

PHOTOXYDATION DES DI-t-BUTYL-2, 5 ET TRI-t-BUTYL-2, 3, 5 PYRROLE

ISOLEMENT DES HYDROPEROXYDES CORRESPONDANTS

René Ramasseul et André Rassat

Département de la Recherche Fondamentale

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,

CEDEX n° 85, 38 - Grenoble-Gare, FRANCE

(Received in France 22 February 1972; received in UK for publication 25 February 1972)

La photoxydation du pyrrole (1, 2) et des pyrroles polyphénylés a été largement étudiée (3 à 8). Par contre, les pyrroles polyalkylés sont facilement autoxydables (9, 10), et seulement quelques termes ont été photoxydés (2, 11). Endoperoxydes et hydroperoxydes avaient été signalés comme intermédiaires mais non isolés (11). Dans cette communication, nous décrivons les résultats préliminaires obtenus concernant l'oxydation photosensibilisée des tri-t-butyl-2, 3, 5 pyrrole (TTBP) et di-t-butyl-2, 5 pyrrole (DTBP) (12, 13). Cette photoxydation conduit à des hydroperoxydes isolables, dont la réactivité est semblable à celle des hydroperoxydes de pyrroles polyphénylés (5 à 7).

L'oxydation photochimique sensibilisée au bleu de méthylène du TTBP ( $C_{16}H_{29}N$ ), en solution dans le chlorure de méthylène, conduit à un produit cristallisé blanc de  $F_{inst} = 142-3^\circ$  ( $C_{16}H_{29}O_2N$ ; Rdt 78 %; i. r. (nujol) [3100 (large  $\nu_{OH}$ ), 1630 ( $\nu_{C=N}$ ), 1560  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ )] ; r. m. n. ( $CCl_4$ ) [ $\delta$  ppm/TMS = 1, 0 ; 1, 165 ; 1, 33 (3tBu) ; 6, 1 (1H vinylique) ; et 12, 65 (H de COOH)] ;  $\lambda_{max}^{C_6H_{12}} = 285$  ( $\epsilon = 720$  Epaul.), 249 (2750), 195 nm (3700) ;  $\lambda_{max}^{MeOH} = 285$  (830 Epaul.), 249 (2750),  $\leq 204$  nm (3350).)

La présence en infra-rouge (dans  $CCl_4$ ) de deux larges bandes d'absorption à 3100 et 2820  $cm^{-1}$  dont les intensités ne varient pas par dilution et qui, par deutériation, sont déplacées à 2280 et 2125  $cm^{-1}$ . ( $\nu^H/\nu^D = 1, 36$  et 1, 33), ainsi qu'un pic à  $\delta = 12, 65$  ppm (dont l'intensité a pu être diminuée de 90 % par deutériation) en r. m. n., suggèrent l'existence d'une forte liaison hydrogène intramoléculaire. Mis en présence d'iodure de



par l'iodure de potassium dans l'acide acétique à température ordinaire conduit à un produit intermédiaire de  $F_{\text{inst}} = 137^\circ$  (3a ou 3a'). (Rdt 66% ; i. r. (nujol) [3200 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 1625 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), et 1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ )] ; r. m. n. ( $\text{CCl}_4$ ) [ $\delta = 1, 12$  ; 1, 26 (3tBu) ; 6(1H) ; 4, 8 ppm (large OH)].

Ce produit (3a ou 3a') intermédiaire de réduction s'isomérisé facilement en un produit de  $F = 184-186^\circ$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}$  ; i. r. (nujol) [3180 ( $\nu_{\text{NH}}$ ) et 1680  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ )] ; r. m. n. ( $\text{CCl}_4$ ) [ $\delta = 1, 08$  (2tBu) ; 1, 215 (1tBu) ; 4, 9 ppm (1H doublet  $J_{\text{H-H(NH)}} = 2, 3$  Hz)] ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 249$  nm ( $\xi = 2400$ ) ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} = 253$  nm (2150). Ce produit est très inerte chimiquement : il reste inaltéré par chauffage en milieu acide (solution méthanolique d'acide p-toluènesulfonique) ou en milieu basique (soude aqueuse ou potasse méthanolique). Il n'est réduit, ni par le zinc dans l'acide acétique, ni par  $\text{AlLiH}_4$  dans le dioxane à l'ébullition ni par le mélange sodium/alcool ou sodium dans l'ammoniac liquide. Il se rapproche ainsi de la lactame 4c (14) qui, elle aussi reste inaltérée par action de  $\text{AlLiH}_4$  dans le dioxane à chaud. La structure de lactame 4a semble plus favorable que 4'a par la présence du pic à  $\delta = 4, 9$  ppm en R. M. N., pic dédoublé par un couplage avec l'hydrogène du NH ( $J = 2, 3$  cps) ; en effet, pour 4'a, on devrait s'attendre à un déplacement d'environ 6-3 ppm pour le proton  $\text{H}_{\text{R}_4}$  et à un couplage nul avec l'hydrogène du NH(15). Ceci nous fait préférer la structure 2a pour l'hydroperoxyde de TTBP (et 3a pour son produit intermédiaire de réduction). Le maximum d'absorption à 249 nm semble à longueur d'onde élevée pour une structure 4a (ou 4'a) (16) mais peut s'expliquer par un effet bathochrome important dû à la présence des 3-t-butyles. Ceci a déjà été observé pour certains benzènes (17) et naphthalènes (18, 19) poly-t-butylés.

Photoxydé de la même manière que le TTBP, le DTBP conduit à un hydroperoxyde 2b de  $F = 138-9^\circ$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  ; Rdt 60% ; i. r. (nujol) [3100 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 1625 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ )] ; r. m. n. ( $\text{CCl}_4$ ) [ $\delta = 0, 985$  ; 1, 18 (2tBu) ; 6, 35 ppm (1H doublet  $J = 5, 6$  Hz) ; 7, 08 (1H, doublet,  $J = 5, 6$  Hz) et 11, 7 ppm (1H C-O-O-H)] ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 275$  (Epaul.  $\xi = 270$ ), 233 (1250 Epaul.) et 203 nm (3700) ;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} = 275$  nm (320 Epaul.), 235 (Palier, 1200) et 205 nm (4000). En absorption ultraviolette, le déplacement de 233 (Epaulement pour l'hydroperoxyde de DTBP) à 249 nm (pour l'hydroperoxyde de TTBP) de la bande de plus faible énergie semble due à l'introduction d'un t-butyle supplémentaire.

Du point de vue chimique, la réduction de l'hydroperoxyde de DTBP par le zinc dans l'acide acétique conduit au DTBP (56% de rendement). Par contre, la réduction de cet hydroperoxyde par l'iodure de potassium dans l'acide acétique conduit à un mélange très complexe de produits. Cet hydroperoxyde est très instable à l'état brut où il peut facilement se décomposer violemment en une huile brunâtre contenant en particulier la cis-tétraméthyl-2, 2, 7, 7 époxy-4, 5 octane dione-3, 6 (5b) de  $F = 62^\circ$  ( $C_{12}H_{20}O_3$ , i. r. (nujol)  $\left[ \begin{array}{l} 1715 (\nu_{C=O}) \\ 915 \text{ et } 875 \text{ cm}^{-1} (\nu) \end{array} \right]$ ; r. m. n. ( $CCl_4$ )  $\left[ \begin{array}{l} \delta = 1, 21 (2tBu) ; 3, 7 \text{ ppm } (2H) \end{array} \right]$ ;  $\lambda_{max}^{C_6H_{12}} = 296 \text{ nm}$  ( $\xi = 57$ );  $\lambda_{max}^{MeOH} = 297 \text{ nm} (53)$ ). La configuration cis de cet époxyde se démontre aisément par examen des satellites  $^{13}C$  du signal des protons époxydiques :  $J_{HR_3 HR_4} = 4, 5 \text{ Hz}$ , valeur supérieure à celle obtenue pour l'isomère trans :  $J_{HH} = 1, 9 \text{ Hz} (20)$ . Cet époxyde cis s'obtient également par autoxydation lente du DTBP (21). Epoxydes cis et trans réduits par l'iodure de potassium dans l'acide acétique conduisent à la trans enedione 6b (22).

#### R E F E R E N C E S

- (01) - P. de MAYO et S. T. REID, Chem. Ind. (London), 1962, 1576.
- (02) - G. B. QUISTAD et D. A. LIGHTNER, Chem. Com., 1971, 1099.
- (03) - H. H. WASSERMAN et A. LIBERLES, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 2086.
- (04) - H. H. WASSERMAN et A. H. MILLER, Chem. Com., 1969, 199.
- (05) - C. DUFRAISSE, G. RIO, A. RANJON et O. POUCHOT, Compte-rendus, 1965, 261, 3133.
- (06) - G. RIO, A. RANJON et O. POUCHOT, Compte-rendus, 1966, 263, 634.
- (07) - G. RIO, A. RANJON, O. POUCHOT et M. J. SCHOLL, Bull. Soc. Chim., 1969, 1667.
- (08) - R. W. FRANCK et J. AUERBACH, J. Org. Chem., 1971, 36, 31.
- (09) - E. HÖFT, A. R. KATRITZKY et M. R. NESBIT, Tetrahedron Letters, 1967, 3041 ;  
ib. 1968, 2028.
- (10) - E. B. SMITH and H. B. JENSEN, J. Org. Chem., 1967, 32, 3330.
- (11) - G. B. QUISTAD et D. A. LIGHTNER, Tetrahedron Letters, 1971, 4417.
- (12) - R. RAMASSEUL et A. RASSAT, Chem. Com., 1965, 453.
- (13) - R. RAMASSEUL et A. RASSAT, Bull. Soc. Chim., 1965, 3136.
- (14) - J. RIGAUDY et J. BARANNE-LAFFONT, Tetrahedron Letters, 1965, 1375.
- (15) - R. MONDELLI, V. BOCCHI, G. P. GARDINI, L. CHERICI, Org. Magn. Resonance,  
1971, 3, 7.
- (16) - J. BORDNER et H. RAPOPORT, J. Org. Chem., 1965, 30, 3824.
- (17) - E. M. ARNETT et J. M. BOLLINGER, Tetrahedron Letters, 1964, 3803.
- (18) - R. W. FRANCK et E. G. LESER, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 1577.
- (19) - R. W. FRANCK et E. G. LESER, J. Org. Chem., 1970, 35, 3932.
- (20) - M. CHARPENTIER-MORIZE, P. LASZLO et M. MAYER, Bull. Soc. Chim., 1966, 2264.
- (21) - R. RAMASSEUL, thèse, Grenoble, 1968 (C. N. R. S., AO 2559, Rapport CEA-R-3737).
- (22) - R. RAMASSEUL et A. RASSAT, Bull. Soc. Chim., 1963, 2218.