

ETUDE DE REACTIONS PHOTOCHEMIQUES V (1)
ADDITION PHOTOCHEMIQUE DIRECTE SUR DES OLEFINES STEROIDIQUES

Hubert Compaignon de Marcheville et René Beugelmans
Institut de Chimie des Substances Naturelles C.N.R.S.
Gif-sur-Yvette - 91 - FRANCE

(Received in France 17 March 1969; received in UK for publication 16 April 1969)

L'addition photochimique d'un alcool R-OH sur une oléfine, en présence de solvants aromatiques, benzène, toluène ou xylène, agissant comme photosensibilisateurs, a fait déjà l'objet de multiples travaux (2-9). Cependant, des oléfines simples peuvent réagir photochimiquement en solution dans des solvants transparents. J.A Marshall (7) a mentionné l'addition de R-OH sur une double liaison, et depuis lors, quelques autres exemples de réactions photochimiques d'oléfinés dans des solvants transparents ont été publiés : dimérisation du tétraméthyléthylène en octaméthylcyclobutane (11), cyclisation de l'allyl-2 t-butyl-4 phénol en dihydro-2,3 méthyl-2 t-butyl-5 benzofuranne (12), réduction du norbornène en norbornane (13). Dans un travail antérieur concernant l'addition de R-OH sur les alcools allyliques et homoallyliques stéroïdes, nous avons observé avec le cholestérol une réaction photochimique directe (10). Nous avons été ainsi amenés à étudier l'addition, dans un solvant transparent, de R-OH sur les cholestène-4 et 5, 1 et 2.

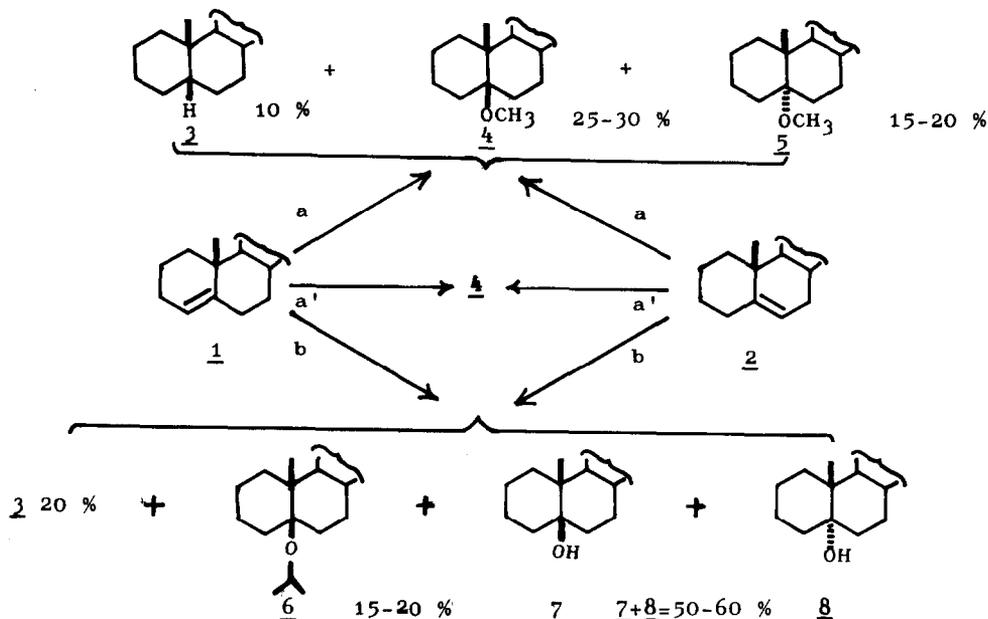
L'irradiation d'une solution de cholestène-4, 1, (env. 0,5 %) dans un mélange cyclohexane-méthanol (lampe Hanovia UVS 500/A) pendant 17h donne, après séparation sur colonne d'alumine, deux fractions à peu près égales en poids, l'une composée d'hydrocarbures (A), l'autre (B) dont le spectre I.R. brut montre la présence à 1070cm^{-1} d'une bande éther.

La fraction (A), chromatographiée sur colonne de silice au nitrate d'argent (10%), fournit 10 % de coprostane 3 et 40 % de produit de départ. La fraction (B), par chromatographie sur silice, donne 25-30 % de méthoxy-5 β cholestane 4 (F=45-47° ; $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$) et 15-20 % de méthoxy-5 α cholestane 5 (F=80-81° ; $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$) (14).

L'irradiation du cholestène-5 2 dans les mêmes conditions donne avec des rendements semblables (15) les mêmes produits, à savoir : produit de départ 2, coprostane 3, méthoxy-5 β 4, et méthoxy-5 α cholestanes 5.

Par contre, l'irradiation dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus, mais en utilisant le mélange benzène 1:méthanol 2, fournit, comme seul produit d'addition, le méthoxy-5 β cholestane 4, avec un rendement de 20 %

aussi bien à partir du cholestène-4 1 que du cholestène-5 2. Le produit de départ qui n'a pas réagi est récupéré intégralement. Il est à noter que l'obtention d'un seul isomère de configuration cis, à partir d'une double liaison située à la jonction de deux cycles, semble générale (^{9,10}) si un solvant aromatique est utilisé comme photosensibilisateur. Cette stéréospécificité n'existe plus par contre lorsque la double liaison intracyclique n'est pas située à la jonction des cycles (^{2,4,7,8}).



Nous avons également irradié les cholestènes 1 et 2 dans le mélange benzène-isopropanol, cet alcool étant un meilleur donneur de proton que le méthanol. La quantité de coprostan 3 se trouve alors doublée (20 %) pour une même durée d'irradiation. Par ailleurs ont été isolés l'isopropyloxy-5 β cholestane (¹⁶) (non cristallisé [α]_D = +25°) 6 et un mélange des cholestanol-5 α 7 et 5 β 8 qui n'ont pu être séparés (¹⁷).

Le mélange d'un solvant aromatique (le toluène) et d'isopropanol avait déjà été utilisé (¹⁸) pour l'irradiation de la méthyl-10 décaline-1,9. La cis-décaline correspondant au coprostan 3 avait été le seul produit obtenu, et nous n'avons pas répété cette expérience en série stéroïde.

Les faits expérimentaux observés indiquent que l'addition directe, non photosensibilisée de méthanol ou d'eau sur une double liaison située à une jonction de cycle a lieu et qu'elle n'est pas stéréospécifique. L'addition d'isopropanol donne l'éther cis, mais il n'est pas exclus que ce produit non cristallisé contienne une petite quantité (5 à 10 %) de diastèreoisomère trans, non décelable par R.M.N. (¹⁶).

Dans cette réaction, l'énergie lumineuse est absorbée par la queue d'ab-

sorption de la double liaison : l'addition ne se produit pas si la lumière est filtrée par du Vycor, opaque jusque vers 200m μ . La réaction n'est pas inhibée par la présence d'oxygène ; ceci est compatible avec l'existence d'un singulet $\pi \rightarrow \pi^*$ (ou d'un triplet à très brève durée de vie). Comme les produits résultant de l'irradiation photosensibilisée par le benzène ne sont pas les mêmes que ceux résultant de l'irradiation directe, on peut raisonnablement supposer que l'intermédiaire n'est pas le même lorsqu'il résulte d'un état excité triplet ou d'un état excité singulet. (19)

Une transition $\pi \rightarrow \sigma^*$ C-H est attribuée par Robin (20) à une structure fine, observable en phase gazeuse vers 205m μ , recouverte par la queue d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ C=C en phase liquide. On peut penser que cette transition joue un rôle dans l'irradiation directe où elle peut se trouver induite en même temps que la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans un solvant aromatique par contre, cette transition de très faible coefficient d'extinction ($\epsilon < 1$) est recouverte par la queue d'absorption du solvant et ne joue très probablement aucun rôle.

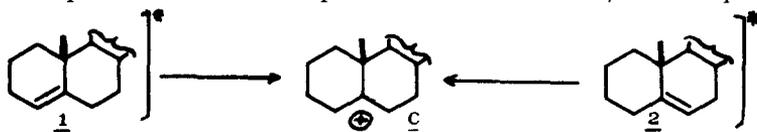
Enfin, pour l'instant, il n'est pas possible d'expliquer la présence, dans l'irradiation directe, du seul coprostane (5 β) à l'exclusion du cholestane (5 α) que l'on s'attendrait à observer également.

Bibliographie

- (1) Etude de réactions photochimiques IV. R. Beugelmans et H. Compaignon de Marcheville, Chem. Comm. 1969. p. 241-242.
- (2) P.J. Kropp, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4091.
- (3) P.J. Kropp, ibid, 1967, 89, 3650.
- (4) P.J. Kropp et H.J. Krauss, ibid. 1967, 89, 5199.
- (5) P.J. Kropp et H.J. Krauss, J. Org. Chem. 1967, 32, 3222.
- (6) P.J. Kropp et H.J. Krauss, Abstract of papers, 155 th Meeting Amer. Chem. Soc., 1968, p. 86.
- (7) J.A. Marshall et R.D. Carroll, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4092.
- (8) J.A. Marshall et M.J. Wurth, ibid, 1967, 89, 6788.
- (9) J.A. Marshall et A.R. Hochstetler, Chem. Comm., 1967, p. 732
- (10) H. Compaignon de Marcheville et R. Beugelmans, Tetrahedron Letters, 1968, p. 6331.
- (11) D.R. Arnold et V.Y. Abraytis, Chem. Comm., 1967, p. 1053.
- (12) H.M. Horspool et P.L. Pauson, Chem. Comm., 1967, p. 195.
- (13) R.R. Sauers, W. Schinski et M.M. Mason, Tetrahedron Letters, 1967, p. 4763
- (14) La structure des éthers 4 et 5 est établie par comparaison (F et IR) avec des produits de référence obtenus à partir des alcools 7 et 8 que nous

avons préparés par voie chimique, et dont la stéréochimie en 5 est certaine.

- (15) L'analyse des produits a été faite par pesée après séparation par chromatographie.
- (16) La structure de cet éther, non décrit à notre connaissance dans la littérature repose sur des déterminations physiques :
 Spectre de Masse $M^+ = 430$; R.M.N 3,77ppm $-\underline{\text{CH}}-(\text{CH}_3)_2$; 0,88 ppm $\underline{\text{CH}}_3$ 19. Le déplacement de ce méthyle est le même pour le méthoxy-5 β 4, tandis qu'il est de 0,95ppm pour le méthoxy-5 α 5 ; I.R. 1070cm^{-1} .
- (17) La déshydratation par SOCl_2 dans la pyridine donne un mélange non séparable de cholestène-4 et 5 1 et 2 dont l'hydrogénation catalytique ($\text{Pd}/\text{SO}_4\text{Ca}$ 5 %) donne quantitativement le cholestane (5 α)
- (18) J.A. Marshall et A.R. Hochstetter, Chem. Comm., 1968, p. 296.
- (19) représenté pour la commodité par un carbocation c, sur lequel l'addition



de l'espèce nucléophile $^{\ominus}\text{OCH}_3$, $^{\ominus}\text{OCH}(\text{CH}_3)$, $^{\ominus}\text{OH}$, mène aux éthers 4, 5 6 et aux alcools 7 et 8. Il est probable que la différence de réactivité entre l'intermédiaire résultant du triplet et celui résultant du singulet réside dans une géométrie différente de la double liaison excitée "twistée" différemment selon les cas.

- (20) M.B. Robin, R.R. Hart et N.A. Kvebler, J. Chem. Phys., 1966, 44, 1803.