

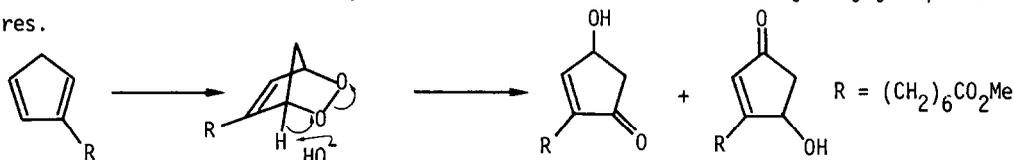
RÉACTION DE L'OXYGÈNE SINGULET AVEC QUELQUES VINYLALLÈNES

Max Malacria et Jacques Goré

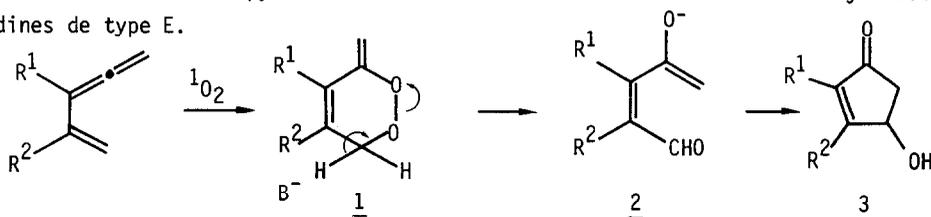
Laboratoire de Chimie Organique - ERA CNRS 611 - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69622 VILLEURBANNE CEDEX

Abstract : The dye sensitized photooxidation of three diversely substituted vinylallenes leads to Δ -4 tetrahydropyran-3-ones.

Il est connu que l'oxygène singulet d'origine chimique ou photochimique (1) réagit sur les diènes cycliques ou acycliques en conduisant à des endoperoxydes (2) (3) ; ces derniers peuvent parfois être réarrangés par traitement basique : c'est ainsi que le cyclopentadiène est converti, avec des rendements modestes toutefois, en hydroxy-4 cyclopentène-2 one-1 (4). Cette dernière réaction a été utilisée lors d'une synthèse totale de prostaglandines (5), son intérêt étant alors limité par l'obtention simultanée des deux hydroxycyclopenténones isomères.



Les vinylallènes de substitution variée sont maintenant aisément accessibles (6). Les travaux de BERTRAND et coll. ayant montré qu'ils étaient réactifs vis-à-vis de certains diénophiles (7), on pouvait escompter qu'ils soient transformés en endoperoxydes 1 par réaction de l'oxygène singulet ; un réarrangement prototropique de 1 aurait alors conduit à l'énolate 2 et vraisemblablement à l'hydroxycyclopenténone 3. Une telle séquence pouvait permettre l'accès aux diverses pyréthrolones et à certains intermédiaires de la synthèse de prostaglandines de type E.



Ces considérations nous ont amenés à entreprendre l'étude de la réaction des vinylallènes 4a-c avec l'oxygène singulet. Les premiers essais avec ce réactif produit chimiquement ($H_2O_2-ClONa$; $P\bar{O}_3-O_3$) ayant été négatifs, les hydrocarbures 4, en solution dans l'acétone ou le méthanol, ont été irradiés sous courant d'oxygène en utilisant le rose bengal comme sensibilisateur (8). Les vinylallènes 4 sont alors rapidement consommés (~ 1 h) et transformés en les Δ -4 tétrahydropyranones-3 5a-c (9) aisément séparées par chromatographie sur colonne de silice des produits lourds fortement polaires qui les accompagnent.

Il semble ne faire aucun doute que ces Δ -4 tétrahydropyranones-3, formées avec de bons rendements pour une réaction de ce type, résultent d'un réarrangement de l'endoperoxyde 1

