

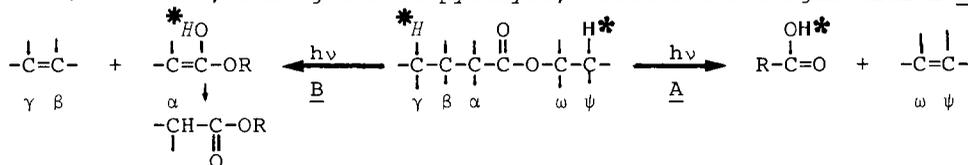
LA PHOTOLYSE DES ACIDES ET DES ESTERS

Geneviève WOLFF et Guy OURISSON

Laboratoire de Chimie Organique des Substances Naturelles,
 Associé au CNRS. Centre de Neurochimie, 5 rue Blaise Pascal
 67084 STRASBOURG France

Irradiation of saturated acids or esters below 220 nm leads to a Norrish-II cleavage or an 1,2-elimination in preparatively useful yields; this is illustrated by several efficient degradations, including that of the side-chain of bile acids.

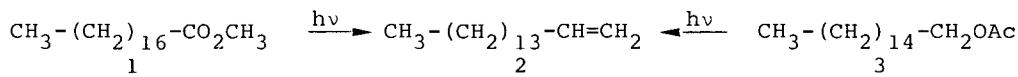
La photolyse d'esters peut conduire, soit à une élimination A du côté de l'alcool, analogue à la pyrolyse,¹ soit à une fragmentation B du côté



de l'acide, analogue à la réaction de Norrish-II des cétones.² Quand la structure le permet, A et B sont en compétition. Mais l'élimination A n'a été décrite qu'avec un rendement minime, par illumination à 254 nm des phénylacétates; la fragmentation B n'a été obtenue qu'en phase gazeuse, avec sensibilisation par le mercure. Ni l'une ni l'autre de ces deux réactions ne semblait donc permettre une application préparative. Elles n'ont d'ailleurs été étudiées que pour leurs mécanismes photochimique et photophysique.

En fait, nous avons constaté que la photolyse des acides ou des esters constitue une méthode efficace de dégradation, à condition d'utiliser un substrat, un solvant, un récipient et une source lumineuse permettant l'excitation du carbonyle du substrat, au-dessous de 220 nm.

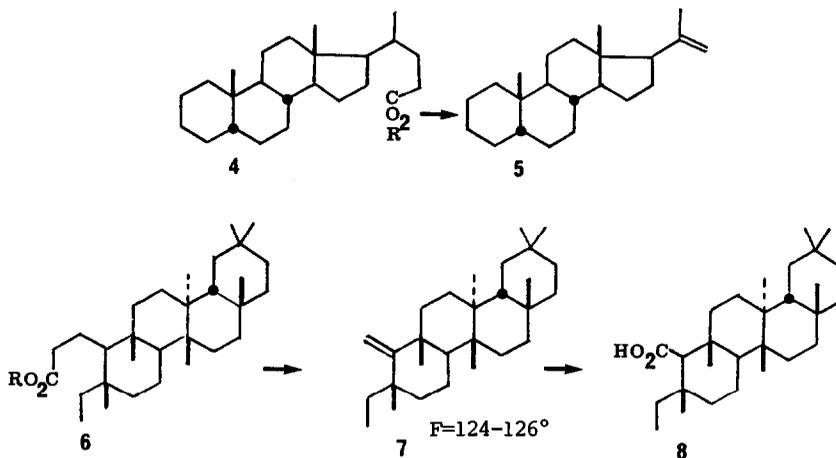
Par exemple, le stéarate de méthyle 1, irradié pendant 24 h avec une lampe à vapeur de mercure haute-pression Philips HPK 125 W (0,2% dans MeOH pur,



récipient de silice fondue) donne un produit presque unique, l'hexadéc-1-ène 2 (s.m., i.r., r.m.n. identiques aux données de la litt.³); le même produit est obtenu dans les mêmes conditions à partir de l'acétate d'hexadéc-1-yle 3.

De même, l'acide cholannique 4 a ou son ester méthylique 4 b donnent le 20-méthylène 5β-prégnane 5 (F, i.r., r.m.n. identiques aux données de la littérature⁴). Les rendements (env.40 % au moins) n'ont pas été optimisés, et les

sous-produits sont à l'étude. Mais, dans un cas voisin, celui de l'ester méthylique **6**, obtenu par photolyse de la friedeline dans le Pyrex,⁵ l'oléfine



$7 \rightarrow 8$: 1) B_2H_6 , H_2O_2 ; 2) CrO_3 , Jones.

7 a été obtenue avec un rendement de 85 % (identification par ses données de s.m. et r.m.n., et oxydation en acide **8**, connu⁶).

Ces réactions se prêtent à de nombreuses applications, que nous explorons. La dégradation de la chaîne latérale des acides biliaires, même avec le rendement provisoire décrit ici, est beaucoup plus simple et plus efficace que les méthodes utilisées précédemment dans le même but: dégradations de Barbier-Wieland ou Miescher-Meystre,⁷ ou photolyses de la phényl-cétone⁴ ou de l'imidazole³ dérivés de l'acide.

BIBLIOGRAPHIE:

- 1- Eadon G., Bacon E. et Gold P., *J.Org.Chem.*, 1976, **41**, 171-173, et réfs.cit.
Gano J.E. et Hou-Tar Chien D., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1980, **102**, 3182-3188.
- 2- Scala A.A., Colangelo J.P., Hussey G.E. et Stolle U.T., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1974, **96**, 4069-4075, et réfs.cit. Cf.aussi, pour une revue d'ensemble sur les réfs 1 et 2: Coyle J.D., "Photochemistry of Carboxylic Acid Derivatives", *Chem.Rev.*, 1978, **78**, 97-123 (203 réfs).
- 3- Iwasaki S., *Helv.Chim. Acta*, 1976, **59**, 2753-2764.
- 4- Fétizon M., Kakis F.J. et Ignatiadou-Rayoussis V., *J.Org.Chem.*, 1973, **38**, 4308-4311.
- 5- Tsuyuki T., Yamada S. et Takahashi T., *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1968, **41**, 511-512.
- 6- Corbet B., Albrecht P. et Ourisson G., *J.Amer.Chem.Soc.*, 1980, **102**, 1171-1173.
- 7- Cf. p.ex. Fieser L.F. et Fieser M., "Steroids", Reinhold Publ., New York, 1959, pp.647-648.