

## REACTIONS RETRODIENIQUES—III OBTENTION DU DIMETHYLENÉCÉTÈNE PAR RÉACTION RETRODIENIQUE PHOTOLYTIQUE: SYNTHÈSE DE LA DISPIRO[2.1.2.1]OCTANÉDIONE-4,8

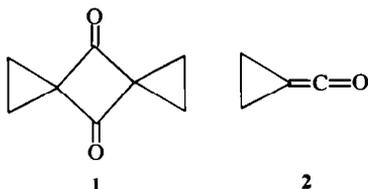
J. L. RIPOLL

ERA 391, Département de Chimie, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

(Received in France 12 November 1975; Received in the UK for publication 2 February 1976)

**Abstract**—The spirocyclopropylketone **4**, synthesized from methyleneketone **5** was submitted to thermal and photolytic retro-diene reactions. While the thermal cleavage of ketone **4** leads only to the vinylketene **3**, propyne and allene, photolysis gives the dimethyleneketone **2** (trapped by water or aniline) or its dimer **1**.

Si les cyclobutanédiones-1,3 dimères des polyméthylénécétènes  $(CH_2)_nC=C=O$  ( $n = 3-6$ ) sont facilement accessibles par action d'une amine sur le chlorure d'acide correspondant,<sup>1</sup> ou pyrolyse d'une diazocétone,<sup>2</sup> la dispiro[2.1.2.1]octanédione-4,8 **1** n'a par contre pu être obtenue par cette voie. La non-décomposition du sel d'ammonium quaternaire formé en diméthylénécétène **2** est attribuée à la tension interne du cycle (I strain).<sup>3</sup>



Si l'intermédiaire de diméthylénécétènes a été proposé dans la réaction du diazométhane sur le suboxyde de carbone<sup>4</sup> ou dans la photolyse de ce dernier en présence d'éthylène,<sup>5</sup> le diméthylénécétène **2** et la dispiro[2.1.2.1]octanédione-4,8 **1** sont demeurés jusqu'alors inconnus, un essai d'obtention de **2** par thermolyse de spiro[2.3]hexanones-4 ayant en particulier conduit au vinylcétène **3**.<sup>6</sup> Pour d'autres tentatives de synthèse de **2**, voir aussi Refs. 7 et 8.

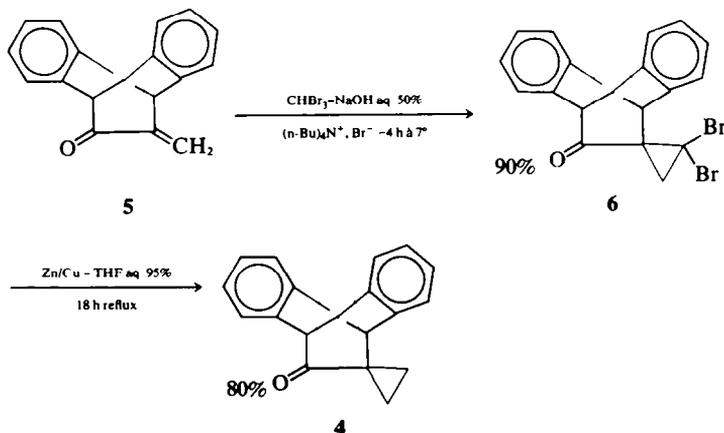
Dans le cadre de cette série (précédente publication<sup>9</sup>) nous avons donc synthétisé la cétone cyclopropylspiranique **4** susceptible de conduire au cétène **2** par thermolyse ou surtout par photolyse. Il a en effet été constaté<sup>10,11</sup> que

la réaction rétrodiénique photolytique d'éthanoanthracènes est facilitée par la présence d'un groupe carbonyle situé de façon à permettre l'élimination d'une molécule de cétène (cycloreversion  $-[4\pi, +2\pi_s]$ ). Si la thermolyse de la cétone **4** ne donne que des produits d'ouverture du cycle cyclopropanique, nous montrons par contre que la photolyse de **4** conduit exclusivement au diméthylénécétène **2** caractérisé par son dimère **1** est ses produits d'addition avec l'eau et l'aniline.

La réaction par transfert de phase<sup>12</sup> du dibromocarbène sur la méthylénécétone **5**<sup>11</sup> conduit à la cétone bromée **6** qui, réduite par le couple Zn/Cu<sup>13</sup> donne finalement la spirocétone **4**.

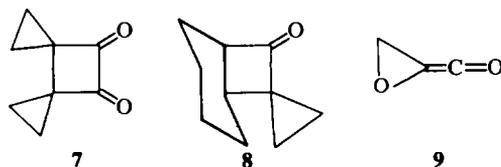
### Photolyse de **4**

L'irradiation de la cétone **4**, effectuée dans l'éther saturé d'eau, conduit uniquement et quantitativement au dianthracène et à l'acide cyclopropanecarboxylique; la photolyse de **4** dans l'éther anhydre en présence d'aniline donne de même uniquement le cyclopropanecarboxanilide et le dianthracène [en particulier, la présence d'acide vinylacétique ou dérivés n'a pu être détectée dans ces photolyses]. L'irradiation de **4** dans le pentane anhydre permet enfin d'isoler (outre le dianthracène) la cyclobutanédione **1** avec un rendement d'environ 40%; la structure **1**, attendue pour le produit de dimérisation du cétène **2**, est confirmée par l'ensemble des propriétés spectrales de ce composé; la dispiro[2.0.2.2]octanédione-7,8 **7**, isomère de **1**, a été antérieurement décrite.<sup>14</sup> La présence de bicyclopropylidène n'a jamais été



détectée dans cette photolyse. La photodécarbonylation des tétraméthylcyclobutanedione-1,3 et dispiro[5.1.5.1] tétradécanedione-7,14 en tétraméthyléthylène et bicyclohexylidène étant connue<sup>15-17</sup> comme s'effectuant dès 300 nm (filtre Pyrex), on pouvait en effet s'attendre ici à une photodécarbonylation de la dicétone **1** conduisant au bicyclopropylidène; la plus grande difficulté de rupture de la liaison carbonyle-cyclopropane constatée ici pourrait être attribuée à un certain effet de conjugaison.

effectuée en accord avec les auteurs<sup>18</sup>. D'autre part, l'oxadiméthylèncétène **9** a été lui aussi récemment obtenu par réaction rétrodiénique photolytique.<sup>19</sup>



#### PARTIE EXPERIMENTALE

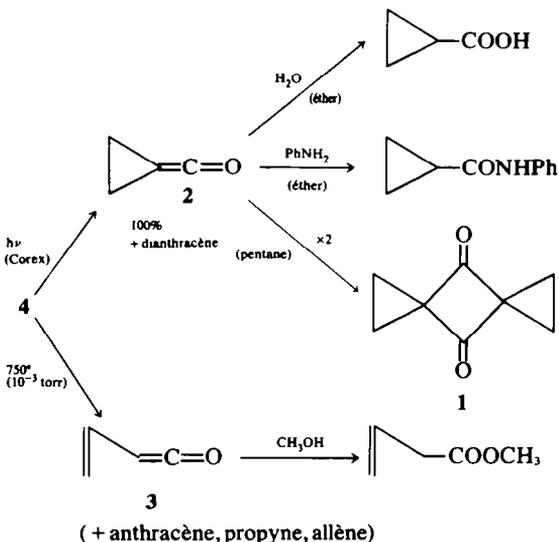
Tous les composés nouveaux rapportés ci-dessous ont donné des analyses élémentaires (C et H  $\pm 0.3\%$ , autres éléments  $\pm 0.6\%$ ) ou des spectres de masse en accord avec leur formule moléculaire; les produits obtenus déjà décrits (dianthracène, acide cyclopropanecarboxylique, cyclopropanecarboxanilide, vinylacétate de méthyle, propyne, allène) ont été identifiés par comparaison (F, IR, RMN) avec des échantillons authentiques. En RMN, les  $\delta$  sont exprimés en ppm avec SiMe<sub>4</sub> comme référence interne; dans le spectre de masse de **1** seules sont mentionnées les fragmentations d'intensité relative  $\geq 10\%$ .

(Oxo-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène)-11-spiro-1'-(dibromo-2'2' cyclopropane) **6**

Une solution de méthylèncétène **5** (15 g)<sup>11</sup> et bromure de tétran-butylammonium (0.25 g) dans 61 cm<sup>3</sup> de bromoforme est refroidie dans un bain d'eau thermostaté à 7°; on ajoute une solution de soude (40 g) dans 40 cm<sup>3</sup> d'eau et agit vigoureusement le mélange durant 4 h. Après dilution par l'eau et le chloroforme, la phase organique est décantée, lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium, séchée et filtrée sur une courte colonne d'alumine. Après évaporation du solvant le résidu est cristallisé dans un litre d'éthanol absolu. On isole ainsi 20 g de cétone bromée **6** (4 g de **6** sont encore obtenus après concentration des eaux mères; Rdt total 92%), F 193° (EtOH);  $\nu_{C=O}$  (KBr) 1710 cm<sup>-1</sup>;  $\delta_{(CDCl_3)}$  1.88 et 2.04 (2 d sym, J 7 Hz, 2 H) - 4.56 (s, 1 H) - 5.11 (s, 1 H) - 7.35 (m, 8 H).

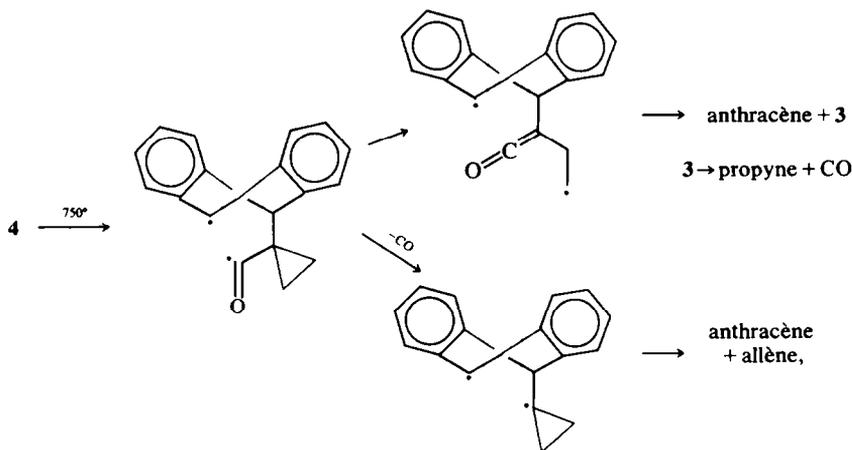
(Oxo-12 éthano-9,10 dihydro-9,10 anthracène)-11-spiro-cyclopropane **4**

Au couple Zn/Cu<sup>20</sup> (50 g) on ajoute 475 cm<sup>3</sup> de THF, 25 cm<sup>3</sup> d'eau et 10 g de cétone bromée **6**. Après 18 h d'agitation à reflux, le THF est évaporé et le résidu additionné d'eau et d'éther. La phase étherée est décantée, lavée à l'eau, séchée et le solvant évaporé. Le résidu est recristallisé deux fois dans l'éthanol à 80%. On isole ainsi 5 g (82%) de cyclopropylcétone **4**, F 195° (EtOH aq.);  $\nu_{C=O}$



#### Thermolyse de **4**

La thermolyse en phase vapeur à 750° de la cétone **4** conduit, en dehors de l'anthracène, au mélange vinylcétène (35%, piégé sous forme de vinylacétate de méthyle)-propyne (52%)-allène (13%); la formation de diméthylèncétène n'a pas été détectée. Cette distribution des produits de thermolyse de **4** est très comparable à celle déjà observée lors de la thermolyse de la cétone **8** dans des conditions similaires et peut être interprétée par le même mécanisme.<sup>6</sup>



Note ajoutée à la correction du manuscrit. Les composés **1** et **2** viennent également d'être synthétisés par thermolyse de l'acétone de l'acide cyclopropanedicarboxylique-1,1.<sup>18</sup> RMN de **1**:  $\delta_{(CDCl_3)}$  = 1.93 (s) au lieu de 2.93 indiqué par erreur (correction

(KBr) 1705 cm<sup>-1</sup>;  $\delta_{(CDCl_3)}$  0.87 et 0.97 (2 t sym, J 2 Hz, 4 H) - 3.70 (s 1H) - 4.94 (s, 1 H) 7.20 (m, 8 H).

#### Photolyse de **4**. Dispiro[2.1.2.1]octanedione-4,8 **1**

(a) La cétone **4** (1 g) est photolysée 20 h dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther saturé d'eau (lampe Hanovia 100 W-filtre Corex). Après

séparation par filtration du dianthracène, F 260–280° (0.7 g, 97%), la solution étherée est extraite par 25 cm<sup>3</sup> de soude aqueuse à 10%. La phase aqueuse est lavée à l'éther, acidifiée par l'acide chlorhydrique et extraite à l'éther. Après lavage, séchage et évaporation du solvant, on isole 0.35 g d'acide cyclopropanecarboxylique pur (Rdt 100%).

(b) La photolyse de **4** (1 g) dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre contenant 0.5 g d'aniline est effectuée comme précédemment. Après élimination du dianthracène par filtration et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur alumine (éluant: chloroforme 95% + méthanol 5%) on obtient ainsi un solide qui, recristallisé dans l'éthanol aqueux, permet d'isoler 0.3 g de cyclopropanecarboxanilide pur F 111° (Rdt 45%).

(c) La cétone **4** (0.5 g) est irradiée 10 h (filtre Corex) sous azote dans 200 cm<sup>3</sup> de pentane anhydre. Après filtration de 0.34 g (95%) de dianthracène le pentane est concentré à pression ordinaire jusqu'à 20 cm<sup>3</sup> environ puis refroidi à -25°. Il cristallise ainsi 52 mg de dicétone **1** (38%) qui est purifiée par sublimation sous azote (130°, 760 torr): cristaux blancs F 125° (sublimation);  $\delta_{\text{CCl}_4}$ : 1.86 ppm (s); IR (KBr): 3083 (f), 1720 (F), 1335 (F), 1062 (m), 997 (m), 777 (m) et 718 cm<sup>-1</sup> (f);  $\lambda_{\text{max}}$  (cyclohexane): 253 nm ( $\epsilon$ : 530), 269 (145), 275 (124) 281 (172) 285 (84), 292 (61), 320 (47) 356 (28), 375 (27); spectre de masse (70 eV):  $m/e$  = 136 (M<sup>+</sup>, 21), 80 (12), 79 (28), 68 (30), 40 (100), 39 (50), 38 (11), 28 (21%).

#### Thermolyse de **4**

La cétone **4** (106 mg, 0.430 mmole) est thermolysée à 750° sous 10<sup>-3</sup> torr selon la technique décrite.<sup>9</sup> Outre le mélange anthracène (90%)–**4** (10%) se déposant à la sortie du tube de pyrolyse, on recueille dans le piège [refroidi à -180° et contenant le mélange CDCl<sub>3</sub> (200  $\mu$ l)–CH<sub>3</sub>OH (20  $\mu$ l)] les produits suivants analysés par RMN: vinylacétate de méthyle (0.106 mmole), propyne (0.156

mmole) et allène (0.038 mmole). Aucune trace de cyclopropanecarboxylate de méthyle n'est détectée.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>J. L. E. Erickson, F. E. Collins et B. L. Owen, *J. Org. Chem.* **31**, 480 (1966).
- <sup>2</sup>M. Regitz et J. Rüter, *Chem. Ber.* **102**, 3877 (1969).
- <sup>3</sup>H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4962 (1952).
- <sup>4</sup>S. E. Schaafsma, H. Steinberg et Th. J. De Boer, *Rec. Trav. Chim.* **84** 113 (1965).
- <sup>5</sup>C. Willis et K. D. Bayes, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3203 (1966) et réfs citées.
- <sup>6</sup>G. Rousseau, R. Bloch, P. Le Perchec et J. M. Conia, *Chem. Comm.* 795 (1973).
- <sup>7</sup>A. Staudinger, H. Schneider, P. Sholtz et P. M. Strong, *Helv. Chim. Acta* **6**, 294 (1923).
- <sup>8</sup>R. Bloch et J. M. Denis, *J. Organometall. Chem.* **90**, C9 (1975).
- <sup>9</sup>J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2567 (1974).
- <sup>10</sup>R. K. Murray et H. Hart, *Tetrahedron Letters* 4995 (1968).
- <sup>11</sup>H. Hart, D. L. Lean et D. N. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6294 (1973).
- <sup>12</sup>E. V. Dehmlow, *Tetrahedron* **28**, 175 (1972).
- <sup>13</sup>R. M. Blankenship, K. A. Burdett et J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **39**, 2300 (1974).
- <sup>14</sup>J. M. Conia et J. M. Denis, *Tetrahedron Letters* 3545 (1969).
- <sup>15</sup>N. J. Turro, G. W. Byers et P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 955 (1964).
- <sup>16</sup>R. C. Cookson, M. J. Nye et G. Subrahmanyam, *Proc. Chem. Soc.* 144 (1964).
- <sup>17</sup>P. A. Leermakers, G. F. Vesley, N. J. Turro et D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4213 (1964).
- <sup>18</sup>G. J. Baxter, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood et K. J. Harrington, *Tetrahedron Letters* 4283 (1975).
- <sup>19</sup>H. D. Becker et B. Ruge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **14**, 761 (1975).
- <sup>20</sup>E. Le Goff, *J. Org. Chem.* **29**, 2048 (1964).