

OXYGÉNATION PHOTOSENSIBILISÉE DU BENZYLIDÈNE-CYCLOBUTANE. TRANSPOSITION BASO-CATALYSÉE DU MONOPEROXYDE ISSU D'UNE ADDITION [4 + 2]

J. RIGAUDY,* M. MAUMY, P. CAPDEVIELLE et L. BRETON

Laboratoire de recherches organiques de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles et de l'Université
Pierre et Marie Curie, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05, France

(Received in France 29 April 1976; Received in the UK for publication 15 June 1976)

Résumé—La fixation de l'oxygène singlet sur le benzylidène-cyclobutane 1 est une addition concertée de type [4 + 2] qui conduit à un endoperoxyde spirannique 2 peu stable. Ce mono-adduit subit une transposition baso-catalysée originale avec agrandissement de cycle, aboutissant à l'abri de l'air à 1'(o-hydroxyphényl)-2 cyclopentanone 3 laquelle s'autoxyde facilement, avec coupure, en milieu basique.

Abstract—Singlet oxygen adds to benzylidene-cyclobutane 1 in a [4 + 2] concerted manner leading to an unstable spiro-epidioxide 2. This monoadduct undergoes an unreported, base-catalyzed, ring expansion to 2-(o-hydroxyphenyl)-cyclopentanone 3 which autoxidizes readily in basic media with ring cleavage.

L'oxygène excité à l'état singulet ($^1O_2^*$) est un philodène énergétique, bien connu pour se fixer sur les systèmes diéniques conjugués selon une addition concertée de type [4 + 2].

Quelques études récentes effectuées sur des composés styréniques: benzhydrylidène-cyclobutane,¹ α -phényl styrènes β -substitués,² indènes,² et vinyl-1 naphthalènes,³ ont même démontré l'aptitude d'un noyau aromatique à participer à ce type d'addition (Fig. 1).

En général, les peroxydes de type A ainsi formés évoluent ensuite, soit par une seconde addition [4 + 2] d'oxygène singlet sur les deux doubles liaisons *s-cis* du motif triénique pour fournir des diperoxydes de type B,¹ soit par une migration d'hydrogène avec réaromatisation en des peroxydes aromatiques de type C.²

Il faut d'ailleurs remarquer que des exemples apparentés à ces divers types d'additions et de migration ont déjà été rapportés lors d'études de la fixation d'autres philodènes carbonés et azotés⁴⁻⁸ sur des molécules styréniques.

Nous décrivons ici l'oxygénation photo-sensibilisée d'une structure particulièrement simple, celle du benzylidène-cyclobutane 1, qui nous a conduits à un mono-adduit triénique instable 2 dont une transposition baso-catalysée inédite a été plus spécialement étudiée.

Nous avons soumis le benzylidène-cyclobutane,⁹ 1, à l'action de l'oxygène singlet produit in situ en solution dans le méthanol ou dans le mélange éther-THF par photo-sensibilisation (irradiation de solutions saturées d'oxygène par des longueurs d'ondes visibles supérieures à 510 nm, en présence d'une quantité catalytique de Rose Bengale). Les irradiations ont été effectuées à basse température (-75°C).

Nous observons une photo-oxygénation lente qui conduit au monoperoxyde spirannique 2: le (dioxo-9,10 bicyclo [4, 4, 0] décatène - 2,4,6) - 8 - spiro - 1' - cyclobutane.

L'isolement de ce peroxyde est très délicat du fait de son instabilité thermique; il est toutefois possible par chromatographie sur gel de silice à 0°C d'en obtenir un échantillon dont le spectre de RMN (1H) présente, centré à 6 ppm, un massif correspondant aux protons vinyliques du triène 2, lequel se décompose de façon complexe en quelques heures à la température ambiante ($\tau_{1/2} = 1$ h).

Nous n'avons pas mis en évidence, à côté du monoperoxyde 2, de diperoxyde de type B, ni de monoperoxyde aromatique de type C.

L'endoperoxyde 2 subit à la température ambiante et sous atmosphère inerte, sous l'action des bases (triéthylamine), une transposition intégrale et caractéristique: il s'isomérisé en (o-hydroxyphényl)-2-cyclopentanone, 3.

Pour expliquer cette transformation, on peut supposer qu'une ouverture baso-catalysée du pont peroxyde,¹⁰ de type classique, conduit à un cyclobutanolate lequel, de même que dans le cas général, s'ouvre en un carbanion γ -cétonique.¹¹ Ici, on peut s'attendre à une addition nucléophile intramoléculeuse très facile (Fig. 2), de type 1-4, de ce carbanion sur le motif ortho-quinone voisin.

La diminution de la tension de cycle et la réaromatisation constituent des facteurs énergétiques particulièrement favorables à une telle évolution.

Le processus s'apparente à l'agrandissement de cycle décrit par Conia et ses collaborateurs¹² qui transforment en milieu basique le tosylate d'hydroxyméthyl-1 cyclopropanol en cyclobutanone.

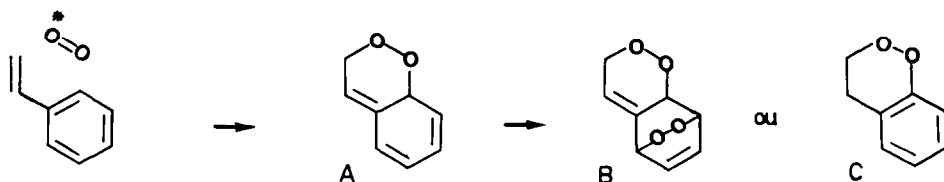


Fig. 1.

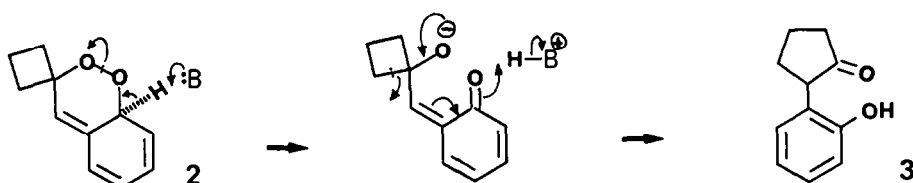


Fig. 2.

Purifiée par chromatographie sur gel de silice, l'1-(*o*-hydroxyphényl)-2 cyclopentanone 3, qui n'était pas décrite, a été identifiée par ses spectres IR et de RMN (^1H).

Lorsque le traitement basique du peroxyde 2 est effectué à l'air, dans le méthanol, ou que l'on soumet la cétone 3 à ces mêmes conditions, on isole l'1-(*o*-hydroxyphényl)-5 oxo-5 valérate de méthyle¹³ 4 issu vraisemblablement d'une autoxydation suivie de coupure (Fig. 3).

L'obtention d'un ester dans ces conditions excluant le passage par un acide, il faut envisager un mécanisme dans lequel l'incorporation du méthanol se ferait avant la scission de l' α -céto hydroperoxyde 3', produit de l'autoxydation baso-catalysée¹⁴ de la cétone 3. L'hémicétalisation de la cétone 3' conduirait ainsi à l' α -hydroperoxy alcoolate 3'' susceptible d'évoluer par scission en δ -céto-ester 4 selon un processus déjà invoqué¹⁵ et très récemment démontré.^{16,17}

La réduction du peroxyde 2 par l'hydrure double d'aluminium et de lithium dans le mélange éther-THF aboutit à deux alcools isomères: (a) 1-(*o*-hydroxybenzyl)-1 cyclobutanol, 5, (15%) produit de la réduction du pont dioxygéné suivie de la réaromatisation du motif triénique; (b) 1-(*o*-hydroxyphényl)-2 cyclopentanol, 6, (85%). Ce composé provient de la réduction de la cétone 3 formée dans un premier temps par attaque basique du peroxyde 2 par l'hydrure. Nous avons d'ailleurs vérifié que la cétone 3 issue d'une photo-oxygénation préalable était bien réduite intégralement par l'hydrure double en alcool 6. L'éthérisation de l'hydroxyle phénolique de ce dernier par le sulfate de méthyle conduit à un alcool 7 identique (IR, RMN, chromatographie en phase gazeuse) à l'un des alcools épimères qu'on obtient en réduisant à l'hydrure double d'aluminium et de lithium l'1-(*o*-méthoxyphényl)-2 cyclopentanone 8 préparée selon la littérature.¹⁸

Le comportement de benzyldène-cyclobutane 2, qui ne fixe, à une vitesse appréciable, qu'une seule molécule d' $^1\text{O}_2$ s'écarte de celui du benzydrylidène-cyclobutane¹ qui fournit directement un diperoxyde du type B. Dans ce dernier cas, on peut penser que la présence du groupe phényle sur l'atome de carbone 7 du mono-adduit A induit, par interaction stérique, une déformation de la molécule au niveau de la jonction des deux cycles qui détruit la planéité du système triénique, d'où il résulte une réactivité accrue du motif diénique *s-cis* 2(3),4(5).

Nous n'avons pas observé non plus la formation d'hydroperoxydes allyliques du type de ceux obtenus par

Gollnick¹⁹ à partir de styrènes alkylés; cela s'explique sans doute par des conditions géométriques particulièrement défavorables à la réaction d'hydroperoxydation: les liaisons C-H des quatre hydrogènes allyliques portés par le cyclobutane ne peuvent en aucune manière se trouver sensiblement perpendiculaires au plan de la double liaison, condition géométrique nécessaire.

Nous avons de plus constaté que le benzyldène-cyclopropane,²⁰ 9, présente une inertie totale vis-à-vis de l'oxygène singulet, dans les conditions précédemment décrites; le noyau cyclopropanique doit exercer sur le système styrénique un effet de délocalisation qui abaisse sa réactivité vis-à-vis du réactif électrophile qu'est l'oxygène singulet.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au banc de Kofler. Les spectres d'absorption IR sont enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 257, les spectres UV sur un appareil Cary modèle 15; les spectres de RMN sur un appareil Varian T 60. Les déterminations analytiques et les séparations sont réalisées sur silice Merck GF 254. Les analyses centésimales présentent des valeurs (0.3% max) correspondant aux formules brutes indiquées.

Le benzyldène-cyclobutane 1 et le benzyldène-cyclopropane 9 ont été préparés selon la littérature par condensations de Wittig du benzaldéhyde sur les ylures de cyclobutyl-triphénylphosphonium⁹ et de cyclopropyl-triphénylphosphonium.²⁰

Photo-oxygénation du benzyldène-cyclobutane 1

Des solutions de 0.5 g d'hydrocarbure styrénique 1 dans le méthanol, additionnées de 0.005 g de rose Bengale et saturées d'oxygène, sont irradiées par une lampe "Hanau TQ 150 Z2" moyenne pression plongeant dans un filtre à circulation contenant une solution éthanolique de 1.5 g d'acide picrique par litre qui arrête les radiations de $\lambda < 510$ nm. Toutes les irradiations sont effectuées à -75°C . Après une irradiation de 6 h, le taux de transformation est évalué à 30%. La chromatographie analytique sur couche mince de gel de silice permet d'observer la formation d'un seul composé ($R_f \approx 0.70$) moins élué par le cyclohexane que l'hydrocarbure 1 ($R_f \approx 0.85$). L'isolement de ce composé est très délicat du fait de son instabilité; toutefois par chromatographie sur couche mince préparative de silice, on peut à 0°C , séparer une fraction d'un composé peroxydique huileux, 2. Le spectre de RMN (CDCl_3) de celui-ci indique la présence de protons vinyliques entre 5.5 et 6.4 ppm et met en évidence une décomposition rapide ($\tau_{1/2} \approx 1$ h) à la température ambiante.

Traitement basique de l'endoperoxyde 2: (*o*-hydroxyphényl)-2 cyclopentanone 3

Le produit brut d'un essai de photo-oxygénation sur 0.5 g d'hydrocarbure est désoxygéné par un courant d'azote et traité par 0.3 g de triéthylamine avant réchauffement. En 1 h à 25°C le

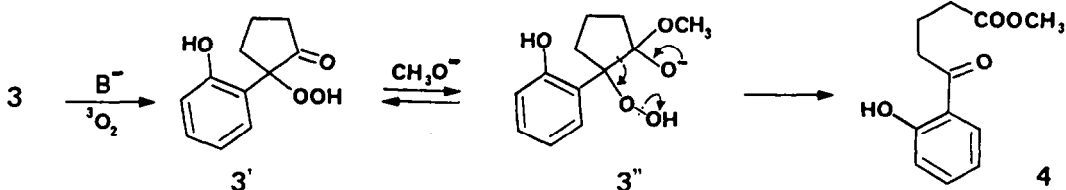
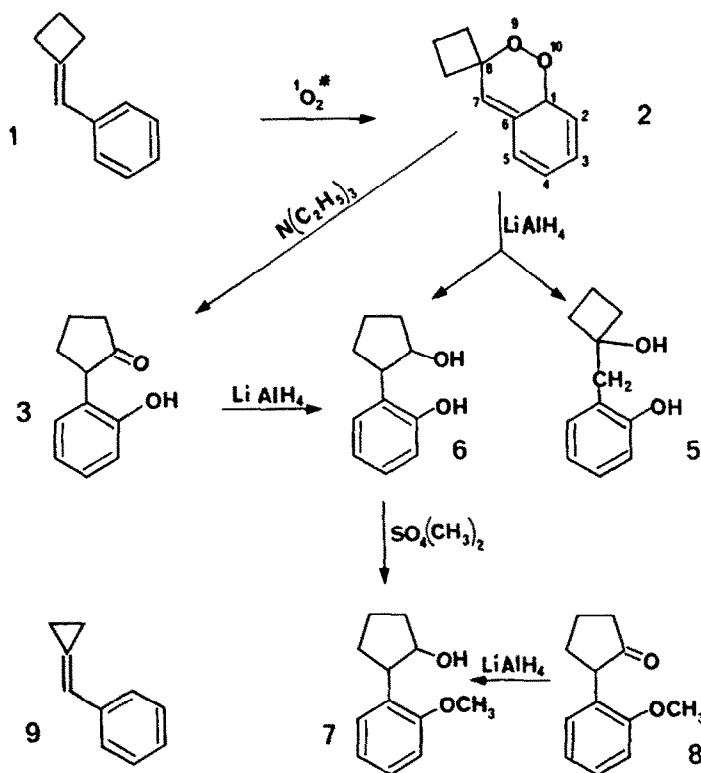


Fig. 3.

Tableau I.



peroxyde 2 est intégralement transformé en un nouveau composé huileux non-peroxydique 3 (0.150 g) qu'on isole, après évaporation du méthanol, par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice en éluant au cyclohexane. IR ν (liq.) cm^{-1} : 3370 (OH) et 1735 (C=O); RMN δ ($CDCl_3$ /TMS): 1.5–3.2 (6H, m); 4.1 (1H, m); 6.0 (1H, OH) et 6.6–7.8 (4H, m).

Autoxydation de la cétone 3: (o-hydroxyphényl)-5 oxo-5 valérate de méthyle 4

Si le traitement basique précédent est effectué sans précaution particulière, à l'air, ou si la cétone 3 isolée est traitée par la triéthylamine dans le méthanol à l'air, on isole, après 1 h, 0.130 g d'ester huileux 4 par chromatographie sur plaque de silice. Ce composé est identique à un échantillon préparé par synthèse indépendante.¹³ IR ν (liq.) cm^{-1} : 2940 (OH chélaté) et 1740 (ester); RMN δ ($CDCl_3$ /TMS): 2–2.8 (4H, m); 3.2 (2H, tr. J = 7 Hz); 3.8 (3H, s); 6.9–7.9 (4H, m); 12.1 (1H, s, échangeable par D_2O).

Réduction de l'endoperoxyde 2

Le produit brut d'un essai de photo-oxygénation sur 0.5 g d'hydrocarbure 1 dans le mélange éther-THF (50–50) est traité sous azote par 0.5 g d'hydrure d'aluminium et de lithium pendant 3 h à 25°C. Une extraction classique permet d'isoler après chromatographie sur plaque de silice, en éluant par le mélange cyclohexane (80)-acétate d'éthyle (20), deux nouveaux alcools 6 et 5.

(o-Hydroxyphényl)-2 cyclopentanol† 6; R_f = 0.5; 0.100 g (85%) F = 98–99° (éther-pentane); analyse: $C_{11}H_{14}O_2$; IR ν (KBr) cm^{-1} : 3510, 3450, 3300 et 3180 (OH); UV (Et_2O) λ_{max} (nm)(ϵ): 274 (3400); 280 (2000); RMN δ ($DMSO-d_6$ /TMS): 1.4–2.5 (7H, m); 4.1 (1H, m); 6.5–7.2 (4H, m).

(o-Hydroxybenzyl)-1 cyclobutanol 5; R_f = 0.75; 0.018 g (15%), huileux; IR ν (liq) cm^{-1} : 3380 (OH large); UV (Et_2O) λ_{max} (nm)(ϵ): 275 (3300), 282 (1950); RMN δ ($CDCl_3$ /TMS): 1.5–2.4 (6H, m); 2.9

(2H, s); 6.7–7.3 (4H, m); 7.5–8.5 (1H, bande large; échangeable par D_2O).

Mono-benzoate, F = 108° (éthanol); analyse: $C_{18}H_{18}O_3$.

(o-Méthoxyphényl)-2 cyclopentanol 7

0.050 g de phénol 6 sont portés 8 h à reflux dans 10 cm^3 d'acétone anhydre contenant 1 cm^3 de sulfate de méthyle et 1 g de carbonate de potassium. Une extraction classique suivie d'une purification en chromatographie sur plaque de silice (éluant: cyclohexane 85% + acétate d'éthyle: 15%) permet d'isoler 0.043 g (80%) d'un composé liquide incolore (R_f = 0.6) dont les spectres IR et RMN, les R_f et le temps de rétention en CPV sont superposables ou identiques à ceux de l'épimère 7a obtenu par réduction de l'(o-méthoxyphényl)-2 cyclopentanone 8 (voir ci-dessous).

Réduction de l'(o-méthoxyphényl)-2 cyclopentanone 8

0.050 g d'(o-méthoxyphényl)-2 cyclopentanone 8 préparée indépendamment selon la littérature¹⁸ sont traités 1 h à 25°C sous agitation par 0.1 g d'hydrure double d'aluminium et de lithium. L'extraction classique suivie d'une élution sur plaque préparative de silice avec le mélange cyclohexane (85%) et acétate d'éthyle (15%) permet de séparer 2 alcools épimères 7a et 7b liquides. Alcool 7a: R_f = 0.6 (40%); IR ν (liq.) cm^{-1} : 3540 et 3430 (OH); 1600, 1585 et 750 (phényle); RMN δ ($CDCl_3$ /TMS): 1.4–2.1 (6H, m); 3.0–3.4 (1H, m); 3.75 (3H, s); 4.2–4.4 (1H, m); 6.7–7.4 (4H, m). CPV: t = 10.2 min sur colonne OV 225 à 3%, 2 m, 180°C. Alcool 7b: R_f = 0.45 (60%); IR ν (liq.) cm^{-1} : 3390 (OH large); 1600, 1585 et 750 (phényle); RMN δ ($CDCl_3$ /TMS): 1.4–2.2 (6H, m); 3.0–3.4 (1H, m); 3.8 (3H, s); 4.0–4.2 (1H, m); 6.7–7.4 (4H, m). CPV: t = 12.6 min sur colonne OV 225 à 3%, 2 m, 180°C.

BIBLIOGRAPHIE

- G. Rio, D. Bricout et L. Lacombe, *Tetrahedron Letters* 3583 (1972); *Tetrahedron* 29, 3553 (1973).
- C. S. Foote, S. Mazur, P. A. Burns et D. Lerdal, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 586 (1973).
- M. Matsumoto et K. Kondo, *Tetrahedron Letters* 3935 (1975).
- K. Alder, F. Pascher et H. Vagt, *Chem. Ber.* 75, 1501 (1942).
- K. Alder et J. Niklas, *Annalen* 585, 97 (1954).

†La stéréochimie de ce cyclopentanol 6 substitué n'a pas pu être précisée mais sa méthylation en un seul des 2 épimères de l'alcool 7 indique qu'il doit s'agir d'un épimère unique.

- ⁶F. Bergman et J. Szmuszkowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2748 (1948).
- ⁷N. Rabjohn et M. M. Molotsky, *Ibid.* **77**, 2907 (1955).
- ⁸R. C. Cookson, S. S. M. Gilain et I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. (C)*, 1905 (1967).
- ⁹K. V. Scherer et R. S. Lunt, *J. Org. Chem.* **30**, 3215 (1965).
- ¹⁰N. Kornblum et H. E. de la Mare, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 880 (1951); *Adv. Chem. Ser.* **112**, 22 (1972).
- ¹¹D. Seebach, in *Houben-Weyl*, IV-4, p. 426.
- ¹²J. Salaun, B. Garnier et J. M. Conia, *Tetrahedron* **30**, 1413 (1974).
- ¹³D. Chakravarti et N. K. Roy, *J. Indian Chem. Soc.* **42** (9), 607 (1965); *Chem. Abstr.* **64**, 1997 h (1966).
- ¹⁴K. Mislow et A. K. Lazarus, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6383 (1955).
- ¹⁵R. D. Temple, *J. Org. Chem.* **35**, 1275 (1970); et références citées.
- ¹⁶J. Tsuji, H. Takayanagi et I. Sakai, *Tetrahedron Letters* 1245 (1975).
- ¹⁷Y. Sawaki et Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6983 (1975).
- ¹⁸R. Fusco, F. Tenconi, C. Pirola et M. Riva, *It. Farmaco. Ed. Sci.* **20**, 393 (1965).
- ¹⁹K. Gollnick, In *Advances in Photochemistry*, Vol. 6, p. 79. Interscience, New York (1968).
- ²⁰K. Utimoto, M. Tamura et K. Sisido, *Tetrahedron* **29**, 1169 (1973).