

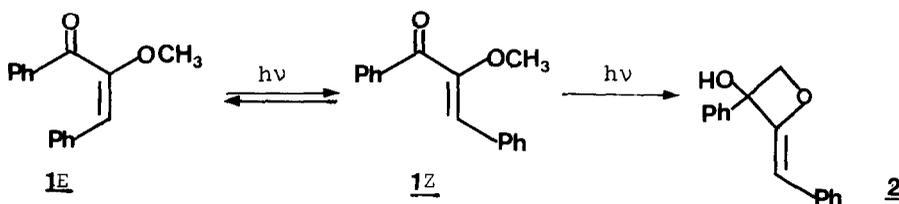
CYCLISATION PHOTOCHIMIQUE D'ALCOXY-2 ARYL-3 CYCLOHEXENONES

Jean-Pierre Pete et Denise Scholler

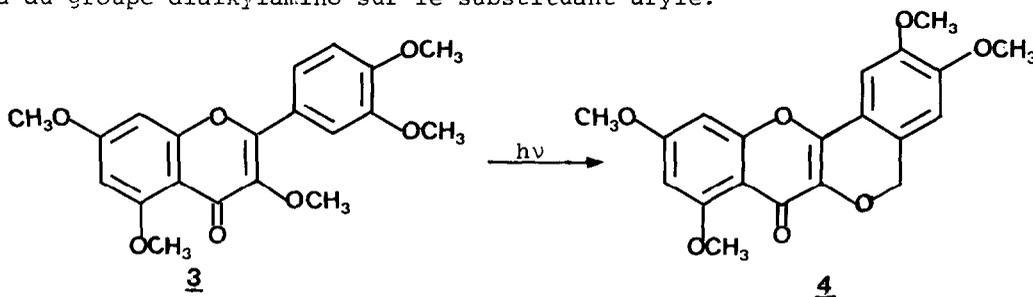
Laboratoire de Photochimie, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 688
 "Réarrangements thermiques et photochimiques", U.E.R. Sciences,
 51062 REIMS Cedex, France

Summary : Photolysis at 254 nm of the title compounds lead mainly to an oxidative cyclization involving the alkoxy and aryl groups.

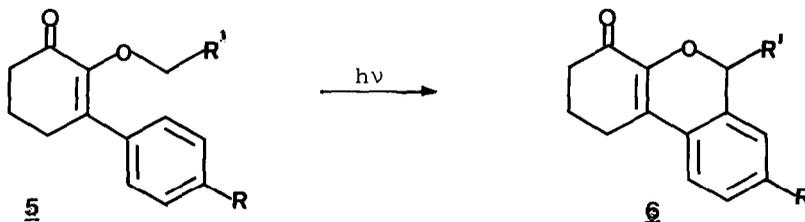
L'irradiation de la méthoxychalcone 1 fournit simultanément le stéréoisomère provenant de l'isomérisation au niveau de la liaison éthylénique et un alkyldène oxétanol (2). Cette réaction est étonnante dans la



mesure où les dérivés de flavones 3, de structure très voisine (2) et les dialkylaminochalcones (3) conduisent à une hétérocyclisation du groupe alkoxy ou du groupe dialkylamino sur le substituant aryle.



Nous avons voulu vérifier si les alcoxy-2 aryl-3 cyclohexène-2 ones 5 sont susceptibles de conduire sélectivement à une photocyclisation analogue à celle des flavones, alors qu'en absence de substituants aryles, les alcoxy-2 cyclohexénones fournissent souvent avec d'excellents rendements les systèmes oxétanniques correspondants (4).



	R	R'	Conversion (%)	Rendement (6)
a	H	H	80	50
b	H	CH ₃	90	35
c	H	CO ₂ C ₂ H ₅	70	20
d	OCH ₃	H	70	30
e	OCH ₃	CH ₃	70	20

Lorsqu'une solution méthanolique de 5a ($10^{-2} \text{M} \times \text{L}^{-1}$) est irradiée à 254 nm, il y a formation d'un produit majoritaire dont la structure 6a est établie sur la base de ses propriétés spectroscopiques (5). De la même manière, 6b-6e sont obtenus par irradiation des énones 5b-5e correspondantes. Aucun produit oxétannique n'a pu être caractérisé dans le mélange réactionnel obtenu au cours de ces irradiations. Pour de faibles durées d'irradiation, le produit cyclisé 6 se forme également à 313 et 366 nm ; cependant, le composé 6, qui absorbe fortement la lumière à ces longueurs d'onde, subit une dégradation photochimique et n'est pas isolé pour des taux de conversion élevés. La photocyclisation sélective observée pour 5 montre que la réaction qui a lieu dans le cas des flavones peut être généralisée. Il semble donc que l'on puisse relier la réactivité photochimique des alcoxy-2 énones conjuguées avec leurs contraintes stériques ou leur mobilité conformationnelle (1).

Références

- 1) J.C. Arnould, A. Enger, A. Feigenbaum et J.P. Pete, *Tetrahedron* **35**, 2501 (1979).
- 2) a) A.C. Waiss et J. Corse, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2068 (1965)
b) A.C. Waiss, R.E. Lundin, A. Lee et J. Corse, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6213 (1967)
c) T. Matsuura et H. Matsushima, *Tetrahedron* **24**, 6615 (1968)
d) S. Gupta et S. Mukerjee, *Indian J. Chem. II*, 1263 (1973).
- 3) J.C. Arnould, J.P. Pete, *Tetrahedron Letters*, 2459 (1975).
- 4) a) A. Feigenbaum et J.P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 351 (1977)
b) A. Enger, A. Feigenbaum, J.P. Pete et J.L. Wolfhugel, *Tetrahedron*, **34**, 1509 (1978) + références citées.
- 5) Tous les composés présentent des propriétés spectroscopiques et une analyse élémentaire ou un spectre de masse haute résolution satisfaisants.
- 6) Le rendement est calculé par rapport à la quantité de 5 effectivement transformée.

(Received in France 30 September 1983)