

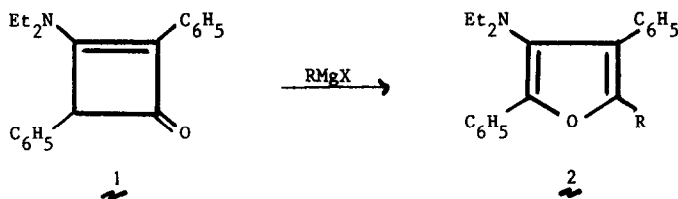
SYNTHESE DE CYCLOBUTENONES.

Jacqueline Ficini, Maurice Claeys, Jean Claude Depezay.

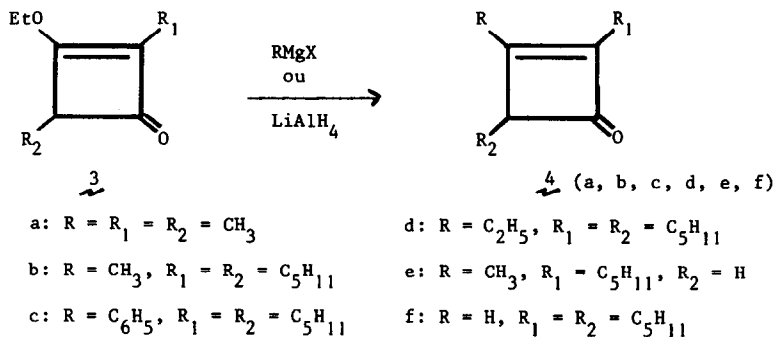
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
 Université de Paris VI - 8, rue Cuvier - Paris (5e).

(Received in France 9 July 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Alors que l'attaque des amino-3 cyclobuténones 1 par les réactifs de Grignard ne permet pas d'atteindre les cyclobuténones du type 4 mais engendre les amino-3 furannes 2 (1),

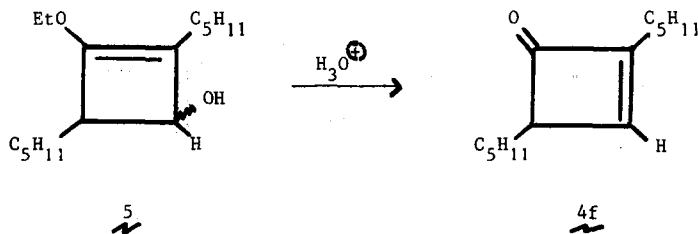


nous avons observé (2) que la réaction de ces mêmes réactifs ainsi que celle de l'hydrure d'aluminium et de lithium sur les éthoxy-3 cyclobuténones 3 constitue par contre une excellente voie d'accès aux cyclénones 4*, et nous décrivons ici nos premiers résultats:



* Nous avons eu connaissance, pendant la rédaction de ce travail, de l'article de H. WASSERMAN et Coll (3) décrivant un exemple de synthèse magnésienne de cyclobuténones à partir de 3 ($R_1 = R_2 = \text{H}$).

On peut remarquer expérimentalement que l'attaque des alcoxy-cyclobuté-
 ones par les organomagnésiens ou hydrure d'aluminium et de lithium est beaucoup plus facile
 que celle de leurs homologues azotés 1 puisque la réaction exothermique doit être conduite à
 0°, au lieu de l'ébullition de l'éther pendant 48 heures. Un équivalent d'éthoxy-cyclobuténone
3 (4) en solution dans l'éther est additionné à 0°, à deux équivalents d'organomagnésien ou
 hydrure d'aluminium et de lithium, sous atmosphère d'azote et bonne agitation. On laisse
 revenir le milieu réactionnel à la température ambiante pendant 1 heure, puis hydrolyse par
 une solution glacée de chlorure d'ammonium additionné d'ammoniaque. Les cyclobuténone 4
 sont engendrées, dans ces conditions, avec des rendements de l'ordre de 60 à 70% à l'exception
 de la cyclobuténone 4f correspondant à la réduction de 3 par l'hydrure d'aluminium lithium.
 Dans ce cas, en effet, le produit obtenu après hydrolyse est un alcool 5 fragile, caractérisé
 par IR, qui, vinylogue d'hémi-acétal, ne se déshydrate rapidement qu'en milieu acide et
 conduit dans ces conditions à la cyclobuténone 4f, avec 60 % de rendement.



Les cyclobuténone 4 présentent toutes en IR (CCl_4), l'absorption intense
 du carbonyle cyclobuténone à 1760 cm^{-1} (accompagnée d'une absorption faible à $1730\text{-}1735 \text{ cm}^{-1}$)
 à l'exception de 4c dont le carbonyle absorbe à 1750 cm^{-1} . Leurs caractéristiques sont les
 suivantes:

- 4a : E_{14} 70-71°; Rdt: 60 %; RMN (5): 1,3 (d, 3H), 1,8 (s, 3H), 2,1 (s, 3H), 3,2 ppm (q, 1H).
4b : $E_{0,1}$ 92-93°; Rdt: 75 %; RMN: 3,1 ppm (t large, 1H).
4c : $E_{0,1}$ 150-152°; Rdt: 66 %; RMN: 2,3 (m, 2H allyliques), 3,7 ppm (t large, 1H).
4d : $E_{0,1}$ 105-107°; Rdt: 75 %; RMN : 3,3 ppm (t large, 1H).
4e : $E_{0,1}$ 72-73°; Rdt: 70 %; RMN: 3,1 ppm (s, 2H).
4f : $E_{0,2}$ 81-82°; Rdt: 60 %; RMN: 2 (m, 2H allyliques), 3,3 (t large, 1H), 8,1 ppm (d,
 $J = 2 \text{ Hz}$, 1H).

La réaction des organomagnésiens et de l'hydrure d'aluminium et de
 lithium sur les éthoxy-cyclobuténone 3 constitue donc une excellente synthèse de cyclo-
 buténone 4 variées. Ces cyclobuténone 4 peuvent être engendrées aussi bien par un processus
 d'attaque de type 1-2 que par un processus de type 1-4 sur le système conjugué des éthoxy-
 cyclobuténone 3. La présence du cyclobuténone 5 montre bien que l'attaque de l'hydrure d'alu-
 minium et de lithium a lieu quant à elle sur le carbonyle de l'éthoxy-cyclobuténone. L'absence

d'un alcool de ce type rend, par contre, très probable l'intervention d'un processus 1-4 avec les organomagnésiens. Or en série acyclique ou cyclohexénique il a été montré (6) que ce processus 1-4 n'intervient que dans des cas très particuliers. Il reste donc possible que l'alcool tertiaire qui serait obtenu par un processus 1-2 et qui se déshydraterait encore plus facilement que l'alcool secondaire 5, puisse échapper à l'expérimentation. Nos recherches se poursuivent afin de pouvoir trancher entre les deux mécanismes.

Bibliographie:

- 1) J. FICINI, M. CLAEYS, J.C. DEPEZAY - Tetrahedron Letters - (1973) (ce numéro).
- 2) M. CLAEYS - Thèse de Doctorat de 3e Cycle - Juin 1973.
- 3) H.H. WASSERMAN, J.V. PIPER, E.V. DEHMOLW - J. Org. Chem. - (1973), 38, 1451.
- 4) J.F. ARENS: "Advances in Organic Chemistry, Methods and résultats" Vol 2. - Interscience, New-York - N.Y. (1960) o. 117.
H.H. WASSERMAN, E. DEHMLow - Tetrahedron Letters - (1962), p. 1031.
H.H. WASSERMAN, E. DEHMLow - J. Amer. Chem. Soc. - (1962), 84, 3786.
- 5) Les spectres de RMN ont été pris sur Varian T 60 (60 Mc) référence interne T.M.S.
- 6) A. SPASSKY- PASTEUR - Bull. Soc. Chim. - (1970) 2954. (Avec bibliographie)