

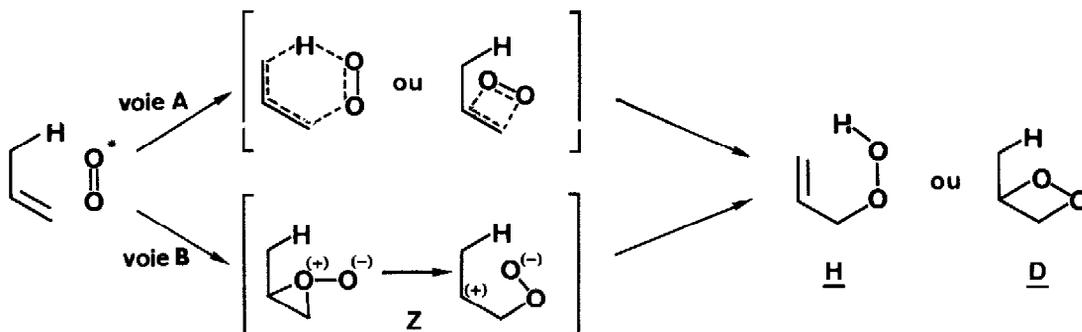
INTERVENTION D'UN MECANISME IONIQUE DANS LA
 PHOTOOXYGENATION SENSIBILISEE DE L' α -PINENE EN MILIEU PROTIQUE

Patrice Capdevielle et Michel Maumy

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I.
 (E.R.A. 170) - 10, rue Vauquelin, 75231 - PARIS CEDEX 05

Abstract : In protic media, the (singlet oxygen)-(α -pinene) ene reaction is partially deviated towards the formation of bifunctional products (**5**, **7a**, **7b**) which provides evidence for zwitterionic intermediates.

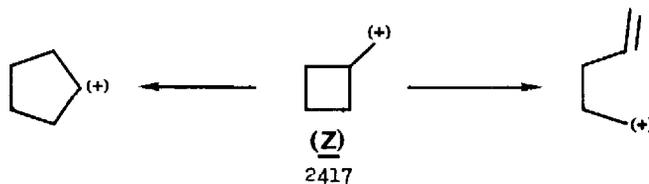
L'oxygène singulet $^1O_2^*$ réagit avec les oléfines pour conduire à des hydroperoxydes allyliques **H** ou à des dioxétannes **D**. Le mécanisme de ces réactions reste encore très discuté ^{1,2} ; la plupart des auteurs supposent une évolution concertée (2+4) (réaction "ène") vers **H** ou (2+2) vers **D**, selon la voie **A**, alors que d'autres considèrent comme plus vraisemblable l'intervention d'intermédiaires ioniques **Z** "perépoxyde + zwitterion" (voie **B**).

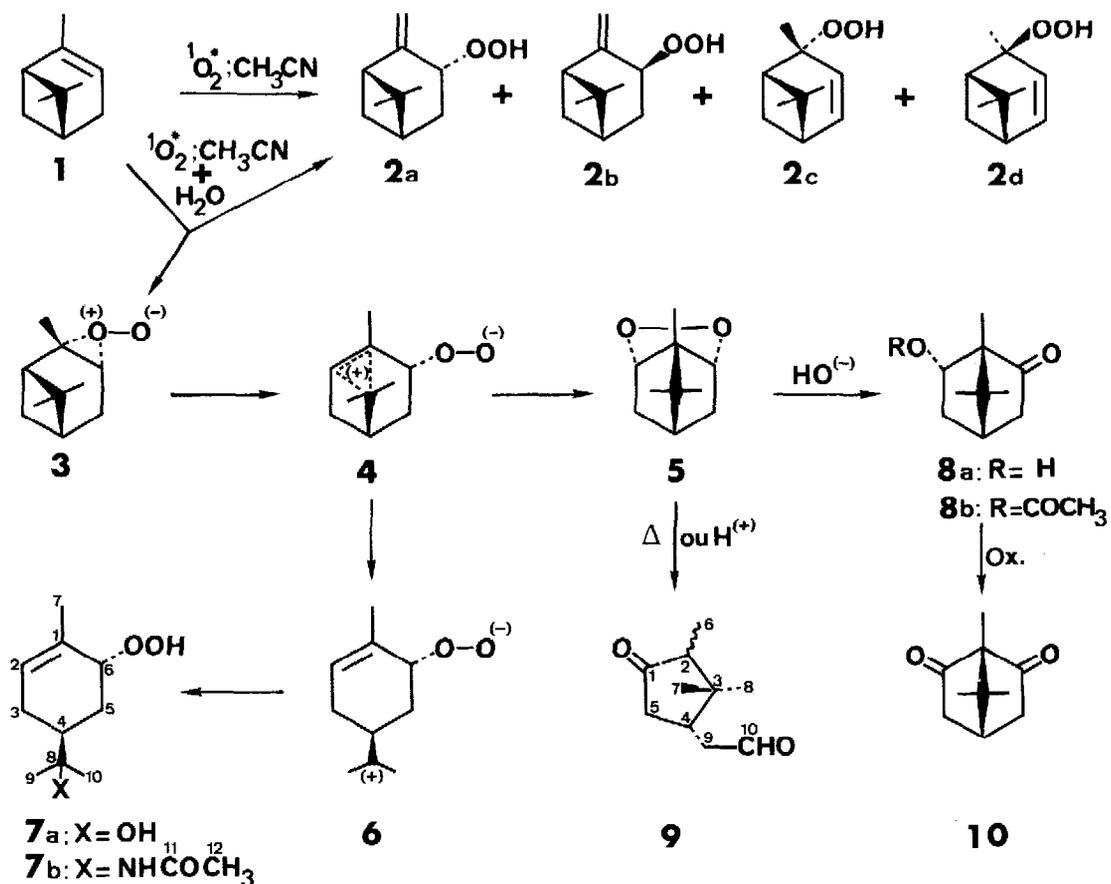


Des travaux récents portant sur la photooxygénation d'éthers d'énols ³ ou d'oléfinés non susceptibles de conduire à des hydroperoxydes **H** ⁴ ont apporté des preuves chimiques de l'intervention d'intermédiaires ioniques **Z**, qui captent le solvant (MeOH) ou conduisent à des isomères des dioxétannes **D** par réarrangement du squelette carboné.

Quant à la photooxygénation d'oléfinés hydroperoxydables, il a également pu être conclu à l'intervention possible d'intermédiaires **Z** au vu de la répartition des différents isomères **H** issus de substrats dissymétriques ⁵.

Notre présent travail met à profit la propriété qu'ont les cations α -cyclobutyliques de subir soit un agrandissement de cycle, soit une ouverture ⁶, pour provoquer une évolution irréversible des intermédiaires ioniques **Z** éventuellement formés au cours d'une photooxygénation, et mettre ainsi leur intervention en évidence.





L'action de $^1O_2^*$ sur l' α -pinène **1** était connue pour donner principalement le trans hydroperoxy-3 pinène-2(10) **2a**⁷; un réexamen minutieux de cette réaction⁸ a permis récemment de montrer qu'en milieu aprotique (CH_3CN), l'hydroperoxyde **2a**, très majoritaire (99,3 %) est accompagné d'une faible quantité de son épimère cis **2b** et de traces des isomères **2c** et **2d**; cette très grande stéréosélectivité et l'absence de produits qui résulteraient de l'ouverture du motif cyclobutanique semblent indiquer ici l'intervention exclusive d'un mécanisme par "ène-réaction".

Nous avons constaté, en revanche, que la photooxygénation de **1** (dl) en milieu protique ($CH_3CN/H_2O = 3/2$)⁹ fait apparaître à côté des hydroperoxydes **2** (65 %) (où **2a** reste très prépondérant) trois produits bifonctionnels nouveaux :

- l'épidioxy-2,6 bornane (**5**) : 18 %
- l'hydroperoxy-6 hydroxy-8 *p*-menthène-1(2) trans (**7a**) : 5 %
- le N-acétamido-8 hydroperoxy-6 *p*-menthène-1 (2) trans (**7b**): 2 %

L'endoperoxyde **5** n'est que modérément stable¹⁰ à la température ambiante : il s'ouvre alors, de même qu'en milieu acide, en céto-aldéhyde **9**¹¹; il peut être néanmoins intercepté par traitement basique (NaOH) à 0°C du produit brut de photooxygénation avant séparation chromatographique. On obtient ainsi finalement, par réaction de Kornblum et

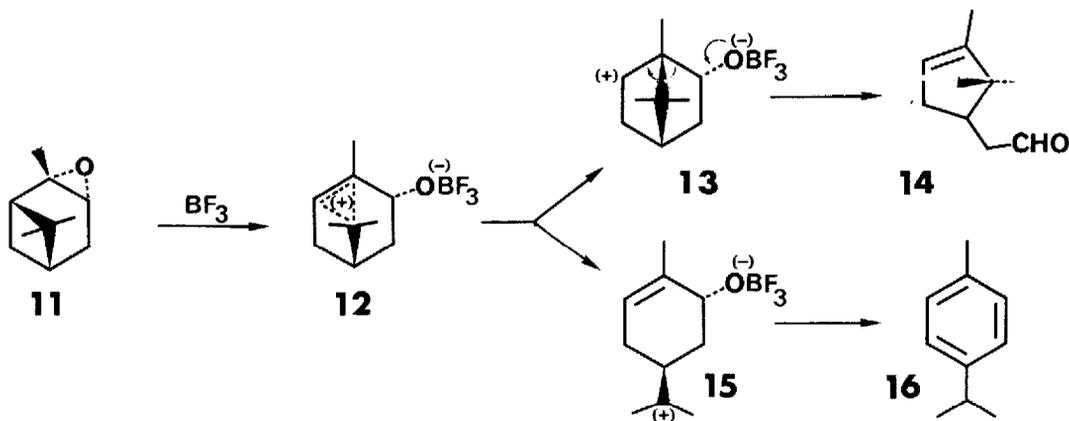
De la Mare ¹², son isomère cétolique 8a ¹³. Le produit d'acétylation de ce cétol, 8b, est bien identique à l'un des composés résultant de l'oxydation chromique de l'acétate de bornyle ¹⁴. l'endo acétoxy-6 oxo-2 bornane. La structure de 8a est également confirmée par son oxydation (réactif de Collins ¹⁵ dans CH₂Cl₂) en dioxy-2,6 bornane 10 identifié à un échantillon authentique ¹⁶.

La structure attribuée à 7a découle directement de sa réduction (par Pφ₃) en d,1 trans dihydroxy-6,8 p-menthène 1(2), ou d,1 trans sobrérol ¹⁷ identique à un échantillon préparé selon la littérature ¹⁸.

La constitution imputée à 7b résulte de l'analyse de ses propriétés spectroscopiques ¹⁹.

Ces trois nouveaux composés dérivent très probablement ²⁰ de l'intermédiaire ionique perépoxyde 3 pouvant s'ouvrir en un zwitterion 4 qui évolue classiquement ⁶ soit en épidioxyde 5 soit en un zwitterion p-menthénique (6). Le site cationique de 6 peut réagir directement avec l'eau pour donner le carbinol 7a ou avec l'acétonitrile et l'eau (selon la réaction de Ritter) pour fournir alors l'amide 7b.

Ces transformations sont parfaitement comparables à celles de l'époxyde de pinène 11 en milieu acide. On sait, par exemple, que 11, traité par BF₃ ²¹ conduit à l'aldéhyde α-campholéniqne 14 et au p-cymène 16 (analogues de 9 et de 7a,b) par évolution du cation 12 respectivement par transposition bornylique (via 13) et ouverture (via 15).



De la même façon, l'addition de IN₃ sur l'α-pinène ²² est connue pour former un ion iodonium dont l'ouverture entraîne également la formation du squelette menthénique.

L'adjonction d'eau à l'acétonitrile a donc pour conséquence de faire apparaître dans l'oxygénation photo-sensibilisée de l'α-pinène 25 % de produits issus d'intermédiaires ioniques. Les mêmes intermédiaires doivent également intervenir dans l'isopropanol sec où se forment les composés 5 et 7a dans des proportions comparables.

Ces effets de solvant ne peuvent pas être imputés à une augmentation de la constante diélectrique du milieu [acétonitrile (ε = 37) ; eau (ε = 80) ; isopropanol (ε = 20)] ²³ mais plutôt à sa "protocité". Il apparaît que les solvants hydroxylés sont susceptibles de stabiliser suffisamment le perépoxyde 3 pour dévier en partie le mécanisme "ène" vers des espèces ioniques.

BIBLIOGRAPHIE et NOTES

- 1 - D.R. Kearns, Chem. Rev. 71, 395 (1971) et références citées.
- 2 - R.W. Denny et A. Nickon, Org. Reactions 20, 133 (1973) et références citées.
- 3 - a) C.W. Jefford et C.G. Rimbault, Tetrahedron Letters, 2375 (1977) ; b) J. Am. Chem. Soc. 100, 295 (1978) ; c) J. Am. Chem. Soc. 100, 6515 (1978) ; d) C.W. Jefford, Tetrahedron Letters, 985 (1979).
- 4 - F. Mc Capra et I. Behesti, J. C. S. Chem. Comm., 517 (1977).
- 5 - a) G. Rousseau, P. Le Perchec et J.M. Conia, Tetrahedron Letters, 2517 (1977) ; b) Tetrahedron, 34, 3475 et 3483 (1978) ; c) G. Rousseau, A. Lechevallier, F. Huet et J.M. Conia, Tetrahedron Letters, 3287 (1978).
- 6 - D. Seebach in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl) vol. IV/4, p. 430, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1971), et références citées.
- 7 - G.O. Schenk, H. Eggert et W. Denk, Liebigs Ann. 584, 177 (1953).
- 8 - C.W. Jefford, A.F. Boschung, R.M. Moriarty, C.G. Rimbault et M.H. Laffer, Helv. Chim. Acta, 56, 2649 (1973).
- 9 - Irradiation visible pendant 3h30 de solutions 4.10^{-2} M d' α -pinène ; lampe "Philips SP 500", filtre : solution aqueuse de chromate de potassium (20g/l, épaisseur 3 cm). Sens: Bleu demet.
- 10- Stable quelques minutes sur couche mince de gel de silice Merck GF 254 à 20°C.
- 11- Composé **9** : liquide incolore homogène en CPG, IR (film) cm^{-1} : 1720, 1735, 2720. RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm/TMS) : 0,65 (s,3H) ; 0,90 (d,3H, J=7 Hz) ; 1,15 (s,3H) ; 1,3-3,0 (m,6H) ; 9,4 (t,1H, J<1 Hz). RMN ^{13}C (CFT 20) (C_6D_6), δ (ppm/TMS) : 222,7 : C₁ ; 56,03 : C₂ ; 40,90 : C₃ ; 39,02 : C₄ ; 41,02 et 43,89 : C₅/C₉ ; 7,51 : C₆ ; 15,56 et 25,33 : C₇/C₈ ; 207,1 : C₁₀. Bis-2,4 DNPH : F = 200° (CHCl_3 - CH_3OH), analyse : $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_8$.
- 12- N. Kornblum et H.E. De La Mare, J. Am. Chem. Soc. 73, 880 (1951).
- 13- Endo hydroxy-6 oxo-2 bornane (**8a**) : cristaux incolores F = 38-40° (éther-pentane) ; IR : (KBr) cm^{-1} : 1735, 3460 ; RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm/TMS) : 0,85 (s,3H) ; 1,0 (s,6H) ; 1,2-3 (m,5H) ; 4,2 (d. de d., J=10 et 2 Hz, 1H).
- 14- a) Y. Asahina, M. Ishidate et T. Tukamoto, Ber. 69, 349 (1936) ; b) M.S. Allen, N. Darby, P. Salisbury et T. Money, J. C. S. Chem. Comm. 358 (1977).
- 15- J.C. Collins, W.W. Hess et F.J. Frank, Tetrahedron Letters, 3363 (1968).
- 16- Dicétone **10** : cristaux incolores, F = 188-190° (éther-pentane) ; homogène en CPG ; IR (KBr) cm^{-1} : 1730 et 1760 ; RMN ^1H , CDCl_3 , δ (ppm/TMS) : 0,95 (s,3H) ; 1,05 (s,6H) ; 1,7-3 (m,5H).
- 17- (d,l) trans sobrerol : cristaux incolores, F = 131-132° (C_6H_6).
- 18- a) G.G. Henderson et J.W. Agnew, J. Chem. Soc. 289 (1909) ; b) A. Blumann et W.R. Wood : J. Chem. Soc. 4420 (1952) ; c) H. Schmidt : Chem. Ber. 1437 (1953).
- 19- Hydroperoxy-amide (**7b**) : cristaux incolores, F = 161-162° (CHCl_3 -AcOEt) ; analyse : $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$; test IK-AcOH positif ; IR (KBr) cm^{-1} : 1735, 3420 ; RMN ^1H (FT 80; CDCl_3) δ (ppm/TMS) : 1-3,1 (m,17H dont 4 CH_3 à 1,17 ; 1,36 ; 1,77 et 1,97) ; 4,36 (t,1H) ; 5,32 (s élargi, 1H) ; 5,71 (m,1H) ; 9,22 (s,1H). RMN ^{13}C (CFT 20; CDCl_3 -DMSO d_6) δ (ppm/TMS) : 20,52 et 20,92 : C₇/C₁₂ ; 25,36 et 24,00 : C₉/C₁₀ ; 25,90 et 26,12 : C₃/C₅ ; 35,37 : C₄ ; 54,85 : C₈ ; 80,83 : C₆ ; 127,92 : C₂ ; 129,17 : C₁ ; 169,50 : C₁₁.
- 20- Les composés **5**, **7a** et **7b** ne proviennent pas d'une quelconque solvolysé de l'hydroperoxyde **2a** majoritaire car celui-ci reste parfaitement stable dans les conditions de la réaction.
- 21- M.P.Hartshorn, D. N. Kirk et A.F.A. Wallis, J. Chem. Soc. 5494 (1964) et références citées.
- 22- S. Ranganathan, D. Ranganathan et A.K. Mehrotra, Tetrahedron Letters, 2265 (1973).
- 23- J.A. Riddick et W.B. Bunger : "Organic solvents", 3ème ed., Wiley-Interscience, 1970.

(Received in France 24 March 1980)