

PHOTOCHEMIE ET ENVIRONNEMENT. III- FORMATION D'ACIDE CYCLOPENTADIENIQUE
PAR IRRADIATION DU CHLORO-2 PHENOL EN SOLUTION AQUEUSE BASIQUE

Claude GUYON, Pierre BOULE, Jacques LEMAIRE

Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (E.R.A. C.N.R.S. n° 929)
Université de Clermont II - Ensemble Universitaire des Cèzeaux -
B.P. 45 - 63170 AUBIERE - FRANCE

Summary - A specific contraction of the phenolate form of 2-chlorophenol into a five-membered cycle has been observed in dilute aqueous solution (10^{-3} - 10^{-5} M) under irradiation. A cyclopentadienic acid is formed through a Wolff's rearrangement and hydrolysis. A spontaneous dimerisation of the acid occurs; the structure of the isolated dimer is established from ^1H (350 Mz) and ^{13}C NMR spectra.

L'irradiation des chlorophénols en solution aqueuse conduit généralement, par rupture des liaisons C-Cl, à la formation d'ions chlorures (1,2,3). Dans la plupart des cas étudiés, le noyau aromatique, substitué ou non, donne naissance à des mélanges complexes de dérivés phénoliques ou quinoniques. Nous venons, par contre, de mettre en évidence une photoréaction très spécifique lors de l'irradiation du chloro-2 phénol sous forme phénolate. Le but du présent article est de décrire le mode de formation, l'isolement et l'identification du produit de cette réaction photochimique originale.

Lorsqu'on irradie en lumière monochromatique, par exemple à 296 nm, une solution désoxygénée et diluée (10^{-3} à 10^{-5} M) de chloro-2 phénol maintenue à un pH compris entre 8 et 13 et que l'on suit la réaction photochimique sur le spectre UV, on observe l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dont le maximum est situé à 270 nm (Fig.1). Si on acidifie la solution, le maximum de cette bande glisse à 276 nm. En irradiation prolongée, la concentration du photoproduit absorbant à 270 nm passe par un maximum puis décroît. En solution oxygénée, ce photoproduit s'avère être photo-oxydable et atteint donc une concentration maximale inférieure à celle obtenue en milieu dégazé.

La même réaction peut être observée par irradiation en lumière polychromatique ($\lambda > 300$ nm) d'une solution 5.10^{-3} M désoxygénée par barbotage d'azote. L'isolement du photoproduit a été alors effectué par extraction à l'éther après acidification et concentration de la solution irradiée. Après évaporation de l'éther, on obtient un produit huileux qui cristallise en quelques heures (F. $\approx 200^\circ\text{C}$, rendement chimique 75%). Le spectre de masse de ce produit cristallisé contient un pic correspondant à une masse molaire de 220 et un pic correspondant à une déshydratation partielle (202). Une micro-analyse, ainsi que le spectre de masse,

mettent en évidence l'absence de chlore.

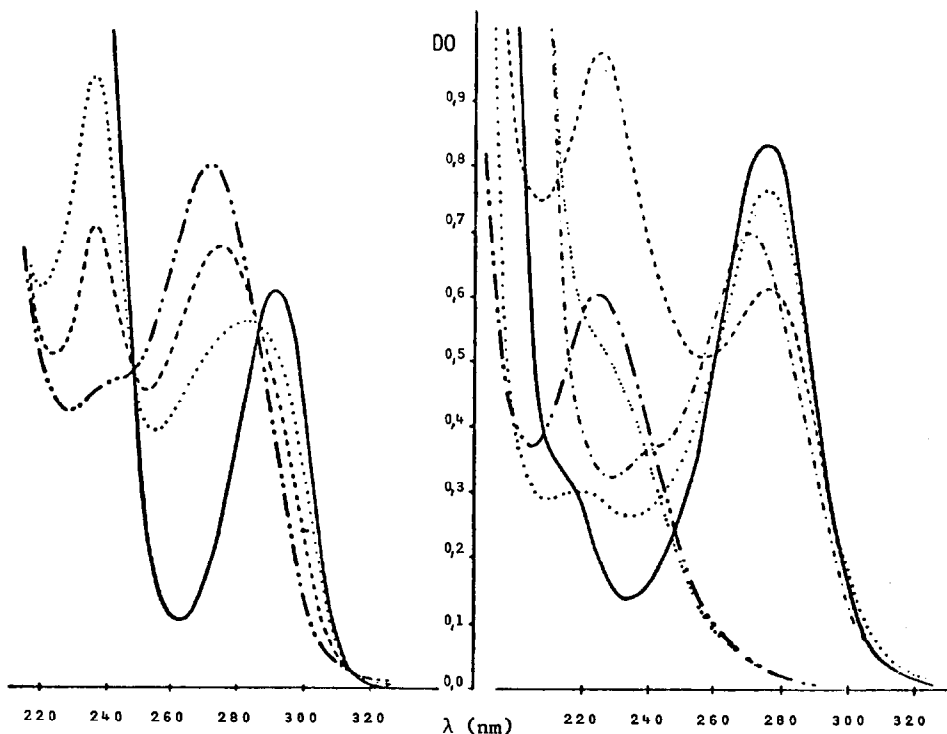


Fig. 1

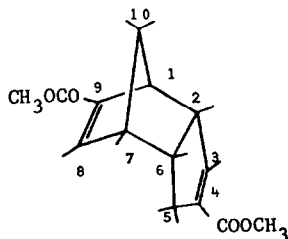
Irradiation à 296 nm. pH = 10. Sol. dégazée de chloro-2 phénol $3,14 \cdot 10^{-4}$ mole/l : — $t = 0$ mn
..... $t = 10$ mn, --- $t = 18$ mn, — · — $t = 30$ mn.

Fig. 2

Evolution du spectre d'absorption du photoproduit au cours de son isolement. Photoproduit : --- OH^- , — H^+
..... après concentration; ---- après extraction
Produit isolé : — · — H^+ ; OH^-

Comme le montre la figure 2, le photoproduit, dont le maximum d'absorption est à 276 nm, se transforme progressivement au cours de son isolement en un produit dont le maximum d'absorption est situé à courte longueur d'onde (225 nm). Pour établir la structure du produit isolé, une méthylation à l'iode de méthyle et une recristallisation dans le cyclohexane ont été réalisées. Ce dérivé montre: IR: 1700 et 1715 cm^{-1} , UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 220$ nm, F. = 85°C.

Les spectres RMN du ^{13}C (CDCl_3), montrant la présence des carbones suivants: - 2 CH_2 (33 et 50,9 ppm) - 4CH (41; 46,7; 47,4 et 54,4 ppm) - 2 OCH_3 (51,3 et 51,45 ppm) - 2 $\text{R}_2\text{C}=\text{C}$ (138,1 et 139 ppm) - 2 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ (142 et 147 ppm) - 2 $\text{C}=\text{O}$ (165,2 et 165,4 ppm), et le spectre RMN du proton à 350 MHz (Fig. 3) permettent de proposer la structure suivante:



Endo diméthoxycarbonyl-4,9 tricyclo
[5,2,1,0^{2,6}] décadiène-3,8

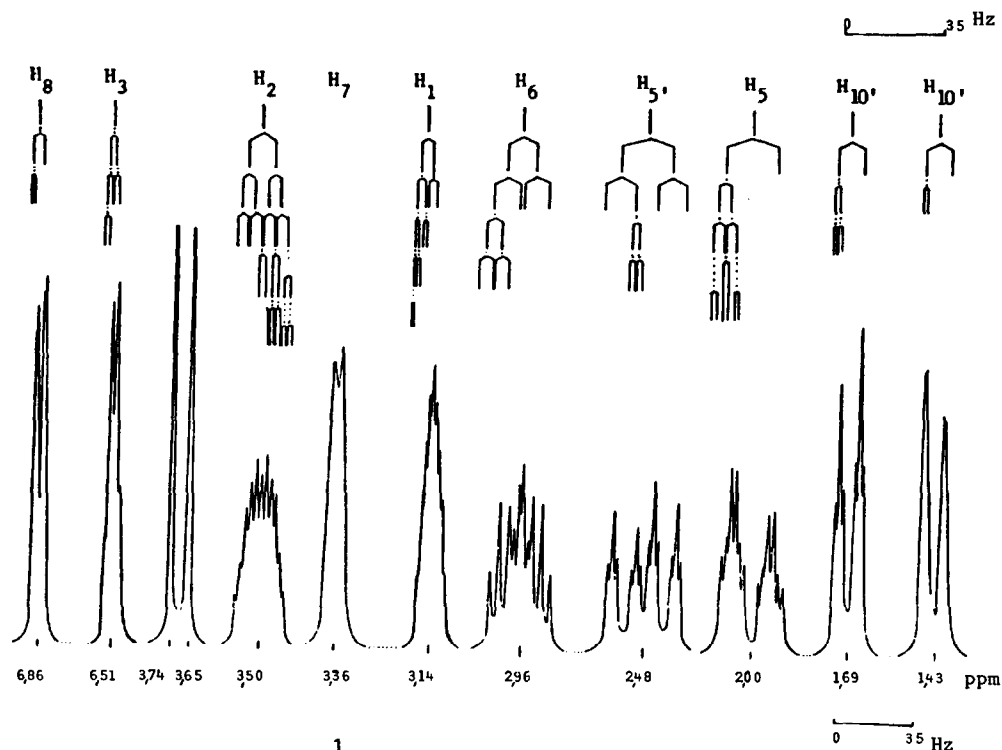
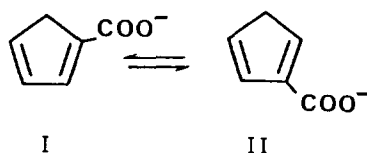


Fig. 3 : Spectre RMN du ^1H - 350 MHz (CDCl_3)

La structure du produit isolé montre qu'il résulte d'une réaction de DIELS-ALDER entre deux formes isomères de l'acide cyclopentadiénique. Les caractéristiques de ce produit (UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 220 \text{ nm}$; F. = 85°C ; RMN) correspondent à celles données dans la littérature (4, 5,6). L'irradiation d'une solution méthanolique de chloro-2 phénol, en présence de méthylate de sodium, conduit à un photoproduit dont le spectre d'absorption UV est identique à celui du méthoxycarbonyl-1 cyclopentadiène-1,3 décrit par PETERS (5).

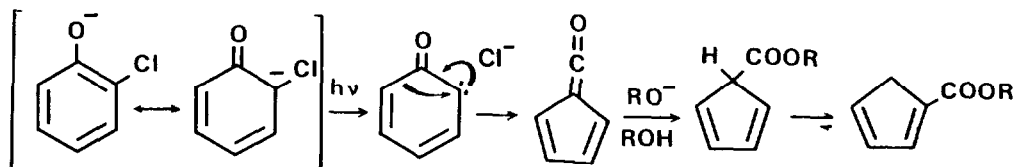
Le photoproduit issu de l'irradiation de la forme anionique du chloro-2 phénol est donc l'anion I en équilibre avec sa forme isomère II.



Cet anion est formé en solution aqueuse diluée, sous irradiation à 296 nm avec un rendement quantique initial évalué à $0,35 \pm 0,05$ en milieu aéré et $0,20 \pm 0,04$ en milieu dégazé. Cette mesure a été faite à la fois par spectrophotométrie [disparition du chloro-2 phénolate ($\epsilon_{235} \approx 8800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et formation de l'anion I ($\epsilon_{270} \approx 6000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)], par chromatographie HPLC et par dosage néphélométrique des ions chlorures. La vitesse de dimérisation thermique de l'anion I est négligeable en solution diluée, mais par contre cet anion peut participer à une réaction photochimique secondaire réversible conduisant à un produit absor-

bant à beaucoup plus courte longueur d'onde.

Le mécanisme initial de formation de l'anion I n'est pas complètement élucidé à l'heure actuelle. Un réarrangement de WOLFF, analogue à celui proposé pour interpréter la photolyse du diazo-2 phénol peut être envisagé (7,8). La formation de l'ester méthylique lorsque la réaction est effectuée dans le méthanol, montre que l'intermédiaire cétène est vraisemblable.



Bien que l'eau ne soit pas un solvant usuel en photochimie préparative, la réaction que nous venons de décrire peut avoir un intérêt synthétique. Cette réaction a un caractère assez général avec les halogéno-2 phénols; nous avons vérifié qu'elle se produisait également avec le bromo-2 phénol, le fluoro-2 phénol, le dichloro-2,4 phénol et le dichloro-2,4 méthyl-6 phénol.

- 1 - D.G. CROSBY et H.O. TUTASS - J. agr. Food Chem., 14, 596, (1966)
- 2 - K. OMURA et T. MATSUURA - Tetrahedron, 27, 3101, (1971)
- 3 - C. RIPPE - Mémoire C.N.A.M., Clermont-Ferrand, (1981)
- 4 - W. FRANKLIN, C. MACK et S. ROWLAND - J. Org. Chem., 33, 626, (1968)
- 5 - D. PETERS - J. Chem. Soc., 1761, (1959); Ibid. 1042, (1961)
- 6 - G. GRUNENWALD et D.P. PARIS - J. Org. Chem., 43, 3074, (1978)
- 7 - O. SUS - Ann. 85, 556, (1944); Ibid. 91, 593, (1955)
- 8 - M. YAGIHARA, Y. KITAHARA et T. ASAO - Chemistry Letters, 1015, (1974)

(Received in France 7 January 1982)