

PREPARATION DE BUTYROLACTONES PAR OXYDATION

CHROMIQUE DE CYCLOBUTANOLS ET CYCLOBUTANONES

Régine JEANNE-CARLIER et Françoise BOURELLE-WARGNIER*
 Laboratoire de Chimie Organique - Faculté des Sciences
 Moulin de la Housse 51062 REIMS

Lors de la synthèse de la dispiro [5.1.5.1] tétradécane-7 2a ($R_1, R_2=R_3, R_4=(CH_2)_5; R_5=R_6=H$), nous avons préparé l'alcool 1a correspondant, dont l'oxydation sulfochromique en deux phases: eau-éther (1) conduit au composé désiré. Par contre, traité à 45°, en présence d'air, par une solution de bichromate de potassium ($1,75 \cdot 10^{-2}$ mole) dans l'acide sulfurique aqueux ($4 \cdot 10^{-2}$ mole + 25ml d'eau), cet alcool ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole) se transforme en butyrolactone 3a avec un rendement de 80% (Tableau I).

Nous avons voulu examiner la généralisation éventuelle de ce fait expérimental inattendu.

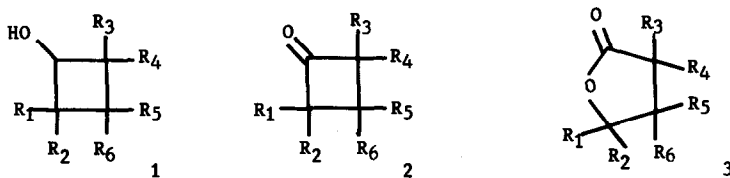


TABLEAU I : Oxydation sulfochromique de cyclobutanols 1

Réaction	Substituants Cyclobutanols	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Produits neutres (2)		Conditions expérimentales
								Cyclobutanones	Lactones	
(a)	<u>1a</u> $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole	(CH ₂) ₅	(CH ₂) ₅	H	H			<u>2a</u> 0%	<u>3a</u> 80%	$1,75 \cdot 10^{-2}$ K ₂ Cr ₂ O ₇
(b)	<u>1e</u> -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	<u>2e</u> 0	<u>3e</u> 71	$4 \cdot 10^{-2}$ H ₂ SO ₄ + H ₂ O
(c)	<u>1e</u> -	-	-	-	-	-	-	<u>2e</u> 10	<u>3e</u> 69	$1,9 \cdot 10^{-3}$ K ₂ Cr ₂ O ₇ $4,6 \cdot 10^{-3}$ H ₂ SO ₄ + H ₂ O

Soumis aux mêmes conditions oxydantes, le tétraméthyl-2,2,4,4 cyclobutanol 1e conduit en forte proportion à la γ -lactone 3e correspondante (Tableau I). Lorsque le réactif est en moindre quantité (réaction c), les produits de dégradation deviennent moins importants, et on note la présence de 10% de cyclobutanone 2e dans les produits neutres isolés.

Nous avons alors traité par le mélange sulfochromique un certain nombre de cyclobutanones dont nous disposons au laboratoire. Lorsque la solubilité des produits de départ est trop faible dans le mélange sulfurique aqueux, la solution réactionnelle est additionnée d'acide acétique; les γ -lactones sont alors obtenues avec de bons rendements (Tableau II) (3)

Dans le cas des cyclobutanones non symétriquement substituées telles 2c ou 2d, l'oxydation chromique possède la même régiosélectivité qu'une réaction de Baeyer Villiger, puisque les butyrolactones substituées en 3 et 4 sont seules formées.

Les fractions acides isolées sont généralement constituées de mélanges; nous n'avons pas observé la présence d'acides de régression de cycle analogues à ceux issus de l'oxydation de la cyclobutanone par le réactif $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4).

Enfin, ces oxydations sont spécifiques des cyclobutanones: la tétraméthyl-2,2,5,5 cyclopentanone est en effet inerte dans les mêmes conditions expérimentales.

TABLEAU II : Oxydation chromique de cyclobutanones 2

Substituants Cyclobutanols	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Produits neutres (2)		Solvant
							Cyclobutanones	Lactones (3)	
<u>2a</u>	(CH ₂) ₅	(CH ₂) ₅			H	H	<u>2a</u> 89%	<u>3a</u> 9%	H ₂ O
<u>2a</u>	-	-			-	-	<u>2a</u>	<u>3a</u> 90	H ₂ O + AcOH
<u>2b</u>	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄			H	H	<u>2b</u> 5	<u>3b</u> 67	H ₂ O
<u>2c</u>	(CH ₂) ₅	H	H		(CH ₂) ₅		<u>2c</u>	<u>3c</u> 80	H ₂ O + AcOH
<u>2d</u>	(CH ₂) ₄	H	H		(CH ₂) ₄		<u>2d</u>	<u>3d</u> 70	H ₂ O
<u>2e</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	<u>2e</u> 5	<u>3e</u> 53	H ₂ O

On connaît la facilité avec laquelle les cyclobutanones se transforment en γ -lactones sous l'action de peracides ou de peroxydes (5,6). L'acide hypochloreux (7) ou l'hypobromite de sodium ont parfois été utilisés avec succès; plus rarement l'anhydride chromique en milieu acide, puisque cette méthode a seulement été appliquée à la triméthyl-2,2,3 cyclobutanone (8).

Nous avons également soumis à l'oxydation chromique dans les mêmes conditions expérimentales le pentaméthyl-1,2,2,4,4 cyclobutanol, ce qui conduit à 30% de butyrolactone 3e, seul produit isolable de la réaction. On sait que les alcools tertiaires peuvent être directement oxydés par l'acide chromique sans élimination préalable (9); on peut imaginer que l'agrandissement des cycles cyclobutaniques en hétérocycles à cinq chaînons conduisant aux lactones 3 a lieu à partir des chromates d'alcools secondaires ou tertiaires, dès l'élimination de l'ion formel $[\text{HOCrO}_2^-]$. Toutefois, comme dans l'oxydation acétochromique du cyclobutanol qui conduit à la cétone correspondante et à l'hydroxy-4 butyraldéhyde (10), il y a certainement superposition de deux mécanismes dans la réaction décrite ici.

Cette méthode qui ne présente aucune difficulté expérimentale et qui conduit à des rendements convenables, peut favorablement être utilisée pour la synthèse de butyrolactones diversement substituées.

Références et notes.

- 1 - H.C. BROWN ET C.P. GARG, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2952 (1961).
- 2 - Pourcentages établis par analyse chromatographique en phase vapeur et résonance magnétique nucléaire à partir des produits neutres bruts. Les γ -lactones généralement presque propres cristallisent spontanément à froid.
- 3 - Les butyrolactones dispiranniques 3a-d sont inconnues dans la littérature. Leurs caractéristiques spectrales et leurs microanalyses sont conformes aux structures proposées.
- 4 - J. SALAUN, B. GARNIER et J.M. CONIA, Tetrahedron, 30, 1423 (1974).
- 5 - Y. TSUDA, T. TANNO, A. UKAI et K. ISOBE, Tetrahedron Letters, 2009 (1971).
- 6 - B.M. TROST et M.J. BOGDANOWICZ J. Amer. Chem. Soc. 95 5321 (1973).
- 7 - J.A. HORTON, M.A. LAURA, S.M. KALBAG et R.C. PETERSON, J. Org. Chem., 34, 3366 (1969).
- 8 - L.R. SUBRAMANIAN et G.S.K. RAO, J. Indian Inst. Sci., 52, 2 (1970).
- 9 - J. ROCEK et A.E. RADKOWSKY, Tetrahedron Letters, 2835 (1968); J.J. CAWLEY et V.T. SPAZIANO, Tetrahedron Letters, 4719 (1973).
- 10 - J. ROCEK et A.E. RADKOWSKY, J. Amer. Chem. Soc., 95, 7123 (1973); K.B. WIBERG et S.K. MUKHERJEE, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6647 (1974).