

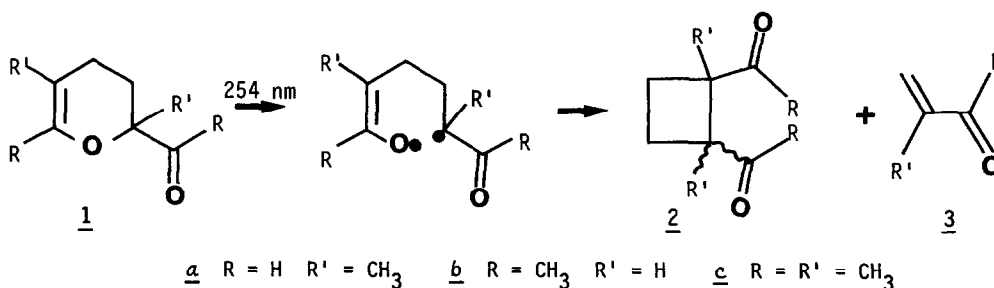
REACTIVITE PHOTOCHEMIQUE DE DIACYL-1,2 CYCLOBUTANES. UN CAS DE SCISSION EN β DU CARBONYLE (1).

P. CHAQUIN et J. KOSSANYI

(Laboratoire de Chimie Structurale et Photochimie, E.R.A. 557, Université Pierre et Marie Curie, bâtiment F, 4 place Jussieu, 75230-Paris Cedex 05, France)

SUMMARY : The photoisomerisation (313 nm) of 1,2-diacetylcyclobutane derivatives 2 into 2-acyl-2,3-dihydro-4H-pyrans 1 occurs from both the singlet and triplet states; it probably involves a cleavage, β to the carbonyl group, which is strongly sensitive to the substitution.

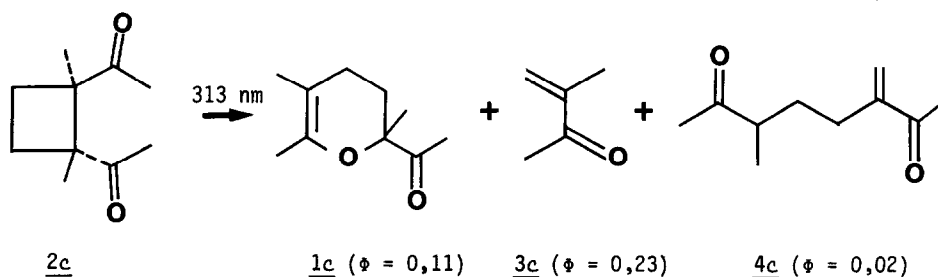
Le réarrangement photochimique des acyl-2 dihydropyranes varie avec la longueur d'onde d'excitation suivant que l'absorption se produise par le groupement carbonyle (260 - 320 nm) ou par la double liaison éther d'énol (200-250 nm). Nous avons décrit, récemment, l'évolution des acyl-2 dihydro-2,3 4H pyranes 1 lorsqu'est excité le chromophore carbonyle (2) et nous avons montré déjà que cette réaction peut être appliquée à la synthèse d'un composé phéromonal, l'exo-brévicomine (3). Dans cette note, nous rapportons les premiers résultats d'une étude de la réactivité photochimique de diacyl-1,2 cyclobutanes; certains d'entre eux peuvent s'interpréter par une scission en β du carbonyle excité. L'excitation à 254 nm de la double liaison éthylénique des composés 1 conduit aux dérivés cyclobutaniques 2 (2,4) par l'intermédiaire d'un état tordu de la double liaison, comme dans d'autres cas (5).



L'irradiation à 313 nm des composés 2 reforme en partie les dihydropyranes dont ils étaient issus 1 et même aux composés carbonylés insaturés 3. Si l'efficacité quantique de la réaction 2 + 3 est relativement élevée ($\sim 0,1$ pour 2a et 2b; 0,23 pour 2c), en revanche celle de la formation de 1 n'est importante que pour 2c ($\phi = 0,11$) alors qu'elle est de l'ordre de

10^{-4} seulement dans les deux autres cas. Aussi avons-nous examiné la transformation $\underline{2c} \rightarrow \underline{1c}$ de plus près. L'isomère étudié est celui qui provient de l'irradiation de $\underline{1c}$; sa stéréochimie correspond à la position *trans* des deux groupements acétyles.

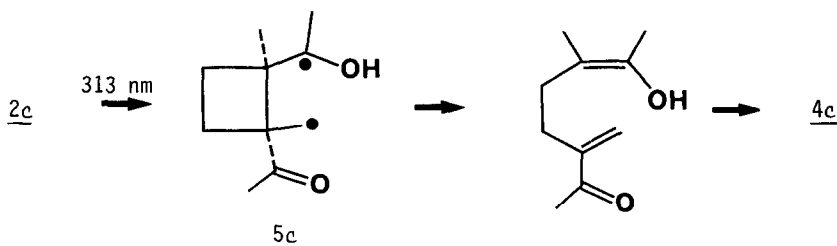
Les composés $\underline{2b}$ et $\underline{2c}$ fluorescent faiblement ($\lambda_{\max} = 408 \text{ nm}$; $\phi_f < 10^{-4}$) et leur état singulet excité a une durée de vie de 2,2 ns pour $\underline{2b}$ et 0,8 ns pour $\underline{2c}$ (ces valeurs sont obtenues par application de la relation de Stern-Volmer à la désactivation de la fluorescence en utilisant le biacétyle comme inhibiteur de l'état singulet); la différence entre les deux valeurs traduit, sans doute, le fait que $\underline{2c}$ peut facilement subir la réaction du type II de Norrish avec le méthyle vicinal situé en *cis* par rapport au carbonyle excité $^1(n, \pi^*)$. Si la même réaction se produit avec $\underline{2b}$, elle doit faire intervenir un hydrogène du cyclobutane; comme la durée de vie de l'état $^1(n, \pi^*)$ de $\underline{2b}$ est voisine de celle d'une cétone aliphatique ne donnant pas la réaction du type II de Norrish, on peut avancer que le groupement carbonyle excité singulet présente peu d'interaction avec les hydrogènes du cycle à quatre chaînons. Un comportement différent est observé (6) pour le benzoylcyclobutane qui réagit par son état excité triplet; néanmoins, l'évolution de ce dernier vers les produits de réaction s'effectue avec une constante de vitesse de $7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$; ceci peut être masqué dans le cas de $\underline{2c}$ du fait que la constante de vitesse mesurée pour la formation de $\underline{1c}$ à partir de l'état triplet est voisine de 10^8 s^{-1} . En effet, l'irradiation à 313 nm d'une solution 0,05M de $\underline{2c}$ dans le pentane conduit aux produits $\underline{1c}$, $\underline{3c}$ et $\underline{4c}$. L'inhibition de la formation de $\underline{1c}$ par le diméthyl-2,5 hexadiène-2,4 donne une courbe de Stern-Volmer présentant une cassure (voir figure). On déduit



de cette cinétique que le produit $\underline{1c}$ provient pour 75% de l'état singulet et 25% de l'état triplet. Par ailleurs, en adoptant pour la constante de diffusion dans le pentane la valeur $1,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mesurée par Wagner et Kochevar (7), on déduit que l'état excité triplet de $\underline{2c}$ a une durée de vie de 0,8 ns. L'application de la relation $\phi_i = k_i \tau$ à la formation de $\underline{1c}$ montre que ce produit est obtenu avec la même constante de vitesse de $4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ à partir du triplet et du singulet.

La formation de $\underline{4c}$ doit faire intervenir le biradical $\underline{5c}$ résultant de la capture

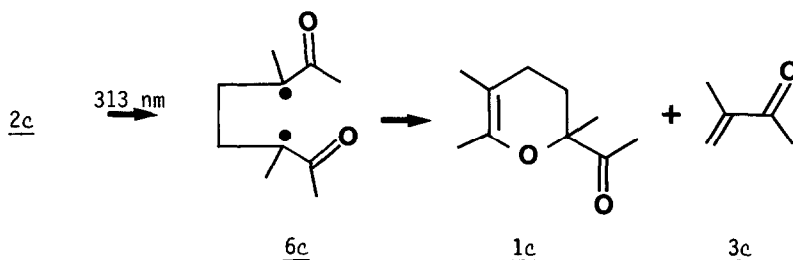
d'un hydrogène du méthyl vicinal, situé en *cis* par rapport au groupement carbonyle excité, suivant la réaction du type II de Norrish permise par la configuration du produit initial 2c mais l'intermédiaire 5c n'explique pas la formation du dihydropyranne 1c ni celle de la méthyl-2 butène-1-one-3, 3c, qui ont lieu également dans le cas du *trans*-diacétyl-1,2 cyclobutane 2b,



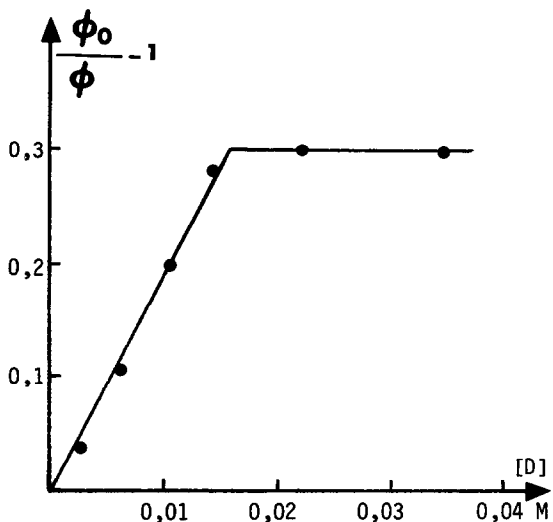
c'est à dire en l'absence du méthyle vicinal *cis*. En particulier, une addition intramoléculaire de type Michael de la forme énolique au système cétonique conjugué de l'intermédiaire qui conduit à 4c, ne peut être retenue car elle formerait un cycle oxygéné à sept chaîons.

La capture d'un hydrogène du cyclobutane, situé en γ du carbonyle excité, est également exclue car elle mènerait, à partir de 2c, au mélange de l'acétyl-3 méthyl-4 hexène-1-one-3 et de la diméthyl-3,6 octène-3-dione-2,7, produits dont la présence n'a pas été décelée.

Un mécanisme possible fait appel à une rupture de la liaison σ située en β du groupement carbonyle excité qui conduit au biradical 6c. Ce type de rupture est peu fréquent dans la photochimie des composés carbonylés et se rencontre exclusivement dans le cas des α -cyclopropylcétones (8) et des α,β -époxy cétones (9). Le biradical 6c formé à partir de 2c peut évoluer favorablement tant vers le dihydropyranne 1c que vers la cétone éthylénique 3c.



On peut se demander pourquoi seule la liaison C-1/C-2 du cycle à quatre chaîons des composés 2 subit une rupture notable, les molécules provenant de la rupture de la liaison C-1/C-4 n'ayant pas été décelées. La rupture en β du carbonyle pourrait être facilitée par la substitution qui stabilise les radicaux formés, comme dans le cas des bicyclo [3.1.0] hexanones et des bicyclo [4.1.0] heptanones (8); la rupture entre les carbones C-1 et C-2 serait alors facilitée et, parallèlement, 2c serait plus réactif que 2b.



La faible efficacité de la coupure β dans le cas du dialdéhyde 2a proviendrait de la compétition de la réaction de décarbonylation qui forme le cyclobutane par perte successive de deux molécules d'oxyde de carbone.

Un argument théorique, s'appuyant sur la spectroscopie de photoélectrons, corrobore l'hypothèse d'une analogie entre carbonyle lié à un cycle à trois ou à quatre chaînons.

En effet, il a été montré récemment (10) l'existence d'une conjugaison entre la double liaison et le cyclobutane du vinylcyclobutane; cette conjugaison est accrue par les substituants méthyles, surtout s'ils se trouvent en α du groupement vinyle. Par suite, la coupure β proposée pour les composés 2 constitue un mécanisme fort plausible de l'isomérisation de 1.

REFERENCES

- (1) Partie XVII de la série "Photochimie en Solution".
- (2) P. CHAQUIN, B. FURTH et J. KOSSANYI, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1979, 98, 346.
- (3) P. CHAQUIN, J.P. MORIZUR et J. KOSSANYI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 903.
- (4) R. SRINIVASAN, *Pure Appl. Chem.*, 1968, 16, 65; *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 768.
- (5) R. BONNEAU, P. FORNIER de VIOLET et J. JOUSSOT-DUBIEN, *N. Journal Chim.*, 1977, 1, 31.
R. BONNEAU et P. FORNIER de VIOLET, *C. R. Acad. Sci.*, 1977, 284, 631.
- (6) A. PADWA, E. ALEXANDER et M. NIEMCYZK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 456.
- (7) P.J. WAGNER et I. KOICHEVAR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 2232.
- (8) W. DAUBEN, L. SCHUTTE, G. SCHAFFER et R. GAGOSIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 468.
- (9) O. JEGER, K. SCHAFFNER et H. WEHRLI, *Pure Appl. Chem.*, 1964, 9, 555; H. WEHRLI, C. LEHMANN, P. KELLER, J. BONET, K. SCHAFFNER et O. JEGER, *Helv. Chim. Acta*, 1966, 49, 2218;
J.P. PETE et M.L. VIRIOT-VILLAUME, *Bull. Soc. Chim. France*, 1971, p. 3699.
- (10) P. BRUCKMANN et M. KLESSINGER, *Chem. Ber.*, 1978, 111, 944.

(Received in France 18 May 1979)