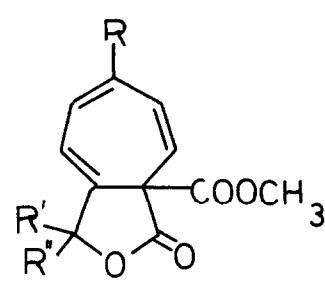
*) Équipe de Recherche du C. N. R. S.



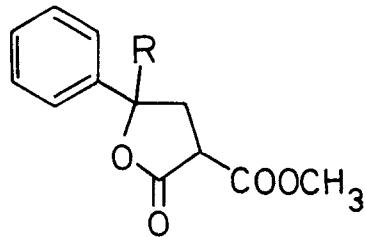
- a $R=R'=R''=H$
- b $R=R'=H \quad R''=CH_3$
- c $R=H \quad R'=R''=CH_3$
- d $R=OCH_3 \quad R'=R''=H$



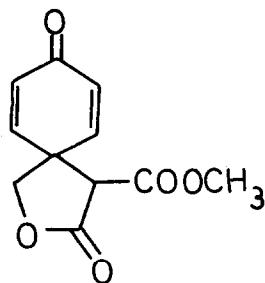
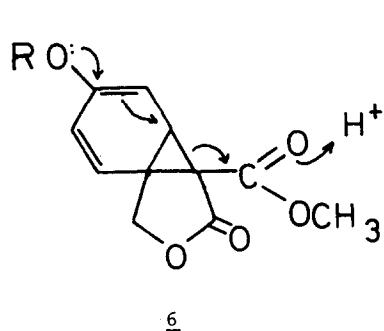
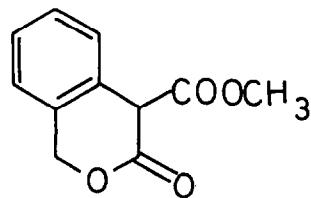
- a $R=R'=R''=H \quad R'''=C_6H_{11}$
- b $R=R'=R''=H \quad R'''=C_{10}H_{17}$
- c $R=R'=R''=H \quad R'''=C_6H_5$
- d $R=R'=R''=H \quad R'''=C_8H_{17}$
- e $R=R'=H \quad R''=CH_3 \quad R'''=C_8H_{17}$



- a $R=R'=R''=H$
- b $R=R'=H \quad R''=CH_3$
- c $R=H \quad R'=R''=CH_3$
- d $R=OCH_3 \quad R'=R''=H$



- 4a $R=H$
4b $R=CH_3$



La lactone 2 authentique, préparée par un procédé classique, ne figure pas (C.P.V.) parmi les produits secondaires de décomposition du diazomalonate Ia.

Le diazomalonate Ib, après chauffage dans l'octane à reflux en présence de cuivre, donne 19 % de deux lactones cycloheptrièniques 3b, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 272 \text{ nm}$, $\epsilon = 3\ 200$; I.R. : 1780, 1750 et 1730 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 méthyle⁶⁾.

Le diazomalonate Ic, dans les mêmes conditions, donne 42 % de lactone cyclohepta-triènique 3c, $C_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$, $F = 136^\circ$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 269 \text{ nm}$, $\epsilon = 3\ 400$; I.R. : 1765 et 1740 cm^{-1} ; R.M.N. ($C_6\text{D}_6$) : δ 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 Ib et Ic.

Enfin le diazomalonate Id donne (octane, cuivre) 60 % de lactone ester 3d, $C_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$, $F = 81^\circ$; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 273 \text{ nm}$, $\epsilon = 4\ 000$; I.R. : 1790, 1772 et 1740 cm^{-1} ; R.M.N. ($C_6\text{D}_6$) : δ 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 carbénium de⁷⁾.

Par hydrolyse dans l'éther à l'aide d'acide sulfurique dilué, le méthoxy-cyclohepta-triène 3d donne une diénone $C_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$, $F = 115^\circ$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 235 \text{ nm}$, $\epsilon = 14\ 000$; I.R. : 1790, 1735, 1670 et 1630 cm^{-1} ; R.M.N. (CDCl_3 , A 100) : δ 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 intermédiaire⁸⁾.

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 β . Nos études antérieures sur la cyclisation des céto-carbénoides aromatiques ont montré que les transpositions -I,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 I-carboxylate d'éthyle (E. Wenkert, Conférence du 3 Juin 1970 à Paris);
 - d'alcools α -(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).