

MECANISME DE LA TRANSPOSITION DE FAVORSKI  
DE LA BROMO-2 CYCLOBUTANONE

J.M. Conia et J. Salain

Laboratoire de Chimie Organique II, Faculté des Sciences de Caen

(Received 29 April 1963)

IL a été montré que la bromo-2 cyclobutanone donne très facilement, et avec d'excellents rendements, la transposition du type transposition de Favorski, tant par action de réactifs nucléophiles (soude aqueuse ou éthanolique, ammoniac, ammoniac liquide, carbonate de sodium en solution aqueuse, etc.) que par action de l'eau seule<sup>1</sup>.

Si l'étude stéréochimique de la réaction a permis de rejeter un mécanisme céténique, et une étude cinétique semi-quantitative un mécanisme par ion carbonium (dans le cas de la transposition par l'eau seule) il n'a pas été possible de trancher entre les mécanismes semibenzilique et cyclopropanonique<sup>2</sup>.

Le but des lignes ci-après est l'exposé de récents travaux qui se ramènent au simple examen en spectrographie de R.M.N. du produit de régression (en solution) obtenu lorsqu'on traite la bromo-2 cyclobutanone soit par la solution  $D_2O + CO_3Na_2$  (transposition en milieu basique), soit par  $D_2O$  seule (transposition en milieu acide).

Il apparaît en effet que, si la régression de cycle procède selon un mécanisme semibenzilique (a), elle doit conduire au cyclopropanecarboxylate de sodium (dans le cas de la solution  $D_2O + CO_3Na_2$ ) et à l'acide cyclopropanecarboxylique (COOD) (dans le cas de  $D_2O$  seule), dans l'un et l'autre cas, non deutérés sur le cycle.

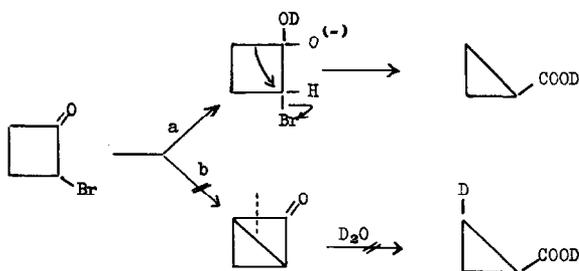
Par contre, si un mécanisme cyclopropanonique (b) préside à une telle régression, on doit être amené respectivement au sel et à l'acide deutérés en position 2.

---

<sup>1</sup> J.M. Conia et J.L. Ripoll - C.R. Acad. Sci. Paris, 251, 1071 (1960) ;  
Bull. Soc. Chim. (1963) - travaux à paraître (5e mémoire) (n° d'avril).

<sup>2</sup> J.M. Conia et J.L. Ripoll - Bull. Soc. Chim. (1963) - travaux à paraître  
(5e mémoire) (n° d'avril).

Par exemple avec  $D_2O$  :



Le spectre de R.M.N. de l'acide cyclopropanecarboxylique a été décrit et calculé par Wiberg<sup>3</sup>.

Dans  $CCl_4$  les protons des  $CH_2$  et le proton isolé  $CH$  donnent respectivement deux multiplets à  $\tau$  9,04 (aire 4) et 8,41 (aire 1).

On a dressé le spectre (A) d'une solution obtenue à partir de bromo-2 cyclobutanone dans  $D_2O + CO_2Na_2$  (30 minutes à  $50^\circ$ , avec une bonne agitation, suffisent pour que la réaction de régression soit complète)(max. à 9,05 et 8,46). Parallèlement on a, d'une part, dressé le spectre (B) d'une solution de cyclopropanecarboxylate de sodium dans  $D_2O$  (plus un équivalent de  $BrNa$ ) ayant subi le même chauffage (max. à 9,02 et 8,47), et d'autre part, le spectre (C) d'une solution du même sel dans  $D_2O$  (dressé sitôt dissolution)(max. à 9,04 et 8,48).

La simple comparaison des aires des pics dus aux  $CH_2$  et au  $CH$  isolé du cyclopropanecarboxylate de Na formé ou présent montre que le rapport, qui est bien de 4 pour (C) (il n'y a pas eu échange  $H \leftrightarrow D$ ) est voisin de 5 à la fois pour (A) et (B), pratiquement superposables. Ceci implique pour (A) et (B) le même échange  $H \leftrightarrow D$  en l' d'environ 20 %, (apparu dans le cas de (A) après la régression).

De même on a dressé le spectre (A') d'une solution obtenue à partir de bromo-2 cyclobutanone dans  $D_2O$  seule (1 heure à  $100^\circ$  avec agitation)(max. à 9,00 et 8,36). Parallèlement, on a dressé le spectre (B') d'une solution d'acide cyclopropanecarboxylique dans  $D_2O + BrD$  (un équivalent) ayant subi le même chauffage (max. à 9,00 et 8,39), et celui (C') d'une solution du même acide dans  $D_2O$  dressé sitôt dissolution (max. à 9,05 et 8,56).

La comparaison des aires des pics dus aux  $CH_2$  et au  $CH$  isolé de l'acide formé ou présent donne des rapports assez voisins de ceux constatés dans les

<sup>3</sup> Mellon letters n° 38 (1961) p. 3.

expériences ci-dessus en milieu basique : 5 pour (A') et (B') (même échange d'environ 20 %) et 4 pour (C'). De plus (A') et (B') sont encore pratiquement superposables<sup>4</sup>.

Donc, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique, le produit de régression formé dans la réaction de transposition elle-même ne comporte pas de Deutérium sur le cycle et ce n'est qu'ultérieurement qu'apparaît un échange partiel H $\leftrightarrow$ D en l assez lent pour ne pas gêner les mesures. La régression se fait rapidement avant tout échange H $\leftrightarrow$ D au stade bromocétone.

Un mécanisme cyclopropanonique peut donc être rejeté, seul un mécanisme semibenzilique expliquant ces résultats.

---

<sup>4</sup> Les spectres de R.M.N. ont été obtenus avec un appareil à 60 Mc et sont exprimés en  $\tau$  avec Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> comme référence interne.