

NOUVEAU TYPE DE REGRESSION DE CYCLE DES COMPOSES CYCLOBUTANIQUES :  
LE REARRANGEMENT THERMIQUE DES ACETALS DE BROMO-2 CYCLOBUTANONES.

Jacques Salaun et Jean-Marie Conia

"Laboratoire d'Etude des Carbocycles"  
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.  
Faculté des Sciences de Caen.

(Received in France 23 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

Les réarrangements des composés cyclopropaniques en cyclobutaniques et vice versa, du type :

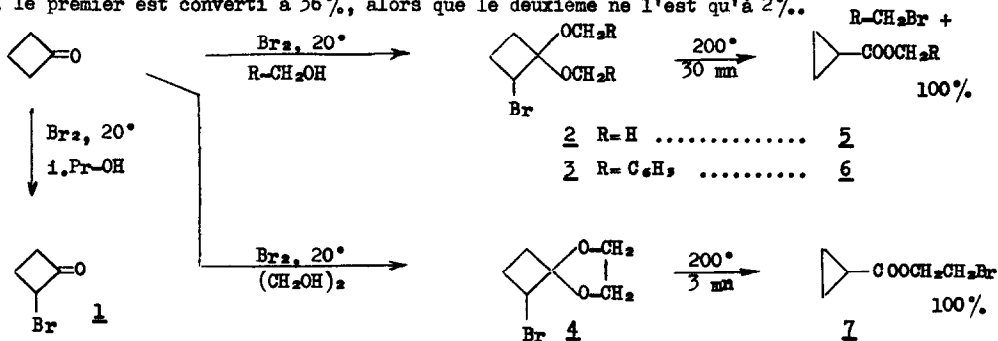


mettant en jeu un ion carbonium, sont nombreux. On connaît aussi, bien qu'ils soient plus rares, des réarrangements par carbène et par radical libre. Pour une revue, voir (1).

Quelques régressions de cycle du type A → B, très faciles et à haut rendement, ont été constatées dans ce laboratoire, à savoir : celle des bromo-2 cyclobutanones en acides cyclopropanecarboxyliques ou dérivés par action de réactifs basiques (2), celle des mêmes bromocétones en acides cyclopropanecarboxyliques par action de l'eau seule (2,3), celle des époxycyclobutanes en cyclopropylcétones ou en cyclopropaneformaldéhydes apparaissant spontanément ou par catalyse acide (4). Le nouveau type de régression de cycle A → B, objet de cette communication, est celui qui apparaît par chauffage modéré des acétals de bromo-2 cyclobutanones.

Les acétals de la bromo-2 cyclobutanone 1 sont aisément préparés, selon un procédé général décrit (5)(6), par bromation directe de la cyclobutanone dans l'alcool primaire choisi. Par simple chauffage, de préférence en tube scellé, ils sont convertis quantitativement en l'ester cyclopropanecarboxylique correspondant.

Le diméthylcétal 2 et le dibenzylcétal 3, chauffés à 200° pendant 30 mn (conditions optimales pour une réaction totale), sont transformés respectivement en les cyclopropanecarboxylates de méthyle 5 et de benzyle 6 et en les bromures correspondants, tous composés aisément identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques. Mais la transformation du diméthylcétal 2 commence à des températures moins élevées que celle du dibenzylcétal 3; chauffé à 100° pendant 6 heures, le premier est converti à 36%, alors que le deuxième ne l'est qu'à 2%.

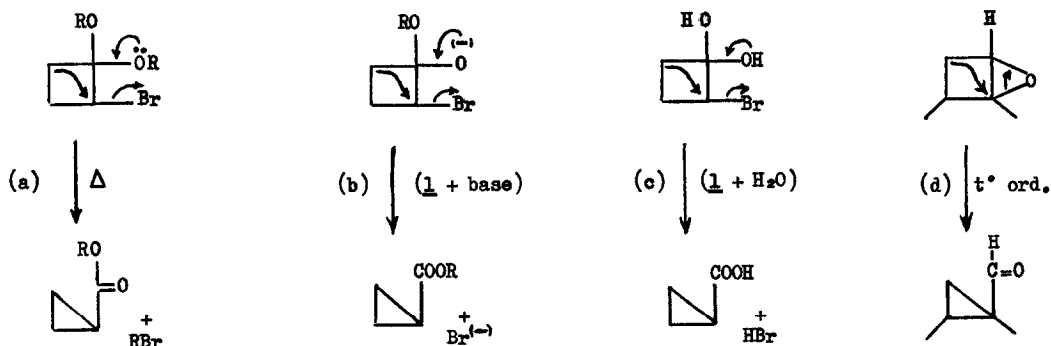


Le dioxolanne 4, chauffé à 200° pendant 3 minutes seulement, est entièrement converti en un produit unique cette fois : le cyclopropanecarboxylate de bromo-2 éthyle 7 (la distillation de 4 nécessite un vide poussé (E<sub>bo,cc</sub> : 25°) et, par analyse sur colonne CPV, il est réarrangé complètement) ; le spectre de RMN du produit de thermolyse présente bien les deux multiplets attendus pour les protons du cycle cyclopropanique : à δ 0,93 ppm (aire 4) et 1,65 ppm (aire 1) et les deux triplets symétriques du système A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> des méthylènes de la chaîne : à δ 3,47 ppm et 4,35 ppm (J<sub>AB</sub> : 6 Hz) ; par saponification, il donne l'acide cyclopropanecarboxylique. La régression de 4 est au moins dix fois plus rapide, à 200°, que celle de 2 et 3 ; mais elle est plus lente, à 100°, que celle de 3 ; après 6 heures à cette température l'acétal 4 n'est converti qu'à 14%.

Tout comme le réarrangement thermique, récemment signalé (7), du diméthylcétal de deux dérivés de la norbornadiènone, la régression de cycle des acétals de la bromo-2 cyclobutanone implique la rupture d'une liaison C—C favorisée par la présence d'un groupe suffisamment électro-attracteur : ici un brome. Mais un autre élément favorable semble intervenir, à savoir l'inaptitude de tels dérivés bromés cyclobutaniques à subir des réactions d'élimination (voir par ex. (2)).

En effet, cette transposition thermique apparaît spécifique de la série cyclobutanique : des tentatives d'extension aux acétals bromés analogues, en C<sub>5</sub>, en C<sub>6</sub>, ou à chaîne ouverte, n'ont conduit qu'à des dégradations diverses.

La différence de comportement entre le diméthylcétal 2 et le dibenzylcétal 3 cadre mal avec l'effet stabilisant attendu d'un phényle sur la naissance d'une charge positive sur un carbone voisin, bien qu'un effet stérique important, dans 3, puisse être responsable de sa relative inertie par rapport à 2. Il semble clair cependant que le processus initial du mécanisme proposé (a) est apparenté à ceux qui président à la régression de cycle des bromocyclobutanones en milieu basique (b) (par RO<sup>(-)</sup>), ou par l'eau seule (c), de même qu'à celle des époxycyclobutanes (d).



Un tel mécanisme (a) est probablement concerté ; c'est du moins ce que semble indiquer la formation unique et quantitative du cyclopropanecarboxylate de bromo-2 éthyle 7, à partir du dioxolanne 4.

REFERENCES

- 1 - R. Breslow dans "Molecular Rearrangements" (I). P. de Mayo Ed., Interscience Publ. New-York p. 233 - 294 (1963).
- 2 - J.M. Conia et J.L. Ripoll - Bull. Soc. chim. France, 755 (1963); 773 (1963).
- 3 - J.M. Conia et J. Salaun - Tetrahedron Letters, 18, 1175 (1963) ; Bull. Soc. chim. France 1957 (1964) et sous presse (1968).
- 4 - J.L. Ripoll et J.M. Conia - Bull. Soc. chim. France, 2755 (1965), (voir aussi R. Criegee et K. Noll, Ann. Chem. 1, 627 (1959)).
- 5 - E.W. Garbisch - J. Org. Chem. 30, 2109 (1965).
- 6 - Les analyses et les spectres IR et de RMN de tous les composés nouveaux dont il est question dans cette communication ont donné des résultats satisfaisants.
- 7 - D.M. Lemal, E.P. Gosselink et S.D. Mc Gregor - J. Amer. chem. Soc. 88, 582 (1966) - D.C.F. Law et S.M. Tobey - J. Amer. chem. Soc. 90, 2370 (1968).