

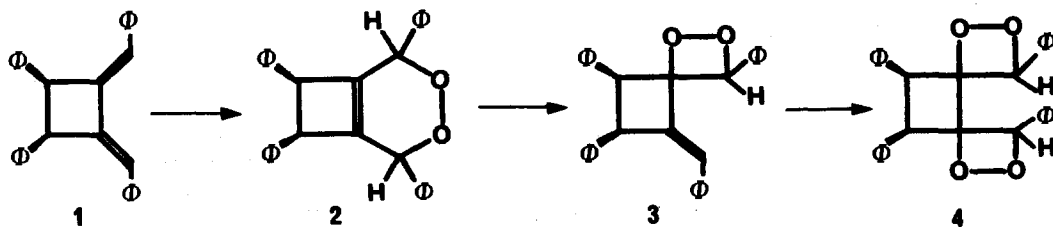
OXYGÉNATION PHOTOSENSIBILISÉE D'UN BIS-BENZYLIDÈNE-1,2 CYCLOBUTANE.
 FORMATIONS SUCCESSIVES D'UN MONO ET D'UN BIS DIOXÉTANNES-1,2 STABLES.

Jean Rigaudy, Patrice Capdevielle et Michel Maumy
 Laboratoire de Recherches Organiques de l' E. S. P. C. I.
 (E. R. A. N° 170)- 10, rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05.

(Received in France 31 October 1972; received in UK for publication 3 November 1972)

Il a été montré récemment que les diènes conjugués acycliques, tels que le diphényl-1,4 butadiène-1,3 (E, E) ou ses dérivés diphénylés pouvaient conduire par oxygénation photosensibilisée à des épidioxydes-1,4 plus ou moins stables (1). Chez tous ces composés l'addition d'oxygène semblait très lente du fait de la prééminence de la conformation s-trans défavorable à la réaction. Cette faible réactivité, propice aux transformations ultérieures des peroxydes, ne devait pas se retrouver chez les diènes du même type maintenus en conformation s-cis par une cyclisation courte entre les positions 2 et 3 et nous avons cherché à le vérifier sur le bis benzylidène-1,2 (E,E) diphényl-3,4 cyclobutane cis **1**, le dimère thermique méso (le plus facile à obtenir) du diphényl-1,3 allène (2).

Lorsqu'on soumet **1** à la photooxygénation à température ambiante en milieu protique, par exemple dans le chloroforme à 0,5% d'éthanol ou dans un mélange benzène-éthanol (2/1) en présence de bleu de méthylène, [Arc.Hg h.p. "Philips S.P. 500", filtre "Sovirel V.J 53", λ transmises $> 530\text{nm}$] on peut isoler en rendement élevé ($\approx 90\%$), après une réaction assez rapide (30 mn.), un peroxyde unique, Finst. 180°C (Et_2O), très stable puisqu'il peut être conservé sans altération plus d'un an. On est amené à considérer ce composé comme un dioxétanne-1,2 de constitution **3**, d'après sa masse moléculaire (M trouvée (tonométrie) : 411; M calculée pour $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$: 416,5), son analyse centésimale et ses caractéristiques spectrales [UV (Et_2O), λ_{max} nm. ($\log \epsilon$) : 297(4,04); 248(4,36); RMN (C_6D_6 avec $\delta_{\text{TMS}} = 0$) : 6,07d. et 6,21d. avec $J = 2\text{Hz}$ (H en 3 et 4), 6,47s. (H hydroxy-benzylique), 6,9 à 7,6m. (18 H arom. et H vinylique), 7,7 à 8,0m. (2H arom.)] .



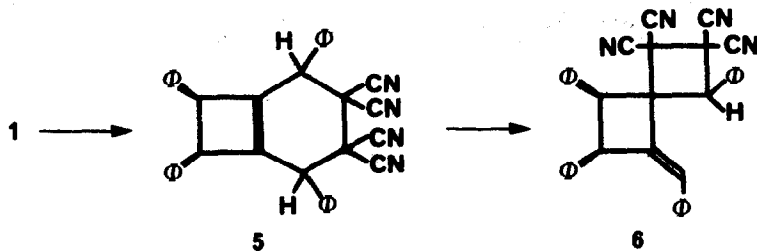
Si l'on prolonge la photooxygénation dans les mêmes conditions, on s'aperçoit que le substrat peut fixer une seconde molécule d'oxygène, mais beaucoup plus lentement que la première. Le mono-dioxétanne 3 se transforme en effet peu à peu en un nouveau peroxyde, moins facilement élué que le précédent en C.C.M. par les solvants peu polaires (Rdt : 72% après 11 h d'irradiation). Ce peroxyde, également stable, Finst. 181°C (Et₂O), se révèle être un big-dioxétanne-1, 2 de constitution 4 d'après sa composition centésimale (C₃₀ H₂₄ O₄), son absorption UV [dans Et₂O, λ max nm (log ε) : 258(3, 20)] qui dénote la disparition du motif styrénique, et son spectre de RMN [dans CDCl₃ avec δ_{TMS} = 0 : 5,3-5,4 m. (3H), 5,7 s. (1H), 6, 8-7,5 m. (20 H arom.)].

Il est connu que la molécule d'oxygène excitée à l'état singulet ne s'additionne facilement sur les doubles liaisons que lorsque celles-ci sont enrichies en électrons par des groupements donneurs. Si la lenteur de la seconde photooxydation ne semblait par suite pas étonnante, la rapidité de la première n'en était que plus insolite et appelait une explication.

En effectuant la photooxygénation en milieu rigoureusement aprotique (CH₂ Cl₂, THF ou acétone exempts d'eau et d'alcool) à -70°C, on a pu mettre en évidence la formation première d'un endoperoxyde-1,4 2 qui subit une transposition très rapide et intégrale en dioxétanne 3 lorsqu'on ajoute une trace d'eau ou d'éthanol à la solution. Le spectre de RMN de la solution initiale qui évolue vers celui de 3 par addition de D₂O, ne laisse subsister aucun doute sur la structure symétrique 2 du peroxyde primaire [dans C₆D₆ avec δ_{TMS} = 0 : 4,5s. (2H en 3 et 4), 6, 12s. (2H oxy-benzyls), 7-7,5 m. (20H arom.)]. La concentration de cette solution fournit d'ailleurs des cristaux incolores, Finst. 110°C qui se transforment en 3, instantanément à la fusion ou lentement au contact de l'humidité atmosphérique.

Nous avons déjà souligné le caractère général de la transposition allylique des endoperoxydes-1, 4 en dioxétannes-1, 2 sous l'effet des solvants protiques chez les systèmes tels que celui-ci où elle s'accompagne d'un accroissement de la conjugaison (3). Toutefois, le cas présent constitue l'un des rares exemples, après celui des fulvènes (4), où son intervention est particulièrement nette du fait de la stabilité exceptionnelle du dioxétanne 3, dont elle justifie la formation rapide.

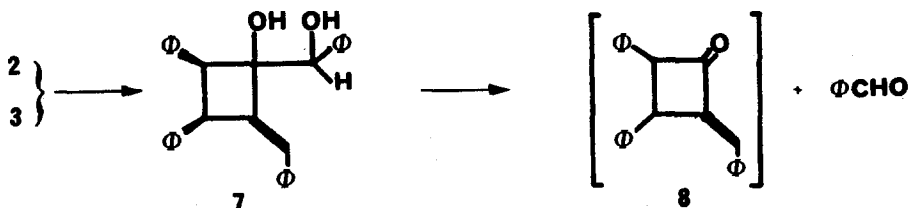
L'aptitude à la transposition allylique devait d'ailleurs se retrouver chez des adduits du présent système, autres que ceux de l'oxygène, mais pour lesquels on pouvait prévoir de même la facile ionisation d'une liaison en position allylique. Effectivement, c'est ce qu'on a observé avec l'adduit-1,4, 5 qui se forme de manière quasi-quantitative lorsqu'on laisse réagir une douzaine d'heures, à température ambiante, le tétracyanoéthylène sur le diène 1 dans le benzène.



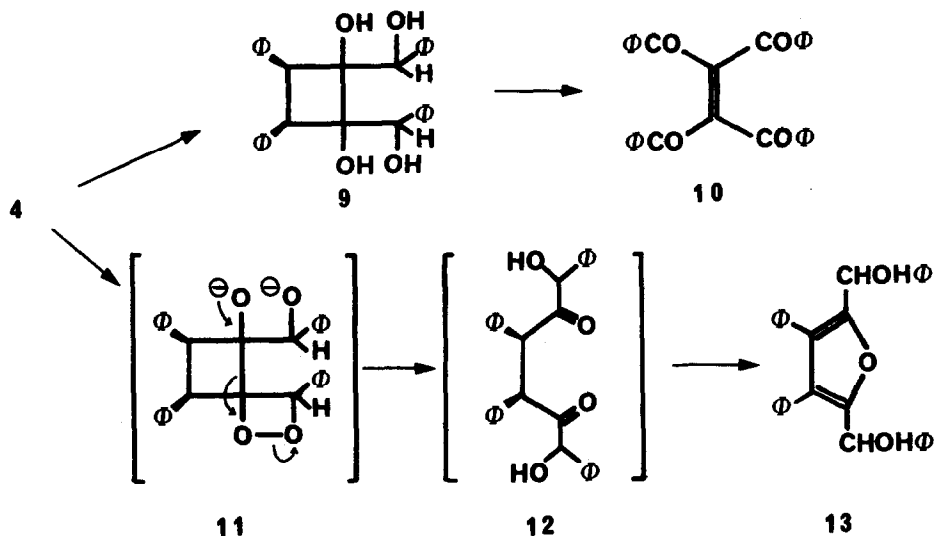
Cet adduit, nouveau, $C_{36}H_{24}N_4$, Finst. vers $180^\circ C$, dont la constitution **5** s'accorde avec les données spectrographiques [UV dans $CHCl_3$, $\lambda_{max. nm} (\log \epsilon) : 261(3,16) - RMN$ dans $CDCl_3$ avec $\delta_{TMS} = 0 : 4,7s. (2H), 4,8s. (2H), 6,9 m. (10H arom.), 7,5 m. (10H arom.)$] s'isomérisse très lentement dans $CDCl_3$ en l'adduit-1,2 **6** déjà décrit par DEHMLow qui l'obtenait directement au reflux du chloroforme (2a). Le taux de transposition, évalué par RMN, est de 80% environ après 15 jours à $20^\circ C$.

Il faut signaler en outre à propos des dioxétannes que les produits qui se forment par réduction viennent confirmer les constitutions proposées.

Le mono-dioxétanne **3** conduit sous l'action des hydrures ($LiAlH_4$ ou $NaBH_4$) ou par hydrogénation catalytique ménagée sur Pt désactivé à un diol qui n'est obtenu cristallisé que sous forme d'un solvate mal défini avec l'éthanol [UV (EtOH), $\lambda_{max. nm} (\log \epsilon) : 250(4,29)$]. En accord avec la structure **7** qu'on doit lui attribuer, ce diol fournit du benzaldéhyde (D.N.P.H. 60%) par ozonolyse dans CH_2Cl_2 à $-80^\circ C$ et est également scindé par $Pb(OAc)_4$ dans le benzène en benzaldéhyde (D.N.P.H. 60%) et en un composé non cristallisé qui s'altère rapidement et qui doit être la cétone **8** car son spectre IR [en KBr : $\nu_{C=O} 1745 cm^{-1}$, $\nu_{C=C} 1660 cm^{-1}$] est analogue à celui de la benzylidène-2 cyclobutanone (5). Lorsqu'on réduit dans l'éther l'endoperoxyde-1,4 **2** par $LiAlH_4$, on isole également le diol **7** qui se forme sans doute à partir de son isomère 1-4 par migration allylique de l'un des hydroxyles.



Avec le bis-dioxétanne **4** la réduction suit des cours essentiellement différents selon qu'elle s'effectue en milieu neutre ou fortement alcalin. Ainsi l'hydrogénation catalytique sur Pt désactivé conduit principalement (80%) à un tétrol **9**, isolé sous forme de solvate avec l'éther, Finst. vers $142-145^\circ C$. Ce tétrol s'oxyde uniquement en tétrabenzoyl-éthylène **10** (6) sous l'action de CrO_3 dans AcOH ou du peroxyde de Nickel (III) dans le benzène, ce qui établit la persistance de la liaison cyclobutanique 1-2. Par contre, avec $LiAlH_4$ dans le THF, le composé qu'on obtient après hydrolyse et légère acidification, est le diol furannique **13**, Finst. $196-197^\circ C$ [F d'après (7): $195-196^\circ C$] dont la formation résulte très probablement de l'ouverture du cycle cyclobutanique en bis-cétol **12**, après une monoréduction, puis d'une déshydratation cyclisante qui conduit ensuite à **13**. La facilité du passage à **13** est d'ailleurs illustrée par le fait qu'on le trouve également en faible proportion, à côté du tétrol **9**, dans l'hydrogénation catalytique du bis-dioxétanne **4**.



La particularité la plus saillante des dioxétannes **3** et **4** est évidemment leur stabilité thermique exceptionnelle; à sec ils ne se décomposent instantanément qu'au delà de 200°C. Dans les deux cas, il se forme du benzaldéhyde [56% d'une mole pour **3** et 60% d'une mole pour **4**] et de nombreux produits non identifiés. Il est vraisemblable que le relâchement de la tension du cycle dioxétannique qu'apporte la jonction en spiro avec un cyclobutane constitue ici un facteur particulier de stabilisation.

RÉFÉRENCES

- 1) a- G. RIO et J. BERTHELOT, Bull. Soc. Chim. France, 1969, p. 1664.
b- *ibid.*, 1970, p. 1509.
c- *ibid.*, 1971, p. 2938.
- 2) a- E. V. DEHMLow, Chem. Ber., 100, 3260 (1967).
b- E. V. DEHMLow et G. C. EZIMORA, Tetrahedron Letters, 1265 (1972).
- 3) J. RIGAUDY et J. J. BASSELIER, Pure and Applied Chem., Suppl. XXIIIrd Congress IUPAC, Vol. 1, 383 (1971).
- 4) J. P. LE ROUX et J. J. BASSELIER, C.R. Acad. Sci., 271, Série C, 461 (1970).
- 5) J. M. CONIA et J. P. SANDRÉ, Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 744.
- 6) H. KELLER et H. V. HALBAN, Helv. Chim. Acta, 27, 1253 (1944).
- 7) J. CYMERMAN-CRAIG, M. MOYLE, P. ROWE-SMITH et P. C. WAILES, Australian J. Chem., 9, 391 (1956).