

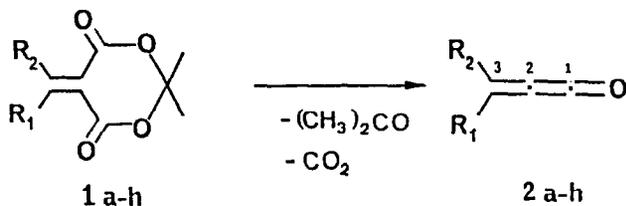
SYNTHESE ET REACTIVITE COMPAREE D'ALKOXY
 ET DE THIOALKOXYMETHYLENOCETENES

A. Ben Cheikh, H. Dhimane, J.C. Pommelet*, J. Chucho

Laboratoire de Chimie Organique Physique, associé au C.N.R.S.,
 Université de Reims Champagne-Ardenne, B.P. 347, 51062 REIMS

Abstract : Heterosubstituted methyleneketenes **2d-g** are obtained by flash-vacuum pyrolysis of Meldrum's acid derivatives **1d-g**. The methoxymethyleneketene **2e** is stable for a few hours at room temperature and gives **3e** by dimerization ; in contrast, the more reactive thiomethoxymethyleneketenes **2f-g** are easily converted to **4f-g** by intramolecular rearrangement.

L'intérêt porté aux cumulènes et hétérocumulènes n'a cessé de croître ces dernières années. Certains de ces composés ont été découverts dans le milieu interstellaire¹ et par ailleurs de nombreux travaux théoriques et spectroscopiques ont été consacrés à l'étude structurale de ces systèmes cumuléniques.^{2,3} Les hétérocumulènes ont été classés récemment en deux catégories selon le nombre d'électrons (6 ou 8) impliqués dans le système.⁴ On trouve notamment parmi les systèmes à 8 électrons qui sont les moins réactifs, les aminométhylènthiocétènes, composés suffisamment stables pour être isolés.^{5,6} Par contre, les alkylidène- ou arylidènocétènes **2a,b** ne comportant pas d'hétéroatome sur le carbone C-3 sont des intermédiaires fugaces obtenus en phase gazeuse et mis en évidence par spectroscopie IR à basse température.⁷ Le premier exemple de méthylènocétène raisonnablement stable en solution à température ordinaire (aminométhylènocétène cyclique **2c**⁸) porte un atome d'azote sur le carbone sp². Nos travaux sur la synthèse d'hétérocumulènes et sur l'étude de leur réactivité thermique⁹⁻¹¹ nous ont amenés à rechercher d'autres méthylènocétènes stables et nous ont incités à comparer la réactivité respective des méthoxy et thiométhoxy-méthylènocétènes **2d-g** (R₁ = O et S).



a) R₁=R₂=alkyle

b) R₁=R₂=aryle

c) R₁, R₂=-N(CH₂)₃-

d) R₁=OCH₃, R₂=H

e) R₁=OCH₃, R₂=CH₃

f) R₁=SCH₃, R₂=CH₃

g) R₁=SCH₃, R₂=SCH₃

h) R₁=R₂=CH₃

Figure 1

La thermolyse éclair ($p=10^{-4}$ - 10^{-5} torr) des dérivés de l'acide de Meldrum $\underline{1d-g}^{12-14}$ permet d'accéder aux méthylèncécétènes $\underline{2d-g}$ (Tableau 1). Ces cumulènes sont recueillis à la sortie du tube de thermolyse sur une pastille de NaCl refroidie à l'azote liquide¹⁵ et les spectres IR de $\underline{2}$ sont enregistrés directement à l'état condensé. Dans tous les cas, on observe une bande entre 2000-2100 cm^{-1} caractéristique des méthylèncécétènes. Nous avons reproduit également la pyrolyse de $\underline{1h}$ ($R_1=R_2=\text{CH}_3$) et obtenu un spectre IR identique à celui du diméthylméthylèncécétène $\underline{2h}$ (2090 cm^{-1} ^{7a}). Alors que cette bande disparaît au cours de l'enregistrement du spectre de $\underline{2h}$ à basse température, celle des cumulènes $\underline{2d-g}$ ne disparaît qu'après évaporation de l'azote

Tableau 1 : Formation des cumulènes $\underline{2}$ par pyrolyse des composés $\underline{1}$

| Composés $\underline{1}$ | $\underline{1d}^{12}$ | $\underline{1e}^{12}$ | $\underline{1f}^{14}$ | $\underline{1g}^{13}$ | $\underline{1h}^{7a}$ |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R_1 | CH_3O | CH_3O | CH_3S | CH_3S | CH_3 |
| R_2 | H | CH_3 | CH_3 | CH_3S | CH_3 |
| température de décomposition de $\underline{1}$ ($^\circ\text{C}$) | 400 | 450 | 420 | 500 | 430 |
| cumulène, $\underline{2}$ IR (cm^{-1}) | 2030 | 2060 | 2060 | 2070 | 2090 |

liquide (disparition progressive de la bande à 2000-2100 cm^{-1} en moins d'une heure). Ainsi, conformément à ce que suggéraient les résultats déjà obtenus avec $\underline{2c}^8$ les amino-, alkoxy- et thioalkoxyméthylèncécétènes sont beaucoup plus stables que les alkylidène- et arylidèncécétènes $\underline{2a,b}^7$.

Le méthoxyméthylèncécétène $\underline{2d}^{16}$ a une stabilité en solution comparable à celle de $\underline{2c}^8$. Les spectres ^1H et ^{13}C de $\underline{2d}$ ont été enregistrés dans CD_2Cl_2 ¹⁷ entre -70° et $+28^\circ\text{C}$; $\underline{2d}$ est stable jusqu'à -20° et à cette température les signaux à 3,85 et 8,85 p.p.m. en RMN ^1H disparaissent en 3 h (polymérisation). La présence d'un groupement alkyle sur le carbone C-3 augmente la stabilité

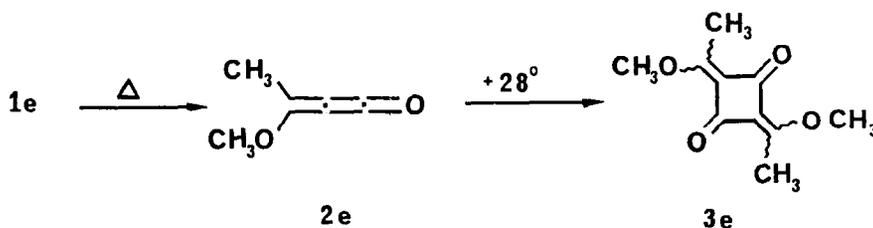


Figure 2

du cumulène. Ainsi 2e ($R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$) est très stable dans CD_2Cl_2 ¹⁷ jusqu'à 0°C et n'évolue que très lentement à $+28^\circ\text{C}$ pour disparaître progressivement après 8 à 10 heures en donnant un mélange des deux isomères de la bis (méthoxyéthylidène)-2,4 cyclobutanedione-1,3 3e (Figure 2) caractérisée par IR et RMN¹⁸ (Rdt 40%).

Par ailleurs, le traitement des méthylèncécènes 2d,e par l'eau ou le méthanol conduit aux acides ou aux esters acryliques de structure connue.^{19,20}

La présence d'un atome de soufre sur le cumulène confère une plus grande réactivité thermique intramoléculaire au méthylèncécène. La thermolyse éclair des dérivés 1f,g à des températures supérieures à 520°C conduit aux hétérocycles 4f,g²¹ (4f : 71% ; 4g : 58%) qui sont les tautomères d'hydroxy-3 thiophènes. Ce type de réarrangement avait déjà été observé en série

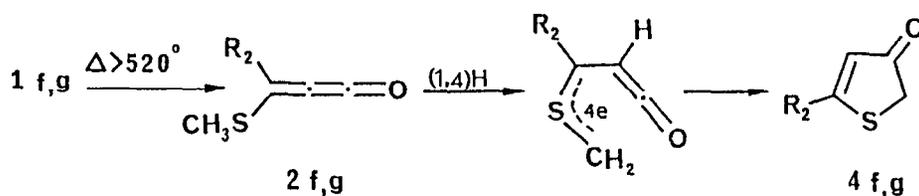


Figure 3

azotée, avec 1c en particulier,^{8,9,11} mais la migration-1,4 d'hydrogène impliquée dans la réaction nécessitait des températures beaucoup plus élevées ($580\text{--}600^\circ\text{C}$). Par contre en série oxygénée, nous n'avons jamais observé de cyclisation en hydroxyfuranne, même en soumettant les méthoxy-méthylèncécènes 2d,e à 700°C .

Ces résultats démontrent clairement l'influence de l'hétéroatome sur la réactivité thermique et la durée de vie du cumulène 2. Les travaux actuellement en cours sur d'autres méthylèncécènes mono et dihétero substitués devraient nous permettre de préciser les facteurs responsables de la stabilité et des réactivités intra et intermoléculaires de ces systèmes.

Remerciements : Monsieur A. Ben Cheikh remercie la Région Champagne-Ardenne pour son aide financière.

REFERENCES ET NOTES :

1. a) M.C. Lasne, J.L. Ripoll, J.M. Denis, *Actualité Chimique*, 1985, 39
- b) C. Wentrup, H. Briehl, P. Lorenčák, U.J. Vogelbacher, H.W. Winter, A. Maquestiau, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1337
- c) S. Green, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1981, **32**, 103
- d) H. Bock, R. Dammel, D. Jaculi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7844.

2. a) L. Farnell, L. Radom, Chem. Phys. Lett., 1982, 91, 373.
b) L. Farnell, L. Radom, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 25.
3. a) R.D. Brown, K.G. Dyall, P.S. Elmes, P.D. Godfrey, D. McNaughton, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 729.
b) R.D. Brown, R. Champion, P.S. Elmes, P.D. Godfrey, *ibid*, 1985, 107, 4109 et 4112.
c) G. Maier, H.P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, Angew. Chem. Internat. Ed., 1988, 27, 566.
4. E. Schaumann, Tetrahedron, 1988, 44, 1827.
5. M. Parmantier, J. Galloy, M. Van Meerssche, H.G. Viehe, Angew. Chem. Internat. Ed. , 1975, 14, 53.
6. J. Rheinheimer, Diplom Thesis, TU Braunschweig 1983.
7. a) R.F.C. Brown, F.W. Eastwood, K.J. Harrington, Aust. J. Chem., 1974, 27, 2373.
b) R.F.C. Brown, F.W. Eastwood, G.L. McMullen, *ibid.*, 1977, 30, 1979.
c) R.F.C. Brown, F.W. Eastwood, The Chemistry of ketenes, allenes and related compounds, S. Patai, J. Wiley and Sons, New York, 1980, 757.
8. P. Lorenčák, J.C. Pommelet, J. Chucho, C. Wentrup, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, 369.
9. H. Dhimane, J.C. Pommelet, J. Chucho, G. Lhommet, M.G. Richaud, M. Haddad, Tetrahedron Lett., 1985, 26, 833.
10. H. Dhimane, J.C. Pommelet, J. Chucho, G. Lhommet, M. Haddad, *ibid*, 1987, 28, 885.
11. J.C. Pommelet, H. Dhimane, J. Chucho, J.P. Célérier, M. Haddad, G. Lhommet, J. Org. Chem., sous presse.
12. G.A. Bihlmayer, G. Derflinger, J. Derkosch, O.E. Polansky, Monatsh. Chem., 1967, 98, 564.
13. Xian Huang, Bang-Chi Chen, Synthesis, 1986, 967.
14. Xian Huang, Bang-Chi Chen, *ibid.*, 1987, 481.
15. Disque en NaCl situé à 2 cm du tube de thermolyse (60 cm de long). Pour l'appareillage, voir H. Briehl, A. Lukosch, C. Wentrup, J. Org. Chem., 1984, 49, 2772 et réf. citées.
16. La formation de 2d avait déjà été suggérée : G.J. Baxter, R.F.C. Brown, F.W. Eastwood, K.J. Harrington, Aust. J. Chem., 1977, 30, 459.
17. a) 2d : RMN¹H δ(CD₂Cl₂, -20°), 3,85 δ(d, 3H), 8,85 (q, 1H, 0,75 Hz) ; RMN¹³C δ(CD₂Cl₂) 57,1 (OMe), 76,2 (C-2), 175,8 (C-3), 177,5 (C-1).
b) 2e : RMN¹H δ(CD₂Cl₂) 3,77 (s, 3H), 2,28 (s, 3H) ; RMN¹³C δ(CD₂Cl₂), 28,9 (Me), 58,4 (OMe), 68,6 (C-2), 174,1 (C-1), 185,8 (C-3).
18. 3e : RMN¹H δ(CDCl₃) maj (70%) 2,22 (s, 3H), 4,12 (s, 3H) ; min (30%) 2,24 (s, 3H), 4,11 (s, 3H) ; RMN¹³C δ(CDCl₃) 126,8 (MeO=C), 166,4 (MeO-C=), 183,6 (C=O) ; maj 17,9 (Me), 62,3 (OMe) ; min 18,3 (Me), 62,1 (OMe). IR 1675, 1550 cm⁻¹ ; masse : 197 (14), 196 (100), 125 (83), 99 (36).
19. a) M. Hojo, R. Masuda, S. Sakaguchi, M. Takagawa, Synthesis, 1986, 1016.
b) Y. Vo Quang, D. Marais, L. Vo Quang, F. Je Goffic, Tetrahedron Lett., 1983, 24, 5209.
20. E.E. Smisman, A.N. Voldeng, J. Org. Chem., 1964, 29, 3161.
21. a) 4f : RMN¹H δ(CDCl₃) 2,30 (s, Me), 3,60 (s, 2H), 5,95 (s, 1H) ; RMN¹³C δ(CDCl₃) 19,8 (Me), 41,7 (CH₂), 122,0 (CH=), 180,4 (C=), 202,8 (C=O) ; masse : 114 (100), 86 (28), 71 (22).
b) 4g : RMN¹H δ(CDCl₃) 2,58 (s, Me), 3,73 (s, 2H), 6,0 (s, 1H) ; RMN¹³C δ(CDCl₃) 16,5 (s, Me), 41,2 (CH₂), 116 (CH=), 183,1 (C=), 198,6 (C=O) ; masse : 146 (100), 131 (15), 118 (5).

Received in France 18 July 1988)