

PHOTOCHEMIE DE DICETONES-1,5 AROMATIQUES

Pierre-François CASALS (*), Jacqueline FERARD,
Régine ROPERT et Maurice KERAVEC

Laboratoire de Physicochimie et Photochimie Organiques.
Faculté des Sciences 72017 - LE MANS CEDEX (France)

(Received in France 15 July 1975; received in UK for publication 30 September 1975)

Si quelques composés carbonylés présentant une seconde fonction en δ , telles certaines cétones δ -éthyléniques (1) certains δ -cétto-éthers (3) (2), δ -cétto-nitriles (3) ou δ -cétto esters (4), ont donné lieu à plusieurs études photochimiques, les dicétones-1,5 n'ont jusqu' alors fait l'objet d'aucune investigation photochimique systématique. Une seule publication (5) fait allusion à la scission suivant le processus du "type II" de Norrish (6) par irradiation en solution d'une dicétone-1,5 : la diphenyl-1,5 pentane dione-1,5 **10**.

Les dicétones-1,5 n'en possèdent pas moins deux caractéristiques intéressantes :

a) la présence de deux groupes carbonyles dont la nature (aliphatique, alicyclique ou aromatique) ou l'environnement peuvent être modifiés. Nous avons ainsi introduit des fonctions cétones à caractéristiques spectroscopiques identiques ou différentes au sein d'une même molécule, comparé et analysé l'influence de divers facteurs sur le déroulement des processus photochimiques habituels du groupe carbonyle cétonique.

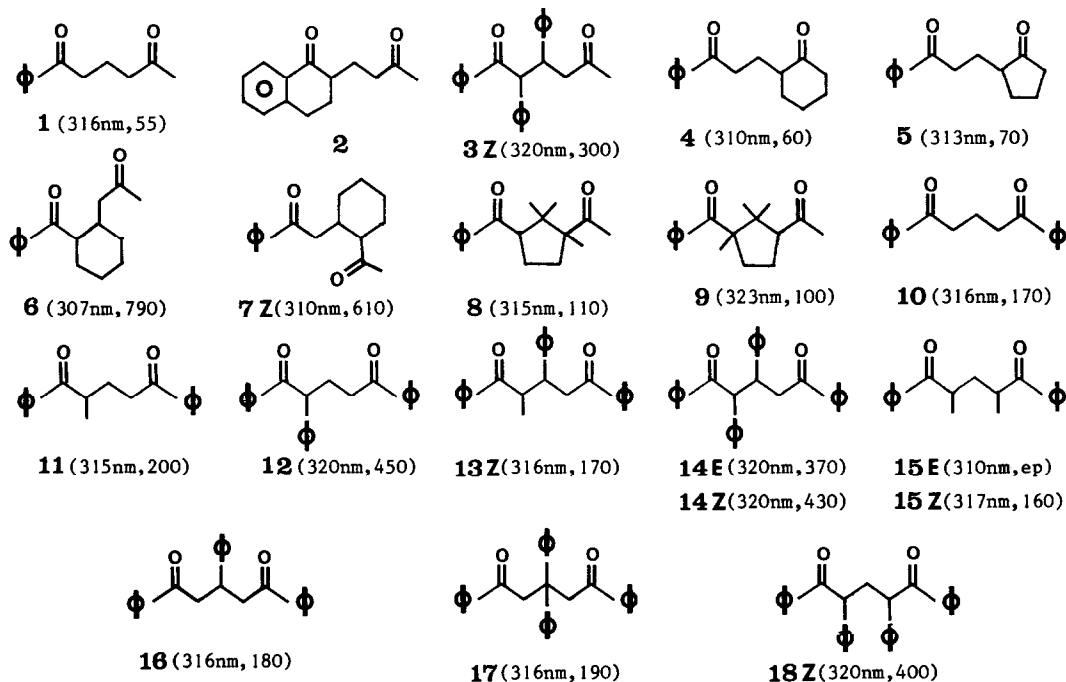
b) les hydrogènes en γ des groupes carbonyles, susceptibles d'être arrachés pour conduire au processus de fragmentation de "type II" de Norrish ou au processus de cyclisation de Yang (7), sont géminés à un groupe acyle électroattracteur, ce qui est défavorable (8).

Nous avons donc entrepris l'étude photochimique d'un ensemble de dicétones-1,5 et de polycétones-1,5 (9). L'annonce récente (10) d'un travail sur la photochimie de trois dicétones-1,5 aromatiques : nos composés **10**, **11** et **15** (Fig.1), nous incite à présenter les résultats que nous avons obtenus dans l'irradiation en solution benzénique ($\lambda > 300\text{nm}$) des vingt dicétones-1,5 aromatiques (11) signalées sur la figure 1. Les caractéristiques de leur bande R ($n \rightarrow \pi^*$) sont données en regard de leur numéro ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$, ϵ).

Nous avons étudié trois processus : la coupure en α des carbonyles (mécanisme "Norrish I") (6), l'arrachement d'hydrogène en γ suivi de rupture de la liaison en $\alpha\beta$ des carbonyles (mécanisme "Norrish II") (6) ou de cyclisation en cyclobutanol (mécanisme de Yang) (7). Nous donnons ici les tendances principales, l'étude des émissions, de la cinétique de désactivation et des états excités impliqués, fera l'objet de publications ultérieures.

I - COUPURE EN α DES GROUPES CARBONYLES. MECANISME DU "TYPE I".

Parmi les vingt dicétones-1,5 irradiées, une seule nous a fourni un produit résultant d'une scission du "type I" de Norrish. Il s'agit de l'acétyl-1 benzoyl-3 triméthyl-1,2,2 cyclopentane **8** dont l'irradiation donne de l'acétaldéhyde. Cette dicétone subit bien une scission de "type I" mais par l'acétyle et non par le benzoyle. La réaction du "type I" de Norrish, (*) Auteur à qui toute correspondance devra être adressée.

Figure 1 ($\Phi = \text{C}_6\text{H}_5$)

processus photochimique usuel des aldéhydes et cétones en phase vapeur, est peu courante en solution et ne se manifeste pour les monocétones aromatiques que lorsque le second carbone en α est trisubstitué (14) ce qui est le cas de la dicétone **9**. Cette dicétone ne donne toutefois ni benzaldéhyde ni acétaldéhyde.

La scission de "type I" de la liaison la plus substituée en α du carbonyle cyclanique qui est un processus photochimique important pour les cyclanones et qui conduirait dans le cas de **2**, **4** et **5** à des céto-aldéhydes insaturés, n'est pas observée non plus pour ces composés. Son absence pour les dicétones **2** et **4** est logique ; on sait en effet que ce processus est surtout important pour les cyclopentanones (15)(16). Par contre l'absence totale de cette scission dans le cas de **5** (alors que c'est le processus principal (17) pour l'oxo-3 butyl)-2 cyclopentanone, analogue acétylé de **5**) est curieuse puisque le carbonyle cyclopentanique de cette dicétone subit la réaction du "type II". L'état $^3(n, \pi^*)$ n'est vraisemblablement pas peuplé.

II - REACTIONS DU "TYPE II" DE NORRISH.

La capture d'hydrogène en γ est générale pour toutes nos dicétones et se manifeste dans tous les cas pour les deux groupes carbonyles même si l'un d'eux n'absorbe que peu de lumière (dicétones **1** à **9**). Cette capture est réversible : on observe en effet une photo épimérisation du carbone γ trisubstitué pour **3, 13, 14, 15** et **18**. Ainsi l'irradiation de **14E** ou **14Z**, **15E** et **15Z**, **13Z** et **18E**, fournit le même mélange photostationnaire des réactifs Z et E (50/50)

Toutes les dicétones-1,5 étudiées ici présentent la scission du "type II" de Norrish et conduisent par ce processus à au moins une arylcétone : acétophénone, propiophénone ou benzylphényl-cétone (sauf **2**, **6**, **8** et **9**). Nous avons déterminé les rendements quantiques de formation de ces arylcétone au cours de l'irradiation dans le benzène à 313nm (12), par comparaison avec celui de la coupure de "type II" de la valérophénone en acétophénone $\Phi_{II} = 0,33$ dans le benzène (3) (13), selon la technique classique. Les tendances suivantes peuvent être dégagées :

1°) Dicétones dissymétriques monoarylées 1 à 9.

a) Pour celles qui fournissent de l'acétophénone, le rendement quantique de formation de ce composé est toujours inférieur à celui observé dans les mêmes conditions (3) pour la valérophénone ($\Phi=0,33$) ou la phényl-pentyl-cétone ($\Phi=0,30$). L'efficacité de cette coupure dépend de l'environnement de l'hydrogène γ et de la nature du second carbonyle comme le montrent les rendements quantiques en acétophénone suivants : **1** : 0,31 ; **4** : 0,17 ; **5** : 0,14 ; **10** : 0,18. La comparaison de **1** et **10** avec la butyrophénone et la valérophénone montre que le groupe acétyl désactive moins le processus de "type II" que le groupe benzoyl. La flexibilité des chaînes latérales dans **4** et **5**, permettant aux exigences stéréoélectroniques de l'élimination du "type II" (16a) (18) d'être réalisées, la baisse du rendement quantique semble liée à la substitution en γ du groupe benzoyl. La faible efficacité observée pour **7Z** disubstituée en β et γ confirme cette idée. Une action des substituants en γ analogue a été notée pour certaines valérophénones (19).

b) La seconde coupure de "type II" possible est observée pour **1**, **2**, **3E** et **6** qui fournissent de l'acétone et pour **4** et **5** qui donnent la cyclanone correspondante ($\Phi=0,02$).

c) Pour les dicétones cis **8** et **9** le seul processus de "type II" observé est l'ouverture du cyclopentane en α du groupe benzoyl après capture d'un hydrogène sur CH_3^- Z.

2°) Dicétones présentant deux groupes carbonyles aromatiques 10 à 18.

a) Les deux scissions possibles ont lieu, mais lorsqu'il y a le choix, la capture d'hydrogène γ tertiaire est toujours favorisée. C'est ainsi que **11** et **13** donnent un rendement quantique en acétophénone (0,10 et 0,06) supérieur à celui en propiophénone (0,02 et 0,03) ou en désoxybenzoïne (**12** et **14**). Curieusement pour **13** le rapport Φ acétophénone/ Φ propiophénone passe de 2 à 1 en présence de tBuOH 2M, le rendement en propiophénone est seul doublé.

b) La substitution de la chaîne en α de l'un des carbonyles abaisse le rendement quantique en arylcétone opposée, surtout dans le cas de C_6H_5 . La substitution en β abaisse fortement les deux rendements ($\Phi_{II} = 0,03$ pour **17**). Un comportement analogue a été observé (19) pour les valérophénones substituées. Pour **14** et **15** les rendements quantiques de scission sont indépendants du diastéréoisomère E ou Z utilisé, les deux ayant un comportement identique.

III - FORMATION DE CYCLOBUTANOLS.

Pour nos dicétones dissymétriques, deux biradicaux-1,4 peuvent se former conduisant à deux acyl-2 cyclobutanols différents (compte non tenu de leurs stéréoisomères). Dans le cas des dicétones monoarylées, seules **3**, **4**, **5**, **6**, **8** et **9** ont fourni un cyclobutanol, toujours formé à partir du groupe benzoyl. Pour les dicétones diarylées les deux cyclobutanols sont souvent observés, la prépondérance allant à celui résultant de la capture d'un hydrogène γ tertiaire (**12**, **13**, **14**). Dans tous les cas, cette cyclisation est peu favorisée, ce qui est

classique (3). La mesure des rendements quantiques est délicate car les acyl-cyclobutanols formés subissent 4 processus secondaires :

a) Une rétroaldolisation identique à celle observée par de Mayo et Takeshita (20), qui restitue ici le produit de départ (avec épimérisation probablement) et une déshydratation en raison de leur structure de β -cétols.

b) Une scission photochimique du "type I" du groupe acyle (cas de **8**).

c) Une scission photochimique conduisant à un alcène renfermant deux des carbones de la chaîne : le carbone α le plus substitué et le carbone β . Elle se manifeste surtout lorsque la chaîne porte des substituants phényle. Ainsi, l'irradiation des dicétones **16** et **18** donne du styrène, celle de **13** du β -méthyl styrène, celle de **14** un mélange (50%/50%) de cis et trans stilbène, en même temps que du dibenzoylméthane et celle de **17** du diphenyl-1,1 éthylène. Les produits obtenus dans le cas de **14** prouvent qu'il s'agit d'une coupure du cyclobutanol. Ce comportement est absolument identique à celui que nous avons observé en spectrométrie de masse (21). Inversement, nous avons synthétisé le cyclobutanol provenant de **14** par photoaddition du dibenzoylméthane sur le trans stilbène. Il redonne par irradiation ses produits de départ et **14** par chauffage. Nous poursuivons cette étude photochimique des dicétones- δ afin d'élucider l'action des facteurs mis en évidence ici et nous étendons cette étude à des polycétones- δ (tri à octacétones- δ) (9).

R E F E R E N C E S

- (1) a) N.C. YANG, A. MORDUCHOWITZ et D.D.M. YANG, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1017.
b) K.H. SCHULTE-ELTE et G. OHLOFF, Tetrahedron Letters, 1964, p.1143.
- (2) R. BRAINARD et H. MORRISON, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 2685.
- (3) P.J. WAGNER et A.E. KEMPPAINEN, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 7495.
- (4) P.I. PLOARD et J.E. GUILLET Macromolécules, 1972, 5, 405.
- (5) G.W. GRIFFIN, E.J. O'CONNEL et H.A. HAMMOND, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, 1001.
- (6) a) R.G.W. NORRISH et C.H. BAMFORD, Nature, 1937, 140, 195.
b) C.H. BAMFORD et R.G.W. NORRISH, J. Chem. Soc., 1935, p.1504.
- (7) N.C. YANG et D.H. YANG, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 2913 et 1963, 85, 3033.
- (8) P.J. WAGNER et J.S. HAMMOND, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1245.
- (9) J. FERARD et P.F. CASALS, Tetrahedron Letters, 1974, p.2483.
- (10) R. SALVIN, H. BALARD et J. MEYBECK "L'actualité chimique", 1975, 6, p.38.
- (11) Toutes ces dicétones ont été préparées par des méthodes décrites (sauf 6, 7, 8 et 9 originales), et présentent une analyse élémentaire et des caractéristiques IR, UV et RMN en accord avec la structure.
- (12) G.H. HAPLEY et J.E. GUILLET, Macromolécules 1968, 1, 165.
- (13) P.J. WAGNER et A.E. KEMPPAINEN, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 5896.
- (14) a) T. MATSUURA et Y. KITaura, Tetrahedron Letters, 1967, p.3309.
b) H.G. HEINE, Tetrahedron Letters, 1972, p.3411.
- (15) a) B. GUIARD, B. FURTH et J. KOSSANYI, Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, p.3021.
b) J. KOSSANYI et B. FURTH, "L'actualité chimique", 1974, 2, p.7 et 3 p.3.
- (16) a) J.P. MORIZUR, B. FURTH et J. KOSSANYI, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, p.1959.
b) J.P. MORIZUR, G. MUZARD, J.J. BASSELIER et J. KOSSANYI, Bull. Soc. Chim., Fr. 1975, p.257.
- (17) P.F. CASALS et M. KERAVEC, Travaux à paraître.
- (18) N.J. TURRO, J.C. DALTON, K. DARVES, G. FABRINGTON, R. HAUTALA, D. MORTON, M. NIEMEZYK et N. SCHORE, Acc. Chem. Res., 1972, 5, 92.
- (19) F.D. LEWIS et T.A. HILLIARD, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 6672.
- (20) P. DE MAYO et H. TAKESHITA, Can. J. Chem., 1963, 41, 440.
- (21) J.P. MORIZUR, P.F. CASALS, J. FERARD, R. ROPERT et M. KERAVEC, Org. Mass. Spectrom. (sous presse).