

PHOTOCHEMIE D' α -EPOXYCETONES : VI STEREOCHIMIE
DE L'EPIMERISATION ET REACTION D'ADDITION SUR L'OXIRANNE
EVIDENCE D'UNE RUPTURE C-C INTERMEDIAIRE

Jacques Muzart et Jean Pierre Pète[†]

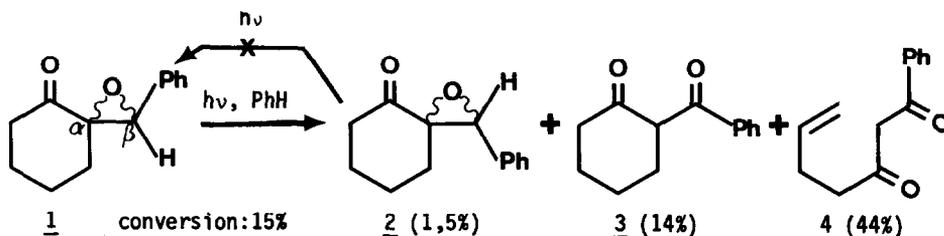
Laboratoire de Photochimie

U.E.R. Sciences, 51062 Reims Cédex (France).

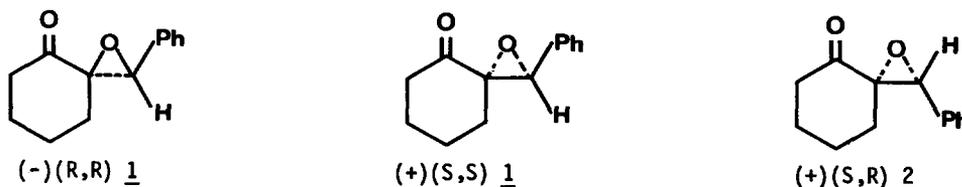
(Received in France 8 July 1976; received in U.K. for publication 28 December 1976)

Divers groupes de recherche ont montré que des β -dicétones sont en général les produits majoritaires issus de la photolyse d' α -époxycétones. La formation de ces dicétones résulte de la migration d'un substituant de l'extrémité β de l'oxiranne à l'extrémité α dans un processus concerté ou biradicalaire impliquant la rupture $C_{\alpha}-O$ de l'oxiranne (1). La rupture $C_{\beta}-O$ de l'oxiranne a également pu être observée (2) et la rupture photochimique de la liaison $C_{\alpha}-C_{\beta}$ a été proposée pour expliquer l'épimérisation du petit cycle (3) ; cependant, nous avons montré au cours d'études antérieures que de tels processus restent minoritaires (4).

Nous nous sommes proposé ; au cours de ce travail, de déterminer la stéréochimie de la réaction d'épimérisation de l'oxiranne rencontrée lors de la photolyse de l'époxy-cétone 1.



Dans le but de trancher entre les divers processus possibles pour l'épimérisation de 1 en 2, nous avons procédé au dédoublement de 1 et 2, déterminé la configuration des divers carbones asymétriques puis irradié les différents isomères (5).

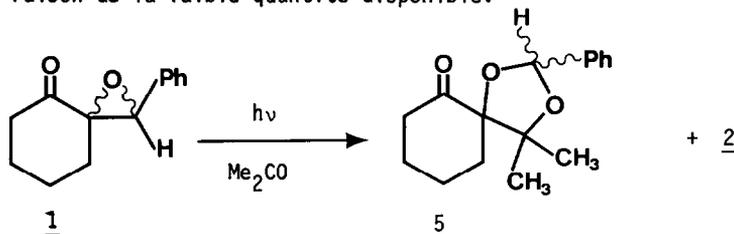


on ne détecte pas de racémisation notable pour un taux de conversion de 50% environ.

Tableau 2

Expérience	Cétone irradiée (solvant)	Conditions $\lambda > 290 \text{ nm}$	Conversion %	Enantiomère majoritaire % (a)		
				Cétone de départ	Cétone (b) récupérée	Cétone épimère formée
1	(+) <u>2</u> (PhH)	direct	60	94 \pm 5	90 \pm 5	
2	(+) <u>1</u> (PhH)	direct	50	85 \pm 6	92 \pm 8	
3	(-) <u>1</u> (PhH)	direct	60	98 \pm 2	96 \pm 4	(-) <u>2</u> > 75(c)
4	(-) <u>1</u> (Me ₂ CO)	sensibilisé	80	98 \pm 2	98 \pm 2	

- (a) déterminé par RMN en présence de Eu (facam)₃ et par dispersion rotatoire (D.R)
 (b) même configuration que pour la cétone de départ.
 (c) déterminé par D.R. seulement. Très grande imprécision dans cette détermination en raison de la faible quantité disponible.



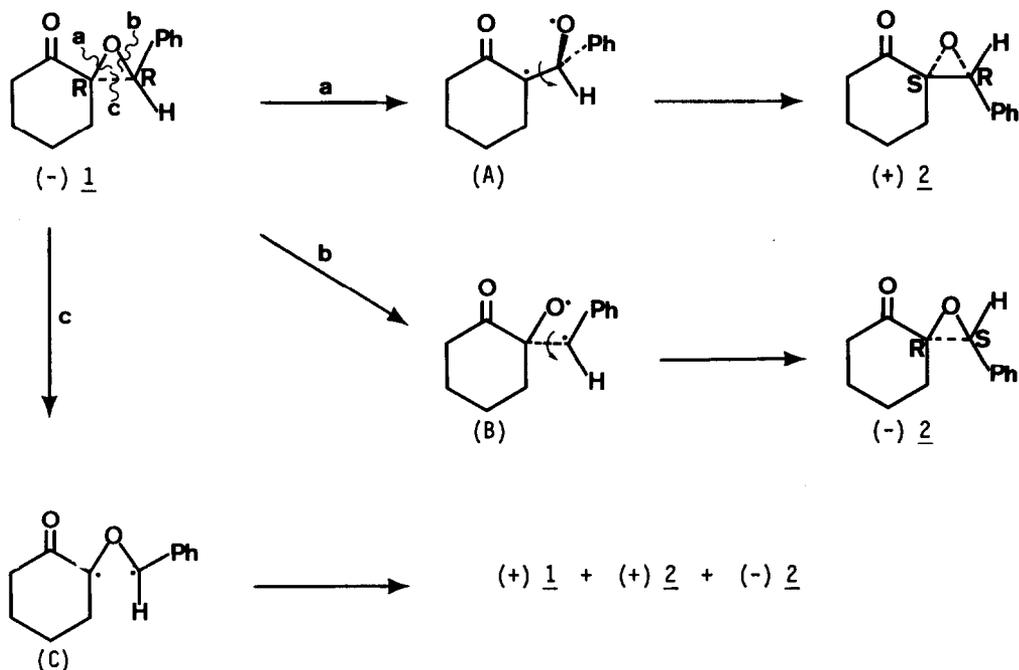
L'inhibition totale de la formation de 5, quand l'époxycétone 1 en solution dans l'acétone est irradiée en présence de pipérylène (0.3 M) dans les conditions où la lumière est absorbée par l'acétone, démontre la nécessité d'un état excité triplet intermédiaire. Les produits d'addition 5 observés peuvent provenir, a priori, d'une addition d'une molécule d'acétone excitée ($E_T=78 \text{ kcal/M}$) sur 1 ou 2 dans leur état fondamental ou de l'addition de 1 ou 2 excité sur une molécule d'acétone à l'état fondamental (9). L'absence de produits de cyclisation et d'épimérisation dans les irradiations sensibilisées par l'acétophénone ($E_T=73,7 \text{ kcal/M}$), le benzaldéhyde ($E_T=72 \text{ kcal/M}$) ou la benzophénone ($E_T=68,6 \text{ kcal/M}$) pourrait résulter d'un transfert d'énergie triplet-triplet trop endothermique donc très peu efficace de ces molécules à 1 et 2.

L'épimérisation très stéréosélective observée pourrait résulter d'une rupture initiale $C_\alpha-C_\beta$ du cycle oxiranne suivie d'une rotation sélective autour de la liaison $C_\beta-O$ au niveau du biradical. Un processus analogue a déjà été retenu pour expliquer l'épimérisation d' α -cyclopropylcétones (10).

Remerciements : Nous tenons à remercier les Professeurs J. CHUCHE et J. LEVISALLES dans le service desquels les déterminations des puretés énantiomériques ont été réalisées et le C.N.R.S. pour une allocation de recherche à J. M.

Lorsqu'on irradie une époxyçétone sous une forme optiquement active, par exemple (-) 1, l'épimérisation peut résulter, à priori, de l'une des ruptures de liaisons C_α-O, C_β-O, C_α-C_β selon les chemins représentés dans le tableau 1 (6).

Tableau 1



Les résultats des photolyses, regroupés dans le tableau 2, montrent dans la limite de la précision des mesures, qu'il n'y a pas de racémisation du produit de départ et que la réaction d'épimérisation implique un processus très stéréosélectif d'inversion de la configuration du carbone benzylique, au cours de la réaction.

Ces résultats indiquent donc que la voie (a) ne peut rendre compte de l'épimérisation de ces α-époxyçétone et que, seules, les voies (b) et (c) sont compatibles avec les données précédentes : cependant la voie (b), qui a pu être exclue lors de la photoépimérisation des oxydes de dypnone (7), nécessiterait un état excité de type π, π^* pour être observée ici (2), ce qui est improbable dans nos conditions d'irradiation ; enfin, nous devons remarquer que la voie (c), si elle intervient, doit rendre compte de l'épimérisation sélective d'une seule des deux extrémités de l'oxiranne.

Dans le but d'acquérir des renseignements complémentaires sur cette réaction d'épimérisation, nous avons étudié la sensibilisation par l'acétone de la décomposition photochimique de (±) 1 et (±) 2. Parmi de nombreux produits, on isole le couple de diastéréoisomères 5 aussi bien à partir de 1 que de 2. D'autre part, l'augmentation du rendement en époxyçétone diastéréoisomère 2, au cours de cette irradiation sensibilisée de 1 indique que l'épimérisation observée peut provenir de l'état excité triplet (8). Cependant, lorsque les essais de sensibilisation par l'acétone sont conduits sur l'époxyçétone dédoublée (-) 1,

Références :

- 1) Pour des revues :
 - a) A. Padwa, Acc. of Chem. Research, 1971, 4, 48.
 - b) N.R. Bertonière et G.W. Griffin, Org. Photochem., O.L. Chapman, 1973, III, 115
 - c) K. Schaffner et O. Jeger, Tetrahedron, 1974, 30, 1891.
- 2) a) S.P. Pappas, R.M. Gresham et M.J. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 5797.
b) S.P. Pappas et L.Q. Bao, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 7906.
- 3) H.E. Zimmerman, 17th national organic Chemistry Symposium, Bloomington 1961, 31.
- 4) a) J. Muzart et J.P. Pete, Tetrahedron Lett., 1974, 3919
b) J. Muzart et J.P. Pete, Bull. Soc. Chim., 1976 (sous presse)
- 5) Le dédoublement a été réalisé au niveau des époxyalcools correspondants ; l'estérification de ceux-ci par le chlorure de l'acide (-) camphanique conduit à des esters diastéréoisomères séparables. La configuration absolue de l'hydroxyle des époxyalcools a été déterminée par la méthode de Horeau. Cf. A. Horeau et A. Nouaille, Tetrahedron Lett., 1971, 1939.
- 6) La formation d'ylures de carbonyle intermédiaires est peu probable. En effet, au cours de la photolyse d'autres époxycétones, la formation d'ylures de carbonyle n'a pu être détectée, alors qu'ils étaient cependant obtenus au cours de la thermolyse .
Cf. B. Moisan, Thèse de 3^{ème} Cycle, Rennes 1973.
- 7) L'épimérisation stéréosélective observée dans le cas des oxydes de dypnone avec inversion préférentielle de C_α pourrait également impliquer une rupture C-C intermédiaire.
Cf. J. Muzart et J.P. Pete, communication suivante.
- 8) H.J. Wüthrich, A.S. Siewinski, K. Schaffner et O. Jeger, Helv. Chim. Acta, 1973, 56, 239
- 9) L'addition d'aldéhydes sur le cycle oxirane d' α -époxyesters a déjà été mise en évidence :
J. Kagan et B.E. Firth, J. Org. Chem., 1974, 39, 3145.
J. Kagan, J.T. Przybytek, B.E. Firth et S.P. Singh, Tetrahedron Letters, 1972, 5133.
- 10) a) N.E. Howe, E.W. Yankee et D.J. Cram, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 4230
b) H.E. Zimmerman et C.M. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 2023.
c) P.H. Mazzochi et R.S. Lustig, J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, 3714.