

PHOTOADDITION DE DICÉTONES-1,3 AROMATIQUES  
SUR DIVERS CARBURES STYRENIQUES :  
ORIENTATION ET STEREOSPECIFICITE DE L'ADDITION

Pierre-François CASALS (\*), Jacqueline FERARD et Régine ROPERT  
Laboratoire de Physicochimie et Photochimie Organiques.  
Faculté des Sciences 72017 - LE MANS CEDEX (France)

(Received in France 3 May 1976; received in UK for publication 13 July 1976)

Nous avons signalé (1) que l'irradiation, en solution dans le benzène, de diverses dicétones-1,5 benzoylées de type **1** (fig. 1) dans la région de la bande  $n \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda > 300$  nm) conduit, à côté des coupures de "types I et II de Norrish" provenant des deux carbonyles, à une fragmentation en alcène et dicétone-1,3. L'alcène est issu de la chaîne centrale : il est formé par le carbone en  $\beta$  et par le carbone en  $\alpha$  le plus substitué. Ainsi parmi les deux coupures possibles, seule celle conduisant à l'alcène le plus substitué est observée dans tous les cas (fig. 1, voie 1). Ce type de fragmentation, beaucoup plus fréquent lorsque la chaîne centrale porte des groupes phényles, possède un parallèle très étroit (2)(3) en spectrométrie de masse.

La coupure photochimique (fig. 1) d'un acyl-2 cyclobutanol **2** ou **3** formé intermédiairement par mécanisme photochimique de Yang (4) explique l'extrusion de l'alcène. Il est connu en effet que les cyclobutanes substitués peuvent être clivés photochimiquement surtout s'ils portent des groupes phényles (5). Dans cette hypothèse, s'il est obligatoire que l'alcène le plus substitué soit seul obtenu lorsque l'un des carbones  $\alpha$  est totalement substitué, cette coupure exclusive selon la seule voie 1 (fig. 1) mérite explication lorsque les deux carbonyles ont des hydrogènes en  $\gamma$  ou lorsque  $R_1 = CH_3$  et  $R_2 = \Phi$ , (fig. 1). Lorsque  $R_1 = R_2 = C_6H_5$ , les deux carbonyles ont des comportements photochimiques différents vis à vis du mécanisme de "type II" et de sa désactivation par divers diènes (6), les triplets de ces deux carbonyles ayant des niveaux différents comme cela a été observé dans le cas de dicétones-1,6 (7).

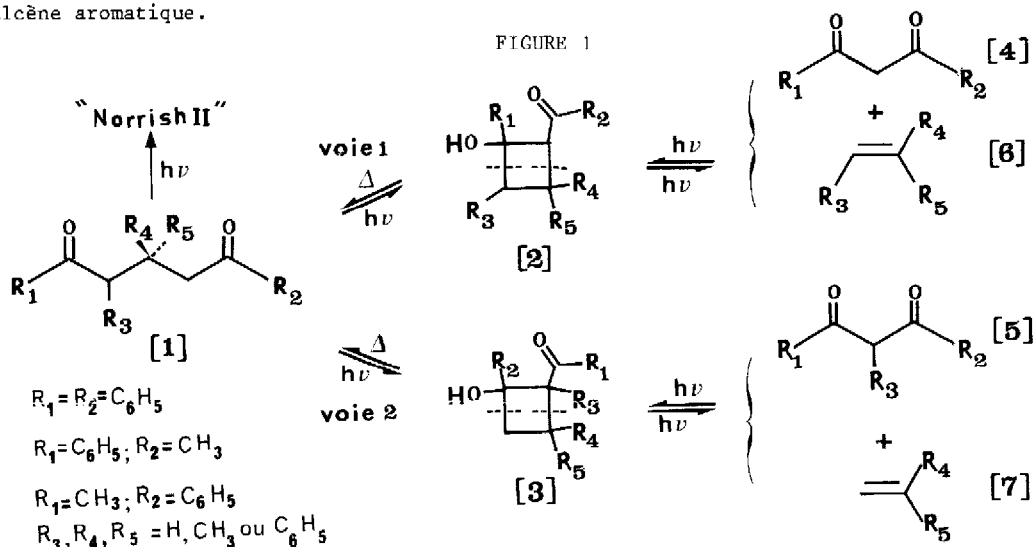
L'étude de ces divers points nous a amenés à envisager la synthèse d'acyl-cyclobutanol de type **2** ou **3** par photoaddition de dicétones-1,3 **4** ou **5** sur divers styrènes substitués **6** ou **7** selon la réaction de Mayo (8). La présente étude est limitée à la photoaddition (9) de la diphenyl-1,3 propanedione-1,3 (dibenzoyl méthane, **4a**) et de la phényl-1 butanedione-1,3 (benzoylacétone, **4b**) sur sept carbures styréniques et sur le phényl acétylène (Tableau I). Dans tous les cas, même à basse température, cette photoaddition conduit à une seule dicétone-1,5 de type **1** résultant de la rétrocétolisation d'un acylcyclobutanol intermédiaire qui ne peut être isolé comme cela a déjà été observé (8)(10).

La structure et la stéréochimie éventuelle de la dicétone-1,5 formée dans chaque cas, sont consignées dans le tableau I. Les rendements chimiques sont fournis en regard de chaque dicétone-1,5 obtenue. (Rendements observés à 20°C, par rapport à la dicétone-1,3).

Contrairement à ce qui a été observé (10 c) dans le cas de l'acétylacétone et du styrène

(\* Auteur à qui toute correspondance doit être adressée.

la photoaddition du DBM **4a** et de la BA **4b** sur les carbures styréniques choisis a effectivement lieu. Le styrène ( $E_T = 61,7 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ ) désactive l'état triplet  ${}^3n,\pi^*$  ( $69 < E_T < 74 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ ) de l'acétylacétone responsable de la photoaddition. Cette désactivation n'a donc pas lieu pour **4a** et **4b**. De même, nous n'avons pu mettre en évidence, ni le photodimère du DBM, ni ses produits de décétolisation ou de dégradation (tribenzoyléthane) en opposition avec ce qui a été observé au cours de l'irradiation de cette dicétone-1,3 dans le cyclohexène ou le benzène (12). Il en est de même dans le cas de la benzoylacétone. La photodimérisation et la photoaddition sur l'alcène doivent être causées par le même état excité qui est "piégé" rapidement par l'alcène aromatique.



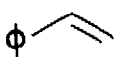
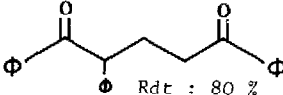
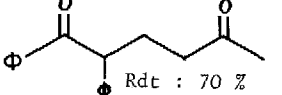
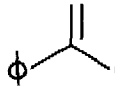
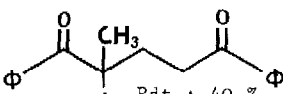
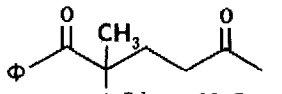
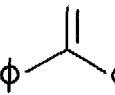
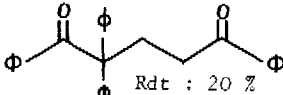
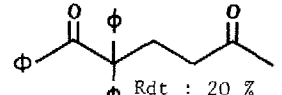
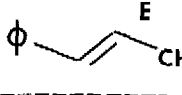
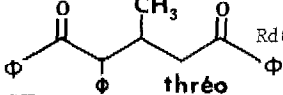
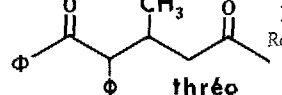

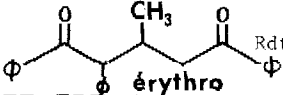
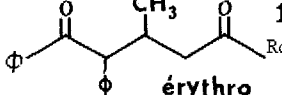
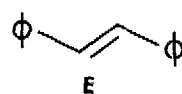
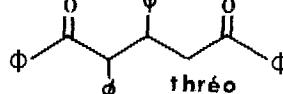
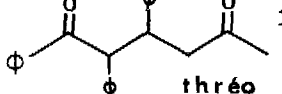
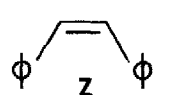
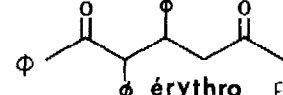
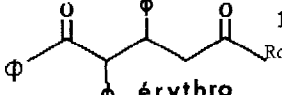
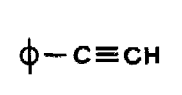
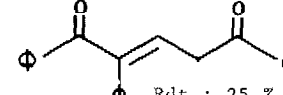
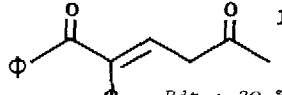
La photodégradation des dicétones **1** en **4** et **6** et la photoaddition de ces deux réactifs se font dans les mêmes conditions (1)(9). On doit donc s'attendre à un équilibre photostationnaire. Nous poursuivons cette étude compliquée par d'autres processus conjoints de dégradation des dicétones de type **1** : "Norrish type II" en particulier (1) et par le fait que le passage **2**→**1** soit sans doute entièrement thermique. Les rendements chimiques en **1** augmentent en effet avec la température d'irradiation. Nous n'avons pu mettre en évidence l'acylcyclobutanol **2** dans aucun des cas étudiés.

Si la réaction de Mayo a été largement utilisée pour l'obtention de dicétones-1,5 (10), ni l'orientation, la sélectivité ou la stéréospécificité de l'addition n'ont jusqu'alors, à notre connaissance, été envisagées ou étudiées. Or l'examen du tableau I montre que :

#### 1°) La photoaddition est stéréospécifique

Nous avons constaté en effet que la photoaddition des dicétones-1,3 **4a** et **4b** sur les alcènes E (**6d** ou **6f**) conduit au diastéréoisomère thréo de la dicétone-1,5 alors que les alcènes Z (**6e** et **6g**) donnent l'érythro. Il y a donc cis addition de la forme énolique (excitée) de la dicétone-1,3 sur l'alcène avec conservation de la configuration de ce dernier (fig.2, cas du  $\beta$ -méthylstyrène). La stéréospécificité observée ici est à rapprocher de nombreux cas, en particulier celui de la photoaddition des stilbènes Z et E sur les butènes-2 Z et E où la configuration des deux alcènes est conservée (13). La photoaddition de **4a** et **4b** sur les alcènes E est

TABLEAU I (Dicétones-1,5 formées) <sup>(\*)</sup> [ $\phi = C_6H_5$ ]

alcène	dicétone-1,3	[4a]	[4b]
 6a	 1a Rdt : 80 % F: 96°C	 1a' Rdt : 70 % F: 75°C	
 6b	 1b Rdt : 40 % F: 102°C	 1b' Rdt : 30 % F: 85°C	
 6c	 1c Rdt : 20 %	 1c' Rdt : 20 %	
 E 6d	 1d Rdt : 60 % F: 89°C thréo	 1d' Rdt : 50 % F: 88°C thréo	
 Z 6e	 1e Rdt : 25 % F: 105°C érythro	 1e' Rdt : 25 % F: 112°C érythro	
 E 6f	 1f Rdt: 65% F: 118°C thréo	 1f' Rdt: 60% thréo	
 Z 6g	 1g Rdt: 20% F: 194°C érythro	 1g' Rdt : 25 % F: 176°C érythro	
 6h	 1h Rdt : 25 %	 1h' Rdt : 20 %	

<sup>(\*)</sup> Toutes les dicétones-1,5 formées (11) ont été identifiées par comparaison (RMN ; UV ; IR ; SM) avec des échantillons authentiques (1) obtenus par synthèse indépendante, soit de la dicétone elle-même, soit de ses produits de cyclisation, soit après hydrogénation (1h et 1h' en 1a et 1a'). Les rendements chimiques varient de 20 à 80 %. Les dicétones qui proviendraient de l'insertion en sens inverse de l'alcène ont également été préparées et comparées. rapide, alors que sur les alcènes Z elle est plus lente que la photoisomérisation Z  $\rightleftharpoons$  E de ces alcènes. L'irradiation en présence d'alcènes Z fournit des mélanges variables selon sa durée.

2°) La photoaddition est orientée (régiospécifique)

Dans tous les cas étudiés la dicétone-1,5 exclusivement formée correspond à la fixation du carbone le moins nucléophile de l'oléfine sur le carbone portant le groupe OH énolique de la dicétone. Ainsi, lorsque l'oléfine est dissymétrique, le carbone portant le (ou les) groupe(s)

phényle (s) se retrouve dans la chaîne centrale de la dicétone-1,5 en  $\alpha$  du carbonyle initialement énolisé. Une telle régiospécificité, comparable à celle observée lors de la photoaddition du  $\beta$  nitro-styrène sur le styrène et l'isobutène (14), est en accord avec l'hypothèse que la liaison initialement formée relie le carbone le plus nucléophile de l'oléfine au carbone central de la dicétone-1,3 énolisée, qui serait chargé négativement dans la forme excitée. Cela revient à étendre aux dicétone-1,3 énolisées l'hypothèse de Corey--généralisée récemment (15)--admettant que le carbone  $\beta$  d'une cétone  $\alpha\beta$  éthylénique excitée est chargé négativement par rapport au carbone  $\alpha$ .

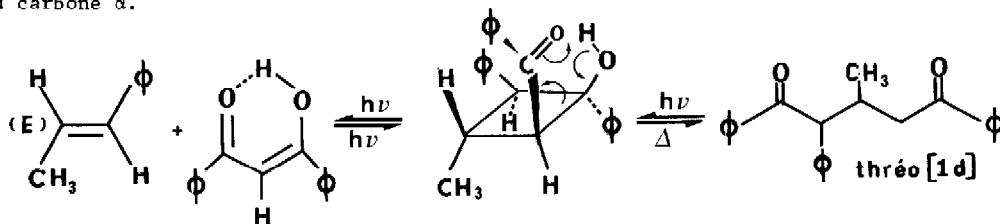


FIGURE 2

3°) Dans le cas de la benzoylacétone qui présente deux formes énoliques en équilibre (56 % du côté du phényle, 44 % du côté du méthyle dans les solvants non polaires) (16) on constate que la photoaddition des styrènes se fait avec une très forte régiosélectivité du côté du groupe phényle (>95 %). Les produits minoritaires d'addition sur l'autre extrémité présentent la même orientation que celle signalée plus haut. La régiosélectivité se manifeste également dans l'addition de la B.A. sur le cyclohexène et le cyclopentène : on isole 80 % de produit provenant d'addition du côté du phényle et 20 % de produit provenant d'addition du côté du méthyle (17).

#### R E F E R E N C E S

- (1) P.F. CASALS, J. FERARD, R. ROPERT et M. KERAVEC, *Tetrahedron Letters*, 1975, 45, 3909.
- (2) J.P. MORIZUR, P.F. CASALS, J. FERARD, R. ROPERT et M. KERAVEC, *Org. Mass. Spectrom.* (sous presse).
- (3) R.C. DOUGHERTY "Topics in current chemistry" Springer Verlag, Berlin 1974, Vol. 45, p. 93.
- (4) N.C. YANG et D.H. YANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958), 2913.
- (5) G. KAUPP, Houben Weyl "Methoden der Organischen Chemie," Thieme Verlag, Stuttgart, 1975, & *Angew. Chem. Internat. Ed.* 13, (1974), 817 Vol IV/5a, p278 & 360
- (6) P.F. CASALS et J. FERARD, *Travaux à paraître*.
- (7) P.J. WAGNER et T. NAKAHIRA, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973), 8474.
- (8) a) P. de MAYO et H. TAKESHITA *Can. J. Chem.* 41 (1963), 440.  
b) P. de MAYO *Pure Appl. Chem.* 9 (1964), 597.
- (9) Toutes les photoadditions ont été réalisées par irradiation ( $\lambda > 300$  nm) de solutions benzéniques dégazées 0,25 M en dicétone et en carbure à l'aide d'une lampe à arc dans la vapeur de mercure "Hanovia" 679 A36 de 450 W durant 48 heures.
- (10) a) H. HIKINO et P. de MAYO *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964), 3582.  
b) J.I.G. CADOGAN, D.H. HEY et J.T. SHARP, *Proc. Chem. Soc.* 1964, p. 142.  
c) H. NOZAKI, M. KURITA, T. MORI et R. NOYORI, *Tetrahedron* 24 (1968), 1821.  
d) B.D. CHALLAND, H. HIKINO, G. KORNIS, G. LANGE et P. de MAYO, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 794
- (11) Tous les composés obtenus ont des caractéristiques spectrales en I.R., UV., RMN, des spectres de masse (2), un point de fusion et une analyse élémentaire en accord avec la structure proposée. Le travail expérimental a été effectué en partie par Mme Colette POTTIER que nous remercions ici.
- (12) G. KORNIS et P. de MAYO, *Can. J. Chem.* 42 (1964), 2822.
- (13) O.L. CHAPMAN, R.D. LURA, R.M. OWENS, E.D. PLANK, S.C. SHIM, D.R. ARNOLD et L.B. GILLIS *Can. J. Chem.* 50 (1972), 1984.
- (14) O.L. CHAPMAN "Organic Photochemistry" M. Dekker, New York, 1967, Vol. I, p. 306.
- (15) K. WIESNER, *Tetrahedron* 31 (1975), 1655.
- (16) M. GORODETSKY, Z. LUZ et Y. MAZUR, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967), 1183.
- (17) R. ROPERT et P.F. CASALS, *Travaux à paraître*.