

EFFET DE SOLVANT LORS DE LA PHOTOCYCLISATION DU DIPHENYL-2,3 BENZO(b)FURANNE

Axel Couture, Alain Lablache-Combier* et Harry Ofenberg (1)

Laboratoire de Chimie Organique Physique

Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 - Villeneuve d'Ascq, France

(Received in France 29 May 1974; received in UK for publication 10 June 1974)

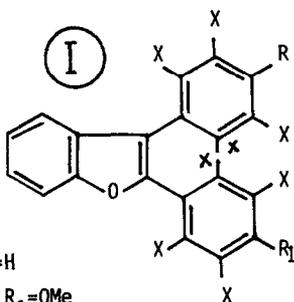
Lorsque le diphenyl-2,3 benzo(b)furanne Ia est irradié pendant 8 heures dans du chloroforme ou de l'éthanol (3g dans 200 ml) à l'aide d'une lampe HANAU N.N. 15W, il est transformé en le benzo(b)phénanthro{9,10d}furanne II. Cette cyclisation était attendue (2). Par contre, lorsque Ia est irradié, dans des conditions identiques, dans la propylamine, le produit principal de la réaction (Rdt. 65%) est IIIa (3). La structure de IIIa a été déduite de la comparaison de son spectre de R.M.N. avec celui des composés dihydro IV et IIb obtenus par photocyclisation dans la propylamine respectivement de Ib et Ic (4).

L'hypothèse, selon laquelle la formation de IIIa ferait intervenir une photoréduction soit du produit de départ, soit d'un intermédiaire réactionnel, soit du composé cyclisé totalement aromatique, peut être rejetée. En effet, le pourcentage de IIIa formé lorsque la réaction est effectuée dans la diéthylamine n'est que de 10% et il est pratiquement nul quand le solvant est la triéthylamine, qu'elle contienne ou non de l'éthanol (5). Dans ces deux cas le produit principal de la réaction est le dérivé pentacyclique totalement aromatique II. Or il a été prouvé que la réactivité des amines dans les réactions de photoréduction décroît des amines tertiaires aux amines primaires (6). De plus le benzo(b)phénanthro{9,10d} furanne II n'est pas photoréduit par la propylamine.

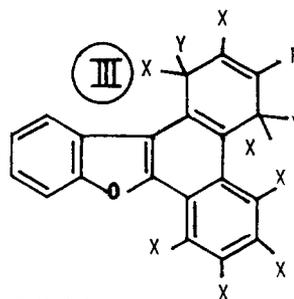
Ia irradié dans PrND_2 conduit à IIIa. Le composé dihydro formé lors de l'irradiation de Id dans PrNH_2 est IIc avec $2Y = 1,25H + 0,75D$. Ces deux faits prouvent que, lors de la formation de IIIa à partir de Ia, des hydrogènes de la chaîne alkyle de la propylamine sont incorporés.

La propylamine n'a aucune propriété particulière vis-à-vis des radicaux libres, mais par opposition aux solvants dans lesquels la photocyclisation de Ia conduit à II et non à IIIa, c'est un corps dans lequel peuvent être effectuées des réductions de Birch. Le comportement parti-

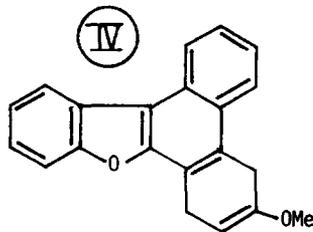
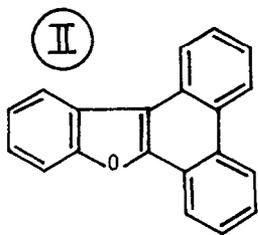
culier de la propylamine lors de la photocyclisation des diphényl-2,3 benzo(b)furannes étudiés peut être en relation avec son pouvoir de stabiliser les entités négatives. S'il en est ainsi, ceci signifie que les hydrogènes provenant de la chaîne alkyle du solvant et ceux éliminés du substrat pendant sa photocyclisation sont relâchés au cours de l'aromatization de(s) l'intermédiaire(s) sous une forme réductrice et non radicalaire.



- a) $X=R=R_1=H$
 b) $X=R=H$ $R_1=OMe$
 c) $X=R_1=H$ $R=OMe$
 d) $X=R=R_1=D$



- a) $X=R=H=Y$
 b) $X=Y=H$ $R=OMe$
 c) $X=R=D$



Références et Notes

- (1) Adresse permanente : Laboratoire de Chimie Organique - Faculté de Chimie, Iassi, Roumanie
- (2) E.V. Blackburn et C.J. Timmons, *Quater. Rev.* 1969, 23, 482.
G.R. Lappin et J.S. Zanucci, *J. Org. Chem.* 1971, 36, 1808.
- (3) II est également formé en petite quantité (12,5%).
- (4) Nous remercions le Dr. Perrot et le Pr. Cerutti de nous avoir donné Ib. Les analyses, les spectres I.R., de R.M.N. et de masse de IIIb et IV confirment leur structure.
- (5) D. Bryce-Smith, M.T. Clarke, A. Gilbert, G. Klunklin et C. Manning, *Chem. Comm.* 1971, 916.
- (6) A. Lablache-Combiér, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 4791.
S.G. Cohen, A. Parola et G.H. Parsons Jr, *Chem. Rev.* 1973, 73, 141.