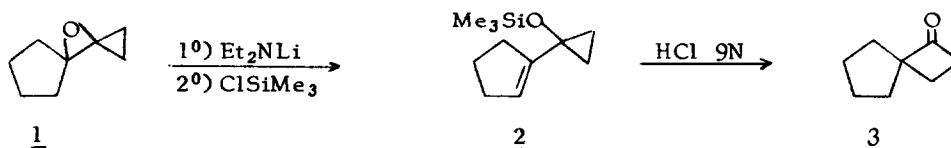


SUR LA GENERALITE DE LA CONVERSION EN CYCLOBUTANONES
DES CYCLOPROPANOLS ET DES CYCLOPROPYL-SILYL-ETHERS
PORTEURS D'UN CARBONE ACCEPTEUR EN POSITION 1.

J.P.Barnier, B.Garnier, C.Girard, J.M.Denis, J.Salaun et J.M.Conia
Laboratoire des Carbocycles^{*}, Université de Paris-Sud, Bâtiment 490
91405-ORSAY, France

(Received in France 28 March 1973; received in UK for publication 3 April 1973)

Une communication de Trost et Bogdanowicz (¹) sur la synthèse de la cyclobutanone 3 par extension de cycle du siloxycyclopropane vinylique 2, obtenu à partir de l'oxaspiropentane 1, nous conduit à rapporter ici nos récents résultats dans ce domaine.

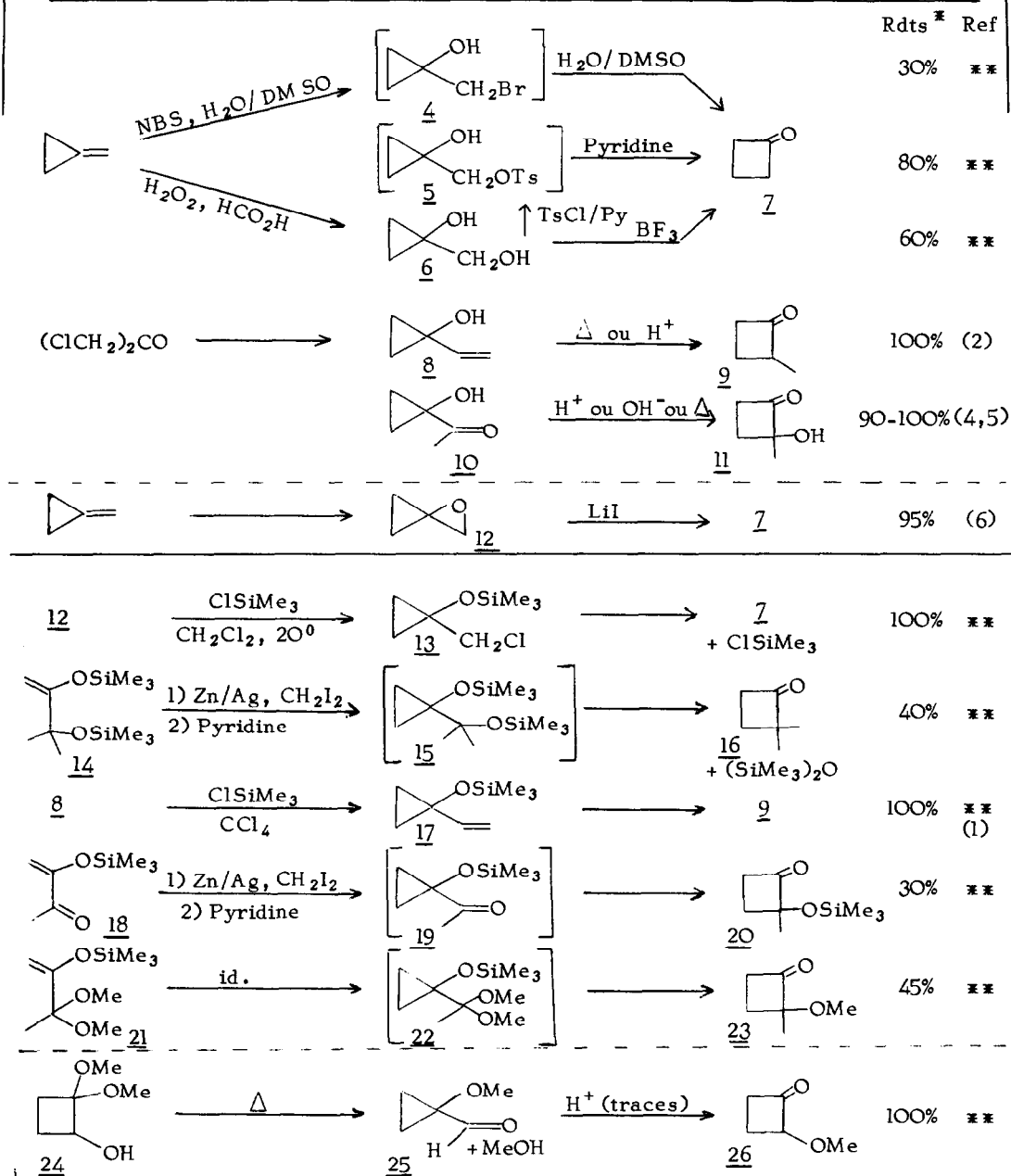


Le but de la présente publication est de montrer qu'il s'agit d'un type d'extension de cycle $C_3 \rightarrow C_4$ très général, qu'il concerne aussi bien leurs éthers méthyliques ou silyliques que les cyclopropanols eux-mêmes, qu'il est engendré selon les cas en milieu acide ou basique ou thermiquement et qu'il nécessite seulement la présence en position 1 d'un carbone porteur d'une charge positive partielle, tel que celui de $C-X$, $C-OTs$, $C-OSiMe_3$, $C(OR)_2$, $C=C$, $C=O$, etc. Il est même suffisamment favorisé pour que, dans certains cas, on ne puisse pas isoler un tel composé cyclopropanique lorsqu'on tente de le préparer. Et c'est presque toujours l'extension de cycle qui est constatée et non l'ouverture.

Dans la première partie du Tableau, consacrée aux cyclopropanols, on a noté les trois extensions de cycle récemment publiées ; ce sont : a) celle des vinyl-1 cyclopropanols 8 en cyclobutanones α -substituées 9, obtenue, soit par addition d'un réactif acide (^{2a}), soit par simple chauffage (^{2b}) (pour des réarrangements du même type, voir aussi (³)) ; b) celle des acyl-1 cyclopropanols 10, dont l'agrandissement de cycle en hydroxycyclobutanones 11 semble maintenant clair (⁴⁻⁵) et dont la réversibilité explique l'isomérisation si facile des α -cétols cyclobutaniques ; c) celle, analogue, des oxaspiropentanes 12 en cyclobutanones, par action d'une quantité catalytique d'halogénure de lithium, procédant vraisemblablement via l'halohydrate de lithium dérivé, une telle réaction constituant une excellente synthèse de la cyclobutanone elle-même (⁶) ; voir aussi (⁷).

^{*} Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Extensions de cycle de cyclopropanols tertiaires et de cyclopropyl silyl éthers dérivés.



* Les rendements sont calculés à partir des cyclopropanols ou éthers lorsque ceux-ci sont isolés; à partir du corps de départ (colonne de gauche) lorsqu'ils ne le sont pas (ils sont alors entre crochets).

** La présente communication. Tous les spectres - IR, RMN, SM - confirment les structures.

Trois nouvelles extensions du même type, celles de cyclopropanols substitués-1 par les groupes CH_2Br , CH_2OT s et par CH_2OH , figurent également dans le Tableau (4, 5 et 6 \longrightarrow 7). Par exemple, on sait que dans la solution eau - DMSO la N-bromosuccinimide transforme les oléfines en bromhydrines ; à partir des méthylèncyclanes (C_4 et au-dessus) le bromométhyl-1 cyclanol est formé ; il peut subir ensuite l'extension de cycle en cyclanone homologue supérieure par action d'un réactif de Grignard dans le benzène au reflux (⁸). Cependant, traité par la NBS (1 équiv.) en solution eau - DMSO (50/50), le méthylène-cyclopropane donne le bromo-1 cyclopropylcarbinol, à savoir la bromhydrine à OH primaire (70%), et directement de la cyclobutanone (30%), née *in situ* de l'agrandissement de cycle de la bromhydrine isomère 4. De même lorsque l'hydroxyméthyl-1 cyclopropanol 6, préparé par action de l'acide performique sur le méthylèncyclopropane, est traité par le chlorure de tosyle (1 équiv.) dans la pyridine à 0° , on obtient, à côté de ditosylate (15%) formé vraisemblablement via le monotosylate d'OH tertiaire, directement de la cyclobutanone (70%), dont l'origine est ici le monotosylate isomère 5. Le réarrangement ne procède pas d'une solvolysse du groupe tosyle de 5 par la pyridine, mais plutôt d'un arrachement de proton d'OH, car dans la lutidine moins nucléophile mais plus basique, il apparaît en fait tout aussi facile (Rdt : 88%). Enfin, si le diol 6 lui-même subit l'ouverture en hydroxy-1 butanone-2 par action de réactifs variés H^+ , OH^- , ZnCl_2 , ... ou par chauffage, il peut aussi être converti en cyclobutanone, par exemple avec l'éthérate de trifluorure de bore.

La deuxième partie du Tableau rassemble d'autres résultats se rapportant aux mêmes types d'extension de cycle, celle de triméthylsilyléthers dérivés de cyclopropanols.

Ainsi, par action de ClSiMe_3 , l'oxaspiropentane 12 est converti en l'éther 13 analogue au cyclopropanol 4 ; cet éther *in situ* conduit à la cyclobutanone, quantitativement après quelques jours (voir la différence avec la séquence 1 \longrightarrow 2 \longrightarrow 3).

Une voie d'accès rapide aux éthers silyliques adéquats est la réaction de Simmons-Smith, appliquée aux éthers d'énols convenables, utilisant le couple Zn/Ag au lieu du couple Zn/Cu, et l'isolement, par la pyridine, du composé cyclopropanique formé (pour la réaction, voir (⁹) ; pour une telle application, voir (⁵). On a préparé par exemple, avec des rendements voisins de 90%, les trois éthers d'énol 14, 18 et 21, par action, selon (¹⁰), de ClSiMe_3 (1 équiv.) en présence de NEt_3 (2 équiv.) dans la DMF à 130° pendant 48 hr, sur respectivement l'hydroxy-3 méthyl-3 butanone-2, le diacétyl et son monoacétal diméthylque. Soumis à la réaction de Simmons-Smith — trois heures avec un équivalent de CH_2I_2 , Zn/Ag dans l'éther bouillant, suivie d'une addition de pyridine (1 équiv.) à 0° , d'une filtration et d'une distillation sous vide — les trois éthers d'énol ont donné respectivement la diméthyl-2,2 cyclobutanone 16, la méthyl-2 triméthylsiloxy-2 cyclobutanone 20 et la méthyl-2 méthoxy-2 cyclobutanone 23, à côté de produits de résinification. Nous tentons d'améliorer et d'étendre ce nouveau type de synthèse rapide des cyclobutanones.

Enfin une extension de cycle tout à fait analogue à celle de Trost signalée ci-dessus : 2 \longrightarrow 3, c'est celle de l'éther vinylique 17 dont la formation par action de ClSiMe_3 sur le vinylcyclopropanol 8 dans CCl_4 et le réarrangement en méthyl-2 cyclobutanone 9 (il y a naissance de HCl) sont aisément suivis par RMN.

Un exemple intéressant termine notre Tableau, celui du réarrangement du méthoxy-cyclopropanecarboxaldéhyde 25 en méthoxy-2 cyclobutanone 26 ; il est en fait très difficile à éviter et l'acidité du CCl_4 "spectrograde" suffit, par exemple, pour qu'il soit terminé en quelques heures. On notera que l'aldéhyde 25 est obtenu par une réaction de régression de cycle inverse, celle que donne la dégradation thermique de l'acétal de la cyclobutanone 24 (¹¹).

Ces quelques résultats montrent la généralité de cette extension de cycle et son intérêt en synthèse des cyclobutanones ; elle est spécifique des cycles en C_3 porteurs sur un même carbone d'un atome donneur d'électrons tel qu'un Oxygène (d'OH, OR, O^-) ou même d'un Azote (voir (¹²)) et d'un groupe carboné dont le carbone est tant soit peu accepteur.

Comme la réaction inverse, la régression de cycle en composés cyclopropylcarbonylés des cyclobutanols ou dérivés dont le carbone 2 est lui aussi tant soit peu accepteur (¹³) ne nécessite pas la formation transitoire d'un ion carbonium vrai, ici un cation cyclopropylcarbonium. Les deux réarrangements semblent pouvoir être lancés, selon les cas, ou au niveau de l'atome donneur ou au niveau de l'accepteur.

REFERENCES

- 1) B.M.Trost et M.J.Bogdanowicz, J. amer. chem. Soc., 95, 289 (1973).
- 2) a) H.H.Wasserman, R.E.Cochoy et M.S.Baird, J. amer. chem. Soc., 91, 2375 (1969) ; H.H.Wasserman, H.W.Adikes et O.Espejo de Ochoa, ibid., 93, 5586 (1971) ; b) J.R.Salaün et J.M.Conia, Tetrahedron Lett., 2849 (1972).
- 3) E.Wenkert, R.A.Mueller, E.J.Reardon, S.S.Sathe, D.J.Scharf, et G.Tosi, J. amer. chem. Soc., 92, 7428 (1970) ; W.F.Erman, R.S.Treptow, P.Bakuzis et E.Wenkert, ibid., 93, 657 (1971).
- 4) H.Bartsch et E.Hecker, Ann.Chem., 725, 142 (1972) ; J.V.Paukstelis et Jan-Lin Kao, J. amer. chem. Soc., 94, 4783 (1972) ; P.R. Brook et J.M.Harrison, Chem. Comm., 997 (1972).
- 5) J.M.Denis et J.M.Conia, Tetrahedron Lett., 4593 (1972).
- 6) J.R.Salaün et J.M.Conia, Chem. Comm., 1959 (1971).
- 7) B.M.Trost et M.J.Bogdanowicz, J. amer. chem. Soc., 93, 3773 (1971) ; M.J.Bogdanowicz et B.M.Trost, Tetrahedron Lett., 887 (1972) ; C.R.Johnson, G.F.Katekar, R.F.Huxol et E.R.Janiger, J. amer. chem. Soc., 93, 3771 (1971).
- 8) D.R.Dalton, Ved P.Dutta et D.C.Jones, J. amer. chem. Soc., 90, 548 (1968) ; K.L.Erickson et K.Kim, J. org. Chem., 36, 2915 (1971) ; A.J.Sisti, ibid., 35, 2670 (1970) ; A.J.Sisti, G.M.Rusch et N.K.Sukhon, ibid., 36, 2030 (1971).
- 9) J.M.Denis, C.Girard et J.M.Conia, Synthesis, 549 (1972).
- 10) H.O.House, L.J.Czuba, M.Gall et H.D.Olmstead, J. org. Chem., 34, 2324 (1969).
- 11) J.M.Denis, J.R.Salaün et J.M.Conia, à paraître.
- 12) J.K.Crandall et W.W.Conover, Chem. Comm., 33 (1973).
- 13) J.M.Conia et J.Salaün, Accounts of Chem. Research, 33 (1972).