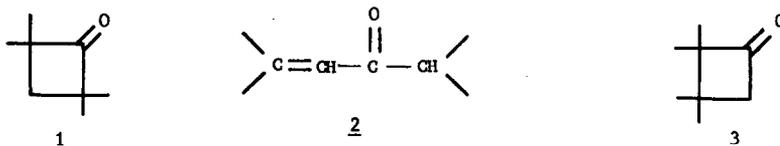


REARRANGEMENTS DE CYCLOBUTANONES
TETRASUBSTITUEES EN MILIEU ACIDE FORT

Françoise BOURELLE-WARGNIER
Laboratoire de Chimie Organique - Faculté des Sciences
Moulin de la Housse 51062 REIMS

(Received in France 14 March 1974; received in UK for publication 18 March 1974)

Dans le cadre d'un travail général sur la réactivité des hydrogènes situés en β de groupes électroattracteurs, nous avons été amenés à étudier la stabilité de la tétraméthyl-2,2,4,4 cyclobutanone 1 en milieu acide fort.



Traitée à 45° en tube scellé par un excès d'acide trifluoroacétique anhydre, la cétone 1 se transforme lentement et partiellement en diméthyl-2,5 hexène-2 one-4 2 (1) isolée par chromatographie en phase gazeuse (Tableau I). Parmi les produits annexes, tous en proportion inférieure à 1%, la tétraméthyl-2,2,3,3 cyclobutanone 3 préparée indépendamment comme décrit ci-dessous, a pu être caractérisée. L'addition d'eau, même en faible quantité, à la solution réactionnelle, rend impossible la transposition observée. Celle-ci devient au contraire presque quantitative dans le mélange acide trifluoroacétique-acide sulfurique 9/1.

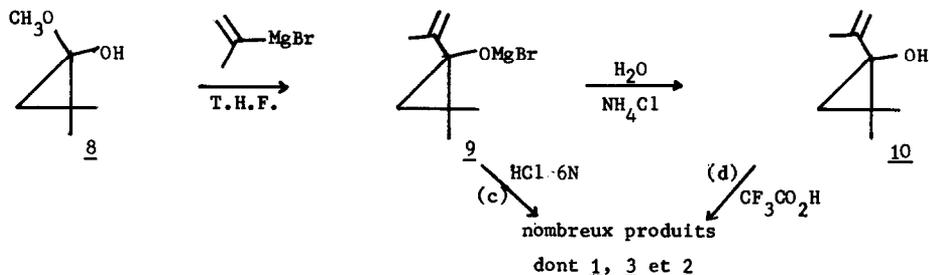
TABLEAU I : Action de l'acide trifluoroacétique sur
la tétraméthyl-2,2,4,4 cyclobutanone 1

Temps de réaction	<u>1</u> restant(2)	<u>2</u> (2)	
5 h	99,5	0,5	quatre autres produits
24 h	95	5	dont <u>3</u> à l'état de
4 jours	88	10	traces (<1%)
8 jours	85	13	

Il nous a semblé intéressant d'étudier le mécanisme de ce réarrangement qui ne semble pas avoir d'équivalent dans la littérature.

La protonation de la fonction cétonique constitue la première étape du réarrangement étudié, puisque le tétraméthyl-1,1,3,3 cyclobutane, comme vérifié, reste inchangé lorsqu'il est soumis au même traitement.

Traitée par l'acide trifluoracétique, la cétone 3 est totalement transformée en 24 heures: on obtient 88% de diméthyl-2,5 hexène-2 one-4 2, accompagnée de tétraméthyl-2,2,4,4 cyclobutanone 1 (~1%).



L'ion cyclopropylcarbénium 5 devait être d'un accès facile à partir du dérivé éthylénique correspondant 10. L'addition du magnésien du bromo-2 propène en solution dans le tétrahydrofurane sur l'hémicétal de la cyclopropanone 8 (11) a été réalisée. Le mélange réactionnel, hydrolysé par de l'acide chlorhydrique 6N (réaction c), conduit à un mélange de produits dont les cyclobutanones 1 et 3, et la cétone éthylénique 2 (Tableau II). Lorsque l'hydrolyse est réalisée par une solution saturée de chlorure d'ammonium, on obtient l'isopropényl-1 diméthyl-2,2 cyclopropanol 10, instable, qui reste souillé de cétones éthyléniques provenant de l'ouverture du cyclopropane.

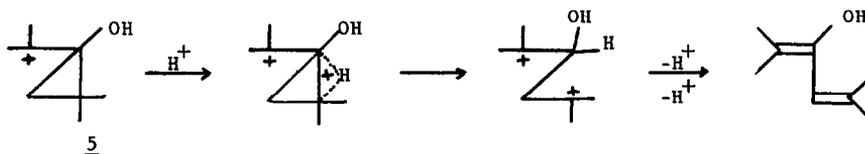
Le traitement par l'acide trifluoracétique du composé 10 ainsi obtenu (réaction d) conduit à un résultat comparable à celui de la réaction (c) précédente: on met en évidence dans le mélange réactionnel la présence des cétones 1, 2, et 3 dont les proportions relatives varient selon les durées de réaction (Tableau II): la quantité de cétone éthylénique 2 croît au détriment de la tétraméthyl-2,2,3,3 cyclobutanone 3, le composé 1 restant en proportion constante.

TABLEAU II : Produits formés par actions de HCl 6N sur le dérivé <u>9</u> (c) et				
		de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ sur le cyclopropanol <u>10</u> (d)		
	Temps de réaction	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u> (2) (pourcentages relatifs)
réaction (c)		13%	60	27
réaction (d)	10 mn.	5	20	75
	30 mn.	7	33	60
	60 mn.	7	42	51

La transformation en milieu acide de la tétraméthyl-2,2,4,4 cyclobutanone en diméthyl-2,5 hexène-2 one-4 se produit donc, comme figuré sur le schéma I, grâce à des migrations réversibles de liaisons carbone-carbone, avec un intermédiaire du type cyclopropylcarbénium. Nous tentons actuellement de déterminer si ce réarrangement peut être observé avec d'autres cyclobutanones tétrasubstituées.

Références et notes

- 1 - M. VIDAL, C. DUMONT et P. ARNAUD, Tetrahedron Letters, 5081 (1966).
- 2 - Pourcentages établis par analyse chromatographique en phase gazeuse.
- 3 - T. J. KATZ et R. DESSAU, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2172 (1963).
- 4 - W. F. ERMAN, R. S. TREPTOW, P. BAKUZIS et E. WENKERT, J. Amer. Chem. Soc., 93, 657 (1971).
- 5 - Y. TSUDA, T. TANNO, A. UKAI et K. ISOBE, Tetrahedron Letters, 2009 (1971).
- 6 - Ce carbocation, proche du diméthyl cyclopropyl carbénium étudié par OLAH, doit être stable sous cette forme classique; G. OLAH, C. JEUELL, D. KELLY et R. PORTER, J. Amer. Chem. Soc., 94, 146 (1972).
- 7 - On peut envisager pour cette ouverture, comme suggéré par un rapporteur, la protonation d'une liaison du cyclopropanol 5 à un certain stade de son évolution, par exemple:



- C. H. DEPUY, F. W. BREITBEIL et K. R. DEBRUIN, J. Amer. Chem. Soc., 88, 3347 (1966).
- 8 - J. R. SALAUN et J. M. CONIA, Tetrahedron Letters, 2849 (1972).
- 9 - H. H. WASSERMAN, R.E. COCHOY, M. S. BAIRD, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2375 (1969); J. P. BARNIER, B. GARNIER, C. GIRARD, J. M. DENIS, J. SALAUN et J. M. CONIA, Tetrahedron Letters, 1747 (1973); B. TROST et M. BOGDANOWICZ, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5321 (1973).
- 10 - Composé dont les préparations décrites dans la littérature présentent des difficultés expérimentales plus importantes: H. BESTIAN et D. GUNTHER, Angew. Chem. Int. Ed., 2, 608 (1963); N. TURRO et W. HAMMOND, Tetrahedron, 24, 6017 (1968).
- 11 - S. E. SCHAFFSMA, E. MOLENAAR, H. STEINBERG et Th. J. DE BOER, Rec. Trav. Chim., 87, 1301 (1968); N. TURRO et W. HAMMOND, ref. 10.