

Dans ces divers types d'irradiation, la désoxygénation du N-oxyde semble bien être le fait du carbène singulet. En effet, si la comparaison des résultats des essais c et h montre que cette désoxygénation est atténuée en présence de cyclohexène, on constate néanmoins que l'effet de ce dernier est limité puisqu'une augmentation de sa concentration (essais i et j) respecte la formation de 21% de produits de désoxygénation. Ces produits sont donc nécessairement issus d'une espèce indifférente à la présence de l'accepteur de triplet. Cette espèce ne peut être que le carbène singulet formé directement, de façon classique, par un processus photodissociatif primaire de la diazoanthrone excitée dans un état singulet (Schéma I, réaction 2). Mais la diminution de 13% que subit la désoxygénation du fait de la présence du cyclohexène suggère que l'état singulet du carbène puisse aussi provenir de son état triplet par un processus secondaire de conversion intersystème (réaction 5) qui ne se produit plus en présence de l'hydrocarbure. Cette diminution ne peut pas avoir pour origine la désactivation de l'état singulet en l'état triplet (réaction 4) qui viendrait en compétition avec la désoxygénation. En effet, le doublement de la concentration du N-oxyde (essai k) n'affecte pas les pourcentages respectifs des deux réactions (comparer à l'essai i), ce qui ne peut s'expliquer qu'en admettant que le carbène singulet est entièrement consommé dans la réaction de désoxygénation avant toute désactivation en l'état triplet.

Par conséquent, il faut aussi envisager que ce carbène triplet puisse être formé par un second processus photodissociatif primaire de la diazoanthrone, excitée, cette fois-ci, dans un état triplet (réaction 3) qui résulterait lui-même de la forme singulet correspondante (réaction 1)*.

Cependant, la désactivation classique du carbène singulet en carbène triplet fondamental (réaction 4)¹ est mise en évidence par une irradiation effectuée en présence de cyclohexène mais en l'absence de N-oxyde. On n'isole alors, en effet, que les seuls produits issus d'un arrachement d'hydrogène.

Ce dernier résultat, joint aux conclusions précédentes, introduit donc de nouveau la possibilité de l'équilibre singulet-triplet qui a déjà été évoqué et qui a d'ailleurs également été mis en évidence dans le cas du diphénylméthylène⁸. Quant à l'obtention directe d'un carbène triplet par un processus impliquant une conversion intersystème d'une forme excitée du précurseur précédant sa décomposition, elle a déjà été envisagée par quelques auteurs⁹.

Dans certaines conditions expérimentales, une ou plusieurs des diverses séquences réactionnelles constituant le schéma I peuvent être plus spécialement favorisées au point qu'elles soient seules décelables.

Ainsi, il est possible d'observer les réactions propres au carbène triplet et au carbène singulet issus des deux processus dissociatifs primaires sans que l'interconversion de ces deux espèces intervienne. C'est le cas, par exemple, lors des essais h, i, j et k dans lesquels les pourcentages de désoxygénation et d'arrachement d'hydrogène sont insensibles aux concentrations en cyclohexène et en N-oxyde. Ce fait montre bien que chaque état de multiplicité réagit dès sa formation sans que les réactions d'interconversion ne soient mises en jeu.

* Un second mode d'obtention du triplet fondamental du carbène, beaucoup plus hypothétique dans le cas d'une solution, peut être envisagé à partir d'un état singulet supérieur de ce carbène dont une fraction donnerait, avant tout processus de désactivation, un état triplet supérieur par conversion intersystème.

Par contre, en absence de cyclohexène mais de nouveau en présence d'une forte concentration de N-oxyde (essais c, d et e), la conversion triplet \rightarrow singulet (réaction 5) entre en compétition avec l'arrachement difficile des atomes d'hydrogène aromatiques du solvant : le pourcentage en anthraquinone est supérieur à celui qui est observé dans les essais précédents mais il est naturellement indépendant de la concentration, très élevée, du N-oxyde.

Pour des concentrations plus faibles en N-oxyde (essais b et g), la désactivation du carbène singulet en la forme triplet (réaction 4) entre en compétition avec la désoxygénation. De ce fait, en présence de cyclohexène (essai g), le pourcentage d'anthraquinone est limité à 15% puisqu'une partie de l'espèce singulet primitivement formée se retrouve sous la forme triplet qui est captée immédiatement par l'hydrocarbure. Par contre, en l'absence de cyclohexène (essai b), les deux réactions de conversion 4 et 5 se produisent et le pourcentage d'anthraquinone (23%) est supérieur au précédent.

En milieu très faiblement concentré en N-oxyde (essais a et f), on observe presque exclusivement la réaction d'arrachement d'hydrogène. Mais les résultats précédents permettent de supposer que l'équilibre singulet-triplet ne s'établit réellement que dans le milieu benzénique (essai a) dans lequel les diverses réactions possibles des deux états du carbène sont lentes. Au contraire, si le cyclohexène constitue le solvant (essai f), la rapide disparition du carbène triplet supprime sans doute la conversion triplet \rightarrow singulet.

REFERENCES

- (1) G. Cauquis et G. Reverdy, Tetrahedron Letters, 1493 (1967).
- (2) Une étude du comportement du carbène II vis-à-vis de doubles liaisons riches en électrons nous a permis de conclure que l'addition se fait uniquement par l'intermédiaire de la forme triplet (à paraître).
- (3) H.M. Frey et M.A. Voisey, Trans. Faraday Soc., 64 954 (1968).
- (4) a. D. Bethell et R.D. Howard, J. Chem. Soc. (B), 745 (1969).
b. D. Bethell, A.R. Newall, G. Stevens et D. Whittaker, J. Chem. Soc. (B), 749 (1969).
c. D. Bethell, A.R. Newall et D. Whittaker, J. Chem. Soc. (B), 23 (1971).
- (5) W.R. Bamford et T.S. Stevens, J. Chem. Soc., 4675 (1952).
- (6) G. Cauquis et G. Reverdy, à paraître
- (7) a. E.E. Schweizer, G. J. O'Neill et J.N. Wemple, J. Org. Chem., 29, 1744 (1964).
b. E.J. Moriconi et J.J. Murray, J. Org. Chem., 29, 3577 (1964).
c. I.A. D'Yakovov, T.V. Mandel'shtam et O.M. Radul, Zh. Org. Khim., 4, 723 (1968).
- (8) a. D. Bethell, G. Stevens et P. Tickle, Chem. Comm., 792 (1970).
b. G.L. Closs, Top. Stereochem., 3, 193 (1968).
- (9) a. M. Jones, A. Kulczycki et K.F. Hummel, Tetrahedron Letters, 183 (1967).
b. S. Ho, I. Unger et W.A. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2297 (1965)
c. B.S. Rabinovitch, K.W. Watkins et D.F. Ring, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4960 (1965).