

## CYCLISATION PHOTOCHIMIQUE D'ALKYL-2 ARYL-3 CYCLOHEXÈNE-2 ONES

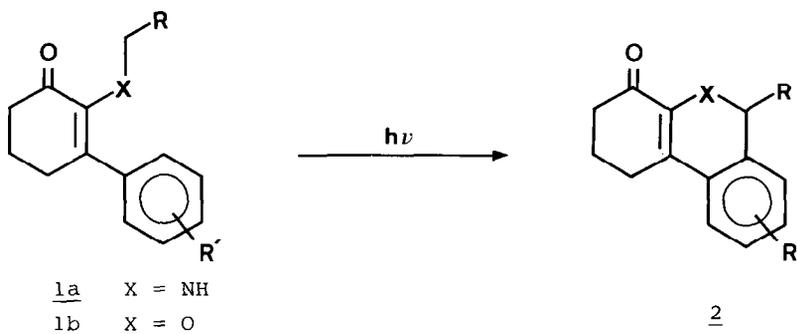
Yves FORT et Jean-Pierre PETE

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

*Summary* : In methanol, 2-alkyl-3-aryl-2-cyclohexenones undergo an oxidative photocyclization at 254 nm to provide polycyclic compounds with a phenanthrenic skeleton.

L'irradiation dans l'ultraviolet des énones conjuguées substituées en  $\alpha$  par un groupement alkyle, alcoxy ou dialkylamino conduit respectivement à des systèmes cyclobutaniques, oxétanniques et azétidiniques (1). L'arrachement d'un hydrogène  $\gamma$  par le carbonyle, excité dans un état singulet, a été rendu responsable de ces cyclisations (2).

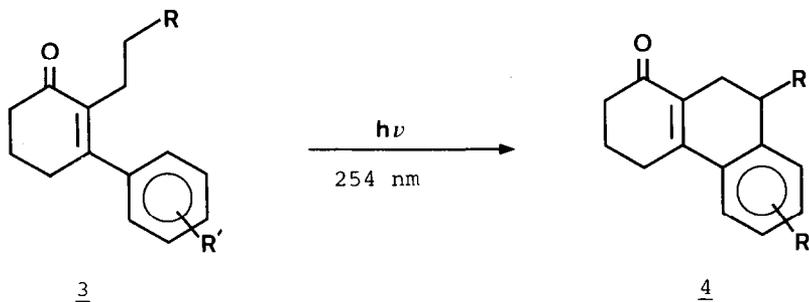
Lorsque les alkylamino-2 aryl-3 cyclohexène 2 ones 1a et les alcoxy-2 aryl-3 cyclohexène-2 ones 1b sont photolysées, on observe une cyclisation



oxydante sur le noyau benzénique (3-4) ; l'arrachement d'un H $\gamma$  par le carbonyle excité peut, là encore, rendre compte de la cyclisation observée.

La photolyse de 1a ayant lieu dans une bande de transfert de charge (5), un transfert d'électron peut cependant précéder l'arrachement de l'hydrogène  $\gamma$  par l'atome d'oxygène du carbonyle et un tel processus ne peut être complètement exclu pour le composé 1b.

Dans ce travail, nous avons cherché à savoir si le même type de cyclisation pouvait intervenir pour  $X = CH_2$  lorsqu'aucun transfert de charge n'était susceptible d'intervenir et nous avons soumis les alkyl-2 aryl-3 cyclohexéne-2 ones 3 à l'action de la lumière UV.



Tableau

Produit irradié (a)	R	R'	Conversion	Rendement en 4
<u>3a</u>	H	H	43%	40%
<u>3b</u>	CH <sub>3</sub>	H	50%	30%
<u>3c</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	60%	25%
<u>3e</u>	H	OMe	47%	15%
<u>3d</u>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	75%	15%

(a)  $C 10^{-2} M$  dans le MeOH

(b) Rendement par rapport au produit converti.

Lorsque 3a est irradié dans la bande ( $n\pi^*$ ) à 360 nm dans l'éther, le méthanol, le cyclohexane, l'acétonitrile, aucune transformation n'est détectée. Par contre, par photolyse à 254 nm dans les mêmes solvants, l'éther ou l'isopropanol, on peut isoler un nouveau produit auquel on attribue la structure 4a sur la base de ses propriétés spectroscopiques (6). L'analyse CLHP du mélange réactionnel de la photolyse à 314 nm n'indique la présence que d'une faible quantité du produit cyclisé ; en effet, la forte absorption de 4 ( $\epsilon_{313} = 15000$ )

limite considérablement le taux de conversion lors de l'irradiation à cette longueur d'onde. La réaction a été généralisée aux composés 3b-3e (tableau).

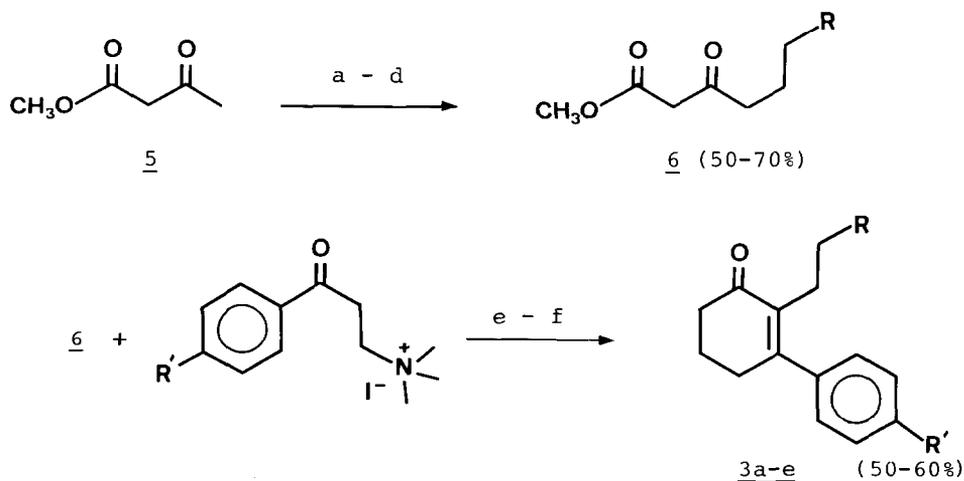
Dans le but d'acquérir des renseignements complémentaires sur le mécanisme réactionnel, nous avons irradié 3a en présence d'acétophénone, de p.méthoxyacétophénone, de benzophénone ou dans l'acétone, dans des conditions où l'essentiel de la lumière est absorbé par le sensibilisateur.

Dans aucune de ces irradiations, nous n'avons pu détecter de produit de cyclisation. De même, nous avons pu montrer que de faibles quantités de naphthalène sont sans effet sur le cours de la réaction ; ces résultats sembleraient indiquer que la réaction observée est une réaction de l'énone dans un état excité singulet ou triplet de niveau supérieur (7).

Puisqu'une oxydation prend place au cours de la transformation 3 → 4 nous avons irradié 3 en présence d'oxygène ou d'iode comme agent oxydant. Pourtant, nous n'avons pas noté de modification notable du rendement en produit cyclisé.

La réaction peut être décrite par l'arrachement intramoléculaire hydrogène  $\gamma$  sur la chaîne par le carbonyle excité, suivi d'une cyclisation du biradical intermédiaire et de l'oxydation du produit cyclisé dans le milieu réactionnel ou au cours de l'isolement ; cependant, d'autres chemins réactionnels plus complexes actuellement envisageables ne sont pas exclus (8).

Les produits de départ ont pu être préparés de manière satisfaisante selon le schéma.



- a) NaH/THF/15 mn ; b) BuLi/-78°C/15 mn ; c) RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-X/THF/1 h ; d) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ;  
 e) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-Na<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/Reflux/8 h ; f) KOH-H<sub>2</sub>O/Reflux/4 h .

## Références

1. a) R.A. CORMIER, W.L. SCHREIBER, W.C. AGOSTA, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 4873 ; 1974, 96, 1887  
b) A. FEIGENBAUM, J.P. PETE, Bull. Soc. Chim. France, 1977, 351  
c) J.C. ARNOULD, J.P. PETE, Tetra. Let., 1975, 2459 et 2453.
2. a) R.A. CORMIER, W.C. AGOSTA, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 618  
b) J.C. ARNOULD, J. COSSY, J.P. PETE, Tetra. Let., 1976, 3919  
c) A. ENGER, A. FEIGENBAUM, J.P. PETE, J.L. WOLFHUGEL, Tetrahedron, 1978, 34, 1509.
3. a) A.C. WAISS, J. CORSE, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2068  
b) A.C. WAISS, R.E. LUNDIN, A. LEE, J. CORSE, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 6213  
c) T. MATSUURA, H. MATSUSHIMA, Tetrahedron, 1968, 24, 6615  
d) T. MATSUURA, H. MATSUSHIMA, R. NAKASHIMA, Tetrahedron, 1970, 26, 435  
e) S. GUPTA, S. MUKERJEE, Indian J. Chem. II, 1973, 1263.
4. a) J. COSSY, J.P. PETE, Heterocycles, accepté pour publication  
b) J.P. PETE, D. SCHOLLER, Tetra. Let., soumise à publication.
5. a) J. COSSY, Thèse de Doctorat es Sciences, Reims, 1979  
b) J.C. ARNOULD, J. COSSY, J.P. PETE, Tetrahedron, 1981, 37, 1921.
6. Les spectres I.R., U.V., R.M.N. <sup>1</sup>H, Masse et la composition centésimale ou le spectre de masse haute résolution des composés nouveaux sont en accord avec les structures proposées.
7. K. SCHAFFNER, O. JEGER, Tetrahedron, 1974, 30, 1891.
8. Les études en cours montrent, en particulier, un effet de concentration sur la formation photochimique de 4.

(Received in France 26 October 1983)