

PHOTOLYSE D' α ALCOXYCYCLOHEXANONES

J.C. ARNOULD et J.P. PETE *

Département de Chimie, Faculté des Sciences - 51 - REIMS

(Received in France 3 May 1972; received in UK for publication 5 May 1972)

De nombreux travaux ont été réalisés, ces dernières années, pour expliquer les différents aspects du mécanisme de la réaction de NORRISH II (1). Dans l'état excité n, π^* du carbonyle, l'oxygène déficient en électrons peut arracher un H γ et donner naissance à un biradical (2). Ce dernier peut ensuite se cycliser en cyclobutanol ou se fragmenter en un alcène et un énol. L'état de transition favorable à la formation du biradical nécessite que la liaison C-H soit dirigée vers l'orbitale n à moitié remplie du carbonyle (3). Pour que l'élimination d'un alcène soit observée, il faut que les deux orbitales p du biradical puissent se diriger parallèlement à la liaison susceptible de se rompre. Lorsqu'un tel état de transition ne peut être atteint, le processus de cyclisation peut devenir prépondérant (4).

Les réactions du type II, qui sont particulièrement efficaces dans les α -alcoxy cétones linéaires, donnent des oxétannols par cyclisation au niveau du biradical (5). Le rendement en oxétanol semble le plus souvent supérieur au rendement en cyclobutanol obtenu par irradiation des cétones α -alkylées correspondantes. En série cyclique, la photolyse de pyranosiduloses (6) provoque l'élimination du groupe méthoxy, mais ne permet pas d'isoler d'oxétanol bicyclique bien qu'une telle espèce intermédiaire puisse rendre compte d'une partie des produits isolés.

Nous avons comme objectifs la synthèse d'oxétannols bicycliques à partir d' α -alcoxy cyclanones et l'étude de la réactivité photochimique des α -alcoxy cyclohexanones en particulier. Ce sont les premiers résultats obtenus, qui font l'objet de cette communication.

Les résultats sont regroupés dans le tableau I (9).

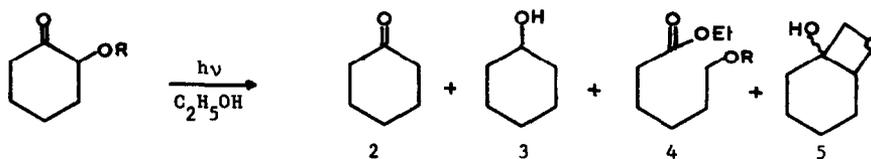
C'est ainsi que 1a, irradié dans l'éthanol (7), donne un mélange de plusieurs produits dont la proportion varie en fonction de la durée de l'irradiation. Ces produits sont isolés par chromatographie en phase vapeur et caractérisés de la manière suivante :

Le produit le plus important est la cyclohexanone, identifiée à un échantillon authentique. Le cyclohexanol caractérisé de la même manière est un produit secondaire de la réaction. Dans les conditions de nos irradiations, nous avons vérifié en effet que le cyclohexanol (8) est le produit essentiel de la décomposition photochimique de la cyclohexanone dans l'éthanol.

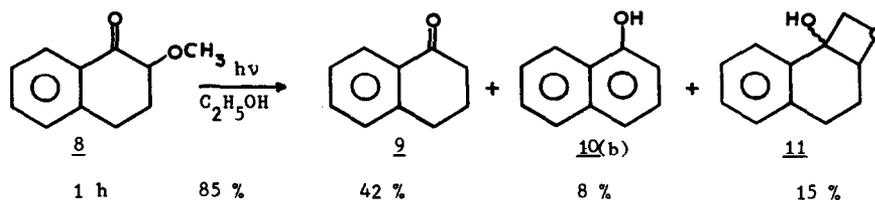
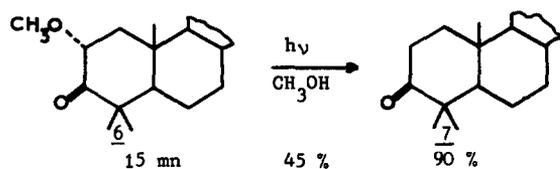
L'ester 4a de coupure [IR : 1740, 1180, 1120 cm^{-1} ; RMN : valeur de δ en ppm : 4,15 quadruplet J = 7 Hz (2H) ; 1,25 triplet J = 7 Hz (3H) ; 3,25 singulet (3H) ; 3,3 multiplet (2H)] apparaît même pour des taux de conversion assez faibles.

A un produit minoritaire de la réaction, nous avons attribué la structure 5a d'oxétanol [IR : 3580, 3400, 1175, 975 cm^{-1} bandes caractéristiques de ce type de structure (5). RMN : système AB δ = 4,18 et 4,72 ppm (2H) J = 6 Hz ; δ = 4,3 ppm doublet de doublet J₁ = 12 Hz,

TABLEAU I



	R	Durée	% conversion	Rendement / % de <u>1</u> transformé			
<u>1a</u>	CH ₃	1 h	15	80	4	12	1
		2 h	37	50	20	20	2
		3 h	66	24	18	25	3
<u>1b</u>	C ₂ H ₅	1 h	20	82	—	18	—
<u>1c</u>	CH(CH ₃) ₂	1 h	25	80	—	20	—
<u>1d</u>	CH ₂ C ₆ H ₅	1 h	(a)	majoritaire	—	non dosé	—



(a) - Une dizaine de produits sont formés parmi lesquels on a pu détecter C₆H₅CHO et C₆H₅CH₂OH ; il n'est pas possible pour l'instant de déterminer si l'alcool benzylique est un produit primaire ou un produit secondaire de la réaction.

(b) - L' α -naphtol semble se former photochimiquement. Cependant nous avons remarqué que ce composé se forme aisément en absence de lumière à partir de 8. Les difficultés analytiques rencontrées pour caractériser ou même détecter 10 dans le mélange réactionnel ne permettent pas de conclure si l' α -naphtol est un produit qui provient d'une dégradation photochimique de 8.

$J_2 = 4$ Hz (1H). Spectrométrie de masse : pic de masse 128 (2 %) ; M - 18 (3 %) ; M - 30 (44 %) ; M - 31 (44 %)].

L'irradiation des cétones 1b, 1c, et 1d ne permet pas de détecter d'oxétanol en quantité supérieure à 1 % quel que soit le taux de conversion considéré. Pour un taux de conversion de l'ordre de 20 %, seuls la cyclohexanone et les esters de coupure de la liaison C - C O sont observés (9). L'irradiation de la méthoxy-2 α -diméthyl-4,4-5 α -cholestanone-3 6 dans le méthanol donne uniquement la cétone 7 pour de faibles taux de conversion. L'oxétanol n'a pu être mis en évidence.

La méthoxy-2 tétralone 8 est rapidement transformée en un mélange de tétralone, d' α -naphтол et d'oxétanol 11 [IR : 3600, 2800, 1180, 980 cm^{-1} ; RMN : système AB $\delta = 4,7$ et 4,2 ppm J = 6,4 Hz (2H) ; $\delta = 5$ ppm multiplet (1H)].

Ces résultats montrent que :

- a - Les réactions d'élimination des groupes alcoxy en α de carbonyles sont des processus très favorables de désactivation des états excités des α -alcoxycétones étudiées.
- b - La formation d'oxétanols est moins favorable qu'en série linéaire.
- c - La fragmentation selon NORRISH I est importante pour ces dérivés de la cyclohexanone. Il se forme alors un ester ; la présence d'aldéhyde éthylénique n'a pu être détectée.

Un processus du type II est nécessaire pour rendre compte de la formation d'oxétanol ; il peut aussi expliquer les produits d'élimination observés ; il n'est pas prouvé, cependant, que la rupture initiale de la liaison C O n'intervient pas en partie dans les α -alcoxycyclohexanones puisque des coupures de ce type sont extrêmement fréquentes en photochimie (10).

Si seul un processus du type II est impliqué, le biradical intermédiaire formé à partir d'une conformation où l'alcoxy est en position équatoriale (3) devrait à priori conduire à une fraction de produits cyclisés plus importante en série cyclique que dans les systèmes linéaires. En effet, pour atteindre l'état de transition favorable à l'élimination, c'est à dire pour que la liaison rompue devienne parallèle aux orbitales p du biradical, les α -alcoxycyclohexanones doivent adopter une autre conformation chaise ou une conformation bateau moins favorable sur le plan énergétique alors qu'il n'y a rien de tel en série linéaire. On s'attendrait donc à trouver moins de produits d'élimination et davantage de produit de cyclisation à partir des α -alcoxycyclohexanones (12). Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer le peu d'oxétanols obtenus :

a) - Contrairement aux conclusions précédentes, la réaction d'élimination pourrait être un processus très favorable pour les α -alcoxycyclohexanones.

b) - L'état de transition qui conduit aux produits bicycliques de cyclisation se trouve trop contraint pour être atteint. Une telle explication peut être rejetée puisque dans des systèmes plus tendus et plus rigides (13) la formation d'oxétanols est le processus le plus favorable.

c) - Bien que cela semble peu probable en fonction des résultats décrits (1,2), on pourrait imaginer qu'un état excité différent soit à l'origine des produits d'élimination et

des produits de cyclisation.

d) - Un état excité différent pourrait intervenir dans les α -méthoxyacétophénones (5b) et dans les α -alcoxycyclohexanones. Bien que le pipérylène en faible concentration ait un effet négligeable sur la décomposition photochimique de 1a, ceci n'exclut pas un état triplet de courte durée de vie comme intermédiaire. Il est intéressant de constater cependant, l'augmentation du pourcentage d'oxétanol à partir de 8 sans qu'il soit possible pour l'instant de dire si elle est due au chromophore phénylcétone ou à un changement de géométrie au niveau du biradical issu de l' α -alcoxycyclohexanone.

Dans le but de préciser les divers aspects du mécanisme, une étude cinétique est actuellement en cours.

REFERENCES

- 1 - Pour une revue récente ; P.J. WAGNER, Accounts of Chem. Research 4, 168 (1971).
- 2 - a) - F.D. LEWIS, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5602 (1970).
b) - L.M. STEPHENSON, P.R. CAVIGLI, J.L. PARLETT, J. Amer. Chem. Soc., 93, 1984 (1971).
- 3 - N.J. TURRO, D.S. WEISS, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2185 (1968).
- 4 - a) - P.J. WAGNER, A.E. KEMPPAINEN, J. Amer. Chem. Soc., 90, 5896 (1968).
b) - F.D. LEWIS, T.A. HILLIARD, J. Amer. Chem. Soc., 92, 6672 (1970).
c) - D.S. WEISS, N.J. TURRO, J.C. DALTON, Mol. Photochem., 2, 91 (1970).
d) - R.B. GAGOSIAN, J.C. DALTON, N.J. TURRO, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4752 (1970).
- 5 - a) - P. YATES, A.G. SZABO, Tetrahedron Letters, 485 (1965).
b) - F.D. LEWIS, N.J. TURRO, J. Amer. Chem. Soc., 92, 311 (1970).
- 6 - P.M. COLLINS, P. GUPTA, Chem. Comm., 90, (1969).
- 7 - Irradiation au moyen d'une lampe 450 W HQQ Philips, de solutions dans le méthanol ou l'éthanol 10^{-2} M, après passage durant 40 minutes d'un courant d'azote.
- 8 - J.C. MICHEAU, N. PAILLOUS, A. LATTES, Tetrahedron Letters, 637 (1972).
- 9 - Tous les produits nouveaux obtenus donnent des analyses élémentaires satisfaisantes et possèdent les propriétés spectroscopiques attendues.
- 10 - a) - K. SCHAFFNER, Pure Appl. Chem., 16, 75 (1968).
b) - voir cependant réf (12).
- 11 - A. PADWA, D. PASHAYAN, J. Org. Chem., 36, 3550 (1971).
- 12 - I. FLEMING, A.V. KEMP-JONES, E.J. THOMAS, Chem. Comm., 1158, (1971).
- 13 - a) - W.C. AGOSTA, A.B. SMITH III, J. Amer. Chem. Soc., 93, 5513 (1971).
b) - A. FEIGENBAUM, J.P. PETE, Résultats non publiés.