

250. Synthèse électrochimique du phénylcyclopropane et du cyclopropanol

Note de laboratoire¹⁾

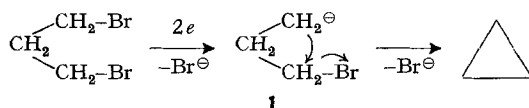
par **Raymond Gerdil**

Ecole de Chimie, 30 quai de l'Ecole de Médecine, 1211 Genève 5

(6 X 70)

Summary. The electrochemical synthesis of three-membered carbocycles is described.

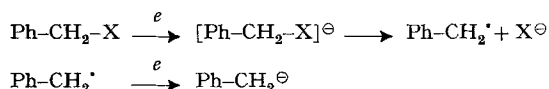
Des résultats obtenus par polarographie [1] suggèrent que la réduction du dibromo-1,3-propane conduit à la formation de cyclopropane après addition de deux électrons:



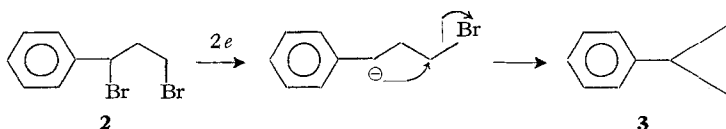
Cette hypothèse a été vérifiée par électrolyse de **1** à potentiel fixé [2]. D'autres dérivés cyclopropaniques ont également été obtenus par voie électrolytique selon le même mécanisme [3].

Il nous a paru intéressant d'examiner le cas où le carbanion intermédiaire serait stabilisé par conjugaison avec un système aromatique. Le phényl-1-dibromo-1,3-propane en est le précurseur le plus simple.

Le mécanisme de la réduction polarographique des halogénures de benzyle semble bien établi [4] et consiste en un transfert successif de deux électrons selon le schéma suivant:



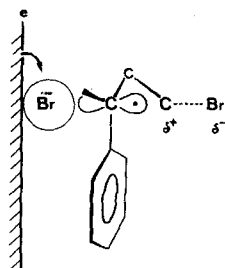
Les deux étapes successives se manifestent par une légère inflexion additionnelle à principal de la vague du bromure de benzyle ($\text{X} = \text{Br}$) relevée dans le diméthylformamide (voir figure). La vague du phényl-1-dibromo-1,3-propane (**2**) a une allure semblable et le courant de diffusion, très proche de celui du bromure de benzyle, suggère un mécanisme en accord avec les résultats exposés plus haut:



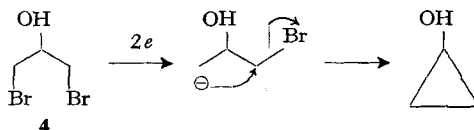
L'électrolyse à potentiel contrôlé de **2** donne du phénylcyclopropane (**3**), avec un rendement de 70% en un produit exempt des composés oléfiniques secondaires toujours formés par l'action du zinc ou du magnésium [5].

¹⁾ Les résultats pratiques présentés ici ont été obtenus au *Cyanamid European Research Institute* (Cologne, Genève) pendant l'été 1967.

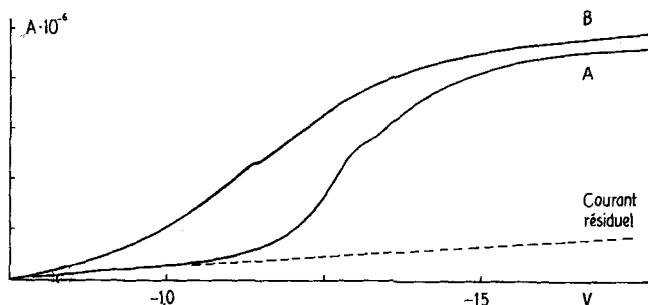
Le déplacement de la vague de **2** vers les potentiels anodiques reflète la participation du groupement $R = -CH_2-CH_2-Br$ à la stabilisation du radical initial $Ph-\dot{C}H-R$, ainsi que l'assistance du brome terminal au transfert électronique. En accord avec d'autres observations [6] on peut imaginer un état transitionnel avec transfert électronique initial sur le brome en α :



Nous avons également effectué quelques essais préliminaires pour préparer le cyclopropanol à partir du dibromo-1,3-propanol-2 (**4**) selon le schéma:



La cyclisation paraît être suffisamment rapide pour que la protonation du carbanion intermédiaire par un groupe hydroxyle voisin n'ait pas le temps d'intervenir d'une manière appréciable. Nous avons en effet observé que la réduction polarographique du dibromo-1,3-propane est indépendante de la présence de donneurs de protons tels que le phénol ou l'acide acétique.



Polarogrammes du bromure de benzyle (A) et du phényl-1-dibromo-1,3 propane (B) dans le système Et_4NBr (0,1 M) – diméthylformamide

Seules les valeurs du courant limite sont rapportées sur le diagramme. $I_d(A) = 2,66$; $I_d(B) = 2,86$, $[mA \cdot l \cdot mole^{-1} \cdot mg^{-2/3} \cdot s^{-1/6}]$. Les potentiels sont mesurés par rapport au couple Ag^0/Ag^+ (KCl sat.)

Le *para*-toluènesulfonate de tétraéthylammonium a été utilisé comme électrolyte inerte pour l'électrolyse de **4** dans l'acétonitrile. Les propriétés et les avantages de ce sel ont été décrits ailleurs [7]. Dans le milieu Et_4NBr (0,1M)-acétonitrile, le $E_{1/2}$ de **4** est égal à $-1,95$ V; l'utilisation de $CH_3C_6H_5SO_3NEt_4$ (0,08 M) déplace le $E_{1/2}$ à $-2,02$

V. La réduction préparative a été effectuée avec une électrode de mercure à un potentiel fixé à $-2,10$ V. Le courant cathodique moyen de 1 A est tombé à $0,05$ A après le passage de $1,7$ F. L'analyse des produits réactionnels par chromatographie en phase gazeuse a révélé la présence de cyclopropanol par comparaison avec un échantillon authentique (rendement approximatif: 60%).

Partie expérimentale. – *Généralités.* L'acétonitrile (*Fluka*) a été séché sur tamis moléculaires puis distillé sous azote sec. Le bromure de tétraéthylammonium (*Fluka*) a été recristallisé dans un mélange éthanol-acétate d'éthyle. Les électrolyses ont été faites, sous azote, à une cathode de mercure séparée d'une anode en platine par un diaphragme poreux (*Diapor*). Le potentiel de la cathode était fixé par rapport au couple Ag^0/Ag^+ (KCl sat.) à l'aide d'un potentiostat construit dans notre laboratoire. Les polarogrammes ont été relevés avec un appareil Polarecord *Metrohm* E 261 R à temps de goutte contrôlé.

Phénylcyclopropane: Une solution de 15 g ($0,054$ mole) de phényl-1-dibromo-1,3-propane [5] dans 400 ml d'acétonitrile- Et_4NBr ($0,3$ M) a été électrolysée sous un courant cathodique moyen de 1 A. Le potentiel de la cathode a été tout d'abord fixé à $-0,9$ V, puis à $-1,4$ V en fin d'électrolyse afin de maintenir un courant d'intensité convenable. L'électrolyse a été interrompue lorsque le courant est tombé en dessous de $0,1$ A. On a enregistré le passage d'env. 9600 coulombs. La température a été maintenue entre 20 – 25° pendant la durée de l'électrolyse.

Environ 250 ml d'acétonitrile ont été chassés du mélange final par distillation. Après addition de 250 ml d'eau et extraction à l'éther, l'évaporation des extraits étherés a abandonné un résidu qui a été distillé sous pression réduite. $4,3$ g de phénylcyclopropane ont été recueillis à 60 – 61° 15 Torr sous forme d'un liquide incolore: $n_D^{20} = 1,5322$. La structure a été confirmée par comparaison du spectre de RMN. avec celui d'un échantillon authentique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Zavada, J. Krupicka & J. Sicher, Coll. czechosl. chem. Commun. 28, 1664 (1963).
- [2] J. A. Dougherty, Diss. Abstr. 27, 3425-B (1967).
- [3] M. R. Rifi, J. Amer. chem. Soc., 89, 4442 (1967).
- [4] L. W. Marple, L. E. I. Hummelstedt & L. B. Rogers, J. electrochem. Soc. 107, 437 (1960); S. Wawzonek, R. C. Duty & J. H. Wagenknecht, *ibid.* 111, 74 (1964).
- [5] J. Nasielsky, Thèse, Université libre de Bruxelles, 1960.
- [6] J. W. Sease, P. Chang & J. L. Groth, J. Amer. chem. Soc. 86, 3154 (1960); M. G. McKeon, J. electroanal. Chemistry 3, 402 (1962).
- [7] M. M. Baizer, J. electrochem. Soc. 111, 215 (1964).

251. Photochromism in Bianthrone and Related Compounds. Part VI. The Structure of the Photochromic Isomers of Bianthrone¹⁾

by R. Korenstein²⁾, K. A. Muszkat³⁾ and E. Fischer²⁾

Department of Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot,
and Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(11. IX. 70)

Summary. The cyclic structure III is assigned to the C photochromic isomer of 1,8'-dimethylbianthrone on the basis of spectral and chemical evidence. Similar considerations indicate that this does not apply to the B photoisomers of bianthrone.

¹⁾ Parts IV and V: cf. ref. [3b].

²⁾ Department of Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.

³⁾ Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel.
On leave of absence from the Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.