

ETUDE DES ROTANES (III)

Le bicyclopropylidène et sa dimérisation thermique en tétracyclopropylidène.

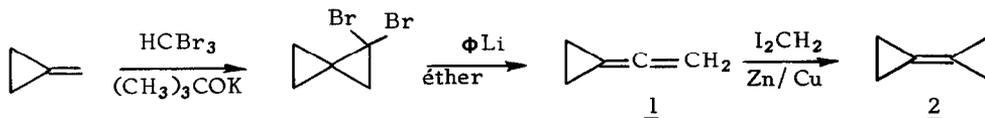
P. LE PERCHEC et J.M. CONIA
Laboratoire d'Etude des Carbocycles
Faculté des Sciences de Caen

(Received in France 23 March 1970; received in UK for publication 25 March 1970)

La synthèse de deux rotanes : le pentacyclopropylidène et le tétracyclopropylidène ($(\triangle)_n$ ($n=5$ et $n=4$) a été donnée récemment (1,2). La présente communication relate la préparation, à partir d'un nouvel allène : le vinylidènegylopropane 1, du bicyclopropylidène 2 (qu'on peut considérer, au moins du point de vue formulation, comme le premier terme de la série des rotanes) et sa dimérisation thermique, inattendue, en tétracyclopropylidène 4.

A notre connaissance, seuls des dérivés tétra- et hexa-méthylés (méthyles géminés) du bicyclopropylidène sont connus (3,4) ; l'hydrocarbure de base ne l'est pas.

Par action du dibromocarbène sur le méthylènegylopropane, préparé à partir du chlorure de méthallyle, selon (5), on a obtenu le gem-dibromospiropentane. Avec une base forte comme le phényllithium, il donne le seul allène d'ouverture : le vinylidènegylopropane 1

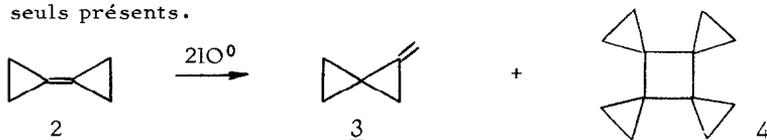


Un échantillon pur de 1, isolé par CPV sur colonne Carbowax 20-M à 60°, présente en solution dans CCl_4 , les caractéristiques spectrales attendues : en RMN (11) un triplet à δ 1,40 ppm (J^5 4 Hz) d'aire double de celle d'un quintuplet à δ 4,65 ppm (J^5 4 Hz) ; en infrarouge, les bandes des cyclopropanes et des allènes à 3060, 2020, 1985, 1670, 1040 cm^{-1} . Le spectre de masse comporte, entr'autres, le pic M^+ attendu à m/e 66 et le pic $M-1$ caractéristique des composés cyclopropaniques (6).

A partir de 1 et du réactif de Simmons en gros excès, au reflux de l'éther pendant 48 heures, on est conduit au seul bicyclopropylidène 2 ; il n'est pas constaté de transfert de méthylène sur la double liaison centrale ; mais une partie, variable selon les expériences et d'origine mal déterminée, de vinylidènegylopropane est retrouvée inchangée. 2 isolé par CPV dans les mêmes conditions que 1 présente les bandes IR caractéristiques à δ 3050 et 1020 cm^{-1} et en RMN le signal unique attendu à δ 1,12 ppm ; le spectre de masse présente bien le pic M^+ à m/e 80.

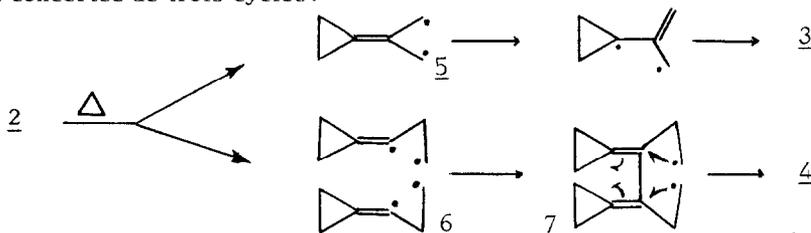
La thermolyse de 2, en tube scellé, à 210° pendant 1 heure, voit la formation de deux produits : le méthylènespiropentane 3 (40%) et le dimère de 2 : le tétracyclopropylidène 4 (15%), tous deux identifiés par comparaison avec un échantillon authentique (8 et 2), 45% de 2 étant récupéré inchangé ; après 4 heures de chauffage dans les mêmes conditions,

les proportions constatées (CPV) sont de 54,5 - 35 - 10,5 pour 3 - 4 - 2 respectivement, toujours seuls présents.

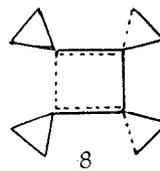


Le chauffage de 3 a révélé qu'il n'existe pas de réaction de réversibilité $2 \rightleftharpoons 3$ ou $3 \rightleftharpoons 4$ (8). Le réarrangement $2 \xrightarrow{\Delta} 3$ doit mettre en jeu un biradical du type 5 dont la stabilisation par résonance allylique doit être importante (voir notamment 9 ; voir aussi 8).

La dimérisation thermique de 2 est plus délicate à interpréter. Les rares réactions connues de ce type sont celles de polyhalogénoéthylènes tels que $CF_2=CF_2$ (10) ou $Cl_2=C$ (7) ; la dimérisation $2 \xrightarrow{\Delta} 4$ est la première, à notre connaissance, qui concerne un hydrocarbure. Si l'on écarte une cycloaddition (2 + 2) concertée, interdite par les règles de Woodward-Hoffmann, on peut émettre l'hypothèse de la formation de biradicaux 6 et de leur couplage en 7 par leur carbone radicalaire "vinylique", suivi de la fermeture probablement concertée de trois cycles.



Autrement dit, le dernier stade de la formation du tétracyclopropylidène 4 pourrait être un intermédiaire du type 8. D'autres travaux sont en cours pour éclaircir le processus de ces réactions thermiques, notamment la dimérisation remarquable $2 \xrightarrow{\Delta} 4$.



REFERENCES

- 1 - J.L. RIPOLL et J.M. CONIA - Tetrahedron Letters 979 (1969).
- 2 - J.M. CONIA et J.M. DENIS - Tetrahedron Letters 3545 (1969).
- 3 - B. DU LAURENS, A. BEZAGUET, G. DAVIDOVICS, M. BERTRAND et J. CHOUTEAU - Bull. Soc. chim. Fr. 799 (1967).
- 4 - J.K. CRANDALL, D.R. PAULSON, C.A. BURNEL - Tetrahedron Letters 4217 (1969).
- 5 - Von R. KOSTER, S. ARORA et P. BINGER - Angew. Chem. 186 (1969).
- 6 - R. BLOCH, J.M. DEDIEU et J.M. CONIA - Bull. Soc. chim. Fr. (sous presse).
- 7 - W.R. DOLBIER Jr., Don LOMAS, P. TARRANT - J. amer. chem. soc. 3594 (1968).
- 8 - W.R. DOLBIER Jr. - Tetrahedron Letters 393 (1968).
- 9 - a) J.P. CHESICK - J. amer. chem. soc. 2720 (1963) ; b) W. von DOERING, J.C. GILBERT et R.A. LEEMARKERS - Tetrahedron Letters 6863 (1968).
- 10 - R. HUISGEN, R. GRASHEY et J. SAUER - The chemistry of alkenes, S. PATAL, Edit. Interscience Publishers - London 1966, p. 739.
- 11 - Spectres de RMN à 60 Mc avec $\delta=0$ pour $SiMe_4$ référence externe.