

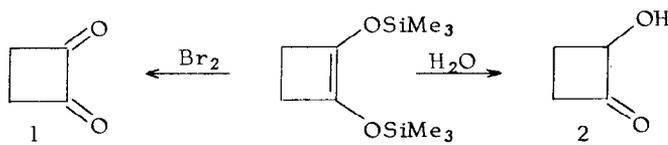
CYCLOBUTANEDIOLS-1,2. - NOUVELLES SYNTHÈSES DE CYCLOBUTANONES
ET DE CÉTONES ET ALDÉHYDES CYCLOPROPANIQUES

J.M. Conia et J.P. Barnier

Laboratoire des Carbocycles, Université de Paris-Sud, Bâtiment 490,
91-Orsay, France

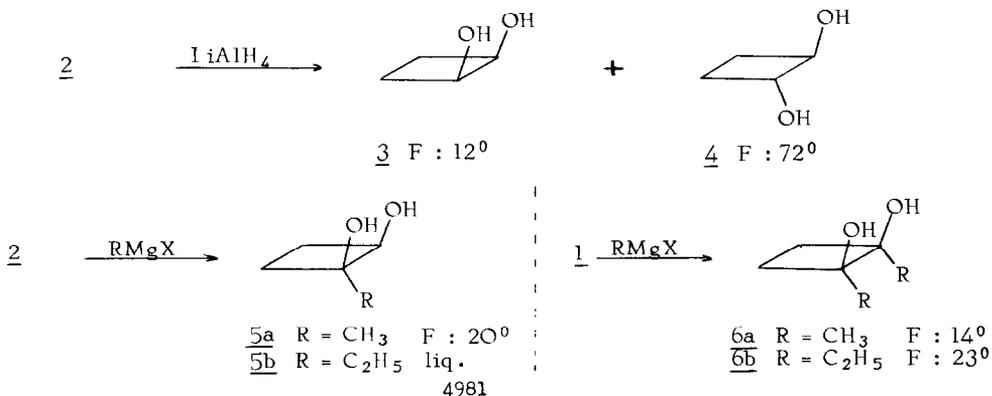
(Received in France 26 November 1971; received in UK for publication 29 November 1971)

On sait que la simple bromation du bis-(triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène donne la cyclobutanedione-1,2 1 (1), tandis que l'hydrolyse conduit à l'acyloïne correspondante 2 (2). A partir de tels composés, maintenant d'accès facile (3), il est aisé d'explorer le domaine peu connu des cyclobutanediols-1,2 notamment des monocycliques (4).



L'objet de cette communication est de décrire la préparation directe de tels diols simples, à partir de la dione 1 et de l'acyloïne 2, et des réactifs de Grignard ou de LiAlH_4 (par la méthode classique, mais, après hydrolyse, le diol est extrait en continu par CH_2Cl_2 - les rendements avoisinent 80%), d'en déterminer la stéréochimie et de montrer qu'on peut les déshydrater, soit en cyclobutanones, soit en composés cyclopropylcarbonylés.

La réduction de l'acyloïne 2 par LiAlH_4 conduit au mélange des *cis* et *trans* cyclobutanediols-1,2 3 et 4 ($\sim 50/50$) déjà décrits (4). A partir de l'acyloïne 2 (une mole), de MgCH_3 et BrMgC_2H_5 (2 moles), on obtient respectivement le méthyl-1- et l'éthyl-1 cyclobutanediol-1,2 5a et 5b; à partir de la dione 1 (une mole) et des mêmes réactifs de Grignard (2 moles), on obtient respectivement le diméthyl-1,2- et le diéthyl-1,2 cyclobutanediol-1,2 6a et 6b; à notre connaissance, ces quatre diols n'ont pas encore été décrits.



La stéréochimie cis de tous ces diols (sauf 4) est établie notamment par leur spectre IR dans CCl_4 , qui comporte les trois bandes $\nu_{\text{O-H}}$ attendues vers 3635, 3580 et 3410-3450 cm^{-1} , cette dernière (OH lié "inter") seule disparaissant par dilution.

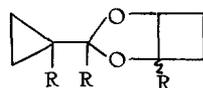
Le comportement de ces cyclobutanediols a été examiné : a) dans la simple distillation; b) par chauffage dans le benzène en présence d'acide p-toluène sulfonique avec élimination de l'eau formée, c) par chauffage en tube scellé. Voir tableau.

Tableau. Produits formés dans la déshydratation de cyclobutanediols-1,2.

	distillation* (760 mm)	déshydratation** (p-Me-C ₆ H ₄ SO ₃ H)	230° (tube scellé)
	<u>3</u>		<u>7</u> 10% + divers + <u>3</u> (en 1 h)
	<u>4</u>	<u>7</u>	<u>7</u> 100% (en 1 h)
	<u>5a</u>	+	<u>8</u> 40% + <u>9</u> 60% (en 12 h)
	<u>5b</u>	+	<u>10</u> 70% + <u>11</u> 30% (en 4 h 30)
	 <u>12</u> 90%		<u>13</u> 70% + <u>6a</u> (1 h à 265°)
	 <u>14</u> 66% + <u>15</u>		<u>15</u> 90% (en 6 h)

* Sous vide poussé, les six diols bouillent à : 3 75°/0,01 mm ; 4 80°/0,01 mm ; 5a 46°/0,01 mm ; 5b 58°/0,01 mm ; 6a 60°/0,05 mm ; 6b 65°/0,01 mm. Sous 760 mm, la distillation des quatre premiers ($\nu 180^\circ$) a lieu sans décomposition ; celle des deux derniers 6a et 6b (dès 90°) donne les cyclobutanones correspondantes 12 et 14 avec de l'eau.

** Mises à part les réactions 6a \rightarrow 13 et 6b \rightarrow 15, le composé cyclopropylcarbonylé formé est plus ou moins accompagné du cétyal correspondant dont la formation apparaît surtout en fin de réaction.



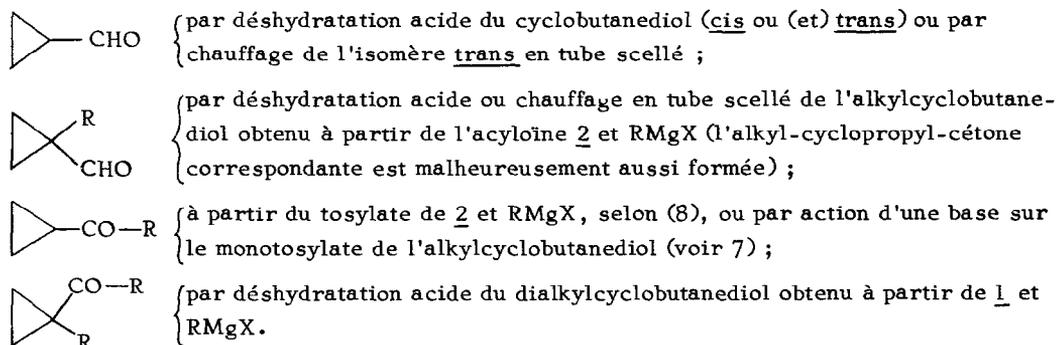
R = C₂H₅, CH₃ ou H

a) Ces diols sont tous distillables sous vide poussé. Les diols 3 et 4 et les monoalkyldiols 5a et 5b sont même distillables sous la pression ordinaire. Par contre, les dialkyldiols 6a et 6b subissent alors la déshydratation ; le premier 6a conduit à la seule diméthyl-2,2 cyclobutanone 12 (Rdt $\geq 90\%$) ce qui constitue de beaucoup la meilleure synthèse de celle-ci (pour comparaison voir (5)) ; le deuxième 6b conduit à la diéthyl-2,2 cyclobutanone 14, accompagnée alors de la cétone de régression de cycle : l'éthyl-éthylcyclopropyl-cétone 15.

b) La déshydratation acide du mélange 3 + 4 conduit au seul produit de régression possible : le cyclopropanecarboxaldéhyde 7 (66%), accompagné de l'acétal formé avec les deux diols isomères (RMN). Traités dans les mêmes conditions, les monoalkyldiols 5a et 5b donnent les deux produits de régression : le méthylcyclopropanecarboxaldéhyde 8 (70%) et la méthylcyclopropylcétone 9 (30%) à partir de 5a, l'éthylcyclopropanecarboxaldéhyde 10 (50%) et l'éthylcyclopropylcétone 11 (50%) à partir de 5b. Dans les deux cas, la formation d'une trace de méthyl-2 (et d'éthyl-2) cyclobutanone est décelable par les spectres IR. La déshydratation acide des dialkyldiols 6a et 6b est par contre univoque et d'un net intérêt du point de vue préparatif : le seul produit formé est le produit de régression : la méthyl-méthylcyclopropyl-cétone 13 à partir de 6a et l'éthyl-éthylcyclopropyl-cétone 15 à partir de 6b (Rdts $\geq 90\%$).

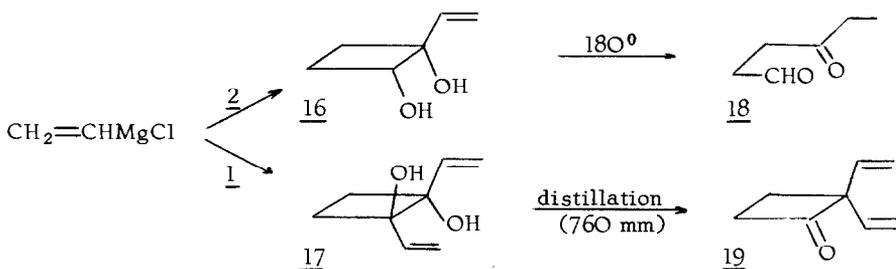
c) Le chauffage des monoalkyldiols 5a et 5b en tube scellé n'est pas univoque ; mais les dialkyldiols 6a et 6b conduisent essentiellement aux cyclopropylcétones 13 et 15 ; quant aux cis et trans cyclobutanediols 3 et 4, ils donnent l'aldéhyde 7, le trans beaucoup plus nettement que le cis, ce qui implique un contrôle géométrique de la déshydratation.

Les composés cyclopropylcarbonylés (6) ci-après apparaissent donc facilement accessibles à partir des composés cyclobutaniques convenables, à savoir :



La préparation des dialkyl-2,2 cyclobutanones par simple distillation des dialkylcyclobutanediols apparaît aussi intéressante. Nous l'avons étendue par exemple à la synthèse de la divinyl-2,2 cyclobutanone. A partir de $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$, dans les mêmes conditions que ci-dessus, l'acyloïne 2 et la dione 1 conduisent avec des rendements du même ordre aux cyclobutanediols attendus, à savoir : le cis-vinyl-1 cyclobutanediol-1,2 16 (dont le produit d'hydrogénation catalytique est effectivement identique (IR, RMN) au diol cis 5b) et le divinyl-1,2 cyclobutanediol-1,2 17 dont la configuration est cette fois trans ; en effet son

produit d'hydrogénation, différent du diol cis 6b, a des spectres en accord avec la structure trans-diéthyl-1,2 cyclobutanediol-1,2, notamment le spectre IR dans CCl_4 avec les deux bandes $\nu_{\text{O-H}}$ à 3610 et 3450 cm^{-1} , dont la deuxième disparaît par dilution.



Alors que, vers 180° , le diol 16 se réarrange en céto-aldéhyde 18 par transfert d'hydrogène 1,5, le diol 17, par simple distillation (Eb. $120\text{-}125^\circ/760 \text{ mm}$), se transforme quantitativement en eau et en divinyl-2,2 cyclobutanone 19 : $\nu_{\text{C=O}}^{\text{film}} 1785 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=C}} 1630 \text{ cm}^{-1}$; RMN : δ (ppm) CCl_4 : 2,15 (t) (2H) ; 3,01 (t) (2H) ; 4,90 - 6,15 (multiplet caractéristique d'un système vinylique) (6H).

Etant donné la facilité d'accès aux composés tels que 1 et 2 à partir des esters succiniques et les nouvelles méthodes de préparation des dérivés substitués de ces esters (9), les divers réarrangements subis par les cyclobutanediols ici examinés apparaissent dignes d'intérêt en synthèse préparative dans les domaines cyclopropanique et cyclobutanique. L'aspect mécanistique fait l'objet de travaux complémentaires dans le cadre des interconversions générales cyclobutanes-cyclopropanes (voir 7).

REFERENCES

- 1) J.M. Conia et J.M. Denis, *Tetrahedron Letters*, 2845 (1971) ; H.G. Heine, *Chem. Ber.*, 104, 2869 (1971).
- 2) a) K. Rühlmann, H. Seefluth et H. Becker, *Chem. Ber.*, 100, 3820 (1967).
b) K. Rühlmann, *Synthesis*, 236 (1971).
- 3) Selon (2), la réaction du bis-(triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène avec le méthanol bouillant conduit à l'acyloïne 2. En opérant dans de telles conditions, nous n'avons obtenu que le diméthylcétal de 2. Par contre, par simple addition au bis-(triméthylsiloxy)-1,2 cyclobutène de deux équivalents d'eau avec un peu d'acétone pour homogénéisation (il y a échauffement), abandon pendant quelques heures, puis distillation sous vide poussé, on obtient l'acyloïne (Eb. $70^\circ/0,01 \text{ mm}$) avec un rendement de 83%.
- 4) R. Criegee, E. Hoyer, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel et H. Schellenberger, *Ann.*, 599, 81 (1956) ; R. Criegee et G. Louis, *Chem. Ber.*, 90, 417 (1957) ; R. Criegee, et K. Nöll, *Ann.*, 627, 1 (1959).
- 5) H. Bestian et D. Günther, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 2, 608 (1963) ; W.C. Agosta et D. K. Herron, *J. Org. Chem.*, 34, 2782 (1969) ; W.C. Agosta et A.M. Foster, *Chem. Comm.*, 433 (1971) ; J.M. Conia et J. Salaun, *Bull. Soc. Chim.*, 1957 (1964).
- 6) Pour une revue récente : J.M. Conia, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 7, 570 (1968).
- 7) J.M. Conia et J. Salaun, *Accounts of Chem. Research* (sous presse).
- 8) J. Salaun et J.M. Conia, *Chem. Comm.*, 1358 (1970).
- 9) M.W. Rathke et A. Lindert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 4605 (1971) ; C. Fouquey et J. Jacques, *Synthesis*, 306 (1971).