

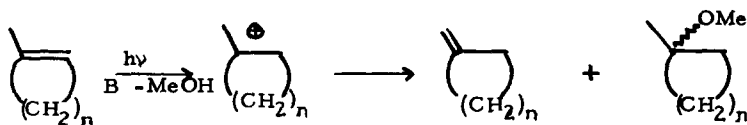
REACTIONS PHOTOCHEMIQUES D'OLEFINES SUBSTITUEES
EN POSITION ALLYLIQUE ET HOMOALLYLIQUE EN SERIE STEROIDE

Hubert Compagnon de Marcheville et René Beugelmans

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S. - 91 - Gif s/Yvette, France)

(Received in France 23 September 1968; received in UK for publication 21 November 1968)

L'addition photochimique sur les oléfines cycliques de type I a fait l'objet de nombreux travaux de la part de P. KROPP (1-5) et J. A. MARSHALL (6-8).

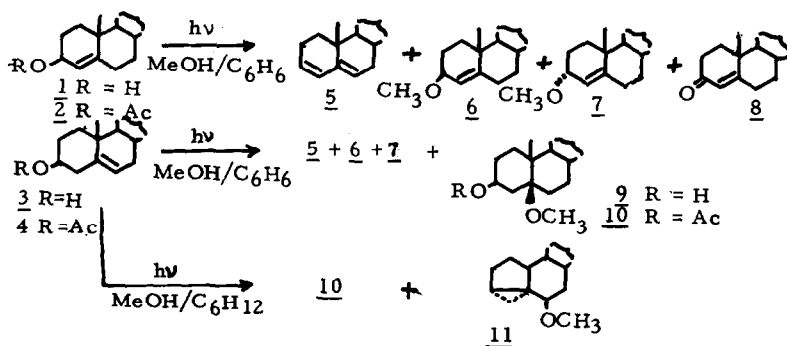


Dans le présent mémoire, nous étudions cette réaction appliquée à des oléfines substituées en position allylique et homoallylique, par une fonction alcool ou acétate.

L'irradiation par une lampe à haute pression Hanau Q 81 de l'alcool 1 en solution dans le mélange benzène-méthanol 50:50, pendant une quinzaine d'heures, livre le diène 5, les deux éthers allyliques diastéréoisomères 6 et 7 et la cétone conjuguée 8. L'irradiation, dans les mêmes conditions, de l'acétate 2 livre seulement 5,6 et 7. On n'observe que des traces non isolables de l'éther attendu 9 qui est, par contre, obtenu à côté de 5, 6 et 7 au cours de l'irradiation de l'alcool homoallylique 3 et qui est le produit presque unique de l'irradiation de l'acétate 4.

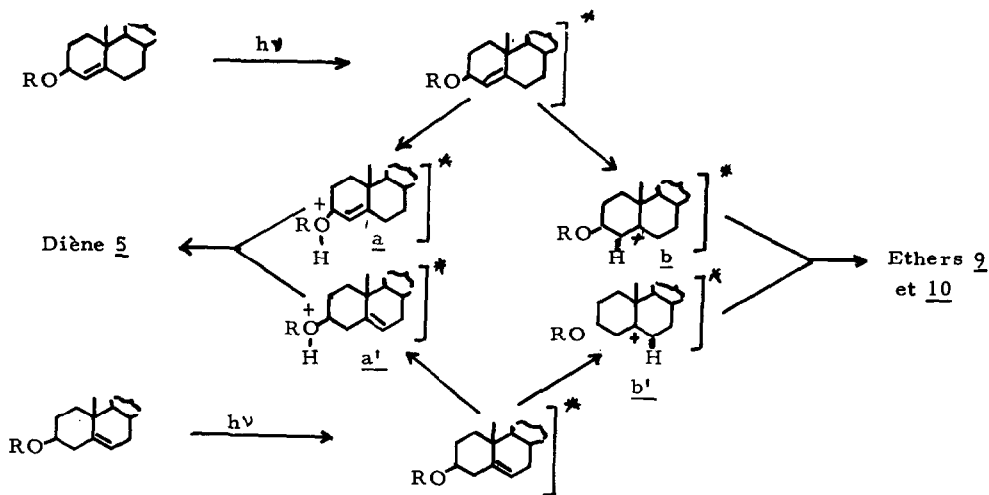
L'irradiation directe de l'acétate de cholestérol 4 dans un mélange de méthanol et de cyclohexane (donc en l'absence du benzène photosensibilisateur) fournit l'éther tertiaire 10 et l'éther cyclopropane 11.

Les réactions photochimiques ont lieu également lorsque les récipients servant à l'irradiation sont lavés à l'ammoniaque et séchés à l'étuve.

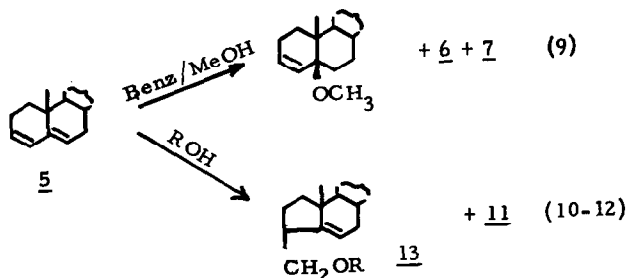


Elles ne sont donc pas dues à des traces d'acides qui seraient engendrées par la lumière U.V. au contact des parois des récipients.

Les résultats peuvent être rationalisés selon le schéma suivant, en admettant que dans l'état excité de la molécule se produise une protonation soit sur l'oxygène de la fonction alcool, soit sur la double liaison. Le premier processus, qui est largement prépondérant dans le cas de l'alcool allylique et de son acétate, mène au diène 5 qui est le produit primaire, tandis que le second processus, identique à celui des auteurs précités, mène aux éthers 9 et 10.

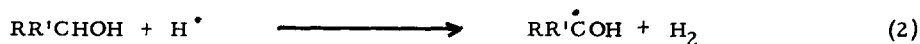
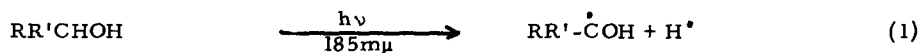


Les éthers allyliques 6 et 7 et l'éther cyclopropanique 11 sont, sans doute, des produits secondaires de la réaction, provenant de l'irradiation du diène 5 dans le mélange benzène-méthanol (9) en ce qui concerne 6 et 7 et de l'irradiation de 5 dans le méthanol en ce qui concerne 11 (10-13).



Nous n'avons pu, à partir des alcools ou des acétates, obtenir l'éther 12 dans le cas de la réaction photosensibilisée par le benzène, ni l'éther 13 dans le cas de la réaction directe. On ne peut donc exclure l'hypothèse de la formation des éthers 6 et 7 par une réaction photochimique au cours de laquelle l'espèce protonée à l'oxygène a, mentionnée sur le schéma, livrerait un carbocation sur le carbone 3. Celui-ci serait à l'origine des deux éthers 6 et 7 sans impliquer le diène comme intermédiaire. Cette réaction photochimique serait alors semblable à une réaction acido-catalysée, décrite par H. B. HENBEST (14) dans le cas des alcools allyliques, puisque, en série homoallylique, l'espèce protonée a' ne peut donner directement les éthers 6 et 7. Nous tentons, actuellement, de préciser ce point.

La réaction d'oxydation a lieu dans le cas de l'alcool allylique seulement. C'est une réaction qui, normalement, prend place en présence de colorants photosensibilisateurs et d'oxygène (15, 16). Dans notre cas, en dehors d'éventuelles traces d'oxygène, il ne se trouve absolument pas de photosensibilisateur d'oxydation. Récemment, a été décrit un processus d'oxydation d'alcool secondaire, saturé par irradiation en phase liquide à une longueur d'onde de 185m μ (17) :



On peut faire l'hypothèse qu'un processus radicalaire de ce genre a lieu et que la cétone conjuguée 8 que nous avons obtenue est l'équivalent de la cétone $RR'C = O$ de l'équation (4) ci-dessus.

La structure des produits obtenus dans les irradiations a été établie par comparaison avec des échantillons de référence, sauf pour l'éther 11 dont la structure repose sur des données spectrales et le pouvoir rotatoire.

Bibliographie

- 1 P. J. Kropp, J. amer. chem. Soc., 88, 4091 (1966).
- 2 P. J. Kropp, J. amer. chem. Soc., 89, 3650 (1967).
- 3 P. J. Kropp, H. J. Krauss, J. amer. chem. Soc., 89, 5199 (1967).
- 4 P. J. Kropp, H. J. Krauss, J. org. Chem., p. 3222 (1967).
- 5 P. J. Kropp, H. J. Krauss, Abstract of Papers 155 Meeting A. C. S. p. 86 (1968).
- 6 J. A. Marshall, R. D. Carroll, J. amer. chem. Soc., 88, 4092 (1966).
- 7 J. A. Marshall, M. J. Wurth, J. amer. chem. Soc., 89, 6788 (1967).
- 8 J. A. Marshall, A. R. Hochstetler, Chem. Comm., p. 732 (1967).
- 9 J. Puset, R. Beugelmans, Tetrahedron Letters, p. 3429 (1967).
- 10 W. G. Dauben, J. A. Ross, J. amer. chem. Soc., 81, 6521 (1959).
- 11 W. G. Dauben, F. Wiley, Tetrahedron Letters, p. 893 (1962).
- 12 W. G. Dauben, W. Todd Wipke, Pure and Applied Chem., 9, 539 (1964).
- 13 G. Bauslaugh, G. Just, E. Lee Ruff, Canad. J. Chem., 44, 2837 (1966) et références citées.
- 14 H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. chem. Soc., p. 1798 (1946).
- 15 A. Nickon, W. L. Mendelson, J. amer. chem. Soc., 87, 3921 (1965).
- 16 D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, R. W. Chambers, P. Radlick, J. amer. chem. Soc., 89, 5455 et 5456 (1967).
- 17 N. C. Yang, Donna P. C. Tang, Do Minh Tap, J. S. Sallo, J. amer. chem. Soc., 88, 2851 (1966).