

TRANSFORMATIONS PHOTOCIMIQUES D'ENONES : SYNTHESE DE METHYLENE
OXETANNOLS A PARTIR DE METHOXY CYCLOHEXENONES

A. Enger, A. Feigenbaum, J.P. Pete^A, J.L. Wolfhugel

Laboratoire de Photochimie, U.E.R. Sciences
B.P. 347, 51062 - REIMS CEDEX.

(Received in France 17 January 1975; received in UK for publication 10 February 1975)

Au cours d'une étude sur la réactivité d'énones, nous avons montré qu'un processus de cyclisation donnant naissance à des méthylène oxétannols et des cétooxétanes était le seul rencontré lors de l'irradiation d' α -méthoxycyclohexénones (1-2). Simultanément, le groupe d'Agosta étudiant la réactivité d'énones conjuguées alkylées en α obtenait avec de bons rendements des méthylène-cyclobutanols et cyclobutylcétones correspondants (3).

La formation de méthylèneoxétannols intervient lorsque des interactions stériques au niveau du biradical défavorisent la formation du cétooxétane plus stable ; au cours de ce travail, nous avons irradié d'autres α -alcoxy-cyclohexénones possédant un hydrogène en γ sur la chaîne latérale afin d'apprécier les divers facteurs gouvernant la régiosélectivité de la cyclisation.

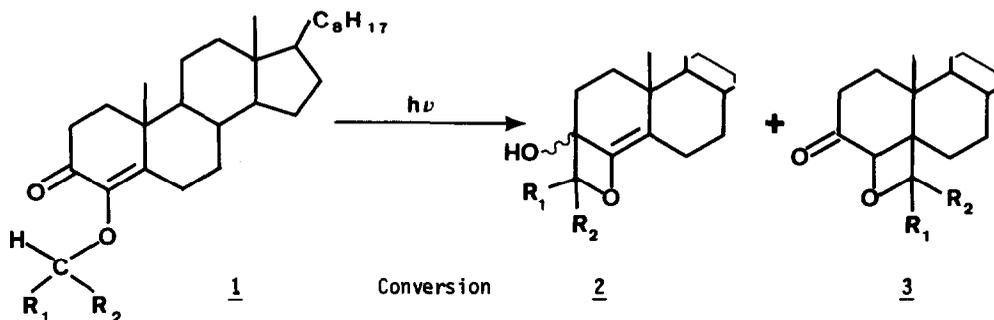
Influence du groupe alcoxy sur la cyclisation.

Les irradiations ont été conduites en solution $10^{-2}M$ dans un alcool à 366 nm au moyen d'une lampe HPW 125 Philips.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Dans le cas de 1b et 1d, la formation des méthylène oxétannols introduit deux nouveaux carbones asymétriques dans la molécule. La complexité des mélanges, ainsi que l'instabilité des méthylène oxétannols, quelles que soient les techniques de séparation, n'ont pas permis d'isoler quantitativement tous les isomères à l'état pur. Les structures ont été attribuées sur la base des propriétés spectroscopiques (4).

TABLEAU I



<u>1a</u> : R ₁ = H , R ₂ = H	90%	90%	10%
<u>1b</u> : R ₁ = H , R ₂ = CH ₃	100%	60%	15%
<u>1c</u> : R ₁ = CH ₃ , R ₂ = CH ₃	100%	65%	30%
<u>1d</u> : R ₁ = H , R ₂ = C ₆ H ₅	90%	70%	-

C'est ainsi que la photolyse de 1b pendant 6 heures dans l'éthanol conduit à un mélange à partir duquel on peut isoler un méthylèneoxétanol 2b₁ (40%) F = 125-140 ; I.R. : 3570 cm⁻¹, 3450 cm⁻¹ (ν OH) 1730 cm⁻¹ (faible, attribuée à ν C=C).

R.M.N. : δ ppm (CDCl₃) 4,76, q., J = 6 Hz (1H) ; 1,45, d., J = 6 Hz (3H). Masse : M = 428(30%) M-18 (30%), M-44 (perte de CH₃CHO) (10%).

Un autre méthylène oxétanol 2b₂ (25%) n'a pu être cristallisé, mais présente des propriétés spectroscopiques analogues (5).

Au troisième produit (13%), nous attribuons la structure 3b d'un cétooxétanne IR (CCl₄) ν_{C=O} = 1690 cm⁻¹, RMN δ ppm (CCl₄): 1,45, d., J = 7 Hz (3H) ; 5,0 q., J = 7 Hz (1H) 3,95, s., (1H). Un cétooxétanne isomère (2%) a été mis en évidence par RMN, mais n'a pu être purifié.

Irradié dans les mêmes conditions, 1c conduit à un mélange de 3 produits instables auxquels on a attribué les structures 2c₁, F = 193° (30%), 2c₂, F = 140° (déc) (35%) de méthylèneoxétannols (4,5) et d'un cétooxétanne 3c, F = 148-149°(30%) (4,5).

1d donne le mélange des 2 méthylèneoxétannols 2d₁ et 2d₂ (70%) épimères séparés par chromatographie. Aucun autre produit n'est formé en quantité importante(6).

En l'absence d'interactions stériques au niveau du biradical intermédiaire, la formation de cétooxétannes (2) ou de cyclobutylcétones (3) semble favorisée. L'introduction d'un substituant, en β du carbonyle (ici le carbone-6 et ses deux hydrogènes) crée des interactions stériques avec C_γ. La cyclisation vers C₅, conduisant au cétooxétanne, est gênée stériquement ; la formation des méthylèneoxétannols se trouve ainsi favorisée (1a-d).

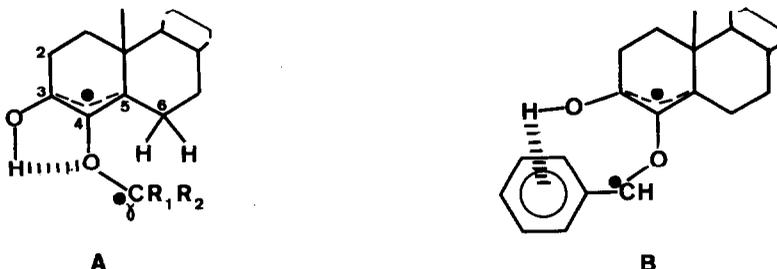
L'introduction de substituants sur C_γ ne fait pas que renforcer ces interactions stériques : cet argument peut à priori justifier la meilleure sélectivité de la cyclisation

dans 1d relativement à 1a, mais on ne peut expliquer ainsi la quantité importante de cétooxétanne 3c formé par irradiation de 1c.

D'autres facteurs semblent donc influencer sur l'orientation de la cyclisation et en particulier :

1. la durée de vie du biradical (qui croît avec la substitution sur C_γ) comparée à la vitesse de rotation autour de la liaison C₄-O.
2. la formation possible de liaison hydrogène entre l'hydroxyle d'une part, l'oxygène étheré ou le phényle d'autre part.

Ainsi, si une conformation telle que A stabilisée par liaison hydrogène est atteinte, elle peut permettre au biradical de surmonter les interactions stériques défavorables à la formation du cétooxétanne.



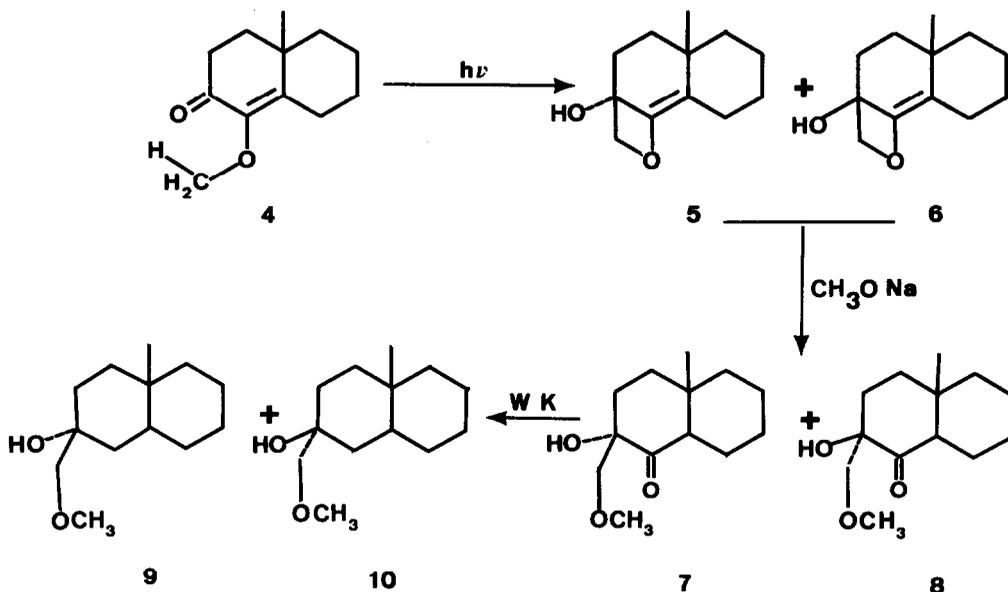
A partir de 1d, la formation exclusive de méthylèneoxétannols peut résulter non seulement d'interactions stériques considérables interdisant la cyclisation vers C-5, mais aussi de la stabilisation du biradical par liaison hydrogène dans une conformation telle que B.

Etude en séries bicyclique et monocyclique.

Les énones linéaires possèdent diverses voies chimiques de désactivation de leurs états excités (7) et on peut penser que la mobilité du système influence l'aptitude à la cyclisation. Par exemple, les réactions de cyclisation observées en série linéaire par Agosta (3) requièrent des temps d'irradiation extrêmement longs, contrairement au cas des cyclohexénones stéroïdes examinées ici.

Nous avons donc étudié les énones bicyclique 4 et méthoxy-2-cyclohexène-2 one ayant une rigidité de moins en moins grande (8).

L'énone 4 préparée selon le schéma réactionnel de Ross et Lévine (9) est irradiée durant 40 neurés à 360 nm et fournit un mélange (60-40) de deux méthylène oxétannols (86%) pour 50% de conversion (10). Les deux isomères n'ont pu être séparés. Cependant, l'ouverture par le méthoxyde de sodium transforme ces méthylène oxétannols en un mélange de 7 et 8 ; la réduction de ce mélange selon Wolff-Kishner conduit en particulier à 9 et 10 séparables et identifiés par comparaison à des échantillons authentiques préparés selon une autre voie (1). Dans le mélange d'irradiation, nous n'avons pas détecté de quantités notables de cétooxétanne. Néanmoins, nous pouvons conclure que le comportement photochimique de 4 est très voisin de celui des énones stéroïdes préalablement étudiées (1).



Par contre, la méthoxy-2-cyclohexène-2-one soumise à l'irradiation dans les mêmes conditions et dans divers solvants est décomposée assez lentement et ne conduit qu'à des polymères, ce qui indique que d'autres voies de désactivation deviennent effectivement possibles lorsque la mobilité conformationnelle du système cyclique augmente (11).

Remerciements : Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat 727-0778 de la D.G.R.S.T.

Références et bibliographie.

- 1.- A. Feigenbaum, J.P. Pete, *Tetrahedron Letters* 2767 (1972).
- 2.- J.P. Pete, J.L. Wolfhugel, *Tetrahedron Lett.* 4637 (1973).
- 3.- W.L. Schreiber, W.C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6292 (1971).
- 4.- Tous les composés nouveaux présentent une analyse élémentaire et des propriétés spectroscopiques satisfaisantes.
- 5.- Les méthylène oxétannols présentent tous en I.R. une bande de vibration ν_{OH} , mais aucune bande intense dans la région du carbonyle. La bande faible vers 1725 cm^{-1} est attribuée à $\nu_{\text{C=C}}$ (cf. réf. 1). R.M.N. : δ ppm (CDCl_3) : $\underline{2b}_2$: 4,72, q., $J = 6 \text{ Hz}$ (1H) ; 1,45, $J = 6 \text{ Hz}$ (3H). $\underline{2c}_1$: 1,40, s., (3H) ; 1,50, s. (3H) $\underline{2c}_2$: 1,27, s. (3H) ; 1,36, s. (3H) $\underline{3c}$: 1,55, s., (3H) ; 1,67, s., (3H) ; 4,25, s., (1H) IR : $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$
- 6.- $\underline{2d}_1$: F = 150-155°C ; IR (CCl_4) $\nu_{\text{OH}} = 3545 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1718 \text{ cm}^{-1}$
R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 5,51, s. (1H) ; 7,30 (5H).
- $\underline{2d}_2$: F = 138°C ; IR (CCl_4) $\nu_{\text{OH}} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C=C}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$
R.M.N. (δ_{CCl_4}) : 5,51, s., (1H) ; 7,30 (5H).
- 7.- Pour une revue récente, voir par exemple : W.M. Horspool dans *photochemistry*, vol.3, *Specialist Periodical reports of the Chemical Society*, London 1972.
- 8.- La réactivité particulière d' α alcoxyénones linéaires sera décrite ultérieurement
- 9.- N.C. Ross, R. Levine, *J. Org. Chem.* 29, 2341 (1964).
- 10.- IR (CCl_4) : $\nu_{\text{C=C}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ RMN (CCl_4) : AB(2H) centré à 4,55ppm, $J_{\text{AB}} = 6 \text{ Hz}$.
- 11.- voir par exemple : H.C. Hancock, R.O. Grider, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1158 (1974).