

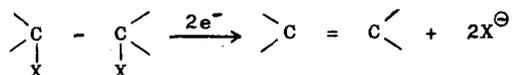
ELECTROREDUCTION DE DIHALOGENO-METHYLENES CYCLOBUTANES  
NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX DIMETHYLENES CYCLOBUTENES

par Henri Doupeux et Jacques Simonet

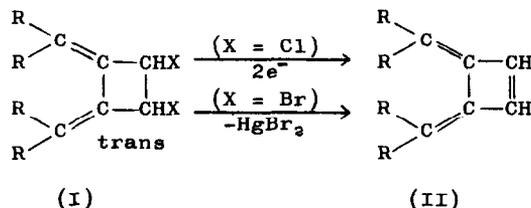
Laboratoire d'Electrochimie et Synthèse Organique  
UER Sciences Exactes et Naturelles  
71, boulevard Côte-Blatin - 63000 Clermont-Fd

(Received in France 23 October 1972; received in UK for publication 26 October 1972)

La réduction électrochimique de composés dihalogénés vicinaux en milieu non acide (1 à 3) s'effectue généralement selon un mécanisme réactionnel bi-électronique:

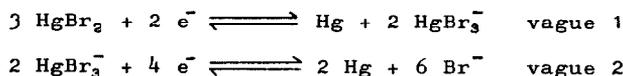


Cette réaction de double élimination des halogènes est appliquée à la réduction sur cathode de mercure, de dichloro-3,4 (4) et dibromo-3,4 bis-diphénylméthylène-1,2 cyclobutane (5) en série aromatique (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Le diméthylformamide est utilisé comme solvant, en présence de Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> ou LiClO<sub>4</sub> (0,25 M).

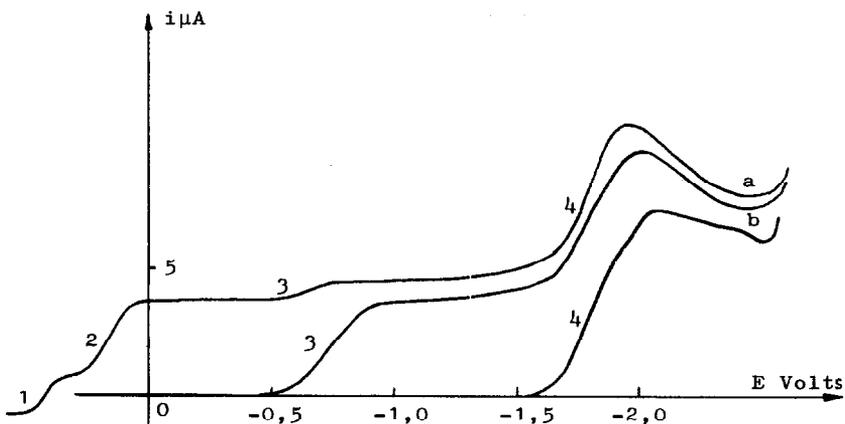


Pour le composé (I) (X = Cl), l'électrolyse à potentiel fixé à -1,4 Volt permet d'isoler, apres passage de 2 faradays, le bis-diphénylméthylène-3,4 cyclobutène (II) avec un rendement de 50 %. Celui-ci se présente sous forme d'un solide blanc, très peu soluble dans le DMF, F = 186°C Kofler et dont la structure a été confirmée par étude spectrale (UV, IR, RMN). Ce dérivé s'identifie ainsi à celui déjà préparé par réduction chimique du triène dibromé (dibromo-3,4 bis-diphénylméthylène-3,4 cyclobutène) en présence de

Zinc dans l'acide acétique (6). Bien que les électrolyses aient été réalisées en atmosphère aussi inerte que possible (balayage d'azote), il paraît difficile d'éviter l'oxydation du triène, ce qui limite sensiblement le rendement de l'opération; cette oxydation donne naissance à un dialdéhyde, le bis-diphénylméthylène-2,3 butène-1,4 dial signalé dans la littérature (6). Quand  $X = \text{Br}$ , (I) est sujet à une élimination chimique des halogènes allyliques au contact de l'électrode. Dans ce cas, le courant cathodique correspond essentiellement à la réduction de  $\text{HgBr}_2$  en deux stades réversibles selon le mécanisme proposé par MATSUI et ses collaborateurs (7):



La vague 3 de courant limite faible, à potentiel plus négatif, peut être attribuée à la réduction de dérivé dibromé (I) dans la mesure où la réaction du dépolarisant sur le métal de la cathode est suffisamment lente. En effet, l'étude RMN d'une solution de (I) ( $X = \text{Br}$ ) dans  $\text{CS}_2$ , agitée énergiquement sur couche de mercure pendant 1 h 30, montre que le pourcentage de (II) formé est voisin de 40 %, une partie importante du substrat n'ayant pas encore réagi.



Courbes de polarisation en milieu aprotique -  $C_s = 10^{-3}$  M.

a: (I),  $X = \text{Br}$       b: (I),  $X = \text{Cl}$       c: (II) triène

Ainsi, les électrolyses préparatives sur cathode de mercure des dérivés dihalogénés possédant au moins un halogène en position allylique ou benzylique doivent être réalisées de préférence sur les composés dichlorés. En effet, dans le cas d'une mobilité accrue de l'halogène ( $X = Br$ ), l'élimination peut être réalisée directement sur métal suffisamment réactif.

A ce sujet, signalons que l'emploi d'un métal inerte comme électrode de travail (le platine par exemple) présente peu d'intérêt dans la mesure où on observe une très mauvaise reproductibilité des courbes intensité-potential, en particulier pour des concentrations en dépolarisant supérieures à  $10^{-3} M.$ , ainsi que de très faibles courants en électrolyse.

NB: Pour l'ensemble de ce travail, les électrolyses ont été réalisées à la température ordinaire et les potentiels sont rapportés à l'électrode de référence:  $Ag/AgCl/Cl^-$  (0,1 M) dans le diméthylformamide.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) L.G. FEOKTISTOV et I.G. MARKOVA, J.Gen. Chem. USSR, 40, 979 (1970).
- (2) Travaux effectués au laboratoire: thèses de D. BRETTELE (1970) et de B. HOUPIN (1970).
- (3) S. WAWZONEK et J.H. WAGENKNECHT, J. Electrochem. Soc., 110, 420 (1963).
- (4) T. NAGASE, Bull. Chem. Soc. Jap., 34, 139 (1961).
- (5) P. MARTINET et H. DOUPEUX, C. R. Acad. Sci., 261, 2498 (1965).
- (6) F. TODA, K. KUMADA, N. ISHIGURO et K. AKAGI, Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 3535 (1970).
- (7) Y. MATSUI, R. KAWAKADO et Y. DATE, Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 2913 (1968).