

PHOTOXYDATION SENSIBILISÉE DU BENZHYDRYLIDÈNE-CYCLOBUTANE :  
ADDITION D'OXYGÈNE SINGULET À UN SYSTÈME CONJUGUÉ ÉTHYLÉNIQUE - AROMATIQUE.  
DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DU BIS-PEROXYDE FORMÉ.

Guy Rio, Dominique Briocout et Mme Liliane Lacombe

Université de Paris VI,

et Laboratoire de Chimie organique des hormones, Collège de France, F75231 Paris Cedex 05.

(Received in France 19 July 1972; received in UK for publication 24 July 1972)

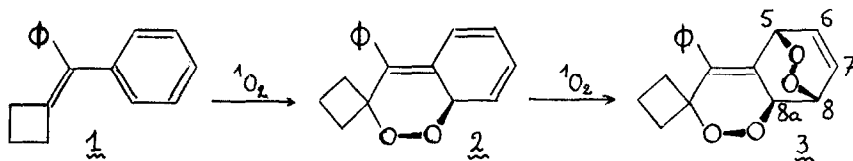
Les cycloadditions 4 + 2 à des systèmes conjugués éthyléniques - aromatiques sont bien connues avec les diénophiles des types éthylénique et acétylénique, mais non avec l'oxygène singulet. Toutefois, une réaction de ce genre a été envisagée pour expliquer la formation d'un produit secondaire, à un seul noyau aromatique, dans la photoxydation du stilbène-(E)<sup>1</sup>.

Les aryléthylènes peuvent réagir avec l'oxygène singulet selon deux processus :

- formation d'un hydroperoxyde allylique, pour certains aryléthylènes possédant au moins un hydrogène en  $\alpha$  de la double liaison (réaction éniq<sup>2,3</sup>) ;
- formation d'un dioxétane-1,2 (cycloaddition 2 + 2), suivie généralement d'une scission en deux composés carbonylés<sup>3</sup>, non seulement dans le cas d'aryléthylènes dépourvus d'hydrogène en  $\alpha^{1,3}$ , mais aussi pour d'autres qui en possèdent<sup>2,3</sup>.

Le benzhydrylidène-cyclobutane, 1<sup>4</sup>, se comporte différemment des autres aryléthylènes déjà étudiés. Sa photoxydation est réalisée dans les conditions habituelles<sup>1,4</sup> : irradiation pendant 30 mn, par quatre lampes à incandescence (puissance totale 3 kW), d'une solution, refroidie vers 215 K, du carbure 1 (1 g/l) dans le chloroforme contenant 0,5% d'éthanol, en présence de bleu de méthylène (40 mg/l), et avec barbotage d'oxygène ; un filtre (solution de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> à 20 g/l) protège le carbure 1 de l'irradiation directe.

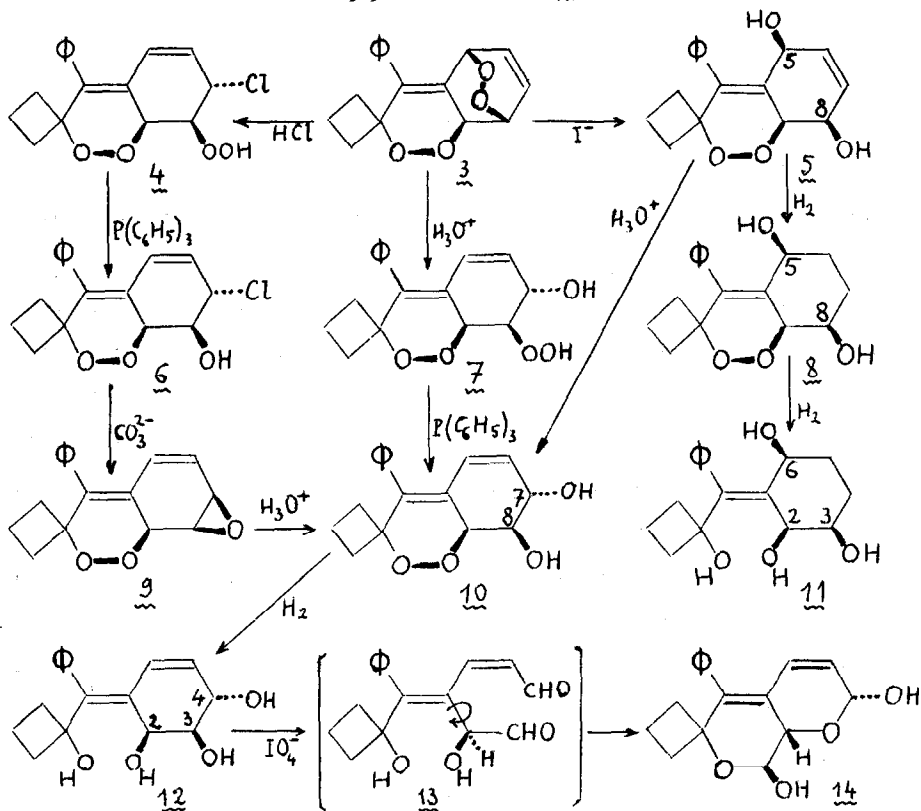
Le mono-peroxyde intermédiaire, 2, plus réactif que le carbure, n'est pas isolable. On obtient (Rdt 63%) le bis-peroxyde 3, qui présente les caractéristiques suivantes : décomposition (explosion) au-dessus de 130° ; IR : pas de bande de C=O ou O-H ; UV : pas de bande au-dessus de 220 nm [épaulement vers 263 nm ( $\epsilon$  1000)] ; RMN (CDCl<sub>3</sub>, TMS) :  $\delta$  7,4 s (5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,6 m (2 H en 6 et 7, J<sub>6,7</sub> 8 Hz), 4,9 m (1 H en 8), 4,75 d (1 H en 8a, J<sub>8,8a</sub> 1Hz), 4,6 m (1 H en 5), 2,45 m (3 H, cyclobutane), 1,9 m (2 H, cyclobutane), 1,15 m (1 H, cyclobutane).



Les principales réactions qui permettent de démontrer la structure 3 sont les suivantes.

Des réductions sélectives successives permettent d'obtenir : avec un iodure en solution neutre, le peroxyde-diol cis diéthylénique 5, puis par hydrogénation de C=C en présence de  $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ , le peroxyde-diol monoéthylénique 8, enfin par hydrogénation de O-O en présence de palladium de LINDLAR, le tétrol monoéthylénique 11. Le diol 5 s'isomérise en milieu acide, par migration allylique, en diol trans diéthylénique conjugué, 10.

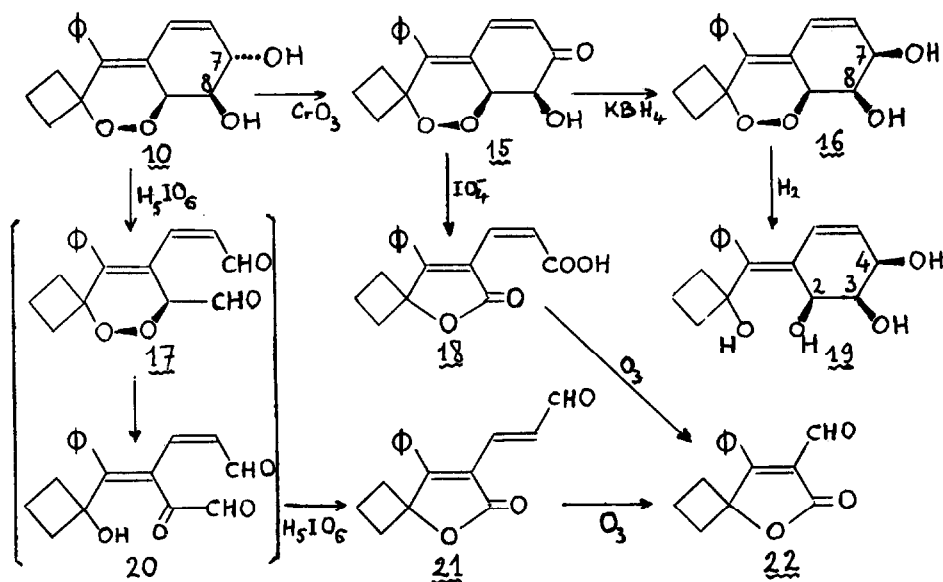
L'acidolyse du bis-peroxyde 3, par HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou des acides carboxyliques, également avec migration allylique, conduit au chlorohydroperoxyde 4, à l'hydroxy-hydroperoxyde 7 ou à ses esters. Ces corps sont réduits par  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  en chloroalcool 6, diol 10 ou ses monoesters (en 7).



Le chloroalcool 6 est transformé en milieu basique en époxyde 9; inversement, l'hydrolyse acide de 9 donne le diol 10. Ce dernier, par hydrogénation de O-O (Pd LINDLAR), conduit au tétrol 12, qui possède deux groupements  $\alpha$ -diol. Un seul de ces groupements, en 3,4 (trans), est oxydé par  $\text{NaIO}_4$ ; le dihydroxy-dialdéhyde 13 formé, non isolé, se cyclise en bis-hémiacétal 14.

Le diol 10 est oxydé de deux manières. Avec  $\text{CrO}_3$  en solution dans la pyridine, l'oxydation du groupement alcool allylique, en 7, produit le cétole 15, réductible ( $\text{KBH}_4$ ) en diol cis 16, lui-même hydrogéné (Pd LINDLAR) en tétrol 19. Avec l'acide periodique, en solution dans l'acide acétique, a lieu lentement la scission du diol 10 en lactone-aldéhyde éthylénique-(E) 21; les intermédiaires, non entrevus, sont vraisemblablement le peroxyde-dialdéhyde 17, puis le cétole-dialdéhyde 20.

De manière analogue, l'oxydation du cétole 15, toutefois plus facile que la précédente (avec  $\text{NaIO}_4$ ), conduit à la lactone-acide éthylénique-(Z) 18. La chaîne latérale des lactones 21 et 18 est finalement oxydée par l'ozone, avec formation de la lactone-aldéhyde 22.



Les structures et les configurations indiquées sont en accord avec les données spectroscopiques (IR, UV, RMN). Les spectres de RMN<sup>6</sup> permettent, de plus, de préciser les conformations, notamment celles des hydroxyles des polyols :

- diol cis 8 : 5(e), 8(a) ; tétrol 11 : 2(a), 3(e), 6(a) ;
- diol trans 10 : 7(a'), 8(a) ; tétrol 12 : 2(a'), 3(e), 4(e') ;
- diol cis 16 : 7(e'), 8(a) ; tétrol 19 : 2(a'), 3(e), 4(a').

On peut remarquer qu'il y a inversion de la conformation du cycle hexacarboné par transformation (hydrogénation) des peroxyde-diols en tétrols ( $8 \rightarrow 11$ ,  $10 \rightarrow 12$ ,  $16 \rightarrow 19$ ).

On en déduit que les oxygènes du bis-peroxyde 3 sont tous en cis, et donc que l'addition des deux molécules d'oxygène se produit du même côté de la molécule du carbure 1.

#### Références

- 1.- G. RIO et J. BERTHELOT, Bull. Soc. chim. , 1969, 3609.
- 2.- K. GOLLNICK, Type II photooxygenation reactions in solution, in W. A. NOYES, G.S. HAMMOND et J.N. PITTS, Advances in photochemistry, Wiley, New York, 1968, 6, 41.
- 3.- D.R. KEARNS, Chem. Reviews, 1971, 71, 395.
- 4.- Préparé selon : G. RIO et D. BRICOUT, Bull. Soc. chim. , 1971, 3557.
- 5.- J.F. BIELLMANN et H. LIESENFELT, C.R. Acad. Sci. , 1966, série C, 263, 251 ; J.F. BIELLMANN, Bull. Soc. chim. , 1968, 3055.
- 6.- Appareil Varian HA 100.