

ETUDES PHOTOCHEMIQUES VII

REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION DE LA QUINOLEINE ET DE L'ISOQUINOLEINE EN MILIEU NEUTRE

A. CASTELLANO et A. LABLACHE-COMBIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique

Université des Sciences et des Techniques, BP 36, 59 Villeneuve d'Ascq, France

(Received in France 4 January 1971; Received in the UK for publication 10 January 1971)

Résumé—Irradiée en milieu neutre dans l'éther ou le cyclohexane, la quinoléine est substituée en position 2 et 4. L'isoquinoléine irradiée en milieu neutre dans l'éther est substituée en position 1. Si la quinoléine est substituée en 2 ou en 4, l'isoquinoléine en 1, la photosubstitution n'a pas lieu à cette position. Le mécanisme de la réaction est discuté. Les radicaux II dans le cas de la quinoléine et IX dans celui de l'isoquinoléine sont les intermédiaires de ces réactions.

Abstract—Irradiated in neutral ether or cyclohexane, quinoline is substituted on C₂ and C₄. Isoquinoline irradiated in neutral ether, is substituted on C₁. If quinoline is substituted on C₂ or on C₄, isoquinoline on C₁, the photosubstitution does not occur at this carbon. Mechanism of these reactions is discussed. Radical II for quinoline, IX for isoquinoline are the intermediates of these reactions.

LES RÉACTIONS de substitution et d'addition photochimiques des dérivés aromatiques azotés ont été très étudiées ces dernières années; particulièrement celles de l'acridine,^{2,9} de la phénazine,¹⁰ de la phénanthridine,²⁵ de la riboflavine,¹¹ des pyrimidines et des purines,¹²⁻²⁰ de la pyridine,^{1,21-24} de la quinoléine et de l'isoquinoléine,^{4,25-28} de la cinnoline et de la quinoxaline.²⁹

Seul le mécanisme des réactions de l'acridine est connu.^{3,5-9}

Si les réactions, induites par la lumière, de la quinoléine et de l'isoquinoléine en milieu acide sont bien connues, celles qui ont lieu en milieu neutre ont reçu beaucoup moins d'attention. Stermitz²⁸ a montré qu'en milieu alcoolique neutre les réactions n'ont lieu que sur l'atome de carbone 2 alors qu'en milieu acide le carbone 4 est également un site réactif.

Il nous a paru intéressant d'étudier en détail les réactions, en milieu neutre, de l'isoquinoléine avec l'éther et de la quinoléine avec le cyclohexane et avec l'éther. Ceci nous a permis de montrer qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre les réactions de ces dérivés en milieu neutre et en milieu acide. Nous avons également étudié l'influence de la substitution d'un méthyle à l'hydrogène porté par l'atome 2 ou l'atome 4 de la quinoléine, et par l'atome 1 de l'isoquinoléine.

Nous avons précisé le mécanisme de ces réactions de photosubstitution.

Irradiations

Des solutions à 1% de quinoléine, d'isoquinoléine et de leurs dérivés monométhylés dans le cyclohexane ou dans l'éther ont été irradiées dans des récipients soit en quartz avec une lampe à vapeur de mercure à basse pression (Hanau NN 1544, 15 w), soit en pyrex avec une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Philips HOQ 400). Les produits obtenus sont identiques dans les deux cas, ce qui est tout à fait

normal, compte tenu des spectres d'absorption des produits irradiés.³⁰ Après évaporation du solvant, les produits de réaction ont été isolés soit par chromatographie sur alumine, soit par chromatographie en phase gazeuse (cpv).

Produits de réaction

La quinoléine irradiée dans le cyclohexane fournit la cyclohexyl-2 et la cyclohexyl-4 quinoléine. Une très faible quantité (0.4%) de bicyclohexyle se forme également.

Le tableau I résume ces résultats. Les pourcentages sont calculés par rapport à quinoléine ou l'isoquinoléine initiale.

A côté des produits principaux de réaction, il se forme des composés mineurs.

TABLEAU I

| | Solvant | Produits formés | |
|------------------------|-------------|--|--------------------------------------|
| | | Substituée en C ₂ | Substituée en C ₄ |
| Quinoléine | Cyclohexane | Cyclohexyl-2 quinoléine 15% | Cyclohexyl-4 quinoléine 5% |
| | Ether | (éthoxy-1 éthyl)-2 quinoléine 20% | (éthoxy-1 éthyl)-4 quinoléine 10% |
| Méthyl-6 quinoléine | Ether | 30% | 10% |
| Méthyl-8 quinoléine | Ether | 20% | 10% |
| Méthyl-2 quinoléine | Ether | 0% | 70% |
| Méthyl-4 quinoléine | Ether | 40% | éthyl-2 méthyl-4 quinoléine 5% |
| Isoquinoléine | Ether | (éthoxy-1 éthyl)-1 isoquinoléine 5% | |
| Méthyl-1 isoquinoléine | Ether | 0% | |

Dans le cas de la méthyl-4 quinoléine, nous avons isolé 5% d'éthyl-2 méthyl-4 quinoléine.

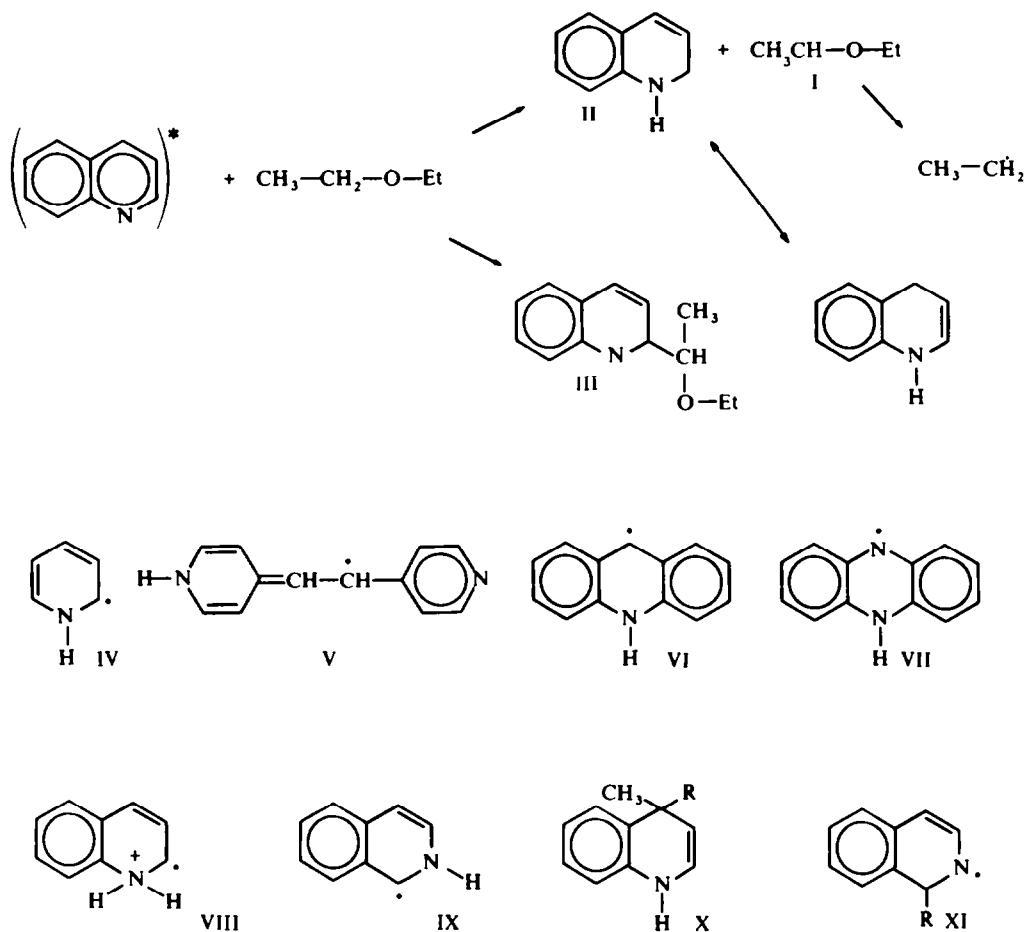
Aucun dimère ni de la quinoléine, ni de l'isoquinoléine n'a pu être mis en évidence.³¹ Ceci doit être dû à la faible concentration des solutions.

La structure des produits obtenus a été établie d'après leurs spectres infra-rouge, de résonance magnétique nucléaire (RMN), de masse, et leur analyse pour les dérivés de la quinoléine, de RMN pour celui de l'isoquinoléine. Le tableau II résume les spectres de RMN.

Les spectres de masse des dérivés des produits résultants des réactions de la quinoléine et de ses dérivés monométhylés avec l'éther sont dominés par le réarrangement de McLafferty. Ce réarrangement est total pour les composés substitués par l'éther en 2. Il est important pour les dérivés substitués par l'éther en 4, mais dans ce cas là le pic parent est néanmoins visible. Cette différence, due à la participation de l'azote seulement dans le réarrangement des produits substitués en 2 par l'éther, est logique.³²

Les autres pics s'expliquent par les processus de décomposition de la quinoléine ou des méthylquinoléines qui ont lieu soit à partir de l'ion parent—et ce uniquement pour les produits substitués en 4 par l'éther—soit, et ceci se produit dans tous les cas, à partir de l'ion N⁺ résultant du réarrangement de McLafferty ou de (N - 1)⁺.^{33,34}

SCHEMA 1



SCHEMA 2

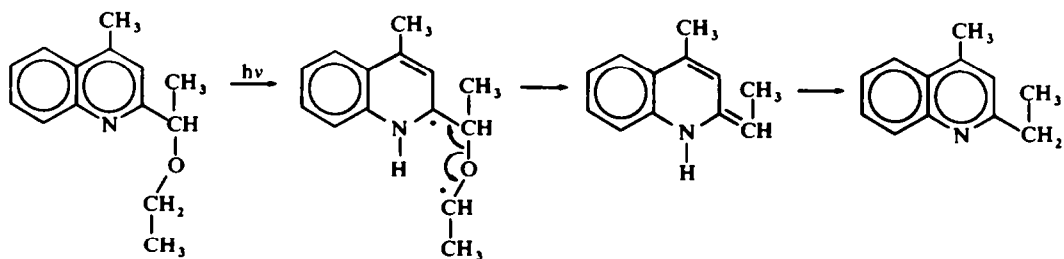
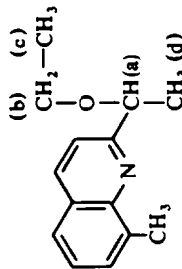
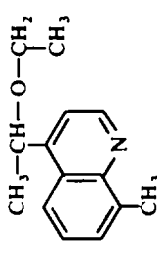
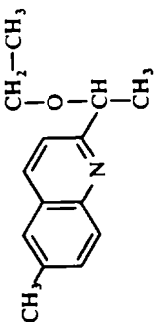
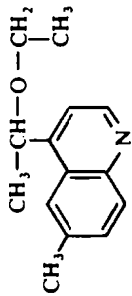
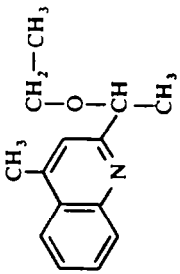
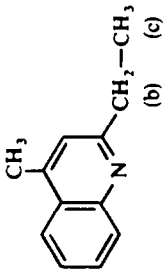


TABLEAU II. SPECTRES DES DIVERSES QUINOLEINES ET ISOQUINOLEINES SUBSTITUEES

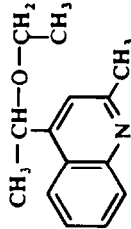
| Produit | Signal du proton en C ₂ | Signal du proton en C ₃ | Signal du CH ₃ du cycle | Protons de la chaîne | | | |
|--|---|---|------------------------------------|--|---|--|---------------------------------------|
| | | | | Signal du proton H(a) | Signal de CH ₂ (b) | Signal du CH ₃ (c) | Signal du CH ₃ (d) |
|  | se situe dans le massif aromatique à 7.32 ppm | doublet à 8.83 ppm <i>J</i> = 4 Hz | singulet à 2.78 ppm | quadruplet à 4.7 ppm <i>J</i> = 6 Hz | quadruplet à 3.47 ppm <i>J</i> = 7 Hz | triplet à 1.18 ppm <i>J</i> = 7 Hz | doublet à 1.5 ppm <i>J</i> = 6 Hz |
|  | doublet à 7.32 ppm <i>J</i> = 4 Hz | doublet à 8.83 ppm <i>J</i> = 4 Hz | singulet à 2.80 ppm | quadruplet à 5.03 ppm <i>J</i> = 6 Hz | quadruplet à 3.40 ppm <i>J</i> = 7 cps | triplet à 1.2 ppm <i>J</i> = 7 cps | doublet à 1.5 ppm <i>J</i> = 6 cps |
|  | se situe dans le massif aromatique à 7.31 ppm | se situe dans le massif aromatique à 7.31 ppm | singulet à 2.45 ppm | quadruplet à 4.61 ppm <i>J</i> = 6 Hz | quadruplet à 3.40 ppm <i>J</i> = 7 cps | triplet à 1.18 ppm <i>J</i> = 7 cps | doublet à 1.53 ppm <i>J</i> = 6 Hz |
|  | doublet à 8.7 ppm <i>J</i> = 4 Hz | doublet à 7.34 ppm <i>J</i> = 4 Hz | singulet à 2.52 ppm | quadruplet à 5 ppm <i>J</i> = 6 Hz | quadruplet à 3.38 ppm <i>J</i> = 7 cps | triplet à 1.19 ppm <i>J</i> = 7 cps | doublet à 1.53 ppm <i>J</i> = 6 Hz |



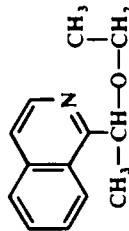
singulet à 7.40 ppm
singulet à 2.7 ppm
quadruplet à 4.60 ppm $J = 6$ Hz
quadruplet à 3.43 ppm $J = 7$ Hz
triplet à 1.2 ppm $J = 7$ cps
doublet à 1.47 ppm $J = 6$ Hz



singulet à 7.02 ppm
singulet à 2.6 ppm
quadruplet à 2.9 ppm $J = 7$ Hz
triplet à 1.37 ppm $J = 7$ Hz



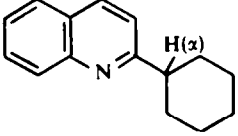
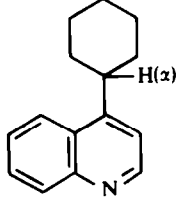
singulet à 7.22 ppm
singulet à 2.7 ppm
quadruplet à 4.98 ppm $J = 6$ Hz
quadruplet à 3.44 ppm $J = 7$ Hz
triplet à 1.2 ppm $J = 7$ Hz
doublet à 1.51 ppm $J = 6$ Hz



quadruplet à 5 ppm
quadruplet à 3.35 ppm
triplet à 1.1 ppm
doublet à 1.7 ppm

Les spectres sont pris en solution dans CCl_4 ou CDCl_3 (déplacements chimiques donnés par rapport au tétraméthylsilane).

TABLEAU II. SPECTRE DE RMN DES CYCLOHEXYL QUINOLEINES

| Produit | Signal du proton en C-2 | Signal du proton en C ₃ | Signal du proton H(α) du cyclohexyle | Signal des CH ₂ du cyclohexyle |
|---|--|------------------------------------|--------------------------------------|--|
|  | | | douplet à 7.27 ppm $J = 8$ Hz | massif non résolu à 2.83 ppm massif non résolu à 1.77 ppm |
|  | massif non résolu à 8.87 ppm $\Delta\nu/2 = 8$ Hz | douplet à 7.2 ppm $J = 4$ Hz | massif non résolu à 3.23 ppm | massif non résolu à 1.74 ppm |

Le pic à $m/e = 73$ correspondant à l'ion $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ Et est présent pour ces produits. Il en est de même du pic à $m/e = 45$ qui correspond à $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$. Dans le cas des cyclohexylquinoléines l'ion parent est visible.

Mécanisme de la réaction

Comme la majorité des réactions d'addition et de substitution de dérivés aromatiques azotés décrits dans la littérature, les réactions que nous avons étudiées semblent être radicalaires.¹⁻²⁹

Le radical I doit être l'entité réagissante de l'éther et le radical cyclohexyle celui du cyclohexane.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer les réactions d'addition et de substitution radicalaires des dérivés aromatiques azotés. Les calculs de Tuytyulkov des indices de valence libre de la quinoléine et de l'isoquinoléine dans leur état fondamental et dans leur premier état excité, singulet et triplet,³⁵ résumés dans le tableau III, permettent de préciser le mécanisme le plus probable dans le cas de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

Les mécanismes possibles sont les suivants :

(a) Réaction du radical R' du solvant R—H sur la quinoléine ou l'isoquinoléine à l'état fondamental.

Un tel mécanisme a été proposé par Ochiai et Alii¹³ pour la réaction de l'amino-4-pyrazolo (3,4-d) pyrimidine avec le méthanol. La dissociation du solvant résulte d'après ces auteurs d'un transfert d'énergie du dérivé aromatique au solvant. Elle est suivie de la réaction du radical du solvant sur le dérivé aromatique à l'état fondamental. Pour que ce transfert puisse avoir lieu, il faut que le processus soit biphotonique (ceci se produit dans le cas du naphthalène).³⁶

Un tel mécanisme est improbable dans le cas de la quinoléine et de l'isoquinoléine : Pausacker³⁷ a montré que la réaction de phénylation radicalaire de la quinoléine par le peroxyde de benzoyle n'est pas du tout spécifique. La substitution a lieu sur les

carbones $8 > 4 > 3$, $5 > 2$, $6 > 7$ dans l'ordre d'importance décroissante. La substitution radicalaire a lieu préférentiellement sur les atomes ayant un indice de valence libre élevé. Les calculs de Tuptyulkov ne permettraient pas d'expliquer la sélectivité de la réaction sur les carbones 2 et 4, pour la quinoléine et sur le carbone 1 pour l'isoquinoléine, si la réaction avait lieu par ce mécanisme.

(b) Réaction de la quinoléine et de l'isoquinoléine excitées avec R^{\cdot} formé par un processus biphotonique.

D'après les calculs de Tuptyulkov, les indices de valence libre des atomes 2 et 4 de la quinoléine, de l'atome 1 de l'isoquinoléine ne sont pas supérieurs à ceux des

TABLEAU III. INDICE DE VALENCE LIBRE

| Quinoleine | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Etat fondamental | 0-4189 | 0-4068 | 0-4470 | 0-4498 | 0-4075 | 0-4048 | 0-4540 |
| S ¹ | 0-5892 | 0-5883 | 0-5689 | 0-5706 | 0-5958 | 0-5894 | 0-5750 |
| T ¹ | 0-4281 | 0-5420 | 0-6661 | 0-7055 | 0-5637 | 0-5425 | 0-7017 |
| Isoquinoleine | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Etat fondamental | 0-4658 | 0-4111 | 0-4544 | 0-4517 | 0-4037 | 0-4040 | 0-4507 |
| S ¹ | 0-5837 | 0-5759 | 0-5806 | 0-5830 | 0-5849 | 0-5804 | 0-5857 |
| T ¹ | 0-6655 | 0-5525 | 0-6849 | 0-6933 | 0-5420 | 0-5431 | 0-6881 |

autres atomes de carbone de ces molécules, ni dans de premier état excité singulet, ni dans le premier état triplet.

Il n'y a de ce fait aucune raison pour que R^{\cdot} aille préférentiellement se fixer sur ces atomes. Cette réaction est de toute façon peu probable, les radicaux provenant du solvant sont très instables à la température de la réaction.³⁸

(c) Réaction de la quinoléine et de l'isoquinoléine excitées avec le solvant RH.

Deux radicaux différents peuvent en résulter. Dans le cas de la quinoléine, ils sont représentés sur le schéma 1.

(1) le radical III. La conclusion que l'on peut tirer des calculs de Tuptyulkov est identique à celle du cas b) et ce pour les mêmes raisons: ils ne permettent pas de rendre compte de la sélectivité des réactions.

(2) le radical II. Un tel radical est très probable. La pyridine irradiée dans le méthanol ou dans le méthylcyclohexane conduit au radical IV.^{1, 24}

Un radical de ce type, dérivant de IV, soit V, permet de rendre compte des réactions de photosubstitution radicalaire de la (pyridyl-4) 1,2 éthylène.³⁹

Le radical VI est au moins partiellement l'intermédiaire dans les réactions photochimiques de l'acridine en présence de solvant.^{6, 8}

Les réactions de la phénazine s'expliquent par le passage par le radical VII.

Stermitz a postulé que le radical VIII se forme lors de l'irradiation de la quinoléine en milieu éthanolique acidifié.²⁷

Dans le cas de la quinoléine, le radical II permet de rendre compte de la sélectivité des réactions en 2 et en 4. Les autres formes mésomères du radical II sont certainement peu probables car elles entraînent la perte du caractère aromatique du noyau ne contenant pas l'azote.

Pour l'isoquinoléine, toutes les réactions photochimiques observées ont lieu sur le carbone 1.^{4, 25-27} L'intermédiaire doit être IX.

Nous avons par R.P.E. confirmé les résultats découlant des calculs de Tuytyulkov.⁴⁰ Nous avons montré que lors de l'irradiation de la quinoléine dans un solvant protique en milieu neutre, c'est le radical II qui se forme. Lors de l'irradiation de l'isoquinoléine dans les mêmes conditions c'est le radical IX qui est mis en évidence. Les radicaux II et IX sont obtenus par un processus monophonique, ce qui exclut tout processus analogue à celui proposé par Ochiai et Alii.¹³

La recombinaison entre les radicaux II ou IX et le radical du solvant doit conduire à un dérivé dihydro. De tels composés ont été isolés dans le cas de pyridines possédant des groupements électroattracteurs en 3 et en 5,²² de la cinnoline et de la quinoxaline,²⁹ de l'acridine,² de la phénazine¹⁰. Il est connu que les dérivés dihydro que nous devons former dans les réactions de la quinoléine et de l'isoquinoléine, que nous avons étudiées, ne sont pas stables. Ils se réaromatisent à la température ordinaire.⁴

Le fait que la présence d'un méthyle en 2 ou en 4 dans la quinoléine, en 1 dans l'isoquinoléine empêche que la réaction ait lieu à ces sites peut être attribué à un empêchement stérique ou bien à ce que les composés dihydro tels que X se réaromatisent préférentiellement par perte du radical provenant du solvant. L'obtention d'un dérivé de l'éthyl-isoquinoléine à partir de la papavérine²⁵ laisse penser qu'au moins dans le cas de la méthyl-1 isoquinoléine, la dernière hypothèse est la plus probable.

La très faible quantité de bicyclohexyle obtenu lors de l'irradiation de la quinoléine dans le cyclohexane conduirait à penser que le radical intermédiaire serait dans le cas de la quinoléine le radical III et non le radical II et dans le cas de l'isoquinoléine le radical XI et non le radical IX.

On peut supposer que la réaction entre le radical cyclohexyle et le radical II ou IX est très rapide. Le fait de n'avoir pas isolé de dimère ni de la quinoléine, ni de l'isoquinoléine³¹ est un argument en faveur de cette hypothèse. Contrairement à ce qui se passe dans le cas de la pyridine (1), il est probable que la majorité des composés dihydro obtenus à partir de la quinoléine et de l'isoquinoléine se réaromatisent en donnant des produits substitués.

L'obtention à partir de la méthyl 4 quinoléine, en plus du dérivé substitué provenant du radical I, de l'éthyl-2, méthyl-4 quinoléine peut s'expliquer de 2 façons différentes : soit par la coupure photochimique représentée par le schéma 2, et qui a été mise en évidence par Stermitz dans des cas analogues.^{28, 41} Ce processus est très possible compte tenu de la quantité importante d'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-4 quinoléine (40 %) formé au cours de cette réaction, soit par la formation du radical éthyle à partir du radical I (schéma 1). Un tel processus a été mis en évidence par R.P.E. par Judeikis et Siegel.³⁸

Nous avons de même isolé à côté des produits principaux provenant de l'irradiation de la quinoxaline dans l'éther, décrits par Schmid et Alii,²⁹ et analogues à ceux

obtenus dans le cas de la quinoléine et de l'isoquinoléine, de l'éthyl-2 quinoxaline.⁴²

Etat excité responsable des réactions de la quinoléine

La réaction de la quinoléine avec l'éther est sensibilisée par la benzophénone. L'énergie triplet de la benzophénone est de 69 kcal/mole⁴³ et celle du premier état triplet de la quinoléine, qui est $\pi\pi^*$, est de 62 kcal/mole.⁴³

La réaction a été réalisée au moyen de lampes émettant autour de 3600 Å, dans une région où la majorité de la lumière est absorbée par la benzophénone. Van Der Donck et Porter⁶ ont montré dans le cas de l'acridine que, contrairement à ce que pensaient Kellman et Dubois,⁵ ceci n'est pas forcément une preuve de l'intervention de l'état triplet du dérivé aromatique azoté dans la réaction. Le radical VI peut être formé par un transfert d'hydrogène du radical $\Phi_2\dot{C}-OH$ à l'acridine.

D'après Stermitz, le pipérylène ne peut être employé correctement pour étudier les réactions photochimiques de la quinoléine, car il réagit avec elle.²⁸ Néanmoins, l'effet de l'oxygène sur la réaction de photosubstitution de la quinoléine par le cyclohexane amène à penser que l'état excité réactif est un état triplet. En effet, comme le montre le tableau IV, la quantité de cyclohexyl-2 quinoléine obtenue lorsque

TABLEAU IV.
(LAMPE EMPLOYÉE HANAU NN 1544, 15 WATTS, À VAPEUR DE MERCURE, BASSE PRESSION)

| Produits de départ | Rendement par rapport au cyclohexane | | |
|--|--------------------------------------|-------------------------------|--|
| | Cyclohexanol | Cyclohexanone | Produits de substitution |
| Cyclohexane O ₂ + 1% quinoléine | 0.05% | 0.05% | Cyclohexyl-2 quinoléine = 0.025% Cyclohexyl-4 quinoléine = 0.001% |
| Cyclohexane N ₂ + 1% quinoléine | | | Cyclohexyl-2 quinoléine = 0.12% Cyclohexyl-4 quinoléine = 0.05% bicyclohexyle \approx 0.005% |
| Cyclohexane O ₂ ^a | 0.08% | 0.05% | |
| Cyclohexane O ₂ 0.5% benzophénone ^a | 0.28% | 0.2% | |
| Cyclohexane O ₂ pyridine ^a | 0.16% | 0.15% | |
| THF O ₂ ^a | | <i>butyrolactone</i> 0.14% | |
| THF O ₂ 1% quinoléine ^a | | 0.07% | |

^a les quantités de cyclohexanone et de cyclohexanol formées dans ces cas sont supérieures à celles que nous avons obtenues lors de réactions analogues faites à propos de l'étude de la pyridine-(1). La différence provient du fait que dans le cas précédent nous avons utilisé des lampes monochromatiques à 2537 Å (Rayonnet type RS) alors qu'ici nous n'avons pas filtré le rayonnement émis par une lampe à vapeur de mercure basse pression. Ces résultats sont en accord avec les observations de Stenberg et Alii (41).

l'irradiation a lieu en présence d'O₂ est le cinquième de ce qu'elle est en absence d'O₂, celle de cyclohexyl-4 quinoléine est elle diminuée par un facteur 50. Dans le cas des réactions de photosubstitution de la pyridine par le cyclohexane la présence de l'oxygène ne diminue que de 20%, la quantité de cyclohexylpyridines formée. La formation de cyclohexanone et de cyclohexanol lors de l'irradiation en présence d'O₂ de quinoléine dans le cyclohexane ne doit pas être due, contrairement à ce qui se passe dans le cas de la pyridine, à la réaction avec O₂ de radicaux cyclohexyles formés par abstraction d'hydrogène par le dérivé aromatique azoté excité, mais par action directe de O₂ sur le cyclohexane.⁴⁴

En effet, le cyclohexane irradié seul en présence d'O₂ avec la même lampe conduit à des quantités plus importantes de cyclohexanone et de cyclohexanol.

Lorsque le cyclohexane est irradié en présence de benzophénone, la quantité de cyclohexanol et cyclohexanone formée est nettement supérieure à celle obtenue en présence de quinoléine. On retrouve avec le tétrahydrofurane des résultats analogues à ceux mis en évidence dans le cyclohexane. La quantité de butyrolactone formée est moindre quand la réaction de photooxydation a lieu en présence de quinoléine qu'en son absence.¹

Le fait d'obtenir en milieu neutre des réactions analogues à celles décrites en milieu acide, conduirait à penser que l'état excité responsable des réactions de la quinoléine et de l'isoquinoléine avec les solvants RH est $\pi\pi^*$ plutôt que $n\pi^*$. Une telle conclusion est hasardeuse. En effet, dans le cas de l'acridine la réaction de photoréduction, qui est très complexe, a lieu à partir d'états $n\pi^*$, singulet³⁹ et triplet.⁴⁵

Dans les états $n\pi^*$, des composés azaaromatiques l'azote possède une charge positive partielle, alors que dans les états $\pi\pi^*$ la charge partielle de l'azote est négative. Ceci a été déterminé dans le cas de l'acridine par Kellmann.⁴⁶ Il est de ce fait logique de penser que l'arrachement d'un proton du solvant par le dérivé azaaromatique excité se fait à partir d'un état $n\pi^*$ plutôt qu'à partir d'un état $\pi\pi^*$.

Il se peut fort bien qu'en milieu acide il n'y ait qu'une liaison hydrogène entre l'azote du dérivé azaaromatique et H⁺, la protonation ne se faisant alors que dans l'état excité: c'est l'hypothèse que formulent Noyori et Alii pour les réactions de l'acridine en présence d'acide carboxylique⁴ et Bailey et Alii pour celle de la phénazine avec le méthanol en milieu acide dilué.⁴⁷ Il peut en être de même dans le cas de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

Rien ne prouve en définitive que dans le cas de la quinoléine ce soit le triplet T₁, qui est $\pi\pi^*$,⁴³ qui soit l'entité réagissante. C'est peut-être un triplet $n\pi^*$. Le fait que la présence d'oxygène divise par 50 la quantité de cyclohexyl-4 quinoléine formée lors de la réaction de la quinoléine sur le cyclohexane, et par 5 seulement celle de cyclohexyl-2 quinoléine est surprenante. Ces deux produits ne se forment peut-être pas par le même mécanisme.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les produits de départ soit Fluka, soit Schuchardt (pour la méthyl-4 quinoléine) sont soit redistillés, soit recristallisés avant irradiation. Les spectres de RMN ont été pris à l'aide d'un Varian A 60. Les spectres IR sont obtenus à l'aide d'un Perkin-Elmer IR 257. Les microanalyses ont été effectuées au service central de microanalyse du C.N.R.S. à Thiais.

Irradiations

Des solutions à 1% de quinoléine ou isoquinoléine dans divers solvants (éther ou cyclohexane) ont été

irradiées durant 24 heures avec une lampe plongeante à vapeur de mercure, basse pression. Hanau NN 1544 de 15 Watts. La lampe est séparée de la solution dans laquelle barbotte de l'azote par une gaine de quartz. Le réacteur contient 400 ml de solution. Lorsque l'irradiation est terminée, le solvant est éliminé par distillation sous vide. Le brut de réaction est alors chromatographié sur la colonne d'alumine certains produits sont purifiés par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un autotrep A.700 muni d'une colonne de 3 m de long. du type S.E. 52 à 30%. Les divers produits sont caractérisés par leur spectre de résonance magnétique nucléaire, infra-rouge, par leur analyse et pour certains par leur spectre de masse.

1° Irradiation de la quinoléine dans le cyclohexane : On isole : la cyclohexyl-2-quinoléine avec un rendement de 15%, premier produit élué par un mélange éther éthylique-éther de pétrole 1/50 UV dans le n-hexane $\lambda_{\max} = 233 \text{ nm}$ ($\epsilon = 32,400$) $\lambda_{\max} = 228 \text{ nm}$ ($\epsilon = 38,000$) $\lambda_{\max} = 208 \text{ nm}$ ($\epsilon = 43,000$) IR Les bandes principales se situent à : 3050 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} .

Spectre de masse. $M/e = 211$ (Intensité relative) (21), 210 (12), 182 (27), 168 (12), 167 (20), 156 (100), 143 (70), 128 (20), 115 (3, 5), (Pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ calculé : C. 85.26; H. 8.11; N. 6.63; trouvé : C. 85.24; H. 8.29; N. 6.84%).

La cyclohexyl-4 quinoléine avec un rendement de 5%, deuxième produit élué par le mélange éther éthylique éther de pétrole. On met également en évidence, la formation de bicyclohexyle (rendement égal à 0.5%). Ce dernier composé n'est caractérisé que par son temps de rétention en C.P.V.

(b) Cyclohexyl-4 quinoléine. IR Les bandes caractéristiques se situent à : 3050 cm^{-1} , 2490 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} ; $M/e = 211$ (Intensité relative) (81), 210 (25), 182 (19), 170 (12), 168 (33), 156 (55), 143 (66), 132 (100), 130 (28), 115 (15); (Pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ calculé : C. 85.26; H. 8.11; N. 6.63; trouvé : C. 85.32; H. 7.99; N. 6.57%).

2°—Irradiation de la quinoléine dans l'éther. Il se forme deux composés caractérisés uniquement par C.V.P. l'(éthoxy-1 éthyl)-2 quinoléine avec un rendement de 20%, l'(éthoxy-1 éthyl)-4 quinoléine avec un rendement de 10%.

3°—Irradiation de la méthyl-6 quinoléine dans l'éther. On isole par C.P.V. (a) l'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-6 quinoléine avec un rendement de 30%; premier produit élué par un mélange éther éthylique éther de pétrole 1-30 IR : Les principales bandes se situent à : 2980 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 850 cm^{-1} ; $M/e = 186$ (Intensité relative) (3), 172 (19), 171 (100), 170 (83), 144 (9, 5), 143 (38), 142 (33), 115 (15), 89 (3), 73 (2), 45 (13); (Pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ calculé : C. 78.10; H. 7.96; N. 6.51; O. 7.43; trouvé : C. 77.90; H. 7.97; N. 6.68; O. 7.23%).

(b) L'(éthoxy-1 éthyl)-4 méthyl-6 quinoléine avec un rendement de 10%; second produit élué par un mélange éther éthylique-éther pétrole 1-20 IR les bandes principales se situent à 2980 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 850 cm^{-1} ; $M/e = 215$ (Intensité relative) (23), 200 (20), 172 (62), 171 (100), 170 (83), 144 (64.5), 143 (71.5), 142 (61), 115 (42.5), 89 (13), 73 (7.5), 45 (44); (Pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ calculé : C. 78.10; H. 7.96; N. 6.51; O. 7.43; trouvé : C. 78.03; H. 7.95; N. 6.74; O. 7.56%).

4°—Irradiation de la méthyl-8 quinoléine dans l'éther. On obtient : (a) l'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-8 quinoléine avec un rendement de 20% premier produit élué par un mélange éther éthylique-éther de pétrole 1-30; IR Principales bandes à 2980 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} ; (Pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ calculé : C. 78.10; H. 7.96; N. 6.51; O. 7.43; trouvé : C. 78.00; H. 7.99; N. 6.40; O. 7.63%).

(b) l'(éthoxy-1 éthyl)-4 méthyl-8 quinoléine avec un rendement de 10% second produit élué par un mélange éther éthylique éther de pétrole : 1-20 IR Les principales bandes se situent à : 2980 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} ; (Pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ calculé : C. 78.10; H. 7.96; N. 6.51; O. 7.43; trouvé : C. 77.80; H. 7.90; N. 6.63; O. 7.55%).

5°—Irradiation de la méthyl-4 quinoléine dans l'éther. Par chromatographie sur colonne, on obtient :

(a) l'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-4 quinoléine avec un rendement de 40%, premier produit élué par un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-30. IR Les principales bandes se situent à : 2980 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} ; $M/e = 186$ (Intensité relative) (6), 172 (29), 171 (100), 170 (93), 144 (24), 143 (60), 142 (25.5), 115 (47), 89 (11), 73 (4), 45 (49); (Pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ calculé : C. 78.10; H. 7.96; N. 6.51; O. 7.43; trouvé : C. 78.10; H. 7.96; N. 6.41; O. 7.72%).

(b) l'éthyl-2 méthyl-4 quinoléine obtenue avec un rendement de 50% est isolée par cpv à partir de la fraction éluee par un mélange éther éthylique-éther de pétrole 1-30. IR Les principales bandes sont : 2960 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 860 cm^{-1} ; $M/e = 171$ (Intensité relative) (80), 170 (100), 144 (10), 142 (19), 128 (8), 115 (34), 89 (8); (Pour $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ calculé : C. 84.17; H. 7.65; N. 8.18; trouvé : C. 83.17; H. 7.56; N. 8.07%).

6°—*Irradiation de la méthyl-2 quinoléine dans l'éther.* Par chromatographie sur colonne, on isole: la méthyl-2, (éthoxy-1 éthyl)-4 quinoléine avec un rendement de 70% élue par un mélange éther éthylique-éther de pétrole 1-40; IR Les bandes les plus caractéristiques se situent à: 2980 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} ; $M/e = 215$ (Intensité relative) (41), 200 (35), 186 (2), 172 (56.5), 171 (100), 170 (58), 156 (10), 144 (77), 143 (20), 128 (14), 115 (10), 75 (7.5), 45 (24); (Pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ calculé: C, 78.10; H, 7.96; N, 6.51; O, 7.43; trouvé: C, 77.94; H, 7.48; N, 6.67; O, 7.30%).

7°—*Irradiation de l'isoquinoléine dans l'éther.* On isole dans ce cas un seul produit: l'(éthoxy-1 éthyl)-1 isoquinoléine avec un rendement de 5%.

8°—*Irradiation de la méthyl-1 isoquinoléine dans l'éther.* Tout le produit de départ se retrouve en fin de réaction il ne se forme aucun produit.

Remerciements—Les auteurs remercient le Dr. Gore pour la prise des spectres de masse et le professeur Tuytyulkov pour les calculs d'indice de valence libre.

REFERENCES

- ¹ *Etudes photochimiques VI*, S. Caplain, A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combié, soumis pour publications à *Tétrahedron*
- ² H. Goth, P. Cerutti, H. Schmid, *Helv. Chem. Acta* **48**, 1965, 1395 et références citées dans cet article
- ³ S. Niizuma et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1090 (1968)
- ⁴ R. Noyori, M. Kato, M. Kawanisi et H. Nosaki, *Tétrahedron* **25**, 1125 (1969)
- ⁵ A. Kellman et J. T. Dubois, *J. Chem. Phys.* **42**, 2518 (1965)
- ⁶ E. Van der Donck et G. Porter, *Ibid.* **46**, 1173 (1967)
- ⁷ K. Nakamaru, S. Niizuma et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 255 (1969) et références citées dans cet article
- ⁸ A. Kira, S. Kato et M. Koizumi, *Ibid.* **39**, 1221 (1966)
- ⁹ D. G. Whitten et Y. J. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 961 (1971)
- ¹⁰ S. Wake, H. Ione, Y. Otsuji et E. Imoto, *Tétrahedron Letters* 2415 (1970) et références citées dans cet article
- ¹¹ W. E. Kurtin et P. S. Song, *Photochem. and Photobio.* **9**, 127 (1969) et références citées dans cet article
- ¹² M. Ochiai et K. Morita, *Tétrahedron Letters* 2349 (1967)
- ¹³ M. Ochiai, E. Mizata, Y. Asaki et K. Morita, *Tétrahedron* **24**, 5861 (1968)
- ¹⁴ E. C. Taylor, Y. Maki et B. E. Evans, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5181 (1969)
- ¹⁵ H. Linschitz et J. S. Conolly, *Ibid.* **90**, 2979 (1968)
- ¹⁶ J. S. Conolly et H. Linschitz, *Photochem. and Photobio.* **7**, 791 (1968)
- ¹⁷ H. Steinmans, I. Rosenthal et D. Elad, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4922 (1969)
- ¹⁸ D. Elad, I. Rosenthal, *Chem. Comm.* 905 (1969)
- ¹⁹ S. Jerumanis et A. Martel, *Cand. J. Chem.* **48**, 1716 (1970)
- ²⁰ C. Helene, F. Brun, *Photochem. and Photobio.* **11**, 77 (1970)
- ²¹ C. E. Loades et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* 1457 (1967)
- ²² R. M. Kellog, T. J. Van Bergen, H. Wynberg, *Tétrahedron Letters* 5211 (1969)
- ²³ E. F. Travecedo, V. I. Stenberg, *Chem. Comm.* **10**, 609 (1970)
- ²⁴ S. Caplain, J. P. Catteau et A. Lablache-Combié, *Chem. Comm.* 1475 (1970)
- ²⁵ F. R. Stermitz, R. P. Seiber et D. E. Nicodem, *J. Org. Chem.* **33**, 1136 (1968)
- ²⁶ V. I. Stenberg, E. F. Travecedo et W. E. Musa, *Tétrahedron Letters* **25**, 2031 (1969)
- ²⁷ F. R. Stermitz, C. C. Wei, W. H. Huang, *Chem. Comm.* 482 (1968)
- ²⁸ F. R. Stermitz, C. C. Wei et C. M. O'Donnel, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2745 (1970)
- ²⁹ T. T. Chen, W. Dorscheln, H. Goth, M. Hesse et H. Schmid, *Helv. Chem. Acta* **51**, 632 (1968)
- ³⁰ H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley and Sons Inc. New York, N.Y., 368 (1962)
- ³¹ K. Pfordte et G. Leuschner, *Ann. Chem.* **646**, 30 (1961)
- ³² *Introduction to Mass Spectrometry*, H. E. Will, Heyden & Son Ltd, Londres, 66 (1966)
- ³³ *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Budzikiewicz, Djerassi et Williams, Holden Day, San Francisco, 573 (1967)
- ³⁴ *The Mass Spectra of Organic Molecules*, J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. E. Williams, Elsevier, Amsterdam, 306 (1968)

- ³⁵ N. Tuptyulkov, F. Fratev et D. Petrov, *Theor. Chem. Acta* **8**, 236 (1967) et resultats non publiés
- ³⁶ S. Siegel et K. Eisenthal, *J. Chem. Phys.* **42**, 2494 (1965)
- ³⁷ K. H. Pausacker, *Austr. J. Chem.* **11**, 200 (1958)
- ³⁸ H. S. Judeikis et S. Siegel, *J. Chem. Phys.* **43**, 3625 (1965)
- ³⁹ D. G. Whitten, Y. J. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 415 (1970)
- ⁴⁰ A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache Combier, résultats non publiés
- ⁴¹ F. R. Stermitz et C. C. Wei, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3103 (1970)
- ⁴² A. Lablache Combier et B. Planckaert, résultats non publiés
- ⁴³ *Photochemistry*, J. G. Calvert et J. N. Pitts, John Wiley et Sons Inc., New York, 297 (1966)
- ⁴⁴ N. Kulevsky, P. V. Sneeringer, L. D. Grina et V. I. Stenberg, *Photochem. and Photobio.* **12**, 395 (1970)
- ⁴⁵ M. Koizumi, Y. Ikeda, N. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 1056 (1968)
- ⁴⁶ A. Kellmann, *J. Chim. Phys.* **63**, 949 (1966)
- ⁴⁷ D. N. Bailey, D. K. Roe et D. M. Hercules, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6291 (1968)