

TRANSFORMATIONS PHOTOCHEMIQUES
DE LA DIPHENYL-3,3 INDANEDIONE-1,2.

par Jean Rigaudy et Nicole Paillous

Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure
de Physique et Chimie Industrielles
10 rue Vauquelin, Paris, France.

(Received 25 July 1966)

La publication récente d'une communication consacrée au comportement photochimique de la camphoquinone (1) nous incite à rapporter brièvement les observations que nous avons faites en soumettant à l'irradiation une dicétone- α cyclique d'un autre type, comportant des restes aromatiques, la diphényl-3,3 indanedione-1,2, 1. Cette dernière présente en effet une nette différence avec la précédente car elle est susceptible de conduire, en l'absence comme en présence d'oxygène, à des produits qui résultent manifestement d'une photodécarbonylation.

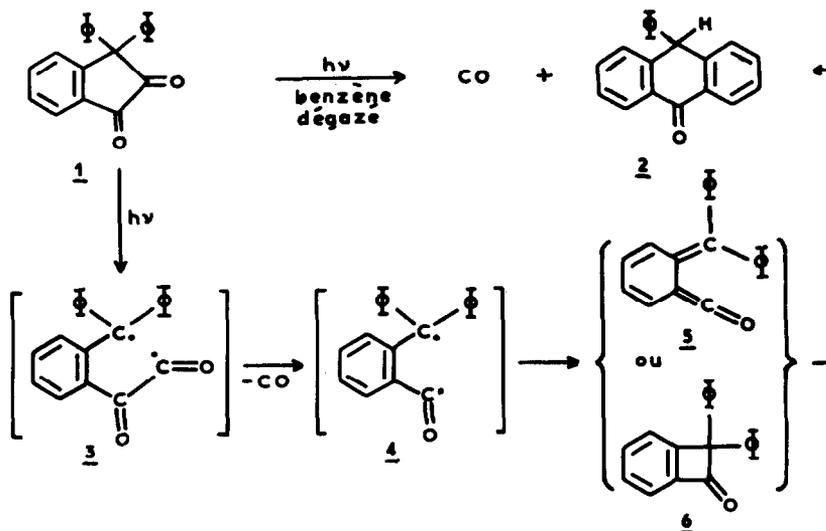
Deux séries d'essais ont été effectuées en utilisant comme source extérieure un arc à vapeur de mercure, haute pression (Philipps S.P.500). Dans tous les cas, on opérait à température ordinaire (20° C) et en solution benzénique de façon à éviter les

photoréactions que rendent possibles les solvants donneurs d'hydrogène (éthanol ou même éther) et qui font l'objet d'une étude distincte.

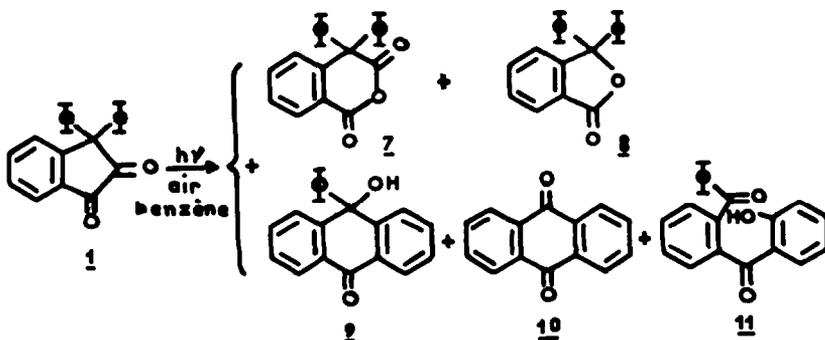
1^o) Lorsque les solutions sont placées dans des ampoules en verre Pyrex, scellées après dégazage sous un vide de 1mm de Hg, on constate que l'irradiation détermine une lente disparition de 1 et qu'il apparaît des traces de phényl-9 anthrone-10, 2. Celle-ci ne peut jamais être isolée en quantités notables dans ces conditions car, ainsi qu'on l'a vérifié, elle se dégrade plus rapidement que 1. Si on élimine les radiations de λ inférieures à 4000 Å à l'aide d'un filtre constitué par une solution aqueuse de KNO₂, on supprime cette dégradation photochimique ultérieure et la phénylanthrone peut alors être obtenue à l'état cristallisé par concentration et caractérisée. Une transformation importante de 1 en 2 exige toutefois des irradiations très prolongées ; ainsi après 70 heures d'exposition (pour 0,05g de 1) on estimait à 80% environ (par dosage R.M.N.) le pourcentage de 2 présent dans le milieu.

Il est probable que la phénylanthrone 2, que nous isolons, provient du réarrangement d'un intermédiaire instable formé par photodécarbonylation de la diphenylindanedione 1. La coupure en α , favorisée ici par la tension du cycle et la stabilisation du diradical 3 auquel elle aboutit, serait suivie d'une élimination de CO conduisant via le diradical 4 à des composés tels que le cétène 5 ou la diphenyl-2,2 benzocyclobuténone 6, dont on peut prévoir l'isomérisation spontanée en phénylanthrone 2 à température ordinaire. Il est connu en effet que le diphenyl-1,2 benzocyclobutène se réarrange très facilement en phényl-9 dihydro-9,10 anthracène (2) et il vient d'être montré que la photodécarbonylation de la tétraphényl-1,1,3,3 indanone-2 qui peut conduire, à très basse température, au tétraphénylbenzocyclobutène (-78°) ou même au tétraphényl o-quinodiméthane (-190°) aboutit à température plus élevée à un dihydroanthracène triphénylé (3).

Dans notre cas, la lenteur de la réaction laisse peu d'espoir de piéger ou mieux de caractériser des intermédiaires tels que 5 ou 6.



2°) Lorsqu'on effectue les irradiations à l'air (récipients en verre) la disparition de la diphenyl-3,3 indanedione-1,2, 1, est plus rapide que sous vide, qu'on opère avec ou sans filtre. Elle conduit à des mélanges complexes qui renferment comme produits principaux : l'anhydride diphenylhomophthalique 7 (37% env.) et l'o'-hydroxy o-dibenzoylbenzène 11 (10% env.). Par chromatographie sur colonne d'alumine, on a pu isoler également, mais avec des rendements beaucoup plus faibles, le diphenylphthalide 8, l'hydroxy-9 phényl-9 anthrone-10 9 et l'antraquinone 10.

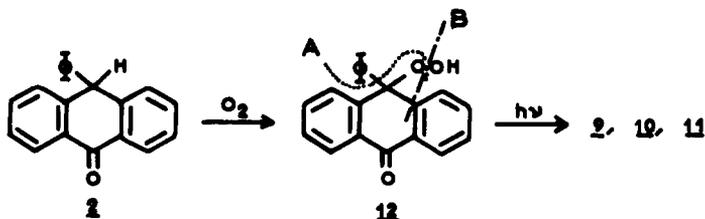


Ces produits ont été identifiés par comparaison à des échantillons de référence, à l'exception de l'*o*'-hydroxy *o*-dibenzoylbenzène **11**, $C_{20}H_{14}O_3$, $F_{inst} = 139-140^\circ$, qui n'était pas décrit et dont nous avons dû démontrer la structure. En accord avec celle-ci, on trouvait tout d'abord l'analyse centésimale, [Calc. % : C 79,45 ; H 4,67 - Tr. % : C 79,34 ; H 4,8] et le spectre infrarouge [$\nu_{CO} = 1668\text{ cm}^{-1}$ et 1620 cm^{-1} , dans KBr] qui dénote pour l'un des carbonyles une chélation comparable à celle que l'on rencontre chez l'*o*'-hydroxybenzophénone (4). De plus, nous avons pu confirmer la structure **11** par une synthèse chimique analogue dans son principe à celle de l'*o*-dibenzoylbenzène (5). L'action du magnésien de l'*o*-bromoanisole sur le chlorure de l'acide *o*-benzoylbenzoïque conduit, à côté d'autres produits, à un composé (Rdt = 15%) qui se révèle identique à celui que l'on obtient en méthylant **11** au moyen du sulfate de méthyle en milieu alcalin ; il s'agit de l'*o*'-méthoxy *o*-dibenzoylbenzène, $C_{21}H_{16}O_3$, $F_{inst} = 134-135^\circ$, [Calc. % C 79,73 ; H 5,10 - Tr. % C 79,53 ; H 5,05. Spectre infrarouge : $\nu_{CO} = 1670\text{ cm}^{-1}$ et 1641 cm^{-1} , dans KBr].

Parmi les produits de l'irradiation de **1** à l'air, l'anhydride diphenylhomophthalique **7**, produit principal, et le diphenylphthalide **8** résultent sans doute de processus d'oxydation complexes débutant par une fixation directe de l'oxygène sur la dicétone excitée. On peut justifier leur formation par des mécanismes

analogues à ceux qui ont été proposés dans le cas de la phénanthrènequinone, dont l'irradiation à l'air donne de l'anhydride diphénique (6), ou dans celui de la camphoquinone qui fournit de l'anhydride camphorique et les lactones isomères correspondant à l'élimination d'un carbone (1).

Les trois autres produits isolés devaient par contre provenir de la phénylanthrone 2, formée dans une réaction concurrente de photodécarbonylation. Vu la grande tendance de 2 à l'autoxydation, surtout sous rayonnement, on ne pouvait s'étonner de ne pas la retrouver inaltérée dans nos essais à l'air. Elle devait conduire, par l'intermédiaire de son principal dérivé d'autoxydation, l'hydroperoxyde de phénylanthronyle 12 (7), aux composés précédents. En vue de nous en assurer, nous l'avons irradiée ainsi que 12, dans les mêmes conditions que la dicétone de départ. Dans les deux cas on a obtenu l'hydroxy-phénylanthrone 9, l'antraquinone 10 et l'o'-hydroxy o-dibenzoylbenzène 11, dans les mêmes proportions qu'en partant de 1 [9 : 3% env. ; 10 : 5% env. ; 11 : 30% env.]. Dans les deux cas également, les transformations se révélaient beaucoup plus rapides que celle de la dicétone 1 ce qui explique sans doute pourquoi ni la phénylanthrone 2, ni l'hydroperoxyde 12 n'ont pu être isolés dans l'irradiation de celle-ci.



Remarque sur la dégradation de l'hydroperoxyde 12.

Ainsi qu'un travail récent l'a montré, la benzophénone est susceptible de photosensibiliser la décomposition des hydroperoxydes, en particulier celle de l'hydroperoxyde de tertio-butyle qui se trouve alors essentiellement réduit en tertio-butanol (8). Le mécanisme de cette réaction demeure obscur dans ses détails bien qu'on puisse envisager une scission radicalaire de la liaison peroxydique O-O. La dégradation photochimique de l'hydroperoxyde 12, dont la molécule comporte un motif benzophénone, est un autre exemple de décomposition sensibilisée d'hydroperoxyde. Il est même très vraisemblable que la réaction résulte ici d'un transfert intramoléculaire d'énergie électronique.

On remarque que le produit principal auquel elle aboutit est l'o'-hydroxy o-dibenzoylbenzène 11 qui provient d'un clivage de 12 selon B, alors que l'hydroxy-phénylanthrone 9, produit de réduction, et l'antraquinone 10, qui, à côté du phénol, est l'un des produits du clivage de 12 selon A, ne sont isolés qu'en faibles quantités. L'obtention préférentielle de 11 est bien en faveur dans ce cas du processus impliquant une homolyse de la liaison O-O.

Contrairement aux produits 9 et 10, ce dérivé 11 n'avait pas été trouvé précédemment dans la pyrolyse de l'hydroperoxyde 12 (7) ; on pouvait alors se demander s'il ne se formait pas uniquement au cours du processus photochimique, radicalaire, de décomposition. Nous avons pu montrer que ce n'était pas le cas en étudiant l'effet sur l'hydroperoxyde 12 d'agents acides (H_2SO_4 conc. dans l'acétone à froid, $FeCl_3$ en solution benzénique au reflux) connus pour provoquer la dégradation des hydroperoxydes par des mécanismes hétérolytiques. On constate que, dans ces conditions, le clivage selon B s'effectue également, toutefois en moindre proportion (20%) que le clivage selon A (65%).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.MEINWALD et H.O.KLINGELE, J.Am.Chem.Soc., 88, 2071, (1966).
- (2) M.P.CAVA, M.J.MITCHELL et A.A.DEANA, J.Org.Chem., 25, 1481, (1960).
- (3) G.QUINKERT, W.W.WIERSDORFF, M.FINKE et K.OPITZ, Tetrahedron Letters, N°20, 2193, (1966).
- (4) E.MORICONI, W.E.O'CONNOR et W.F.FORBES, J.Am.Chem.Soc., 82, 5454, (1960).
- (5) M.RENSON, Bull. Soc.Chim.Belges, 70, 77, (1961).
- (6) PFUNDT, Dissertation, Göttingen (1962). - Voir G.O.SCHENK, Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, 120, 65, (1963).
- (7) Ch.DUFRAISSE, A.ETIENNE et J.RIGAUDY, Bull.Soc.Chim.France, 15, 804, (1948).
- (8) C.WALLING et M.J.GIBIAN, J.Am.Chem.Soc., 87, 3413, (1965).