

Cyclopropylidèncyclanes
 Oxydation par l'acide peroxycarboximidique

Marcel Bertrand^a, Alain Meou^b et Arlette Tubul^b

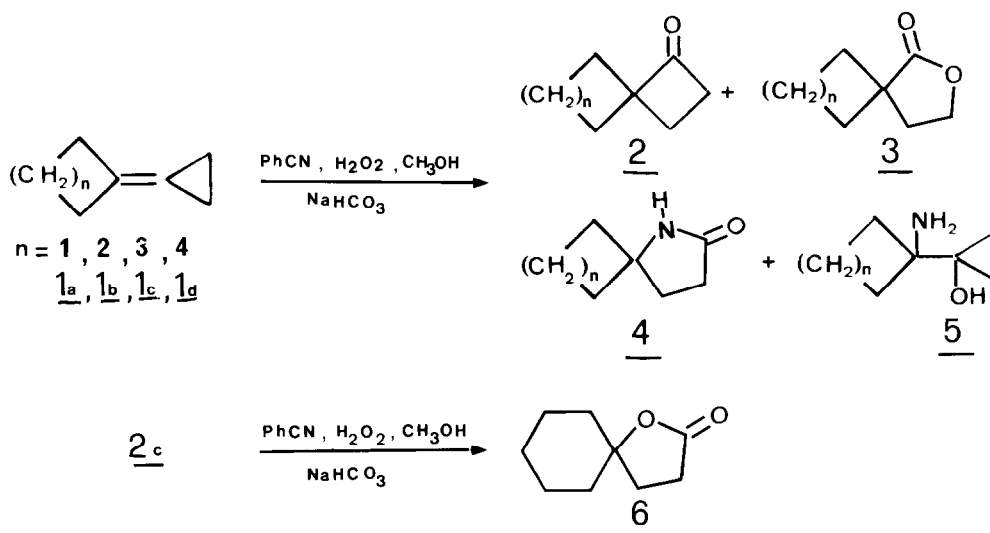
^aLaboratoire associé au CNRS, Faculté des Sciences et Techniques
 Rue Henri Poincaré, F 13397 Marseille.

^bFaculté de Pharmacie, Boulevard Jean Moulin, 13385 Marseille

The title reaction gives a mixture of four compounds. A 2-cyclohexylideneoxetane is invoked as intermediary to account for the unusual lactone formation.

Les cyclopropylidèncyclanes 1 traités par les acides m.chloro ou p.nitroperbenzoïques conduisent exclusivement et avec des rendements à peu près quantitatifs à des spiro [3 n] alcanones 2^{1,2}. Dans ce cas, le réactif attaque la double liaison en donnant un époxyde de structure oxaspiropentanique dont le réarrangement en cyclobutanone est bien connu^{2,3,4}.

L'oxydation des hydrocarbures 1 par l'acide peroxycarboximidique (réactif de Payne⁵) fournit au contraire des mélanges plus complexes avec des rendements souvent inférieurs à 60%⁶ (schéma I).

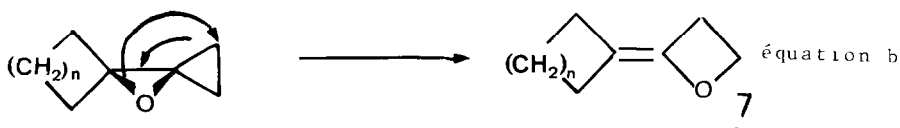
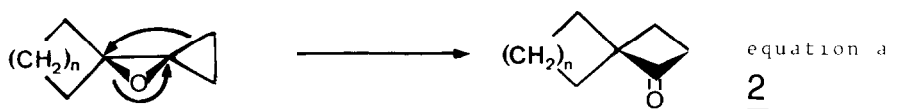


La régiochimie observée dans la réaction 1 → 3 est inhabituelle par rapport à celle attendue dans l'hypothèse où 2 était le précurseur de 3 (voir par exemple ² et ⁷) puisqu'on observe la formation d'oxa-2 spiro [4.n] alcanones [IR film 1770 cm^{-1} , $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CCl}_4)\delta$ ppm 4,10 (t., $J=7\text{Hz}$, 2H), 2,10 (t., 2H)] ce qui pose un problème d'interprétation.

Dans le cas présent, il ne semble pas que les spirolactones 3 résultent d'une oxydation ultérieure des cyclobutanones 2 par un excès de réactif. En effet la réaction d'oxydation effectuée sur 2c dans des conditions opératoires identiques à celles utilisées lors du traitement des hydrocarbures 1 par le réactif de Payne, donne comme unique produit l'oxa-1 spiro [4.5] décane 6 [IR film: 1765 cm^{-1} , RMN $^1\text{H}(\text{CCl}_4)$ δ ppm : 2,46(t., J=8Hz, 2H), 1,92(t., 2H)] résultant de la migration du carbone quaternaire dans une réaction de type Baeyer-Villiger.

Il faudrait plutôt considérer que les composés 3 proviennent d'un réarrangement au niveau de l'intermédiaire oxaspiropentanique formé transitoirement. La possibilité d'ouverture par catalyse électrophile (CH_3OH , NaHCO_3), devrait permettre une compétition entre divers réarrangements possibles à ce stade de la réaction (schéma II) :

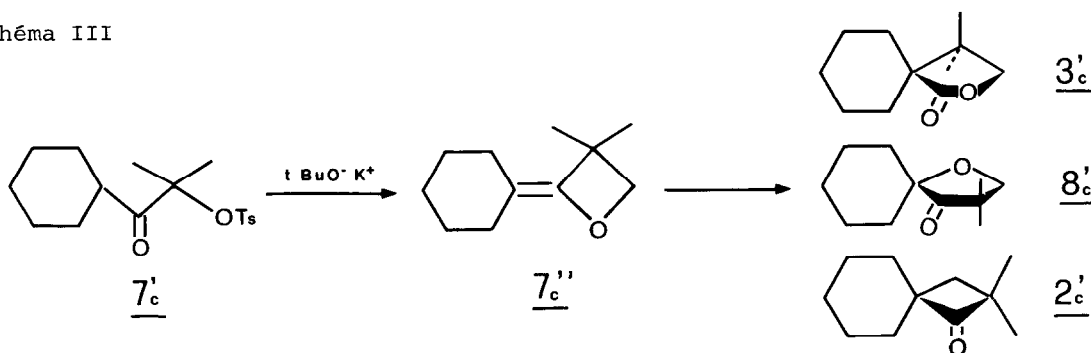
- transposition cyclopropylcarbinyle $\rightarrow$ cyclobutyle (équation a) qui reste prépondérante
- transposition cyclopropylcarbinyle $\rightarrow$ homoallyle (équation b) avec formation de cycloalkylidène-2 oxétannes 7 dont l'oxydation ultérieure conduirait aux lactones 3



Ce point de vue est en accord avec l'expérience suivante (schéma III). La synthèse de 7c, cycloalkylidène-2 diméthyl-3,3 oxétanne [IR(CHCl_3): 1725 , 955 cm^{-1} , RMN ^1H δ ppm : 4,12(s., 2H), 1,9(m., 4H), 1,45(m., 6H), 1,33(s., 6H)] a été réalisée par cyclisation intramoléculaire de 7c en milieu aprotique au moyen de t.butylate de potassium⁸. L'oxydation de 7c par le réactif de Payne donne bien comme produit principal, la diméthyl-4,4 oxa-2 spiro [4.5] décane 3c (rdt 42%) [IRfilm. 1770 cm^{-1} , RMN $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 4,18(d.d, J=2Hz, J'=0,8Hz), 1,08(s., 6H)]. Il se forme également l'isomère 8 (rdt 8%) [IR(CHCl_3) 1745 cm^{-1} ; RMN $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 3,78(s., 2H), 1,10(s., 6H)] et une proportion non négligeable de 7c se transpose en cyclobutanone 2c (10%).

La présence des lactames 4 parmi les produits d'oxydation des hydrocarbures 1 pourrait être liée à la formation d'ammoniac à partir du benzamide sous produit de la réaction. Comme l'indique le schéma IV, on peut interpréter la formation des lactames [IRfilm: 3380 , 1767 , 1310 cm^{-1} ; RMN $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 2,65(t., J=7Hz, 2H), 2,08(t., 2H)] comme résultant de l'oxydation d'une entité cyclobutanone-imine en oxaziridine, cette dernière s'ouvrant ensuite de façon analogue à un oxaspiropentane. Il est connu, en effet, que les imines

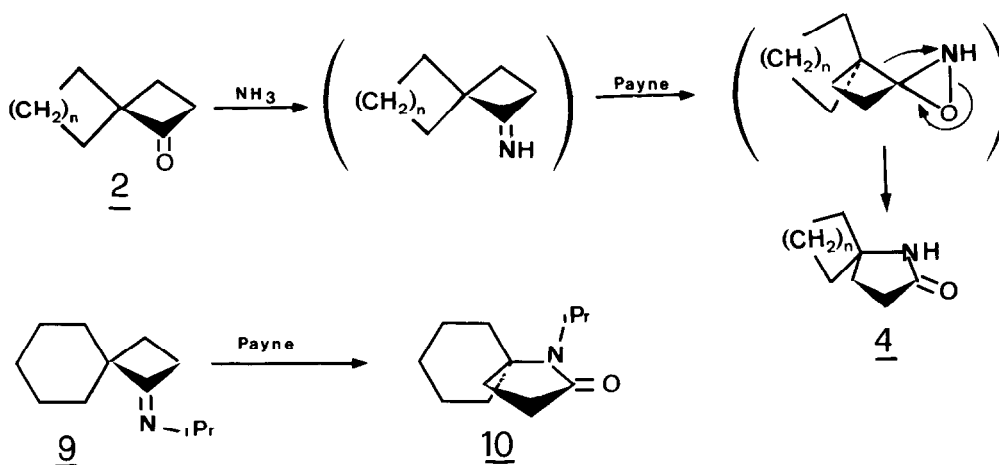
schéma III



s'oxydent facilement en oxaziridines sous l'action des acides perbenzoïques.⁹

De fait, la N-isopropyl spiro [3.5] nonanone-imine 9 [IR film: 1705, 1340, 1360, 1370 cm^{-1} , RMN $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 3,40 (hept., $J=6\text{Hz}$, 1H), 2,8 (t., $J=7\text{Hz}$, 2H), 1,76 (t, 2H)] oxydée selon Payne donne le spirolactame 10 (rdt: 10%) [IR film: 1762, 1385, 1360, 1350 cm^{-1} ; RMN $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 3,80 (hept., $J=6\text{Hz}$, 1H), 2,58 (t., 2H), 1,22 (d., 3H), 1,28 (d, 3H)] à côté de la cétone 2_c résultant de l'hydrolyse de l'imine 9 (75%).

schéma IV



Enfin, c'est également le clivage par l'ammoniac de l'unité époxydique des oxaspiropentanes formés transitoirement qui conduit aux amino-alcools 5 [IR (CHCl_3): 3580, 3330, 3040 cm^{-1} , RMN $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm : 0,70 (s. élargi, 4H), 7,22 à 7,60 (m., 2H)]. Leur structure a été confirmée par clivage basique en amino-1 propionyl-1 cyclanes. La régiosélectivité de l'attaque sur l'époxyde est totale et se produit toujours du côté du grand cycle.

L'oxydation des hydrocarbures 1 par le réactif de Payne constitue par la diversité des composés formés une réaction intéressante: les spirolactones 3 possèdent une structure non accessible par une réaction de Baeyer-Villiger et, dans la mesure où les rendements seront optimisés, cette méthode d'oxydation pourrait permettre l'accès à des produits dont la synthèse ne semble pas évidente par ailleurs.

Bibliographie

- 1 - A Tubul et M. Bertrand, Résultats non publiés.
- 2 - B M. Trost et M.J Bogdanowicz, J. Am. Chem Soc., 93, 3773, (1971) ; 95, 5321, (1973)
- 3 - J.R Salaun et J M. Conia, Chem. Comm., 1579, (1971)
- 4 - K. Crandall et W W. Conover, J. Org. Chem , 43, 3533, (1978)
- 5 - G.P. Payne, Tetrahedron, 18, 763, (1962)
- 6 - Le rendement de l'oxydation des hydrocarbures 1 par l'acide peroxydicarboximidique présente un déficit pondéral important ; ceci permet d'envisager la formation de composés de coupure volatils dont nous n'avons pu déterminer la structure . Les dérivés 2 et 3 sont récupérés à partir du brut de réaction par extraction au mélange pentane, éther éthylique 80/20 Les rendements en composés 2 et 3 varient respectivement entre 26 et 42 % , 12 et 21 % selon la taille du cycle associé au cyclopropylidène . Les composés 4 et 5 sont isolés par extraction en continu des eaux résiduelles par l'acétate d'éthyle et constituent des produits minoritaires (13 % pour 4d, 8 % pour 5d).
- 7 - J B. Lee et B.C Uff, Quart. Rev., 21, 429, (1967) , B. Pesnicar, "Oxydation in Organic Chemistry", W.S. Trahanovsky, Ed. Academic Press, New York, p 254 266, (1978)
- 8 - H. Marschall et W.P. Mulhenkamp, Chem. Ber., 111, 2785, (1976)
- 9 - E Oliveros, M. Rivière et A. Lattes, Org. Magn. Reson., 8, (12), 601, (1976)

(Received in France 24 June 1982)