

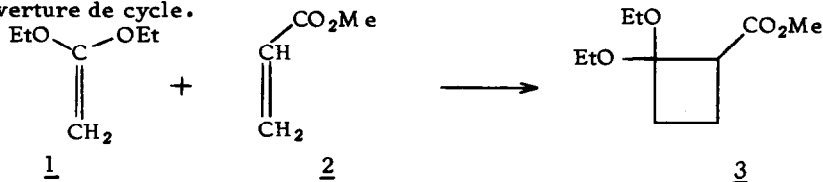
SUR LA FORMATION DES CÉTAL-ESTERS CYCLOBUTANIQUES A PARTIR DES  
ACETALS DU CÉTENE ET DES ESTERS ACRYLIQUES  
ET SUR LEUR HYDROLYSE EN ESTERS CYCLOBUTANONE-2 CARBOXYLIQUES.

par Ph. Amice et J.M. Conia

Laboratoire des Carbocycles\*, Université de Paris-Sud, Bâtiment 490  
91405 ORSAY, France

(Received in France 21 December 1973; received in UK for publication 28 December 1973)

On sait que, par chauffage prolongé dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  bouillant d'un acétal de cétène avec un ester acrylique, 1 et 2 par exemple, suivi d'une rectification, on obtient le cétal-ester cyclobutanique 3 (1). Cette réaction, classée dans les cycloadditions  $[2 + 2]$  (2), est une voie d'accès à priori intéressante aux cyclobutanones comportant en  $\alpha$  un groupe à électrons  $\pi$ . Cependant elle n'a pas été développée, car elle est pratiquement limitée aux seuls esters acryliques non substitués et parce qu'on ne sait pas effectuer la desacétalisation des cétal-esters cyclobutaniques (et apparentés) sans provoquer en même temps l'ouverture de cycle.



L'objet de la présente communication est de montrer que :

- la réaction  $\text{1} + \text{2} \longrightarrow \text{3}$  n'est pas une cycloaddition  $[2 + 2]$  ;
- les cétal-esters du type 3 peuvent être convertis en les céto-esters correspondants par hydrolyse sulfurique douce ;
- on dispose ainsi d'une voie d'accès aux esters, acide, carbinols, etc., dérivés de la cyclobutanone.

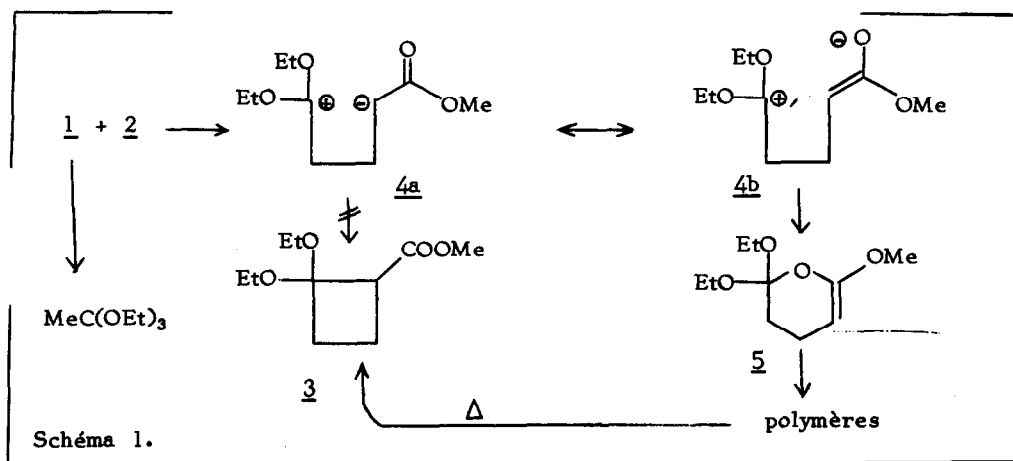
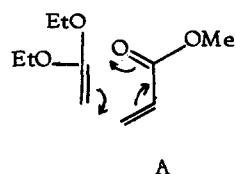
1<sup>0</sup>) La réaction  $\text{1} + \text{2} \longrightarrow \text{3}$  (selon (1), chauffage pendant 5 à 6 jours dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  bouillant de diéthoxy-1,1 éthylène (1 mole) et d'acrylate de méthyle (1 mole), suivi d'une distillation sous vide pour isoler le diéthoxy-2,2 cyclobutanecarboxylate de méthyle 3  $\text{Eb}_{15}$  95 - 96° (Rdt : 55 à 60%) ) n'est pas une cycloaddition  $[2 + 2]$ . Le cétal-ester 3 est en réalité formé par la dégradation thermique que constitue la distillation du produit réactionnel brut.

En effet, on a examiné ce dernier après distillation du solvant sous vide (et aussi de l'ortho-acétate d'éthyle  $\text{Eb}_{15}$  55° ( $\approx 15\%$ ) invariablement formé à partir de 1) ; il n'a alors subi que des  $t^0 \leq 80^0$ . C'est un produit visqueux, jaunâtre, très complexe, dont les spectres IR et de RMN révèlent qu'il ne comporte pas de cétal-ester 3.

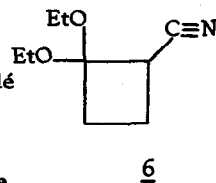
\* Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.

Sa distillation sous vide donne une fraction  $Eb_{15}$  70 - 150° ( $n_D^{20}$  1,45) dont l'analyse (par CPV) montre alors qu'elle est constituée essentiellement de 3 (3/4) et de quatre autres produits (1/4) à savoir : l'éthoxy-3 crotonate d'éthyle, le diéthoxy-2,6 toluène, le triéthoxy-1,3,5 benzène et un triéthoxy-pyranne, tous quatre également absents dans le produit réactionnel avant distillation.

Le principal composé engendré à partir de 1 et 2, qui donne naissance à 3 par dégradation thermique, est probablement le produit de polymérisation (et de copolymérisation avec 1 et 2) du dihydropyranne 5 (voir Schéma 1). C'est le zwitterion mésomère 4 qui, sous la forme 4b, doit être à l'origine de la formation de 5 ; en effet on a constaté que la réaction  $\underline{1} + \underline{2} \rightarrow \underline{3}$  n'est effective que dans certains solvants polaires comme l'acétonitrile et le t-butanol ; elle n'a pas lieu si un solvant non polaire : benzène, cyclohexane, etc, est utilisé. Ceci exclut une cycloaddition [2 + 4] du type A. (Pour la cycloaddition [2 + 4] d'acétals de cétones avec des composés carbonyles non saturés, voir notamment (3)).



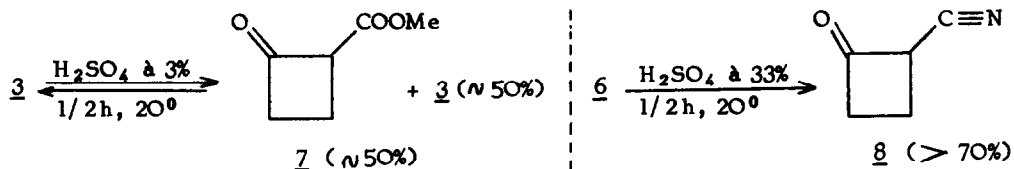
La même technique : chauffage prolongé dans  $CH_3CN$  bouillant, distillation rapide et rectification, est applicable à la préparation du diéthoxy-2,2 cyanocyclobutane 6 (Rdt 27%) à partir de 1 et d'acrylonitrile ; ce résultat est identique à celui obtenu par chauffage en tube scellé comme il vient d'être signalé (4). Ici encore l'examen des spectres IR et de RMN du produit réactionnel brut avant distillation révèle qu'il ne contient pas de céto-nitrile 6. Une réaction de dégradation thermique analogue à celle avancée ci-dessus pour le céto-ester 3 doit être responsable de la formation de 6.



20) L'hydrolyse des céto-esters cyclobutaniques du type 3 en céto-esters correspondants a été jusqu'ici vainement tentée. Si l'hydrolyse d'énamines correspondantes

a permis d'obtenir quelques esters cyclobutanone-2 carboxyliques (5), c'est toujours la formation du composé dicarboxylé d'ouverture qui a été signalée à partir de cétal-esters ou apparentés (voir, par exemple (1) (6)).

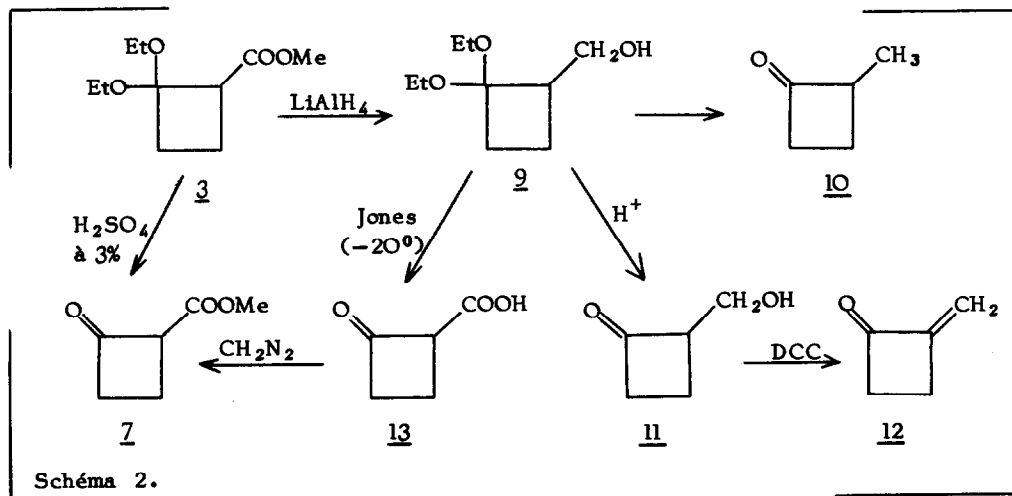
Nous avons constaté que lorsque qu'un cétal-ester tel que 3 est agité vigoureusement pendant 1/2 h à la température ordinaire avec une ou deux fois son volume d'acide sulfurique à 3%, il est transformé dans la proportion de 50% environ en cyclobutanone-2 carboxylate de méthyle 7. Par neutralisation exacte ( $\text{HNaCO}_3$ ), extraction et distillation, on isole 7 Eb<sub>20</sub> 94 - 95°  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{film}}$  1790 et 1735  $\text{cm}^{-1}$  et récupère 3. Une augmentation du temps de réaction ou de la température provoque l'ouverture et n'apporte pas d'avantages. Compte tenu de la récupération de 3, le rendement en 7 est voisin de 80%.



La même hydrolyse (avec une solution sulfurique à 33%) conduite sur le cétal-nitrile 6 donne la cyano-2 cyclobutanone 8 Eb<sub>0,1</sub> 56 - 57° (Rdt > 70%)  $\nu_{\text{C=O}}^{\text{film}}$  1792  $\text{cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  2230  $\text{cm}^{-1}$ .

3°) L'obtention facile des cétal-esters 3 et cétal-nitriles 6 et des cyclobutanones correspondantes 7 et 8 ouvre une voie d'accès aux diverses cyclobutanones substituées-2 (Schéma 2).

Par exemple, réduit par  $\text{LiAlH}_4$ , le cétal-ester 3 donne le diéthoxy-2,2 cyclobutylcarbinol 9 (90%) déjà décrit (7); son tosylate F : 78 - 79° retraité par  $\text{LiAlH}_4$  est réduit en le cétal méthylé correspondant dont l'hydrolyse acide conduit à la méthyl-2 cyclobutanone 10.



Le cétal-carbinol 9 est hydrolysable en hydroxyméthyl-2 cyclobutanone 11 (Rdt 80%), par  $H_2SO_4$  à 3%. Traité par la dicyclohexylcarbodiimide selon le procédé général (8), il donne presque quantitativement la méthylène-2 cyclobutanone 12 déjà décrite (9).

Le même cétal-carbinol 9 soumis à la réaction de Jones à  $-20^{\circ}$  conduit directement à l'acide cyclobutanone-2 carboxylique 13 (Rdt 80% en produit pur à 95%) liquide visqueux qui charbonne dès  $60^{\circ}$ , mais dont les spectres (IR ( $CCl_4$ ) :  $\nu_{O-H}$  3720, 3640 et  $3540\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{C=O}$  1721, 1743 et  $1720\text{ cm}^{-1}$ . UV (dioxanne)  $\lambda_{max}$  214 et 290 nm ( $\epsilon$  300 et 12). RMN ( $CCl_4$ )  $\delta$  (ppm) : 6,95 (s) (1H) ; 4,14 (m) (1H) ; 2,9 - 1,8 (massif) (4H) impliquent la seule structure céto-acide. Par action de  $CH_2N_2$  il donne quantitativement le céto-ester 7.

A notre connaissance les cyclobutanones telles que : 7, 8, 11, 13 pourtant peu élaborées sont nouvelles, le céto-acide 13 étant notamment le premier acide cyclobutanone-2 carboxylique décrit jusqu'ici ; l'intérêt préparatif de la synthèse de la méthylène-2 cyclobutanone apparaît clair aussi.

#### REFERENCES

- 1) K.C. Brannock, R.D. Burpitt et J.G. Thweatt, J. org. Chem., **29**, 940 (1964).
- 2) D. Seebach, "Methoden der Organische Chemie" (Houben - Weyl) - Isocyclische Vierring Verbindungen - Thieme-Verlag, Stuttgart, 286 (1971).
- 3) V. Moc Thug, Bull. Soc. chim., 4429 (1970) ; J. Ficini et A. Krief, Tetrahedron Letters, 885 (1970).
- 4) D.M. Gale et S.C. Cherkofsky, J. org. Chem., **38**, 475 (1973).
- 5) J. Ficini et A. Krief, Tetrahedron Letters, 885 (1970).
- 6) S.M. Mc Elvain et J.W. Langston, J. amer. chem. Soc., **65**, 2239 (1943) ; W.C. Agosta et D.K. Harron, J. org. Chem., **34**, 2782 (1963).
- 7) W. Kirmse et S. Schneider, Chem. Ber., **102**, 2440 (1969).
- 8) C. Alexandre et F. Rouessac, Bull. Soc. chim., 1837 (1971).
- 9) M. Muhlstalt et H. Meinhold, J. Prakt. Chem., **37**, 162 (1968).