

REARRANGEMENT PHOTOCHEMIQUE DE 4H-PYRANNES ET DE DIENONES EN 2H-PYRANNES

FRANÇOISE FOURNIER, JACQUES BERTHELOT, NGUYEN KIM CUONG† et JEAN-JACQUES BASSELIER*

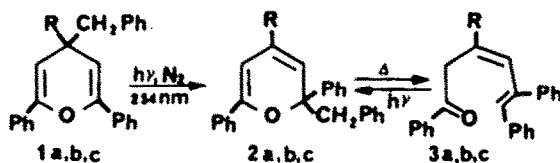
Laboratoire de Chimie Organique Structurale, (E.R.A. 557) 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 14 June 1978)

Résumé—La photoréactivité des 4H-pyrannes 1 a été étudiée en détail en s'appuyant sur l'émission de fluorescence et de phosphorescence, les mesures de désactivation de l'état singulet et sur la détermination de tous les rendements quantiques et constantes de vitesse accessibles. L'isomérisation photochimique des 4H-pyrannes 1 en 2H-pyrannes 2 se produit avec migration concertée du reste benzyle, dans un état singulet selon une transposition sigmatropique d'ordre 1-3. Les 2H-pyrannes 2 sont aussi obtenus par irradiation des diénones non conjuguées 3 isomères des 2H-pyrannes 2.

Abstract—The photoreactivity of the 4H-pyrans 1 was studied in detail by fluorescence and phosphorescence, by deactivation measurements for the singlet state and by the determination of the accessible quantum yields and rate constants. The photochemical isomerisation of the 4H-pyrans 1 into 2H-pyrans 2 occurs with concerted migration of the benzyl group, in a singlet state as a sigmatropic 1, 3-transposition. The 2H-pyrans 2 are also obtained by irradiation of the non-conjugated dienone isomers 3 of the 2H-pyrans 2.

Nous avons montré précédemment que l'irradiation des 4H-pyrannes 1 conduit aux 2H-pyrannes 2 par migration du reste benzyle.^{1,2} Les 2H-pyrannes 2 ainsi obtenus s'isomérisent thermiquement en les diénones non conjuguées 3. En vue de préciser le mécanisme de la photoisomérisation des 4H-pyrannes 1 en 2H-pyrannes 2, nous nous sommes alors préoccupés de déterminer l'état photochimiquement excité responsable de cette isomérisation. De plus, nous avons observé que les diénones 3 peuvent s'isomériser photochimiquement en les 2H-pyrannes 2.



a: R = C₆H₅; b: R = p-C₆H₄CH₃; c: R = p-C₆H₄Cl

Fig. 1

PHOTORÉACTIVITÉ DES 4H-PYRANNES

Les 4H-pyrannes 1 (a, b, c) présentent une absorption ultraviolette (solution dans l'éther) qui est constituée d'une bande large peu structurée et dont le maximum se situe vers 250 nm. L'émission de fluorescence, prise à la température ambiante dans le cyclohexane, est constituée d'une bande large ne présentant pas de structure vibrationnelle apparente et dont le maximum se situe vers 400 nm.

†Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I., (E. R. A. N°170), 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

L'énergie du premier état singulet excité a été déterminée en prenant pour la bande vibrationnelle de plus forte énergie le point de concours des deux spectres (émission et absorption).

Les rendements quantiques de fluorescence obtenus par comparaison avec la valeur connue $\Phi_f = 10^{-3}$ de la cyclohexanone³ sont rassemblés dans le Tableau I. La désactivation de la fluorescence par transfert de l'énergie du singulet au biacétyle permet d'accéder à la durée de vie réelle, τ_s , de l'état singulet des 4H-pyrannes 1 (a, b, c) (Tableau I). La durée de vie radiative du singulet, τ_n , déterminée à partir du spectre d'absorption ultraviolette,⁴ se relie à la durée de vie réelle par $\tau_n = \tau_s / \Phi_f$; on relève, dans le Tableau I, la concordance des résultats obtenus par les deux méthodes.

L'émission de phosphorescence a été caractérisée à 77°K pour des solutions dans l'EPA (mélange éther, isopentane, alcool) par excitation à 250 nm. Les spectres de phosphorescence sont constitués d'une bande large plus ou moins structurée. La structure vibrationnelle permet de situer l'énergie du plus bas triplet (Tableau I). Les durées de vie de phosphorescence sont de l'ordre de quelques millisecondes. Les rendements quantiques de phosphorescence à 77°K n'ont pu être mesurés avec le dispositif expérimental utilisé.

Les rendements quantiques de formation des 2H-pyrannes 2 ont été obtenus à 254 nm par comparaison avec la valeur connue d'un actinomètre pour la même longueur d'onde. A 254 nm, nous avons utilisé le ferrioxalate de potassium dont la valeur du rendement quantique (1,25 à 254 nm) est bien déterminée.⁵

Les valeurs des rendements quantiques de formation des 2H-pyrannes 2 (a, b, c) à partir des 4H-pyrannes 1 (a, b, c) sont rassemblées dans le tableau I et varient entre 0,2 et 0,4. Ces valeurs

TABLEAU II

| Composé | Groupe I | | | Groupe II | | | Groupe III | |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| | I _A | I _B | I _C | II _A | II _B | II _C | III _A | III _B |
| E _T Kcal/mole | 74 | 69 | 62 | 80 | 50 | 60 | 42 | 53 |
| E _S Kcal/mole | 78 | 75 | 82 | 105 | 94 | 92 | 76 | 59 |

I_A : acétophénone
 I_B : benzophénone
 I_C : phénanthrène

II_A : mésitylène
 II_B : trans-stilbène
 II_C : naphthalène

III_A : anthracène
 III_B : benzile

Mais dans notre cas, la présence d'un atome d'oxygène en α du carbone intervenant dans la transposition sigmatropique, supprime toutes les informations d'ordre stéréochimique qui auraient pu permettre de conclure.

REARRANGEMENT PHOTOCHEMIQUE DE DIÉNONNES

Précédemment,² nous avons montré que les 2H-pyranes 2 (a, b, c) obtenus par irradiation directe des 4H-pyranes 1 s'isomérisent en les diénonnes non conjuguées 3 (a, b, c). Les conditions optimales pour cette isomérisation ont été obtenues au reflux du méthanol aqueux.

Inversement, l'irradiation photochimique des diénonnes non conjuguées 3 (a, b, c) conduit aux 2H-pyranes 2 (a, b, c).

Il s'est avéré difficile d'irradier sélectivement les 2H-pyranes 2 et les diénonnes isomères 3 car les transitions électroniques sont proches.² En vue de minimiser l'irradiation des 2H-pyranes formés, nous avons utilisé une lampe UV basse pression monochromatique (Rayonet, λ 310 nm). Dans ces conditions, les dérivés 2H-pyranniques formés sont plus faiblement irradiés que les diénonnes; malgré tout, ces 2H-pyranes ont dû être mis en évidence sous forme d'adduits avec l'anhydride maléique,² leur instabilité en chromatographie sur couche mince ne permettant pas de les isoler directement.

Après irradiation, par addition d'anhydride maléique, nous obtenons les adduits avec un rendement de l'ordre de 70%.

Les adduits maléiques ont été identifiés avec ceux obtenus directement par chauffage des 2H-pyranes 2 en présence d'anhydride maléique. La structure de l'adduit a été vérifiée par chauffage à

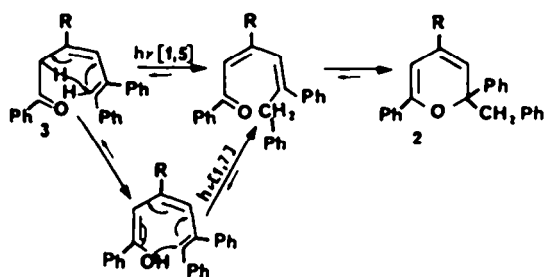


Fig. 4

sec^{1,2} et identification des deux produits obtenus: désoxybenzoïne et anhydride phtalique phénylé et tolylé dans le cas du diphenyl-2, 6 p-tolyl-4 benzyl-2 2H-pyrane. Parallèlement, nous avons vérifié que dans les mêmes conditions les diénonnes déconjuguées de départ ne donnent pas d'adduit avec l'anhydride maléique.

Lors de l'isolement des 2H-pyranes 2 il n'a jamais été possible d'isoler ou de mettre en évidence les diénonnes conjuguées.² Il est alors loisible de considérer que la forme 2H-pyrannique est la forme stable dans l'équilibre: diénone conjuguée \rightleftharpoons 2H-pyrane.

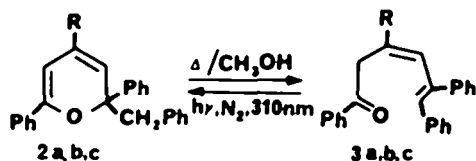
On ne peut écarter néanmoins l'hypothèse que le passage photochimique diénone conjuguée 3 en 2H-pyrane 2 ne fasse intervenir la diénone conjuguée soit à partir de la forme énolique suivie d'une migration [1, 7] d'hydrogène, soit par une voie plus directe avec migration d'hydrogène selon une réaction sigmatropique [1, 5].

A côté de ce mécanisme, l'hypothèse de la formation intermédiaire d'un oxétanne peut également être proposée. De tels composés ont été en effet observés lors d'irradiation dans la série des ionones.⁸

PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques générales

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au banc chauffant de Köfler. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer 257 et 357, les spectres d'absorption UV-visible sur un appareil Varian modèle 635. Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur un gel de silice fluorescente "Merck GF 254" (plaque 20 x 20 cm, $e = 0.1$ cm).



a: R = C₆H₅; b: R = p-C₆H₄CH₃; c: R = p-C₆H₄Cl

Fig. 3

Emission de fluorescence et de phosphorescence. Durée de vie des états singulets

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer Hitachi MPF 3. Les mesures de rendement quantique de fluorescence sont réalisées en observant l'émission perpendiculairement à l'excitation avec des solutions de l'échantillon dans le cyclohexane, ayant la même densité optique à la longueur d'onde d'excitation (290 nm) que la référence (cyclohexanone).

La phosphorescence a été caractérisée à 77°K pour des solutions dans l'EPA (2 volumes d'éthanol, 5 volumes d'isopentane et 5 volumes d'éther). Les durées de vie de phosphorescence (τ_{ph}), à cette même température, sont mesurées à l'aide d'un oscilloscope équipé d'une base de temps.

La détermination de la durée de vie des états singulets (τ_s) est effectuée en surface frontale.

La fluorescence est désactivée par le biacétyle en excitant à 310 nm, longueur d'onde pour laquelle ce dernier n'absorbe que très peu. La pente de la droite de Stern-Volmer, obtenue pour cette inhibition (Fig. 5) donne la valeur de la durée de vie de l'état singulet τ_s , en prenant comme valeur de la constante de vitesse de transfert d'énergie, la valeur de la constante de diffusion contrôlée dans le cyclohexane ($6,4 \cdot 10^9$ l mole⁻¹ s⁻¹).

Rendements quantiques

Les rendements quantiques de formation des 2H-pyrannes 2 ont été obtenus à 254 nm par comparaison avec la valeur connue d'un actinomètre pour la même

longueur d'onde. Nous avons utilisé le ferriozolate de potassium dont la valeur du rendement quantique (1.25 à 254 nm) est bien déterminée.³ La mesure des rendements quantiques de formation des produits a été effectuée par irradiation successive, à l'aide de lampes "Hanau" à vapeur de mercure basse pression, type TNN 15/32 ($\lambda = 254$ nm); de volumes égaux de 4H-pyrannes 1 (a, b, c) et de l'actinomètre.

Les irradiations ont été effectuées pour une durée de 5 nm, ce qui correspond approximativement à 10% de transformation de 4H-pyrannes 1 (a, b, c). Le pourcentage de 2H-pyrannes, 2 (a, b, c) formés est dosé par spectroscopie ultraviolette à une longueur d'onde de 340 nm, correspondant au maximum d'absorption des 2H-pyrannes (les 4H-pyrannes n'absorbant pas à cette longueur d'onde).

Réarrangement photochimique des diénonnes 3

Irradiation des diénonnes 3b. La diénone 3b (0,025 g) dissoute dans 20 ml de benzène anhydre est irradiée avec une lampe UV basse pression (Rayonet, $\lambda = 310$ nm), pendant 1 h. La chromatographie analytique sur couche mince de la solution montre la formation du composé isomère 2H-pyrannique. Après évaporation du solvant, la résine obtenue est dissoute dans 2 ml de benzène anhydre, puis la solution est portée au reflux du benzène pendant 1 h après addition d'un excès (environ 5 fois) d'anhydride maléique. La solution est concentrée à sec et la résine obtenue est cristallisée à l'éther. On recueille ainsi 0,022 g d'adduit maléique (Rdt 70%), identifié par spectroscopie infrarouge et fusion mélangée à l'adduit obtenu directement par addition d'anhydride maléique sur les 2H-pyrannes.² On obtient de même, à partir des diénonnes 3a et 3c, les adduits maléiques correspondants avec des rendements de l'ordre de 70%.

Vérification chimique de la structure de l'adduit formé dans le cas de la diénone 3b. L'adduit tolylé formé après irradiation est chauffé au bain métallique vers 200°C pendant 5 min. La résine obtenue est dissoute dans le benzène et est chromatographiée sur couche mince de silice (éluant: benzène-cyclohexane 2-1). On isole ainsi la désoxybenzoïne, et l'anhydride phthalique phénylé et tolylé,² tous deux identifiés par spectroscopie infrarouge à un échantillon authentique.

Essai d'addition de l'anhydride maléique sur les diénonnes 3. La diénone non conjuguée (0,025 g) est laissée au repos en solution dans 20 ml de benzène anhydre pendant 1 heure. La chromatographie sur couche mince de silice ne laisse pas apparaître de trace de composé α -pyrannique. Après évaporation du solvant la résine obtenue est dissoute dans 2 ml de benzène anhydre puis la solution est portée au reflux pendant 1 h après addition d'un excès d'anhydride maléique. La solution est concentrée à sec et la résine obtenue est cristallisée à l'éther. On recueille après lavages à l'éther, la diénone de départ.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Nguyen Kim Cuong, F. Fournier et J. J. Basselier, *C.R. Acad. Sci. Serie C* 271, 1626 (1970).
- ²Nguyen Kim Cuong, F. Fournier et J. J. Basselier, *Bull. Soc. Chim. Fr* 2117 (1974).
- ³A. M. Halpern et W. R. Ware, *J. Chem. Phys.* 54, 1271 (1971).
- ⁴S. J. Strickler et R. A. Berg, *Ibid.* 37, 814 (1962).
- ⁵C. G. Hatchard et C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. A* 235, 518 (1956).
- ⁶S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Dekker, New York (1973).
- ⁷R. C. Cookson, *Quart. Rev.* 22, 423 (1968).
- ⁸A. Van Wageningen et H. Cerfontain, *Tetrahedron Letters* 3679 (1972).
- ⁹J. G. Calvert et J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York, 627 (1966).

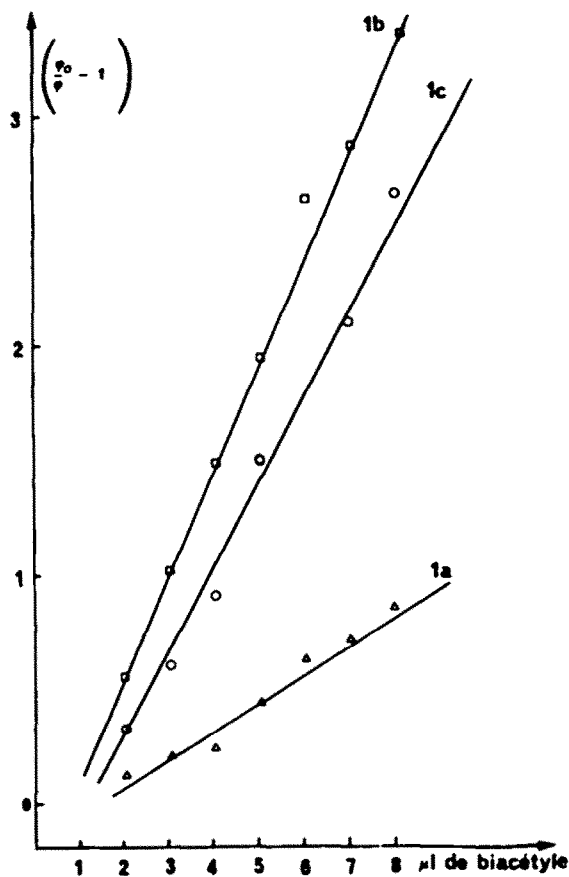


Figure 5. Désactivation de l'état singulet (fluorescence) par le biacétyle. (droites obtenues selon la méthode des moindres carrés).