

REACTION DE SCHMIDT APPLIQUEE A LA CYCLOBUTANONE

J. JAZ ET J.P. DAYREUX

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

LABORATOIRE DE CHIMIE GENERALE ET ORGANIQUE (DIR. PROF. A. BRUYLANTS)

96, rue de Namur, Louvain (Belgique).

(Received 13 August 1965; in revised form 22 November 1965)

La réaction entre des quantités équimoléculaires d'acide azohydrique et des dérivés carbonylés en présence des acides minéraux est connue sous le nom de réaction de Schmidt^{1, 2, 3}. Pour les aldéhydes et les cétones aliphatiques, cette méthode est utilisée en vue de la préparation des nitriles et des amides N-substitués.

En présence d'un excès d'acide azohydrique, il y a formation des tétrazoles³.

Plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de la réaction^{4, 5, 6, 7}. Il semble que le schéma le plus plausible soit celui proposé par Oliveri-Mandala⁽⁴⁾.

C'est la réaction de l'acide azohydrique avec les cyclanones qui nous intéresse particulièrement; dans ce cas, il y a formation d'une lactame avec élargissement de cycle^{8, 9, 10}. Si la réaction est cependant menée en présence de traces d'eau, la lactame intermédiaire s'hydrolyse partiellement pour donner des acides aminés correspondants^{11, 12}.

En présence d'un excès d'acide azohydrique, les cyclanones engendrent également les tétrazoles^{13, 14, 15, 16}.

La réaction de Schmidt n'a cependant pas encore été appliquée à la cyclobutanone.

Nous avons donc étudié l'action de l'acide azohydrique sur cette dernière. La lactame correspondante a été caractérisée et, par hydrolyse, transformée en acide γ amino-butyrique correspondant.

La cyclobutanone a été préparée par la méthode de Lipp et Koes-ter¹⁷, et purifiée par sa semicarbazone (fus.: 210-211° C). D'après la méthode décrite par v. Braun¹⁸ et Wolff³, à une solution de 10 g (0,143 mole) de cyclobutanone dans 50 cc de chloroforme, on ajoute 10 cc de H₂SO₄ concentré. A ce mélange est alors additionné élémentement une solution chloroform-

mique d'acide azothydrique (0,18 mole) à température de chambre et sous agitation constante. Lorsque le dégagement d'azote a cessé (2 h.), le mélange est neutralisé par du Na_2CO_3 et, après avoir chassé le solvant et distillé l'excès de cyclobutanone, le résidu obtenu est soumis aux différentes analyses.

Le spectre I.R. (CHCl_3) montre les vibrations caractéristiques de la pyrrolidone¹⁹ ($\nu_{\text{C=O}} : 1690 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{N-H}} : 3400 \text{ cm}^{-1}$) qui cristallise par refroidissement à -70°C (Rdt. 20 %) fus. : 21°C (Litt. : $24,6^\circ \text{C}$)²⁰.

La chromatographie en phase gazeuse montre également le pic caractéristique de la pyrrolidone dont le temps de rétention est de 6 min. 40 sec. (Aerograph colonne Lac CA; He: 50 ml/min; Temp. : 225°C ; Cath. : 200 mA).

Toutes ces analyses ont été comparées avec un échantillon pur de la pyrrolidone (produit B. D. H.).

Nous avons ensuite soumis le produit de réaction à l'hydrolyse alcaline²⁰ : une solution aqueuse de pyrrolidone contenant un excès d'hydroxyde de baryum, est chauffée à reflux durant deux heures. Après neutralisation et évaporation de la solution, on isole un produit cristallin (fus. : $195-202^\circ \text{C}$) dont la recristallisation dans un mélange alcool-eau donne l'acide γ -amino-butérique (fus. : $199-202^\circ \text{C}$; Litt. : $195-203^\circ \text{C}$).

Aucune dépression n'a été observée lors de la fusion mixte avec un échantillon authentique.

Nous avons fait varier la température (de 0°C à 30°C), le temps de réaction (2 heures à 2 jours) ainsi que la concentration en catalyseur (H_2SO_4); aucune variation dans les rendements n'est observée. Enfin, l'on a produit l'acide azothyrique "in situ" et on a constaté que les rendements en pyrrolidone étaient diminués.

Par ailleurs, en vue d'isoler le tétrazole correspondant, nous avons fait varier la concentration en acide azothydrique; 2,5 mole pour 1 mole de cyclobutanone. Dans ces conditions, nous avons toujours retrouvé une partie assez importante de cyclobutanone non transformée à côté de la pyrrolidone, sans jamais déceler la présence du tétrazole.

L'un de nous (J. P. D.) remercie l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (I. R. S. I. A.) pour la bourse de spécialisation qui lui a été accordée.

REFERENCES

- (1) K. F. Schmidt, Z. angew. Chem., 36, 511 (1923).
- (2) K. F. Schmidt, Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys., [2], 38, (1924)
Ber. 57, 704 (1924).
- (3) H. Wolff, Org. React., Vol. III, 327, (1946).
- (4) Oliveri-Mandala, Gazz. Chim. Ital. 55, I, 271 (1925).
- (5) L. H. Briggs et J. W. Lyttleton, J. Chem. Soc., 1943, 421.
- (6) N. S. Newman, H. L. Gildenhorn, J. Am. Chem. Soc., 70, 317 (1948).
- (7) P. A. S. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 320, (1948).
- (8) D. W. Adamson et J. Kenner, J. Chem. Soc., 1939, 181.
- (9) L. H. Briggs et G. C. De Ath, J. Chem. Soc., 1937, 456.
- (10) L. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hurbin et H. A. Boeckenoogen, Helv. Chim. Acta, 16, 1323, (1933).
- (11) R. T. Conley, J. Org. Chem., 26, 692 (1961).
- (12) D. W. Adamson, J. Chem. Soc., 1939, 1564.
- (13) Ger. Pat., 455, 585 [C. A. 21, 3057 (1927)] .
- (14) L. Ruzicka, M. W. Goldberg, et M. Hurbin, Helv. Chim. Acta, 16, 1335, (1933).
- (15) Brit. Pat., 555, 140, [C. A. : 39, 944 (1945)] .
- (16) Ger. Pat., 606, 615 [C. A., 30, 1950 (1936)] .
- (17) P. Lipp, R. Koester, Ber. 64, 2823, (1931).
- (18) J. v. Braun, Ann., 490, 100 (1931).
- (19) R. Mecke et R. Mecke, Ber. 89, 343, (1956).
- (20) J. Tafel et M. Stern, Ber., 33, 2226 (1900).