

ETUDES DE REACTIONS PHOTOCHEMIQUES VI (1)

OXIMES ET ACETATES D'OXIMES

Jean-Paul Vermès, René Beugelmans

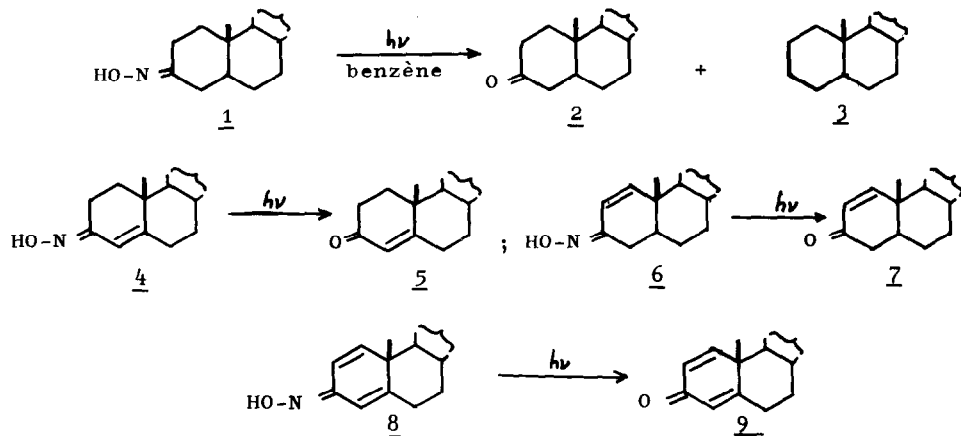
Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S.

Gif-sur-Yvette - 91 - France -

(Received in France 19 April 1969; received in UK for publication 29 April 1969)

La photochimie des oximes a fait l'objet de travaux relativement peu nombreux (2-5). Récemment sont apparus presque simultanément des articles de Just (6), Mukai (7), de Mayo (8), qui nous incitent à publier nos propres résultats.

L'irradiation d'une solution d'oxime 1 (0,5 %) dans le benzène ou dans le toluène par une lampe haute pression Hanovia UV 500 dont la lumière n'est pas filtrée, donne après une quinzaine d'heures, la cétone 2 (50 %) et le cholestane (~ 5 %). Aucun produit, lactame ou amide résultant d'un réarrangement de Beckmann photochimique, n'a pu être décelé, ce qui contraste avec les réactions effectuées dans un solvant hydroxylé (6) en série cyclohexanique. Par contre ce résultat est à rapprocher de ceux de Mukai (7) qui, par irradiation de l'oxime de la diméthyl-1,1 naphthalénone-2 dans le méthanol obtient à côté d'une faible quantité de l'amide, la cétone de départ (54 %).

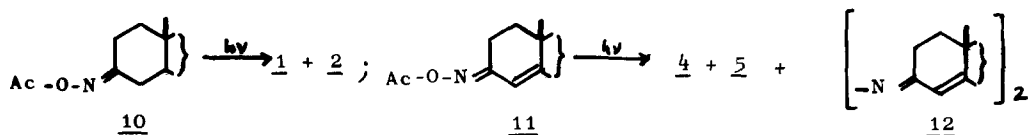


L'oxime de cétone conjuguée 4, dont l'irradiation dans un solvant hydroxylé provoque une isomérisation syn-anti suivie d'une lente et profonde décomposition (3), irradiée dans les conditions expérimentales utilisées pour 1, livre, avec un rendement de 55-65 %, la cétone conjuguée 5 correspondante. Il en est de même pour l'oxime du céto-3 cholestène-1 6. L'oxime de la céto-3 acétoxy-17β androstadiène-1,4 irradiée elle aussi dans les mêmes conditions ne

livre qu'une quantité minime (5-10 %) de diénone 9.

Un certain nombre de produits secondaires résultant de l'irradiation de la diénone elle-même ont été décelés.

Par ailleurs les acétates d'oximes, inertes lorsqu'ils sont irradiés dans les solvant hydroxylés (<sup>3</sup>) subissent une réaction photochimique lorsqu'ils sont irradiés dans le benzène.



Ainsi, l'irradiation des acétates d'oximes 10 et 11 donne les oximes respectifs 1 et 4 et les cétones 2 et 5. Il n'est pas possible de préciser si les cétones 2 et 5 proviennent directement des acétates d'oxime ou si elles résultent de la transformation photochimique des oximes. Le produit 12 (<sup>9</sup>) est obtenu seulement à l'état de traces (1 %), mais il provient certainement de l'acétate d'oxime, car il est absent dans l'irradiation de l'oxime 4.

Ces résultats préliminaires confirment que la photochimie des oximes est dépendante du solvant employé et suggèrent que le solvant aromatique joue de plus un rôle de photosensibilisateur (<sup>10</sup>).

#### Bibliographie

- (<sup>1</sup>) - H. de Marcheville, R. Beugelmans, Tetrahedron Letters, sous presse.
- (<sup>2</sup>) - J.H. Amin, P. de Mayo, Tetrahedron Letters, 1963, p. 1585.
- (<sup>3</sup>) - R.T. Taylor, M. Douek, G. Just. ibid, 1966, p. 4143.
- (<sup>4</sup>) - G. Just, C. Pace Asciani, Tetrahedron Letters, 1966, 22, 1069.
- (<sup>5</sup>) - T. Sato, H. Obase, Tetrahedron Letters, 1967, p. 1633.
- (<sup>6</sup>) - G. Just, L.S. Ng, Canad. J. Chem., 1968, 46, 3381.
- (<sup>7</sup>) - T. Oine, T. Mukai, Tetrahedron Letters, 1969, p. 157.
- (<sup>8</sup>) - H. Izawa, P. de Mayo, T. Tabata, Canad. J. Chem., 1969, 47, 51.
- (<sup>9</sup>) - Le spectre de masse indique un P M = 764 ; l'emploi de la haute résolution indique la présence de deux atomes d'azote.
- (<sup>10</sup>) - Nous avons constaté que la fluorescence du toluène (dont le rendement quantique F = 0,23 est plus favorable à des mesures que celui du benzène F = 0,06) est inhibée par l'acétate d'oxime de la cyclohexanone ainsi que par l'éther méthylique de cette même oxime.