

# ETUDE DU MÉCANISME DE LA TRANSFORMATION PHOTOCHIMIQUE D'ALKYLARÈNESULFONAMIDO-2 CYCLOHEXÈNE-2 ONE EN ALKYLAMINO-2 ARYL-3 CYCLOHEXÈNE-2 ONE

JANINE COSSY et JEAN-PIERRE PETE\*

Laboratoire de photochimie†, U.E.R. Sciences, F 51062 Reims Cedex, France

(Received in France 31 July 1980)

**Résumé**—Les arènesulfonamido-2 cyclohexène-2-ones excitées dans leur état triplet subissent une désulfonation très efficace et la migration en position-3 du noyau aryle. Au cours des irradiations directes, un effet de longueur d'onde est observé sur la photodésulfonation. De plus, à 254 nm, un effet de la concentration et l'observation d'un rendement quantique supérieur à l'unité indiquent l'intervention d'une composante radicalaire en chaîne. Le mécanisme de cette réaction, que est discuté, tient compte en outre du caractère intramoléculaire de la migration du noyau aryle.

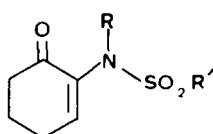
**Abstract**—When excited in their triplet excited state 2-arenesulfanamido-2-cyclohexenones lead to a very efficient desulfonation reaction and to migration of the aryl substituent. A wavelength effect was observed on the desulfonation product from direct irradiations. Furthermore, at 254 nm, a concentration effect and a quantum yield higher than unity indicate that a radical chain component was involved. The mechanism of this reaction is discussed taking into account the intramolecular character of the aryl migration.

La photochimie des énones  $\alpha$ -hétérosubstituées permet d'accéder à une grande variété de produits<sup>1-3</sup> en raison des multiples voies de désactivation possibles. Dans le cas des dialkylamino-2 ène-2 ones, l'arrachement d'hydrogène en  $\gamma$  du carbonyle sur la chaîne dialkylamine est le processus le plus fréquemment observé. Les dérivés azétidiniques<sup>2</sup> et dihydroisoquinoléiniques<sup>4</sup> obtenus sont issus de la cyclisation d'un biradical inter-

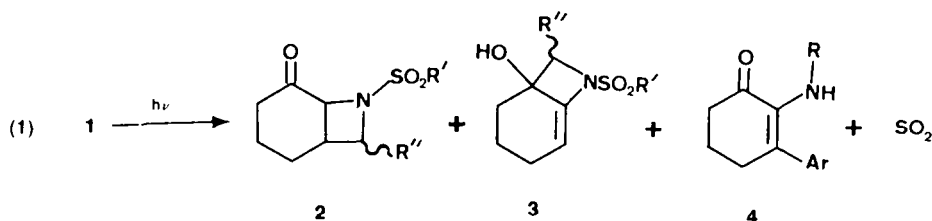
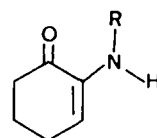
médiaire. La substitution de l'atome d'azote par des groupes électroattracteurs, susceptible d'améliorer l'efficacité de la formation des dérivés azétidiniques,<sup>5</sup> permet des réactions compétitives.<sup>3,6</sup> Ainsi, la formation d'un produit de désulfonation et de migration d'un substituant aryle, peut devenir prépondérante lorsque l'on irradie des arènesulfonamido-2 cyclohexène-2 ones-1 (1) (équation 1).

Nous montrons au cours de ce travail qu'il est possible d'orienter le cours de la réaction photochimique de 1

†Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. No. 688.



	R	R'
1	a: C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p. CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	b: CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p. CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	c: allyl	p. CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	d: C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	p. CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
	e: CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	f: CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\alpha$ -naphtyle
	g: CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\beta$ -naphtyle
	h: C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\alpha$ -naphtyle
	i: CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>



vers le produit désulfoné **4**. Une étude physicochimique permet de préciser la nature des processus qui interviennent lors de la formation de ce composé.

### RÉSULTATS

Les N-alkylarènesulfonamido-2-cyclohexène-2 ones **1a-1h** présentent dans l'UV des spectres d'absorption complexes (Figs. 1 et 2) qui peuvent avec une bonne approximation être considérés comme la somme des spectres d'absorption de la N-alkylméthanesulfonamido-2 cyclohexène-2-one et de la N-alkylarènesulfonamide correspondante.

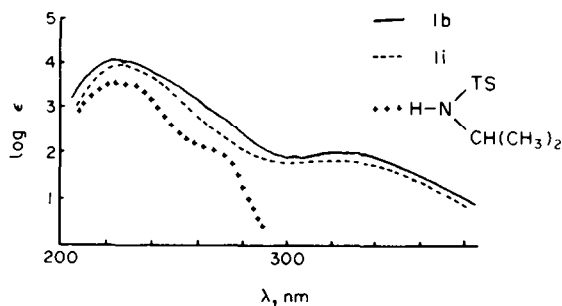


Fig. 1. Spectres d'absorption UV, dans l'éther, des isopropyl-sulfonamido-2 cyclohexène-2 ones **1b**, **1i** et de l'isopropyl p-toluènesulfonamide.

On constate qu'à 366 nm, seule la bande qui correspond à la transition ( $n, \pi^*$ ) peut être excitée, alors qu'à 254 nm, les transitions ( $\pi, \pi^*$ ) de l'énone et du groupe arènesulfonyl peuvent être atteintes. A 313 nm, seule l'excitation de la bande ( $n, \pi^*$ ) est possible pour **1a-1e** alors que plusieurs transitions sont susceptibles d'être excitées simultanément pour **1f-1h**.

Les spectres d'émission totale à 77K, dans un verre de méthyltétrahydrofuranne, mesurés pour **1b** et **1h** (Figs. 3 et 4) correspondent à des émissions de phosphorescence à partir d'états excités de type  $^3(\pi, \pi^*)$  où l'énergie d'excitation est localisée sur le groupe cyclohexénone pour **1b** ( $E_i = 272$  kJ) ou sur le groupe naphtylsulfonyl pour **1h** ( $\tau_n \approx 1$  sec,  $E_T = 259$  kJ). L'émission de **1h** reste visible lorsque la concentration en N-éthyl-naphtalènesulfonamido-2-cyclohexène-2-one est abaissée à  $5 \times 10^{-5}$  M/L $^{-1}$ . A cette concentration, un transfert d'énergie intermoléculaire est hautement improbable.<sup>4</sup> Le chromophore énone est donc capable de transférer son énergie d'excitation au groupe naphyle, intramoléculairement.

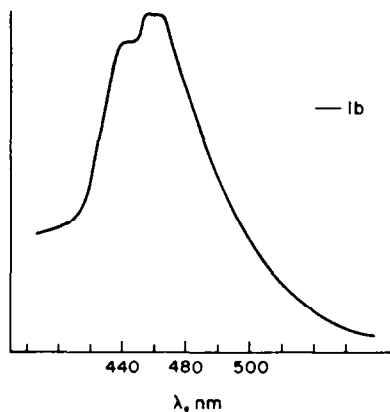


Fig. 3. Spectre d'émission à 77 K, dans le méthyltétrahydrofuranne, de la N-isopropyl, p-toluènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one **1b**.

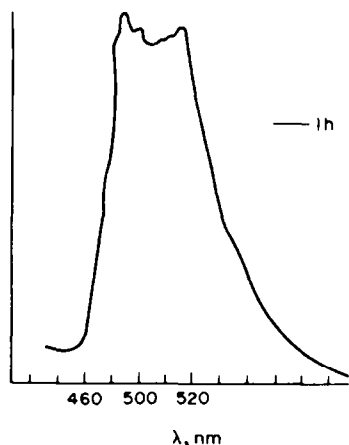


Fig. 4. Spectre d'émission à 77 K, dans le méthyl tétrahydrofuranne, de la N-éthyl, α-naphtalènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one **1h**.

### Essais préparatifs

Lorsque l'énone **1a** est irradiée au moyen d'une lampe haute pression munie d'un filtre en pyrex, les produits **2-4** sont les produits primaires de la réaction photochimique;<sup>2</sup> il se forme, en outre, des polymères qui n'ont pas été caractérisés.

Les résultats de ces irradiations directes rassemblés dans le Tableau I montrent que, contrairement aux

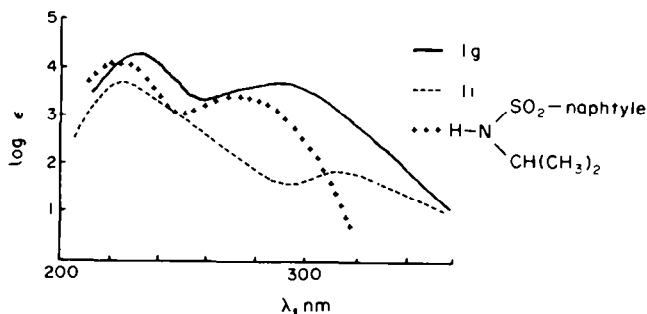


Fig. 2. Spectres d'absorption UV, dans l'éther, de l'isopropyl, α-naphtalène sulfonamido-2 cyclohexène-2 one **1f** et de l'isopropyl α-naphtalènesulfonamide.

Tableau 1. Photolyses directes de 1: Rendements des divers produits de la réaction

Produit de départ(a) Rdt % en produit <sup>b</sup>	Solvant	λ nm	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i
2	éther	>313	30	-	40	50	-	-	-	-	-
3	éther	>313	-	-	35	-	-	-	-	-	-
4	éther	>313	25	60 <sup>(c)</sup>	15	10 <sup>(c)</sup>	>30	40	35	50	-
	benzène	254	40	80	30	40	65	50	60	40	-
	benzène	366	25	35	(d)	10	40	(d)	(d)	(d)	-

- a) [1] = 10<sup>-2</sup> mole L<sup>-1</sup>  
b) Rendement par rapport au produit transformé pour un taux de conversion compris entre 50 et 75%  
c) Il y a formation d'un produit secondaire de réaction  
d) Non déterminé.

produits de cyclisation, le produit 4 de désulfonation et de migration du groupe aryle 4 est obtenu quelle que soit la nature du groupe alkyle fixé sur l'atome d'azote. De plus, et sans doute pour des raisons stériques,<sup>5</sup> les produits de cyclisation ne sont pas observés lorsque R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Enfin, les meilleurs rendements en produit désulfoné 4 sont obtenus pour photolyse de 1 en solution benzénique, à 254 nm. L'examen du spectre RMN du proton de 4 montre que le noyau aromatique se lie au carbone éthylénique de l'énone par l'intermédiaire du carbone initialement lié au soufre dans le composé 1.

Parmi les sous produits de la photolyse de 1e dans le benzène à 254 nm, on détecte de faibles quantités de biphenyle. Cependant, ni l'alkylamino-2 cyclohexène-2 one 5, ni l'arène ArH ne peuvent être détectés lorsque la réaction a lieu dans l'éther.

Le remplacement d'un groupe arènesulfonyl par un groupe méthane sulfonyl inhibe complètement la réaction de désulfonation et l'on n'observe plus de substitution en -3 sur la cyclohexénone.<sup>5</sup>

Efficacité de la réaction

Le Tableau 2 donne les rendements quantiques de formation de 4 en fonction de la longueur d'onde

d'irradiation et de la nature du solvant utilisé. Le produit 4 d'arylation en β du carbonyle possède un coefficient d'extinction plus important que celui du produit de départ.

Pour ces raisons, les valeurs données dans le Tableau 2 sont des valeurs extrapolées pour un taux de conversion nul à partir d'un ensemble de mesures de rendements quantiques réalisées pour des taux de conversion compris entre 2 et 10%. Dans ces conditions une portion de droite décrit l'évolution du rendement quantique en fonction du taux de conversion.

Nature de l'état excité réactif

Les rendements quantiques de formation de 4, obtenus par irradiation à 254 nm dans le benzène, sont plus élevés que les rendements quantiques obtenus par irradiation à 313 ou 366 nm, alors qu'à 254 nm, une fraction importante de la lumière est absorbée par le benzène; cette observation suggère que la réaction peut être sensibilisée.

Afin de vérifier que la formation de 4 est bien issue d'un état triplet <sup>3</sup>1\*, nous avons entrepris des essais de sensibilisation par les cétones aromatiques en solution

Tableau 2.

	Solvant (a)	λ nm	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
(b) Φ <sub>4</sub>	Ether	366	0,33	0,24	0,22	-	0,54		0,27	0,23
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	366		0,23						
	iPrOH	366		0,24						
(c) Φ <sub>disp</sub>	éther	313	0,21	0,65	0,65	0,23	1		0,90	0,87
Φ <sub>4</sub>	éther	313	0,12	0,18		0,15	0,34		0,85	0,55
	éthanol	313		0,20		<0,01				
Φ <sub>4</sub>	benzène	254	0,33	0,6	0,29	0,43	0,7		0,79	0,30
	éther	254	0,4	0,76					2	
	iPrOH	254		0,24						

- a) concentration 10<sup>-2</sup> M en 1  
b) Φ<sub>4</sub> = rendement quantique de formation de 4 au temps 0  
c) Φ<sub>disp</sub> = rendement quantique de disparition de 1

benzénique. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.

La benzophénone est capable de sensibiliser la formation de **4a** et **4b** avec une efficacité voisine de celle de l'irradiation directe; la cétone de Michler, qui sensibilise difficilement la formation de **4a**, sensibilise efficacement la formation de **4f** et **4h**, alors que le transfert d'énergie est très légèrement exothermique. Cependant, on peut noter qu'en aucun cas la formation des dérivés azétidiniques n'est sensibilisée par les cétones aromatiques. Ces essais de sensibilisation confirment les résultats des irradiations benzéniques à 254 nm, et montrent qu'un état triplet de **1** peut conduire au produit désulfoné **4**. Afin de déterminer si seul un état excité triplet est responsable de cette transformation, nous avons procédé à des essais d'inhibition de la réaction de désulfonation de **1a**, **1b** et **1g**.

Le pipérylène ( $E_T = 247$  kJ) réagissant dans le milieu réactionnel, nous avons examiné l'effet du naphthalène ( $E_T = 255$  kJ) sur **1a** ( $E_T = 280$  kJ). La courbe de Stern-Volmer  $\Phi_0/\Phi$  d'apparition de **4a** en fonction de la concentration en naphthalène est une droite de pente.  $k_q\tau = 22,5 \text{ M}^{-1}$  et aucun effet notable du naphthalène n'est décelé sur la formation des dérivés azétidiniques.

### Effet de la concentration

L'irradiation d'une solution étherée de **1f**, dans l'éther et à 254 nm, conduit à la formation de **4** avec un rendement quantique, rapporté à 0% de conversion,  $\Phi_{4f} > 1$  ce qui est, dans ce solvant, l'indication d'une composante radicalaire en chaîne. Bien que les rendements quantiques de formation de **4** restent inférieurs à l'unité pour les autres énonés **1**, nous avons cherché à mettre en évidence l'intervention éventuelle d'un processus bimoléculaire de formation de **4**. Les résultats de l'étude de l'influence de la concentration en **1b** sur le rendement quantique de **4**, pour des irradiations à 254 nm, sont rapportés dans la Fig. 5.

Contrairement à ce qu'on observe pour les irradiations à 254 nm, aucun effet de concentration ne peut être détecté lors de l'irradiation de **1b** à 366 nm.

A l'examen de ces résultats, il semble qu'à 254 nm, et pour des concentrations extrapolées à 0, on obtienne une valeur du rendement quantique limite voisine de la valeur mesurée pour une irradiation à 366 nm. A 254 nm, le caractère intermoléculaire de la désulfonation étant mis en évidence par l'augmentation de  $\Phi_{4b}$  avec la concentration en énone de départ et par l'observation  $\Phi_{4g} > 1$ ,

Tableau 3.

	Sensibilisateur	cétone irradiée			
		<b>1b</b>	<b>1a</b>	<b>1f</b>	<b>1h</b>
$\Phi_{4b}^{254}$	$\Phi_2$ CO ( $E_T = 287$ KJ)	0,2	0,4	(b)	(b)
	Cétone de Michler ( $E_T = 259$ KJ)	(b)	0,06	0,50	0,42

a) Irradiation à 366 nm dans des conditions où plus de 95% de la lumière est absorbée par le sensibilisateur

b) Non déterminé.

Dans les mêmes conditions, la courbe de Stern-Volmer pour **4b**, en présence de naphthalène comme inhibiteur, est une droite de pente nulle. L'absence notable d'inhibition pourrait être due au caractère très faiblement exothermique du transfert d'énergie de **1b** au naphthalène ou à une inhibition stérique du transfert d'énergie du à l'encombrement<sup>7</sup> ou aux deux à la fois.<sup>a</sup>

C'est pourquoi nous avons repris nos essais d'inhibition sur **1b** avec l'acétylacétate de fer,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,<sup>8</sup> en excitant à 254 nm, longueur d'onde pour laquelle les rapports de densité optique entre **1** et l'inhibiteur sont les plus élevés. Après correction de l'absorption résiduelle par l'acétyl acétate de fer,<sup>9</sup> nous obtenons une relation de Stern-Volmer rectiligne de pente  $= 29 \text{ M}^{-1}$  pour l'inhibition de la transformation de **1b**. De même, l'inhibition de **1g** ( $E_T = 62$  kcal) par  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  conduit à une relation de Stern-Volmer rectiligne de pente  $K_q\tau = 27 \text{ M}^{-1}$ , jusqu'à une concentration  $10^{-2} \text{ M}$  en inhibiteur.

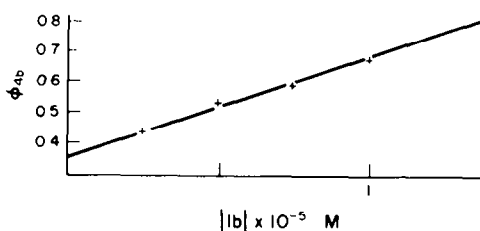


Fig. 5. Effet de la concentration en **1b** sur le rendement quantique de formation de **4b** à 254 nm.

nous avons voulu déterminer si la migration du groupe aryle observée au cours des désulfonations était essentiellement intra ou intermoléculaire. Pour cela, nous avons irradié à 254 nm un mélange de **1b** et **1h** et recherché les produits de croisement **4f** et **4a** (Schéma 1).

Pour un taux de conversion de 50% environ, l'analyse en RMN ne permet pas de détecter ni **4f** ni **4a** à côté des produits habituels **4b** et **4h**. Nous avons vérifié de même qu'à 366 nm, aucun produit de croisement n'est détectable lors d'irradiation du même mélange de départ. Malgré une composante intermoléculaire dans l'apparition de **4**, la migration du groupe aryle reste essentiellement

<sup>a</sup> L'examen des modèles moléculaires montre que le remplacement d'une chaîne *N*-éthylsulfonamido par une chaîne *N*-isopropylsulfonamido, ne permet plus à l'hydrogène situé en γ du carbonyle sur cette chaîne de se trouver dans le plan du carbonyle et augmente l'encombrement de la molécule au niveau du groupe énone.

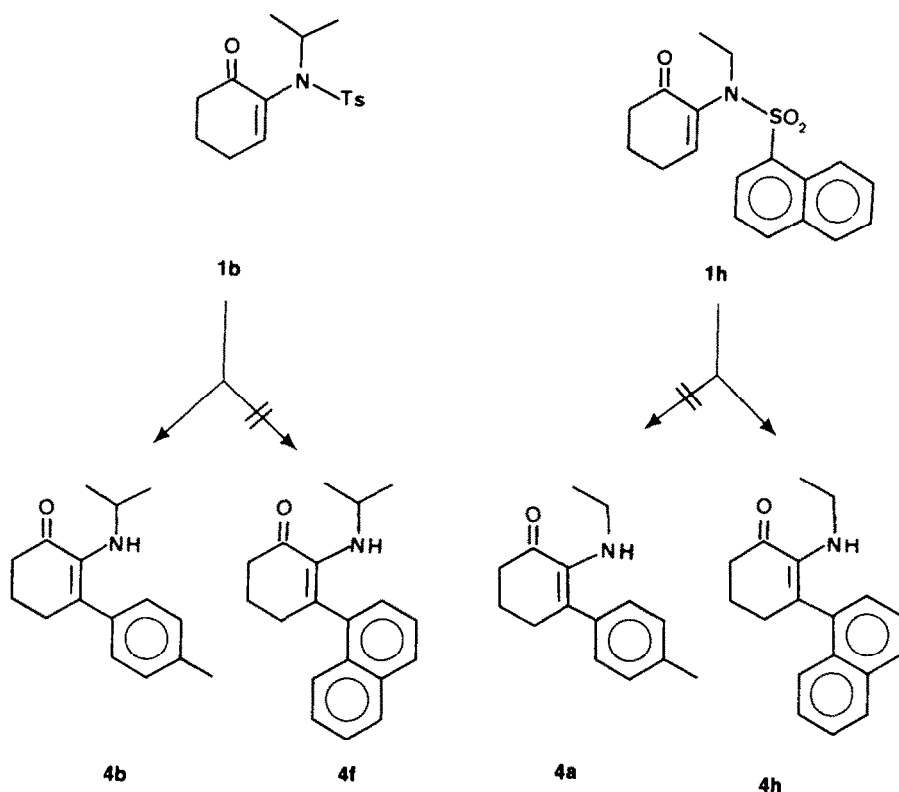


Schéma 1.

intramoléculaire aux longueurs d'onde d'irradiation considérées.

Lorsque l'irradiation est conduite dans des solvants bons donneurs d'hydrogène, l'augmentation du rendement quantique de **4** pourrait impliquer une réduction du carbonyle et la formation d'un radical intermédiaire susceptible d'initier un processus de désulfonation en chaîne par sensibilisation chimique. Le tri n.butyl stannane (TBS) étant susceptible d'initier de telles réactions,<sup>10</sup> nous avons examiné la réactivité de **1b** en présence de TBS. Nous n'avons pas pu observer la formation de **4b** lorsqu'une solution benzénique de **1b** est chauffée en présence de TBS et de peroxyde de benzoyle. Cependant, lorsque **1b** est irradié en présence de TBS à 366 nm, les résultats rassemblés dans le Tableau 4 sont obtenus.

Tableau 4.

Solvant	Ether	benzène	isopropanol
Conditions			
Sans TBS	0,24	0,23	0,21
Avec TBS	-	0,55	0,72

Rendement quantique  $\Phi_{ab}$

#### DISCUSSION

La réaction de désulfonation des arènesulfonamido-2 cyclohexène-2-ones est particulièrement efficace et sensible aux conditions du milieu: solvant, concentration et même longueur d'onde d'excitation. Si un solvant bon donneur d'hydrogène augmente l'efficacité de la désulfonation, il accroît également considérablement les taux

de polymérisation à 254 nm; sur un plan préparatif, il est donc préférable d'irradier **1** à cette longueur d'onde et dans un solvant tel que le benzène.

Pour rendre compte à la fois des effets de la longueur d'onde du milieu réactionnel et de la concentration, on doit envisager l'intervention de plusieurs processus et éventuellement de plusieurs états excités pouvant conduire au produit désulfoné **4**.

Alors que la valeur limite à 254 nm, obtenue pour le rendement quantique et pour une concentration infiniment diluée en **1** dans l'éther, approche la valeur mesurée à 366 nm, nous notons qu'à cette dernière longueur d'onde l'efficacité de la formation de **4** ne dépend ni du solvant ni de la concentration en produit de départ. On peut donc envisager raisonnablement qu'à 366 nm un seul processus soit responsable de la formation du produit désulfoné, tandis qu'aux fortes concentrations, à 254 nm, une composante radicalaire en chaîne se superpose à la voie précédente. Examinons tout d'abord les mécanismes possibles pour la transformation à 366 nm.

Une première manière d'expliquer la formation de **4** serait de considérer un processus primaire similaire au réarrangement de photo-Fries.<sup>11</sup> Il a été montré en effet que l'irradiation des sulfonamides aromatiques conduit non seulement à une proportion importante de l'amine désulfonée mais aussi à des produits de migration 1,3 et 1,5 du groupe sulfonyl.<sup>12</sup> De façon analogue, lorsque l'éthyl, benzoylamino-2 cyclohexène-2 one est excitée dans l'état triplet, seul le produit de migration 1,3 du groupe benzoyl (photo-Fries) est caractérisable, à côté de polymères, dans le milieu réactionnel.<sup>5</sup> Bien qu'une émission de phosphorescence à basse température ait été mise en évidence pour **1** et que l'intervention de l'état triplet de cette énone semble indiscutable au vu des

expériences de sensibilisation et d'inhibition, nous pouvons exclure le processus de photo-Fries (Schéma 2)<sup>13</sup> comme responsable de la désulfonation. Les études réalisées sur le mécanisme de la réaction de photo-Fries indiquent que la rupture initiale de la liaison  $N-SO_2Ar$  conduit à une paire de radicaux d'où devraient être issus le produit réarrangé **6**, l'amino-2 cyclohexène-2 one **5**, les produits de désulfonylation et de couplage radicalaire. Or, nous n'avons réussi à mettre en évidence ni le produit **6** de photo-Fries ni le produit **5** attendu dans un solvant bon donneur d'hydrogène tel que l'éther. De plus, l'allure rectiligne des courbes donnant le rendement en **4** en fonction du taux de conversion et le peu d'efficacité attendue<sup>14</sup> pour la désulfonation de **6** permettent d'exclure **6** comme intermédiaire dans la transformation **1** → **4**.

Chaque fois que des radicaux  $ArSO_2\cdot$  sont formés dans une réaction, ainsi par exemple au cours de la photolyse d'arènesulfonylamides,<sup>15</sup> on caractérise une proportion importante de composés de dismutation. L'absence totale de sulfures et de thiosulfonates lorsque **1** est irradié exclut donc la présence de radicaux  $ArSO_2\cdot$  susceptibles de diffuser après leur formation. De

plus, il est connu que le  $SO_2$  mis en évidence dans le milieu réactionnel ne peut résulter d'une fragmentation  $ArSO_2 \rightarrow Ar\cdot + SO_2$ .<sup>15,16</sup> Comme nous le verrons ultérieurement, la formation de biphenyle par action du radical phényle sur le benzène n'est pas due à la fragmentation d'un radical  $ArSO_2\cdot$ <sup>17</sup> lorsque **1d** est irradié dans ce solvant.

Le caractère intramoléculaire du réarrangement, la migration du groupe aryle sans réarrangement de celui-ci et la nature biradicalaire marquée de l'état triplet relaxé de cyclohexénones<sup>18</sup> nous conduisent à envisager le mécanisme du Schéma 3 pour la formation de **4** à 366 nm ou aux faibles concentrations à 254 nm.

Dans un état triplet ( $\pi, \pi^*$ ), la relaxation par rotation autour de la liaison éthylénique est susceptible de conduire à une espèce biradicalaire **1** dont l'une des extrémités pourrait être considérablement stabilisée (site captotatif).<sup>19</sup> Une substitution de type ipso<sup>20</sup> du biradical **1** sur le noyau arènesulfonyl explique à la fois la migration du groupe aryle et le caractère intramoléculaire de cette migration.<sup>c</sup>

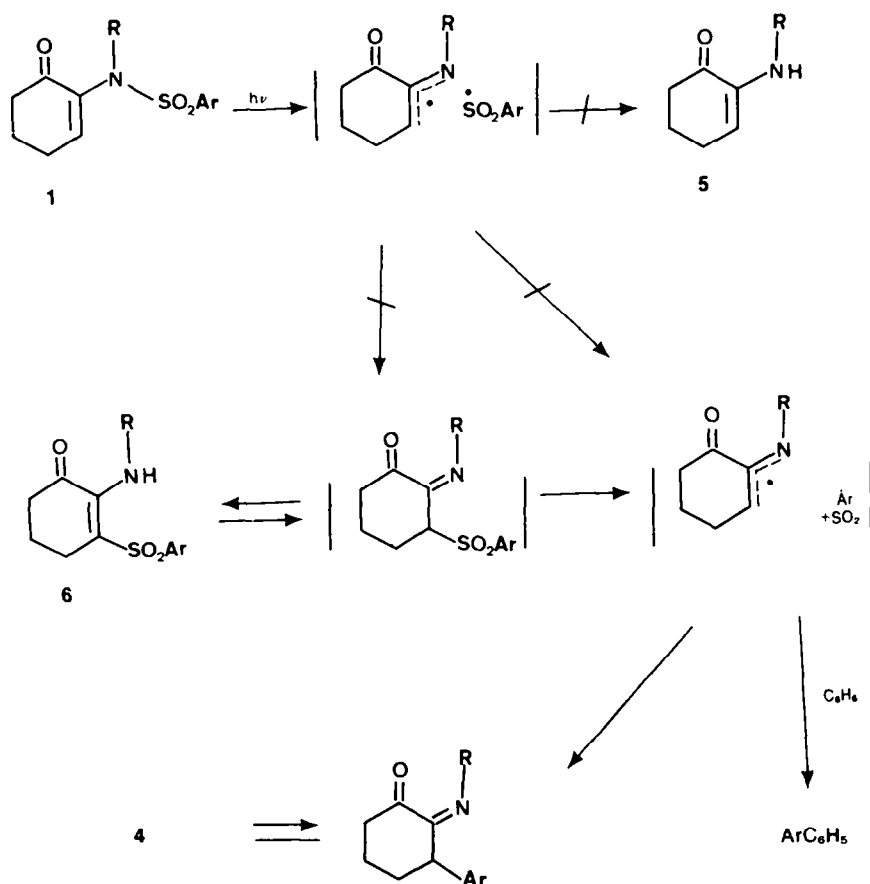
Un tel mécanisme implique donc un comportement radicalaire de l'état triplet de l'énone et présente une grande analogie avec la réaction récemment décrite par Speckamp et coll.<sup>21</sup> et résumée dans le Schéma 4.

La formation d'un intermédiaire biradicalaire cyclique pentagonal plus qu'hexagonal présente de multiples analogies en chimie radicalaire.<sup>22</sup>

Les résultats de l'irradiation de **1b** en présence de TBS à 366 nm sont également en faveur d'un tel schéma réactionnel. On constate en présence de TBS que le

<sup>b</sup> La faible teneur en  $(ArH)_2$  détectée en C.P.V. (traces) peut être expliquée par une rupture C-S initiale.<sup>16</sup>

<sup>c</sup> Lorsque l'énergie de triplet est localisée sur le noyau arènesulfonyl de **1h**, l'interaction de la liaison éthylénique de l'énone avec le noyau aryle devrait conduire cependant au même type d'intermédiaire.



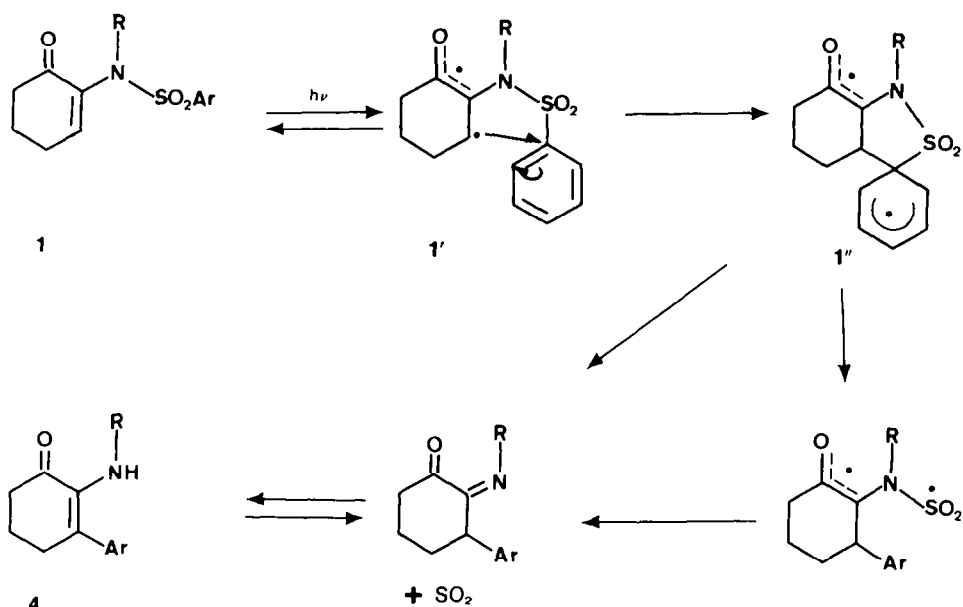


Schéma 3.

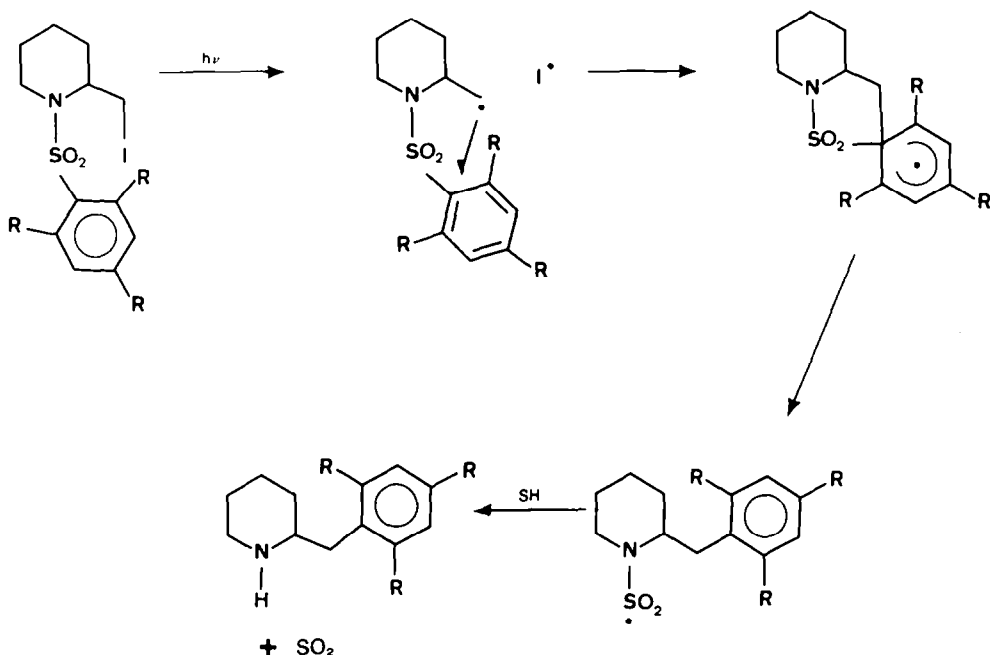
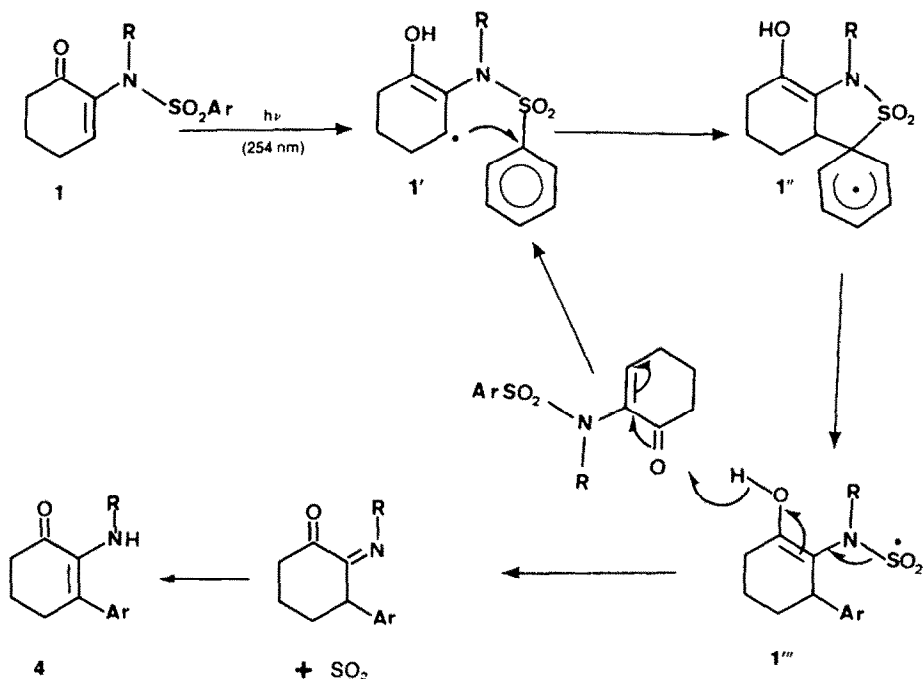
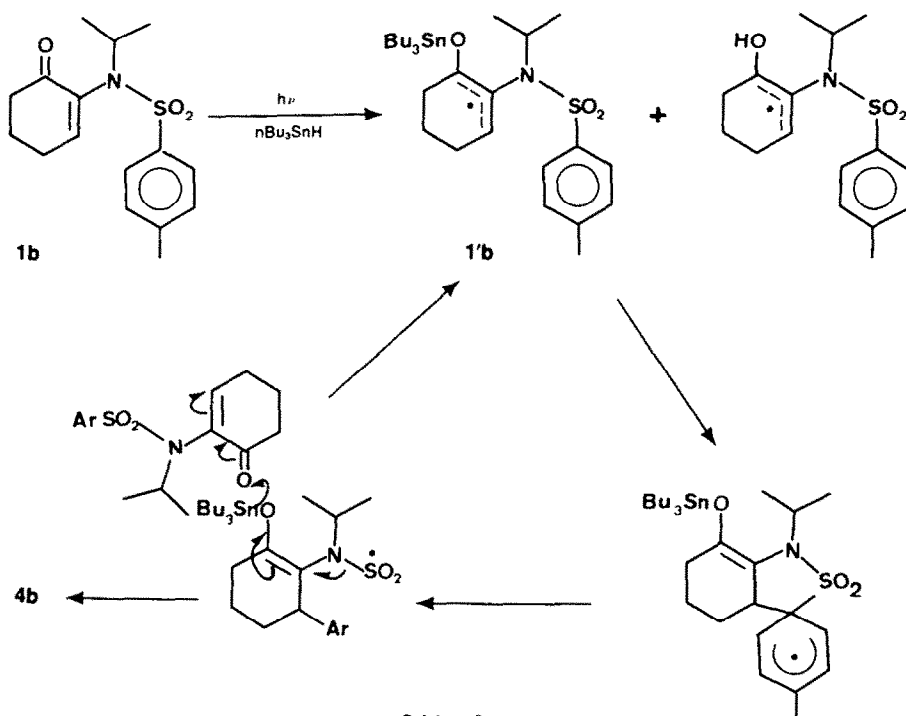


Schéma 4.

rendement quantique  $\Phi_{4b}$  est multiplié par 3. La réduction, sous l'action de la lumière UV, des énone conjuguées par le TBS fait intervenir un mécanisme radicalaire en chaîne où un radical  $n\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$  peut se fixer sur l'oxygène du carbonyle<sup>10</sup> et induire la formation d'un radical allylique susceptible ici de provoquer une migration du groupe aryle. Une suite de transformations analogues à celles du schéma précédent et représentées dans les Schémas 5 et 6 rend compte de la réaction. Nous n'avons pas cherché à caractériser dans le milieu réactionnel, les produits de réduction de 1b et 4b normalement attendus.

A 254 nm, la formation de 4 peut provenir à la fois de

la réorganisation décrite pour l'état triplet et d'une composante radicalaire en chaîne indiquée par  $\Phi_{4b} > 1$  dans l'éther et par l'augmentation du rendement quantique  $\Phi_{4b}$  en fonction de la concentration en 1b. D'autre part, l'augmentation du rendement quantique plus importante dans l'éther que dans le benzène, lorsque l'on irradie à 254 nm au lieu de 366 nm, suggère qu'un radical cétyle obtenu par arrachement d'un atome d'hydrogène au solvant pourrait être à l'origine d'une décomposition radicalaire de 1 selon le processus décrit dans le Schéma 6. Le radical cétyle 1' subirait une substitution de type ipso, suivie d'une désulfonation. Un transfert d'hydrogène de 1'' ou du radical désulfoné, qui en résulte, à une molécule



d'énone 1 (sensibilisation chimique) produirait à la fois le composé 4 et un équivalent de 1' susceptible à son tour de réagir.

Les essais dans le benzène sont intéressants dans la mesure où plus de 90% de la lumière est absorbée par le solvant. Etant donné que les rendements quantiques  $\Phi_4$  observés dans ce solvant sont supérieurs ou voisins du rendement quantique de passage intersystème pour le benzène<sup>23</sup> une sensibilisation du triplet de l'énone ne

peut seule expliquer les résultats et l'on doit conclure qu'une composante radicalaire intervient également dans ces conditions. L'origine du biphényle pourrait être due à l'addition sur le benzène de radicaux phényles formés après arrachement d'un hydrogène au solvant par l'énone excitée ou un radical intermédiaire.

Les essais de sensibilisation par les cétones aromatiques montrent qu'une sensibilisation chimique intervient dans une certaine mesure. Ainsi  $\Phi_{4a}^{sens} = 0,06$



lorsque la cétone de Michler est utilisée comme sensibilisateur et que le transfert d'énergie à l'énone **1a** est fortement endothermique. Lorsqu'un transfert d'énergie de la cétone de Michler excitée à l'état triplet à l'énone **1f** ou **1g** est exothermique, les rendements quantiques en **4f** et **4g** respectivement sont considérablement augmentés.

L'absence de réaction radicalaire en chaîne à 366 nm pourrait indiquer qu'un état excité différent de l'état triplet réactif à cette longueur d'onde est nécessaire pour arracher des hydrogènes au solvant (ou à une autre molécule de substrat) et initier ainsi le processus en chaîne observé à 254 nm. Dans l'état actuel, il n'est pas possible d'en préciser la nature. Cependant, la diminution du rendement quantique de la réaction, à 313 nm, pour une irradiation à la fois des transitions  $n, \pi^*$  et  $\pi, \pi^*$ , par rapport aux résultats obtenus à 366 nm pour l'excitation de la bande  $n, \pi^*$ , pourrait traduire une variation de l'efficacité du passage intersystème avec la longueur d'onde d'excitation.<sup>24</sup> On pourrait donc envisager qu'un état excité triplet  $T_2$  à fort caractère  $n, \pi^*$  soit peuplé lors des irradiations à 254 nm et soit responsable de l'arrachement d'hydrogène.<sup>25</sup>

Enfin, il est intéressant d'examiner la nature des groupements nécessaires à cette réaction de photodésulfonation. Si l'on remplace l'atome d'azote par un atome d'oxygène, la migration du groupe aryle et la désulfonation sont également observées;<sup>26</sup> cependant, aucune composante radicalaire en chaîne ne peut être détectée. Enfin, la présence du carbonyle semble absolument indispensable pour permettre l'apparition d'un site radicalaire sur le carbone 3 et la réaction de substitution ipso qui en résulte. En absence de carbonyle, la migration 1,3 du groupe sulfonyle (photo-Fries) est souvent le seul processus détecté.<sup>27</sup>

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres UV ont été enregistrés sur un appareil Acta III Beckman et les spectres d'émission ont été effectués sur un appareil Perkin-Elmer MPF3 à l'Université de Paris VI. Les produits étudiés dans le méthyl tétrahydrofurane ont été préalablement bisublimés et les spectres de phosphorescence ont été enregistrés à 77 K.

### Mesure des rendements quantiques

Les mesures des rendements quantiques de formation des produits de désulfonation-arylation et des rendements quantiques de disparition des produits de départ sont effectuées par comparaison à un actinomètre chimique. La concentration des produits est telle que toute la lumière émise par la lampe est absorbée par les produits ( $D.O. > 1$ ). La concentration est souvent de  $5 \times 10^{-2}$  M à 366 nm,  $10^{-2}$  M à 313 nm, et  $10^{-2}$  M à 254 nm. Les analyses sont effectuées en CPV analytique au moyen d'un appareil Girdel 75 FS 2 à ionisation de flamme, sur SE 30 2% - WAW 2 m. Une courbe d'étalonnage a été tracée pour chaque produit analysé. Les surfaces obtenues en CPV sont déterminées à l'aide d'un intégrateur numérique LTT modèle 4200. Les étalons utilisés ont été l'eicosane (170°) pour **1b** et **1e**, l'androstène (205°) pour **1f**, le diméthyl-4,4-cholestène-2 (210°) pour **1g**, le cholestanol (220°) pour **1c** et le triphénylcarbinol (175°) pour **1a** et **1h**.

#### (a) Rendements quantiques à 313 nm

L'irradiation est effectuée au moyen d'une lampe HOQ Philips 400 W munie d'une filtre chimique de 1 cm d'épaisseur constitué d'une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  (50 g/l) et  $K_2CrO_4$  (200 mg/l). Le pourcentage de lumière transmise est de 35%.

La valérophénone est utilisée comme actinomètre. On dose la formation d'acétophénone lors de l'irradiation de la valérophénone à la concentration de  $10^{-2}$  M ( $\Phi = 0,33$ ).<sup>28</sup> L'étalon introduit pour le dosage de l'acétophénone est le dodécane. L'analyse est faite

sur une colonne OV 17, 10%, WAW 60/80 de longueur 2 m. Température du four: 130°, température de l'injecteur: 240°. Coefficient de réponse de l'acétophénone: 0,8.

#### (b) Rendements quantiques à 366 nm

On utilise une lampe TQ 150 avec, soit un filtre optique Corner filter ayant une transmission de 46%, soit un filtre chimique composé de  $Pb(NO_3)_2$  (0,8 g) et Na Br (75 g) en solution dans l'eau ( $100 \text{ cm}^3$ ) ( $l = 1 \text{ cm}$ ).

Comme actinomètre, on utilise le ferrioxalate de potassium ( $\Phi = 1,21$ ). Le complexe de l'oxalate ferreux formé avec la 1-10 phénanthroline absorbe à 510 nm; la quantité de  $Fe^{2+}$  formé est dosée au moyen d'un appareil ultraviolet Beckman de type Acta III.

#### (c) Rendements quantiques à 254 nm

La lampe TNN 15 (15 W) émet à 254 nm. L'actinomètre utilisé est soit le ferrioxalate de potassium, soit la cyclopentanone pure non dégazée qui conduit à la formation de pentène-4 al ( $\Phi = 0,38$ ).<sup>29</sup>

### Rendement quantique en fonction de la concentration

#### (a) 254 nm

Une étude du rendement quantique en fonction de la concentration a été effectuée sur le composé **1b** à 254 nm en solution dans l'éther ( $3 \text{ cm}^3$ ). L'eicosane ( $7,2 \times 10^{-4}$  g) est introduit dans chaque tube après irradiation; le dosage des produits est effectué en C.P.V.

#### (b) 366 nm

**1b** a été irradié dans l'éther à une concentration comprise entre  $5 \times 10^{-2}$  M et  $10^{-1}$  M (une concentration inférieure à  $5 \times 10^{-1}$  M entraîne une densité optique inférieure à 1).

### Essais d'inhibition

#### (1) Inhibition par le pipérylène

L'étude d'inhibition par le pipérylène a été effectuée à 254 nm dans l'éther ( $10 \text{ cm}^3$ ) sur le composé **1b**, l'étalon utilisé étant l'eicosane (0,004 g). Le dosage du composé **4b** n'a pas été possible en CPV à cause d'interférences du pic de **4b** et des produits de décomposition du pipérylène.

#### (2) Inhibition par le naphthalène

**1b** ou **1b** ( $10^{-2}$  M  $L^{-1}$ ) en solution étherée ( $6 \text{ cm}^3$ ) ont été irradiés à 366 nm en présence d'une quantité croissante de naphthalène (de 0 à  $10^{-1}$  M  $L^{-1}$ ). L'eicosane est utilisé comme étalon interne ( $5 \times 10^{-4}$  g).

#### (3) Inhibition par l'acétylacétonate de fer $Fe(ACac)_3$

Cette étude a été effectuée à 254 nm sur composés **1b** et **1g** ( $5 \times 10^{-1}$  M) en solution dans l'éther ( $3 \text{ cm}^3$ ) en présence de quantités croissantes de  $Fe(acac)_3$  (de 0 à  $10^{-2}$  M).

Malgré la forte absorption des composés **1b** et **1g** à 254 nm, l'acétylacétonate de fer absorbe une partie de la lumière. Une correction des surfaces a donc été effectuée.

### Réaction croisée

La réaction croisée a été effectuée à 366 nm et 254 nm entre le produit **1h** (0,05 g) et **1b** (0,1 g) en solution dans l'éther ( $100 \text{ cm}^3$ ). Après évaporation du solvant, les produits sont séparés sur plaque de silice à l'aide du mélange éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (8/2), le groupe des produits tosylés possède un RF supérieur à celui du groupe des produits naphtylés. Après séparation, les deux groupes de produits sont analysés en RMN.<sup>5</sup>

### Détection des composés aromatiques

#### (1) Détection du biphenyle

La *N*-isopropylbenzènesulfonamido-2 cyclohexène-2-one (0,05 g) **1e** en solution dans le benzène ( $10 \text{ cm}^3$ ) est irradiée à 254 nm pendant 5 h.

La détection du biphenyle a été effectuée sur:

- SE 30 10% WAW 1,5 m à 160°
- Carbowax 20 M 25% WAW 1 m à 150°
- $\Phi F_1$  30 à 160°.

Sur chacune des colonnes employées, un pic ayant un temps de rétention correspondant au biphenyle est détecté.

## (2) Détection du toluène

Le composé *N*-isopropyl-*p*-toulènesulfonamido-2-cyclohexène-2-one ( $10^{-1}$  M) est irradié dans l'éther soit à 254 nm, soit à 366 nm jusqu'à un taux de conversion de 90%.

La détection du toluène a été faite en CPV sur:

— OV 17 WAW — 1,5 M  $t^{\circ} = 100^{\circ}$   
— Apiezon W — 1 m T\*  $= 110^{\circ}$ .

## Réaction en présence de l'hydruure de tri-*n*-butylétain à 366 nm

**1b** (0,03 g) dans un solvant, benzène ou isopropanol ( $10\text{ cm}^3$ ), est irradié à 366 nm pendant 7 min. en présence d'hydruure de tri-*n*-butylétain ( $10^{-2}$  M). Après l'irradiation, de l'eau ( $1\text{ cm}^3$ ) est ajoutée, ainsi que de l'eicosane (0,004 g).

Nous avons vérifié auparavant que le produit formé lors de l'irradiation avec l'hydruure de tri-*n*-butylétain était bien le produit **4b** (IR, RMN). De plus, après séparation de **4b** par chromatographie sur couche mince de gel de silice, aucun autre produit n'a le même temps de rétention CPV analytique que le produit **4b**. L'actinomètre utilisé est le ferrioxalate de potassium.

## Rendements quantiques de sensibilisation

### (a) par la cétone de Michler

**1a**, **1f** ou **1h** (0,025 g) et de la cétone de Michler (0,020 g) sont dissous dans du benzène (7 ml) et irradié à 366 nm. La densité optique du sensibilisateur est plus forte que celle de **1** à la longueur d'onde d'irradiation (366 nm). L'actinomètre utilisé est la valérophénone, l'étalon interne pour **1f** et **1h** est le cholestène-5.

### (b) par la benzophénone

**1a** ou **1o** (0,02 g) et de la benzophénone (0,13 g) sont dissous dans du benzène et irradiés à 366 nm. Après irradiation, on introduit une quantité d'eicosane et de triphénylcarbinol respectivement comme étalon, puis on dose les produits en CPV. La valérophénone est utilisée comme actinomètre.

## RÉFÉRENCES

- <sup>1a</sup>A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Tetrahedron Letters* 2767 (1972);  
<sup>b</sup>J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Ibid.* 4637 (1973); <sup>c</sup>A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Ibid.* 959 (1975); <sup>d</sup>A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 351 (1977); <sup>e</sup>A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Tetrahedron* 34, 1509 (1978).
- <sup>2</sup>J. C. Arnould et J. P. Pete, *Tetrahedron Letters* 2463 (1975).
- <sup>3a</sup>A. G. Schultz et J. C. Chiu, *Chem. Chem. Comm.* 29 (1978); <sup>b</sup>J. C. Arnould et J. P. Pete, *Tetrahedron Letters* 2459 (1975).
- <sup>4a</sup>*cf. ref. 3b*; <sup>b</sup>J. C. Arnould, A. Enger, A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Tetrahedron* 35, 2501 (1979).
- <sup>5</sup>J. C. Arnould, J. Cossy et J. P. Pete, *Tetrahedron* 36, 7585 (1980).
- <sup>6</sup>J. C. Arnould, J. Cossy et J. P. Pete, *Tetrahedron Letters* 3919 (1976).
- <sup>7</sup>A. Lamola: Energy transfer and Organic photochemistry, dans: *Technique of Organic Chemistry*, Vol XIV, p. 50 Wiley Interscience, New York (1969).
- <sup>8a</sup>G. S. Hammond et R. P. Foss, *J. Phys. Chem.* 68, 3739 (1964);  
<sup>b</sup>F. Wilkinson, *Pure Appl. Chem.* 41, 661 (1975).
- <sup>9</sup>R. C. Michelson et L. F. Lonks, *J. Chem. Ed.* 52, 652 (1975).
- <sup>10</sup>M. Pereyre et J. C. Pommier, *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis* (Ed. D. Seifert), p. 161. Elsevier, Amsterdam (1976) et réf. citées.
- <sup>11</sup>D. Bullös, *Advances in Photochemistry*, Vol. 8, p. 109. Wiley Interscience New York (1971).
- <sup>12</sup>M. Nozaki, T. Okada, R. Noyori et M. Kawanisi, *Tetrahedron* 22, 2177 (1966).
- <sup>13</sup>Ce schéma avait été proposé comme probable dans une communication préliminaire (cf. Ref. 6).
- <sup>14</sup>Y. Tamma, H. Kiyokawa et Y. Kita, *Chem. Pharm. Bull.* 27, 676 (1979).
- <sup>15</sup>J. P. Pete et C. Portella, *J. Chem. Res. (S)*, 20 (1979); *J. Chem. Soc. (M)*, 209 (1979); et rf. citées.
- <sup>16</sup>J. P. Pete et C. Portella, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 275 (1980).
- <sup>17</sup>D. F. De Tar, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4058 (1967).
- <sup>18a</sup>R. Bonneau et P. Fornier de Violet, *C. R. Acad. Sci. (C)* 248, 631 (1977); <sup>b</sup>R. Bonneau, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3816 (1980).
- <sup>19</sup>J. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella et Z. Janousek, *Angew. Chem. Int. Ed.* 18, 917 (1979).
- <sup>20</sup>M. Tiecco, 2nd Int. Symp. Organic Free Radicals, Editions du C.N.R.S., Paris, p. 423 (1978).
- <sup>21a</sup>W. N. Speckamp et J. J. Köhler, *J.C.S. Chem. Commun.* 166 (1978); <sup>b</sup>J. J. Köhler et W. N. Speckamp, *Tetrahedron Letters* 631 (1977).
- <sup>22</sup>J. W. Wilt, *Free Radicals* (Ed. J. J. Kochi), Vol. I, p. 333. Wiley Interscience (1973).
- <sup>23</sup>S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, p. 49. Marcel Dekker, New York (1973).
- <sup>24</sup>W. Amrein, I. M. Larsson et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta.* 57, 2519 (1974).
- <sup>25</sup>P. J. Wagner, *Pure Appl. Chem.* 49, 259 (1977).
- <sup>26</sup>A. Feigenbaum, J. P. Pete et D. Scholler, *Tetrahedron Letters* 537 (1979).
- <sup>27</sup>A. Graftieaux et J. Gardent, *Ibid.* 3321 (1972).
- <sup>28</sup>P. J. Wagner, I. E. Kochevar et A. E. Kemppainen, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7489 (1972).
- <sup>29</sup>P. Dunion et C. N. Trumbore, *Ibid.* 87, 4211 (1965).