

INFLUENCE D'UNE SUBSTITUTION EN α DE L'AZOTE SUR LE REARRANGEMENT PHOTOCHEMIQUE DES AMINES AROMATIQUES N-ALLYLIQUES

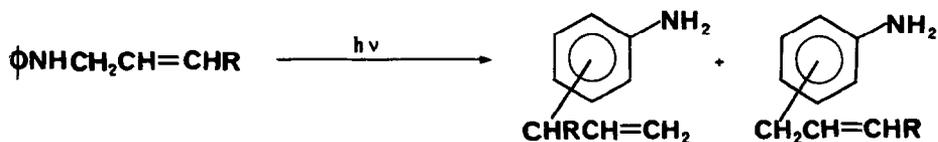
par Mme N. PAILLOUS et A. LATTES

Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, E.R.A. 264, Université Paul Sabatier - 118, route de Narbonne - 31 - TOULOUSE

(Received in France 22 November 1971; received in UK for publication 26 November 1971)

Il est bien connu que les éthers allyliques aromatiques se réarrangent thermiquement en phénols ortho, et dans certains cas, para substitués. Un tel réarrangement par contre, a rarement été observé en série azotée. Seule la pyrolyse de la N-allyl naphthyl-1 amine conduit à l'allyl-2 naphthyl-1 amine en faible quantité (1).

De la même façon, le comportement photochimique des éthers allyliques (2) a suscité beaucoup plus d'intérêt que celui des amines correspondantes. Cependant, les récents travaux d'OGATA et TAKAGI sur des N-alkyl anilines (3) et sur des amines aromatiques β - γ insaturées (4) montrent que ces composés, sous l'action de la lumière, subissent une transformation en amines ortho et para substituées.



Les résultats que nous avons obtenus à partir des N-méthyl N-allyl amines aromatiques sont cependant un peu plus complexes lorsque l'amine allylique comporte en α de l'azote un carbone tertiaire. Ainsi l'irradiation de la N-méthyl N-(*sec* butène-2 yl) aniline 1, en atmosphère inerte et en solution benzénique, par une lampe à vapeur de mercure haute pression (HANOVIA, 450 watts) conduit bien à la N-méthyl o-(butène-2 yl) aniline 2 (2%), et aux deux produits para substitués isomères : la N-méthyl p-(*sec* butène-2 yl) aniline 3 (2%) et la N-méthyl p-(butène-2 yl) aniline 4 (5%). Mais ici, les produits principaux sont la N-méthyl aniline 5 (10%) et la N-méthyl N-(butène-2 yl) aniline 6 (15%). (Les rendements indiqués sont déterminés après séparation des produits par chromatographie préparative en phase vapeur: colonne UCON POLAR.)

Cette réaction est nettement plus rapide (quelques heures) que celle mise en évidence par OGATA et TAKAGI (20 h). Elle semble favorisée par la présence en α de l'azote d'un carbone trisubstitué. En effet, le clivage de la N-méthyl N-allylaniline - qui a un comportement analogue - et celui de la N-méthyl N-(butène-2 yl) aniline 6, nécessitent dans nos conditions un temps d'irradiation beaucoup plus long (respectivement 60 h et 33 h) que celui de l'amine 1 (4 h).

Lorsque l'amine 6 est irradiée pendant le même temps que 1, sa fragmentation est faible, elle ne subit pratiquement qu'une isomérisation cis-trans. Que l'on opère sur le composé cis ou sur le composé trans, on atteint un équilibre photostationnaire où les deux isomères cis-trans sont dans des proportions 53-47. Cette réaction résulte vraisemblablement d'un transfert

d'énergie intramoléculaire puisqu'on excite uniquement ici la bande d'absorption à 302 nm (benzène ; filtre : pyrex). Elle permet d'accéder à la forme *cis* de l'amine 6 difficile à préparer par voie chimique.

Les produits de réarrangement 2, 3 et 4 obtenus au cours de l'irradiation de l'amine ramifiée 1, ne proviennent donc pas de la photodégradation de l'amine 6, trop lente.

On n'observe également aucune interconversion entre les produits ortho et para substitués. Sous irradiation la N-méthyl o-(butène-2 yl) aniline trans 2 se cyclise en N-méthyl éthyl-2 indoline 7 (schéma I). Ce produit est obtenu en très faible quantité dans l'irradiation de 1. La N-méthyl méthyl-2 tétrahydroquinoléine qui pourrait se former par cyclisation soit de l'amine 1, soit de l'amine ortho substituée 2 n'a pu être mise en évidence dans les produits d'irradiation de 1.

Mécanisme

Les transformations que nous avons observées peuvent résulter soit d'un transfert concerté, soit d'un processus radicalaire, soit de la superposition des deux.

Si la réaction est concertée, elle doit, d'après les règles de Woodward et Hoffmann, provoquer photochimiquement des migrations sigmatropiques (1,3) ou (3,5) supra-supra, de préférence aux migrations (3,3) ou (1,5) supra-antara.

Effectivement les deux produits les plus importants, hormis la N-méthyl aniline 5, sont les amines non ramifiées 4 et 6 qui correspondent respectivement à une migration (3,5) et (1,3). Les produits 2 et 3 correspondant à une migration (3,3) et (1,5) sont eux en très faibles proportions. Ces résultats sont donc en accord avec les règles de Woodward et Hoffmann.

Ceci préjuge cependant de l'état excité qui intervient dans ces transformations et qui devrait être un état singulet, ce qui est contesté par OGATA et TAKAGI dans le cas des N-alkyl-anilines (4). Une migration sigmatropique (3,5) implique en outre un état de transition cyclique à 8 centres ce qui paraît ici stériquement difficile.

On ne peut donc pas exclure l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire. Le clivage homolytique de la liaison N-C conduirait à deux radicaux, tous deux mésomères, dont la recombinaison expliquerait la formation des différents produits 2, 3, 4 et 6.

Ce processus peut avoir lieu à l'intérieur ou à l'extérieur d'une cage de solvant. Nous n'avons pas réussi en ce qui nous concerne à bloquer les radicaux susceptibles de diffuser à l'extérieur de la cage de solvant par les pièges classiques (hydroquinone, nitrométhane).

Ces rendements varient par contre avec la nature du solvant. Comme dans les réactions de Fries ou de Claisen, thermiques et photochimiques, le pourcentage de réarrangement est plus important dans les solvants hydroxylés. L'interprétation de ce résultat est très controversée.

Trois facteurs peuvent être invoqués :

- la viscosité,
- la possibilité de formation de liaison hydrogène avec l'amine,
- la forte polarité.

Le premier de ces facteurs ne semble pas intervenir car, comme nous venons de l'indiquer, l'augmentation de viscosité n'a pas d'influence notable sur le rapport ortho/para. Par contre les deux autres facteurs peuvent intervenir pour stabiliser un état de transition qui serait plus polaire que l'état fondamental. Une preuve de cette influence est fournie par l'étude de la fluorescence de 1 dans différents solvants ; la longueur d'onde de la lumière émise est effectivement plus basse dans le benzène ($\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$) que dans le méthanol ($\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$).

REFERENCES

- 1) - S. MARCINKIEWICZ, J. GREEN, P. MAMALIS
Chemistry and Industry, 439, (1961) ; Tetrahedron, 14, 208 (1961)
- 2) - D.P. KELLY, J.T. PINHEY, R.D.G. RIGBY, Tetrahedron Letters, 5953 (1966)
 - G. KOGA, N. KIKUCHI, N. KOGA. Bull. Chem. Soc. Japan 41, 745 (1968)
 - K. SCHMID et H. SCHMID, Helv. Chim. Acta., 36, 687 (1953)
 - M.S. KHARASCH, G. STAMPA, W. NUDENBERG, Science, 116, 309 (1952)
 - Y. OGATA, K. TAKAGI, I. ISHINO, Tetrahedron, 26, 2703 (1970)
- 3) - Y. OGATA, K. TAKAGI, J. Org. Chem., 35, 1642 (1970)
- 4) - Y. OGATA, K. TAKAGI, Tetrahedron, 27, 1573 (1971)