

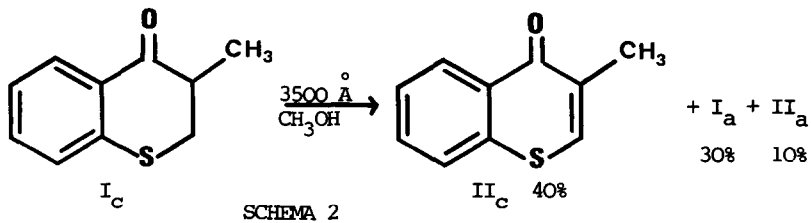
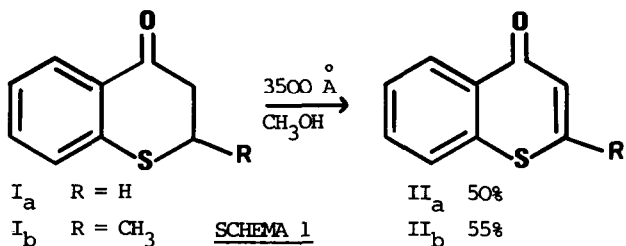
PHOTODESHYDROGENATION DE THIOCHROMANONES-4

par Axel COUTURE, Alain LABLACHE-COMBIER* et Tran Quanh MINH

Laboratoire de Chimie Organique Physique
 Université des Sciences et Techniques de Lille - B.P. 36 - 59650 - VILLENEUVE D'ASCO

(Received in France 16 March 1977; received in UK for publication 20 June 1977)

Si les réactions d'hydrogénation sont des phénomènes très communs en photochimie (1), il y a très peu d'exemples connus de réaction de photodéshydrogénation (2-4). Nous rapportons ici la photoconversion des thiochromanones-4 I_{a-c} en thiochromones-4 II_{a-c} correspondantes (schémas 1 et 2)



Par opposition aux différentes isothiochromanones-4 (5), à la phényl-4 chromanone-3 (6), à la phényl-2 chromanone-4 (7) et aux isochromanones substituées en position 3 (8), les composés I_{a-c} ne donnent lieu à aucune photoisomérisation.

En outre, aucune fragmentation analogue à celle des dérivés monocycliques correspondants, les thio-cyclohexanones-4 (9) n'est observée.

Comme il a été postulé pour un certain nombre de γ céto-sulfures (9), la première étape de la photoréaction fait probablement intervenir un transfert d'électron intramoléculaire. Le rendement en produit photodéshydrogéné, voisin de zéro en phase gazeuse, augmente avec la polarité du solvant : pour I_a il est inférieur à 10% dans le cyclohexane, de l'ordre de 25% dans l'acétone et de 50% dans le méthanol ou l'alcool tertiaire butylique (10). De plus, aucune photoréduction n'est observée pendant l'irradiation de I_{a-c} dans un solvant hydrogéné

alors que la dioxyde-1,1 thiochromanone-4 qui ne possède plus d'électron non apparié sur le soufre, irradiée dans l'alcool tertiaire, conduit au pinacol correspondant (11).

Cette réaction de photodéshydrogénation intramoléculaire est analogue à la photodéshydrogénation intermoléculaire observée sur les groupements alkyl liés à l'azote lors de l'irradiation de benzophénone en présence d'amine tertiaire (3) ou sur les groupements éthyl au cours de la photolyse de la benzophénone dans le diéthylsulfure (4).

Aucun effet de C.I.D.N.P. analogue à ceux rapportés dans ces deux cas n'a été observé au cours de la photoréaction de I_a dans le méthanol. Un mécanisme intermoléculaire semble donc moins probable.

Dans le cas de la méthyl-3 thiochromanone-4 I_c on observe également une réaction de photodéméthylation. I_a formé est photodéshydrogéné. La sélénochromanone-4 irradiée dans les mêmes conditions est déshydrogénée avec un rendement beaucoup plus faible (5%) que ne l'est I_a , alors que la tellurochromanone-4 et la chromanone-4 irradiées dans le méthanol sont photostables.

La facilité de la photodéshydrogénation ne peut être directement reliée au potentiel d'ionisation des hétéroatomes qui décroît en effet de l'oxygène au soufre, au sélénium et au tellure. Elle peut par contre être mise en parallèle avec le caractère aromatique des dérivés hétérocycliques qui diminue respectivement des composés soufrés à leurs homologues séléniés, tellurés et oxygénés (12-13).

Notes et Références

- (1) A. LABLACHE-COMBIER, Bull. Soc. Chim. Fr. 4791 (1972).
S.G. COHEN, A. PAROLA et G.H. PARSONS Jr., Chem. Rev. 73, 141 (1973).
R.S. DAVIDSON, in Molecular Association, Vol. 1, R. Foster Editor, Academic Press, London, p. 216 (1975).
- (2) G.H. JONES, D.W. EDWARDS et D. PARR, Chem. Comm. 969 (1976).
- (3) H.D. ROTH et M.L. MANION, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6886 (1975).
- (4) J. MARKO, G. VERMEERSCH, N. FEBVAY-GAROT, S. CAPLAIN, A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER, Tetrahedron Letters 829 (1977).
- (5) W.C. LUMMA Jr. et G.A. BERCHTOLD, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2761 (1967) ; J. Org. Chem. 34, 1566 (1969).
- (6) P.K. GROVER et N. ANAND, Chem. Comm. 982 (1969).
- (7) P.O.L. MARCK et J.T. PINHEY, Chem. Comm. 451 (1972).
- (8) A. PADWA et A. AU, J. Am. Chem. Soc. 98, 5581 (1976).
- (9) P.Y. JOHNSON et G.A. BERCHTOLD, J. Org. Chem. 35, 584 (1970).
- (10) Les irradiations ont été effectuées à l'aide de lampes Rayonet (3500 Å) sur des solutions 10^{-3} M pendant 48h. Après évaporation du solvant, les produits de la réaction ont été isolés par c.c.m. (SiO_2) et caractérisés par comparaison avec des échantillons authentiques synthétisés par voie chimique. La photodéshydrogénation ne fait pas intervenir l'oxygène dissout dans le solvant comme dans le cas de la photoaromatization du diphenyl-1,3 pyrazoline-2 (I.H. LEAVER, G.C. RAMSAY et L.J. STEVENS, Aust. J. Chem. 28, 2083, 1975 et références citées) : le rendement de la photoréaction décroît en effet lorsque l'on fait passer un courant d'oxygène à travers la solution de I_a dans le méthanol.
- (11) I.W.J. STILL et M.T. THOMAS, J. Org. Chem. 33, 2730 (1968).
- (12) F. FRINGUELLI, G. MARINO et A. TATICCHI, Gazz. Chim. Italiana, 103, 1043 (1973).
- (13) F. FRINGUELLI, S. GRONOWITZ, A.B. HORNFELDT, T. JOHNSON et A. TATICCHI, Acta Chem. Scand. B, 28, 175 (1974).