

ISOMERISATION D'ENDOPEROXYDES-1,4 DE POLYARYLFULVENES EN DIOXETANNES-1,2

J. P. LE ROUX* et C. GOASDOUE

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 29 May 1975; Received in the UK for publication 29 May 1975)

Abstract—The sensitized photo-oxygenation of polyarylfulvenes gives the corresponding 1,4-endoperoxides, which rearrange into 1,2-dioxetanes, these undergo thermal induced luminescence and reduction into cis-1,2-diols. A polar mechanism for the rearrangement is supported by the influence of the acidity of the reaction medium and by the effects due to the substitution of the fulvene ring. This is the first example of isomerisation of 1,4-endoperoxides into 1,2-dioxetanes with characterization and isolation of intermediates.

L'isomérisation d'endoperoxydes-1,4 en endoperoxydes-1,2 ou dioxétannes est une réaction qui a été souvent postulée pour expliquer certains réarrangements de photooxydes-1,4. Ce fut le cas notamment pour les isomérisations des endoperoxydes-1,4 d'anthracènes, de furannes ou de pyrroles (Fig. 1).¹⁻³

L'étude que nous avons effectuée sur les photooxydes de fulvènes arylés **1a-g**, nous a permis de montrer que le réarrangement des photooxydes-1,4,2 en dioxétannes **3** est général pour cette série de peroxydes. L'existence de cette isomérisation a été établie soit par l'isolement effectif des dioxétannes **3a-c**, **e-g**, soit dans un seul cas **3d** par isolement de la dicétone **6d** qui provient de la scission du dioxétanne **3d** correspondant. La structure des dioxétannes **3** a été démontrée par l'étude de leurs propriétés spectroscopiques et analytiques et de leurs propriétés chimiques schématisées dans la Fig. 2.

Photooxyde du pentaphénylfulvène **2a**

Lorsque le photooxyde **2a** est dissous à température ordinaire dans le benzène, il se transforme lentement selon deux processus déjà observés chez des photooxydes-1,4.^{4,5}

D'une part il s'isomérisé en bis-époxyde **4a** et d'autre part il se décompose en pentaphénylfulvène **1a** et oxygène moléculaire. Une élévation de température ne fait qu'accélérer ces deux modes d'évolution.

Une transformation d'un type tout différent est observée si à la solution benzénique de **2a** on ajoute des agents acides tels que du méthanol, de l'éthanol, de l'acide p-nitrobenzoïque ou du chlorure de zinc. On constate alors la précipitation en rendement élevé (85%) du

dioxétanne **3a**. Dans un milieu moins acide que ceux qui précèdent, tel l'isopropanol par exemple, la transformation de **2a** en **3a** ne se produit pas de façon notable à température ordinaire. Si on porte la solution à reflux, on observe une rapide transformation de **2a** en un mélange constitué de bis-époxyde **4a** (23%) de pentaphénylfulvène **1a** (13%) et de la dicétone **6a** (30%) qui provient de l'ouverture du dioxétanne **3a** (Fig. 2).

Rôle des substituants : effets directeurs, effets favorisants

Effet des substituants en 6. L'influence de la nature des substituants R_6 a été nettement mise en évidence chez les photooxydes tétraphénylés en 1, 2, 3, 4. Lorsque $R_6 = p-C_6H_4OCH_3$, l'isomérisation de **2e** en **3e** a lieu de façon notable à l'état cristallisé ou en solvant aprotique, dès la température ordinaire. Lorsque $R_6 = p-C_6H_4Cl$ ou $R_6 = CH_3$, le comportement des photooxydes **2c** et **2b** est semblable à celui du photooxyde de pentaphénylfulvène **2a**, et un milieu protique est nécessaire pour que soit observée à température ordinaire l'isomérisation en dioxétanne **3**.

Lorsque $R_6 = p-C_6H_4NO_2$ le passage au dioxétanne **3d** n'est pas observé à température ordinaire en milieu protique (benzène-méthanol). Ce n'est qu'à température plus élevée (60°C) que l'obtention de la dicétone **6d** prouve le passage par le dioxétanne **3d**.

Enfin, dans le cas du photooxyde de tétraphénylfulvène **2h** ($R_6 = H$) l'action du méthanol au reflux se révèle incapable d'induire l'isomérisation en dioxétanne et seules sont observées l'isomérisation en bis-époxyde **4h** et la décomposition en tétraphénylfulvène **1h** et oxygène moléculaire.⁴

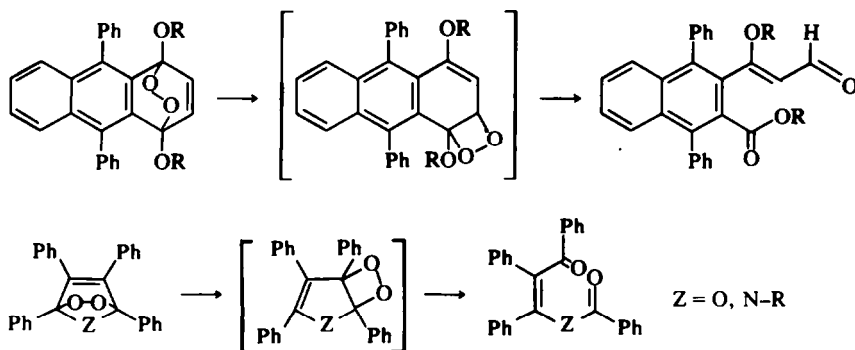
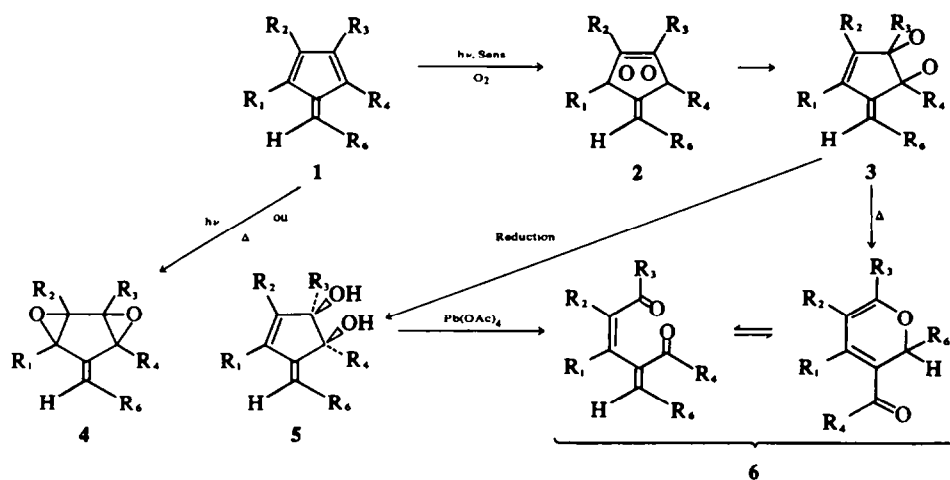


Fig. 1.



- a:** $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_6 = C_6H_5$
b: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_6H_5, R_6 = CH_3$
c: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_6H_5, R_6 = pC_6H_4Cl$
d: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_6H_5, R_6 = pC_6H_4NO_2$
e: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_6H_5, R_6 = pC_6H_4OCH_3$
f: $R_1 = R_2 = R_3 = R_6 = C_6H_5, R_4 = H$
g: $R_1 = R_3 = R_4 = C_6H_5, R_2 = R_6 = H$
h: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_6H_5, R_6 = H$

Fig. 2.

Effets directeurs des substituants portés par le cycle. Lorsque dans un fulvène le noyau fulvénique est substitué dissymétriquement, on pouvait s'attendre à ce que l'isomérisation de son photooxyde 2 donne naissance à deux dioxétanes 3 et 3'.

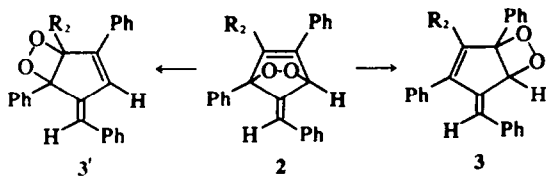


Fig. 3.

Nous avons constaté, dans les cas (2f et 2g) où nous avons étudié de tels peroxydes, qu'en fait n'était produit qu'un seul dioxétanne.

C'est ainsi que l'action de milieux protiques (MeOH) transforme le photooxyde 2f du tétraphényl-1,2,3,6 fulvène en le seul dioxétanne 3f.

Le triphényl-1,3,6 fulvène 1g se distingue des autres fulvènes étudiés en ce que nous n'avons pu isoler son photooxyde-1,4 2g, même en opérant la photooxydation à basse température ($-70^\circ C$). En effet une étude RMN nous a permis de montrer que déjà à $-60^\circ C$ ($CDCl_3$) le photooxyde 2g est partiellement transformé en dioxétanne 3g. Nous avons pu isoler ce dernier et l'étude de ses propriétés nous a permis de lui attribuer la structure 3g.

Préparation et structure des composés nouveaux

Fulvènes. Seul des fulvènes 1 que nous avons étudiés⁶⁻⁸ le triphényl-1,3,6 fulvène 1g était nouveau. Nous l'avons préparé par condensation en milieu basique du benzaldéhyde sur le diphényl-1,4 cyclopentadiène.⁹

Photo-oxydes 2. Les photo-oxydes 2 ont été préparés à partir des fulvènes 1 par photo-oxygénation sensibilisée (bleu de méthylène, Rose Bengale, éosine) à basse température ($-70^\circ C$). Il faut réserver une place à part au fulvène triphénylé 1g. En effet, il nous a été impossible dans ce cas d'isoler le photo-oxyde correspondant 2g, même en opérant à basse température. Nous avons cependant réussi à mettre en évidence la formation de l'endoperoxyde-1,4 2g en provoquant à $0^\circ C$ son réarrangement en le céto-alcool 7g (20%) par action de la pipéridine.¹⁰

Tout comme le photo-oxyde 2g, le photo-oxyde du tétraphényl-1,2,3,6 fulvène 2f, s'isomérisé sous l'action de la pipéridine en le céto-alcool 7f déjà connu.¹¹

Bis époxyde 4a. La structure de bis-époxyde a été attribuée au composé 4a par examen de ses propriétés analytiques et spectroscopiques. Cette attribution a été

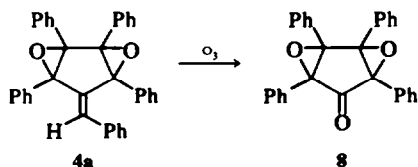


Fig. 5.

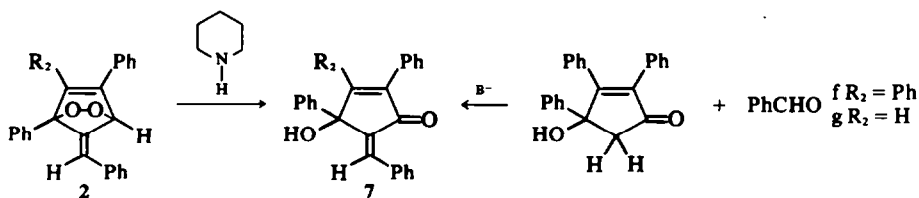


Fig. 4.

confirmée par le fait que l'action de l'ozone sur **4a** provoque la formation du céto-bis-époxyde **8**.¹²

Dioxétannes 3. Les dioxétannes **3a,b,c,e,f** peuvent être préparés facilement en ajoutant du méthanol aux solutions benzéniques des photo-oxydes **2** correspondants. Cette addition provoque la précipitation des cristaux de dioxétannes **3**.

Lorsque l'on applique au fulvène **1g** le même traitement que celui qui permet de passer des autres fulvènes **1** étudiés à leurs photo-oxydes **2**, on n'isole que l'aldéhyde α -pyranne **6g**.

Afin de démontrer le mécanisme qui conduit à cet aldéhyde nous avons procédé à la photo-oxydation sensibilisée (bleu de méthylène) de **1g** en solution dans CDCl₃ à basse température dans un tube de RMN, et nous avons étudié les variations du spectre quand remonte la température. A -60°C, nous observons le spectre du photo-oxyde-1,4 **2g**. Les protons H_a et H_b résonnent à 5.75 et 6.58 ppm. (Dans **2f**, les protons correspondants résonnent à 5.65 et 6.26 ppm.) On remarque dans le spectre enregistré à -60°C la présence de trois faibles signaux à 6.2, 6.76 et 7.18 ppm correspondants aux protons non aromatiques du dioxétanne **3g**, ce qui montre que même à -60°C dans le chloroforme l'isomérisation de **2g** en **3g** est déjà effective. Lorsque la température remonte à 0°C les signaux correspondants aux protons non aromatiques de **3g** augmentent cependant que ceux correspondants aux protons H_a et H_b de **2g** diminuent. Cette évolution se poursuit pour conduire à +15°C au spectre du dioxétanne **3g** pur. L'observation de signaux à 6.2 et 6.76 ppm est en accord avec la structure proposée puisque les protons correspondants du dioxétanne **3f** résonnent à 6.05 et 6.68 ppm (CDCl₃). Lorsque le température augmente, les signaux à 6.15, 6.7 et 9.75 ppm attribuables aux protons non aromatiques de l'aldéhyde α pyranne **6g** commencent à apparaître. Finalement à 40°C, nous observons le spectre de RMN de **6g** pur. La structure de dioxétanne proposée pour les composés **3** est en accord avec leurs propriétés analytiques et spectroscopiques (ir,uv-visible, RMN). Cette attribution est confirmée par le fait qu'ils sont réduits par les iodures et par la thiorée en cis diols-1,2 **5** et qu'ils se décomposent au chauffage en composés dicarbonylés **6** ou en α -pyranes carbonylés isomères, avec émission de lumière jaune-verte.

L'émission de lumière au chauffage est une caractéristique de la classe de composés que constituent les dioxétannes. Elle provient de la désactivation radiative des espèces carbonylées excitées que produit la scission des dioxétannes.¹³

Lorsque les dioxétannes **3** sont projetés sur un bloc Köfler on perçoit nettement l'émission de lumière

jaune-verte. En revanche cette émission est à peine perceptible lorsque la décomposition est effectuée en solution, et elle est trop faible pour pouvoir être analysée. Une explication à ce phénomène réside dans le fait que lorsque la décomposition de dioxétannes est effectuée en solution, seule est perçue l'émission de fluorescence (S₁ → S₀ + hν) des composés carbonylés produits. Dans le cas présent, il se trouve que les dicétones **6** (ou leurs isomères α pyraniques) n'ont pas d'émission de fluorescence perceptible. Nous avons donc utilisé un fluoresceur, l'éosine, auquel l'énergie d'excitation électronique peut être transférée. Lorsque les solutions de dioxétannes **3** sont chauffées en présence d'éosine, dans un spectrofluorimètre, l'analyse de la lumière émise montre que cette émission correspond à la fluorescence de l'éosine ($\lambda_{max} = 546$ nm).

Nous avons utilisé ce phénomène de luminescence pour mettre en évidence l'isomérisation du photo-oxyde **2d** en dioxétanne **3d**. On se souvient en effet que dans ce cas l'isomérisation du photo-oxyde en composé dicarbonylé **6d**, que nous supposons procéder intermédiairement de l'isomérisation de **2d** en **3d**, ne se produit de façon notable que vers 60°C et que dans ces conditions, il est vain de chercher à isoler le dioxétanne **3d**. En conséquence, nous avons photo-oxydé le fulvène **1d** dans le mélange acétone-méthanol en utilisant l'éosine comme sensibilisateur, puis nous avons chauffé à reflux les liqueurs de photo-oxydation. Le chauffage a provoqué l'apparition d'une luminescence qui a pu être identifiée à la fluorescence de l'éosine, phénomène qui plaide donc en faveur du passage par le dioxétanne **3d**.

Diols 5. Les diols **5** sont préparés par réduction des dioxétannes **3** par la thiorée ou par les iodures.¹⁴ La structure des diols **5** a été établie en démontrant en premier lieu celle du diol **5a** et en comparant ensuite ses propriétés spectroscopiques avec celles des autres diols **5**.

L'ozone oxyde le diol **5a** en le céto-diol cis **9** et acide benzoïque. Le céto-diol **9** était connu et il s'obtient par oxydation nitrique de la tétracyclone.¹⁵ Son obtention par oxydation de **5a** établit donc la structure de **5a** et démontre en particulier la stéréochimie de diol-1,2 cis.

Les propriétés analytiques et spectroscopiques (Tableau 4) de **5a** sont en accord avec la structure proposée. Dans le tableau sont exposées les principales propriétés spectroscopiques des diols **5**. Leur comparaison avec celles de **5a** permet par analogie d'attribuer la structure des composés **5**.

L'action de l'acide phénylboronique dans le benzène sur les diols **5** conduit à la formation d'esters **10** ce qui vient confirmer la stéréochimie cis pour les diols **5**. Une preuve supplémentaire de la structure cis des diols **5** vient

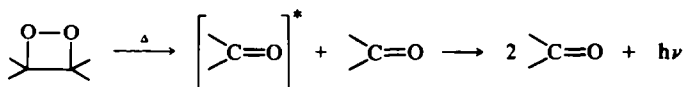


Fig. 6.

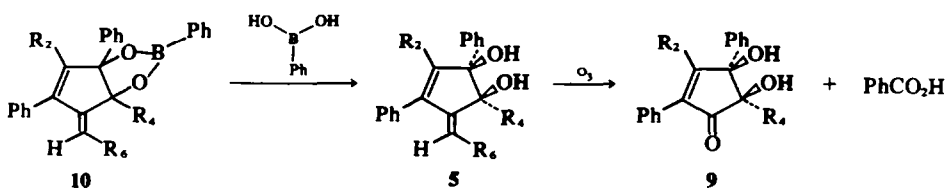


Fig. 7.

du fait que ces diols sont instantanément oxydés par le tétracétate de plomb¹⁶ en les composés obtenus par ailleurs par scission des dioxétannes 3. Notons au passage que le fait d'obtenir le diol 5f où figure une fonction alcool secondaire (RMN) démontre de quel côté se produit la migration du pont peroxydique qui conduit de 2f à 3f.

Composés dicarbonylés 6. Comme nous l'avons vu précédemment, les composés dicarbonylés 6 peuvent être obtenus par scission des dioxétannes 3 ou par oxydation des diols 5 par le tétracétate de plomb.

Les propriétés spectroscopiques des composés 6 sont résumées dans le Tableau 6. On constate que le composé triphénylé 6g, isomère du photo-oxyde 2g, se distingue par son absorption visible-UV et par son absorption IR où le groupement aldéhydique absorbe particulièrement bas (1640 cm⁻¹).

La comparaison du spectre de RMN du ¹³C de l'aldéhyde 6g avec celui du triphényl-2,4,6 benzyl-6 α -pyranne 11¹⁷ montre que chez ce composé la structure α -pyrannique est fortement prédominante.

En effet, on remarque dans le spectre de RMN ¹³C (avec irradiation des protons) de 6g un singulet à 74.5 ppm correspondant à un carbone aliphatique substitué par un oxygène. Dans le spectre "off resonance" ce signal est dédoublé ce qui indique qu'il correspond à un carbone tertiaire.

Dans l' α -pyranne 11 le carbone aliphatique correspondant résonne à 85.53 ppm. L'écart de 9 ppm environ entre les fréquences de résonance de ces deux carbones s'explique par le fait que le carbone alicyclique est tertiaire dans 6g et quaternaire dans 11. Dans le spectre de RMN ¹³C de 6g on relève également la présence d'un singulet à 102.3 ppm qui se dédouble en l'absence de découplage avec les protons. Ce signal peut être attribué au carbone éthylénique tertiaire de 6g, blindé par l'oxygène situé en β . En effet on retrouve dans le spectre de l' α -pyranne 11 un signal à 99.95 ppm pour le carbone correspondant C₃.

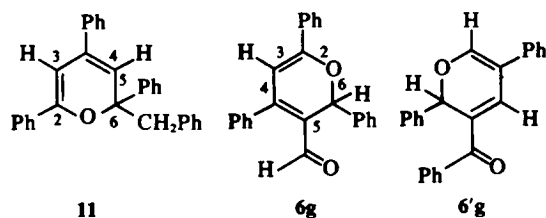


Fig. 8.

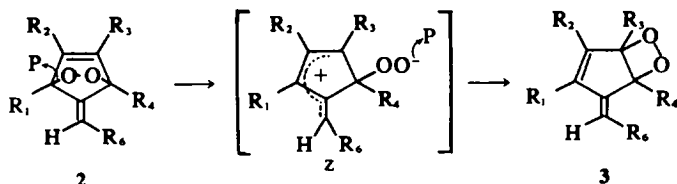


Fig. 9.

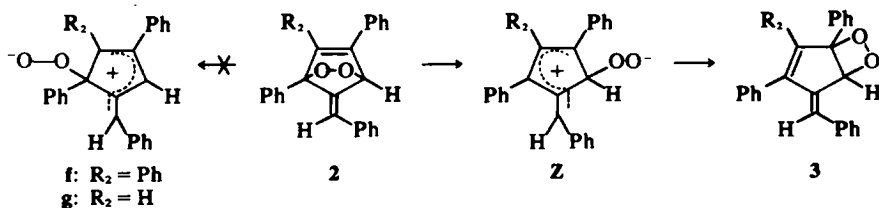


Fig. 10.

On note en outre dans le spectre de RMN ¹³C de 6g la présence d'un singulet à 189.3 ppm se dédoublant en l'absence de découplage avec les protons, et qui correspond donc à un carbone aldéhydique.

On ne trouve pas dans le spectre de 6g de signaux vers 200 ppm correspondants à un groupement benzoylé α,β -insaturé, ce qui vient en confirmation des observations précédentes et indique que l'équilibre α -pyranne, diénone est fortement déplacé vers la forme α -pyrannique pour le composé 6g.

En revanche dans le spectre de RMN ¹³C de 6a, on note outre l'absence de signaux correspondants à des carbones alicycliques ou à des carbones éthyléniques- β d'éthers d'énols, la présence d'un signal à 199.2 ppm correspondant à un carbone de fonction cétonne et que l'on peut attribuer aux deux carbonyles des groupements benzoylés α,β -insaturés de la forme ouverte.

Ces résultats conduisent à penser que la forme ouverte dicarbonylée est fortement dominante chez les composés 6a-f alors que pour l'aldéhyde 6g c'est la forme α -pyrannique qui domine. Le fait que le photo-oxyde 2g s'isomérisse en l'aldéhyde α pyrannique 6g et non en le benzoyl α -pyranne 6'g démontre que le dioxétanne intermédiaire 3g résulte de la migration allylique-1,3 du pont peroxydique et non de la migration-4,2.

DISCUSSION

L'étude de l'influence du milieu réactionnel sur l'isomérisation des photo-oxydes 2 en dioxétannes 3 (réalisée sur le photo-oxyde 2a) montre que l'aptitude du milieu à solvater les anions (acidité ou proticité) est un facteur favorisant. Cette constatation conduit à proposer l'hypothèse selon laquelle interviendrait intermédiairement une espèce telle que le zwitterion Z.

Dans cette hypothèse il est clair que les substituants R doivent influencer et sur la vitesse et sur l'orientation de l'isomérisation de 2 en 3. Effectivement, la facilité de l'isomérisation des photo-oxydes tétraphénylés en 1,2,3,4 2a-e croît avec l'aptitude du reste R₆ à stabiliser une charge positive en 6 (p-C₆H₄OCH₃ > C₆H₅, CH₃, p-C₆H₄Cl > p-C₆H₄NO₂ > H). Les photo-oxydes 2f et 2g (R₁ = Ph, R₄ = H) ne conduisent respectivement qu'à un seul dioxétanne. La structure de ces dioxétannes 3f et 3g indique que la rupture d'une liaison carbone-oxygène dans 2f et 2g s'effectue de façon à former le carbocation le plus stable.

Une explication au comportement singulier du photo-oxyde 2g (que nous n'avons pu isoler) peut être trouvée

dans le fait que ce photo-oxyde est moins encombré que les autres photo-oxydes étudiés ici. En conséquence, les noyaux phényles situés en 1,3,6 sont plus aptes à stabiliser une espèce intermédiaire telle que le zwitterion Z. Par suite, l'isomérisation de 2g en 3g se trouve facilitée et devient prépondérante par rapport aux autres modes d'évolution du photo-oxyde 2g.

Signalons pour terminer qu'il nous est impossible de trancher entre une réaction concertée dont l'état de transition ressemblerait à Z et une réaction où l'ionisation de 2 en Z est effective. En effet, les considérations de stéréosélectivité qui permettent d'ordinaire de répondre à ce genre d'alternative se révèlent ici sans objet puisque la transposition allylique qui résume le passage de 2 à 3 concerne un atome d'oxygène.

Il est à remarquer que dans tous les cas où semblent intervenir des isomérisations de photo-oxydes en dioxétannes, la production intermédiaire d'un zwitterion comparable à Z peut être raisonnablement envisagée puisque la présence d'un hétéroatome jointe aux autres possibilités de délocalisation conférerait à cet ion une certaine stabilité.

PARTIE EXPERIMENTALE

La source lumineuse employée est un arc à vapeur de mercure haute pression à faisceau dirigé type SP500 Philips. Les points de fusion instantanée ont été déterminés au bloc chauffant de Kofler. Les spectres d'absorption IR des différents composés, en suspension dans KBr ou en solution dans CCL₄, ont été enregistrés sur spectrographe Perkin-Elmer modèle 357. Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian Techtron modèle 635. Les spectres de RMN ¹H ont été réalisés sur des spectrographes Varian A60 ou EM360, en solution dans CDCl₃ ou le DMSO-d₆ avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les spectres de RMN ¹³C ont été enregistrés sur spectrographe Varian XL 100 ou Jeol PS 100. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil AEI de type MS30. Les données spectroscopiques qui ne sont pas citées sont en accord avec les structures proposées. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse du CNRS ou au Laboratoire de Microanalyse de l'Université de Paris VI, que nous sommes heureux de pouvoir remercier ici. Les éléments analysés sont soulignés dans la formule brute des composés. La marge d'erreur tolérée est de 0.3%.

Triphényl-1,3,6 fulvène 1g. Diphenyl-1,4 cyclopentadiène (1 g) et benzaldéhyde (1 ml) en solution dans 20 ml de méthanol sont portés au reflux. Après addition de 20 ml de potasse méthanolique à 5% la solution est maintenue à ébullition pendant 10 min. Après refroidissement, on filtre le précipité rouge. On obtient 1.28 g (90%) de fulvène 1g. F ins. déc. 121°C (MeOH). Analyse C₂₄H₁₈. UV (éther) λ_{max} nm (log ε): 435 (3.09); 340 (4.40); 270 (4.46).

Etude des photo-oxydes 2a à 2g

Préparation des photo-oxydes 2a à 2f. On dissout 0.100-0.200 g de fulvène dans 25 à 50 ml d'acétone saturée en bleu de méthylène.

La solution refroidie à -70°C est irradiée sous barbotage d'oxygène. Les radiations de longueurs d'onde inférieures à 480 nm sont éliminées en interposant une solution 6M de chromate de potassium. Lorsqu'il ne reste plus de fulvène, la solution est lavée à l'eau et extraite à l'éther. L'évaporation de la phase organique à 0°C provoque l'apparition de cristaux incolores (Tableau 1).

Action de la pipéridine sur les photo-oxydes 2f et 2g

(a) *Photo-oxyde 2f.* On dissout le photo-oxyde 2f (0.08 g) dans le tétrahydrofurane. On ajoute 1 ml de pipéridine et on refroidit à 0°C. Après 12 h la solution est additionnée d'éther, lavée à l'eau jusqu'à neutralité. On obtient 0.03 g (40%) de cristaux incolores identifiés au céto-alcool 7f obtenu par condensation du benzaldéhyde sur l'hydroxy-4 triphényl-2,3,4 cyclopentène-2 one.¹¹

(b) *Photo-oxyde 2g.* On dissout le triphénylfulvène 2g (0.22 g) dans une solution saturée de Rose Bengale dans le tétrahydrofurane. La solution refroidie à -70°C est soumise à la réaction de photo-oxydation. Après disparition du fulvène 1g, on additionne 3 ml de pipéridine en solution dans quelques ml de THF préalablement refroidi. On maintient la température à 0°C pendant 12 h. La solution est additionnée d'éther, lavée à l'eau jusqu'à neutralité. On obtient 0.052 g (22% par rapport au fulvène 1g) de céto-alcool 7g F ins. déc. 213°C (éther isopropylique).

Tableau 2

	7f R ₂ = Ph R ₄ = H	7g R ₂ = H R ₄ = H
analyse	C ₃₀ H ₂₂ O ₂	C ₂₄ H ₁₇ O ₂
spectre ν(C=O) cm ⁻¹	1680	1680
IR (CCL ₄) ν(OH) cm ⁻¹	3432, 3600	3448, 3600
spectre UV-Visible	270 (4.41)	270 (4.39)
(éther) λ _{max} nm (log ε)	épaul. à 315 (4.31)	épaul. à 307 (4.15)
spectre de RMN (CDCl ₃)		1 H(s) à δ = 6.6 ppm

Bis époxyde 4a

Chauffage du photo-oxyde 2a dans le benzène. On chauffe le photo-oxyde 2a (0.04 g) 15 min à 80°C dans le benzène. La solution rougit et par refroidissement, des cristaux incolores précipitent (0.02 g, 50%) F ins. déc. 252°C (éther), identifiés au bis-époxyde de pentaphényl-fulvène 4a.⁴ La chromatographie sur couche mince de silice de la liqueur mère permet d'isoler à côté de 0.002 g de bis-époxyde 4a, 0.009 g (25%) de pentaphénylfulvène 1a.

*Structure du bis-époxyde 4a: oxydation par l'ozoné en céto-bis-époxyde 8.*¹² On soumet pendant 30 min le bis-époxyde 4a (0.1 g) en solution dans l'acétate d'éthyle, à un barbotage d'air enrichi en ozone. La solution est lavée au bicarbonate aqueux et à l'eau, extraite à l'éther. La solution organique après séchage sur MgSO₄, fournit par évaporation 0.06 g (76%) de céto-bis-époxyde 8.¹² F ins. déc. 192°C (éther) identifié à un échantillon authentique. La solution alcaline est acidifiée, extraite à l'éther. On obtient 0.002 g d'acide benzoïque (8%).

Tableau 1

	2b R ₆ = CH ₃ ,	2c R ₆ = p-C ₆ H ₄ Cl	2d R ₆ = p-C ₆ H ₄ NO ₂	2e R ₆ = p-C ₆ H ₄ OCH ₃ ,	2f R ₄ = H; R ₆ = C ₆ H ₅ ,
Rendement (%)	76	85	74	87	72
F. ins. déc. (éther)	160°C	165°C	175°C	130°C	125-130°C
Analyse	C ₃₁ H ₂₄ O ₂	C ₃₆ H ₂₅ ClO ₂	C ₃₆ H ₂₅ NO ₄	trop instable	C ₃₀ H ₂₂ O ₂
Spectre UV (éther)	225 (4,4)	255 (4,36)	265 (4,2)	trop instable	260 (4,36)
λ _{max} nm (log ε)	260 (4,0)	épaulement à 325 (3,07)			
Spectre de RMN (CDCl ₃) δ ppm	3H(d) centre à 2-3 ppm				1H(s) à 5-65 ppm 1H(s) à 6-26 ppm

Dioxétanes 3

Isomérisation de l'endoperoxyde-1,4 2a en dioxétanne 3a. (1) *Action des agents acides.* On dissout le photo-oxyde 2a dans les milieux suivants: benzène-méthanol (1-1) benzène-éthanol (1-1), benzène saturé en acide p-nitrobenzoïque, benzène saturé en ZnCl₂. Après 1 h, on centrifuge les cristaux légèrement jaunes de dioxétanne 3a (85%) F ins. déc. 150°C (MeOH) avec luminescence jaune-vert, libérant l'iode d'une solution de KI dans le mélange acide acétique, chloroforme. UV (éther) λ_{max} (log ϵ): 323 nm (4.33). Analyse C₃₆H₂₆O₂. (2) *Chauffage dans l'isopropanol.* On chauffe au reflux une solution de 0.055 g de photo-oxyde 2a dans l'isopropanol. Au refroidissement les cristaux incolores de bis-époxyde 4a précipitent (0.013 g). La chromatographie de la liqueur mère fournit 0.016 g de dicétone 6a (30%) et 0.007 g de pentaphénylfulvène 1a (13%).

Dioxétanes 3b,c,e,f. Les photo-oxydes 2b,c,e,f sont dissous dans le mélange benzène-méthanol (1-1). La solution se colore en jaune. Après 15 min environ, on centrifuge les cristaux jaunâtres de dioxétanes 3b,c,e,f.

Isomérisation du photo-oxyde 2g en dioxétanne 3g

On dissout 0.14 g de fulvène 1g dans l'acétone, on ajoute quelques ml d'une solution de bleu de méthylène dans le méthanol. Cette solution est refroidie à -70°C puis photo-oxydée à cette température. On laisse ensuite remonter la température et la solution est maintenue à 0°C pendant 30 min. Le bleu de méthylène est éliminé par lavage à l'eau glacée. La phase organique est séchée sur MgSO₄ à 0°, évaporée à 0° sous vide (2 mm). L'évaporation du solvant provoque la cristallisation du dioxétanne 3g.

Diols 5

Réduction des dioxétanes 3. (a) *Par la thiourée.*¹⁴ Les dioxétanes 3a,b,c,e,f sont dissous dans le mélange benzène-méthanol (1-1), on ajoute la thiourée (excès 10 fois par

rapport au peroxyde-1,2). Aussitôt un louche apparait qui va s'amplifiant jusqu'à rendre la solution opaque (il s'agit d'une précipitation de soufre colloïdal). Lorsque la réaction est terminée, la solution est lavée à l'eau et extraite à l'éther. Après évaporation du solvant, les diols 5a,b,c,e,f cristallisent. Ils sont purifiés par chromatographie sur couche mince de silice.

(b) *Par l'iodure d'ammonium.* Une suspension de 0.100 g de dioxétanne 3g dans une solution de 1 g d'iodure d'ammonium dans 10 ml d'alcool méthylique est maintenue à 0° pendant 3 h. L'iode libéré est décoloré par une solution de thiosulfate de sodium. La solution est lavée à l'eau, extraite à l'éther. La chromatographie sur couche mince de la phase organique permet d'isoler 0.046 g (46%) de diol 5g.

Propriétés chimiques des diols 5

(a) *Oxydation par l'ozone.* On soumet à l'action d'un courant d'oxygène enrichi en ozone, une solution refroidie (-70°C) de diol 5a (0.084 g) dans le chlorure de méthylène. La solution est purgée à l'azote, puis additionnée de 0.1 g de triphénylphosphine. Chromatographiée sur couche mince de silice, elle fournit 0.015 g (20%) de céto-diols 9 identifiés à un échantillon authentique.¹³

(b) *Action de l'acide phénylboronique sur les diols 5: Esters 10.* Les diols 5a,b,c,e,f,g sont dissous dans le minimum de benzène anhydre. On ajoute l'acide phénylboronique (4 fois la quantité stoechiométrique). Lorsqu'il ne reste plus de diol, la solution est lavée au bicarbonate puis à l'eau, et extraite à l'éther. Par évaporation, les esters 10a,b,c,e,f,g cristallisent.

Composés carbonyles 6

(1) *Scission thermique des dioxétanes 3a,b,c,e,f,g.* On chauffe les dioxétanes 3a,b,c,e,f,g au reflux du benzène. Après évaporation, les composés 6a,b,c,e,f,g cristallisent. (2) *Chauffage du photo-oxyde 2d en milieu protique.* On chauffe 0.100 g de photo-oxyde 2d au reflux du mélange benzène-méthanol (1-1). Après évaporation des solvants, la dicétone 6d cristallise (0.044 g). (3) *A partir des diols 5a,b,c,e,f,g: oxydation par le tétracétate de*

Tableau 3.

	3b	3c	3e	3f	3g
Rendement (%)	73	79	96	75	70
F ins. déc. (MeOH)	130°C	130°C	110°C	100°C	110°C
Spectre UV (éther)	290	324	325	320	287
λ_{max} (log ϵ)	(3.94)	(4.54)	(4.43)	(4.38)	(4.29)
Spectre de RMN (CDCl ₃)				2H(s) à $\delta = 6.05$; 6.68 ppm	3H(s) à $\delta = 6.2$; 6.76; 7.18 ppm

Tableau 4.

	5a	5b	5c	5e	5f	5g
Rendement (%)	90	76	49	81	67	46
F ins. déc. (éther)	218°C	230°C	190°C	205°C	204°C	120°C
Analyse	C ₃₆ H ₂₈ O ₂	C ₃₁ H ₂₆ O ₂	C ₃₆ H ₂₇ ClO ₂	C ₃₇ H ₃₀ O ₃	C ₃₀ H ₂₄ O ₂	C ₂₄ H ₂₀ O ₂
IR (CCL ₄)	3575 3552	3584	3584	3584 3550	3592	3592
ν OH cm ⁻¹	3500	3516	3512	3512	3528	3526
UV (Et ₂ O)	330	295	330	340	325	293
λ_{max} nm (log ϵ)	(4.49)	(4.25)	(4.50)	(4.52)	(4.51)	(4.34)
RMN δ (ppm)	(CDCl ₃)	(CDCl ₃)		(CDCl ₃)	(DMSO D ₆)	(DMSO D ₆)
	1H(s) à 6.62 ppm	3H(d) centré à 1.55 ppm		3H(s) à 3.8 ppm	1H(d) à 4.3 ppm le couplage (J = 6 Hz) disparaît par addition de D ₂ O	1H(d) à 4.52 ppm $\delta = 5.82$ ppm (J = 6 Hz) échange. à D ₂ O 1H(s) à 6.2 ppm 1H(s) à 6.55 ppm

Tableau 5.

	10a	10b	10c	10e	10f	10g
Rendement (%)	80	61	86	79	69	72
F. ins. déc. (éther)	214°C	205°C	265°C	215°C	100°C	155°C
IR(KBr) $\nu(\text{O-B}) \text{ cm}^{-1}$	1330	1320	1320	1320	1340	1350
Masse	$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{BO}_2$ —	$\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{BO}_2$ 516	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{BClO}_2$ 612	$\text{C}_{43}\text{H}_{33}\text{BO}_3$ 608	$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{BO}_2$ 502	$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{BO}_2$ 426

Tableau 6.

	6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g
Rendement (%) par rapport aux dioxétannes 3)	50	60	59		78	43	79
F. ins. déc. (éther isopropylique)	165	208	160	164	160	144	130
Analyse	$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{ClO}_2$	$\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{NO}_4$	$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{O}_3$	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$
IR(KBr) $\nu\text{C} = 0 \text{ cm}^{-1}$	1655	1655	1650	1655	1655	1660 1680	1640
UV (éther) λ_{max} nm (log ϵ)	255 (4.49) épaulement à 280 (4.37)	220 (4.45) 245 (4.44)	225 (4.43) 255 (4.46) épaulement à 285 (4.33)	260 (4.45) 285 (4.35)	255 (4.3) 332 (4.1)	230 (4.3) 255 (4.3) 285 (4.26) 375 (3.7)	255 (4.19) 390 (4.14)
RMN (CDCl_3) δ (H) ppm		3H(d) à $\delta = 1.38$ couplés avec 1H(q) à $\delta = 6.15$ (J = 7 Hz)			3H(s) centrés à $\delta = 3.6$	1H(d) à $\delta = 9.5$ (J = 3 Hz)	1H(s) à $\delta = 9.75$ 1H(s) à $\delta = 6.7$; 1H(s) à $\delta = 6.15$

plomb. On met en suspension dans le benzène anhydre, sous agitation, 0.100 g de diols 5, 0.1 g de carbonate de sodium, 0.2 g de tétracétate de plomb. Lorsqu'il ne reste plus de diol, la solution jaune est lavée à l'eau, extraite à l'éther. Les composés carbonylés 6 cristallisent après évaporation du solvant.

Remerciements—Ce travail a été partiellement financé par la DGRST (contrat No. 72-7-0737). Il constitue une partie de la Thèse de 3ème cycle soutenue le 7-03-74 par Mademoiselle Claude Goasdoue.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. E. Baldwin, H. H. Basson et H. Krauss, *Chem. Comm.* 984 (1968).
²H. H. Wasserman, K. Stiller et M. B. Floyd, *Tetrahedron Letters* 3277 (1968); H. H. Wasserman et A. Liberles, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2086 (1960).
³C. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *C.R. Acad. Sci.* 265C, 310 (1967).
⁴J.-J. Basselier, *C.R. Acad. Sci.* 258, 2851 (1964).
⁵J. Rigaudy, Conférence plénière au 2e Symposium International sur la Photochimie, Enschede, Pays Bas (16-22 juillet 1967); *Pure and Applied Chemistry*, Butterworths, Londres 16, 169-186 (1968).
⁶D. Taber, N. Picus, E. I. Becker et P. E. Spoerri, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 101 (1955).
⁷P. L. Pauson et B. J. Williams, *J. Chem. Soc.* 4162 (1961).
⁸W. Dilthey et P. Huchtemann, *J. Prakt. Chem.* 154, 238 (1940).
⁹N. L. Drake et J. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 1326 (1939).
¹⁰N. Kornblum et H. E. De La Mare, *Ibid.* 73, 880 (1951).
¹¹C. F. Koelsch et T. A. Geissman, *J. Org. Chem.* 3, 480 (1938).
¹²J.-J. Basselier, *C.R. Acad. Sci.* 248, 700 (1959).
¹³K. R. Kopecky et C. Mumford, *Can. J. Chem.* 47, 709 (1969);
¹⁴N. J. Turro et P. Lechtken, Conférence plénière au 4e Symposium International sur la Photochimie, Baden-Baden, Allemagne (16-22 juillet 1972); *Pure and Applied Chemistry*, Butterworths, Londres 33, 383-388 (1973).
¹⁵G. O. Schenck et D. E. Dunlap, *Angew. Chem.* 68, 248 (1956).
¹⁶R. Putter et W. Dilthey, *J. Prakt., Chem.* 149, 183 (1937);
¹⁷P. Yates et G. H. Stout, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5110 (1954).
¹⁸R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel et H. Schellenberge, *Ann. Chem.* 599, 81 (1956).
¹⁹N. Guyen Kim Cuong, F. Fournier et J.-J. Basselier, *C.R. Acad. Sci.* 271, 1626 (1970).