

PHOTOCHIMIE EN SOLUTION IX⁽¹⁾ REACTIVITE DES ALLYL-2 CYCLANONES

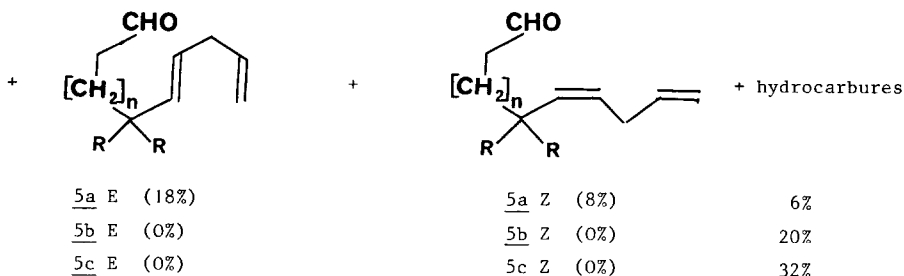
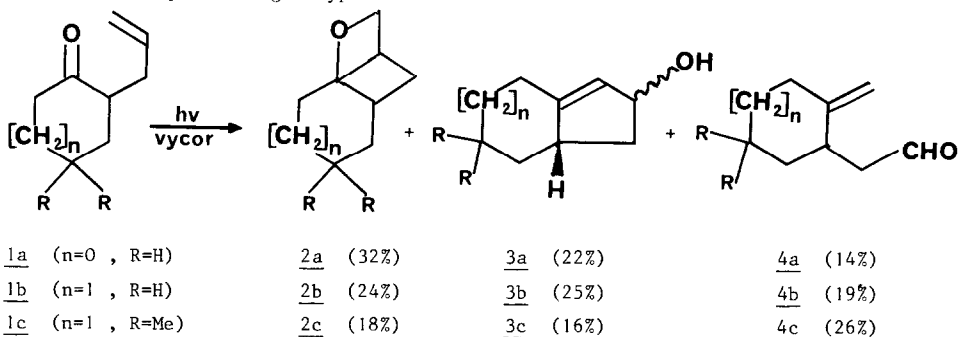
Bernard FURTH, Gérard DACCORD et Jean KOSSANYI*

(Laboratoire de Chimie Structurale et Photochimie associé au CNRS, Bâtiment F, Université P et M Curie, 4place Jussieu, 75230 Paris cedex 05, France)

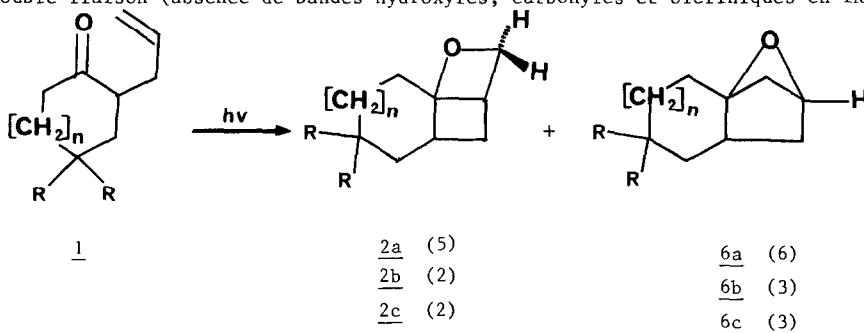
(Received in France 23 September 1975, received in UK for publication 20 October 1975)

Dans le cadre de l'étude photochimique des cyclanones et des interactions entre un groupement carbonyle et une double liaison éthylénique, nous nous sommes intéressés aux allyl-2 cyclanones 1 qui répondent à ces deux critères. Ces composés γ,δ -éthyléniques s'apparentent aux cétones insaturées aliphatiques étudiées par YANG⁽²⁾ et par MORRISON⁽³⁾ ainsi qu'aux acyl-5 norbornènes-2⁽⁴⁾ mais s'en distinguent par le fait qu'ils peuvent également donner l'ouverture photochimique suivant la réaction du type I de NORRISH.

L'irradiation (solution dans le cyclohexane, lampe moyenne pression à vapeur de mercure, filtre en vycor) des cyclanones 1 conduit à des mélanges complexes de plusieurs composés dont les proportions relatives varient non seulement avec le composé de départ mais aussi avec la température de l'analyse CPV⁽⁵⁾. Les produits isolés⁽⁶⁾ sont indiqués sur le schéma 1 avec des pourcentages types.



La variation de la composition du mélange des photoproduits avec les conditions d'analyse fait présumer une décomposition thermique des produits primaires. Lorsque l'irradiation et l'isolement des produits du mélange réactionnel sont conduits à une température inférieure à 25°, on obtient deux produits majoritaires (plus de 80% dans le cas 1b et 1c et plus de 60% dans celui de 1a) qui correspondent aux oxétannes (schéma 2, entre parenthèses sont données les proportions relatives), issus de la cycloaddition intramoléculaire du carbonyle à la double liaison (absence de bandes hydroxyles, carbonyles et oléfiniques en IR)



- SCHEMA 2 -

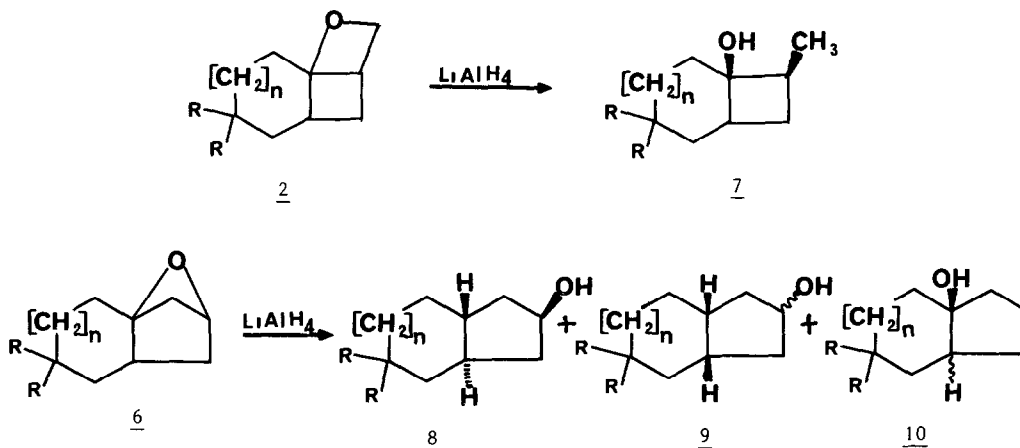
Les deux types d'oxétannes 2 et 6 ont pu être isolés ⁽⁷⁾ en série à six chaînons, en revanche 6a ne peut être séparé de 2a (qui est obtenu pur par CPV à 130°). Le traitement thermique de chacun d'eux (et en mélange avec 2a pour 6a) montre que les oxétannes droits 2 sont relativement stables tandis que les oxétannes croisés 6 sont responsables de la formation des alcools 3, des aldéhydes 4, des hydrocarbures et d'une faible quantité de la cyclanone 1. Les oxétannes droits se caractérisent en RMN par les protons du méthylène lié à l'oxygène et se présentant sous forme d'un sextet (à $\delta = 4,8\text{ppm}$ pour 2a et 2b, à $4,9\text{ppm}$ pour 2c) et d'un quadruplet (à $\delta = 4,6\text{ppm}$ pour 2a, à $4,2\text{ppm}$ pour 2b et à $4,3\text{ppm}$ pour 2c). Les oxétannes croisés 6 ne montrent, en RMN, qu'un seul proton déblindé sous forme de quadruplet (à $\delta = 4,4\text{ppm}$ pour 6a et 6b, et à $4,6\text{ppm}$ pour 6c).

La formation d'oxétannes droits tels que 2 a déjà été signalée à partir de composés aliphatiques linéaires ^(1 à 3, 8) ou en série stéroïde ⁽⁹⁾, en revanche, les oxétannes croisés du type 6, étant en général fort peu stables thermiquement et très sensibles aux acides (l'introduction d'une trace d'acide trifluoracétique au mélange des oxétannes 2b + 6b fait immédiatement disparaître, en RMN, le proton tertiaire à $\delta = 4,4\text{ppm}$ de l'oxétanne croisé 6b), n'ont été caractérisés qu'en de rares occasions ^(4,8), la formation d'un tel oxétanne a été observé ⁽¹⁰⁾ en série A-norstéroïde par substitution nucléophile intramoléculaire à partir du dérivé hydroxy-4 tosyl-2.

Les alcools 3 sont constitués par le mélange des deux isomères *cis* et *trans* (hydroxyle et hydrogène de la jonction des cycles) facilement séparables par CPV ⁽⁵⁾. Ils ne

différent en RMN que par la position du proton lié au même carbone que l'hydroxyle ($\delta=4,20\text{ppm}$ pour l'un et $4,30\text{ppm}$ pour l'autre)

Confirmation de la structure de ces oxétannes est apportée par leur réduction à l'aide de l'aluminohydrure de lithium (schéma 3)



- SCHEMA 3 -

Les oxétannes droits 2 mènent aux alcools tertiaires 7 qui montrent sur leur spectre RMN un méthyle sous forme de doublet ($J=7,2\text{Hz}$) vers $1,04\text{ppm}$. Pour leur part, les oxétannes croisés 6 donnent trois alcools saturés : l'alcool tertiaire 10 et les deux alcools 8 et 9 isomères de jonction de cycle. La nature exacte de cette jonction est caractérisée, pour 8a et 9a ainsi que pour 8b et 9b, par leur oxydation chromique en cétones correspondantes décrites récemment (11,12)

Il est remarquable qu'aucune des deux allyl-2 cyclohexanones 1b et 1c ne subisse l'ouverture photochimique suivant la réaction du type I de NORRISH. Ce fait, qui caractérise une interaction forte entre l'état excité singulet du carbonyle et la double liaison, se reflète dans le rendement quantique de fluorescence et la durée de vie de cet état singulet qui sont tous deux inférieurs ($\phi_f = 0,2 \cdot 10^{-3}$, $\tau_s = 1,3\text{ns}$) aux valeurs connues (13) pour la triméthyl-2,4,4 cyclohexanone ($\phi_f = 10^{-3}$, $\tau_s = 2,4\text{ns}$). Dans le cas de l'allyl-2 cyclopentanone 1a, les conditions stéréoélectroniques du recouvrement des orbitales du carbonyle excité avec celles de la double liaison éthylénique sont plus difficiles à atteindre, par suite, l'interaction entre ces deux chromophores est moins marquée ($\phi_f = 0,9 \cdot 10^{-3}$ et $\tau_s = 1,7\text{ns}$ contre $1,4 \cdot 10^{-3}$ et 3ns respectivement pour la méthyl-2 cyclopentanone (14)) et le passage à l'état triplet responsable de la formation des aldéhydes, est ici plus favorisé que dans les deux cas précédents.

REFERENCES

- 1) - Partie VIII B GUIARD, B FURTH et J KOSSANYI, Bull Soc Chim , sous presse
- 2) - N C YANG, N MUSSIM et D R COULSON, Tetrahedron Letters, 1965, p 1525
- 3) - S R KUROWSKY et H MORRISON, J Amer Chem Soc , 1972, 94, 507
- 4) - R R SAUERS et K W KELLY, J Org Chem , 1970, 35, 499
- 5) - XF 1150 sur chromosorb W, colonne de 3m de long, température 130 à 145°
- 6) - Tous les composés décrits ont donné une analyse centésimale acceptable (erreur <0,3)
- 7) - Colonne XF 1150 sur chromosorb W, température de l'injecteur, de la colonne et du détecteur inférieure à 80° (appareil Aerograph 90P4)
- 8) - J KOSSANYI, B GUIARD et B FURTH, Bull Soc Chim , 1974, p 305
- 9) - Y KONDO, J A WATERS, B WITKOP, D GUENARD et R BEUGELMANS, Tetrahedron, 1971, 28, 797
- 10) - R HECKENDORN et C TAMM, Helv Chim Acta, 1968, 51, 1068
- 11) - R GRANGER, L BARDET, C SABLAYROLLES et J P GIRARD, Bull Soc Chim , 1971, p 1771 et 4458
- 12) - E J MORICONI, J P St GFORGE et W F FORBES, Can J Chem , 1966, 44, 759
- 13) - B GUIARD, B FURTH et J KOSSANYI, Bull Soc Chim , 1974, p 3021
- 14) - J C DALTON, K DAWES, N J TURRO, D S WEISS, J A BALDROP et J D COYLE, J Am Chem Soc , 1971, 93, 7213