

PHOTOCHEMIE D' α -EPOXYCETONES :
VII STEREOCHIMIE DE L'EPIMERISATION DE L'OXIRANNE
AU COURS DE LA PHOTOLYSE DES OXYDES DE DYPNONE

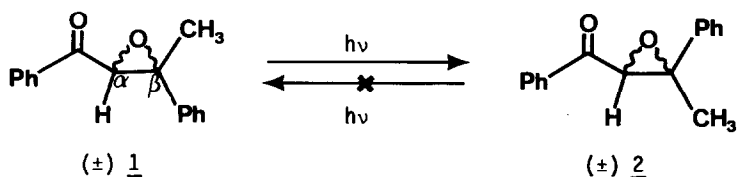
Jacques Muzart et Jean Pierre Pète^À

Laboratoire de Photochimie
U.E.R. Sciences, 51062 REIMS CEDEX (France).

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

Nous avons montré antérieurement que le processus d'épimérisation de l'oxiranne au cours de la photolyse d' α -époxycétones était toujours un processus minoritaire de désactivation des états excités, même en présence d'un groupe phényle à l'extrémité β de l'oxiranne susceptible de stabiliser un intermédiaire éventuel (1). Bien que l'épimérisation des oxydes de dypnone soit connue depuis une quinzaine d'années et qu'une rupture C-C de l'oxiranne ait été invoquée pour expliquer une telle réaction (2), aucune étude stéréochimique complète (3) n'avait été réalisée jusqu'à présent dans le but de trancher entre les divers mécanismes possibles. Nous avons pu toutefois montrer que dans les oxydes dérivés des benzylidène cyclohexanones une rupture C-C est probablement responsable du processus d'épimérisation (4). Nous montrons dans ce mémoire que cette épimérisation de l'oxiranne dans les oxydes de dypnone est un processus stéréospécifique et nous proposons que la rupture C-C de l'oxiranne est également impliquée dans cette réaction.

La photochimie des oxydes de dypnone racémiques a été décrite par Zimmerman et coll. (2 et 5) qui notent l'absence de β -dicétone, la présence majoritaire d'un alcool allylique 3 et l'épimère (\pm) 2 de l'époxycétone 1 irradiée. Dans les mêmes conditions d'irradiation, 2, qui est relativement peu réactif, ne s'épimérise pas.



Dans le but de déterminer la stéréochimie de l'isomérisation 1 \rightarrow 2, nous avons préparé (6) puis soumis aux conditions de la photolyse les épimères (+) 1 et (-) 1. Malheureusement, la détermination de la configuration au niveau des époxyalcools correspondants par la technique de Horeau étant ambiguë, nous ne disposions pas de la configuration des extrémités α et β de l'oxiranne dans 1. Nous avons donc recherché un moyen détourné permettant de déterminer la modification éventuelle des configurations au niveau de l'oxyde

de dypnone 2 produit au cours de la photolyse de (+) et (-) 1.

Les résultats de la photolyse sont regroupés dans le tableau 1, ceux de la corrélation chimique que nous avons effectuée font l'objet des tableaux 2 et 3.

Tableau 1

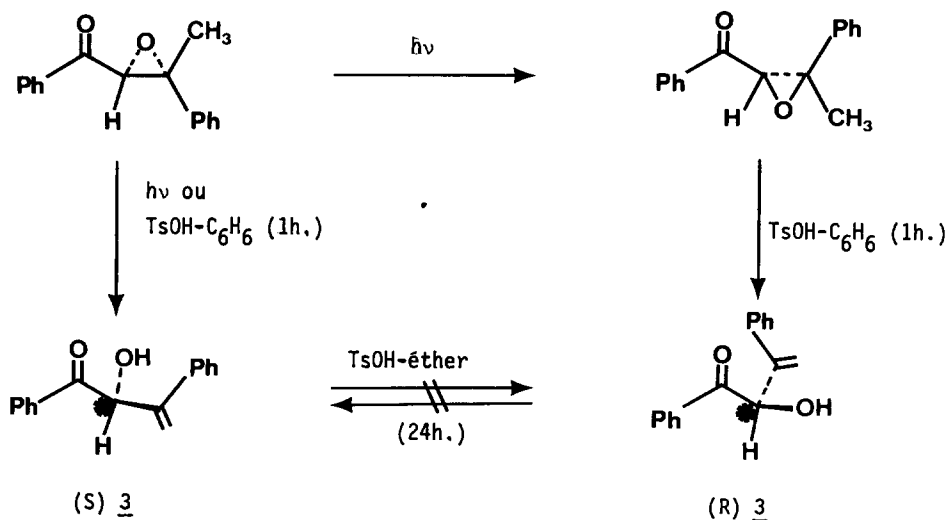
Cétone photolysée (a)	Conversion %	Enantiomère majoritaire % (b)		
		Composé de départ	Cétone de départ récupérée (c)	Cétone épimère formée
(+) <u>1</u>	55	77 ± 3	81 ± 4	(+) <u>2</u> :70 ± 6
(-) <u>1</u>	40	85 ± 3	84 ± 3	(-) <u>2</u> :81 ± 4

(a) Photolyse réalisée dans l'éthanol à 95% ; $|\underline{1}| = 10^{-2}$ M

(b) Déterminé par RMN en présence de Eu (facam)₃

(c) L'énantiomère majoritaire est le même que dans le composé de départ.

Tableau 2 : Corrélant permettant de déceler une modification de la configuration en C_α



Les résultats du tableau 1 indiquent qu'il n'y a pas de racémisation du produit de départ au cours de la photolyse et que la réaction d'épimérisation est un processus très stéréosélectif puisque la teneur en énantiomère majoritaire est sensiblement la même dans le produit de départ et le produit épimérisé. Cette épimérisation est due à l'inversion d'une seule des deux configurations C_α ou C_β.

La corrélation chimique décrite dans le tableau 2 à partir de (+) 1 et (-) 1 montre que la transformation des époxycétone en cétoles allyliques 3 est très stéréosélective dans les conditions utilisées (7). En raison de la destruction du centre asymétrique situé sur le carbone benzylque au cours de la formation du cétole, comparer les configurations en C_α au niveau des époxycétone revient donc à comparer les configurations des cétoles

allyliques correspondants. Les résultats du tableau 3, malgré leur imprécision, indiquent clairement que la configuration en C_α a été inversée au cours de la photolyse de 1.

Tableau 3 : Pouvoir rotatoire des cétois 3

Produit de départ	méthode utilisée	$ \alpha _{405}^{24^\circ}$
(+) <u>1</u>	$h\nu$	+ 230°±50
	H^+	+ 230°±50
(-) <u>1</u>	$h\nu$	- 150°±50
	H^+	- 250°±50
(+) <u>2</u>	H^+	- 40° (a)
(-) <u>2</u>	H^+	+ 180°

a) Valeur très approximative en raison de la faible quantité de produit disponible.

A priori, l'isomérisation stéréospécifique de (+) 1 en (+) 2 peut être expliquée ou bien en faisant intervenir la rupture $C_\alpha-O$ suivie d'épimérisation du carbone C_α avant la recyclisation, ou bien en considérant une rupture initiale de la liaison $C_\alpha-C_\beta$ de l'oxiranne suivie d'une rotation sélective autour de la liaison $C-O$ avant la recyclisation.

L'absence complète de β -dicétone lors de l'irradiation des oxydes de dynone n'est pas due, semble-t-il, au peuplement d'un état excité peu favorable à la rupture $C_\alpha-O$; des époxycétone excitées aussi bien dans leur état singulet ou triplet peuvent, en effet, être transformées en β -dicétone (3). Cette absence de β -dicétone indique plutôt que d'autres processus de désactivation sont préférés à la rupture $C_\alpha-O$: - l'arrachement d'H γ intramoléculaire est responsable de la formation de 3 ; - la rupture $C_\alpha-C_\beta$ provoquerait l'épimérisation (9). Après rupture de la liaison $C_\alpha-C_\beta$, la grande stéréosélectivité de l'épimérisation serait due à une rotation préférentielle autour de la liaison $C_\alpha-O$ avant refermeture du biradical intermédiaire. Le mécanisme de cette épimérisation serait alors semblable au processus proposé pour l'épimérisation photochimique d' α -cyclopropylcétone(8) et d'époxydes d' α -benzylidène cyclohexanone (4).

Remerciements : Nous remercions le Professeur J. LEVY dans le service duquel les mesures de pouvoir rotatoire ont été effectuées et le C.N.R.S. pour une allocation à J.M.

Références :

- 1) a) J. Muzart et J.P. Pete, Tetrahedron Lett., 1974, 3919.
b) J. Muzart et J.P. Pete, Bull.Soc.Chim., sous presse.
- 2) H.E. Zimmerman, 17th National organic chemistry Symposium Bloomington, 1961, 31.
- 3) H.T. Wüthrich, A. Siewinski, K. Schaffner et O. Jeger, Helv.chim.Acta, 1973, 56, 239.
- 4) J. Muzart et J.P. Pete, Communication précédente.
- 5) H.E. Zimmerman, B.R. Cowley, C.Y. Tseng et J.W. Wilson, J.Amer.Chem.Soc., 1964, 86, 947.
- 6) Par action du chlorure de l'acide (-) camphanique sur les époxyalcools, on obtient des époxyesters diastéréoisomères séparables. Les époxyalcools énantiomères sont facilement obtenus par saponification de ces esters.
- 7) Des ouvertures stéréospécifiques d' α -époxycétones en présence de traces d'acide p.toluène sulfonique dans le benzène ont déjà été signalées.
a) W. Reusch, D.F. Anderson et C.K. Johnson, J.Amer.Chem.Soc., 1968, 90, 4988.
b) C. Maignan et F. Rouessac, Bull.Soc.Chim., 1976, 550.
Nous avons, bien sûr, vérifié qu'il n'y a pas d'isomérisation de 1 en 2 dans ce milieu acide.
- 8) Un comportement analogue de cyclopropylcétones a déjà été décrit : pour un exemple Cf. N.E. Howe, E.W. Yankee et D.J. Cram, J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 4230.
- 9) L'épimérisation de l'oxiranne, lors de la photolyse des oxydes de dypnone, a déjà été expliquée en faisant intervenir la rupture $C_{\alpha}-O$ suivie d'une rotation autour de la liaison $C_{\alpha}-C_{\beta}$ puis d'une étape de recyclisation (10). En toute rigueur, les résultats présentés dans ce mémoire n'excluent pas un tel processus ; cependant, la structure des oxydes de dypnone semble assez proche de la structure des époxydes de benzylidène-2 cyclohexanone pour que la réaction d'épimérisation observée procède d'une même mécanique dans les deux cas.
- 10) A. Padwa, Org.Photochem., O.L. Chapman, 1967, I, 91.