

PHOTOLYSE D'OXAZIRANES. IV(1,2) REGIOSELECTIVITE ET EFFETS DE SOLVANT LORS DE
L'OUVERTURE D'OXAZIRANES A JONCTION SPIRANNIQUE

Mme E. OLIVEROS-DESHERCES, Mlle M. RIVIERE, J. PARELLO et A. LATTES

Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. au CNRS n° 264

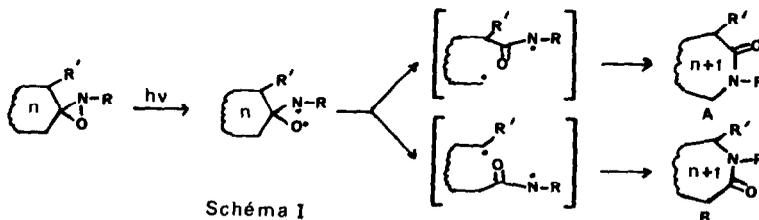
Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne 31077 TOULOUSE CEDEX.

(Received in France 12 December 1974; received in UK for publication 3 February 1975)

Dans un travail préliminaire (2), nous avons montré que l'irradiation, dans le cyclohexane, de quelques spiro-oxazirannes conduit à la formation des lactames N-substituées correspondantes. Nous avons également observé que la réaction est régiosélective pour les oxazirannes dissymétriquement substitués en α de la jonction spirannique.

Ces résultats soulèvent deux problèmes essentiels :

- Le premier concerne les différences avec le réarrangement de Beckmann photochimique des oximes, pour lequel le passage par un oxaziranne intermédiaire a souvent été postulé (3).
- Le second est lié à la régiosélectivité de la réaction qui semble peu compatible avec l'hypothèse d'une rupture homolytique de la liaison N-O (4).



INFLUENCE DE LA NATURE DE L'OXAZIRANNE

Nous avons complété nos résultats concernant l'irradiation des oxazirannes dans le cyclohexane afin de mieux préciser l'influence de la taille et des substituants du cycle, ainsi que des substituants sur l'azote.

Des résultats, rassemblés dans le tableau I, il ressort les faits suivants :

- la taille du cycle et la nature du substituant sur l'azote n'ont aucune influence tant sur les rendements que sur la régiosélectivité de la réaction ;
- seule la substitution en α de la jonction spirannique possède un effet directeur ;

- dans le cas de l'oxaziranne dérivé de la diméthyl-2,6 cyclohexanone, la formation de la lactame est hautement stéréosélective car nous n'observons qu'un seul des deux diastéréoisomères possibles.

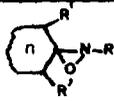
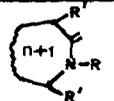
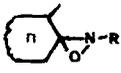
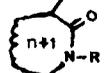
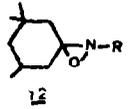
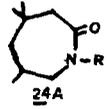
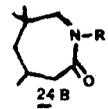
n	R	R'			$\frac{A}{B}$	Rdt %	
5, 6, 7, 8, 12	CH ₂ φ	H	1, 2, 3, 4, 5	13, 14, 15, 16, 17		85	
6	C ₆ H ₁₃	H	6	18		95	
6	CH(CH ₃) ₂	H	7	19		85	
6	CH ₂ φ	CH ₃	8	20			
5, 6	CH ₂ φ						
6	CH ₃		9, 10 11	21A 22A 23A	21B 22B 23B	> 95/5 > 95/5	80 80
6	CH ₃					50/50	80

Tableau I : Photolyse dans le cyclohexane

Cette étude confirme bien nos premières observations et en particulier les différences avec le réarrangement de Beckmann photochimique. Remarquons toutefois que les auteurs ont utilisé des alcools comme solvants :

- dans le méthanol, ils observent surtout la formation de lactames (3f) ;
- dans le propanol-2, le composé principal obtenu est un amide ouvert (3b) .

Le solvant semble avoir une influence importante sur le déroulement de la réaction. Aussi, avons-nous repris la photolyse d'oximes dérivées de la cyclohexanone et de la cyclopentanone dans le cyclohexane : nous n'avons observé ni la formation de lactame ni celle d'amide. Nous avons donc examiné l'influence des solvants sur la photolyse des spiro-oxaziranes N-substitués.

INFLUENCE DES SOLVANTS

Nous avons successivement étudié l'influence de la polarité des solvants, de leur caractère protique ou aprotique, et de leur pouvoir photoréducteur. A cet effet, nous avons choisi : le cyclohexane, l'acétonitrile, le méthanol, le propanol-2 et le diisopropyléther.

Notons, tout d'abord, que les résultats obtenus dans le méthanol nous paraissent peu fiables car nous avons constaté que les oxaziranes étudiés se décomposent rapidement dans ce solvant en l'absence de toute irradiation.

Nous avons suivi le déroulement de la photolyse par RMN, méthode qui nous a semblé préférable à l'iodométrie car elle permet de doser à la fois la disparition de l'oxaziranne et la formation des produits de réaction.

Les vitesses de réaction sont comparables pour tous les solvants considérés, sauf pour le propanol-2, pour lequel la disparition de l'oxaziranne ainsi que la formation de la lactame sont accélérées. De plus, dans ce solvant, la réaction est moins simple puisqu'elle conduit non seulement aux lactames mais aussi à des amides linéaires.

Dans le cyclohexane et dans le diisopropyléther, de très faibles quantités d'amides linéaires ont pu être décelées mais non dosées précisément ($< 5\%$).

La formation de l'amide pouvant conduire à des renseignements sur le mécanisme, nous avons étudié de façon systématique la réaction dans le propanol-2 (schéma II).

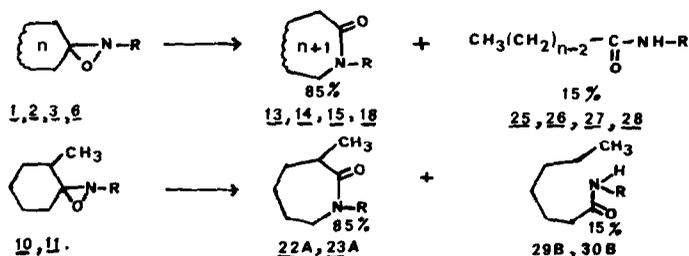


Schéma II : Photolyse dans le propanol-2

Dans tous les cas nous obtenons un mélange de lactames et d'amides ouverts.

Comme l'a déjà observé FOX (5), pour des produits non substitués sur l'azote, l'irradiation de lactames purs démontre que les amides ne proviennent pas d'une réaction photochimique de ces dernières.

Le cas des oxaziranes 10 et 11 substitués en α de la jonction spirannique montre que la formation des deux produits de photolyse ne correspond pas à la même régiosélectivité : la lactame implique une rupture du cycle du côté du carbone le moins substitué, alors que l'amide implique au contraire une rupture du côté du carbone le plus substitué.

Il semble donc que dans les solvants photoréducteurs, il existe deux réactions concurrentes : l'une toujours prépondérante conduisant à la lactame, l'autre de moindre importance conduisant à l'amide linéaire.

Cette conclusion rejoint celle de KOBAYASHI (6) relative à l'étude des états excités intervenant lors de l'irradiation de  et selon laquelle la formation du caprolactame ferait intervenir l'état singulet et celle de l'amide l'état triplet sous réserve que les différences observées soient liées à la présence du substituant sur l'azote.

DISCUSSION

L'obtention d'amides par irradiation des oxaziranes N-substitués dans les solvants photoréducteurs, constitue un élément supplémentaire en faveur du passage par un oxaziranne au cours de la photochimie des oximes. Dans cette hypothèse les différences de rendement et de régiosélectivité observées dans les deux processus, pour la formation des lactames, pourraient être liées à la substitution sur l'azote.

Tous ces faits nous paraissent devoir être interprétés au niveau de l'ouverture des oxaziranes dont une meilleure connaissance du mécanisme est nécessaire.

Si la formation de l'amide peut s'expliquer aisément par l'intervention d'une entité radicalaire lors de l'ouverture du cycle oxaziranne, il n'en est pas de même pour la formation de la lactame dont la régiosélectivité correspondrait à la rupture du cyclane du côté du radical carboné le moins stable.

Dans l'état actuel de nos travaux, deux hypothèses essentielles peuvent expliquer ces faits expérimentaux.

La première suppose l'intervention d'un processus concerté. Dans cette éventualité seules des raisons géométriques et stériques seraient susceptibles d'orienter la régiosélectivité.

Une seconde interprétation repose sur les récents travaux théoriques de SALEM (7,8). Selon cet auteur les états décrivant les espèces moléculaires communément désignées comme des diradicaux peuvent présenter un certain caractère zwitterionique. Il est alors difficile de transposer aux "diradicaux" les connaissances sur la stabilité des radicaux isolés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - Partie III : E. OLIVEROS-DESHERCES, M. RIVIERE, J. PARELLO et A. LATTES, *Synthesis* sous presse
- 2) - Partie II : E. DESHERCES, M. RIVIERE, J. PARELLO et A. LATTES, *C.R.Acad. Sc. Paris*, 275 581 (1972)
- 3) - a) J.H. AMIN et P. DE MAYO, *Tetrahedron Letters*, 1585 (1963)
b) G. JUST et L.S. NG, *Canad. J. Chem.* 46, 3381 (1968)
c) T. OINE et T. MUKAI, *Tetrahedron Letters*, 157 (1969)
d) H. SUGINOME et H. TAKAHASHI, *Tetrahedron Letters*, 5119 (1970)
e) R. BEUGELMANS et J.P. VERMES, *Bull. Soc. Chim.*, 342 (1970)
f) M. CUNNINGHAM, L.S. NG LIM et G. JUST, *Canad. J. Chem.*, 49, 2891 (1971)
g) G. JUST et M. CUNNINGHAM, *Tetrahedron Letters*, 1151 (1972)
h) H. SUGINOME et T. UCHIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 687 (1974)
- 4) - D. ST C. BLACK et K.G. WATSON, *Austr. J. Chem.*, 26, 2505 (1973) et références citées.
- 5) - B.L. FOX, *Chem. Comm.*, 1115 (1969)
- 6) - Y. KOBAYASHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3467 (1973)
- 7) - L. SALEM et C. ROWLAND, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 11, 92 (1972)
- 8) - L. SALEM, *Pure and applied Chemistry*, 33, 317 (1973)