

TRANSFORMATIONS PHOTOCHIMIQUES D'ENONES : INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT
 SUR LA REACTIVITE D' α METHOXY CYCLOHEXENONES

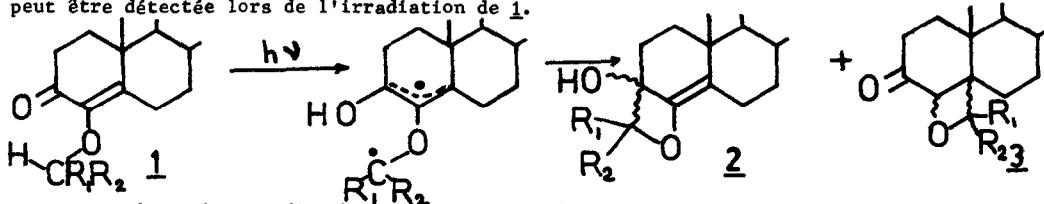
J.P. Pète*, J.L. Wolfhugel

Laboratoire de Photochimie - Faculté des Sciences

51062 - Reims-Cedex - France

(Received in France 27 September 1973; received in UK for publication 8 October 1973)

La réactivité photochimique des α -alcoxycyclohexénones est différente de celle des autres énonés (1) puisque seule la formation de méthylène oxétannols 2 et de cétooxétannes 3 peut être détectée lors de l'irradiation de 1.



L'arrachement d'un hydrogène en γ par le carbonyle excité est préféré au réarrangement en lumiproduits (2), à la déconjugaison de la double liaison, à la photoréduction et aux réactions d'addition du solvant (3).

Nous avons pu montrer que la réaction de cyclisation de l' α méthoxy-4 cholestène-4 one-3 était sensibilisée par la benzophénone. Ceci est un indice d'une réaction à partir de l'état triplet bien que l'on ne puisse exclure pour l'instant que la benzophénone joue aussi le rôle d'initiateur de radicaux libres (4). Quoiqu'il en soit, l'arrachement intramoléculaire d'un H_γ sur un groupe alcoxy par un carbonyle excité à l'état triplet est un processus très rapide, ($k_{arr} > 10^9 \text{ sec}^{-1}$) dans le cas de la méthoxy-acétophénone (5), qui donne naissance au biradical d'où sont issus les produits. Il est remarquable que le méthylèneoxétannol soit prépondérant et que le céto-oxétanne, plus stable, ne se forme pratiquement pas à partir de 1 (6).

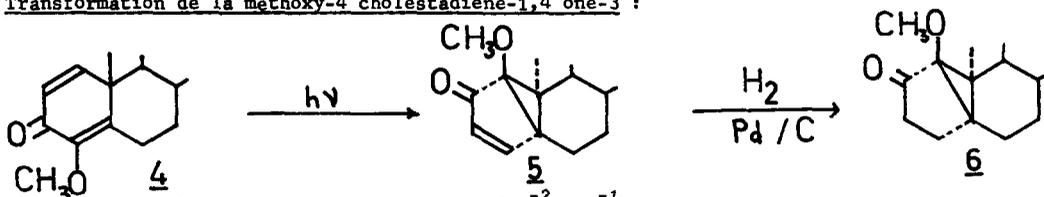
Une explication possible pour ce phénomène est, que la réaction de cyclisation est sensible à l'encombrement au niveau du biradical ; en effet, pour les alcoxycétones telles que 1 l'interaction stérique du groupe oxyméthylène-4 et méthylène-6 semble défavoriser la formation du céto-oxétanne.

Au cours de ce travail, nous nous sommes préoccupés de rechercher :

1) Ce que donnerait l'irradiation d' alcoxy diénones croisées pour lesquelles il existe, à priori une autre voie de désactivation chimique, aussi rapide de l'état excité. Il a pu être montré en effet, que des cyclohexadiénones croisées sont transformées par l'intermédiaire de l'état excité triplet en cyclopropylcétones ; la vitesse de cette transformation de l'ordre de 10^9 sec^{-1} (7) est donc comparable à la vitesse d'arrachement des H γ dans la méthoxyacétophénone. Nous avons préparé et étudié la méthoxy-4 cholestadiène-1,4-one-3 4.

2) Si, en absence d'interactions stériques au niveau du biradical, la formation de céto-oxétanne serait préférée à la formation de méthylèneoxétannols. Nous avons étudié dans ce but la transformation photochimique de la méthoxy-3 cholestène-2 one-4 7

Transformation de la méthoxy-4 cholestadiène-1,4 one-3 :



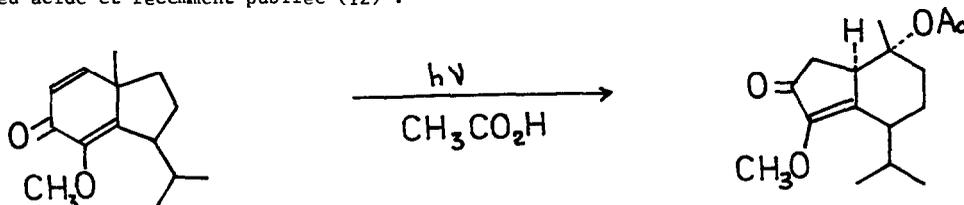
La diénone croisée 4 en solution (10^{-2} mol^{-1}) dans le dioxanne, irradiée à 360 nm au moyen d'une lampe Philips HPW 125, conduit à un seul produit auquel nous avons attribué la structure 5 (8) sur les bases spectroscopiques (9) et chimiques. En particulier, 5 soumis à l'action de l'hydrogène en présence de palladium sur un charbon comme catalyseur fournit 6 comme seul produit.

Aucune trace de céto-oxétanne ou de méthylèneoxétannol n'a pu être décelée, dans la solution irradiée.

Avec la précision que l'on peut attendre des techniques analytiques utilisées ceci implique que le réarrangement en lumistéroid est au moins 100 fois plus rapide que la réaction de formation des méthylèneoxétannols.

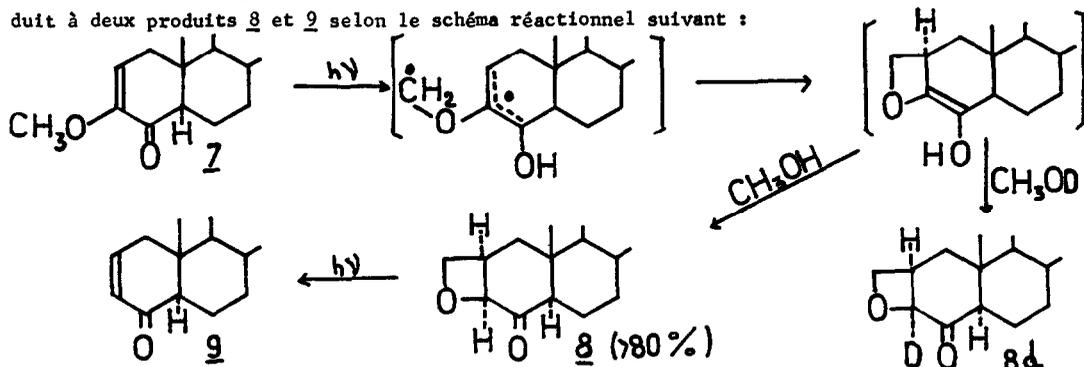
Dans une diénone croisée, le caractère électrophile de l'oxygène du carbonyle dans l'état excité réactif pourrait être atténué ce qui défavoriserait la réaction d'arrachement d'un H γ sur le groupe alcoxy (11) et la ralentirait (11c). L'arrachement de l'hydrogène sur le groupe alcoxy ne serait donc pas assez rapide ici pour conduire à des produits observables (15).

La réaction observée est par ailleurs conforme aux réarrangements photochimiques déjà décrits pour les diénones croisées (2) et en particulier à la transformation suivante réalisée en milieu acide et récemment publiée (12) :



Irradiation de la méthoxy-3 cholestène-2 one-4 7 :

La cétone 7, en solution (10^{-2} mol.L⁻¹) dans le méthanol et irradiée à 360 nm, conduit à deux produits 8 et 9 selon le schéma réactionnel suivant :



Au produit majoritaire, on attribue la structure 8 sur la base de ses propriétés spectroscopiques et de sa réactivité ; le produit minoritaire possède la structure 9 (13). Dans les conditions de l'irradiation, la cétooxétanne 8 est décomposé en l'énone 9, qui est donc sans doute un produit secondaire de la réaction.

L'absence complète de méthylène oxétannols dans le mélange réactionnel semble confirmer l'hypothèse selon laquelle, l'orientation de la cyclisation est très sensible à l'encombrement stérique au niveau du biradical ; ainsi la formation du céto oxétanne est préférée à la formation de méthylèneoxétannols en absence de contraintes stériques particulières au niveau du biradical. La jonction *cis* du céto-oxétanne est une conséquence du mécanisme de la réaction qui fait intervenir un énoïl intermédiaire. L'incorporation d'un deutérium et d'un seul lorsque la réaction est conduite en présence de méthanol deutérié confirme ce mécanisme. La stéréospécificité de la cyclisation au niveau de C-2 est remarquable (14).

Références et bibliographie :

- 1 - A. FEIGENBAUM, J.P. PETE, Tetrahedron Lett. 2767 (1972).
- A. ENGER, A. FEIGENBAUM, J.P. PETE, J.L. WOLFHUGEL, en préparation.
- 2 - Pour des revues par exemple :
 - a) K. SCHAFFNER, Adv. Photochem. 4, 81, Interscience New York (1966)
 - b) P.J. KROPP, Org. Photochem. 1, 1, Dekker New York (1967).
- 3 - D. BELLUS, D.R. KEARNS, K. SCHAFFNER, Helv. Chim. Acta 52, 971 (1969).
- 4 - a) D. ELAD, Org. Photochem. 2, 168, Dekker New York (1969).
- b) M.D. RUBIN, J.M. BEN-BASSAT, Mol. Photochem. 3, 155 (1971).
- 5 - F.D. LEWIS, N.J. TURRO, J. Amer. Chem. Soc. 92, 311 (1970).
- 6 - W.L. SCHREIBER, W.G. AGOSTA, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6292 (1971).
- 7 - a) H.E. ZIMMERMAN, Angew. Chem. Internat. Edit. 8, 1 (1969).
- b) D.I. SCHUSTER, W.C. BARRINGER, J. Amer. Chem. Soc. 93, 731 (1971).

8 - Tous les composés nouveaux présentent une analyse élémentaire et des propriétés spectroscopiques satisfaisantes.

9 - 4 U.V. : $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ 234 (10300) ; 270 (6600) ; 352 épaule (103).

5 U.V. : $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ 242 (4500) ; 285 épaule (1360) (cf.10).

R.M.N. (CCl_4) δ_{ppm} 3,41 s.(3H) ; 5,77 d.(1H) ; 7,10 d.(1H).

I.R. (CCl_4) cm^{-1} 1740, 1660, 1575.

6 U.V. : $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ 227 (3470) (cf.10).

R.M.N. (CCl_4) δ_{ppm} 3,41 s.(3H).

I.R. (CCl_4) cm^{-1} 1715, 1180, 1003, 990.

10 - Ces propriétés sont en accord avec celles de structures analogues :

a) J. FREI, C. GANTER, D. KÄGI, K. KOCSIS, M. MILKOVIC, A. SIEWINSKI, R. WENGER, K. SCHAFFNER, O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 49, 1049 (1966).

b) J.P. PETE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 357 (1967).

11 - Les états $^3(n, \pi^*)$ habituellement responsables de l'arrachement d'atomes d'hydrogène sont déficients en électrons au niveau de l'oxygène (11a). Dans les énonés cependant, les états triplets réactifs ne seraient plus des états spectroscopiques $^3(n, \pi^*)$ ou $^3(\pi, \pi^*)$ purs (11b, 11c).

a) J.C. DALTON, N.J. TURRO, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 21, 499 (1970).

b) A. DEVAQUET, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5160 (1972).

c) P.J. WAGNER, *Accounts Chem. Res.* 4, 168 (1971).

12 - D. CAYNE, F.N. TULLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6311 (1971)

13 - 8 I.R. (CCl_4) cm^{-1} 1723, 975, 959.

U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ 279 (103) 216 (191).

R.M.N. (CCl_4) δ_{ppm} 3,76 m (H_2) ; 4,62 m (H_3) ; 4,35 A.B. (2H).

9 U.V. $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 226 (8250)

R.M.N. (CCl_4) δ_{ppm} 6,67 d (1H) ; 5,88 m (1H).

Par hydrogénation catalytique, 9 fournit la (5 α)-cholestanone-4.

14 - La stéréochimie de 8 a été déterminée au niveau des alcools de réduction au moyen des spectres de R.M.N. en présence de $\text{Eu}(\text{FOD})_3$.

J. BOUQUANT, J.P. PETE, J.L. WOLFHUGEL, résultats non publiés.

15 - SCHUSTER et BARRINGER (7b) ont mis en évidence une légère accélération de la réaction de formation des lumicétones en présence de groupes électrodonneurs alkyles en α du carbonyle. On peut donc penser qu'un groupe méthoxy est également capable d'accélérer cette réaction et de rendre l'arrachement d'H moins compétitif.