

SUR LES EPOXYDES DE CYCLOBUTENES

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

(Received 22 February 1965)

On sait que le réarrangement des époxydes de cyclooléfinés en composés carbonylés conduit aussi, à côté des cyclanones correspondantes, aux cyclane-carboxaldéhydes et parfois aux cycloalcoylcétones résultant d'une régression de cycle (1) (voir (2) pour des exemples récents). Etonnés de constater qu'un seul oxyde de cyclobutène (VIb) est décrit dans la littérature (3) (à notre connaissance, l'oxydation du cyclobutène a été étudiée cinétiquement (4) mais l'oxyde du cyclobutène lui-même n'a jamais été décrit) nous nous sommes proposé de préparer quelques composés de ce type pour en étudier la stabilité et les soumettre à l'action de quelques acides.

Le cyclobutène (Ia) a été obtenu par la méthode classique (5,6) ; les méthyl-1 cyclobutène (IIa), diméthyl-1,4 cyclobutène (IVa) et diméthyl-1,3 cyclobutène (Va) par isomérisation alcaline des méthylèncyclobutanes correspondants comme elle est donnée (7) pour IIa ; et le diméthyl-1,2 cyclobutène (IIIa) par irradiation du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 selon (8).

Les oléfines non décrites jusqu'ici : IVa et Va donnent en RMN (12) :
IVa : protons CH₃ : $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$, τ 8,90 (d)(J : 7 cps) ; $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$, 8,38 (m) ;
protons du cycle : $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \quad | \end{array}$ deux multiplets culminant à 7,40 et 8,10 ;
proton oléfinique : 4,41 (m).

Va : protons CH₃ : $\overset{1}{-}\text{CH}-\text{CH}_3$ τ 8,91 (d)(J : 7 cps) ; $-\overset{1}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 8,34 (m) ;
 protons du cycle : $-\text{CH}_2-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-$ deux multiplets culminant à 7,31 et 8,07 ;
 proton oléfinique : 4,29 (m).

Les cinq oléfines ci-dessus ont été époxydées par l'acide perbenzoïque en solution dans CH₂Cl₂ (pour Ia) ou CHCl₃ (pour IIa à Va) ; les rendements sont voisins de 70 % .

On a isolé par distillation puis CPV les époxydes stables suivants :
 l'époxy-1,2 cyclobutane (Ib)(quatre protons (CH₂)₂ : multiplet entre 7,70 et 8,50 culminant à 8,01 ; deux protons tertiaires à τ 6,31 (d)(J : 2 cps)) ;
 le méthyl-1 époxy-1,2 cyclobutane (IIb) (protons CH₃ : τ 8,56 (s) ; protons (CH₂)₂ : multiplet entre 8,00 et 8,50 culminant à 8,17 ; proton tertiaire : τ 6,39 (d)(J : 2,5 cps)) et le diméthyl-1,2 époxy-1,2 cyclobutane (IIIb) (protons CH₃ : τ 8,64 (s) ; (CH₂)₂ : multiplet entre 8,00 et 8,45 culminant à 8,24).

Par contre les diméthyl-1,4 et-1,3 époxy-1,2 cyclobutanes (IVb et Vb) ne peuvent être isolés car ils se réarrangent spontanément et leurs spectres de RMN ont été enregistrés directement dans le milieu réactionnel. Ces spectres montrent dans les deux cas la présence en proportions voisines des deux isomères cis et trans.



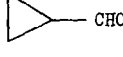
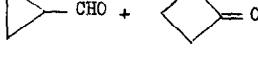


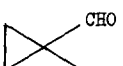
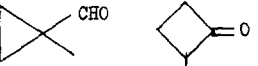






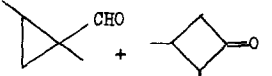


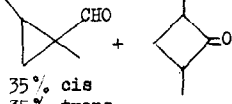
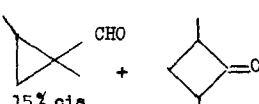


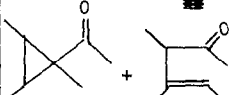
Ces époxycyclobutanes en solution dans CHCl₃ ont été mis en présence d'acides protoniques forts (ClH (Ib) ou SO₃H₂ (IIb à Vb)) et d'acides de Lewis (AlCl₃, notamment) à température ordinaire.

Les résultats sont rassemblés dans la table ainsi que ceux obtenus par Criegee et Noll (3) à partir du tétraméthyl-1,2,3,4 cyclobutène (VIa).

Les produits de réarrangement spontané des époxydes IVb et Vb et leurs proportions sont les mêmes que ceux obtenus par action de AlCl₃.

T A B L E

Aldéhydes et cétones obtenus par réarrangement des époxydes de cyclobutènes.

Cyclobutènes	Epoxydes	Aldéhydes* et cétones* obtenues avec :	
		les acides protoniques (SO ₃ H ₂ ou ClH)	les acides de Lewis (AlCl ₃)
 Ia	 Ib (stable)	 100%	 95% 5%
 IIa	 IIb (stable)	 100%	 70% 30%
 IIIa	 IIIb (stable)	 100%	 100%
 IVa	 IVb (instable)		 50% cis 30% (trans) 20% trans
 Va	 Vb (instable)	 35% cis 35% trans 30% { cis + trans	 15% cis 15% trans 70% { cis + trans
 VIa	 VIb (stable)	 73% 27%	

* Les % indiqués sont les proportions, les rendements globaux étant voisins de 70%.

** Selon Criegee et Noll (5).

Parmi les produits de réarrangement obtenus, la diméthyl-2,3 cyclobutanone (un seul isomère vraisemblablement trans), les diméthyl-2,4 cyclobutanones cis et trans (non séparées) ainsi que les diméthyl-1,2 cyclopropanecarboxaldéhydes n'étaient pas connus jusqu'alors. Les diméthyl-1,2 cyclopropanecarboxaldéhydes cis et trans ont été séparés par CPV et identifiés par passage aux esters méthyliques dont les spectres de RMN ont été comparés avec ceux décrits par Van Hauken et Rinehart (9).

Diméthyl-2,3 cyclobutanone (un seul isomère, vraisemblablement trans)

$\nu_{(C=O)}$ (film) 1772 cm^{-1} ; λ cyclohexane max. 293,2 μ (ϵ : 28).

protons CH_2 : CH_2 , α τ 8,88 (d)(J : 7,5 cps) ; CH_2 , β τ 8,65 (d)(J : 7,5 cps) ;
protons du cycle : CH_2 - CH - CH - deux multiplets culminant à 7,19 et 8,00.

D.N.P. : F 106 - 108° ; λ CHCl_3 max. 364,1 μ (ϵ : 20 650).

Diméthyl-2,4 cyclobutanone (cis + trans, non séparées)

$\nu_{(C=O)}$ (film) 1770 cm^{-1} ; λ cyclohexane max. 295,5 μ (ϵ : 27,5).

protons CH_2 : deux doublets (isomères cis et trans) τ 8,81 (J : 7,5 cps) (aire 65%) et τ 8,88 (J : 7,5 cps) (aire 35%) ; protons du cycle :
- CH - CH_2 - CH - deux multiplets culminant à 6,75 et 8,21.

D.N.P. : F 123 - 127° ; λ CHCl_3 max. 364,4 μ (ϵ : 21 700).

trans diméthyl-1,2 cyclopropanecarboxaldéhyde

$\nu_{(C=O)}$ (film) 1682 cm^{-1} ; $\nu_{(C-H \text{ cyclopropyle})}$ 3075 cm^{-1} ; $\nu_{(C-H \text{ aldéhydique})}$ 2730 et 2835 cm^{-1} ; λ isooctane max. 288,3 μ (ϵ : 6,35).

proton aldéhydique : τ 0,79 (s) ; autres protons : massif de 8,55 à 9,13 culminant à 8,79 .

D.N.P. : F 150 - 151° ; λ CHCl_3 max. 370,3 μ (ϵ : 15 000).

cis diméthyl-1,2 cyclopropanecarboxaldéhyde

$\nu_{(C=O)}$ (film) 1700 cm^{-1} ; $\nu_{(C-H \text{ cyclopropyle})}$ 3070 cm^{-1} ; $\nu_{(C-H \text{ aldéhydique})}$ 2720 et 2822 cm^{-1} ; λ isooctane max. 280,9 μ (ϵ : 20,9).

proton aldéhydique : τ 1,39 (s) ; autres protons : deux massifs de 8,34 à 9,06 (culminant à 8,81) et de 9,33 à 9,60 (culminant à 9,47).

D.N.P. : F 180 - 181° ; λ CHCl_3 max. 371,0 μ (ϵ : 25 400).

En conclusion, bien que n'apparaissent pas de relations précises entre la structure des époxycyclobutanes et les produits de transposition qu'ils donnent par action des acides, on doit noter l'extrême facilité de régression de cycle avec les acides protoniques notamment, comparativement à celle observée à partir de leurs homologues supérieurs : époxycyclohexanes et époxycyclopentanes (1).

Cette régression de cycle extrêmement facile des époxycyclobutanes est à rapprocher de celle, toute aussi importante, des halogénocyclobutanones en acides cyclopropanecarboxyliques par transposition de Favoraki (10,11).

REFERENCES

1. S. Winstein et R.B. Henderson, Heterocyclic compounds, Vol. I, p. 1. Elderfield, New-York (1950).
2. R.L. Setline, G.L. Parks et G.L.K. Hunter, J. Org. Chem., 29, 616 (1964).
3. R. Criegee et K. Noll, Ann., 627, 1 (1959).
4. J. Boesseken et J. Stuurman, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 39, 2 (1936), et Rec. Trav. Chim. P.B., 56, 1034 (1937).
5. G. B. Heisig, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1698 (1941).
6. D.E. Applequist et J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4012 (1956).
7. J. Shabtai et E. Gil-av, J. Org. Chem., 28, 2893 (1963).
8. K. J. Crowley, Proc. Chem. Soc., 334 (1962).
9. T.V. Van Hauken et K.L. Rinehart, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3736 (1962).
10. J.M. Conia et J.L. Ripoll, Bull. Soc. Chim. Fr., 755 et 763 (1963).
11. J.M. Conia et J. Salatin, Bull. Soc. Chim. Fr., 1957 (1964).
12. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur Varian A-60 dans CCl₄ avec Si(CH₃)₄ comme référence interne ; les signaux sont donnés dans l'échelle τ (s : singulet, d : doublet, m : multiplet).
13. Tous les composés nouveaux cités dans cette note ont donné, soit des chiffres satisfaisants en analyse pondérale, soit les spectres de masse attendus (pics M⁺ et pics isotopes).