

TRANSPOSITIONS THERMIQUES DE DERIVES HALOGENES DU DIMETHYLENECYCLOBUTANE ET DU METHYLENECYCLOBUTENE.

Robert Maurin, Christian Piscot et Zoubida Charrouf-Chafchaoui

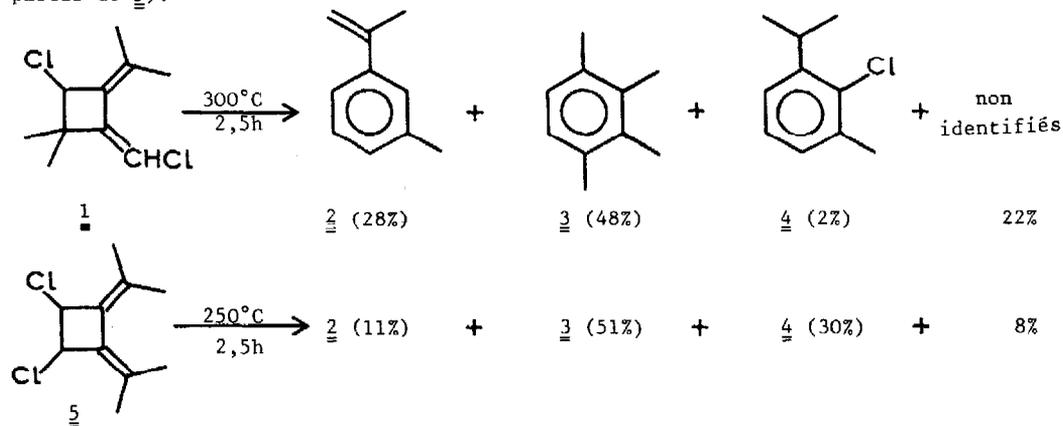
Laboratoire de Chimie, Université Hassan II, Faculté de Médecine, 19, Rue Tarik Ibnou Ziad, Casablanca, MAROC.

Summary: The title substances are converted by pyrolysis, in fair to excellent yields, into aromatic hydrocarbons.

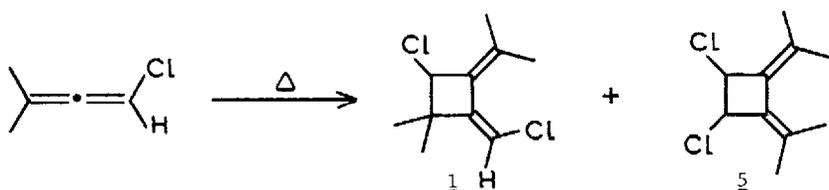
Des travaux récents ont permis de mettre en évidence l'isomérisation thermique de dérivés cyclobutaniques avec rétention de la taille du cycle, comme par exemple les transpositions données par des dérivés du méthylène et du diméthylène cyclobutane (1 à 4) et certaines cyclobutanones (5) ; d'autres se font avec expansion du cycle : c'est notamment le cas des transpositions que donnent les vinylcyclobutanes (6,7) les méthylènespiro [3.n] alcanones et certaines alkylidène cyclobutanones (8).

Nous apportons ici les premiers résultats relatifs au comportement thermique de dérivés du diméthylène cyclobutane halogénés en position allylique et en position vinylique ; leur transposition pouvait, *a priori*, se faire avec agrandissement ou avec rétention de la taille du cycle ; la possibilité d'élimination soit d'une molécule de chlore, soit d'une ou deux molécules d'acide chlorhydrique provoquant un accroissement du degré d'insaturation est susceptible d'apporter de nouveaux éléments de discussion.

Les substrats de base isomères 1 et 5, traités indépendamment, conduisent tous deux aux mêmes dérivés du benzène avec des rendements convenables (75% à partir de 1, 50% à partir de 5).



Il faut préciser que les composés 1 et 5 étudiés ici sont obtenus en proportions sensiblement équivalentes par dimérisation thermique du même chloroallène (12)



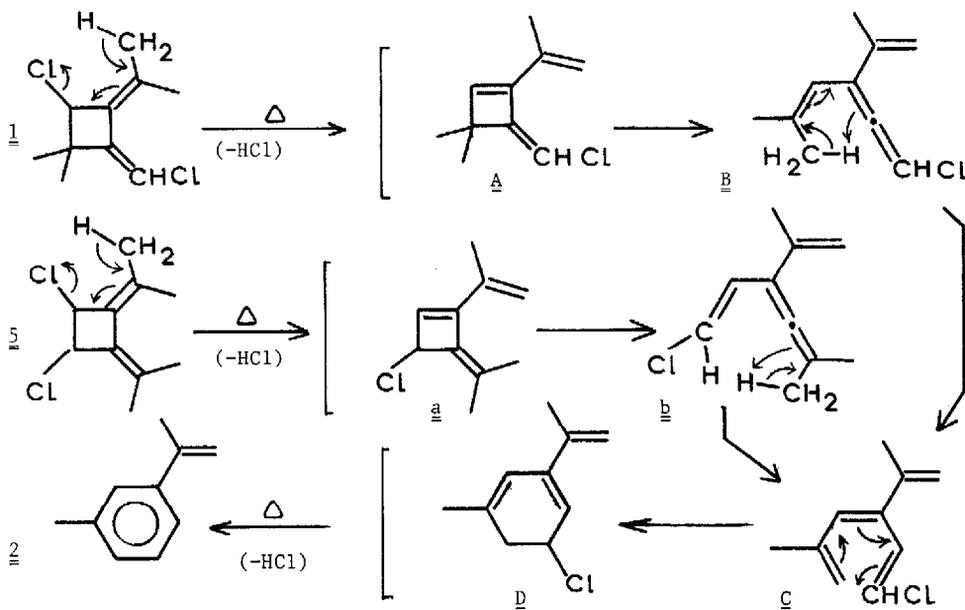
Ainsi, à partir d'un chloroallène dont la synthèse est aisée (12 et ref citées), on peut, par simple chauffage et sans aucune séparation, obtenir des aromatiques ce qui présente un intérêt sur le plan de la synthèse.

Les résultats obtenus peuvent être interprétés comme la conséquence d'un équilibre entre les deux composés 1 et 5 et seul l'un ou l'autre évoluerait pour donner des aromatiques ; une telle hypothèse est parfaitement plausible compte tenu des données de la littérature sur l'interconversion des diméthylène-1,2 cyclobutanes (2) et des méthylène-cyclobutanones (5), mais un tel équilibre n'a jamais pu être mis en évidence entre 1 et 5.

La deuxième possibilité implique la formation d'un intermédiaire commun à partir de 1 et 5 ;

On peut noter qu'avec 3 degrés d'insaturation au départ la formation d'un aromatique implique l'élimination d'une molécule de chlore pour la formation du composé 3, d'une molécule d'HCl pour le composé 4, de deux molécules d'HCl pour le composé 2.

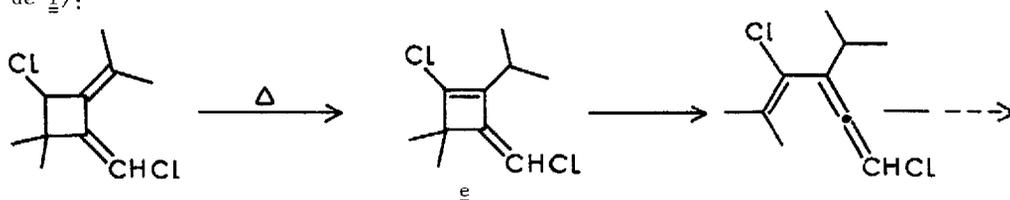
Si aucun processus satisfaisant qui expliquerait la formation du prehnitène 3 ne peut être avancé pour l'instant, la formation du composé 2 à partir de 1 et 5 peut s'interpréter par les processus successifs décrits ci-dessous :



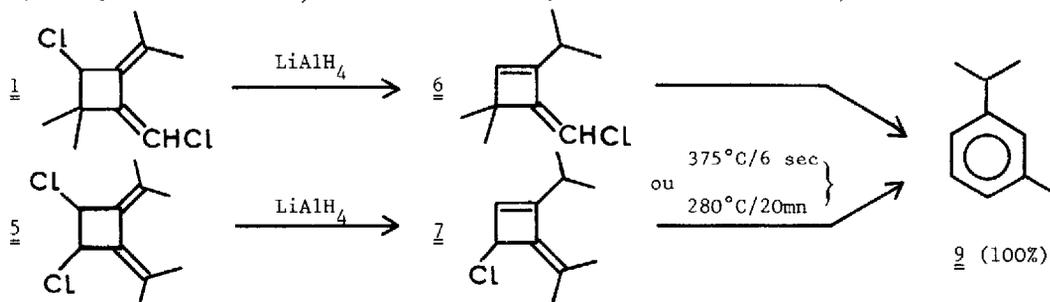
A partir de 1 la première étape fait intervenir une élimination d'acide chlorhydrique et conduit à un isopropénylcyclobutène A dont l'ouverture thermiquement induite donne le dérivé vinylallénique B ; ce dernier fait l'objet d'une transposition sigmatropique 1-5 (processus  $\pi^2_s + \pi^2_s + \sigma^2_s$ ) en accord avec les règles de conservation de la symétrie des orbitales moléculaires (9).

Le tétraène entièrement conjugué C est une pierre angulaire pour l'obtention de 2, en effet cet intermédiaire peut également être obtenu à partir de 5: la première étape qui conduit à a est identique à l'élimination qui donnait A à partir de 1, l'ouverture de a conduit à l'intermédiaire b apparenté au vinylallène qui, *via* une transposition sigmatropique 1-3 d'hydrogène donne l'intermédiaire C évoqué ci-dessus et qui est commun aux deux processus.

La conversion hexatriène-1,3,5 (C)-cyclohexadiène-1,3 (D) est particulièrement aisée (10,11), l'aromatisation par élimination de la deuxième molécule d'HCl conduit au composé 2. La formation du chlorométacymène 4 fait intervenir des processus analogues à ceux qui viennent d'être décrits, il ne nous paraît donc pas utile de les développer ici, nous précisons seulement que la première étape, tant à partir de 1 que de 5 implique une transposition sigmatropique 1-3 d'hydrogène suivant un processus  $\pi^2_s + \sigma^2_a$ , ce qui conduit à nouveau à des dérivés du méthylèncyclobutène dont l'ouverture donnera des vinylallènes (Cf ci-dessous à partir de 1):



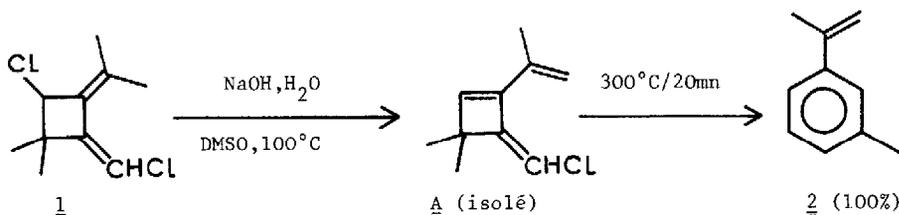
L'intervention d'un dérivé du méthylèncyclobutène a été postulée dans tous les cas ; un argument capital en faveur d'une telle intervention est apporté par l'étude des composés 6 et 7 voisins des intermédiaires supposés A, a et e, préparés par réduction de 1 et 5 (12) qui, lorsqu'on les chauffe, donnent des aromatiques avec un rendement quantitatif.



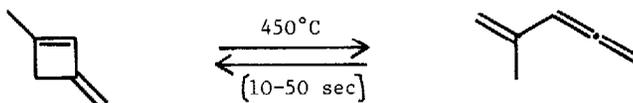
On peut noter que ces réactions se font dans des conditions sensiblement plus douces que celles effectuées à partir de 1 et 5 ce qui est un argument supplémentaire en faveur d'un tel intermédiaire, sa formation apparaissant comme l'étape la plus difficile.

On constate également que dans les exemples développés ci-dessus la réaction est univoque, l'orientation vers 2 ou 4 à partir de 1 et 5 serait alors déterminée par la nature du cyclobutène formé lors de la première étape.

Ceci est confirmé par l'obtention exclusive de 2 à partir de l'isopropé-nylcyclobutène 1 qui a été préparé par une autre voie à partir de 1 (12)



En ce qui concerne l'évolution des dérivés du méthylèncyclobutène, il est bien connu que les cyclobutènes s'ouvrent thermiquement en donnant des diènes conjugués (13) ; dans le cas particulier d'un méthylèncyclobutène cette ouverture conduit naturellement à un vinylallène, une interconversion de ce type est décrite dans la littérature (14) :



Dans le cas étudié ici, la présence de substituants méthyle en position 1 et 5 de l'enchaînement triène-1,2,4 permet la formation de l'intermédiaire conjugué C ; à ce moment là, l'équilibre décrit ci-dessus est totalement déplacé dans le sens de la formation du vinylallène : l'aromatisation par perte d'HCl consécutive à la cyclisation étant bien entendu irréversible.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.J. Gajewski et Chung Nan Shih, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4532, (1967)
- (2) -ibid- 91, 5900, (1969)
- (3) W.V.E. Doering et W. Dolbier, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4534, (1967)
- (4) J.E. Baldwin et R.H. Fleming, (a) J. Amer. Chem. Soc. 94, 2140, (1972)  
(b) -ibid- 95, 5249, (1973) ; (c) -ibid- 95, 5236, (1973) ; (d) -ibid- 95, 527, (1973)
- (5) M. Bertrand; J.L. Gras et G. Gil, Tetrahedron letters 37, (1974)
- (6) G.G. Overberger et A.E. Borchet, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1007, (1960)
- (7) R.G. Ellis et H.M. Frey, Trans. Faraday. Soc., 59, 2076, (1963)
- (8) M. Bertrand, G. Gil, A. Junino et R. Maurin, (a) Tetrahedron letters 1979, (1977) ;  
(b) J. Chem. Res. (sous presse)
- (9) R.B. Woodward et R. Hoffman, "The conservation of orbital symmetry", Verlag Chemie 1960
- (10) E.N. Marvel, G. Caple et B. Schatz, Tetrahedron letters 385, (1965)
- (11) E. Vogel, W. Grimme et E. Dinne, Tetrahedron letters 391, (1965)
- (12) R. Maurin, G. Lèandri et M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr. 530, (1971)
- (13) R.E.K. Winter, Tetrahedron letters, 1207, (1967)
- (14) E. Gil-Av et J. Herling, Tetrahedron letters 1, (1967)

(Received in France 15 April 1980)