

ETUDE DU MECANISME DE LA PHOTOLYSE D'ESTERS ET D'AMIDES :
INFLUENCE DE LA NATURE DU GROUPE ACIDE SUR LE COURS DE LA REACTION

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)

Il est bien établi que le sous produit le plus important formé au cours du réarrangement "Photo-Fries" est en général un phénol. Celui-ci résulte de la rupture homolytique initiale de la liaison O-CO de l'ester du phénol, suivie de l'arrachement d'un hydrogène dans le milieu (2). Nous avons pu montrer (3), que l'irradiation des composés du type 1 et 2, où R est un groupe Alkyle, donnait respectivement les alcools ROH et les amines R₂NH correspondantes.



Nous nous sommes proposés d'étendre cette réaction à d'autres esters que les p.toluène-sulfonates (tosylates) et d'obtenir des renseignements sur le mécanisme de cette photolyse.

Influence du groupe acide sur la nature des produits de photolyse d'esters.

L'examen du tableau I nous permet de constater l'influence considérable du groupe acide sur la photolyse. En effet : a/seuls les arènesulfonates, irradiés à 2537 Å, redonnent avec de bons rendements les alcools correspondants. Barton et Coll. (9) avaient signalé que la sensibilité à la lumière ultraviolette des esters phénoliques était due à la partie phénolique plutôt qu'à la partie acide. La réaction observée ici pour les arènesulfonates fait cependant intervenir la sensibilité du groupe acide à la lumière. b/La nature des substituants sur le noyau phényle peut avoir une grande influence sur le cours de la réaction, en particulier, la réduction des p.bromo-benzenesulfonate et o.nitrobenzenesulfonate de cholestanyle est préférée à la coupure de la liaison SO₂-O. c/La photolyse, directe ou sensibilisée par le benzène, n'a pas transformé de manière sensible le méthanesulfonate étudié (4). d/Les benzoates de cholestanyle, substitués ou non sur le noyau benzénique, n'ont pas donné de cholestanol par irradiation; de même, le N,N-diéthylbenzamide est inerte dans ces conditions (7). La réaction de Norrish II n'a pu être détectée (8) dans nos conditions d'irradiations, aussi bien à partir des sulfonates et benzoates, que des sulfonamides et benzamides.

TABLEAU I

Produits irradiés (a)	Taux de conversion	Rendement en alcool -b)
Tosyloxy-3 β (5 α)-cholestane	70	95 %
Methanesulfonyloxy-3 β (5 α)-cholestane	0	-
Benzenesulfonyloxy-3 β (5 α)-cholestane	73	75 %
p.bromobenzenesulfonyloxy-3 β (5 α)-cholestane	60	traces (c)
o.nitrobenzenesulfonyloxy-3 β (5 α)-cholestane	(d)	(d)
p.methoxybenzenesulfonyloxy-3 β (5 α)-cholestane	43	80 %
Benzoyloxy-3 β (5 α)-cholestane	0	(e)
p.nitrobenzoyloxy-3 β (5 α)-cholestane	95 %	(f)
Dinitro-3,5-benzoyloxy-3 β (5 α)-cholestane	(d)	(d)
m.methoxybenzoyloxy-3 β (5 α)-cholestane	77 %	(g)
p.amino benzoyloxy-3 β (5 α)-cholestane	0	-

a) Les esters (10^{-2} M) sont mis en solution dans l'éther. Les solutions sont désoxygénées par barbotage d'azote puis sont irradiées, au moyen de lampes TUV 15 Philips, durant 7 heures. Les produits sont isolés par chromatographie du brut de réaction, sur gel de silice.

b) Le rendement en alcool est exprimé par rapport à la quantité d'ester décomposée.

c) On isole le benzenesulfonate de cholestanyle comme produit principal (5) (76 % du brosylate transformé). Le cholestanol isolé à l'état de traces provient probablement de la photolyse du benzenesulfonate préalablement formé.

d) Il y a essentiellement réduction photochimique du groupe nitro (6).

e) Pour des durées d'irradiation plus longue, le benzoate se décompose ; il n'y a pas formation de produit prépondérant (8).

f) On isole avec un bon rendement le p. aminobenzoyloxy-3 β -cholestane.

g) Il n'y a pas formation de cholestanol ni de cholestène. Les produits formés n'ont pas été caractérisés.

Eléments du mécanisme de la photolyse des sulfonates et sulfonamides 1 et 2.

Dans le but d'obtenir des informations sur la nature du ou des états excités réactifs, nous avons considéré l'effet d'inhibiteurs et de sensibilisateurs sur la décomposition photochimique du tosylate de cholestanyle ; le dégazage des solutions est sans effet sur la réaction ; le pypérylène introduit comme inhibiteur, modifie la composition du mélange réactionnel (10) pour des concentrations de l'ordre de 0,2 mole/litre, le cholestanol reste cependant le produit formé le plus important (45 % du produit transformé) et continue à apparaître lorsque le tosylate est irradié dans le pypérylène pur. L'acétone ne sensibilise pas la réaction de décomposition. Lorsque l'on irradie une solution diluée de tosylate dans le benzène, de manière à ce que celui-ci absorbe plus de 98 % de la lumière, le cholestanol continue à être formé comme produit essentiel, bien que le taux de conversion soit diminué de moitié par rapport à ce qu'on observe dans l'éther. En absence de sensibilisation, le taux de conversion aurait dû être 50 fois plus faible. Il est donc probable qu'un transfert d'énergie a lieu du benzène à l'état excité au tosylate irradié (11).

Ces résultats ne nous permettent pas actuellement de conclure sur la nature de l'état excité réactif.

Plusieurs processus peuvent rendre compte de la réaction observée à partir de l'état excité de 1 ou 2. Les plus probables sont :

- voie (a) : Une hydrolyse de $(\text{ArSO}_2\text{Z})^*$ ($\text{Z} = \text{OR}$ ou NR_2) par des traces d'eau présentes dans le milieu (12).
- voie (b) : Une coupure homolytique de la liaison $\text{SO}_2 - \text{Z}$ suivie de capture d'hydrogène dans le milieu suivant le schéma 1.

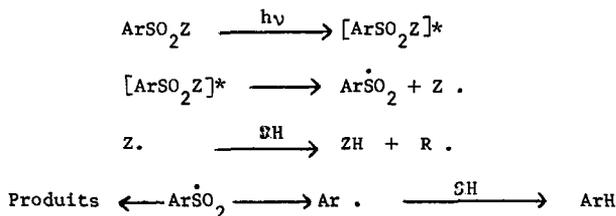


Schéma 1

La photolyse des sulfonates est assez peu sensible à la nature du solvant (3). Nous avons vérifié également que l'irradiation en milieu acide (HCl 0,025 M dans CH_3OH) ou basique (NaOH 0,025 M dans CH_3OH) du p.méthoxybenzenesulfonate de cholestanyle ne modifie pas sensiblement la vitesse de formation et le rendement de cholestanol. De même l'irradiation du N,N-diéthyltosylamide donne des résultats comparables en milieu neutre, acide ou basique.

Cette insensibilité au milieu n'est pas compatible avec un processus ionique et exclut la voie a. Un processus radicalaire selon la voie b est compatible avec les observations précédentes. Nous avons, de plus, mis en évidence :

- du toluène dans les solutions irradiées des tosylates et de tosylamides.
- du benzène à partir des benzenesulfonates et du N,N-diéthylbenzenesulfonamide.
- de l'anisol par irradiation du p. méthoxybenzenesulfonate de cholestanyle.

La présence, dans le milieu réactionnel, de ces composés aromatiques, qui proviennent sans doute de la décomposition de $\text{Ar}\dot{\text{S}}\text{O}_2$, est en faveur de la voie b.

Le mécanisme de formation de sels d'ammonium lors de la photolyse des sulfonamides (3) n'est pas établi avec certitude. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées à partir de $\text{Ar}\dot{\text{S}}\text{O}_2$. Par exemple, la perte de H sur le groupe méthyle du radical tosylo pourrait conduire à un sulfène, que des traces d'eau hydrolyseraient en acide p.toluènesulfonique ; celui-ci serait alors salifié par l'amine produite. Nous avons rejeté cette éventualité ; en effet, il n'y a pas d'incorporation de deutérium dans le groupe tosylo, si l'on irradie le N,N diéthyltosylamide dans l'éther en présence d'eau lourde. De plus aucun sulfène ne peut rendre compte de la formation du benzenesulfonate de diéthylammonium dans l'irradiation de N,N diéthylbenzenesulfonamide. Plusieurs possibilités de formation de l'acide p.toluènesulfonique demeurent. Bien que nous ne puissions exclure actuellement une dismutation du radical $\text{Ar}\dot{\text{S}}\text{O}_2$ ($2\text{Ar}\dot{\text{S}}\text{O}_2 \longrightarrow \text{ArSO}_3 - \text{SOAr}$) il nous semble aussi

probable de considérer une dismutation au niveau de l'acide p.toluènesulfinique, qui peut se former à partir de ArSO_2 par arrachement d'un hydrogène au solvant.

REFERENCES ET NOTES

- 1) A qui toute correspondance doit être adressée.
- 2) V. Belluš, P. Hrdlovič, Chem. Rev., 67, 599 (1967).
P. Slama, D. Belluš, P. Hrdlovič, Coll. czechoslov. chem. Comm., 33, 3752 (1968).
- 3) A. Abad., D. Mellier, J.P. Pète, C. Portella, Tetrahedron Letters : article précédent.
- 4) S. Iwasaki (Dissertation n° 4176 Zürich 1968) décrit la décomposition très lente des méthane-sulfonates en solution benzénique à 2537 Å. Des oléfines seraient formées (cf. note 8 réf.3).
- 5) De très nombreux exemples d'une telle réactivité existent, par exemple : J.G. Calvert, J.N. Pitts, Photochemistry, Wiley 1966 p. 528 - J.T. Pinhey, R.D.G. Riddy, Tetrahedron Letters, 1267, (1969) + références citées.
- 6) J.A. Barltrop, N.J. Bunce, J. Chem. Soc. (C), 1467 (1968).
S. Hashimoto, K. Kano, Tetrahedron Letters, 3509 (1970).
- 7) I. Mandl, B. Levy, A.D. Mc. Laren, J. Amer. chem. Soc., 72, 1790 (1950).
- 8) La photolyse d'esters d'acides carboxyliques aromatiques, peut conduire à des alcènes par réaction de Norrish II. Nous n'avons pas mis en évidence de composés éthyléniques résultant d'unedécomposition de ce type, dans nos conditions d'irradiation. Si un processus selon Norrish II a lieu il ne peut rendre compte que d'une infime partie des esters ou amides transformés. Pour des décompositions d'esters selon Norrish II cf. par exemple :
J.A. Barltrop, J.D. Coyle, J. Chem. Soc. (B), 251 (1971).
R. Brainard, H. Morrison, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2685 (1971).
- 9) D.H.R. Barton, Y.L. Chow, A. Cox, G.W. Kirby, J. Chem. Soc., 3571 (1965).
- 10) Le pipérylène peut jouer le rôle d'inhibiteur de singulets. Par exemple :
T.R. Evans, P.A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5898 (1969) ; A.C. Day, T.R. Wright, Tetrahedron Letters, 1067 (1969).
- 11) Le benzène peut transférer son énergie à partir de l'état excité singulet.
H. Shizuka, I. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2343 (1968).
F.D. Lewis, J.C. Dalton, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5261 (1969).
- 12) Le processus est peu probable cf. :
G.R. Lappin, J.S. Zannucci, J. org. Chem., 35, 3679 (1970).