

PHOTORÉACTIVITÉ DE DÉRIVÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE EN MILIEU RÉDUCTEUR

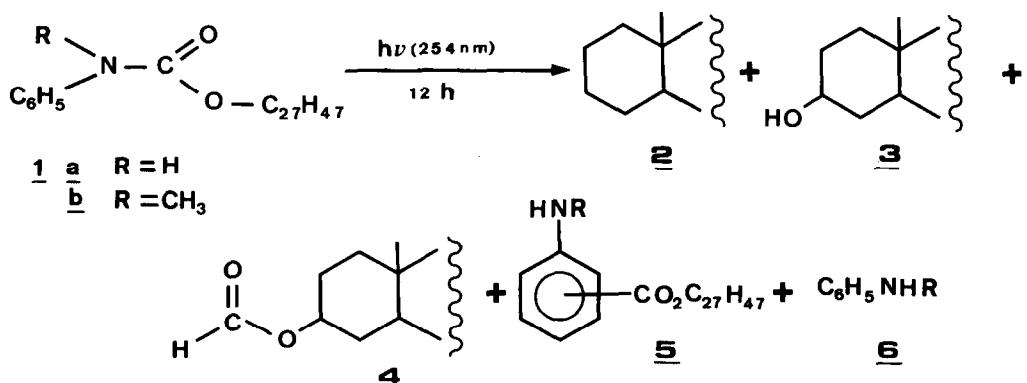
Yénimégué Albert Dembélé, Henri Deshayes et Jean-Pierre Pete

Laboratoire de Photochimie¹ U.E.R. Sciences - 51062 Reims Cedex

Abstract : Photoreduction of carbamates, thiocarbamates and carbonate occurs in a mixture of HMPT-H₂O. A better yield of alkane is observed for thiocarbamates. Formates and photoFries products are also isolated from the reaction mixture. Radical intermediates can be trapped by cyclohexene even in HMPA.

Lorsqu'on irradie à 254 nm des solutions d'esters carboxyliques dans un mélange HMPT-H₂O (95-5) on observe une réduction efficace du groupe alcoxy de l'ester (1). Cette réaction implique un transfert d'électrons du HMPT excité à l'ester ou du HMPT à l'ester excité (2) et trouve son équivalent dans l'état fondamental, lorsqu'on traite les esters par une solution de sodium dans le HMPT (3). Cependant, l'efficacité et la sélectivité de la réduction des esters par les métaux et de la photoréduction par le HMPT sont différentes (4). Nous nous sommes proposé d'étudier la photoréduction de dérivés de l'acide carbonique dans des milieux bons donneurs d'hydrogène (propanol-2) et susceptibles de réaliser un transfert de charge (HMPT). Nous avons cherché à déterminer la nature du dérivé de l'acide carbonique et les conditions conduisant au meilleur taux de réduction du groupe alcoxy. Dans ce but, nous avons préparé et examiné la photoréactivité (6) des carbamates 1, thiocarbamates 7 et carbonate 10 de cholestanyle.

Quand on irradie 1a à 254 nm, dans un mélange HMPT-H₂O, on obtient un faible rendement de cholestane 2, du formiate de cholestanyle 4 et les autres produits normalement attendus (schéma 1 et tableau 1).



¹Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 688 "Réarrangements thermiques et photochimiques.

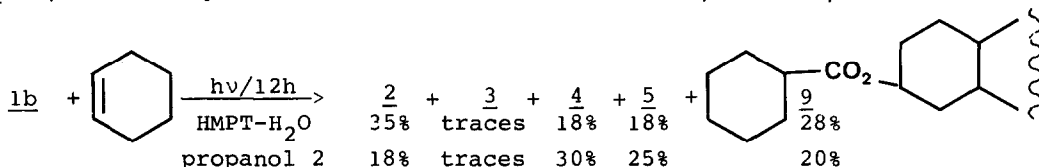
Tableau I

Substrat	R	Conditions (a)	Conversion	Rendements (b)				
				<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u> (ortho)	<u>5</u> (para)
<u>1a</u>	H	HMPT-H ₂ O (95:5)	50	16	1	11	1	1
<u>1b</u>	CH ₃	HMPT-H ₂ O (95:5)	54	35	5	15	3	1
		HMPT	77	47	5	14	Traces	Traces
		Propanol-2	57	20	5	25	15	8

(a) 1 = 2×10^{-2} M.L⁻¹ ; 12 lampes TUV 15 Philips durant 12 h

(b) Rendement par rapport au produit de départ transformé. L'amine 6 a été caractérisée mais son rendement n'a pas été déterminé.

Le rendement en cholestane augmente lorsque l'on irradie le dérivé 1b dans les mêmes conditions. Dans l'isopropanol solvant bon donneur d'hydrogène pour des espèces radicalaires intermédiaires, on note que le réarrangement de photoFries est compétitif, avec la formation du cholestane et du formiate de cholestanyle. Afin de vérifier le caractère radicalaire de l'intermédiaire responsable de la formation du formiate, nous avons irradié 1b en présence de cyclohexène et nous avons caractérisé une quantité importante de



cyclohexanecarboxylate de cholestanyle 9.

La composition du mélange réactionnel varie beaucoup lorsqu'on passe du propanol-2 au HMPT ou HMPT-H₂O. En présence de HMPT, le réarrangement de photoFries n'est plus compétitif le taux de formiate diminue de moitié et le rendement en alcane est doublé. Une des raisons possibles de cette modification pourrait être un transfert d'électrons du HMPT au carbamate excité. En effet, à 254 nm, 1a et 1b absorbent plus de 99% de la lumière et nous avons déjà décrit un transfert électronique du HMPT à un benzoate d'alkyle excité (2).

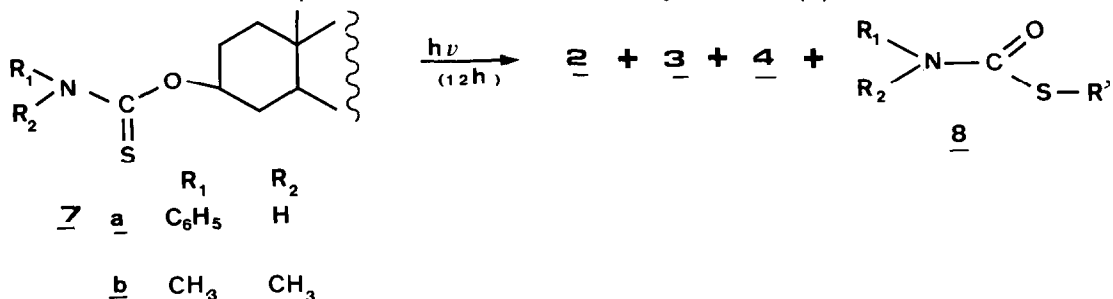


Tableau II

Substrat	R ₁	R ₂	Conditions	Conversion	Rendements %			
					<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>8</u>
<u>7a</u>	C ₆ H ₅	H	HMPT-H ₂ O (95-5)	48	52	15	2	(b)
			propanol 2	21	2	6	2	(b)
<u>7b</u>	CH ₃	CH ₃	HMPT	92	40	5	6	1
			HMPT-H ₂ O (95-5)	66	65	12	4	1

(a) mêmes conditions que le tableau I

(b) plusieurs autres produits non caractérisés sont également formés.

Les thiocarbamates d'alkyle traités par les métaux alcalins sont efficacement réduits en alcanes (7). Le radical anion intermédiaire est également un intermédiaire probable au cours de la photolyse de 7 dans le HMPT. Le taux d'alcane devient élevé dans ce milieu. De plus, ainsi que cela a été observé au cours de la photoréduction des esters d'alkyle dans les mêmes conditions, la proportion d'alcane augmente en présence d'eau. Le formiate pourrait résulter d'une décomposition du thioformiate correspondant au cours de l'isolement des produits.

Enfin un faible taux d'alcane (<10%) est également observé au cours de la photolyse du carbonate de méthyle et de cholestanyle 10 dans un mélange HMPT-H₂O (95:5) (11).

Ces résultats, en particulier la formation d'alcane peuvent être interprétés selon le schéma. Dans l'isopropanol où aucun transfert d'électrons n'est possible, les produits de réaction résultent tous de la rupture initiale de la liaison N-C- benzylique (voie a)(8-9). Dans le HMPT ou HMPT-H₂O, à ce processus se superpose maintenant un transfert électronique (10)(voie b).

En conclusion, ces résultats montrent que le groupe alcoxy des esters carboniques peut être réduit en alcane. Cependant, les rendements obtenus en alcanes restent plus faibles que ceux obtenus au cours de la photolyse des acétates d'alkyle dans HMPT-H₂O.

Références

- 1) H. Deshayes, J.P. Pete, C. Portella et D. Scholler, J.C.S. Chem. Comm. 439 (1975).
- 2) H. Deshayes, J.P. Pete et C. Portella, Tetrahedron Lett. 2019 (1976).
- 3) H. Deshayes et J.P. Pete, J.C.S. Chem. Comm. 567 (1978).
- 4) En particulier la formation de désoxysucres (5) par action du sodium-HMPT sur les dérivés acétoxylés correspondants semble très minoritaire.
H. Deshayes, résultats non publiés.
- 5) Pour la desoxygénation par voie photochimique dans HMPT
 - a) J.P. Pete, C. Portella, C. Monneret, J.C. Florent et Q. Khuong-Huu, Synthesis 474 (1977)
 - b) P.M. Collins et V.R.Z. Munasinghi, J.C.S. Chem. Comm. 927 (1977)
 - c) T. Kishi, T. Tsuchiya et S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 3015 (1979).
 - d) R. Beugelmans, M.T. Le Goff, H. Compaignon de Marcheville, C.R. Acad. Sc. 269 (c), 1309 (1969).

- 6) Le photoréarrangement et la photodécomposition des carbamates ont déjà fait l'objet de nombreux travaux soit pour l'étude de la photodégradation de polyuréthanes, soit dans le cadre de recherches sur le réarrangement de photoFries. Cf. par exemple :
- a) P.J. Silk, G.P. Semeluk et I. Unger, *Phytoparasitica* **4**, 51 (1976)
 - b) D. Belluš, K. Schaffner, *Helvetica Chem. Acta* **51**, 221 (1968)
 - c) D. Masilamani et R.O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **41**, 3687 (1976)
 - d) J.E. Herweh et C.E. Hoyle, *J. Org. Chem.* **45**, 2195 (1980)
 - e) H.J. Hageman, *Trav. Chim. Pays Bas*, **91**, 362 (1972)
 - f) J. Stumpe, A. Mehlhorn et K. Schwetlick, *J. Photochem.* p. 8 (1978)
 - g) H. Beahehl, I. Chang, *J. Polym. Sci. Polym. Chim. Ed.* **10**, 503 (1972)
 - h) Z. Osawa et K. Nagashima, *Polym. Degradation and Stability* **1**, 311 (1979)
 - i) K. Schwetlick, J. Stumpe et R. Roack, *Tetrahedron* **35**, 63 (1979).
- 7) A.G.M. Barrett, P.A. Prokopiou et D.H.R. Barton, *J.C.S. Chem. Comm.* 1175 (1979).
- 8) Les diméthylcarbamates d'alkyle sont retrouvés pratiquement inchangés après 12 h. d'irradiation à 254 nm dans HMPT-H₂O.
- 9) Des résultats analogues ont été obtenus, par réduction de chloroformiates
N.C. Billingham, R.A. Jackson, F. Malek, *J.C.S. Chem. Comm.*, 344 (1977)
La photoréduction des chloroformiates dans HMPT donnent des rendements en alcanes de l'ordre de 30%
Y.A. Demebele, résultats non publiés.
- 10) En absence de HMPT, la photolyse de diméthylthiocarbamates conduit aussi à l'alcane (rendement 25%). Un arrachement d'hydrogène au solvant conduisant directement à un intermédiaire radicalaire tel que III pourrait être impliqué
Cf. R.H. Bell, D. Horton, D.M. Williams, *J.C.S. Chem. Comm.*, 323 (1968).
- 11) Durée 12h, conversion 59%, cholestane 6%, cholestanol 14%.

