

TRIMETHYLENEMETHANE - FORMATION POSSIBLE LORS DE LA PYROLYSE D'ESTERS
DU METHYLENE-2 PROPANEDIOL-1,3^(*)

Jean-Pierre Schirmann et Francis Weiss
(Ugine-Kuhlmann, C.R.L., 69-Pierre-Bénite, France)

(Received in Belgium 17 July 1967)

La succession rapide des publications sur le triméthylèneméthane nous incite à exposer les résultats de nos recherches en cours sur cette question.

Le calcul attribue une structure de triplet fondamental au triméthylèneméthane (1), et cette espèce, stable à très basse température, a pu être observée par spectroscopie de R.P.E. dans les produits de photolyse de la méthylène-4 pyrazoline-1 (2a) et de la méthylène-3 cyclohexanone (2b). Cette même espèce est sans doute l'intermédiaire menant au diméthylène-1,4 cyclohexane, par couplage, lors de l'action des vapeurs de métaux alcalins sur l'iodométhyl-2 iodo-3 propène (3). En revanche la formation exclusive de méthylènenecyclopropane dans la pyrolyse de la méthylène-4 pyrazoline-1 (4) s'interprète en attribuant une structure électronique de singulet au triméthylèneméthane intermédiaire, dans ce cas (5). D'un autre côté nous avons montré que la structure particulière du triméthylèneméthane jouait un rôle déterminant dans les réactions de transposition de certains dérivés α, α' -disubstitués de l'isobutène (6).

Parmi les moyens de produire le triméthylèneméthane libre, au moins à titre transitoire, à partir de dérivés de l'isobutènediol, nous avons envisagé en premier lieu la pyrolyse des esters carboxyliques, espérant assister au clivage homolytique de chaque groupe acyloxy, à l'image de celui qui a lieu lors de la pyrolyse des esters, notamment des benzoates, allyliques (7, 8), méthallyliques (8) et benzyliques (9). Un résultat positif a déjà été obtenu avec l'oxalate, dont la pyrolyse à 450° donne environ 5 % de diméthylène-1,4 cyclohexane, mais pas de méthylènenecyclopropane (10).

La transestérification de l'isobutènediol avec l'oxalate d'éthyle, en présence de titanate de butyle, donne un polyester, liquide jaune visqueux, de poids moléculaire moyen égal à 1400 environ, avec un rendement de 92 %. Ce produit ne dépolymérise pas au chauffage, se comportant ainsi comme d'autres polyoxalates de diols-1,3 (11), mais se transforme à 200° en un polymère solide, infusible. Le polyester liquide, introduit goutte à goutte dans un tube en U de 12 x 700 mm en acier inoxydable NSMC, chauffé à 450°, sous un léger courant d'azote, se décompose avec dégagement de CO₂. La fraction gazeuse, piégée par condensation dans l'azote liquide, ne contient pas de méthylènenecyclopropane, du moins pas en quantité décelable par chromatographie en phase gazeuse ou par spectrométrie de masse. La fraction liquide est un mélange complexe comprenant, outre le diméthylène-1,4 cyclohexane, de l'eau, de l'éthanol, de l'acétone, de la méthacroléine, de la méthylol-2 acroléine, de l'isobutènediol, de l'oxalate d'éthyle et deux esters non identifiés.

^(*) Dérivés α, α' -disubstitués de l'isobutène, III^e partie ; II^e partie = (6)

