

PHOTOLYSE DE SULFONATES D'ALKYLE ET DE SULFONAMIDES
REGENERATION D'ALCOOLS ET D'AMINES

A. Abad, D. Mellier, J.P. Pète, ⁽¹⁾, C. Portella

Laboratoire de Photochimie - Faculté des Sciences - Moulin de la Housse - 51 - Reims.

(Received in France 12 October 1971; received in UK for publication 21 October 1971)

L'usage des groupes protecteurs, très répandu en chimie organique, répond à la nécessité de faire réagir sélectivement une fonction donnée dans une molécule polyfonctionnelle (2,3). Ces groupes, d'une très grande variété, peuvent ensuite être éliminés, le plus souvent par l'action d'un agent acide ou basique.

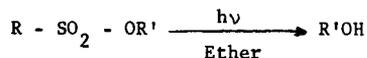
Plus récemment, la lumière a été utilisée pour la régénération de fonctions à partir de la forme "bloquée" ; cette méthode présente certains avantages puisqu'elle peut être sélective (un chromophore est nécessaire pour qu'une réaction photochimique ait lieu) et qu'elle peut se réaliser dans un milieu neutre. Il est toutefois surprenant de constater que peu de travaux s'intéressent à des groupes protecteurs photodégradables ont été réalisés jusqu'à ce jour (4,5).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés au blocage et au déblocage de fonctions alcools et amines par des groupes photosensibles. Deux types de résultats, à première vue contradictoires, nous ont incités à entreprendre ce travail. La réaction de Photo-Fries (6), tout d'abord, livre toujours, à côté des produits de réarrangement, une quantité importante de phénols ou d'amines aromatiques, avec un rendement d'autant plus grand que le solvant est un bon donneur d'hydrogène. On pourrait donc s'attendre, à priori, à ce que la photolyse d'esters ou d'amides aliphatiques conduise, avec de bons rendements, aux alcools et aux amines correspondants puisque le réarrangement de Photo-Fries ne peut avoir lieu. Au moment où ce travail fut entrepris, il était aussi signalé que les produits respectifs de décomposition photochimique des p-toluènesulfonates de cyclohexyle et de bornyle (Tosylates de cyclohexyle et de bornyle) étaient le cyclohexène et le camphène (7). D'après ces travaux, il semblerait donc que la réactivité d'esters vis à vis de la lumière soit liée à la nature aliphatique ou aromatique du radical porteur de l'hydroxyle. La rupture de la liaison C-O prédominerait à partir de sulfonates d'alkyle, la rupture de la liaison SO₂-O ou CO-O serait prépondérante pour les esters de phénol.

Nous décrivons ici les résultats de la photolyse de divers sulfonates d'alkyle et de divers sulfonamides.

Photolyse de sulfonates d'alkyle

Les alcools sont libérés par la lumière, à partir des sulfonates correspondants. Les résultats sont regroupés dans le tableau I.

T A B L E A U I

Sulfonate irradié (c)	Durée d'irradiation (H)	Solvant	taux de conversion (%)	Rendement en alcool relativement au sulfonate transformé (%)
Tosyloxy-3 β (5 α)-cholestane	3 (a)	Ether	67	95
Tosyloxy-3 β -diméthyl-4,4(5 α)-cholestane	3 (a)	MeOH-Ether	92	85
Tosyloxy-3 α -diméthyl-4,4(5 α)-cholestane	3 (a)	MeOH-Ether	97	70
Tosyloxy-3 β -diméthyl-4,4-cholestène-5	3 (a)	MeOH-Ether 3:1	87	40
Tosyloxy-2 β -diméthyl-4,4(5 α)-cholestane	(b)	Ether	48	50
Tosyloxy-3 β -cholestène-5	7,5 (b)	Ether	96	40 + mélange complexe
Tosylate de cyclohexyle	(b)	Ether	> 95	43 (8)
Tosylate de bornyle	7,5 (b)	Ether	93	83 (8)
Tosyloxy-17 β -androstène-4-one-3	7 (b)	Ether	75	Réarrangement de l'énone
Tosyloxy-17 β -androstanone-3	(b)	Ether	75	Mélange complexe pas d'alcool

a) Lampes RPR 2537 d'un appareil Rayonet - b) Lampes Philips TUV 15 - c) Concentration 10^{-3} M à 10^{-2} M en sulfonate ; solutions dégazées par barbotage d'azote - d) Les alcools ont été isolés par chromatographie et identifiés à des échantillons authentiques.

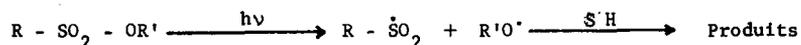
Ce tableau montre, que l'irradiation à 2537 Å des tosylates d'alkyle provoque essentiellement la régénération des alcools correspondants. En présence d'autres chromophores, le cours de la réaction peut être différent suivant les cas.

Il est connu (9) que des sulfonates homoallyliques possèdent une liaison C-O plus fragile que la liaison correspondante de sulfonates saturés. Dans la photolyse du tosylate de cholestéryle, cela se traduit par une compétition entre la formation de l'alcool et la rupture de la liaison C-O. Dans les deux derniers tosylates envisagés, la réactivité observée provient de

la transformation photochimique du chromophore carbonyle.

L'influence du solvant est assez faible sur le cours de la réaction, et des rendements très voisins en diméthyl-4,4 (5 α)-cholestanol-3 β ont été obtenus en irradiant le tosylate correspondant dans des solvants aussi variés que le cyclohexane, l'éther, le méthanol, le t.butanol, l'acide acétique-éther (3-1).

Pour rendre compte de la réaction observée, bien que la réaction d'hydrolyse du sulfonate dans son état excité ne soit pas définitivement exclue, nous pensons que le processus primaire fait intervenir la rupture homolytique (10) de la liaison SO₂-O du sulfonate et que le radical R'O. arrache un hydrogène au solvant pour redonner l'alcool correspondant. Une rupture réversible de la liaison C-O du sulfonate est exclue puisqu'elle donnerait en série cho-



lestannique le mélange des sulfonates puis le mélange des alcools épimères, ce qui n'est pas le cas ici.

Enfin, nous n'avons pu obtenir de cyclohexène et de camphène par photolyse des tosylates de cyclohexyle et de bornyle respectivement (8).

Photolyse de sulfonamides

Le tableau II décrit les résultats que nous avons obtenus. Dans l'éther, comme solvant, il y a formation de l'amine libre et précipitation du sulfonate d'ammonium correspondant (11-13). Ces sels ont été identifiés aux échantillons authentiques résultant de l'action d'une amine sur l'acide p.toluenesulfonique. Nous pensons que le processus primaire consiste en la rupture de la liaison S-N de l'amide (10).

Conclusion. - Nous avons pu montrer que des alcools et des amines peuvent être régénérés, en solution étherée, par photolyse des tosylates et tosylamides correspondants.

T A B L E A U II

Sulfonamide irradiée (a)	Durée d'irradiation (H)	Taux de conversion (%)	% Amine résiduelle (b)	Rendement en sel relativement à l'amide transformé (%) (c)
N,N-Diéthyl p.toluenesulfonamide	6	75	20	33
N-cyclohexyl p.toluenesulfonamide	20	> 95	20	30
N,N-diéthyl benzenesulfonamide	8	80	20	36

a) Les amides (10^{-2} M) en solution étherée et désoxygénée par barbotage d'azote, sont irradiés au moyen de 4 lampes TUV 15 Philips- b) L'amine est isolée et caractérisée sous forme de chlorhydrate - c) Le sulfonate d'ammonium est séparé par filtration.

REFERENCES

- (1) A qui toute correspondance doit être adressée.
- (2) R.A. Boissonnas - *Advances in Organic Chemistry*, vol. 3, Interscience Publishers, New-York, (1963), p. 159.
- (3) J.F.W. Mc Omie - *Advances in Organic Chemistry*, vol. 3, Interscience Publishers, New York, (1963), p. 191.
- (4) P.G. Sammes - *Quarterly Reviews*, 66 (1970).
- (5) A. Patchornik, B. Amit, R.B. Woodward - *J.Amer.Chem. Soc.*, 92, 6333 (1970).
- (6) a) V.I. Sternberg - *Organic Photochemistry*, vol. 1, O.L. Chapman, Ed. Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1967, p. 127.
b) R.A. Finnegan, D. Knutson - *Tetrahedron Letters*, 3429 (1968).
c) D.A. Plank, *Tetrahedron Letters*, 5423 (1968).
- (7) K. Schaffner - *Pure and Applied Chemistry*, 16, 75 (1968).
- (8) Les oléfines mises en évidence par Schaffner provenaient probablement d'une pyrolyse du tosylate pour une température trop élevée de l'injecteur lors de l'analyse en C.P.V. . Pour des temps d'irradiation courts, les alcools issus de la photolyse devaient être minoritaires devant le produit de pyrolyse du sulfonate.
- (9) Par exemple : G.R. Pathak, G.H. Whitham, S. Winstein - *J. Chem. Soc. (C)*, 193, (1968).
- (10) D. Mellier, J.P. Pète, C. Portella - Communication suivante.
- (11) Après que ce travail ait été en grande partie réalisé, nous avons eu connaissance de résultats similaires : L. D'Souza, R.A. Day, *Science*, 160, 882, (1968).
- (12) B. Umesawa, O. Moshino, S. Sawaki - *Chem. Pharm. Bull.*, 17, 1115 (1969) ; *ibid*, 18, 182 (1970). Les auteurs attribuent leurs résultats à une photoréduction. Il nous semble qu'une photolyse initiale de la liaison S-O du sulfonate soit plus probable.
- (13) J. Gardent, A. Craftieux - Communication personnelle.