

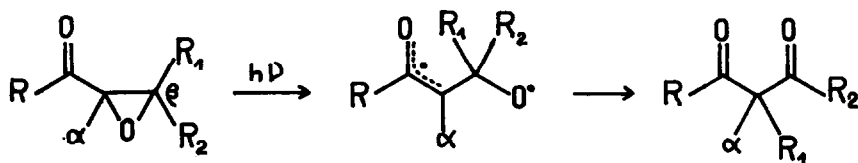
REARRANGEMENT PHOTOCHIMIQUE D' α EPOXYCETONES SPIRANNIQUES
 ABSENCE D'EPIMERISATION DE L'OXIRANNE PAR IRRADIATION DIRECTE.

J. Muzart et J.P. Pete^A

Laboratoire de Photochimie-Faculté des Sciences-51062.REIMS CEDEX.

(Received in France 10 July 1974; received in UK for publication 1 October 1974)

La photochimie des α époxycétones a fait l'objet, ces quinze dernières années, de nombreuses études. C'est ainsi que la réaction la plus fréquemment observée consiste en la formation de β dicétones après une rupture initiale de la liaison $C_{\alpha}-O$ (1). La migration d'un



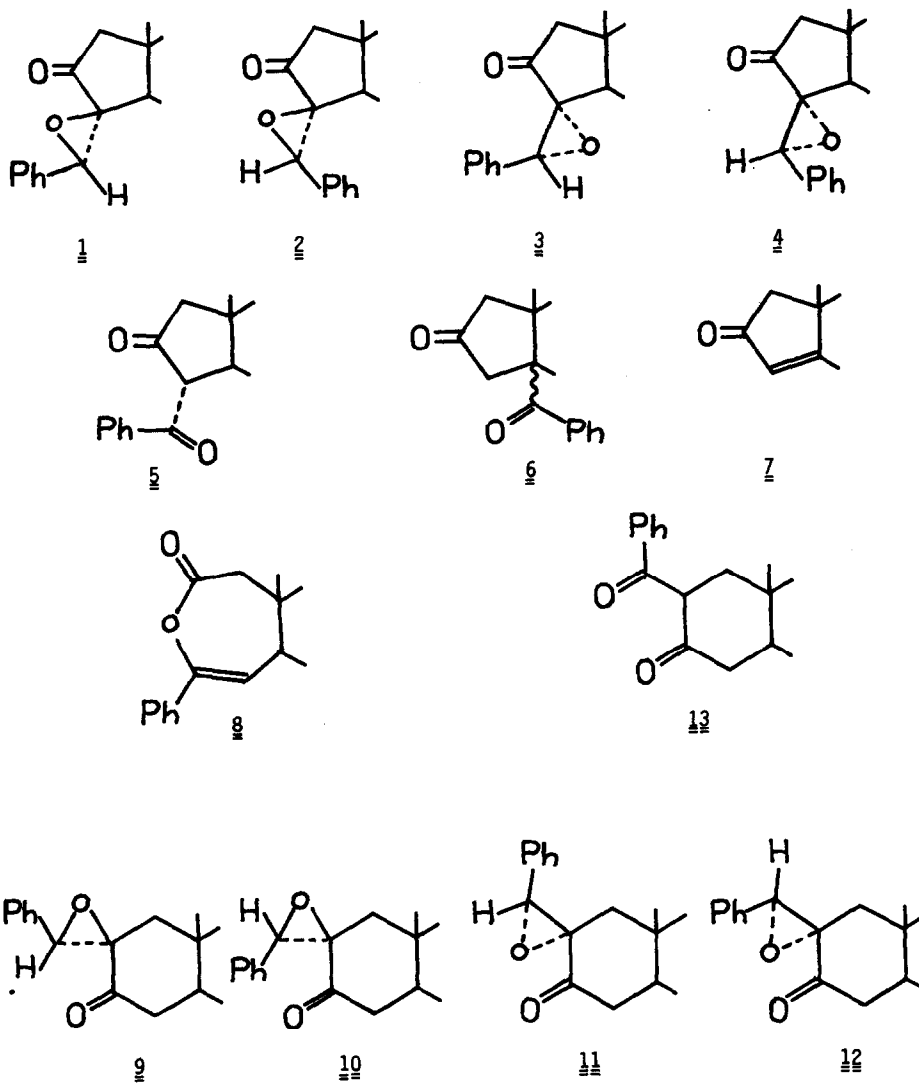
groupe R_1 ou R_2 de β en α du carbonyle est une réaction stéréospécifique qui conduit à un composé dicarbonylé. L'ouverture initiale de la liaison $C_{\beta}-O$ par irradiation d'une α époxycétonne ne peut être rencontrée que dans des cas particuliers (2). Au cours de l'étude de la réactivité photochimique d'oxydes de pulégone ou d'oxydes de dypnone, plusieurs laboratoires ont mis en évidence l'épimérisation au niveau de l'oxiranne et ont envisagé la rupture de la liaison C-C de ce cycle (3).

Plus récemment, il a pu être montré que cette épimérisation était très minoritaire (4) mais dans aucun des exemples cités ci-dessus, le processus n'a pu être démontré.

Nous nous sommes proposés, au cours de ce travail, de montrer les limites et de déterminer le mécanisme de cette épimérisation lorsqu'elle apparaît.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier des époxycétones rigides et spiranniques. Afin de pouvoir distinguer entre les divers processus possibles pour l'épimérisation éventuelle de l'oxiranne, nous avons entrepris la synthèse de molécules possédant des groupes R_1 et R_2 différents (6) ; l'introduction en position β d'un groupe phényle devrait avoir pour

TABLEAU I.



effet de fragiliser considérablement la liaison C-C de l'oxiranne (5) et de stabiliser les intermédiaires résultant de la coupure de cette liaison.

TABLEAU II.

| Produit irradié | Durée d'irradiation | Taux de conversion | Rendement en dicétone (relativement au produit transformé) | | Autres produits(10) |
|-----------------|---------------------|--------------------|--|----------|---|
| | | | <u>5</u> ou <u>13</u> | <u>6</u> | |
| <u>1</u> (a) | 2h.15 | 51% | 54% | 7% | } non caractérisés <u>7</u> (7%)+ <u>14</u> (6%) <u>7</u> (2%)+ <u>14</u> (34%)+8(2%) |
| <u>2</u> (a) | 2h.15 | 48% | 54% | 7% | |
| <u>3</u> (a) | 2h.15 | 79% | 50% | 18% | |
| <u>4</u> (a) | 2h.15 | 50% | 56% | 18% | |
| <u>4</u> | | 61% | 23% | 43% | |
| <u>5</u> | | 75% | | 45% | |
| <u>9</u> | | | présence possible (5%) | | |
| <u>10</u> | | | 0% | | |
| <u>11</u> (b) | 8h.30 | 60% | 66% | | |
| <u>12</u> (b) | 8h.30 | 59% | 45% | | |

(a) concentration de $1,9 \times 10^{-3}$ mole/l. (b) concentration de $6,4 \times 10^{-3}$ mole/l.

Les molécules 1 à 4 (6) et 9 à 12 (7) ont été irradiées en solution dans le benzène au moyen d'une lampe HQ Philips 400 W. munie d'un filtre en pyrex. Les résultats regroupés dans le tableau II nous permettent de faire les remarques suivantes :

1/ En général, le produit majoritaire observé est la β dicétone obtenue après rupture de la liaison C O. Cette dicétone peut, suivant les cas, être isolée dans sa forme énolisée ou non : 5 existe uniquement sous la forme dicarbonylée, cependant que 13 a pu être obtenue en solution et à l'état cristallisé sous plusieurs formes tautomères (7).

2/ La réactivité photochimique des époxycétones est quelquefois très sensible à la configuration au niveau de l'oxiranne (8). Si ce phénomène apparaît peu pour les composés 1 à 4, il est marquant pour les composés 9 à 12.

3/ Quels que soient le taux de conversion considéré et l'époxycétonne irradiée, il

n'a pas été possible de détecter l'épimérisation au niveau de l'oxiranne par irradiation directe (8). Un taux de 1% aurait été détecté dans les mélanges réactionnels analysés.

4/ La γ dicétone 6 et la cyclopenténone 7 observées pour des taux de conversion élevés lors de l'irradiation de 4 résultent en partie d'une réaction secondaire de la β dicétone 5. Des réactions de décomposition photochimique de β dicétones ont déjà été mises en évidence lors de l'irradiation d'époxycétones (1, 8). Il est cependant remarquable d'isoler ici une quantité importante d'énone 7; la γ dicétone pourrait résulter de l'addition radicalaire de benzaldéhyde sur la double liaison carbone-carbone de la cyclopenténone (9). Cependant, divers essais ne nous ont pas encore permis d'obtenir la fixation de benzaldéhyde sur 7.

Ce travail montre donc que la rupture initiale de la liaison $C_{\alpha}O$ d' α époxycyclopentanones et d' α époxycyclohexanones spiranniques est le processus majoritaire. De plus, même en présence d'un substituant phényle en β , aucune épimérisation de l'oxiranne n'a été détectée. Nous pouvons donc conclure que ce processus est peu favorable et qu'il est peu probable que les épimérisations déjà détectées fassent intervenir la rupture de la liaison C-C de l'oxiranne, lors d'irradiations directes (11).

REMERCIEMENTS.

Nous remercions la Direction du C.N.R.S. pour une allocation de recherches à J. M.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) N.R. BERTONNIERE, G.W. GRIFFIN, Organic Photochemistry, O.L. CHAPMAN, vol.3, 115, 1973.
- (2) S.P. PAPPAS, L.Q. BAO, J.Amer.Chem.Soc., 95, 7906, 1973.
- (3) a) H.E. ZIMMERMAN, 17 th. National Organic Chemistry Symposium Bloomington, 31, 1961.
b) C.K. JOHNSON, B. DOMINY, W. REUSCH, J.Amer.Chem.Soc., 85, 3894, 1963.
- (4) H.J. WUTHRICH, A. SIEWINSKI, K. SCHAFFNER, O. JEGER, Helv.Chim.Acta., 56, 239, 1973.
- (5) a) S.W. BENSON, Thermochemical Kinetics Wiley, 86, 1968.
b) H.M. FREY, Advances in Physical Organic Chemistry Acad. Press Londres, 157, 1966.
- (6) J. MUZART, J.P. PETE, Bull.Soc.Chim., 1376, 1973.
- (7) J. MUZART, J.P. PETE, à paraître.
- (8) J.P. PETE, M.L. VIRIOT-VILLAUME, Bull.Soc.Chim., 3709, 1971.
- (9) a) T.M. PATRICK, J.Org.Chem., 17, 1269, 1952.
b) D. ELAD, Organic Photochemistry, O.L. CHAPMAN, vol. 2, 190, 1969.
- (10) Le produit 14 dont la structure n'est pas établie avec certitude provient de la décomposition photochimique de 6.
- (11) Des essais en cours visent à savoir quelle est l'importance de la rupture de la liaison C-C à partir de l'état excité triplet.