

EMPLOI D'ETHER COURONNE 18-6 POUR LA PHOTOSUBSTITUTION PAR KCN
EN MILIEU ANHYDRE DE DERIVES AROMATIQUES SUBSTITUES

René BEUGELMANS*, Marie-Thérèse LE GOFF,
Jacques PUSSET et Georges ROUSSI

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.,
91190 Gif-sur-Yvette (France)

(Received in France 14 April 1976; received in UK for publication 25 May 1976)

De nombreuses réactions de photosubstitution de dérivés aromatiques par KCN sont rapportées dans la littérature^{1a,b}; elles sont toutes effectuées au sein de mélanges où figurent en proportions variables l'eau (indispensable pour dissoudre le cyanure) et des solvants organiques divers (acétonitrile, diméthyl formamide, alcool tertiobutylique). Or, ces réactions d'addition-élimination nucléophiles nécessitent un excès dix fois molaire en KCN, et pourraient être favorisées par l'absence d'eau, comme elles le sont dans une SN2 se produisant dans l'état fondamental (2). En effet, certaines indications fournies par la littérature montrent que le rendement en produit de photosubstitution augmente lorsque la concentration en eau est plus faible (3).

Nous avons réalisé des réactions de photosubstitution de dérivés aromatiques dans l'acétonitrile anhydre en utilisant l'éther-couronne 18-6 pour dissoudre KCN dans la phase organique^{4a,b} et nous rapportons ici nos résultats préliminaires.

Mode expérimental général

Le cyanure de potassium ($10^{-3}M$) et l'éther couronne 18-6 ($10^{-3}M$) sont dissous dans le méthanol (10 ml). Le solvant est évaporé sous vide et l'on ajoute le composé aromatique substitué ($10^{-4}M$) en solution dans 10 ml d'acétonitrile anhydre.

Tableau 1

IRRADIATION ^a				LITTÉRATURE			
	durée h	produits ^b	Rt% ^c	durée h	produits	Rt% ^d	RÉF
NAPHTALENE							
<u>1</u> méthoxy-1	2	méthoxy-1, cyano-4 F 97-98 ^e	33	30	id	46	5
<u>2</u> méthoxy-2	1-3	*		?	cyano-1, méthoxy-2	82	6
<u>3</u> nitro-1	4	cyano-1 F 32-33	30	très rapide	id	23 [OH ₂] 90%	3
<u>4</u> méthoxy-1 nitro-2	2	méthoxy-1, cyano-2 F 48 ^f	50	-	-	73 [OH ₂] 5%	
<u>5</u> méthoxy-1 nitro-4	1	*		?	méthoxy-1, cyano-4	1 [OH ₂] 90%	3
						70 [OH ₂] 5%	
BIPHENYL							
<u>6</u> nitro-2	24	inerte					
<u>7</u> nitro-4	0,75	cyano-4 F 87 ^g	80	0,25	id	44	7

^aLampe HANOVIA, haute pression 450 W, filtre Pyrex; ^bdes spectres de masse en accord avec les structures proposées, et des points de fusion conformes à ceux indiqués par la littérature ont été obtenus pour tous les produits; le cyano-1 naphthalène F = 32-33 est un produit commercial; ^cbasé sur les quantités de photoproduit obtenu; ^dbasé pour les réf. 5 et 7 sur les quantités de produit de départ disparu; ^eF = 102, E. LORZ, R. BALTSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 93 (1951); ^fF = 50-51, Elsevier's Encyclopedia of Organic Chemistry 12 B, 4291; ^gF = 88, M. GOMBERG, W.E. BACHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 2343 (1924); * Mélange inexploitable.

L'activation en ortho/para par le groupe méthoxyle⁵ est observée pour l'addition sur 1, mais l'irradiation de 2 ne provoque pas une réaction nette, comme c'est le cas en présence d'eau⁶. La photosubstitution du groupe nitro est facile pour 3, 4 et 7, tandis que 5 livre un mélange complexe de photoproduit. L'inertie de 6 n'est pas inattendue, car les dérivés ortho nitrés peuvent subir une facile désactivation intramoléculaire⁸.

Le comportement particulier des dérivés du benzène dans les réactions de photosubstitution a déjà été signalé³. Dans nos conditions, nous avons observé: 1°) le benzène lui-même et le nitrobenzène ne réagissent pas (en contraste avec le naphthalène⁹ et le nitro-1 naphthalène 3), 2°) 8 subit une dimérisation.

sation, tandis que 11 perd d'abord l'un des groupes méthoxyle et conduit ensuite à un dimère, isomère de celui obtenu par irradiation de 8, 3°) 9 subit une photoaddition, tandis qu'il subit une photosubstitution en présence d'eau, 4°) 10 étant doublement activé en ortho/para par des effets inducteurs est le seul dérivé qui réagisse de la manière attendue.

Tableau 2

	IRRADIATION ^a			LITTERATURE			
	durée h	produits ^b	Rt% ^c	durée h	produits	Rt%	Réf
BENZENE							
<u>8</u> méthoxy-1	6	dimère F = 81 (M ⁺ = 214)	16	?	cyano-1	3	10
<u>9</u> diméthoxy-1,2	6	diméthoxy-1,2, ^d cyano-4 F = 64	9	?	méthoxy-1, cyano-2	68	11
<u>10</u> diméthoxy-1,3	2	diméthoxy-1,3, ^e cyano-4 F = 94	15	?	id	48	11
<u>11</u> diméthoxy-1,4	2	dimère F = 147-8 (M ⁺ = 214)	6	?	méthoxy-1, cyano-4	21	11
<u>12</u> méthoxy-1, nitro-4	3	*	-		méthoxy-1, cyano-2, nitro-4	66	12

^aLampe Haute Pression Hanau 100 W, sauf pour 8 (Hanovia 450 W); ^bLes spectres de masse en accord avec les structures proposées et des points de fusion conformes à la littérature ont été obtenus pour les photoproduits issus de 9 et 10. La structure des dimères isomères, issus de 8 et 11 ne peut encore être précisée; ^cBasé sur les quantités de photoproduit obtenu; ^dF = 66-67 Organic Synthesis Vol. II, 622 (1943); ^eF = 91, *ibid.*, 50, 52 (1970).

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, nous avons observé que le spectre UV de 3 ne présente pas de modification en présence d'un excès dix fois molaire d'éther couronne 18-6, ce qui montre qu'il n'y a probablement pas de complexe par transfert de charge dans l'état fondamental. Sans que l'on puisse encore exclure la possibilité que l'éther-couronne influe sur la multiplicité ou sur la durée de vie de l'état excité S^{*} considéré comme le siège de la réaction photochimique^{1a,b}, nous pensons que l'éther polycyclique a seulement pour effet de complexer le cation K⁺ et de libérer CN⁻ sous forme d'une espèce non solvatée dans un solvant aprotique polaire. Dans ces conditions, la réaction de photosubstitution peut prendre place comme elle le fait lorsque l'eau est présente (principalement avec les substrats naphthaléniques 1, 3, 7, 10), mais elle peut aussi suivre un autre cours (uniquement avec les substrats benzéniques 8, 9, 11).

Des travaux ultérieurs éclairciront ces points.

Bibliographie

- 1 a) J. CORNELISSE, E. HAVINGA, Chemical Reviews, 75, 353 (1975);
b) J. CORNELISSE, Pure Appl.Chem., 41, 433 (1975).
- 2 B. TCHOUBAR, Bull.Soc.chim.Fr., 2069 (1965).
- 3 R.L. LETSINGER, R.R. HAUTALA, Tetrahedron Letters, 4205 (1969).
- 4 a) C.J. PEDERSEN, H.K. FRENSDORFF, Angew.Chem.Int.Ed., 11, 16 (1972);
b) G.W. GOKEL, H. DUPONT DURST, Synthesis, 168 (1976).
- 5 C.M. LOK, E. HAVINGA, Proc.K.Ned.Akad. Wetenschap, B.77, 15 (1974) cité dans (1) ref 48 p. 359.
- 6 R.L. LETSINGER, résultats non publiés cités par A. LABLACHE-COMBIER in "Elements de Photochimie avancée", P. COURTOT, Ed. Herman, Paris 1972, réf. 91, p. 343.
- 7 J.A. VINK, P.L. VERHEIJDT, J. CORNELISSE, E. HAVINGA, Tetrahedron, 28, 5081 (1972).
- 8 C.D. PANDE, B.N. TRIPATHI, B. VENKATARAMANI, Indian J.Chem., 6, 542 (1968)
- 9 R. BEUGELMANS, M.T. LE GOFF, J. PUSSET, G. ROUSSI, J.C.S.Chem.Com., sous presse (1976).
- 10 S. NILSSON, Acta Chem.Scand., 27, 329 (1973).
- 11 J. DEN HEIJER, G.P. GUNST, J. CORNELISSE, résultats non publiés, cité dans (1) ref. 32, p. 368.
- 12 R.L. LETSINGER, J.H. MCCAIN, J.Amer.Chem.Soc., 91, 6425 (1969).