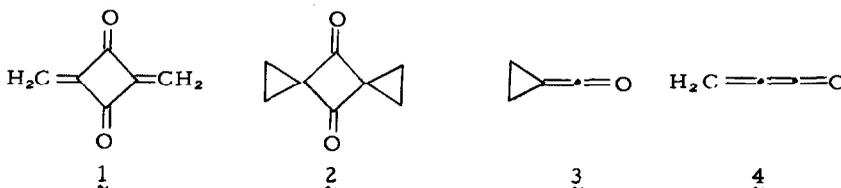


REACTIONS RETRODIENIQUES - VIII<sup>†</sup>  
 SYNTHÈSE DE LA DIMÉTHYLÈNE-2,4 CYCLOBUTANÉDIONE-1,3  
 PAR DOUBLE RÉACTION DE RETRO-DIELS-ALDER.

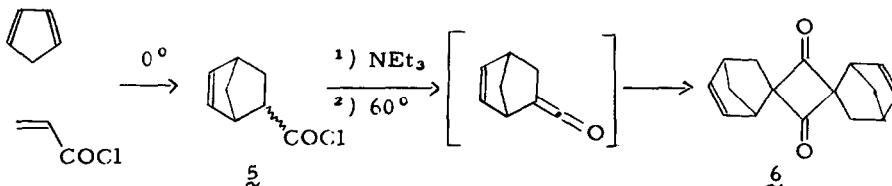
Jean-Louis Ripoll\* et Marie-Claire Lasne.  
 (ERA 391, Département de Chimie, Université, 14032 Caen, France).

L'utilisation d'une réaction rétrodiénique photolytique nous ayant permis<sup>1</sup> d'obtenir la dispiro [2.1.2.1] octanedione-4,8 **2**, via le diméthylènocétène **3**, nous nous sommes proposés de synthétiser, dans le cadre de cette série, la diméthylène-2,4-cyclobutanedione-1,3 **1**, non encore décrite.



Le méthylènocétène **4**<sup>2</sup> n'étant pas, contrairement aux méthylènocétènes substitués<sup>3</sup> et au diméthylènocétène **3**<sup>1,4</sup>, susceptible de se dimériser en cyclobutanedione-1,3, nous avons choisi de préparer la dione **1** et différents composés apparentés par une double réaction de rétro-Diels-Alder. Cette réaction, qui génère simultanément deux doubles liaisons, bien qu'ayant l'avantage d'éviter des intermédiaires insaturés souvent peu stables, ne semble pas avoir été utilisée jusqu'ici dans un but de synthèse<sup>5</sup>. Nous rapportons ici les premiers résultats concernant la préparation, les spectres et la stabilité de la dione **1**.

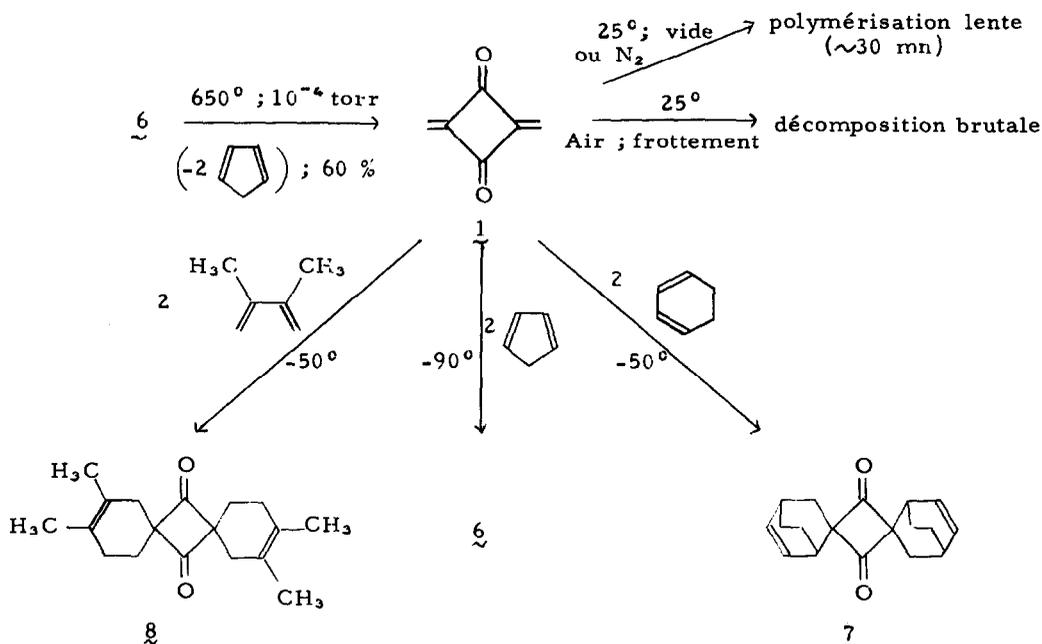
L'action de la triéthylamine sur le chlorure d'acide **5**<sup>6</sup> donne, selon la méthode décrite<sup>7</sup>, la cyclobutanedione **6** (mélange d'isomères, Rdt 80 %); F 93-96°;  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>): 1,20-2,30 (8H); 3,02 (2H); 3,23 (1H); 3,48 (1H); 6,10 (2H); 6,41 (2H);  $\nu_{C=O}$ : 1725 cm<sup>-1</sup>.



La thermolyse-éclair de **6**, à 650° sous 10<sup>-4</sup> torr, conduit uniquement, par piégeage à -35°, à la diméthylène-2,4 cyclobutanedione-1,3 **1** (Rdt ~ 60 % en **1** monomère; le cyclopentadiène, non condensé dans ces conditions, peut être récupéré quantitativement par piégeage à -196°). La structure attendue pour **1** a été confirmée par ses propriétés spectrales:  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>, -60°): 6,13 ppm (s); IR (film solide, -196°): 3090 (C-H), 1715 (C=O) et 1630 cm<sup>-1</sup> (C=C);  $\lambda_{max}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -40°): 357 nm.

<sup>†</sup> partie VII : J.L. Ripoll, à paraître

La dione **1**, solide pourpre (orange en solution) se décomposant brutalement par frottement à l'air, ne se polymérise que lentement (environ 30 minutes) à la température ordinaire sous vide ou azote. Par contre, si **1** est réchauffé en présence d'un diène (cyclopentadiène, cyclohexadiène-1,3 ou di-éthyl-2,3 butadiène-1,3) au dessus du point de fusion de celui-ci, on observe une décoloration rapide et les spectres révèlent alors uniquement la présence respective des diones **6**, **7** [ $\delta$ (CDCl<sub>3</sub>) : 0,90-2,10 (12H), 2,40-3,27 (4H), 6,27 (4H) ; IR (KBr) : 1725 (C=O), 1610 cm<sup>-1</sup> (C=C)] ou **8** [ $\delta$ (CDCl<sub>3</sub>) : 1,56(12H), 1,80-2,26(12H) ; IR (KBr) : 1720 (C=O), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C)] obtenues en mélange d'isomères et identifiées par comparaison (IR, RMN) avec des échantillons authentiques préparés selon la méthode décrite ci-dessus pour la synthèse de **6**.



Nous remercions vivement le Professeur A. Lablache-Combiere et M. J.M. Denis, Université de Lille, dans le laboratoire desquels nous avons effectué les expériences et les enregistrements du spectre IR en cryostat.

#### Références.

- 1 J.L. Ripoll, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 389.
- 2 R.F.C. Brown, F.W. Eastwood et G.L. Mc Mullen, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1976, **98**, 7421 ; *Aust.J.Chem.*, 1977, **30**, 179.
- 3 R.F.C. Brown, F.W. Eastwood et K.J. Harrington, *Aust.J.Chem.*, 1974, **27**, 2373.
- 4 G.J. Baxter, R.F.C. Brown, F.W. Eastwood et K.J. Harrington, *Tetrahedron Letters*, 1975, 4283.
- 5 Une telle réaction a été signalée par A.K. Cheng et J.B. Stothers ; *Can.J.Chem.*, 1977, **55**, 4184.
- 6 W.E. Parham, W.T. Hunter et R. Hanson ; *J.Amer.Chem.Soc.*, 1951, **73**, 5068.
- 7 J.L.E. Erickson, F.E. Collins et B.L. Owen ; *J.Org.Chem.*, 1966, **31**, 480.

(Received in France 29 September 1978)