

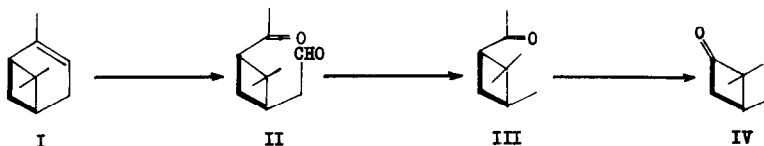
STEREOCHIMIE DE LA TRIMETHYL-2,2,3(S)CYCLOBUTANONE
ET DE SES DERIVES BROMES

Jean-Marie Conia et Jacques Goré
Laboratoire de Chimie Organique II,
Faculté des Sciences de Caen.

(Received 21 June 1963)

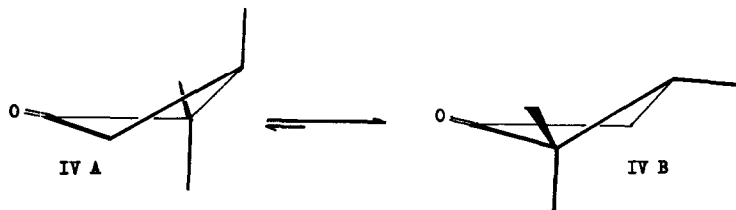
Une étude récente des dérivés halogénés de la cyclobutanone en spectrographie UV, IR et de RMN, et par la mesure des moments dipolaires, a mis en évidence la non-planéité du cycle cyclobutanone, sa mobilité conformationnelle et, pour les α -monohalogénocyclobutanones, l'existence d'une conformation privilégiée, dans les solvants apolaires, à halogène "axial" (1)(2).

D'autre part, la préparation d'une cyclobutanone simple, optiquement active : la d-triméthyl-2,2,3 cyclobutanone (IV) de configuration absolue connue (3(S)) (puisque préparée à partir de l' α -pinène gauche (I), c'est à dire de configuration 1(S)5(S), (voir (3)), via l'aldéhyde pinonique (II) et la pinonone (III)) a été aussi signalée (4).

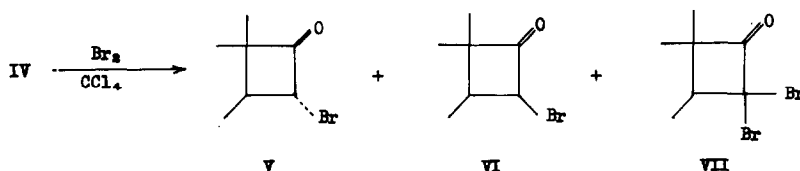


L'objet de cet article est l'étude de la stéréochimie de la cyclobutanone (IV) et des cétones monobromées cis et trans et dibromées dérivées, utilisant notamment le dichroïsme circulaire.

La triméthyl-2,2,3(S)cyclobutanone (IV) ici étudiée a été obtenue à partir d'un α -pinène $[\alpha]_D^{20} = -36^\circ$; elle a $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$. Elle accuse bien un Effet Cotton et celui-ci est positif ; ceci implique, la règle de l'octant étant supposée à priori transposable aux cyclobutanones, la conformation privilégiée IV B, avec un méthyle "axial" dans l'octant inférieur de droite (et le méthyle en -3 en position "équatoriale"), et non pas IV A.



La bromation de IV dans des conditions d'équilibre, par un équivalent de brome dans CCl_4 à 20° , suivie de la distillation du solvant sous vide, permet d'obtenir, séparées par chromatographie de vapeur sur silicone SE-30 à 165° , avec H_2 comme gaz porteur : 1) IV récupérée inchangée (21 %) ; 2) une monobromocétone (*) F : 34° (42 %) ; 3) une monobromocétone (*) liquide (17 %) ; 4) une dibromocétone (*) F : 41° (20 %). Voir dans la Table les spectres UV, IR et les dichrographes de ces quatre cyclobutanones.



Cyclobutanones		IV	V	VI	VII
	Solv.				
$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	C_6H_6	1765	1800	1796	1807
	DMS	1767	1782	1780	1793
	film	1775	1793	1789	
λ_{max} $\text{m}\mu$ (ϵ)	C_6H_6	295 (27)	315,5 (163)	313,5 (158)	338,5 (164)
	CH_3OH	291 (31)	310,5 (150)	310 (135)	335,5 (126)
$(\Delta\epsilon)_{\text{m}\mu}^*$	C_6H_6	(+ 0,243) ₃₀₀	(+ 1,973) ₃₁₈	(- 1,219) ₃₂₈	(- 0,640) ₃₃₈
	CH_3OH	(+ 0,119) ₂₉₀	(+ 2,668) ₃₁₄	(- 0,301) ₃₂₀₋₃₃₀ **	(- 0,592) ₃₃₈

* Les dichroïsmes circulaires ont été mesurés avec un Dichrographe Jouan-Roussel, et sont exprimés en $\Delta\epsilon = \epsilon_g - \epsilon_d$ (mesures faites par Mlle H. HERMANN, Institut de Chimie, Strasbourg).

** Epimérisation.

(*) Les analyses de ces composés ont donné des chiffres satisfaisants.

La cétone monobromée F : 34° est l'isomère trans :

bromo-2(S)triméthyl-3(R),4,4cyclobutanone (V) ; elle est pure, stable, (elle redonne le même pic unique à la même position quand elle est repassée en chromatographie de vapeur (165°), même plusieurs fois). Elle donne bien un Effet Cotton fortement positif et, en RMN (*), le proton de CHBr donne un doublet centré à τ 5,47 avec $J \sim 8,2$ cps.

La cétone monobromée liquide est l'isomère cis :

bromo-2(R)triméthyl-3(R),4,4cyclobutanone (VI) ; elle contient environ 30 % de trans (RMN) ; on n'a pu obtenir une pureté plus grande par suite de son instabilité, le passage en chromatographie de vapeur dans les conditions indiquées provoquant une épimérisation de 30 %. (Un chauffage en tube scellé pendant 5 minutes à 165° l'épimérise dans la proportion de 80 %) (en solution méthanolique elle semble aussi rapidement épimérisée). La cétone obtenue donne un Effet Cotton négatif et, en RMN le proton de CHBr donne un doublet à τ 4,76 avec $J \sim 9,2$ cps.

La cétone dibromée : dibromo-2,2 triméthyl-3(R),4,4cyclobutanone (VII)

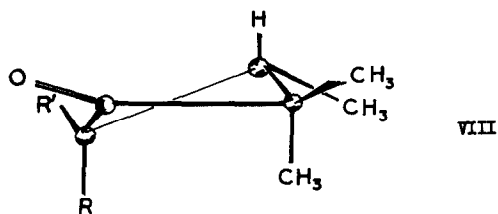
F : 41° a un Effet Cotton assez fort et celui-ci est négatif.

Ces résultats sur l'analyse structurale des cyclobutanones et des bromocyclobutanones montrent de nettes analogies avec ceux constatés chez les cyclohexanones et les bromocyclohexanones, tant en ce qui concerne les configurations favorisées, l'effet des méthyles axiaux, etc... (5)(6) que la validité de la règle de l'octant (et de l'halogène axial) (7).

Certes la comparaison des $+\Delta\lambda_{\max}$ et des $+\Delta\nu_{C=O}$ entre la cyclobutanone et les bromo-2 et dibromo-2,2 cyclobutanones d'une part (2), et des mêmes déplacements constatés ici pour les cyclobutanones IV, V et VI, VII d'autre part, semble impliquer des conformations plus proches de la planéité pour ces dernières. Mais des interactions nouvelles importantes : 1,2 et 1,3, interactions C=O, $C_{\alpha}-CH_3$ apparaissent ici et limitent la signification d'une telle comparaison.

Par contre, ce qui apparaît clair c'est que la cyclobutanone non bromée IV a un Effet Cotton et qu'il est positif, que la cyclobutanone dibromée VII a toujours un Effet Cotton et qu'il est négatif, que le signal du proton CHBr de la cétone monobromée trans V apparaît à plus haute fréquence que celui de l'isomère cis VI (δ : 0,71 ppm), tous faits qui sont en faveur d'une structure non plane voisine de VIII (R et R' = H ou Br) pour ces divers composés.

(*) Les spectres de RMN ont été pris avec un Varian A-60 dans CCl_4 avec $Si(Me)_4$ comme référence interne (Melle H. HERMANN, Institut de Chimie, Strasbourg).



La cétone monobromée, trans, stable aurait un brome "équatorial" et un H_α "axial" VIII ($R = H$, $R' = Br$) et l'isomère cis un brome "axial" et un H_α "équatorial" VIII ($R = Br$, $R' = H$). Les signes respectivement positifs et négatifs de leur Effet Cotton confirment ces configurations, mais les amplitudes ne permettent pas de déductions sur les conformations réelles.

REFERENCES

- (1) J.M. CONIA, J.L. RIPOLL, L.A. TUSHAUS, C.L. NEUMANN et N.L. ALLINGER, J. amer. chem. Soc. 1962, 84, 4982.
- (2) J.M. CONIA et J.L. RIPOLL, Bull. Soc. chim. 1963, 768.
- (3) J.H. BREWSTER, J. amer. chem. Soc. 1959, 81, 5493.
- (4) J.M. CONIA et J. GORE, Bull. Soc. chim. 1963, 735.
- (5) E.J. COREY, J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 2301 et 1955, 77, 5415.
- (6) J. ALLINGER et N.L. ALLINGER, Tetrahedron 1958, 2, 64.
- (7) W. MOFFITT, R.B. WOODWARD, A. MOSCOWITZ, W. KLYNE et C. DJERASSI, J. amer. chem. Soc. 1961, 83, 4013.