

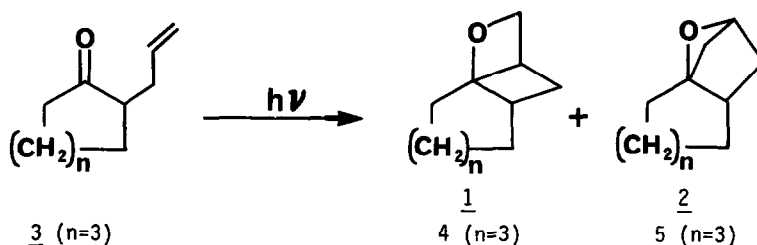
1  
 UNE NOUVELLE VOIE D'ACCES AU SQUELETTE DE L'AZULENE .

P. JOST, P. CHAQUIN et J. KOSSANVI

Laboratoire de Photochimie, ERA 557 du CNRS, bâtiment F, Université Pierre et Marie Curie,  
 4 Place Jussieu, 75230 -Paris Cedex 05, France.

**Abstract :** Irradiation of 2-allylcycloheptanone 3 forms a mixture of two oxetans, 4 and 5, in high yields. 11-Oxa tricyclo [5.3.1<sup>1',3'</sup>] undecane 5, which constitutes the 9/11 of the photoproducts, is decomposed thermally into a mixture of hydroazulene derivatives. Dehydrogenation of this mixture over palladium on alumina forms azulene.

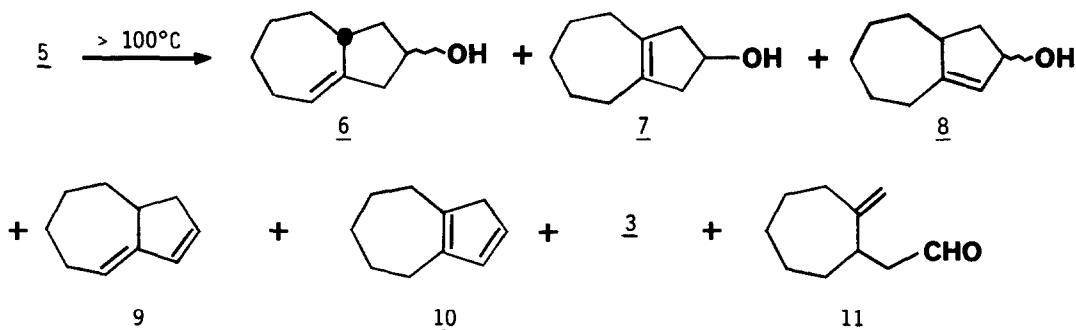
Le comportement photochimique des allyl-2 cyclanones est dominé par l'interaction entre le carbonyle excité et la double liaison éthylénique<sup>2</sup>. Il peut en résulter alors la suppression de la réaction de coupure  $\alpha$  des cyclanones<sup>3</sup> (type I de Norrish) au profit de la formation des oxétanes 1 et 2 (schéma 1) avec un rendement chimique élevé. L'oxygène s'additionne préférentiellement à la double liaison par un état de transition à cinq chaînons, comme pour la cyclisation des radicaux hexényles-5<sup>4</sup>.



Ceci se traduit par la prépondérance du composé 2 dans le mélange réactionnel. L'instabilité thermique de 2 le transforme, dès 100°, en un mélange complexe de composés parmi lesquels dominent des hydrocarbures et des alcools insaturés de la série bicyclo [(n+2).3.0] alcane<sup>2</sup>.

Appliquée à l'allyl-2 cycloheptanone 3 la réaction devrait permettre l'accès au squelette carboné de l'azulène par décomposition thermique de l'oxétanne 5.

L'irradiation (lampe à vapeur de mercure moyenne pression, filtre en Vycor) d'une solution 0,1M de la cétone 3 dans le benzène conduit quantitativement au mélange des deux oxétanes 4 et 5 dans les proportions respectives 2:9. Le composé 5 se révèle instable thermiquement et conduit, dès 100°, à un mélange de trois alcools secondaires insaturés (6, 7 et 8) et de deux diènes conjugués 9 et 10, à côté de la cétone 3 et de l'aldéhyde 11 (schéma 2).



Les proportions relatives des composés 6 à 11<sup>5</sup> varient suivant les conditions de la réaction thermique. D'une manière générale, les composés carbonylés 3 et 11 représentent moins de 20% du mélange réactionnel et 3 est sensiblement dix fois plus important que 11.

En maintenant la température vers 140-150°, les alcools 6 à 8 constituent de 50 à 60% des produits alors que les diènes ne représentent que 15 à 25% de l'ensemble ; la proportion de ces derniers croît à mesure que la température s'élève. Quelle que soit la température, entre 140 et 250°, les diènes 9 et 10 se forment en quantités sensiblement égales tandis que l'alcool 6, constitue à lui seul de 70 à 90% des alcools.

La déshydrogénation des bicyclo [5.3.0] décènes 6 à 10, par chauffage à reflux de toluène en présence de charbon palladié, se révèle peu favorable pour accéder à l'azulène. En revanche, la déshydratation des alcools 6 à 8 induite simultanément à la déshydrogénation améliore nettement les rendements. Les meilleures conditions expérimentales utilisent le passage d'une solution benzénique du mélange des alcools insaturés sur une colonne d'alumine palladié portée à 450°. Il se forme ainsi de l'azulène (de l'ordre de 20 à 25%) à côté de plusieurs composés correspondant à une déshydrogénation partielle. Un recyclage du mélange des produits obtenus améliore légèrement la quantité d'azulène formé mais fait perdre une partie des autres composés. Il se révèle donc que la préparation de l'azulène à partir de l'allyl-2 cycloheptanone 3, elle-même obtenue par alcoylation de la cycloheptanone<sup>6</sup>, est facilement réalisable.

(1) Partie XVII de la série "Photochimie en solution".

(2) B. FURTH, G. DACCORD et J. KOSSANYI, *Tetrahedron Letters*, 1975, p.4259.

(3) Voir par exemple O.L. CHAPMAN et D.S. WEISS dans *Organic Photochemistry*, Vol.3., O.L. CHAPMAN éd., M. DEKKER, Inc., New York, 1973, p.197.

(4) M. JULIA, *Accounts Chem. Research*, 1971, 4, 386 ; A.L.J. BECKWITH, I.A. BLAIR et G. PHILLIPOU, *Tetrahedron Letters*, 1974, p.2251 (et références citées).

(5) Tous les produits cités donnent une analyse centésimale correcte.

(6) Soit par méthode directe suivant (7) ou en passant par les énamines suivant (8).

(7) J.M. CONIA et P. BRIET, *Bull.Soc.Chim.France*, 1966, pp.3881 et 3888.

(8) G. STORK, A. BRIZZOLARA, J. SZMUSKOVICZ et TERELL, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1963, 85, 220.