

PHOTOCHEMIE DE BENZOCYCLOBUTENOLS ET BENZOCYCLÉNONES

M.L. VIRIOT-VILLAUME, C. CARRE et P. CAUBERE

Laboratoire de Chimie Organique I "Méthodes de Synthèse Organique et Milieux Réactionnels" Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 476 Université de Nancy I, Case Officielle 140 - 54037 Nancy Cédex, France

(Received in France 26 June 1974; received in UK for publication 25 July 1974)

Une publication récente de SAMMES et coll. (1) sur la photoénolisation nous incite à rapporter nos résultats obtenus lors de l'irradiation des benzocyclobuténols 1 et des benzocyclénones 2 et 5. Travail qui devait permettre l'accès à certaines benzocyclénones 2 inaccessibles par ouverture basique (2) des alcools correspondants 1 et conduire à caractériser l'influence de la taille du cycle et celle d'un méthyle en péri sur le comportement photochimique des cyclénones 2.

PHOTOREACTIVITE DES BENZOCYCLOBUTENOLS 1

Les composés 1 réagissent à partir de leur état singulet (3) et conduisent aux benzocyclénones 2 et, pour n = 3, au benzocyclénoal 3 (5) :

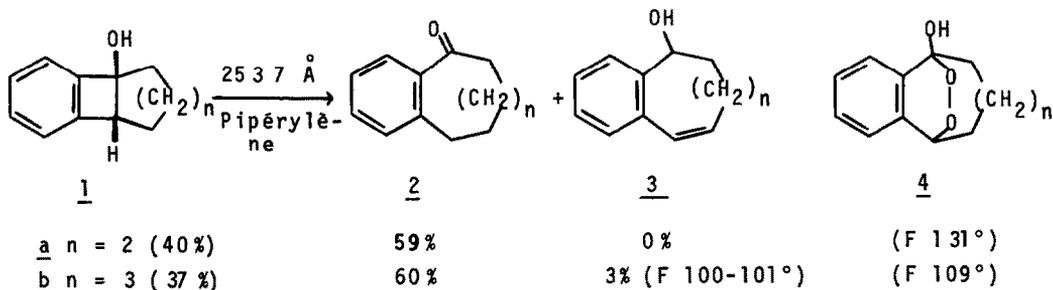


Schéma 1

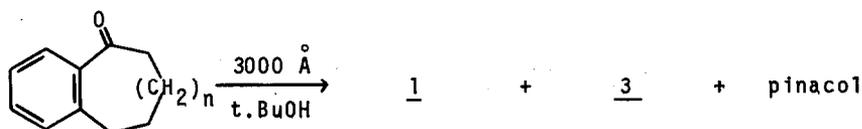
Bien que la tentative de piégeage du photoénol intermédiaire par l'anhydride maléfique se soit soldée par un échec, l'obtention des peroxydes 4, par irradiation en présence d'oxygène, semble caractériser l'existence de cet intermédiaire comme l'ont déjà montré d'autres auteurs (6) lors de l'étude de la photoénolisation d'orthométhylarylcétones.

La formation des alcools 3 peut s'interpréter sur la base d'un transfert (1, 5) ou (1, 9) d'hydrogène à partir des photoénols intermédiaires, ces derniers pouvant eux-mêmes résulter d'une ouverture concertée des alcools 1 suivant un processus disrotatoire, la stéréochimie cis de la jonction des composés de départ favorisant une telle ouverture.

La même réaction photochimique (1 + 2) est observée à partir de molécules du type 1 dont le noyau benzénique est remplacé par un noyau naphthalénique. Dans ce cas, il n'y a pas lieu d'opérer en présence de pipérylène (et ceci a été vérifié expérimentalement) du fait que les cétones analogues à 2, qui résultent de la réaction photochimique, ont pour plus bas niveau triplet une configuration $^3(\pi, \pi^*)$ (7) réputé peu avide d'hydrogène.

PHOTOREACTIVITE DES CETONES 2 ET 5

Les cétones 2 ($n = 1, 2, 6$ et 8) ne présentent qu'une faible photoréactivité ; l'analyse par c.c.m. montre la formation de plusieurs produits à l'état de trace et les benzocyclobuténols 1 ($n = 1$ et 2) déjà connus (8) sont absents dans le mélange réactionnel. En revanche, pour $n = 3$ et 4 , on observe la formation des composés 1 et 3 (schéma 2).



2

<u>b</u> $n = 3$ (12%)	44%	17%	5%
<u>c</u> $n = 4$ (41%)	44% (F 58°)	-	-

Schéma 2

La nature triplet de l'état excité responsable de la réaction photochimique a été vérifiée pour 2b par désactivation de la formation des produits 1b et 3b à l'aide du pipérylène. Ce résultat corrobore les données déjà connues sur la photoénolisation et l'efficacité du passage inter-systèmes des cétones aromatiques (6, 9).

La présence d'un méthyle sur le cycle aromatique en ortho du groupement carbonyle entraîne, pour certains des composés, une réaction compétitive d'arrachement d'hydrogène du méthyle en péri par le carbonyle excité (schéma 3).

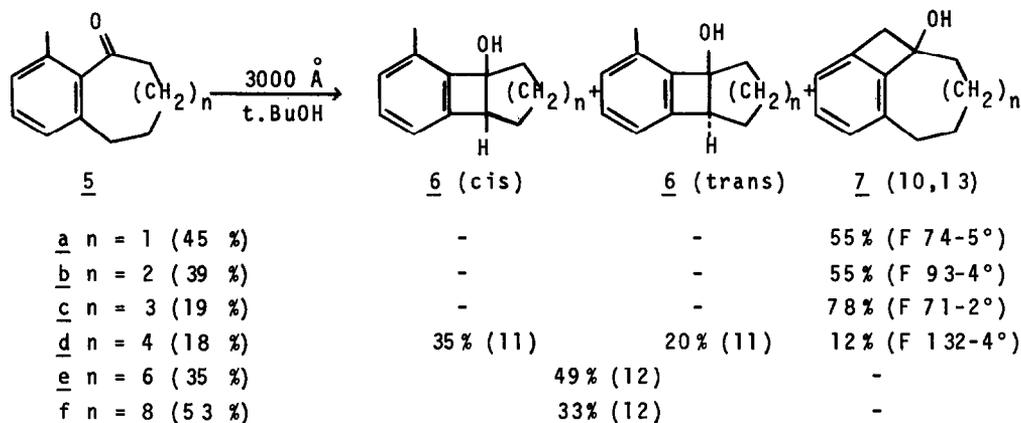


Schéma 3

Il est intéressant de noter l'évolution de la réaction photochimique avec la taille du cycle lié au noyau aromatique, en particulier le glissement de la capture de l'hydrogène du méthyle en péri pour les premiers termes à l'arrachement de l'hydrogène du méthylène en ortho pour les termes les plus élevés. Cette différence de réactivité peut être due à une modification des facteurs stéréoelectroniques requis pour l'arrachement de l'hydrogène par l'oxygène du carbonyle (14, 15). Ces premiers résultats montrent qu'il est possible d'ouvrir photochimiquement les alcools 1 et que le comportement des benzocyclénones est à la fois fonction de la taille du cycle et de la présence ou non d'un méthyle en péri. Les travaux sont poursuivis actuellement dans notre laboratoire en vue de déterminer les mécanismes photochimiques de ces réactions et d'utiliser ces dernières en synthèse.

Remerciements :

Les auteurs remercient Monsieur J. KOSSANYI, Maître de Recherche au CNRS, pour ses critiques et discussions fructueuses et le CNRS pour son soutien financier.

BIBLIOGRAPHIE :

- (1) B.J. ARNOLD, S.M. MELLOWS, P.G. SAMMES et T.W. WALLACE, J. Chem. Soc., Perkin I, 1974, 401
- (2) P. CAUBERE, M.S. MOURAD et G. GUILLAUMET, Tetrahedron, 1973, 29, 1851 et références citées
- (3) Solutions dégazées 2 à 6.10^{-2} M dans le t.butanol en présence de pipérylène ; ce dernier a pour double effet de limiter la réaction au seul état singulet et d'empêcher l'évolution photochimique des cétones aromatiques 2 dont le passage singulet - triplet doit être voisin de l'unité (4).
- (4) P.J. WAGNER et G.S. HAMMOND, Advances in Photochemistry, 1967, 5, 101
- (5) Les produits nouveaux présentent des caractéristiques spectrales (IR, UV, RMN) et des analyses élémentaires en accord avec les structures proposées.
- (6) G. PORTER et M.F. TCHIR, J. Chem. Soc., série A, 1971, 372
- (7) Voir en particulier S.G. COHEN, G.A. DAVIS et W.O. CLARK, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 869 et références citées
- (8) P. CAUBERE, M.S. MOURAD et G. GUILLAUMET, Tetrahedron, 1973, 29, 1843 et 1857
- (9) N.C. YANG et C. RIVAS, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 2213 ;
N.D. HEINDEL, E.W. SARVER et M. PFAU, Tetrahedron Letters, 1968, 3579
- (10) A notre connaissance, le premier composé de ce type vient d'être décrit par SAMMES et collaborateurs (1)
- (11) Les configurations des alcools 6d cis et trans ont été déterminées par RMN à l'aide de $\text{Eu}(\text{DPM})_3$
- (12) La nature de la jonction de cycle n'est pas déterminée pour les alcools 6e et 6f
- (13) Par traitement alcalin (NaNH_2/THF), 7a, 7b, 7c et 7d conduisent aux cétones 5 correspondantes
- (14) N.J. TURRO et D.S. WEISS, J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 2185
- (15) Pour l'effet d'un substituant sur l'efficacité de la cyclisation intramoléculaire, voir T. MATSUURA et Y. KITAURA, Tetrahedron, 1971, 27, 1597 et références citées.