

REARRANGEMENT PHOTOCHIMIQUE d' $\alpha$  EPOXYCETONES SPIRANNIQUES ;  
REACTION DE FRAGMENTATION

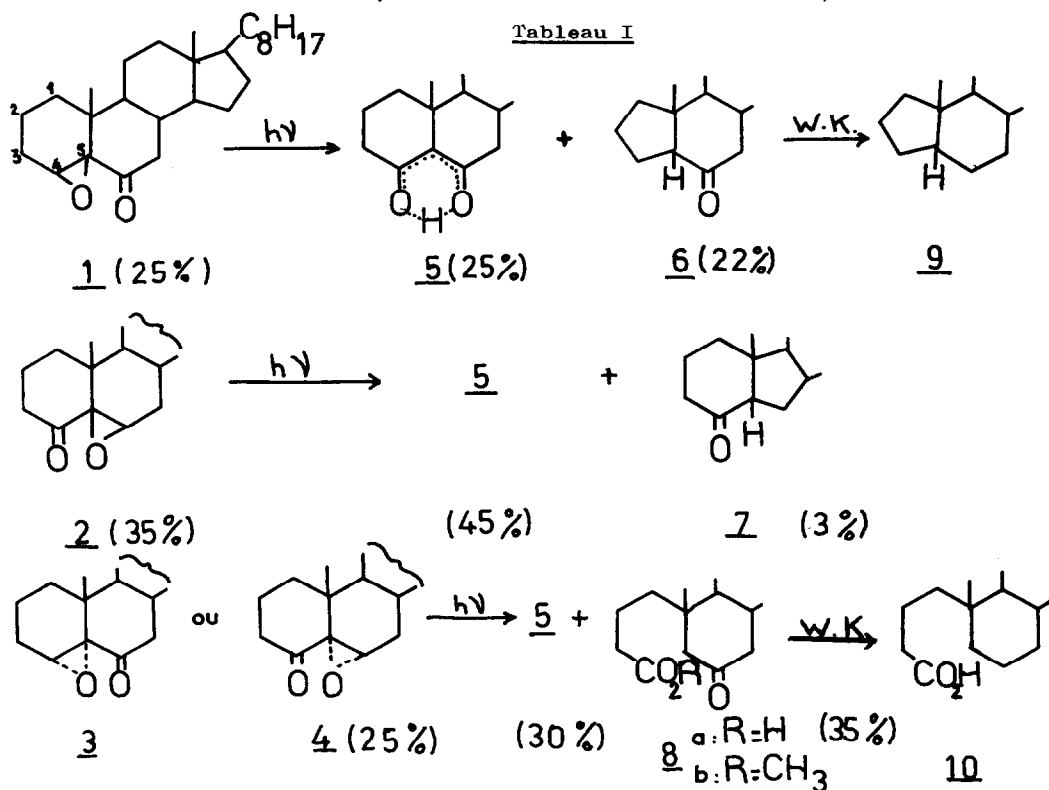
J.P. PETE (1) et M.L. VILLAUME

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences, 54 - NANCY (2)

(Received in France 17 July 1969; received in UK for publication 16 August 1969)

Plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés, ces dernières années, au réarrangement photochimique d' $\alpha$  époxycétones en  $\beta$  dicétones (3).

En vue d'obtenir des précisions sur le mécanisme de cette réaction, nous avons étudié la réaction photochimique des  $\alpha$  époxycétones spiranniques 1, 2, 3 et 4 (4) et nous avons reporté nos résultats dans le tableau I. (Les rendements, en produits isolés, sont indiqués entre parenthèses.)



L'irradiation (5) de 1 conduit à la formation de deux produits (6) 5 et 6. Les propriétés spectroscopiques du composé 5 (I.R. : bande très large et très intense  $1500-1650\text{ cm}^{-1}$  ; U.V. :  $\lambda_{\text{max}} = 294\text{ nm}$  ( $\epsilon = 10000$ ) ; R.M.N. : signal à 16 ppm (1 H) formation d'un complexe avec  $\text{FeCl}_3$  ( $\lambda_{\text{max}} = 535\text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 1700$ ) ) sont celles d'une  $\beta$  dicétone. Le squelette de cette dicétone découle des transformations suivantes : la réduction ( $\text{NaBH}_4$  ou  $\text{H}_2\text{-PtO}_2$ ) conduit au (5 $\alpha$ ) cholestane diol-4 $\beta$ , 6 $\beta$  ; ce diol, oxydé par le N-bromosuccinimide, donne la (5 $\alpha$ ) cholestanol-4 $\beta$ -one-6, qui est déshydratée ( $\text{SOCl}_2$  - Pyridine) en cholestène-4-one-6 (4).

La cétone 6 ( $\nu_{\text{C=O}} = 1705\text{ cm}^{-1}$ ) donne par réduction selon WOLFF-KISHNER le A nor-(5 $\beta$ ) cholestane 9 identique au produit de réduction, dans les mêmes conditions de la A nor-(5 $\beta$ ) cholestanone-3.

L'irradiation (5) de 2 conduit également à la dicétone 5 et à la cétone contractée 7 déjà décrite (7).

L'irradiation des époxycétone 3 et 4 conduit au même mélange, composé de la dicétone 5 et du cétoacide 8a (R=H) (8). L'irradiation en présence de méthanol conduit au cétoester 8b (R= $\text{CH}_3$ ) et à 5.

La structure de 8a résulte des propriétés physiques (IR :  $\nu_{\text{OH}} = 3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$  ;  $\nu_{\text{C=O}} = 1710\text{ cm}^{-1}$  ; U.V. :  $\lambda_{\text{max}} = 295\text{ nm}$  ( $\epsilon = 26$ ) et des transformations suivantes : le traitement de 8a par le diazométhane donne 8b ( $\nu_{\text{C=O}} = 1740, 1720\text{ cm}^{-1}$ ), qui donne 5 par condensation de CLAISEN (t.butylate de potassium - benzène). 8a, réduit selon WOLFF-KISHNER, donne l'acide seco-4:5 cholestanolique-4 10 qu'on a pu aussi obtenir par ozonolyse du cholestène-4 suivie d'une réduction selon WOLFF-KISHNER.

### Discussion

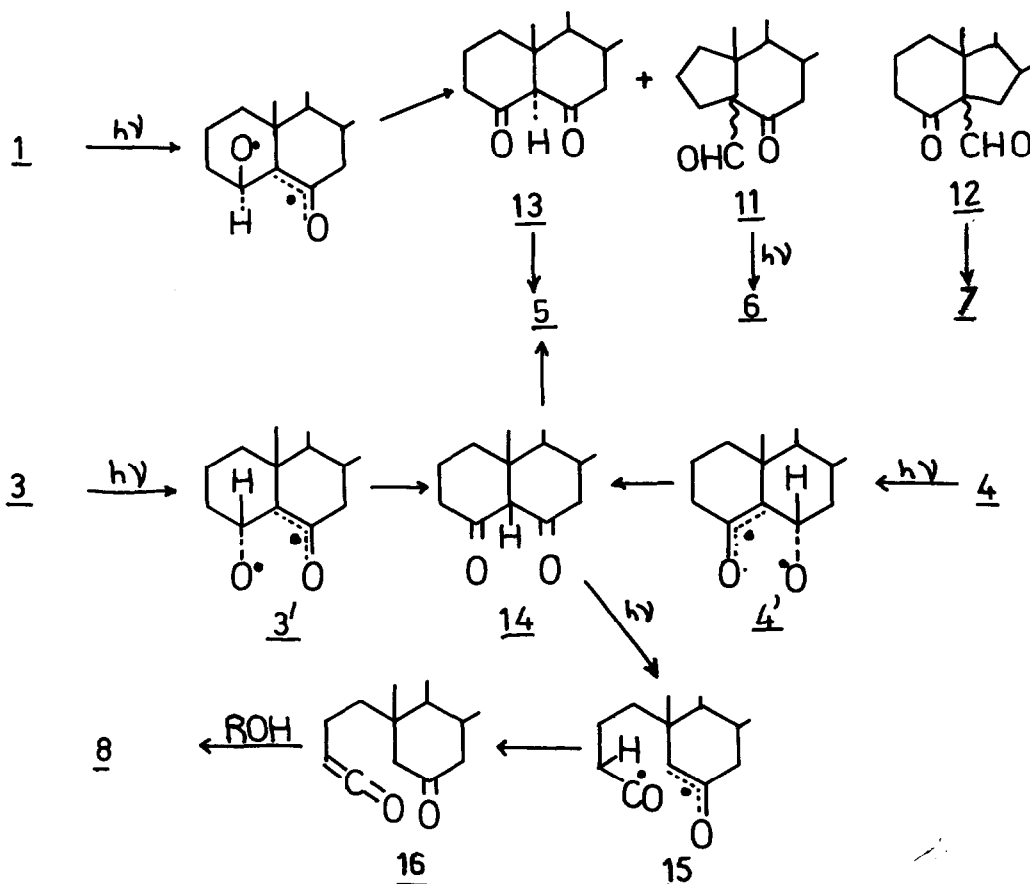
Il résulte de cette étude que l'environnement de l'époxycétone a une influence énorme sur la réaction (réactivité ; nature et proportion des produits formés).

Les isomères  $\beta$ , 1 et 2 conduisent à une  $\beta$  dicétone commune 5 et à un produit contracté différent. On peut penser que les cétones contractées résultent de la décomposition radicalaire (9) ou photochimique (10) d'un cétoaldéhyde 11 ou 12 intermédiaire (tableau II). Ces deux types de réarrangements, qui conduisent par migration d'un hydrogène ou d'un méthylène à des composés  $\beta$  dicarboxylés, ont déjà été observés au cours d'une même réaction (3b).

Les isomères  $\alpha$ , 3 et 4 conduisent à la même dicétone 5 et au même cétoacide 8a. Cette formation d'un cétoacide par irradiation d'une  $\alpha$ -époxycétone est, à notre connaissance, sans précédent (11). D'autre part, la fragmentation en un même secoacide, à partir de 3 et 4, semble indiquer un intermédiaire commun.

Nous avons vérifié que cet intermédiaire ne pouvait être la dicétone énolisée 5. En effet, l'irradiation de 5 dans les conditions d'irradiation des époxycétone ne donne lieu à aucune réaction décelable ; 5 est récupéré quantitativement.

Tableau II



Plusieurs intermédiaires peuvent être envisagés, qui donneraient directement cette réaction de coupure. Cependant, il est peu probable que les états excités de 3 et 4 soient directement à l'origine de la rupture de la liaison 4,5 tant leur structure est différente. Pour une raison analogue, il est peu probable que la réaction ait lieu à partir des biradicaux 3' ou 4'.

Nous préférons considérer que 14, forme non énolisée de 5, est l'intermédiaire de cette fragmentation. On sait que le réarrangement d' $\alpha$  époxycétone en  $\beta$  dicétone est stéréospécifique (**3a**). Les époxycétone 1 et 2 devraient conduire à 13 aisément énolisable, les époxycétone 3 et 4 devraient donner 14, plus difficilement énolisable (12), qui pourrait voir sa durée de vie suffisamment grande pour réagir photochimiquement. Le fait que les deux séries conduisent à deux  $\beta$  dicétone non énolisées différentes et que la forme 14 soit bien peu probable dans un équilibre entre forme énolisée et forme non énolisée, est compatible avec notre hypothèse. (13)

D'autre part, puisque pour un taux de conversion supérieur à 10 %, 5 absorbe presque toute la lumière, on peut envisager un transfert d'énergie de 5 à 14. Nous avons pu observer que le pipérylène inhibe la formation de 8 lors de l'irradiation de 3 et 4. Le schéma  $\underline{14} \xrightarrow{h\nu} \underline{15} \longrightarrow \underline{16} \longrightarrow \underline{8}$  est proposé pour rendre compte de la fragmentation.

Des expériences sont actuellement en cours afin de préciser la nature des intermédiaires impliqués dans ces réactions et la généralité de cette fragmentation.

**Remerciements** : Les auteurs remercient le professeur J. LEVISALLES pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et le CNRS pour son soutien financier.

### Bibliographie

- 1) Nouvelle adresse : laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences, 51 - REIMS.
- 2) Equipe de Recherches associée au CNRS
- 3) a. H. WEHRLI, C. LEHMANN, T. IIZUKA, K. SCHAFFNER, O. JEGGER, Helv. Chim. Acta, 50, 2403 (1967).  
b. C.S. MARKOS et W. REUSCH, J. amer. chem. Soc., 89, 3363 (1967)
- 4) a. D. LAVIE, Y. KASHMAN et E. GLOTTER, Tetrahedron, 22, 1103 (1966)  
b. S. GREENFIELD, E. GLOTTER, D. LAVIE et Y. KASHMAN, J. chem. Soc. (C) 1460 (1967)
- 5) Des solutions benzéniques (0,01 M) désoxygénées par passage d'un courant d'azote séché ont été irradiées durant 48 h au moyen de lampes RPR 2537 Å d'un appareil RAYONET ou d'une lampe HANOVIA 679 A36 (450 W) munie d'un filtre en pyrex.
- 6) Les analyses par combustion obtenues pour les composés nouveaux sont en accord avec les structures proposées.
- 7) J. JOSKA, J. FAJKOŠ, F. ŠORM, Coll. Czech.Chem. Comm., 31, 2745 (1966).
- 8) Le cétène postulé 16, qui n'a pas été mis directement en évidence, a pu être hydrolysé par des traces d'eau présente dans le benzène ou au cours de l'isolement.
- 9) W. REUSCH, C.K. JOHNSON et J.A. MANNER, J. amer. chem. Soc., 88, 2803 (1966).
- 10) J. IRIARTE, J. HILL, K. SCHAFFNER et O. JEGGER, Proc. Chem. Soc., 114, (1963).
- 11) Notons toutefois l'obtention d'un ester d'énol, lors de l'irradiation de l'époxy-3,4-méthyl-4-pentanone-2. C.K. JOHNSON, B. DOMINY et W. REUSCH, J. amer. chem. Soc., 85, 3895 (1963).
- 12) La liaison C<sub>5</sub>H dans 13 est parallèle à l'axe des orbitales π des deux carbonyles ; elle n'est parallèle qu'à l'axe des orbitales π du carbonyle sur C<sub>4</sub> dans 14.
- 13) Nous n'avons pas pu mettre en évidence de produits résultant de la coupure de C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>. La raison de la sélectivité de la réaction photochimique d'un intermédiaire commun tel que 14 n'est pas encore élucidée.