

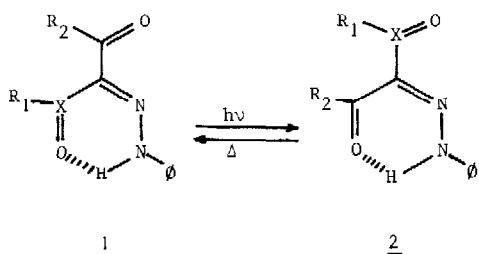
PHOTOCHROMISME PAR ISOMERISATION SYN-ANTI DE PHENYLHYDRAZONES-2 DE TRICETONES-1,2,3 ET DE DICETONES-1,2 SUBSTITUEES

Pierre COURTOT, Roger PICHON et Jacques LE SAINI

Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Photochimie Organique, 6, Avenue le Gorgeu  
29283 BREST CEDEX, FRANCE

(Received in France 30 January 1976; received in UK for publication 1 March 1976)

Les composés obtenus par copulation des sels de phényldiazonium sur les  $\beta$ -cétosters,  $\beta$ -dicétones,  $\beta$ -cétophosphonates,  $\beta$ -cétosulfones se trouvent en solution sous les formes isomères 1 et 2. La forme 1 est majoritaire ou unique chez la plupart des composés décrits (1) Il nous a donc paru intéressant de tenter d'isomériser photochimiquement ces composés, afin d'examiner la généralité du processus photochimique que nous avons mis en évidence chez les diaroylacétates et les tricétones énolisés (2)



- a) X = C, R<sub>1</sub> = OEt, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>
- b) X = C, R<sub>1</sub> = OEt, R<sub>2</sub> = p-NO<sub>2</sub>φ
- c) X = C, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = Thiophène-2
- d) X = C, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = φ
- e) X = SO, R<sub>1</sub> = pCH<sub>3</sub>φ, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>
- f) X = P, R<sub>1</sub> = (OMe)<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> = φ.
- g) X = P, R<sub>1</sub> = (OMe)<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = pMeOφ

Les résultats obtenus nous permettent de confirmer les propriétés photochromes (3) de ces systèmes chélatés. Nous donnons un ou deux exemples types de chaque série (cf tableau), les caractéristiques des autres composés seront données dans un mémoire détaillé

Par absorption de photons, le tautomère 1 s'isomérisé en 2 qui absorbe à plus grande longueur d'onde, et après arrêt de l'irradiation on observe le retour thermique

$\underline{2} \rightarrow \underline{1}$  pour atteindre l'équilibre thermodynamique initial. L'évolution photochimique du mélange des deux tautomères peut être suivie en RMN, en IR et en UV pour les espèces ayant un retour thermique lent dans les solvants peu polaires tels que  $\text{CCl}_4$ .

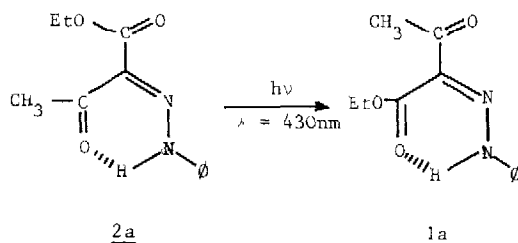
En RMN, le changement de site de chélation dans les tautomères  $\underline{1}$  et  $\underline{2}$  entraîne une variation du déplacement chimique du proton  $>\text{N-H}$ , le rapport des intégrations des signaux de chaque isomère permet de déterminer la composition exacte du mélange obtenu. Pour tous les composés existant sous la forme tautomère  $\underline{1}$  on observe, lors d'irradiations dans leurs bandes d'absorption, la croissance ou l'apparition du massif caractéristique du proton  $>\text{N-H}$  correspondant au second isomère  $\underline{2}$  et la décroissance d'une quantité équivalente du massif caractérisant le proton  $>\text{N-H}$  du tautomère  $\underline{1}$ . Durant ces irradiations, on ne détecte pas d'autres espèces intermédiaires en solution et l'isomérisation photochimique  $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$  suivie du retour thermique peut être renouvelée plusieurs fois sans dégradation notable des deux isomères.

Cette photoisomérisation peut être également suivie en IR pour les séries étudiées, le tautomère  $\underline{1}$  est caractérisé par une bande carbonyle conjugué non chélaté. Lors de l'irradiation de ces espèces chélatées, il est donc possible de suivre la diminution de cette bande carbonyle et, dans le cas de phénylhydrazones-2 de tricétones-1,2,3 ou de dicétoesters-1,2,3 l'apparition d'une seconde bande à fréquence plus élevée caractérisant le carbonyle non chélaté du tautomère  $\underline{2}$ . Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus en RMN et en IR et indique les valeurs des nouvelles absorptions en UV mesurées par photolyse à éclairs.

La lenteur du retour thermique  $\underline{2} \rightarrow \underline{1}$  dans le cas des dérivés de  $\beta$ -cétosulfones et de  $\beta$ -cétophosphonates en solution dans  $\text{CCl}_4$  nous a permis d'effectuer l'isomérisation photochimique du tautomère  $\underline{2}$  en  $\underline{1}$ , par irradiation sélective de  $\underline{2}$ . Nous avons mis à profit le fait que la phénylhydrazone dérivée de l'acétylacétate d'éthyle existe de façon prépondérante sous la configuration  $\underline{2a}$  à l'état solide, et à 98 % en solution dans  $\text{CCl}_4$  au début de l'équilibration thermique pour confirmer cette photoisomérisation  $\underline{2} \rightarrow \underline{1}$ .

Composés Configuration <u>1</u>	$\delta$ NH(ppm) CCl <sub>4</sub>		$\nu$ CO(cm <sup>-1</sup> ) CCl <sub>4</sub>		CH <sub>3</sub> CN $\lambda_{\max}$ (nm) <u>1</u>	$\lambda_{\max}$ (nm) de $\Delta D$
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>2</u>		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COC-CO}_2\text{Et} \\ \parallel \\ \text{NNH}\phi \end{array} \quad \underline{\text{a}}$	12,45	14,6	1693	1712	352	390
$\begin{array}{c} \text{NO}_2\phi\text{COC-CO}_2\text{Et} \\ \parallel \\ \text{NNH}\phi \end{array} \quad \underline{\text{b}}$	12,95	14,20	1675	1712	363	425
$\begin{array}{c} \text{ThCOCCOCH}_3 \\ \parallel \\ \text{NNH}\phi \end{array} \quad \underline{\text{c}}$	14,6	12,65	1635	1680	372	417
$\begin{array}{c} \phi\text{COC-CHO} \\ \parallel \\ \text{NNH}\phi \end{array} \quad \underline{\text{d}}$	14,5	—	1650	1698	376	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\phi\text{SO}_2\text{C-COCH}_3 \\ \parallel \\ \phi\text{NH-N} \end{array} \quad \underline{\text{e}}$	12,3	13,6	1685	—	354	395
$\begin{array}{c} \phi\text{COC-PO(OMe)}_2 \\ \parallel \\ \text{NNH}\phi \end{array} \quad \underline{\text{f}}$	12,9	14,3	1639	—	358	408
$\begin{array}{c} \text{MeO}\phi\text{COC-PO(OMe)}_2 \\ \parallel \\ \text{NNH}\phi \end{array} \quad \underline{\text{g}}$	12,75	13,7	1635	—	358	410

TABLEAU . Caractéristiques spectrales RMN, IR, UV des isomères 1 et 2 des phényl-hydrzones étudiées. La configuration 2 est obtenue par voie photochimique. Les fréquences données en IR sont celles des carbonyles non chélatés et les  $\lambda_{\max}$  de  $\Delta D$  en UV correspondent aux valeurs maximums des variations de densité optique  $\Delta D = D$  (solution irradiée) -  $D$  (solution non irradiée).



En irradiant la solution du tautomère 2a dans  $\text{CCl}_4$  à l'aide d'un monochromateur ( $\lambda = 430 \text{ nm}$ ), l'isomérisation 2a  $\rightarrow$  1a est totale, alors que dans le même temps l'isomérisation thermique correspondante n'est que de 4 % pour un échantillon identique. Le cas particulier de ce composé permet donc des mesures de rendements quantiques qui sont en cours.

La nature du solvant joue un rôle important comme dans le cas de la photoisomérisation des  $\beta, \beta'$ -dicétoesters et  $\beta, \beta'$ -tricétones énolisés (2). Le retour thermique 2  $\rightarrow$  1, lent dans les solvants peu polaires (plusieurs heures) devient rapide dans les solvants polaires tels que  $\text{CH}_3\text{CN}$  et  $\text{MeOH}$  (0,1 sec), ce qui nécessite l'utilisation de la photolyse à éclairs pour l'observation des phénomènes.

Le photochromisme observé chez ces espèces chélatées présentes en solution sous les configurations 1 et 2 est donc lié à une isomérisation syn - anti de la double liaison C=N. C'est la seule réaction que nous ayons observée dans le cas des composés chélatés vers une fonction carbonyle, les dérivés de  $\beta$ -cétoaldéhydes exceptés. En particulier la migration (1,5) d'hydrogène qui pouvait être envisagée dans le cas des dérivés de  $\beta$ -dicétones n'a pas lieu et les composés symétriques tels que les phénylhydrazones dérivées du dibenzoylméthane et de l'acétylacétone ne donnent pas de réactions photochimiques. Les dérivés de  $\beta$ -cétoaldéhydes possèdent des propriétés photochromes comme les autres séries mais dans ce cas, on observe une lente dégradation des espèces lors d'irradiations prolongées.

### Bibliographie

- 1 P. COURTOT, R. PICHON, J. LE SAINT, *Tetrahedron Let*, article précédent
2. a) P. COURTOT, J. LE SAINT, *Tetrahedron Let*, 1973 (1), 33  
 b) P. COURTOT, J. LE SAINT, R. PICHON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, (12), 2538
- 3 G. H. BROWN, "Photochromism", Wiley-Interscience, New-York, 1971