

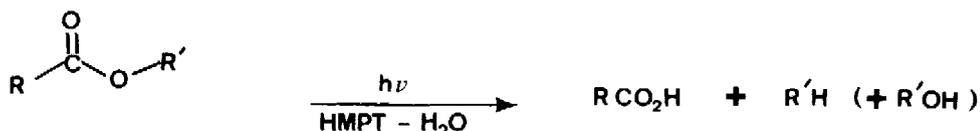
PHOTOREDUCTION D'ESTERS CARBOXYLIQUES DANS L'HEXAMETHYLPHOSPHORTRIAMIDE (HMPT)
 QUELQUES ASPECTS DU MECANISME REACTIONNEL

Henri Deshayes, Jean Pierre Pête^A et Charles Portella

Laboratoire de Photochimie-UER Sciences-51062 Reims Cédex (France).

(Received in France 6 April 1976; received in UK for publication 3 May 1976)

Diverses études ont été consacrées, ces dernières années, à la photochimie des esters carboxyliques en solution. Parmi les diverses réactions décrites pour ces composés (1), la fragmentation de type Norrish II est sans aucun doute le processus de désactivation le plus fréquemment rencontré (2). Lors de la photolyse des phénylacétates dans divers solvants, il se forme, à côté du produit d'élimination selon Norrish II, un alcane qui provient de la réduction du groupe alcoxy de l'ester. Un état excité de caractère triplet a été proposé pour cette réduction qui reste un processus minoritaire (3). Nous avons pu montrer dans une publication récente, que la photochimie des esters carboxyliques est tout à fait différente lorsque le HMPT est utilisé comme solvant. En effet, la réduction du groupe alcoxy de l'ester devient le processus majoritaire et même dans certains cas le seul processus observé (4).



Le rendement élevé de cette réduction, la facilité d'accès aux esters carboxyliques et les conditions douces utilisées rendent cette réaction particulièrement attrayante en synthèse. Nous décrivons ici quelques aspects du mécanisme de cette réaction photochimique des esters carboxyliques.

Rôle de l'eau.

L'eau facilite la réaction de photoréduction des esters. Le tableau 1 montre l'influence de l'eau sur le cours de la réaction.

Tableau 1

Ester	Solvant	Durée de l'irradiation (h)	Conversion %	R-H %	ROH %
Formoxy-3 β -5 α -cholestane	HMPT pur	5	81	52	42
	HMPT-H ₂ O(95-5)	5	100	79	19
Acétoxy-3 β -5 α -cholestane	HMPT pur	2	2	traces	0
	HMPT-H ₂ O(95-5)	2,5	92	84	traces
Benzoxy-3 β -5 α -cholestane	HMPT pur	6	100	26	30
	HMPT-H ₂ O(95-5)	6	100	52	36

Ce tableau montre une augmentation de la proportion d'alcane et une diminution de la proportion d'alcool lorsqu'on ajoute de faibles quantités d'eau au milieu réactionnel. De plus, dans le cas des acétates, la présence d'eau dans le milieu augmente la réactivité de façon spectaculaire. Nous avons pu déterminer que la réaction évolue dans les conditions optimales lorsque le mélange réactionnel contient 5 à 10% d'eau ; pour des concentrations en eau plus importantes, la vitesse de réaction est à nouveau ralentie.

Le fait que l'eau intervient par son caractère protique a pu être montré simplement en remplaçant l'eau par d'autres donneurs de protons tels que méthanol anhydre, t.butanol et chlorure d'ammonium dans le HMPT anhydre (5). Dans ces diverses conditions, nous observons une réduction efficace de l'acétoxy-3 β -5 α -cholestane en 5 α -cholestane.

Intermédiaire radicalaire au cours de la réaction :

La diminution de la teneur en alcool formé lorsque la concentration en eau augmente dans le milieu réactionnel, l'absence de produits réarrangés et d'alcènes à partir d'esters néopentyliques, tels que les acétoxy-3-diméthyl-4,4-5 α -cholestane (4), excluent l'éventualité d'un ion carbenium intermédiaire (6). L'existence d'un intermédiaire est cependant indispensable pour expliquer la formation sélective du méthyl-3 β -5 α -cholestane à partir des deux acétoxy-3-méthyl-3-5 α -cholestane épimères (4). Dans le but de détecter un carbanion éventuel, nous avons réalisé la photolyse dans le mélange HMPT-D₂O (95:5) de l'acétoxy-3 β -5 α -cholestane. L'analyse par spectrographie de masse du 5 α -cholestane isolé indique qu'il n'y a pas eu d'incorporation de deutérium. Il découle de ceci qu'un intermédiaire carbanionique est exclu et que le HMPT doit jouer le rôle de donneur d'hydrogène à un intermédiaire de caractère radicalaire (7).

Il a été montré au cours d'études de réductions au moyen de tributylstannane qu'un radical cyclopropylcarbinyle s'ouvre spontanément en radical homoallylique d'où est finalement issu le produit majoritaire de réduction (8). Dans le but de prouver le caractère radicalaire de la réaction, nous avons réalisé la photolyse de l'acétoxy-6 β -cyclo-3 : 5 α -cholestane (9) selon le tableau 2.

A côté de l'acétate récupéré, nous isolons le cholestène-5 (Rdt > 60%) comme produit très majoritaire de la réaction. Si du cyclo-3 : 5 α -cholestane se forme, il représente moins de 10% du mélange. Ces résultats nous conduisent donc à retenir la formation d'un radical intermédiaire.

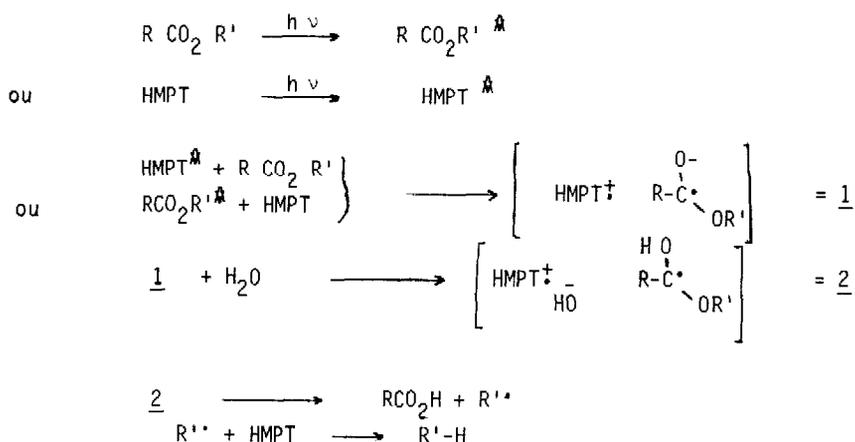
Rôle du HMPT :

Le rôle du HMPT est complexe d'autant plus qu'il est lui-même décomposé au cours de la photolyse selon des voies indépendantes de la réduction des esters carboxyliques.

Au cours de la photolyse à 254 nm du HMPT anhydre ou en présence d'eau, on observe un dégagement d'hydrogène ; un tel dégagement a déjà été reconnu lors de la radiolyse γ de ce solvant et lors de la photolyse dans l'eau de phosphates d'alkyle (10). Il est donc important de vérifier si l'hydrogène libéré n'est pas responsable de la réduction observée. Nous pouvons exclure cette éventualité en considérant que de l'hydrogène est libéré par photolyse du HMPT anhydre, alors que la réduction des acétates n'a pas lieu dans ces conditions. Ainsi que nous l'avons noté précédemment, c'est le HMPT qui joue le rôle de donneur d'hydrogène.

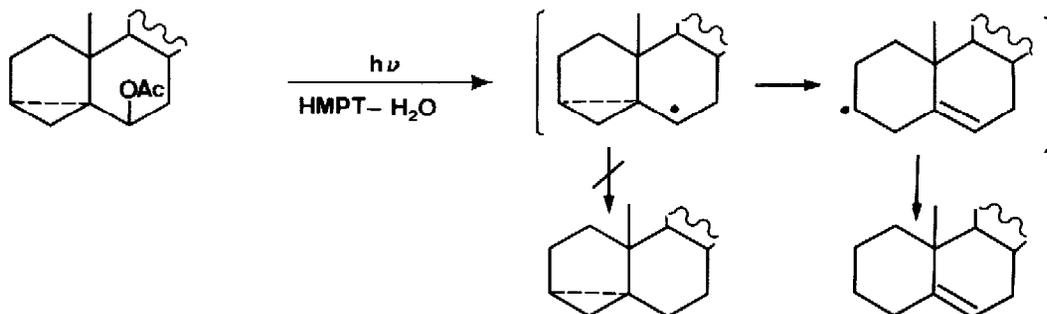
Le HMPT intervient également au niveau des processus photochimiques primaires de la réaction. En effet, lorsqu'un acétate ($10^{-2}M$) en solution dans le mélange HMPT-H₂O (95-5) est irradié à 254 nm, pratiquement toute la lumière est absorbée par le HMPT ($\epsilon_{254}^{HMPT} = 0.3$). Il n'est pas indispensable cependant que la lumière soit absorbée par le HMPT pour que la réduction ait lieu ; en effet, lorsque le benzoate ou le phénylacétate de cholestanyle sont irradiés dans les conditions précédentes, plus de 99% de la lumière est absorbée par l'ester et, dans chaque cas, le 5 α -cholestane est le produit majoritaire de la photolyse à l'exclusion de cholestènes (11-12).

Puisque la réduction est observée, que la lumière soit absorbée par le HMPT ou l'ester, et puisque le potentiel d'ionisation du HMPT est peu élevé (PI = 8,1 ev)(13), nous pensons qu'un complexe de transfert de charge est probablement formé intermédiairement (14, 15). Ces divers résultats nous conduisent à proposer le schéma réactionnel suivant :



Des expériences sont actuellement en cours dans le but de mieux préciser le mécanisme réactionnel.

Tableau 2.



Références

- 1) Par exemple :
 - a) T.S. Cantrell, *J.Org.Chem.*, **40**, 1447 (1975).
 - b) S.S. Hixson et R.E. Factor, *Tetrahedron Lett.*, 3111 (1975).
 - c) K. Fukui, K. Senda, Y. Shigemitsu et Y. Odaira, *J.Org.Chem.* **37**, 3176 (1972)
- 2) a) J.E. Gano, *Tetrahedron Lett.*, 2549 (1969), *Chem.Comm.*, 1491 (1971)
- b) J.D. Coyle et D.H. Kingston, *Tetrahedron Lett.*, 1021 (1975)
- c) J.A. Bartrop et J.D. Coyle, *J.Chem.Soc. (B)* 251 (1971) + références citées
- d) A.A. Scala, J.P. Colangelo, G.E. Hussey et W.T. Stolle, *J.Amer.Chem.Soc.* **96**, 4069 (1974)
- 3) M.L. Yarchak, J.C. Dalton et W.H. Saunders Jr., *J.Amer.Chem.Soc.*, **95**, 5224 et 5228 (1973).
- 4) H. Deshayes, J.P. Pête, C. Portella et D. Schöller, *J.C.S. Chem.Comm.* 439 (1975)
- 5) Les hydracides donnent des complexes stables avec le HMPT. En présence de chlorhydrate du HMPT, la réduction photochimique des esters dans le HMPT anhydre est peu efficace.
- 6) Cf par exemple : J. Levisalles et J.P. Pête, *Bull.Soc.Chim.*, 3747 (1967)
J. Levisalles et J.P. Pête, *Bull.Soc.Chim.* 2903 et 2912 (1968)
- 7) P. Angibeaud, M. Larchevêque, J. Normant et B. Tchoubar, *Bull.Soc.Chim.* 595 (1968)
T. Cuvigny et M. Larchevêque, *Bull.Soc.Chim.* 1445 (1973).
- 8) S.J. Cristol et R.V. Barbout, *J.Amer.Chem.Soc.*, **90**, 2832 (1968)
- 9) E.S. Wallis, E. Fernholz et F.T. Gephart, *J.Amer.Chem.Soc.*, **59**, 137 et 1415 (1937)
- 10) a) Nos résultats concernant la photolyse du HMPT seront publiés ultérieurement. L'hydrogène formé a été utilisé pour réduire la chalcone.
b) M. Hallmann, *Top.in Phosphorous Chemistry*, **4**, 49 (1967)
- 11) Saunders et coll.(réf.3) ont proposé que la formation d'alcane à partir de phénylacétates dans l'hexane résulterait d'une transformation dans l'état excité triplet des esters. Nous avons sans succès essayé de sensibiliser la décomposition d'acétates par le mercure en solution dans le méthoxy 1,2 éthane (réf.12).
- 12) R.R. Kuntz et G.J. Morins, *J.Amer.Chem.Soc.* **85**, 2219 (1963) et *J.Phys.Chem.* **68**, 408 (1964).
- 13) A.M. Koulik-Pujo, L. Gilles, B. Lesigne, J. Sutton et J.V. Gal, *J.C.S. Chem. Comm.* 71 (1974)
- 14) Aucun complexe de transfert de charge entre l'ester et le HMPT n'a pu être détecté dans l'état fondamental. En raison des fortes densités optiques du milieu réactionnel, un cosolvant transparent dans l'UV moyen, l'éther, a été utilisé pour ces mesures.
- 15) Les essais réalisés pour induire cette photoréduction avec d'autres composés de potentiel d'ionisation analogue à celui du HMPT (diméthylaniline, triéthylamine) dans diverses conditions ont été négatifs jusqu'ici.