

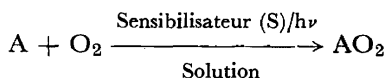
# PHOTOOXYDATION DES DÉRIVÉS AROMATIQUES

J. RIGAUDY

École Supérieure de Physique et de Chimie, Faculté des Sciences de Paris, France

## INTRODUCTION

Il est bien connu que divers types de composés organiques, A, sont susceptibles d'additionner l'oxygène moléculaire par irradiation en solution, en présence de photosensibilisateurs tels que l'éosine, le rose Bengale ou le bleu de méthylène, en formant des dérivés de formule  $AO_2$ , conformément au schéma suivant:



Dans le cas des diènes conjugués cycliques, cette "autoxydation photosensibilisée" conduit à des endoperoxydes transannulaires et de nombreux exemples de cette réaction ont été décrits dans les séries du cyclopentadiène, du cyclohexadiène-1,3 ou du cycloheptadiène-1,3<sup>1</sup>. Elle s'effectue de même régulièrement avec certains diènes hétérocycliques, en particulier avec les furannes<sup>2</sup> et les pyrroles *N*-substitués<sup>3</sup>, aboutissant alors à des endoperoxydes peu stables dont on n'isole le plus souvent que les produits de transformation (Figure 1).

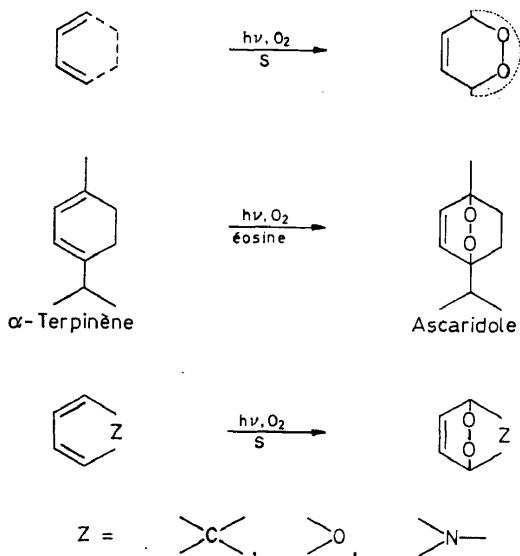
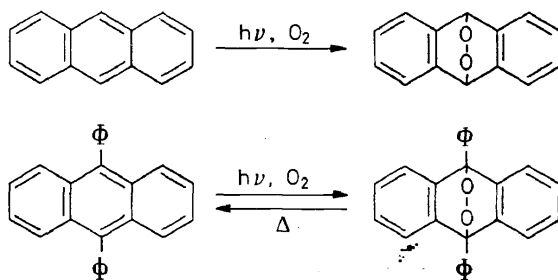


Figure 1. Autoxydation photosensibilisée des diènes conjugués

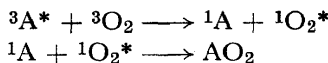
Depuis la découverte initiale de la "photooxydation" du rubrène (tétra-phénylnaphtacène) par Moureu et Dufraisse en 1926, on savait qu'une addition d'oxygène avec formation d'endoperoxydes peut se produire également par irradiation *directe* de dérivés naphtacéniques ou anthracéniques<sup>4, 5</sup>. La photooxydation des dérivés aromatiques paraissait différer de l'autoxydation photosensibilisée des diènes par le fait qu'elle n'exigeait pas l'adjonction d'un photosensibilisateur; toutefois, plusieurs études quantitatives permettent maintenant de considérer comme analogues les deux types de réaction, les dérivés aromatiques étant capables de jouer eux-mêmes le rôle de photosensibilisateurs<sup>6</sup> (cf. *Figure 2*).



*Figure 2.* Autoxydation photosensibilisée des acènes

Récemment, il a été montré que de tels endoperoxydes ou "photooxydes" pouvaient également être obtenus à l'obscurité en traitant les substrats par de l'oxygène excité, vraisemblablement "singulet", produit chimiquement par décomposition hétérolytique de l'eau oxygénée ou des peracides en solution alcaline (Foote et Wexler<sup>7</sup>; McKeown et Waters<sup>8</sup>) ou encore par décharge électrique (Corey et Taylor<sup>9</sup>). On a donc de sérieux raisons de penser que dans la photooxydation, l'action du photosensibilisateur est de porter l'oxygène à l'état excité singulet par transfert d'énergie électronique et que la formation des endoperoxydes résulte en fait d'une addition de l'oxygène singulet sur le substrat dans son état fondamental selon un processus formellement analogue à celui de la synthèse diénique (voir lit.<sup>8</sup>).

Après les mesures cinétiques de Gollnick et Schenck<sup>10</sup> et de Stevens<sup>11</sup> qui démontrent que l'excitation de l'oxygène doit provenir d'une annihilation triplet-triplet, le double rôle des dérivés aromatiques dans la photooxydation, celui de photosensibilisateurs et celui de substrats, peut par suite être représenté par les deux équations suivantes:



Nos résultats se rapportent en premier lieu à:

### LA FIXATION DE L'OXYGÈNE SINGULET SUR LES DÉRIVÉS ANTHRACÉNIQUES

En série aromatique, ce sont les dérivés anthracéniques qui ont fait l'objet des plus nombreux travaux consacrés à la photooxydation du fait de la variété des substituants qu'il est possible d'introduire sur le noyau, en *méso* ou sur les benzos extérieurs. En particulier, Ch. Dufraisse et ses élèves

PHOTOXYDATION DES DÉRIVÉS AROMATIQUES

ont rassemblé une riche moisson d'informations concernant l'influence des substituants sur la photooxydabilité des anthracènes et sur l'aptitude des photooxydes formés à régénérer par pyrolyse l'oxygène gazeux et le corps de départ<sup>4, 5</sup>. Dernièrement, une étude de réactivités relatives, limitée aux cas du diméthyl-9,10 et du diphenyl-9,10 anthracènes, est venue confirmer l'effet des substituants *méso* sur la vitesse de photooxydation, c'est-à-dire d'addition de l'oxygène singulet, les substituants méthyles se révélant nettement plus favorisant que les phényles (Wilson<sup>12</sup>).

Nos constatations, essentiellement qualitatives, concernent l'influence des substituants fixés en positions 1-4 du noyau anthracénique sur les points de fixation de la molécule d'oxygène excité.

Parmi les photooxydes anthracéniques anciennement décrits, celui du diméthoxy-1,4 diphenyl-9,10 anthracène (*Figure 3*, R = CH<sub>3</sub>) s'était fait remarquer par deux particularités saillantes: tout d'abord, il se dissocie spontanément dès la température ordinaire alors que pour les autres photooxydes, la libération d'oxygène ne s'effectue qu'entre 100 et 200°; de plus, cette dissociation s'accompagne d'une luminescence exceptionnellement intense<sup>13, 14</sup>. A l'époque où le corps fut obtenu, on lui avait attribué la constitution d'un endoperoxyde *méso* sans démonstration mais par raison d'analogie avec celles des photooxydes d'anthracène, de diphenylantracène et de rubrène qui avaient été établies sans ambiguïté par des hydrogénations catalytiques aboutissant aux *mésodiquinols cis* correspondants<sup>15</sup>.

Reprenant l'étude de ce photooxyde en vue d'établir l'origine de l'émission lumineuse liée à sa dissociation, nous nous sommes aperçus que la constitution admise était incorrecte: le pont épidioxy s'y trouve fixé, non pas en "*méso*", mais en "*benzo*", c'est-à-dire sur les sommets 1 et 4. Les arguments que nous avons pu apporter en faveur de la nouvelle structure sont tirés d'études spectrographiques et chimiques<sup>16</sup>.

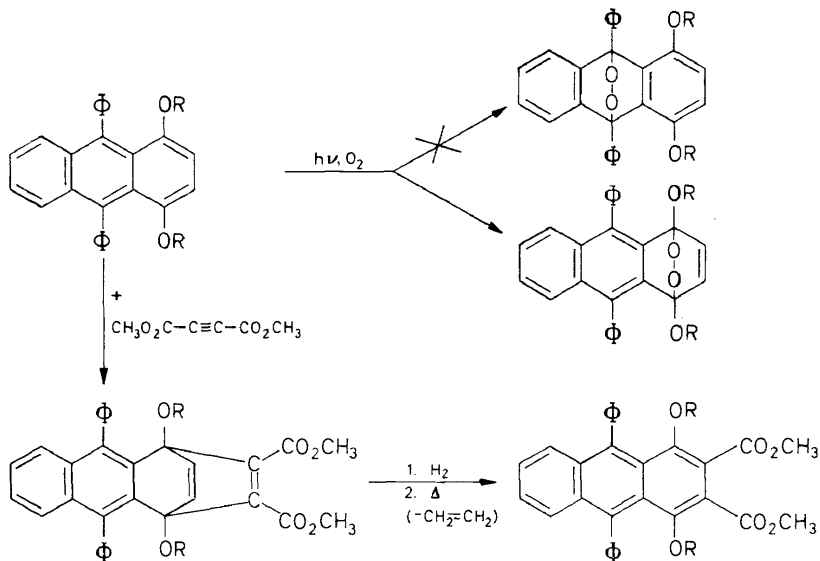


Figure 3. Autoxydation photosensibilisée des dialkoxy-1,4 diphenyl-9,10 anthracènes

On constate ainsi, en premier lieu, que le spectre U.V. de ce composé présente une allure typiquement diphenylnaphthalénique. En fait, il est pratiquement superposable à celui du produit formé par addition diénique de l'acétylènedicarboxylate de méthyle sur le diéther anthracénique, dont la structure d'adduct 1-4 a été établie de manière indubitable par voie chimique<sup>17</sup>. La méthode utilisée consistait en une hydrogénation sélective de la double liaison la moins substituée, suivie d'une thermolyse conduisant, par clivage rétrodiénique, à de l'éthylène et au dérivé dicarbo-méthoxylé en 2-3 du diéther anthracénique de départ. Une première remarque est à faire ici, à propos du caractère de philodiène que l'on attribue à la molécule d'oxygène excitée à l'état singulet<sup>1, 8</sup>; la concordance des localisations entre photooxydation et synthèse diénique qui est notée pour l'anthracène lui même et ses dérivés alcoylés en *méso* et que l'on retrouve dans le cas présent n'est pas une règle absolue. Ainsi, le diphenyl-9,10-anthracène, qui fixe l'oxygène en 9-10, additionne la plupart des philodiènes, et en particulier l'acétylènedicarboxylate de méthyle, en 1-4<sup>18</sup>.

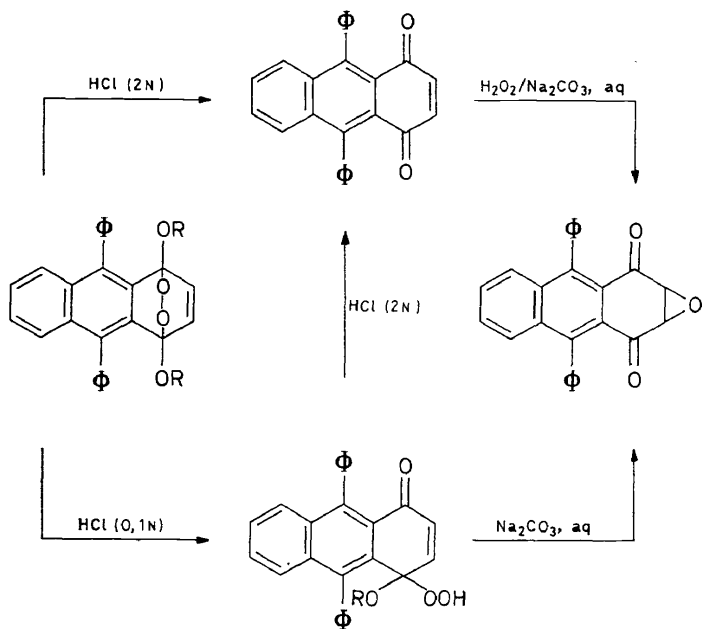


Figure 4. Hydrolyse des épidioxy-1,4 dialcoxy-1,4 diphenyl-9,10 anthracènes

Une preuve supplémentaire de la présence en 1-4 du pont épidioxy chez le photooxyde de diméthoxy-1,4 diphenyl-9,10 anthracène a pu être déduite de son comportement en milieu acide; en effet, celle-ci a pour conséquence que le corps peut être considéré comme un diacétal mixte, d'un genre spécial certes, mais devant subir dans ces conditions une double hydrolyse très facile en diphenyl-9,10 anthraquinone-1,4 avec libération d'eau oxygénée ou d'hydroperoxyde de méthyle (cf. Figure 4). Une telle hydrolyse se produit effectivement lorsqu'on traite une solution du photooxyde dans le dioxanne par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique

2 N et l'on peut titrer le composé peroxydique libéré de la manière habituelle. Nous avons constaté en outre qu'en opérant à basse température et avec une solution acide plus diluée (0,1 N), il était possible de limiter l'hydrolyse à l'une des deux fonctions acétal et d'isoler par suite, en rendement élevé, un  $\alpha$ -méthoxy-hydroperoxyde relativement stable<sup>19</sup>. Cet  $\alpha$ -méthoxy-hydroperoxyde fournit évidemment la quinone-1,4 si on le soumet à l'action de l'acide chlorhydrique plus concentré ou encore à celle de la triphénylphosphine. De plus, il subit en milieu alcalin une réaction très nette bien que d'un autre genre: l'agitation de sa solution dans le tétrahydrofur avec une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  détermine sa transformation instantanée en époxy-2,3 dihydro-2,3 diphényl-9,10 anthraquinone-1,4. Nous avons vérifié que le nouveau composé ainsi obtenu est bien identique à celui qui se forme quand on traite la quinone-1,4 par de l'eau oxygénée concentrée en milieu alcalin. Le caractère quasi-intégral de la transformation de l'hydroperoxyde en époxyde et le fait qu'elle ne s'accompagne pas de la production accessoire de diphényl-9,10 anthraquinone-1,4 donnent à penser qu'il s'agit là d'un processus d'époxydation intramoléculaire. Un processus analogue a d'ailleurs été envisagé pour expliquer l'une des transformations que subit, par chauffage dans le méthanol, l'hydroperoxyde résultant de l'autoxydation photosensibilisée du tétraphénylpyrrole<sup>20</sup>.

Toutes les observations précédentes ont été retrouvées dans le cas du photooxyde du dibenzoyloxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène (*Figures 3 et 4*,  $\text{R} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) qui était connu pour être beaucoup plus stable que son analogue diméthoxylé<sup>21</sup> et qui, de ce fait, est beaucoup plus facile à manipuler; à l'état solide, ce composé ne se dissocie que très lentement à la température ordinaire.

La grande sensibilité à l'hydrolyse de ce type d'endoperoxydes-1,4 explique les difficultés qui avaient été rencontrées auparavant dans les essais d'obtention des photooxydes des dialcoxy-1,4 anthracènes, dépourvus de restes phényles en *méso*, par irradiation directe dans le sulfure de carbone<sup>22</sup>. Sous l'effet de l'irradiation à l'air, il se forme dans les solutions, sans doute par autoxydation photosensibilisée, des résines à caractère acide qui, en présence d'humidité, sont susceptibles de catalyser l'hydrolyse des photooxydes éventuellement formés. En utilisant notre technique de photooxydation directe dans l'éther, à  $-50^{\circ}\text{C}$ <sup>16</sup>, nous avons pu par contre obtenir régulièrement ces photooxydes de dialcoxy-1,4 anthracènes, avec  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (*Figure 5*)<sup>23</sup>, voir aussi<sup>22</sup>. Ils se révèlent beaucoup plus instables encore que les précédents; leur dissociation, qui est également lumineuse, s'amorçant toujours rapidement dès la température ordinaire. Des arguments semblables à ceux qui ont été détaillés ci-dessus permettent d'affirmer que le pont épidioxy s'y trouve également fixé en 1-4 dans tous les cas et l'hydrolyse quasi-quantitative des solutions d'irradiation en anthraquinone-1,4 conduit à admettre qu'il ne se fait pas en quantités appréciables, dans nos conditions, de photooxydes *méso*, isomères de ceux qui ont été isolés.

Une nouvelle illustration de la discordance occasionnelle entre les localisations de la photooxydation et de la synthèse diénique nous est fournie maintenant par la comparaison des deux anthracènes diméthoxylés

en 1-4 portant ou non deux phényles en *méso*. Ces deux dérivés fixent également l'oxygène excité en 1-4; par contre, ils se comportent différemment dans l'addition diénique. Alors que le dérivé mésodiphénylé fixe très généralement les philodiènes en 1-4, son analogue non phénylé les additionne intégralement en *méso*. Nous avons vérifié dans ce dernier cas que l'addition s'effectue en *méso* non seulement avec les philodiènes classiques; acétylènedicarboxylate de méthyle ou anhydride maléique, mais encore

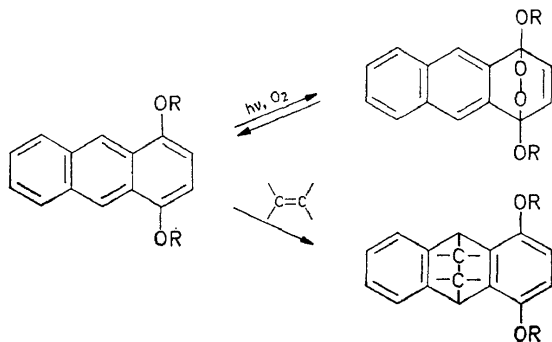


Figure 5. Photooxydation et addition diénique chez les dialcoxy-1,4 anthracènes

avec un philodiène aussi réactif que la phényl-4 triazoline-1,2,4 dione-3,5<sup>24</sup>, qui se fixe à froid, et même avec l'éthylène, molécule comparable à celle d'oxygène singulet par son faible encombrement (voir lit.<sup>8</sup>)<sup>25</sup>. Il se peut que la photooxydation fournisse en général le produit *cinétique* d'addition de l'oxygène alors qu'en synthèse diénique le produit que l'on recueille soit le plus souvent l'isomère le plus stable du point de vue *thermodynamique*. Il n'est pas exclu toutefois que des différences plus subtiles entre les intermédiaires réactionnels soient à invoquer pour expliquer ces discordances entre les deux types d'addition.

L'une des premières conséquences des résultats précédents, qui démontraient la possibilité d'une addition en 1-4 de l'oxygène, était évidemment la nécessité de revoir les constitutions d'endo-peroxydes *méso* qui avaient précédemment été admises par analogie pour certains photooxydes anthracéniques. Cette étude a été entreprise et divers cas ont déjà été traités; ainsi, celui du diméthyl-1,4 diphényl-9,10 anthracène (Figure 6) dont le produit de photooxydation avait été anciennement isolé avec quelques difficultés<sup>26</sup>.

L'irradiation directe (arc au Hg, Philips S.P. 500) de solutions diluées de l'hydrocarbure dans l'éther ou le chloroforme, placées dans des récipients en Pyrex, nous a conduits en fait à un mélange de deux photooxydes isomères qu'il était possible de séparer par chromatographie sur couche mince de gel de silice. Les caractéristiques spectrales, U.V. et R.M.N., des deux produits s'accordaient pour leur attribuer respectivement les constitutions d'endo-peroxydes 9-10 et 1-4. L'hydrogénation catalytique sur Pd permettait en outre une confirmation totale des structures puisqu'elle conduisait pour l'un des isomères, le photooxyde *méso*, à l'un des mésodiquinols (le *cis*) obtenus dans la condensation du phényllithium sur la diméthyl-1,4 anthraquinone-9,10, et pour l'autre, le photooxyde-1,4, à un diol saturé se déshydratant intégralement en hydrocarbure de départ par traitement au chlorure de

PHOTOOXYDATION DES DÉRIVÉS AROMATIQUES

thionyle. On pouvait même, avec le photooxyde-1,4, hydrogéner sélectivement sur Pt la double liaison carbonée et s'arrêter ainsi à un stade intermédiaire de réduction: l'épidoxy-1,4 diméthyl-1,4 diphényl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracène. Il faut ajouter qu'il n'apparaissait pas de différence notable entre les stabilités thermiques des deux photooxydes isomères; ils restituaient l'un et l'autre, à l'état gazeux et de manière presque intégrale, la molécule d'oxygène qu'ils renfermaient, par chauffage aux environs de 120°<sup>27</sup>.

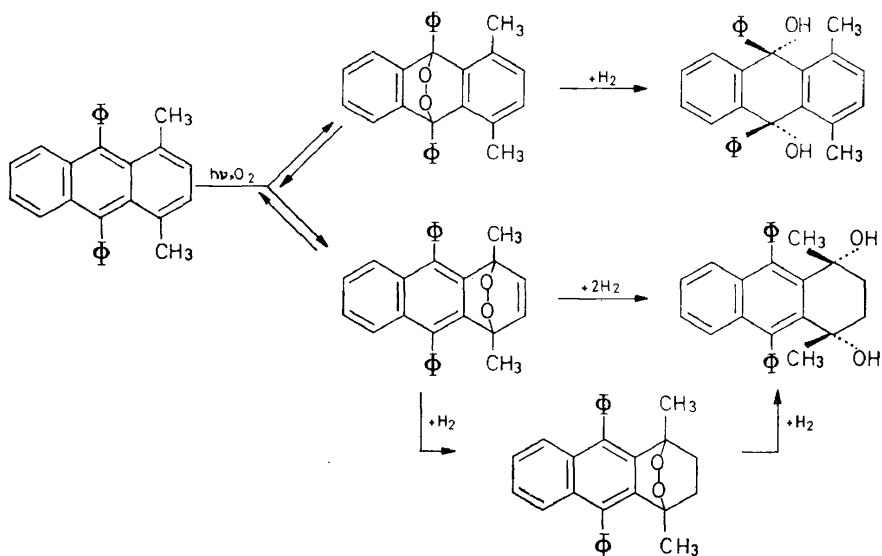


Figure 6. Autooxydation photosensibilisée du diméthyl-1,4 diphényl-9,10 anthracène

Toutes choses étant égales, la photooxydation directe du diméthyl-1,4 diphényl-9,10 anthracène est beaucoup moins rapide que celle de l'analogue diméthoxylé en 1-4 et, pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de protéger les photooxydes formés contre toute réaction photochimique ultérieure à l'aide d'un filtre. Nous avons utilisé une solution de nitrite de potassium (conc. 11%) qui arrête la plus grande partie des radiations de longueurs d'onde inférieures à 400 m $\mu$ . Lorsqu'on effectuait la photooxydation en chloroforme dans ces conditions, on trouvait, par dosage R.M.N. de la solution irradiée, les proportions suivantes des deux isomères: photooxyde-1,4, 70%; photooxyde-9,10, 30% et la température de réaction, qu'on a fait varier de -50° à +50°, ne paraissait pas avoir beaucoup d'influence sur ces proportions.

Si l'on opère dans un récipient en Pyrex, mais sans filtre, on recueille un mélange beaucoup plus complexe car le photooxyde 1-4 peut alors subir des transformations photochimiques diverses (Figure 7). Parmi celles-ci est à remarquer tout particulièrement la photodissociation, réaction anciennement mise en évidence sur le photooxyde de rubrène<sup>28</sup>, et dont l'effet est de régénérer l'hydrocarbure de départ. Le photooxyde 9-10 est également sujet à cette photodissociation mais elle nécessite alors une irradiation à

courtes longueurs d'onde (dans le Vycor, par exemple) et ne peut se produire dans le Pyrex. Il en résulte que dans ces conditions on voit s'accroître la proportion de photooxyde 9-10 (>40%) au cours de l'irradiation tandis que celle de son isomère 1-4 diminue beaucoup ( $\leq 10\%$ ).

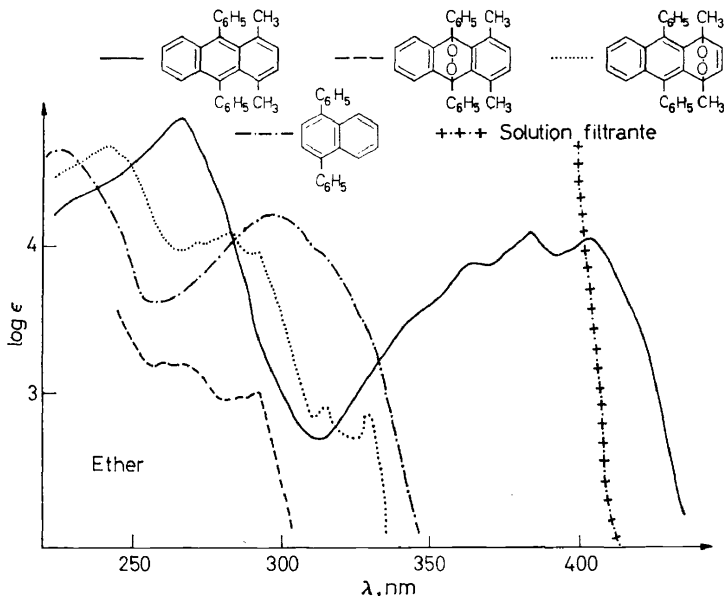


Figure 7. Spectres d'absorption du diméthyl-1,4 diphényl-9, 10 anthracène et des photooxydes dérivés

Un second cas dont l'étude a été reprise est celui du méthoxy-1 diphényl-9,10 anthracène<sup>29</sup> avec lequel on a trouvé également une compétition entre les positions 9-10 et 1-4 pour la fixation de l'oxygène singlet. L'irradiation à  $-50^\circ$  d'une solution de ce composé dans le tétrahydrofurane, effectuée en éliminant les radiations de  $\lambda < 355 \text{ m}\mu$  à l'aide d'un filtre en verre "Sovirel AUV", conduit à des proportions sensiblement égales des deux photooxydes isomères, 1-4 et 9-10<sup>30</sup>.

Avec le dichloro-1,4 diphényl-9,10 anthracène par contre, nous n'avons pas constaté la formation de photooxyde 1-4<sup>31</sup>. Nous avons vérifié que le produit unique qui était isolé (Rdt 75%), et qui s'est révélé identique au photooxyde précédemment décrit<sup>32</sup>, possède bien la structure d'endo-peroxyde *méso* qui lui avait été attribuée auparavant.

Bien que les quelques résultats précédents demeurent fragmentaires, il semble dès maintenant possible d'en déduire que c'est la présence de substituants donneurs d'électrons en positions 1 et 4 qui est susceptible d'accroître la vitesse d'addition de l'oxygène singlet sur ces positions et de la rendre ainsi compétitive avec l'addition en 9-10. En l'absence de tels substituants, la photooxydation en *méso* l'emporte toujours largement sur la photooxydation en "benzo" (1-4). La même conclusion doit pouvoir être étendue aux cas où les quatre sommets 1, 4, 9 et 10 portent simultanément des substituants donneurs. En effet, Lepage<sup>22</sup> a démontré, par hydrogénation,

PHOTOOXYDATION DES DÉRIVÉS AROMATIQUES

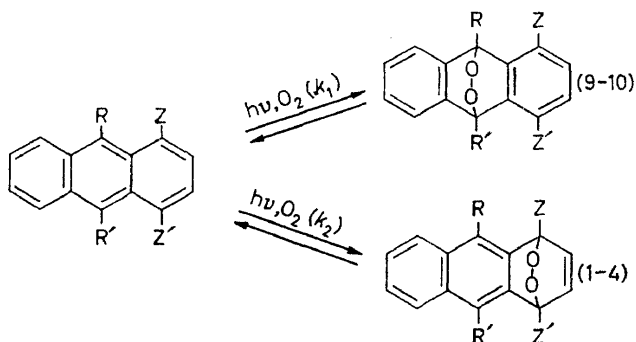


Figure 8. Influence des substituents sur l'orientation de la fixation de O<sub>2</sub> en série anthracénique

Pourcentages approximatifs des photooxydes formés

Substituents 1-4	Substituents 9-10	Photooxyde 1-4 (%)	Photooxyde 9-10 (%)
Z = Z' = H	R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; R' = H R = R' = H	0 0 0	100 100 100
Z = Z' = OCH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; R' = H R = R' = H	100 100 100	0 0 0
Z = Z' = CH <sub>3</sub>	R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	30
Z = OCH <sub>3</sub> , Z' = H	R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50	50
Z = Z' = Cl	R = R' = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0	100

que les photooxydes qu'il isolait après irradiation directe dans l'éther du tétraméthoxy-1,4,9,10 et du diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracènes possédaient bien la structure d'endoperoxydes *méso* (Figure 9); toutefois les réactions n'avaient pas été suivies de manière quantitative.

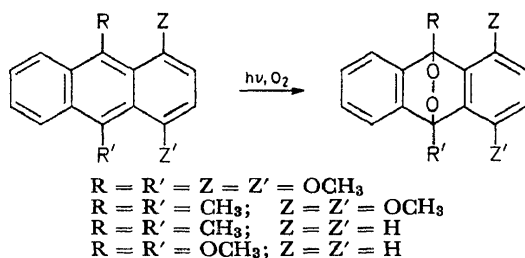


Figure 9. Photooxydation en *méso* chez les anthracènes substitués

Il faut remarquer à ce propos qu'un même effet favorisant des substituents donneurs sur la photooxydation en *méso* se manifeste lorsqu'on se limite à introduire deux de ces substituents en 9 et 10. C'est ce qui ressort, pour les

méthyles, des déterminations quantitatives de Melle Wilson<sup>12</sup>, et pour les méthoxyles, de l'observation qualitative de Dufraisse et Priou<sup>33</sup> selon laquelle le diméthoxy-9,10 anthracène se photooxyde avec une extrême rapidité.

Ces constatations s'accordent avec l'intervention dans la photooxydation d'un intermédiaire à caractère fortement électrophile, comme le serait l'oxygène singulet. Elles rejoignent les conclusions déduites par divers auteurs (voir en particulier<sup>34</sup>) de la comparaison des vitesses relatives d'autoxydation photosensibilisée de diverses oléfines. Dans cette réaction, qu'il ne faut pas confondre avec l'autoxydation photo-induite (du type Bäckström), la vitesse de formation de l'hydroperoxyde se trouve accrue considérablement par l'introduction de substituants alcoyles sur la double liaison, ce qui démontre le caractère électrophile de l'intermédiaire, qui serait également dans ce cas l'oxygène singulet.

### LA PHOTOOXYDATION DE DÉRIVÉS NAPHTALÉNIQUES

L'influence favorisante des substituants donneurs d'électrons, et en particulier des méthoxyles, sur l'addition photochimique de l'oxygène en série anthracénique suggérait évidemment d'étudier l'effet de tels groupements en série naphthalénique où les essais de photooxydation entrepris sur le naphthalène lui-même et sur le diphenyl-1,4 naphthalène s'étaient jusqu'alors révélés négatifs<sup>35</sup>. Il s'imposait par suite de choisir comme premiers exemples, le diméthoxy-1,4 naphthalène et son dérivé diphenylé en 5,8, les deux phényles étant susceptibles d'apporter un supplément de stabilité à un éventuel photooxyde.

La technique de photooxydation *directe* étant la plus simple avec les dérivés aromatiques, il était intéressant de s'assurer en premier lieu que ces diéthers naphthaléniques pouvaient jouer le rôle de photosensibilisateurs dans les réactions d'autoxydation photosensibilisée. Pour cette vérification, l'autoxydation photochimique du tétraphénylfulvène (*Figure 10*, R = H) paraissait tout indiquée, car elle est connue pour être fortement accélérée

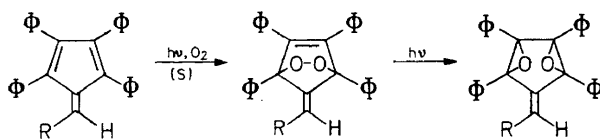


Figure 10. Autoxydation photosensibilisée des fulvènes

par des photosensibilisateurs de types divers<sup>36</sup>. Ainsi l'irradiation directe d'une solution éthérée, rouge, de tétraphénylfulvène ne provoque-t-elle qu'une lente décoloration et ne conduit-elle finalement qu'à un bis-époxyde provenant du réarrangement du photooxyde formé intermédiairement, alors qu'en présence d'un photosensibilisateur, on observe une réaction beaucoup plus rapide permettant de s'arrêter au photooxyde lui-même. Nous avons constaté que l'adjonction d'une proportion minimale (5% en poids) de diméthoxy-1,4 diphenyl-5,8 naphthalène à la solution éthérée de fulvène multipliait la vitesse de décoloration par un facteur de 40 environ et permettait d'isoler le photooxyde de fulvène<sup>37</sup> tandis qu'avec le diméthoxy-1,4

naphtalène l'accélération de la réaction restait très faible (facteur d'accélération voisin de 2) et ne permettait pas d'éviter une isomérisation partielle du photooxyde<sup>38</sup>; le premier dérivé naphtalénique, contrairement au second, pouvait donc constituer un photosensibilisateur avantageux.

En accord avec ces observations, le dérivé diphenylé se transformait en photooxyde en quelques minutes lorsqu'on irradiait par l'arc au Hg, haute pression, sa solution dans l'éther, refroidie vers  $-50^{\circ}\text{C}$ <sup>37</sup> (Figure 11). Au contraire, avec le diméthoxy-1,4 naphtalène, la photooxydation directe pour être complète exigeait une irradiation de beaucoup plus longue durée, et le photooxyde ne pouvait être isolé dans ces conditions car il se trouvait souillé de ses produits de transformation ultérieure. Nous avons pu malgré tout obtenir ce photooxyde à l'état pur, mais en utilisant un photosensibilisateur annexe: la benzanthrone, qui s'est révélée particulièrement avantageuse dans ce cas<sup>38</sup>.

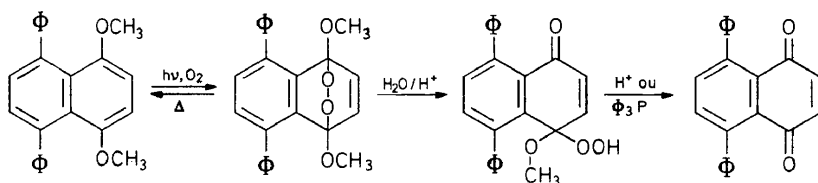


Figure 11. Autoxydation photosensibilisée du diméthoxy-1,4 diphenyl-5,8 naphtalène

Les photooxydes naphtaléniques ainsi préparés présentent des propriétés très analogues à celles des photooxydes 1-4 des anthracènes diméthoxylés en 1-4. A l'égal de ces derniers, ils sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse acide qui vient confirmer leurs structures, car elle conduit aux  $\alpha$ -naphtoquinones correspondantes par l'intermédiaire d' $\alpha$ -méthoxy-hydroperoxydes; ce type de composés s'est d'ailleurs révélé beaucoup plus stable en série diphenylée qu'en série simple. De plus, ces photooxydes naphtaléniques se décomposent rapidement dès la température ordinaire, même à l'état solide, et l'on a vérifié que le chauffage déterminait une dissociation importante en oxygène gazeux et dérivé naphtalénique d'origine. Dans le cas du photooxyde diphenylé, la dissociation instantanée par projection sur bloc chauffé s'accompagne de l'émission caractéristique d'une lueur bleue, très nettement perceptible dans l'obscurité. Une telle luminescence n'est pas perçue avec le photooxyde non phenylé, mais il est très probable que l'émission s'effectue essentiellement dans l'U.V.

On retrouve donc en série naphtalénique l'effet très favorable de deux méthoxyles introduits en 1-4 pour l'addition de l'oxygène singulet sur ces sommets et nous examinons actuellement le cas d'autres substituants donneurs placés dans ces positions sur le squelette du naphtalène. A ce propos, il faut mentionner que Wasserman et Keehn<sup>39</sup> ont récemment obtenu, par autoxydation photosensibilisée en méthanol de l'*anti*-paracyclonaphtane(2,2), un composé diméthoxylé qui dériverait d'un photooxyde intermédiairement formé. Dans ce dernier système, la déformation stérique du noyau naphtalénique viendrait accroître la réactivité diénique et favoriser par suite l'addition de l'oxygène.

## TRANSFORMATIONS ULTÉRIEURES DES PHOTOOXYDES "BENZO"

L'extension de la réaction de photooxydation à la série naphthalénique, et éventuellement à la série benzénique, est évidemment conditionnée par la stabilité des endoperoxydes correspondants. Nous venons de voir que les photooxydes anthracéniques en 1-4 ou naphthaléniques se dissociaient très facilement en oxygène gazeux et dérivés aromatiques d'origine par absorption d'énergie thermique ou radiante. Cette dissociation n'est pas la seule transformation à laquelle on peut s'attendre car nous avons constaté qu'ils sont également susceptibles de se réarranger en produits oxygénés plus stables, tout comme le font les endoperoxydes transannulaires des diènes cycliques, soit sous l'effet d'une irradiation ultérieure, soit par simple conservation de leurs solutions à l'obscurité.

La première transformation possible est une photoisomérisation qui intervient si l'on prolonge l'irradiation dans des conditions où le photooxyde peut lui-même absorber de l'énergie lumineuse. Il s'agit d'une isomérisation en bis-époxyde, analogue à celles que subissent, par irradiation ou par chauffage, divers endoperoxydes tels que ceux qui dérivent des fulvènes ou des cyclopentadiènes polyarylés<sup>36</sup>. Elle a été très nettement mise en évidence chez les photooxydes 1-4 des anthracènes dialcoylés en 1-4<sup>23</sup> (voir *Figure 12*).

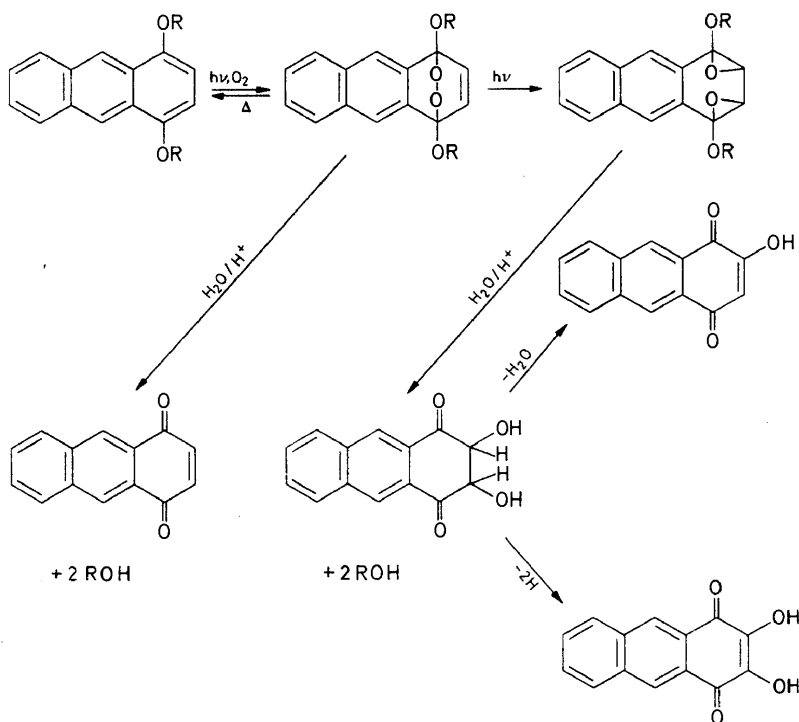


Figure 12. Transformations photochimiques des dialcoxy-1,4 anthracènes en présence de  $O_2$

## PHOTOOXYDATION DES DÉRIVÉS AROMATIQUES

La poursuite de l'irradiation, après photooxydation complète, d'une solution étherée d'un dialcoxy-1,4 anthracène, maintenue à  $-50^\circ$  dans un vase en Pyrex, s'accompagne en général de la précipitation lente d'un composé incolore différent du photooxyde mais également très instable. Ce composé se décompose par chauffage instantané sans luminescence et nous avons pu vérifier dans l'un des cas ( $R = CH_2C_6H_5$ ), par l'analyse centésimale, que le nouveau produit est bien un isomère du photooxyde primitivement formé. Ce dernier, qui comporte un motif naphthalénique, peut évidemment absorber de l'énergie lumineuse dans les conditions d'irradiation utilisées et le caractère photochimique de l'isomérisation était prouvé par le fait qu'on l'accélérait considérablement en substituant un vase en Vycor au vase en Pyrex, ou, au contraire, qu'on la supprimait totalement en interposant entre la source et le vase réactionnel un filtre constitué par une solution de  $KNO_2$ , qui, ainsi qu'on l'a vu, arrête les radiations de  $\lambda < 400 \mu\mu$ .

Les photoisomères ainsi obtenus sont des bis-acétals en même temps que des bis-époxydes; il n'est donc pas étonnant qu'ils soient particulièrement sujets à l'hydrolyse acide et de ce fait très difficiles à manipuler. Cette hydrolyse acide permet d'ailleurs de démontrer leurs structures, car, lorsqu'on l'effectue dans des conditions très douces ( $HCl\ 0,2\ N$ ) et à l'abri de l'air, elle conduit à un composé peu stable, commun à tous, et qui a toutes les propriétés attendues pour un dihydroxy-2,3 dioxo-1,4 tétrahydro-1,2,3,4 anthracène. En effet, ce produit s'autoxyde très facilement, surtout en milieu alcalin, en donnant la dihydroxy-2,3 anthraquinone-1,4 et peut également, sous l'action de  $H_2SO_4$  concentré, se déshydrater en hydroxy-2 anthraquinone-1,4. Il est en outre vraisemblable que les ponts époxy sont en *cis* l'un par rapport à l'autre dans les photoisomères et en conséquence que les deux groupements  $-OH$  sont également en *cis* dans le produit d'hydrolyse.

Une isomérisation tout à fait semblable a été constatée pour le photooxyde du diméthoxy-1,4 naphthalène<sup>38</sup> (Figure 13); elle conduit au bis-époxyacétal correspondant dont la structure est établie par hydrolyse, de même que précédemment. C'est d'ailleurs l'une des transformations qui vient se superposer à la photooxydation et contrarier l'isolement de l'endoperoxyde lorsqu'on opère par irradiation directe de ce dérivé naphthalénique. Au contraire, avec les dialcoxy-1,4 anthracènes, elle ne vient pas troubler en général la photooxydation directe car cette dernière est beaucoup plus rapide que la photoisomérisation dans les conditions que nous avons utilisées.

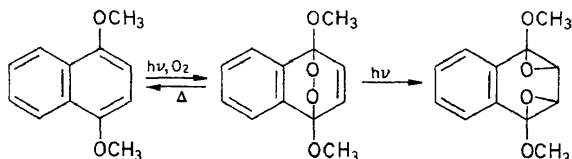


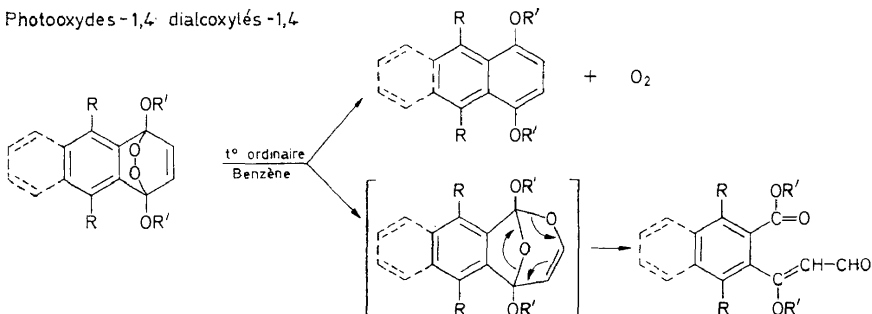
Figure 13. Transformations photochimiques du diméthoxy-1,4 naphthalène en présence de  $O_2$

Quelle que soit l'importance d'une telle photoisomérisation, il est toujours possible de s'en garder par l'emploi de filtres ou de photosensibilisateurs appropriés. Il n'en est pas de même du second type d'isomérisation que

nous avons décelé et qui peut résulter d'un processus autre que photochimique, même si l'excitation lumineuse est susceptible de l'accélérer.

C'est avec le photooxyde du dibenzyloxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène (Figure 14, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), le plus stable de tous les photooxydes *benzo* précédemment étudiés<sup>21</sup>, que cette seconde transformation est la plus facile à mettre en évidence. Après abandon d'une solution benzénique de ce photooxyde durant quelques jours à l'obscurité et à température ordinaire, on constate que cet endoperoxyde s'est totalement décomposé. Toutefois, la dissociation classique n'intervient que pour une faible part dans cette décomposition car le diéther anthracénique d'origine n'est récupéré qu'en modeste proportion (10 à 20%); le principal produit isolé est un nouvel isomère du photooxyde, qui, d'après les données encore fragmentaires que nous possédons pour l'instant, comporterait un motif diphényl-1,4 naphthalénique substitué en 2 par une fonction ester et en 3 par une chaîne éthylénique terminée par le groupement aldéhyde (voir Figure 14, ci-dessous). Un indice très net en faveur d'une telle structure est le couplage observé en R.M.N. entre un proton aldéhydique et un proton fixé sur une double liaison. Ce composé résulterait donc d'une ouverture du noyau latéral oxygéné et l'on peut se demander s'il ne proviendrait pas d'un ortho-ester intermédiaire formé lui-même par réarrangement du photooxyde selon un processus sensiblement analogue à celui qui a été constaté par Southern et Waters<sup>40</sup> dans la décomposition thermique de certains photooxydes *méso*. Toutefois, jusqu'à présent, nous n'avons pas décelé la formation d'un tel ortho-ester intermédiaire dont l'instabilité est prévisible.

Photooxydes -1,4- dialcoylés -1,4-



Photooxydes *méso*

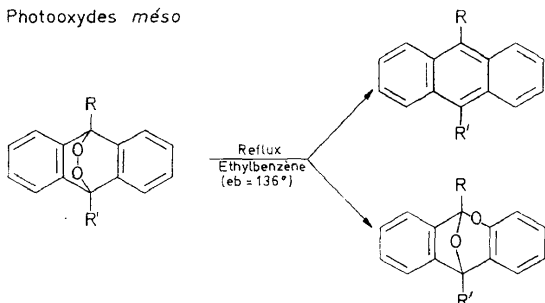


Figure 14. Autres transformations ultérieures des photooxydes

Il est à remarquer que cette isomérisation semble favorisée dans certains solvants tels que le benzène. En effet, après conservation du photooxyde dans les mêmes conditions, mais en solution dans le tétrahydrofurane, on notait une dissociation presque intégrale en oxygène et diéther anthracénique de départ.

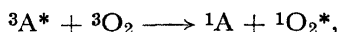
En série naphthalénique, les photooxydes diméthoxylés sont trop instables pour se prêter aux mêmes essais de décomposition, mais l'irradiation directe en benzène, à température ordinaire, du diméthoxy-1,4 naphthalène ou de son dérivé diphénylé en 5,8, conduit à des produits d'isomérisation du même type que le précédent. Ceux-ci ont été isolés avec des rendements variant de 30 à 50%<sup>38</sup>.

Il n'est pas exclu que d'autres processus de dégradation des photooxydes puissent également intervenir, mais les précédents résultats démontrent déjà la réelle complexité que peut prendre la photooxydation avec certains dérivés aromatiques alors qu'on la considérait depuis longtemps comme une réaction très simple.

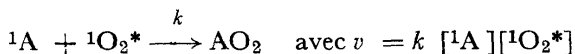
### REMARQUE SUR L'UTILISATION DES DÉRIVÉS AROMATIQUES COMME PHOTOSENSIBILISATEURS

Si les dérivés aromatiques peuvent jouer le rôle de photosensibilisateurs pour leur propre autoxydation, nous avons également vu un cas, où un dérivé naphthalénique, le diméthoxy-1,4 diphényl-5,8 naphthalène, était utilisé comme photosensibilisateur pour l'autoxydation du tétraphénylfulvène. A la lueur des hypothèses actuelles, on en déduit que ce fulvène est beaucoup plus réactif que le dérivé naphthalénique vis à vis de l'oxygène singulet.

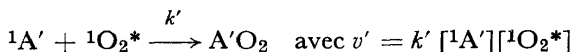
D'une manière générale, l'utilisation de photosensibilisateurs eux-mêmes photooxydables ne semble pas à priori très intéressante, car si l'on suppose la présence simultanée en solution de deux accepteurs d'oxygène singulet, A et A', dont l'un est tel qu'il donne facilement la réaction :



on doit s'attendre à une compétition entre les deux réactions d'autoxydation suivantes :



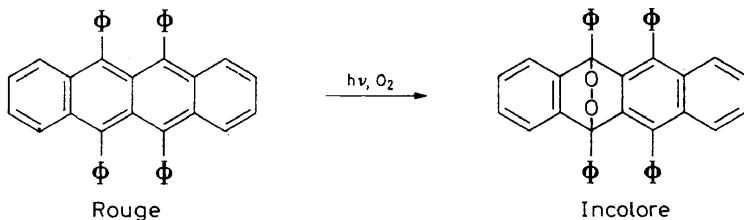
et



A' se photooxydera de préférence à A tant que  $k'[\text{A}'] > k[\text{A}]$  mais sa photooxydation sera d'autant plus complète que le rapport  $k'/k$  sera grand. L'exemple précédent ne semble pas être un cas isolé et l'on conçoit que les dérivés aromatiques en général, surtout s'ils sont démunis de substituants favorisant, soient nettement moins réactifs que les diènes cycliques pour l'addition de l'oxygène singulet. On pourra par suite éventuellement les utiliser comme photosensibilisateurs (A) pour l'autoxydation photosensibilisée des diènes cycliques (A'). C'est ainsi que le rubrène est utilisable,

de même que les colorants xanthéniques, pour sensibiliser la photooxydation du tétraphénylfulvène mais un autre composé photooxydable est apparu plus favorable encore: il s'agit de l'hétérocoerdianthrone (Basselier<sup>36</sup>) (Figure 15).

Rubrène (tétraphényl-5,6,11,12 naphtacène)



Hétéro-coerdianthrone [dibenzo(a-j)pérylène quinone]

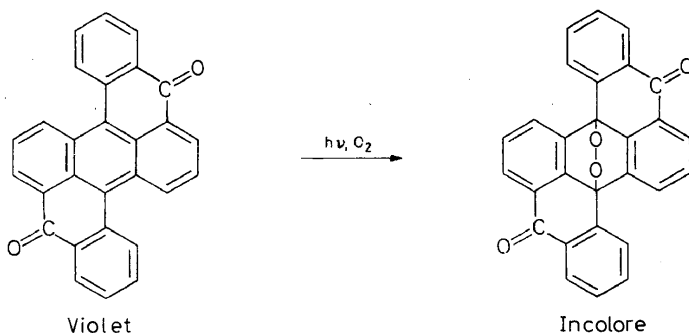


Figure 15. Photosensibilisateurs photooxydables

Les solutions diluées, violet foncé, de ce composé dans le sulfure de carbone ou l'éther, se décolorent sous irradiation en une fraction de seconde du fait de la formation d'un endoperoxyde incolore. Il a été constaté que l'addition d'un accepteur d'oxygène singulet tel que le tétraphénylfulvène, à concentration 100 fois plus élevée, inhibe cette décoloration pendant plusieurs minutes. Celle-ci intervient ensuite assez brutalement et l'on peut isoler alors, de la solution décolorée, le photooxyde de tétraphénylfulvène en rendement presque intégral. L'intensité de la coloration de cette quinone, utilisée comme photosensibilisateur, et la rapidité de sa propre photooxydation font qu'elle constitue ici un véritable *indicateur* de fin de réaction, évitant une prolongation inutile et éventuellement néfaste de l'irradiation.

Divers résultats montrent que cette observation n'est pas le fait d'un hasard exceptionnel. Ainsi, Dufraisse et Rio ont pu utiliser de même ce composé pour sensibiliser l'autoxydation de pyrroles polyarylés, non substitués à l'azote, réaction qui conduit non pas à des endoperoxydes mais à des hydroperoxydes<sup>41</sup> (Figure 16).

Les énergies des états excités de cette quinone ne sont pas connus, non plus que les rendements quantiques des divers processus primaires de sa

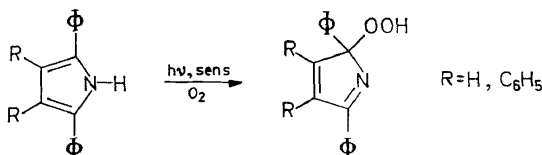
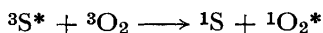


Figure 16. Autoxydation photosensibilisée des polyarypyrroles

désactivation, toutefois la raison de son apparente efficacité comme sensibilisateur est probablement sa facile conversion interne d'un état excité singulet à un état triplet à longue durée de vie. Cet état triplet se prêterait alors à l'excitation de l'oxygène par un transfert électronique s'effectuant selon le mécanisme d'annihilation triplet-triplet :



et notre composé serait par suite un excellent producteur d'oxygène singulet.

Quoiqu'il en soit, d'une manière plus générale, l'utilisation des cétones aromatiques polynucléaires, photooxydables ou non, paraît à développer. Ces composés présentent en effet l'avantage sur le bleu de méthylène ou les colorants xanthéniques, les plus fréquemment utilisés, de ne pas nécessiter l'emploi de solvants hydroxylés, tels que l'eau ou les alcools, qui réagissent souvent sur les peroxydes formés dans le premier temps de la réaction; en particulier, il est possible de les utiliser dans le sulfure de carbone, solvant particulièrement favorable aux photooxydations<sup>4, 42</sup>.

### REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout d'abord à Mr le Pr. Charles Dufraisse Membre de l'Institut, qui a inspiré et suivi ces travaux avec une constante et bienveillante attention. Je ne saurais oublier non plus ceux qui ont apporté une contribution indispensable à leur déroulement, Mr le Pr. J.-J. Basselier, MM. Nguyen Kim Cuong, J. Guillaume, C. Delétang, N. C. Cohen et F. Gobert.

### Bibliographie

- <sup>1</sup> Yu. A. Arbuzov. *Russian Chem. Rev.* **34**, (8), 558 (1965).
- <sup>2</sup> Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon. *C. R. Acad. Sci.* **264C**, 516 (1967).  
C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck et K. H. Schulte-Elte. *Tetrahedron* **23**, 2583 (1967).
- <sup>3</sup> Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon. *C. R. Acad. Sci.* **265C**, 310 (1967).  
P. de Mayo et S. T. Reid. *Chem. and Ind.* 1576 (1962).
- <sup>4</sup> A. Étienne dans *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard, Éd. Masson, Paris 1949, Tome XVII(II), p. 1299.
- <sup>5</sup> Ch. Dufraisse, *Experientia Supplementum* **II**, p. 27 (1955).
- <sup>6</sup> E. J. Bowen. *Advances in Photochemistry*, Vol. I, Interscience, New York, 1963, p. 23.
- <sup>7</sup> C. S. Foote et S. Wexler. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3879 (1964).
- <sup>8</sup> E. McKeown et W. A. Waters. *J. Chem. Soc. (B)*, 1040 (1966).
- <sup>9</sup> E. J. Corey et W. G. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3881 (1964).
- <sup>10</sup> K. Gollnick et G. O. Schenck. *Pure Appl. Chem.* **9**, (4), 507 (1964).
- <sup>11</sup> B. Stevens, Communication orale au 2<sup>e</sup> Symposium de Photochimie Organique, Enschede (1967).
- <sup>12</sup> T. Wilson. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2898 (1966).
- <sup>13</sup> Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz. *C. R. Acad. Sci.* **208**, 1822 (1939) et **209**, 516 (1939).

- 14 Ch. Dufraisse et L. Velluz. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (9), 171 (1942).
- 15 Ch. Dufraisse et J. Houpillart. *C. R. Acad. Sci.* **205**, 740 (1937).
- 16 Ch. Dufraisse, J. Rigaudy, J.-J. Basselier et Nguyen Kim Cuong. *C. R. Acad. Sci.* **260**, 5031 (1965).
- 17 J. Rigaudy, J. Guillaume et Nguyen Kim Cuong. *C.R. Acad. Sci.* **259**, 4729 (1964).
- 18 J. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong. *C.R. Acad. Sci.* **253**, 1705 (1961).
- 19 J. Rigaudy, R. Dupont et Nguyen Kim Cuong, résultats non publiés.
- 20 O. Pouchot, Thèse Paris, 1967.
- 21 A. Étienne et G. Bichet. *C.R. Acad. Sci.* **228**, 1134 (1949);  
G. Bichet. *Ann. Chim.* **7**, 234 (1952).
- 22 Y. Lepage. *Ann. Chim.* **4**, 1137 (1959).
- 23 J. Rigaudy, N. C. Cohen et Nguyen Kim Cuong. *C.R. Acad. Sci.* **264C**, 1851 (1967).
- 24 R. C. Cookson, S. S. H. Gilani et I. D. R. Stevens. *Tetrahedron Letters* 615 (1962).
- 25 J. Rigaudy, D. Lebailly et J. Guillaume, résultats non publiés.
- 26 Ch. Dufraisse, M. T. Mellier et G. Ragu. *C.R. Acad. Sci.* **218**, 121 (1944);  
M. T. Mellier. *Ann. Chim.* **10**, 666 (1955).
- 27 J. Rigaudy et J. Guillaume, résultats non publiés.
- 28 Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Girard. *C.R. Acad. Sci.* **186**, 1166 (1928).
- 29 Ch. Dufraisse, L. Velluz et R. Demuynck. *C.R. Acad. Sci.* **215**, 111 (1942).
- 30 J. Rigaudy, F. Gobert et Nguyen Kim Cuong, résultats non publiés.
- 31 J. Rigaudy, R. Panico et C. Gobeill, résultats non publiés.
- 32 Ch. Dufraisse et L. Velluz. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9**(5), 185 (1942).
- 33 Ch. Dufraisse et R. Priou. *C.R. Acad. Sci.* **204**, 127 (1937); *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**(5), 1649 (1939).
- 34 K. R. Kopecky et H. J. Reich. *Canadian J. Chem.* **43**, 2265 (1965).
- 35 Ch. Dufraisse et R. Priou. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**(5), 611 (1938).
- 36 J.-J. Basselier. *C.R. Acad. Sci.* **258**, 2851 (1964).
- 37 J. Rigaudy, C. Delétang et J.-J. Basselier. *C.R. Acad. Sci.* **263C**, 1435 (1966).
- 38 J. Rigaudy et C. Delétang, résultats non publiés.
- 39 H. H. Wasserman et P. M. Keehn. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4522 (1966).
- 40 P. F. Southern et W. A. Waters. *J. Chem. Soc.* 4340 (1960).
- 41 Ch. Dufraisse, G. Rio, A. Ranjon et O. Pouchot. *C.R. Acad. Sci.* **261**, 3133 (1965);  
G. Rio, A. Ranjon et O. Pouchot. *C.R. Acad. Sci.* **263C**, 634 (1966).
- 42 E. J. Forbes et J. Griffiths. *Chem. Comm.* 427 (1967).