

ETUDE DE REACTIONS PHOTOCHEMlQUES X (1)

FRAGMENTATION D'ALCOOLS ALLYLIQUE ET HOMOALLYLIQUE EN SERIE STEROIDE.

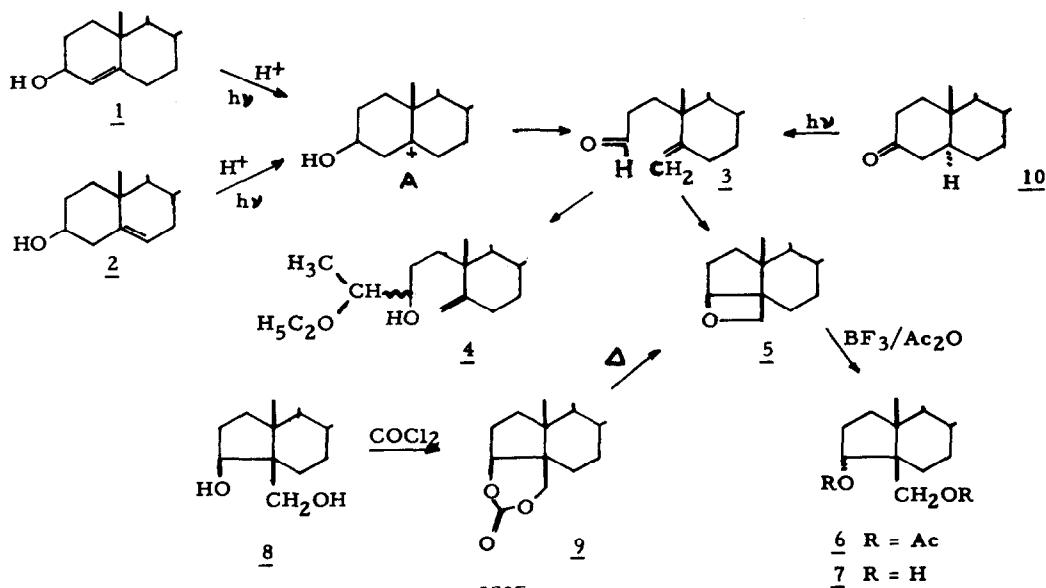
OXYDO-METHYLENE- $3\beta,5\beta$ -A-NOR CHOLESTANE

D. Guénard et R. Beugelmans

(Received in France 10 March 1970; received in UK for publication 31 March 1970)

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

Nous avions montré, dans notre laboratoire, que la réaction photochimique des alcools allylique et homoallylique en présence de benzène (photosensibilisateur) et de méthanol, mène à des produits d'addition ou de substitution de type ionique (2, 3). Dans ce milieu, les acétates de ces alcools se comportent de la même façon (4) tandis que l'irradiation au sein de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) ne conduit qu'à des produits résultant d'une réaction radicalaire (5). Nous rapportons, dans ce mémoire, la fragmentation observée après irradiation photosensibilisée par le benzène des alcools allylique, 1, et homoallylique, 2, en série stéroïde, en l'absence de solvant polaire.



L'irradiation de 1g d'hydroxy- $3\beta$  cholestène-4 dans un mélange de benzène-éther 5/95, par une lampe Hanau Q 81, dont la lumière n'est pas filtrée, transforme en une trentaine d'heures 50% du produit de départ et livre 20% de 5 accompagné de traces de 3 et 4. L'irradiation du cholestérol, 2, livre les mêmes produits, accompagnés d'une faible quantité de 1. La migration de la double liaison est, en fait, induite par irradiation du cholestérol en présence de benzène, par l'intermédiaire du carbocation A. (3)

La structure de l'aldéhyde éthylénique, 3, qui n'a pu être isolé totalement pur repose sur les données spectroscopiques (I. R. : C=O 1730cm<sup>-1</sup>; méthylène exo 3080, 1635 et 890cm<sup>-1</sup>; R. M. N. : proton aldéhydique 9,80ppm, méthylène exo : doublet mal résolu centré sur 4,9ppm). Le produit 4 résulte de l'addition d'une molécule d'éther ( $M^+ = 386 + 74 = 460$ ). Il présente une fonction éther (1100cm<sup>-1</sup>) et un méthylène exo analogue à celui porté par 3. De plus, son spectre de R. M. N. est en accord avec un enchaînement HOHC-CH-(CH<sub>3</sub>)-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

L'oxétanne, 5, F 111-112°,  $[\alpha]_D = +50^\circ$ , présente, en spectrographie de masse, un pic moléculaire  $M^+ = 386$  et un fragment à m/e 356 ( $M^+ - 30$ ) caractéristique des oxétannes (6) et correspondant à la perte, confirmée par un spectre à haute résolution, du fragment CH<sub>2</sub>=O. Les autres données spectrales (I. R. : 975, 860cm<sup>-1</sup> (7); R. M. N. : système AB attribué au CH<sub>2</sub>) sont en accord avec la structure proposée qui est d'ailleurs confirmée par voie chimique. L'ouverture de l'hétérocycle oxygéné (BF<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O) livre un diacétate, 6, lequel, par saponification, donne un diol, 7, dont la R. M. N. montre que l'une des fonctions alcool est primaire et l'autre secondaire. Ce diol, F = 193°,  $[\alpha]_D = +27^\circ$  ne donne pas de carbonate cyclique par action du phosgène, à la différence du diol 8, F = 146°,  $[\alpha]_D = +145^\circ$  (8), possédant la stéréochimie 3β qui donne, par action de ce réactif, 9. La pyrolyse de 9 en tube scellé donne l'oxétanne, 5, qui est donc l'oxydo-méthylène- $3\beta$ ,  $5\beta$  A-Nor-cholestane.

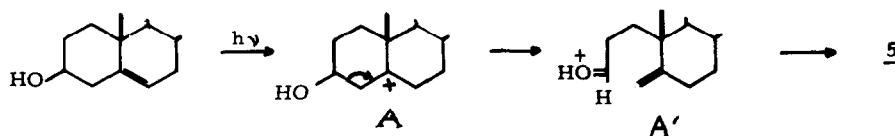
Ce même oxétanne, 5, a été obtenu dans notre laboratoire avec un rendement de 10 à 15% par une autre voie photochimique au cours de l'irradiation de la cholestanone, 10, dans le benzène (10). Cette réaction, bien décrite dans le cas des cyclopentanones (11, 12) et dont quelques exemples sont connus sur les cyclohexanones (13, 14), débute par la rupture radicale en  $\alpha$  du carbonyle, suivie du transfert d'un hydrogène convenablement placé pour donner un produit primaire qui est un aldéhyde éthylénique. La cyclisation de ces deux fonctions pour donner l'oxétanne est une réaction photochimique secondaire elle-même bien connue également (15).

Récemment, un oxétanne, F = 115, 5-117°,  $[\alpha]_D = +60^\circ$ , de stéréochimie non précisée, a été obtenu par J. A. WATERS et B. WITKOP (16) comme produit secondaire (21%) dans l'irradiation du cholestérol au sein d'un mélange ternaire t-butanol, eau, xylène, dont le produit principal est le  $3\beta$ ,  $5\beta$ -cholestanediol (54%). La formation de ces deux produits est expliquée à partir d'un carbocation identique à A qui, fixant -OH, donne le diol, ou se réarrangeant

par migration de la liaison 3, 4, donne l'oxétanne par l'intermédiaire d'un carbocation primaire sur le carbone 4. Nous ne pensons pas qu'un mécanisme de ce genre prenne place dans les conditions dans lesquelles nous opérons (absence de solvant polaire en dehors de traces d'eau) et, de plus, à la différence des auteurs précités, nous observons que l'oxétanne, 5, est stable lorsqu'il est irradié dans le mélange éther-benzène. Le produit photochimique primaire de la réaction est, dans notre cas, l'aldéhyde éthylénique, 3, dont la formation peut s'expliquer à partir du carbocation A (engendré par protonation de la double liaison excitée à l'état de triplet par le benzène servant de photosensibilisateur (2) par une fragmentation de type ionique, donnant l'aldéhyde protoné A' (18).

La fragmentation des  $\beta$ -diols sous l'influence d'un acide fort donne, en effet, deux molécules dont l'une porte une fonction carbonyle et l'autre une double liaison, issues d'un intermédiaire qui est un carbocation situé en position  $\beta$  par rapport à un hydroxyle, c'est-à-dire analogue au carbocation A (17).

Nous observons donc, à propos des alcools allylique et homoallylique, un autre type de réaction photochimique de type ionique qui est une photofragmentation. L'étude de celle-ci se poursuit dans notre laboratoire.



#### Bibliographie

- 1 Etude de réactions photochimiques IX - R. Beugelmans et J. P. Vermès, Bull. Soc. chim. Fr., 342 (1970).
- 2 H. Compaignon de Marcheville et R. Beugelmans, Tetrahedron Letters, 1901 (1969).
- 3 H. Compaignon de Marcheville, Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences d'Orsay, (1969).
- 4 L'addition photosensibilisée de type ionique d'acide acétique sur la double liaison des acétates allyliques a été réalisée récemment par T. Okada, K. Shibata, M. Kawanisi et T. Nosaki, que nous remercions pour la communication de leur manuscrit avant publication.
- 5 M. T. Le Goff, H. Compaignon de Marcheville et R. Beugelmans, C. R. Acad. Sci. Paris, 269, série C, 1309 (1969).
- 6 H. E. Audier, Organic Mass Spectrometry, 2, 283 (1969).
- 7 S. Searles, in Heterocyclic Compounds, vol. 19, Weissberger Ed., p. 983 Intersciences (1964).

- 8 R. Keinkian, M. Lemonnier, G. Linstrumelle, S. Julia, Tetrahedron Letters, à paraître.  
Nous remercions M. S. Julia pour la communication préalable de son manuscrit, pour un  
don généreux des produits 8 et 9 et enfin pour de fructueuses discussions au sujet de la  
structure et de la formation de l'oxétane, 5.
- 9 S. Searles, D. G. Hummel, S. Nukina, P. E. Throckmorton, J. amer. chem. Soc., 82, 2928  
(1960).
- 10 J. P. Vermès, R. Beugelmans, Résultats non publiés ; voir J. P. Vermès, Thèse de 3ème  
cycle, Faculté des Sciences d'Orsay, 1969.
- 11 R. R. Savers, A. Shurpick, J. org. Chem., 32, 3120 (1967).
- 12 J. Meinwald, R. A. Chapman, J. amer. chem. Soc., 90, 3218 (1968).
- 13 P. Bladon, W. Mc Meekin, I. A. Williams, J. chem. Soc., 5727, (1963).
- 14 K. Kojima, T. Sakai, K. Tanabe, Tetrahedron Letters, 3399 (1969).
- 15 Une récente revue de cette réaction est donnée par W. Dilling, Chem. Rev., 360 (1966).
- 16 J. A. Waters, B. Witkop, J. org. Chem., 34, 3774 (1969).
- 17 J. English, F. V. Brutcher, J. amer. chem. Soc., 74, 4279 (1952).
- 18 A la demande du rapporteur, nous avons répété l'irradiation du cholestérol selon J. L.  
Waters et B. Witkop et nous avons identifié l'oxétanne obtenu dans ces conditions avec  
le nôtré. Dans le même temps, nous avons reçu du Dr. B. Witkop, à qui nous avions  
communiqué le texte de ce mémoire avant publication, un échantillon d'oxétanne iden-  
tique à ceux que nous avions nous-mêmes obtenus dans notre laboratoire.