

ETUDE DE REACTIONS PHOTOCHEMISTIQUES XV (1) - ACIDITE INDUITE PAR IRRADIATION UV DU METHANOL ET DE L'ETHANOL ; CONSEQUENCES VIS A VIS DE REACTIONS PHOTOCHEMISTIQUES AU SEIN DE CES SOLVANTS

par Georges ROUSSI et René BEUGELMANS

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S. - 91 - Gif-sur-Yvette, France)

(Received in France 22 February 1972; received in UK for publication 25 February 1972)

Nous avons constaté que le méthanol (2), irradié pendant une quinzaine d'heures au contact de l'air par une lampe haute pression HANAU Q 81 dont la lumière n'est pas filtrée, devient acide. Le méthanol ainsi irradié, alcalinisé par NaOH, puis distillé à sec, livre un résidu qui, repris par l'eau lourde, est examiné en RMN. Le signal d'un proton  $\text{HCOONa}$  apparaît à 8,40ppm, tout comme celui d'un échantillon de formiate de sodium de référence. Une partie aliquote de ce résidu, traitée par la para-toluidine, livre un amide  $\text{HCONH } \phi\text{-CH}_3$  (p) identique (IR et RMN) à un échantillon de référence. Par ailleurs, l'emploi d'un spectrographe de masse, couplé avec un chromatographe en phase gazeuse, permet de mettre en évidence le diméthoxy-1,1 méthane identifié par son temps de rétention et son schéma de fragmentation identiques à ceux d'un échantillon de référence (3).

La présence d'acide formique dans le milieu est donc certaine et la formation du diméthoxy-1,1 méthane nécessite la présence conjointe de formaldéhyde.

L'analyse de l'éthanol de qualité UV, irradié dans les mêmes conditions, met en évidence l'acide acétique, l'acide formique et le diéthoxy-1,1 éthane dont la formation requiert la présence d'acétaldéhyde. Le phénomène d'oxydation du méthanol (expériences 1, 2, 3), l'influence de l'oxygène (expériences 3 et 4), la zone d'irradiation (jusqu'à 240nm) (expériences 5, 6, 7 et 8) ressortent de l'examen du tableau (4).

	Source *	Durée	Titre **
1	non irradié (c)	0 h	$4 \times 10^{-4}$
2	non irradié (a, c)	24 h	$8 \times 10^{-4}$
3	H. P/quartz (a)	15 h	$3 \times 10^{-1}$
4	H. P/quartz (b)	15 h	$2 \times 10^{-3}$
5	H. P/pyrex (a, c)	15 h	$8 \times 10^{-4}$
6	B. P/quartz (a)	16 h	$3 \times 10^{-3}$
7	B. P/quartz (b)	15 h	$2 \times 10^{-3}$
8	$\lambda > 2400$ ***	15 h	$1 \times 10^{-3}$

- (a) barbotage permanent d'O<sub>2</sub>  
 (b) dégazé  
 (c) valeur comprise dans le domaine des erreurs expérimentales

\* HP = lampe Haute Pression Hanau  
 BP = lampe Basse Pression Hanau  
 NK 6/20

\*\* Exprimé en molarité d'acide formique

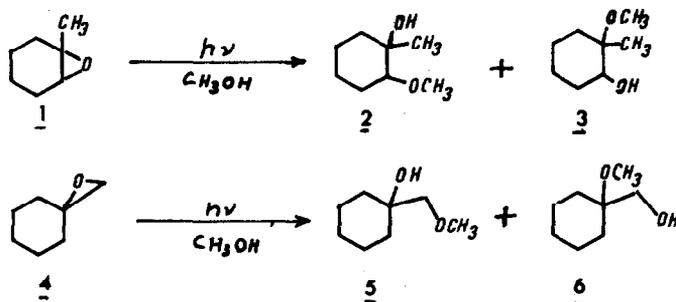
\*\*\* Obtenu par un filtre  $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_{12}$  (5)

Nous avons constaté que l'irradiation sous barbotage d'oxygène, d'éthanol contenant des quantités croissantes d'acétaldéhyde, induit une acidité croissant corrélativement.

La même expérience pratiquée avec du méthanol contenant du formaldéhyde n'est pas concluante. Nous pensons que la raison en est la polymérisation rapide du formaldéhyde, surtout en phase liquide, qui interdit son oxydation. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés par R. G. W. NORRISH en phase gazeuse (6). Ce comportement des deux alcools primaires étudiés diffère notablement de celui des alcools secondaires qui, eux, inhibent la photoxydation de l'heptanal par exemple (7).

La présence d'acide formique au sein du méthanol ou de l'éthanol irradié à l'air en phase liquide est un fait expérimental qui à notre connaissance n'avait pas encore été signalé (8). Ceci nous a incités à réexaminer certains résultats concernant par exemple la photochimie d'époxydes dont les produits finaux sont les mêmes que ceux obtenus par traitement en milieu acide (9).

Nous avons ainsi irradié l'époxyde de cyclohexène dans les mêmes conditions que TOKUMARU (9) ; bien que nous n'ayons pas retrouvé dans le spectre UV de ce produit l'absorption ( $\lambda$  max 250,  $\epsilon = 5$ ) indiquée par l'auteur (mais seulement une queue d'absorption jusque vers 230 nm), nous avons obtenu les produits d'ouverture indiqués par l'auteur. De plus, tout comme dans les réactions acido-catalysées, nous observons une prépondérance du produit d'ouverture "anormale" (10) dans le cas d'époxydes substitués. Ainsi, l'irradiation de l'époxyde 1 livre 2 et 3 (Rdt. : 60% ; 2/3 : 0,1), celle de l'époxyde 4 livre 5 et 6 (Rdt. : 13% ; 5/6 : 0,4) (11).



Nous avons constaté que :

1) - L'arrêt de l'irradiation au bout de quelques heures, après transformation d'une partie seulement de l'époxyde de départ, ne stoppe pas la transformation ultérieure à l'obscurité ;

2) - L'addition d'alcali pratiquée avant le début de l'irradiation inhibe la réaction photochimique. Si l'alcalinisation a lieu en cours d'irradiation, la réaction photochimique est stoppée (\*);

(\*) - Les constatations 1) et 2) avaient été faites antérieurement à nous par le Dr. P. J. KROPP qui, au cours d'une discussion fructueuse (Août 1970) nous avait communiqué ses résultats inédits concernant la photochimie des époxydes. Nous l'en remercions vivement ici.

3) - L'irradiation du méthanol pendant une quinzaine d'heures suivie de l'addition d'époxyde et la conservation du mélange à l'obscurité, livre les produits d'ouverture observés par irradiation de la solution méthanolique d'époxydes, avec des rendements du même ordre ;

4) - Le dégazage préalable de la solution méthanolique d'époxyde et l'irradiation à l'abri de l'air inhibent presque totalement la réaction d'ouverture de l'époxyde. Un barbotage prolongé d'azote préalable à l'irradiation et poursuivi durant celle-ci produit le même effet ;

5) - Un barbotage d'oxygène poursuivi au cours de l'irradiation accélère considérablement la formation des produits d'ouverture (\*).

Ces constatations permettent donc de conclure que l'ouverture des trois époxydes n'est pas provoquée par une réaction photochimique de l'époxyde lui-même, mais bien par la présence, dans le milieu réactionnel, d'une espèce acide induite par l'irradiation du méthanol.

La littérature rapporte quelques constatations éparses de réactions de type acido-catalysées survenant lorsque le méthanol est utilisé comme solvant (12) et nous souhaitons, en conclusion provisoire de ce travail, attirer l'attention sur l'emploi du méthanol et de l'éthanol au sein desquels peut apparaître de l'acide formique, acide fort, responsable de réactions de catalyse acide.

#### Bibliographie

- (1) Précédent mémoire : M. T. Le Goff et R. Beugelmans, Bull. Soc. chim. Fr., sous presse.
- (2) Purification du méthanol : rôle des impuretés halogénées. Nous avons constaté tout d'abord que la présence de traces d'impuretés halogénées ( $\sim 0,005\%$  exprimées en  $\text{CHCl}_3$ ) est une source d'acidité photochimiquement induite. Le traitement du méthanol par le magnésium (R. P. Porter, W. A. Noyes, J. amer. chem. Soc., 81, 1959, 2307) débarrasse celui-ci de manière efficace des impuretés halogénées. L'addition de quantités croissantes de chloroforme au méthanol ainsi purifié, et l'irradiation de ces solutions sous barbotage permanent d'azote par une lampe haute pression HANAU Q 81 dont la lumière n'est pas filtrée, induit des quantités croissantes linéairement d'acide, dosé par acidimétrie. La nature de cet acide et son processus de formation ne sont pas connus. Le spectre UV du méthanol ainsi traité présente une queue d'absorption jusque vers 240nm, mais aucune absorption notable dans la région de 280nm (carbonyle) et est identique à celui du méthanol traité par le borohydrure de sodium (J. H. Baxendale, F. W. Fellows, J. amer. chem. Soc., 83, 1961, 4720). Nous utilisons donc le méthanol purifié par le magnésium.

---

(\*) - Ce travail était achevé lors de la parution d'un mémoire dû à S. J. CRISTOL et coll. (Tetrahedron Letters, 1971, 44, 4175). A propos du réarrangement i-stéroïde observé dans notre laboratoire (Chem. Comm., 1969, p. 241), ces auteurs font des constatations analogues à 4) et 5) avec lesquelles nous sommes tout à fait d'accord; nous avons fait nous-mêmes des constatations analogues à propos des alcools allyliques étudiés dans notre laboratoire.

---

- (3) Nous remercions le service de spectrographie de masse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles et le Dr. Das de cette expérience.
- (4) Nous sommes redevables au Dr. C. Vermeil et à ses collaborateurs (Paris) d'une fructueuse discussion.
- (5) H. Kasha, J. opt. chem. Soc., 38, 1949, 929.
- (6) J.E. Caruthers, R.G.W. Norrish, J. chem. Soc., 1936, p. 1036.
- (7) J.C. André et J. Lemaire, C. R. Acad. Sci. Paris (C), 272, 1971, 1396.
- (8) N.C. Yang, D.P.C. Tang, Do-Minh-Tap, J.S. Sallo, J. amer. chem. Soc., 88, 1966, 2851 ; C. Von Sonntag, Tetrahedron, 1969, p. 5853 ; A. Kato, R.J. Cvetanovic, Canad. J. Chem., 46, 1968, 235 ; V.M. Ishwarbal, Ind. Chem. Eng., 11, 1969, 96.
- (9) K. Tokumaru, Bull. Soc. chim. Japan, 40, 1967, 242.
- (10) R.E. Parker et N.S. Issacs, Chem. Rev., 59, 1959, 737.
- (11) La structure des produits 2, 3, 5 et 6 repose sur des données IR et de RMN. Par ailleurs, 3 et 6 sont acétylés par la méthode classique, 2 et 5 ne le sont pas.
- (12) H. Kristinsson et G.W. Griffin, J. amer. chem. Soc., 88, 1966, 1579 ; P.C. Petrellis, H. Dietrich, H. Meyer, G.W. Griffin, ibid., 89, 1967, 1967 ; R.J. Gritter, E. Sabatino, J. org. Chem., 1964, p. 1965 ; H. Kristinsson, R.A. Mateer, G.W. Griffin, Chem. Comm., 1966, p. 415.