

Photochimie *

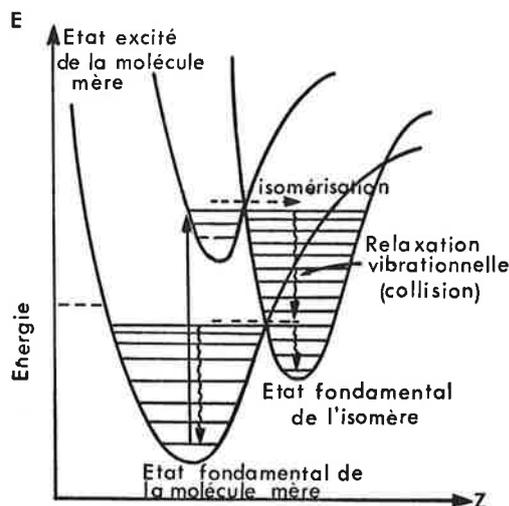
II. Photoisomérisation de composés aromatiques B. Composés à cinq chaînons

par Alain Lablache-Combier

(Laboratoire de chimie organique physique,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

Après avoir rappelé, dans le premier article de cette série (1), que les photoisomérisations sont des phénomènes très classiques, qu'elles permettent de rendre compte, en partie dans certains cas, en totalité dans d'autres, des transitions non radiatives (2) de nombreuses molécules, nous avons résumé les travaux effectués jusqu'à ces temps derniers à propos des photoréarrangements des dérivés aromatiques à 6 chaînons (3). Nous avons montré que seul le cas du benzène et de certains de ses dérivés est à l'heure actuelle correctement compris. Si on a pu isoler des produits non aromatiques par irradiation U.V. de corps tels que la pyridine (4), la bisheptafluoroisopropylpyridazine (5), les intermédiaires des réactions de photoisomérisation de la majorité des composés aromatiques hétérocycliques à 6 chaînons ne sont que postulés et leur mécanisme — particulièrement dans le cas de la pyridine — mal compris (6).

Le but du présent article est de montrer que les composés aromatiques à 5 chaînons, tout comme ceux à 6 chaînons, sont le siège de réactions de photoisomérisation (7). Ces réactions sont visualisées par le schéma suivant proposé par Noyes et alii (2) :



* Les deux premiers articles de cette série ont été publiés dans les fascicules 5 et 6 de l'Actualité Chimique (Octobre et Novembre 1973).

Le retour d'un état électroniquement excité à l'état fondamental du dérivé aromatique se fait souvent par l'intermédiaire d'un isomère électroniquement non excité, mais thermodynamiquement instable. Ce corps, souvent non isolable, joue un rôle de relais : les transitions entre 2 niveaux électroniques sont, en effet, d'autant plus faciles que leur différence d'énergie est plus faible.

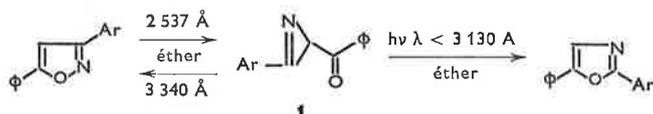
Tout comme dans les études sur les dérivés aromatiques à 6 chaînons, le but des recherches effectuées sur les composés aromatiques à 5 chaînons est de déterminer la structure des produits de photoréarrangement (ce qui est souvent facile) mais surtout de caractériser les intermédiaires réactionnels. Si ceux-ci ont pu, dans quelques rares cas, être isolés (7) (isoxazoles, furannes) le plus souvent leur structure ne peut être que postulée d'après la nature des photoproduits. Cet article ne vise nullement à être complet, mais à illustrer par quelques exemples les différents mécanismes par lesquels les composés aromatiques à 5 chaînons se photoisomérisent et à montrer la complexité de ces réactions.

I. Réactions de contraction-expansion de cycle

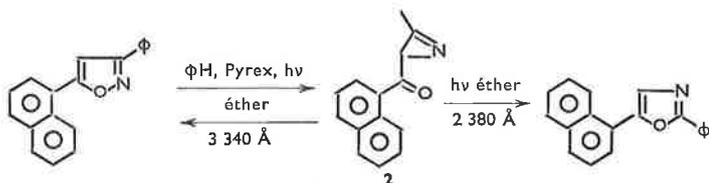
1. Isoxazole

Si le benzène est le produit auquel on se réfère lorsqu'on discute de la photoisomérisation des dérivés aromatiques à 6 chaînons, le corps qui sert de modèle à l'étude du photoréarrangement des composés aromatiques à 5 chaînons se produisant par réaction de contraction-expansion de cycle, est le diphenyl-3,5 isoxazole. C'est un des premiers composés étudiés et l'intermédiaire réactionnel est dans ce cas stable.

Singh et Ullmann ont en effet montré que les diaryl-3,5 isoxazoles s'isomérisent en une aziridine qui peut à son tour se cycliser en isoxazole ou en oxazole, suivant la longueur d'onde (8) :

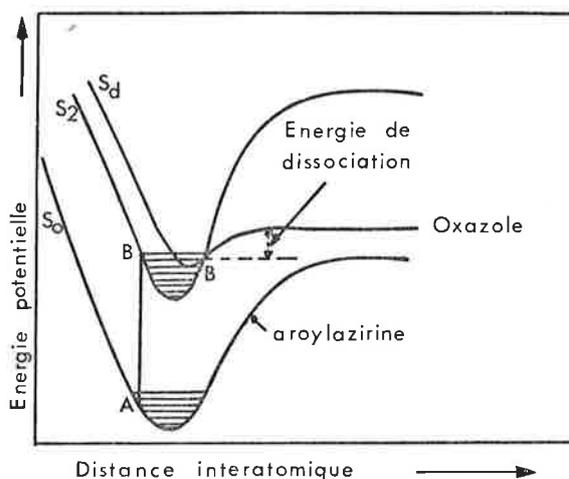


D'autres composés de la même famille sont le siège de réactions du même type (9), par exemple :

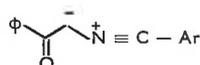


De l'analyse des spectres d'absorption de ces produits, d'expériences de sensibilisation et d'inhibition, il ressort que la réaction d'isomérisation des isoxazoles étudiées en aroylazirine est une réaction de singulet, et que la transformation de cette cétone en l'isoxazole de départ est une réaction de son triplet T_1 . La durée de vie réelle de T_1 est inférieure à $0,5 \times 10^{-9}$ s dans le cas de **2** (9) et à 5×10^{-11} s dans le cas de **1** (8). Cette réaction de l'état triplet correspond à la transition $n\pi^*$ du chromophore carbonyle. Par contre l'obtention d'oxazole à partir des aroylazirines fait intervenir un état dissociatif S_d obtenu à partir du second état singulet de l'aroylazirine. L'énergie de S_d serait de 96 Kcal/mole pour **2** et comprise entre 86-91 Kcal/mole pour **1**. Cette dernière transformation résulterait d'une transition $n\pi^*$

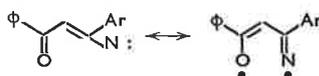
de l'azote du cycle azirine. Le schéma suivant représenterait les niveaux S_2 et S_d (9) :



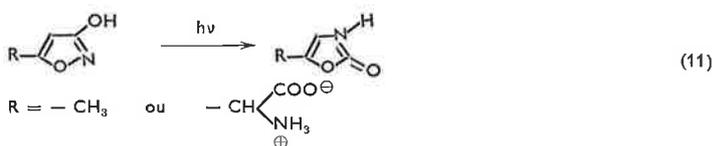
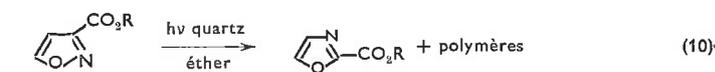
L'état prédissociatif de **1**, précurseur de l'oxazole, serait (8) :



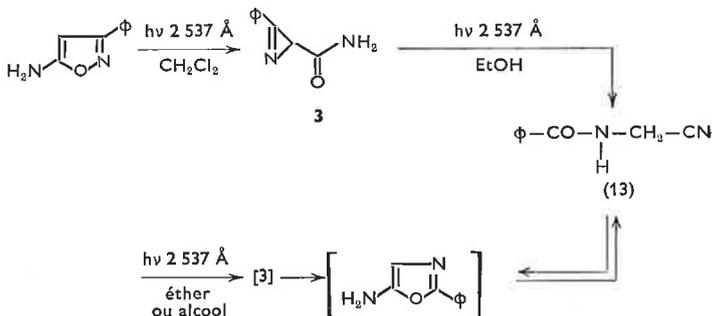
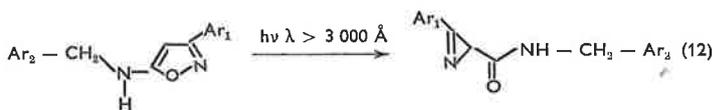
La très courte durée de vie du triplet pourrait s'expliquer en admettant qu'il conduirait, lui aussi par un état prédissociatif, à un nitrene, dont l'état fondamental serait probablement triplet. Ce nitrene serait précurseur de l'isoxazole, et sa structure dans le cas de **1** serait (8) :



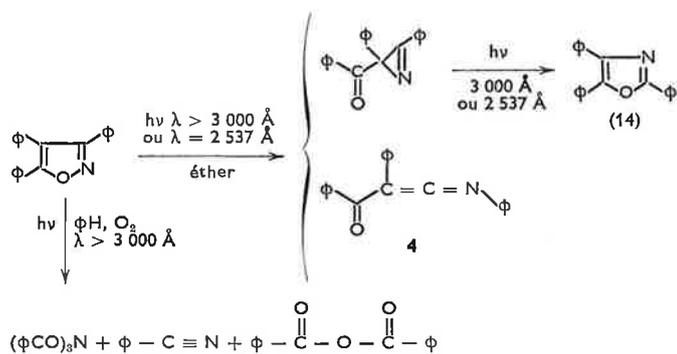
Ces réactions de photoisomérisation d'isoxazoles en oxazoles semblent générales, par exemple :



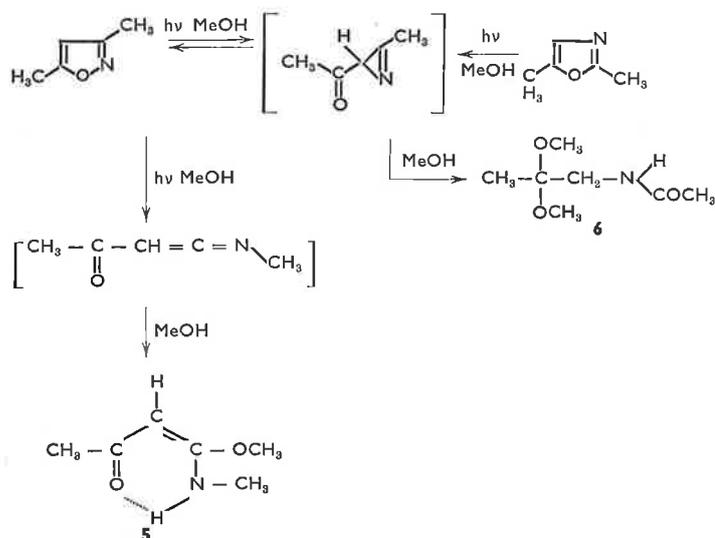
Dans les cas précédents, aucune aroylazirine intermédiaire n'a pu être isolée, par contre de tels composés se forment dans les cas suivants :



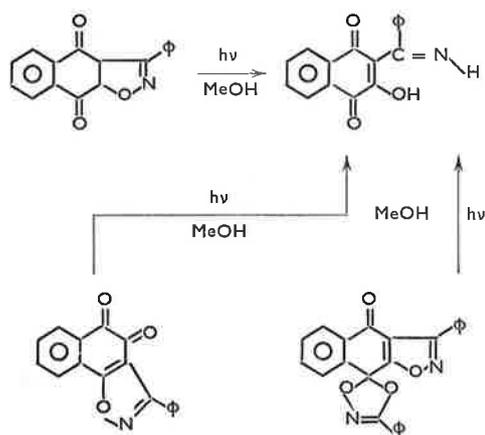
Le mécanisme de l'isomérisation thermique de l'amino oxazole en benzoylaminoacétonitrile a été élucidé par Kille et Fleury (71).



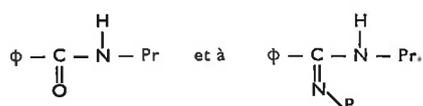
Dans le cas de méthylisoxazoles des cétoctimines analogues à **4** ont pu être piégées par un alcool. La réaction peut être représentée par le schéma (15) :



Dans ce cas ni l'aroylazirine, ni l'oxazole ne semblent avoir été isolées. Dans le cas des méthyl-3 phényl-5 isoxazole et du phényl-3 méthyl-5 isoxazole, l'aroylazirine intermédiaire et l'oxazole correspondant ont été isolés dans un solvant tel que l'éther (9). Dans le méthanol il se forme également à partir de ces corps les produits analogues à **5**, en plus des oxazoles correspondants (15). Des produits d'ouverture du cycle isoxazolique se forment également au cours des réactions suivantes (16) :

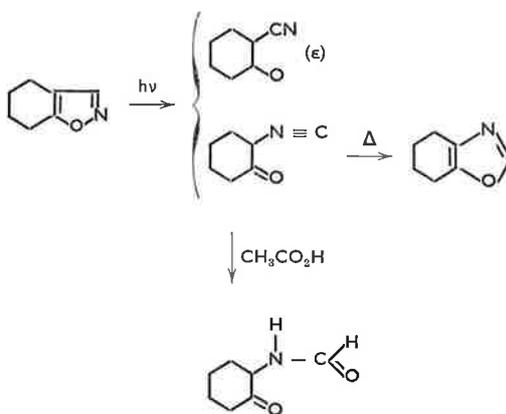


Signalons, qu'irradié dans la propylamine, le diphényl 3,5-isoxazole et le diphényl 2,5-oxazole conduisent à

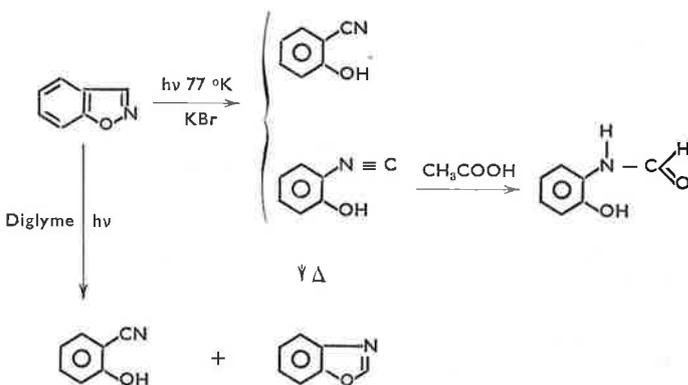


Le second produit s'obtient par une réaction thermique de l'amide sur l'amine (17).

Des photolyses effectuées à basse température ont permis de prouver que des isonitriles sont également des intermédiaires de réaction d'isoxazoles (18) :

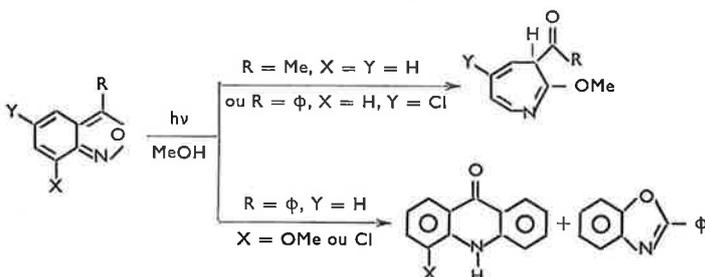


Cet isonitrile est mis en évidence par I.R. à basse température et est piégé par l'acide acétique à 20 °C. L'oxazole se forme quantitativement lorsque la réaction a lieu dans l'éthanol à 20 °C. L'indoxazène et certains de ses dérivés se photoisomérisent également (19).



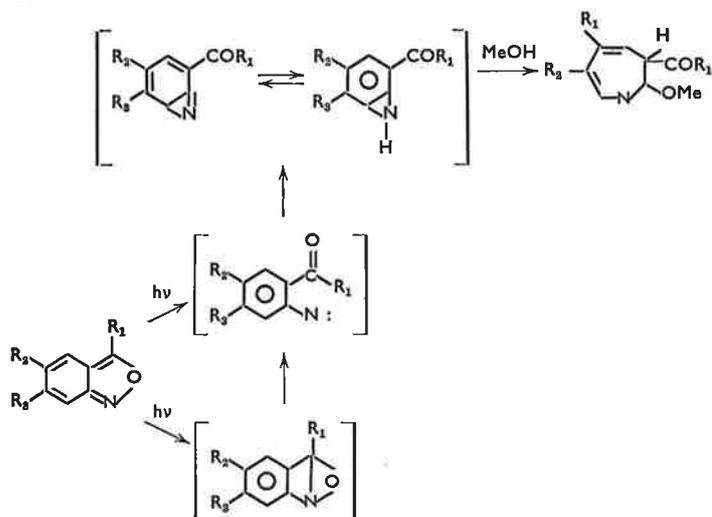
Ferris pense que la cyanophénol s'obtient à partir du triplet $n\pi^*$ de l'indoxazène ($E_T = 83$ Kcal/mole) et que l'oxazole est formé à partir de son singulet qui est $\pi\pi^*$ ($E_S = 94$ Kcal) par l'intermédiaire d'un isonitrile mis en évidence par I.R. lorsque la réaction a lieu à basse température et piégée par l'acide acétique à température ambiante (18).

Les anthraniles, ou benzisoxazoles-1,2, se réarrangent différemment suivant que la position 7 est substituée ou non : des azépines sont obtenues lorsqu'elle est libre ($X = H$) (20, 22) alors qu'il y a cyclisation sur le substituant phényle ($R = \phi$) lorsqu'elle est substituée ($X = -OMe$ ou $-Cl$) (21) :



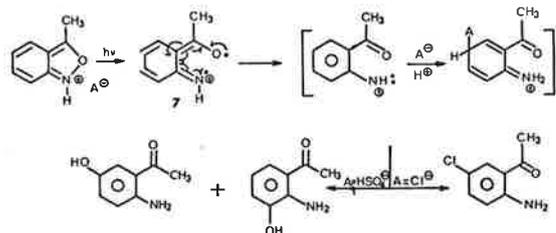
La formation d'azépine fait peut-être intervenir un nitrène (21) mais son existence n'a pu être prouvée

avec certitude (22). Le schéma réactionnel serait dans ce cas :



Irradiés en présence d'acides concentrés, les anthraniles conduisent à des produits d'ouverture dans lesquels le nucléophile du solvant se fixe sur le cycle à 6 chaînons (23, 24).

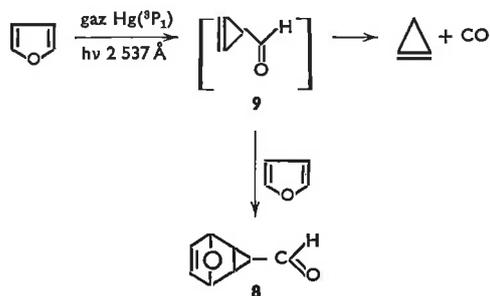
L'acte premier de ces réactions serait une coupure homolytique de la liaison N—O :



Il faut noter que l'azido-2 acétophénone conduit à des produits identiques à ceux obtenus dans les mêmes conditions à partir de l'anthranile-3 lorsqu'elle est irradiée tant en milieu neutre (22), qu'en milieu acide (24). Ceci est un argument en faveur de l'hypothèse de l'intermédiaire d'un nitrène en milieu neutre, de **7** en milieu acide.

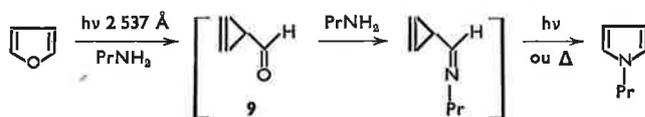
2. Furannes

La furanne irradiée en phase vapeur, en présence d'atomes de mercure (sensibilisateur de triplet), se décarboxyle; il conduit à des hydrocarbures dont le plus abondant est le cyclopropène (25) et à des produits d'addition dont l'un **8** provient de l'addition du cyclopropène-2 carboxaldéhyde **9** sur le furanne de départ (7, 26). Ceci conduit à penser que l'acte primaire de la réaction est la formation de **9** par une transposition sigmatropique [1, 3] (72) :

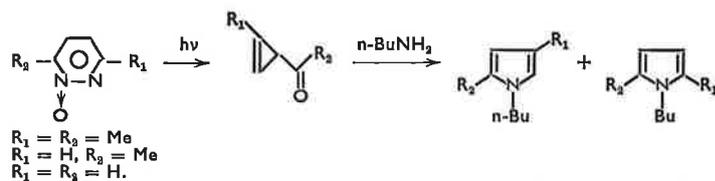


Le furfural (27) ainsi que le vinyl-2 furanne (28) conduisent à des produits de décarboxylation. L'acte primaire de la réaction semble être également une contraction de cycle (7). Dans le cas du furanne

l'intermédiaire **9** a pu être piégé par la propylamine (29) :

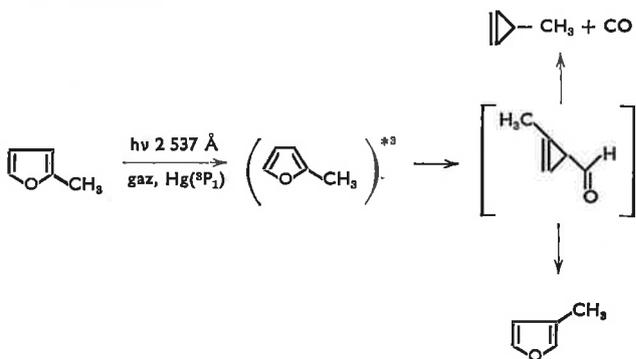


Igeta a vérifié que les composés tels que **9** irradiés dans une amine primaire donnent bien du pyrrole (30) :

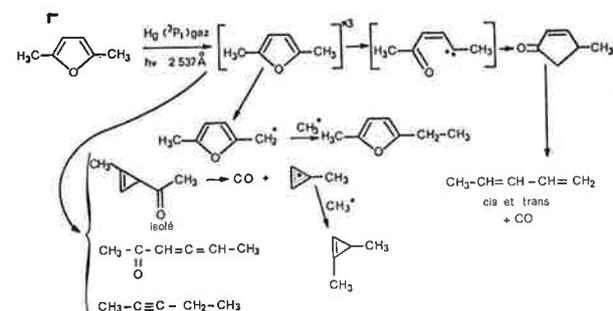


Les monométhyl et diméthylfurannes irradiés en phase vapeur, en présence d'atomes de mercure, ont un comportement analogue au furanne. Ils conduisent à des produits de fragmentation et d'isomérisation (7, 26). Le produit primaire de la réaction, qui n'a pu être isolé en phase gaz que dans le cas du diméthyl-2,5 furanne (31), est très vraisemblablement un cyclopropénylcétone ou aldéhyde suivant les cas.

Par exemple :



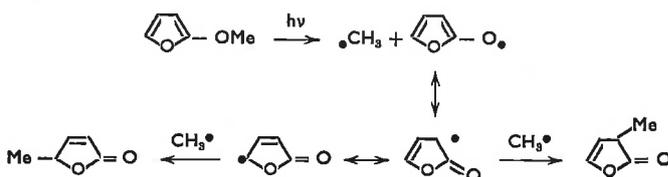
Le diméthyl-2,5 irradié en phase vapeur est également le siège des réactions de rupture homolytique de liaisons (31) :



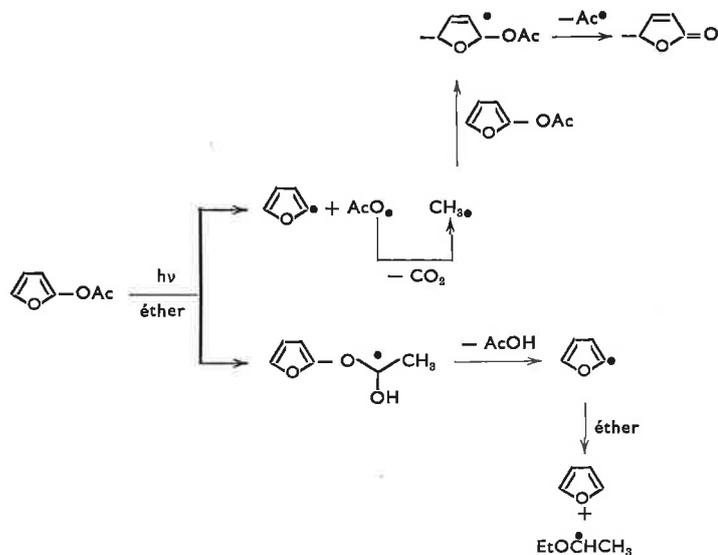
et les résultats obtenus montrent combien ces réactions sont complexes.

Irradiés dans la propylamine les deux méthylfurannes, les diméthyl-2,5 et 2,4-furannes conduisent, comme le furanne, à des N-propylpyrroles (29). Les intermédiaires cyclopropénylcétone ou aldéhyde piégés au cours de ces réactions sont ceux prévus par Hiraoka (28) à partir de calculs basés sur les indices de liaison π .

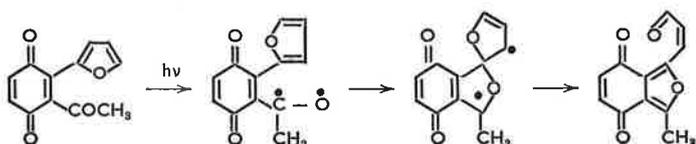
Des réactions de coupure homolytique de liaison ont également été mises en évidence dans le cas du méthoxy-2 furanne (32) :



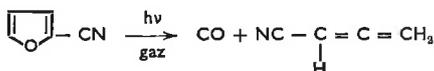
de l'acétoxy-2 furanne (32) :



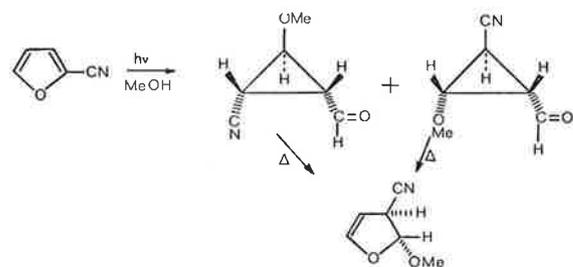
de l'acétyl-3 furyl-2 benzoquinone 1,4 (33), mais dans ce cas le chromophore dans lequel est localisée l'excitation électronique n'est pas le noyau furannique, mais le groupement acétyl :



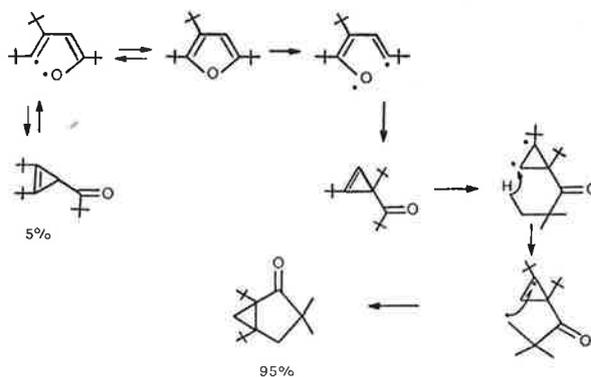
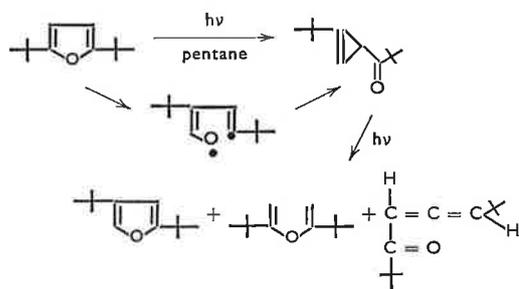
Le cyanofuranne se décarboxyle (7) par irradiation en phase gaz, et mène au cyano-1 allène :



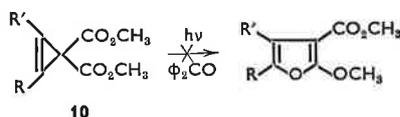
Une bande allénique est mise en évidence en infrarouge lorsque la réaction est effectuée à 77 °K. Deux aldéhydes sont formés lorsque la réaction a lieu dans du méthanol (34), ce qui prouve que l'acte primaire est également une contraction de cycle :



Lors de l'irradiation de furannes substitués par des groupements tertibutyl, il se forme des cyclopropényl-cétones isolables (35) par coupure homolytique de la liaison O — C substitué du furanne :



Les allènes s'obtiennent par oxydation du diradical intermédiaire. Signalons que les cyclopropènes **10** ne sont pas transformés en furannes à l'état triplet (36) :

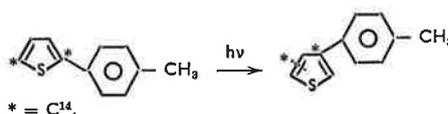


3. Thiophènes

Pour les isoxazoles et les furannes, certains intermédiaires cyclopropéniques ont pu être isolés, ce n'est pas le cas pour le thiophène, malgré de très nombreux essais effectués par des groupes différents. Ce sont Wynberg et ses collaborateurs qui ont étudié le plus grand nombre de réactions de photoisomérisation de dérivés du thiophène (7). Nous n'allons pas les exposer toutes ici. Nous retiendrons avec Wynberg les points importants suivants (37) :

Le réarrangement a lieu à partir de thiophènes mono et disubstitués par des groupements alkyl, aryl, arylsubstitués ainsi que dans le cas de monoalkylmonoaryl thiophènes. En revanche, les groupements pyridyle, furyle, carbonyl ou oléfinique inhibent le réarrangement.

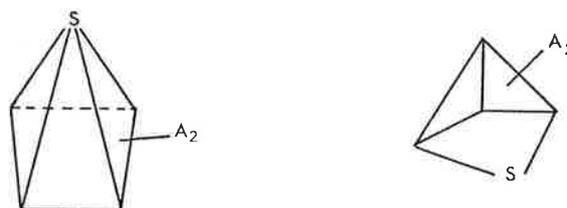
Comme le montre le schéma suivant :



il n'y a pas de rupture de liaison carbone-substituant (38), le cycle benzénique (ou naphthalénique) ne se réarrange pas couramment avec le cycle thiophénique (39).

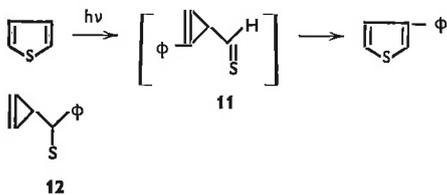
On constate également que les atomes 2 et 3 s'interchangent sans que les atomes 4 et 5 en fassent autant.

L'isomérisation du phényl-2 thiophène en phényl-3 thiophène se fait par une réaction de singulet (40). Les résultats expérimentaux permettent d'exclure les intermédiaires poly cycliques (41) tels que :

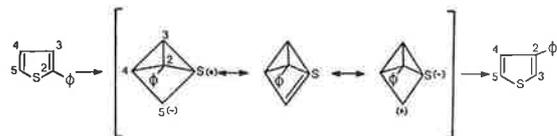


Considérant — à priori — que la cyclopropényl thioaldéhyde **11** est moins stable que la cyclopropényl thioacétone, **12** Wynberg pense que la réaction de photoréarrangement des arylthiophènes n'a pas lieu par le mécanisme de contraction-expansion de cycle

analogue à celui des furannes, mais par

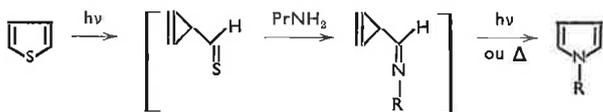


un zwitterion intermédiaire (41) :

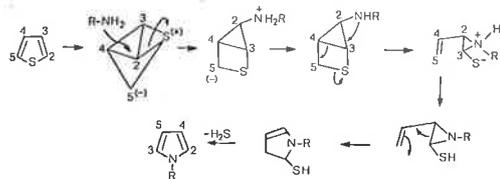


Hiraoka (28) a montré, par le calcul des indices de liaison π , que, contrairement à ce que pensait intuitivement Wynberg, c'est l'aldéhyde **11** et non la cétone **12** qui a le plus de chance d'être formée. Ceci lève l'objection de Wynberg.

Couture et Lablache-Combiér (42) déduisent de l'analyse de la structure des pyrroles obtenus par irradiation des diméthylthiophènes dans la propylamine, que le mécanisme le plus probable de formation de ces produits est :



et non :



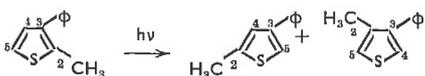
Le fait que les mêmes pyrroles soient obtenus à partir des furannes et des thiophènes correspondants (29) est un argument en faveur de la réaction de l'amine sur une cyclopropénylthiocétone ou thioaldéhyde intermédiaire et, donc, du fait que la photoisomérisation des thiophènes — le phényl-2 et le phényl-3 thiophène conduisent également à des pyrroles (17) — a lieu au moins en partie par un mécanisme de contraction-expansion de cycle.

II. Photoisomérisation par torsion de cycle

Thiophènes

Kellog a proposé un mécanisme différent pour expliquer la photoisomérisation du thiophène (43). Il postule que deux atomes du cycle peuvent se mettre à 90° du plan formé par les trois autres. Ce mécanisme — purement spéculatif — permet de rendre compte des photoréarrangements des phénylméthylthiophènes qui ne peuvent être expliqués totalement ni par le mécanisme de contraction-expansion de cycle, ni par le passage par un zwitterion (44).

Dans le cas où ce serait la liaison $C_2 - C_3$ qui deviendrait perpendiculaire au plan formé par $C_4 - C_5 - S$, les produits de la réaction seraient :

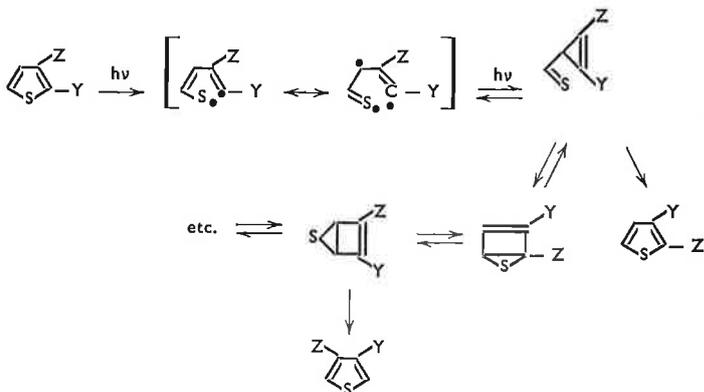


Ce mécanisme sera étudié en détail dans le cas des phénylthiazoles et des phénylisothiazoles.

III. Photoisomérisation ayant lieu par l'intermédiaire d'un composé bicyclique

1. Thiophènes

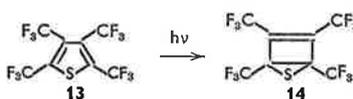
D'après Van Tamelen le mécanisme suivant (35b) :



permet de rendre compte des photoisomérisations des phényl-3 méthyl thiophènes — ce que ne peut faire ni le mécanisme par zwitterion, ni le mécanisme par contraction-expansion de cycle, mais peut l'être par celui de torsion de cycle à condition d'admettre : que les bicycles de Dewar et les composés cyclopropénylthiocarbonylés sont en équilibre, que dans la formation d'un cyclopropène donné, la contraction de cycle a lieu de telle façon que le groupement phényle soit porté par la double liaison du cycle buténique. Cette deuxième condition n'est pas obligatoire mais permet de rendre compte de la structure des produits principaux de la réaction.

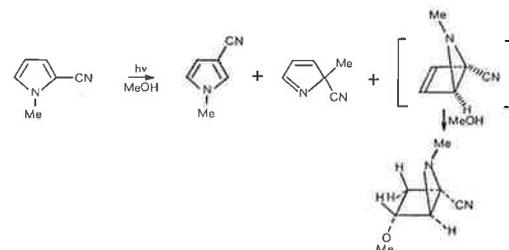
Le schéma proposé par Van Tamelen est compatible avec celui utilisé par Couture et Lablache-Combiér pour expliquer la formation de pyrroles. Si un équilibre existe entre un composé thiocarbonylé et un dérivé de Dewar, il peut être déplacé par réaction du thiocarbonylé sur l'amine primaire.

Dans deux cas, il a pu être prouvé que des intermédiaires bicycliques se forment par irradiation de dérivés aromatiques à cinq chaînons : ainsi Heicklen a obtenu **14** en irradiant **13** (45) :

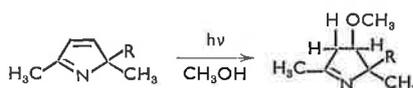


2. Pyrroles. Indoles

Hiraoka a piégé un intermédiaire bicyclique en irradiant le N-méthyl-cyano-2 pyrrole dans le méthanol (34) :



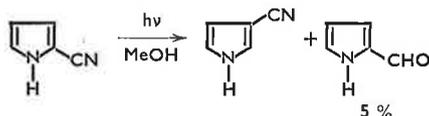
Signalons que certains 2 H-pyrroles additionnent également le méthanol lorsqu'ils sont irradiés (46) :



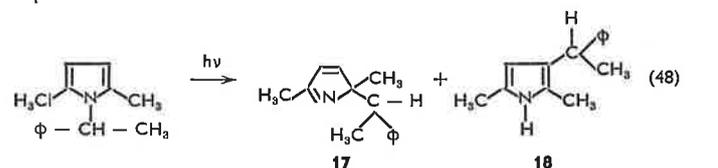
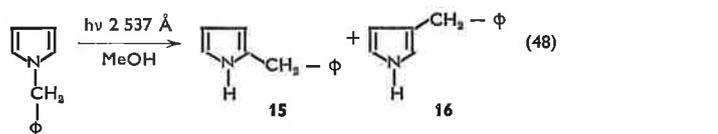
R : allyl ou n-propyl.

Le méthyl-2 carbonitrile-2, 2 H-pyrrole ne semble pas être le siège d'une telle réaction (34).

Il y a tout lieu de penser que l'isomérisation du cyano-2 pyrrole en cyano-3 pyrrole passe également par un intermédiaire bicyclique. Il n'a néanmoins pas pu être piégé par le méthanol (47).

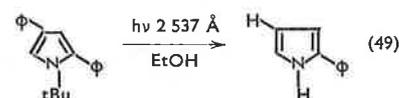


Les isomérisations de dérivés du pyrrole ne se font pas toutes suivant le schéma simple précédent. Il ne permet pas de rendre compte, par exemple, des réactions suivantes :

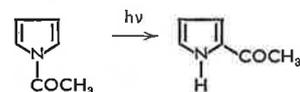


Ces réactions ne sont pas radicalaires car il a pu être prouvé que lorsque le substituant benzyle est optiquement actif, la pureté optique du produit de départ n'ayant pas réagi est de 99,6 % (48). Il en est de même dans le cas des N-allyldialkylpyrroles (70).

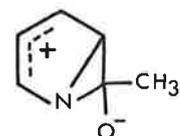
15 n'est pas le précurseur de **16**; **17** n'est pas celui de **18**



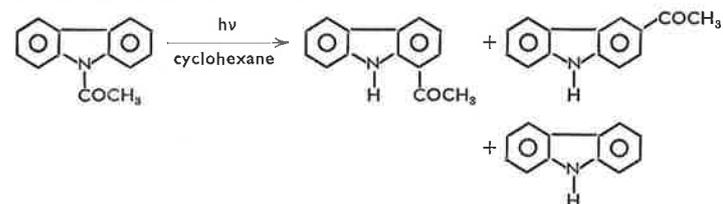
Cette réaction est peut-être radicalaire. Le réarrangement de l'acétyl-2 pyrrole :



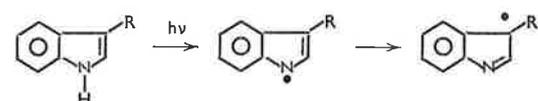
ferait intervenir l'intermédiaire **19** qui se formerait à partir de l'état singulet du produit de départ (50) :



Des réactions analogues se produisent dans le cas du N-acétylcarbozole (51) :



Mais cette réaction de photo-Fries se ferait par coupure homolytique de la liaison N-groupe carbonyle. Il a été prouvé par R.P.E. que la liaison N — H du tryptophane se coupe de façon homolytique (52) :



Ceci se produirait également dans le cas de l'indole et de certains de ses dérivés alkylés (52, 53).

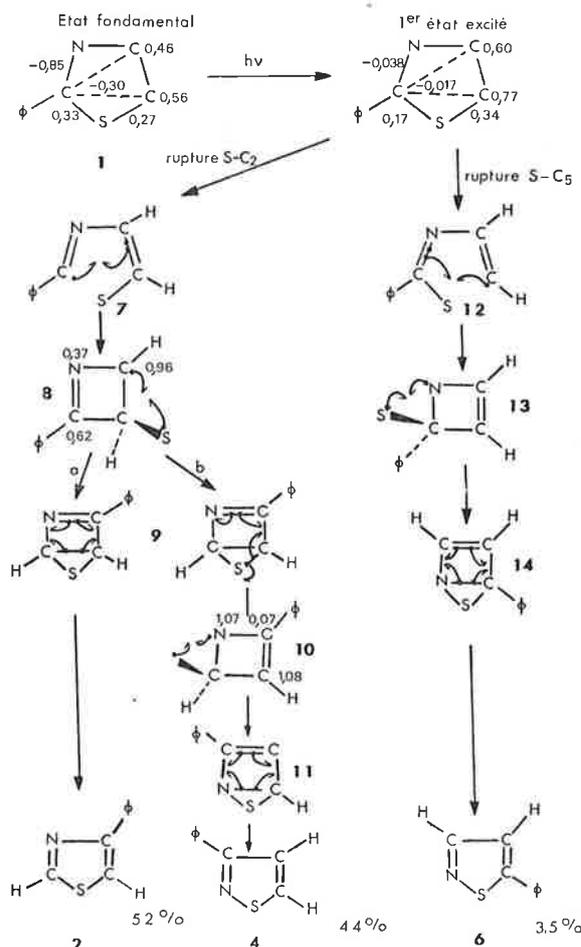
3. Phénylthiazoles, phénylisothiazoles

Le photoréarrangement des phénylthiazoles et phénylisothiazoles a été étudié en détail par Vernin, Metzger et leurs collaborateurs (54-57). Il n'est pas question d'exposer ici l'ensemble de leurs résultats. Signalons que la faculté d'isomérisation des phényl et des phényl-méthyl thiazoles et isothiazoles est la suivante :

phényl-2 thiazole, phényl-5 isothiazole > phényl-5 thiazole, phényl-3 isothiazole > phényl-4 thiazole, phényl-4 isothiazole.

Il ressort des travaux de ces chercheurs que ni un mécanisme par contraction-expansion de cycle, ni un mécanisme faisant intervenir des zwitterions ne permet de rendre compte des résultats expérimentaux (55, 56). Des calculs de Hückel leur ont permis de prévoir quelle est la liaison qui doit se rompre dans l'état excité — c'est celle qui présente l'indice de liaison π la plus faible — et quelle va être la liaison du diradical ainsi obtenu qui va se reformer :

Il va y avoir liaison entre les couples d'atomes dont l'indice de liaison lointaine est le moins négatif. Après cyclisation du nouveau diradical ainsi obtenu, on obtient un intermédiaire bicyclique qui peut soit s'aromatiser, soit s'ouvrir à son tour (55). Le schéma suivant illustre les calculs effectués dans le cas du phényl-2 thiazole :

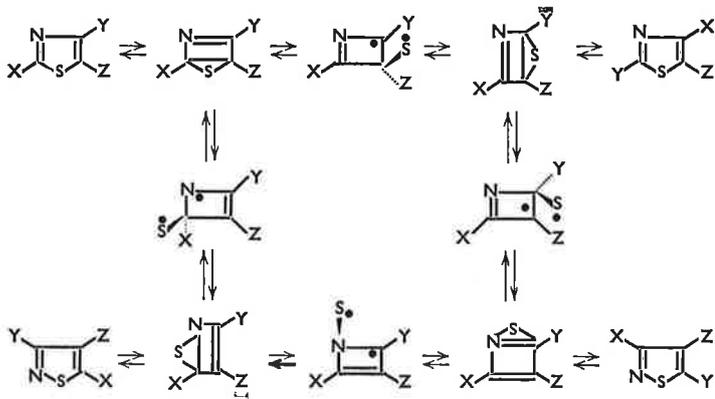


Photoisomérisation du phényl-2 thiazole selon le mécanisme par isomérisation de valence.

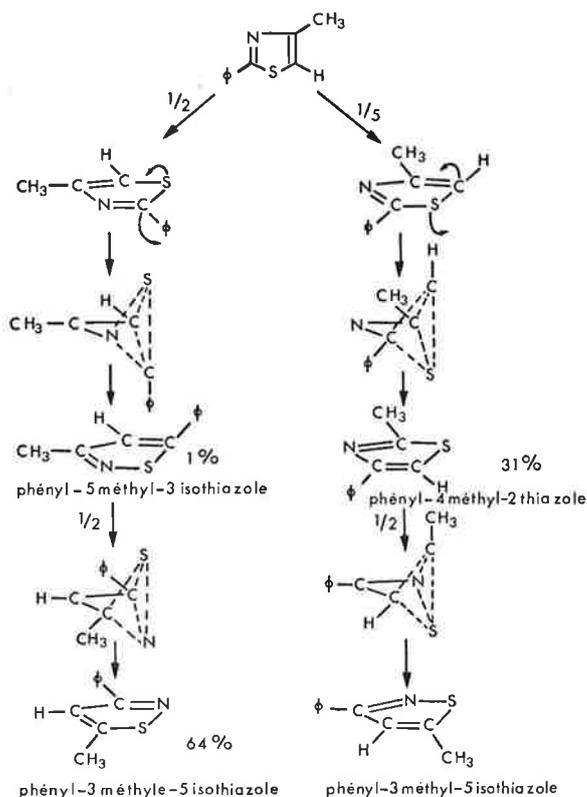
On constate que les produits principaux des réactions de photoréarrangement sont ceux pour lesquels il existe un intermédiaire bicyclique dans lequel le phényl est conjugué à la double liaison (55, 56).

Un mécanisme par isomérisation de valence — tel que celui

du schéma suivant — permet de rendre compte de 95 % des isomères obtenus lors du photoréarrangement des méthyl phényl thiazoles et isothiazoles (55, 56).



Le mécanisme par torsion de liaisons proposé par Kellog dans le cas du thiophène (43), permet également de rendre compte de la nature des photoisomères à condition de ne considérer que les rotations des liaisons adjacentes au soufre, mais il ne permet pas d'expliquer les pourcentages relatifs des différents produits obtenus, à moins d'admettre que dans certains cas les produits principaux sont des produits de seconde génération, ce qui est a priori peu vraisemblable (55, 56). Le schéma suivant illustre ce mécanisme dans le cas du phényl-2 méthyl-4 thiazole

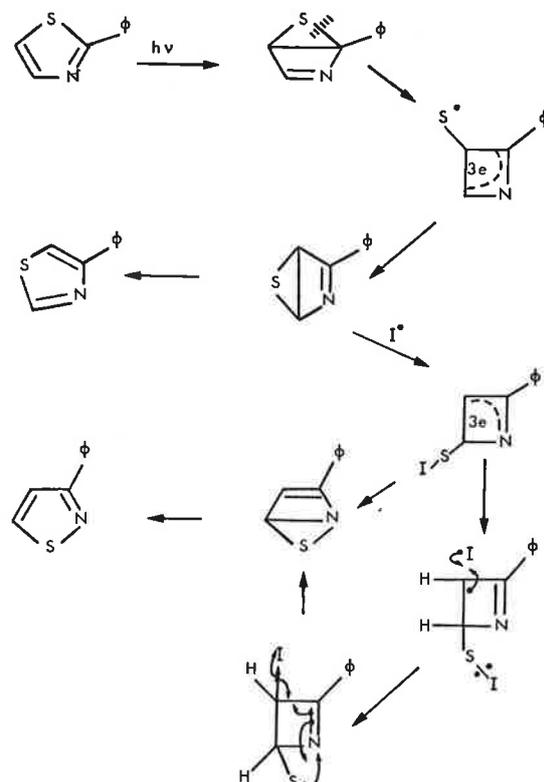


Photoisomères résultant du phényl-2 méthyl-4 thiazole selon un mécanisme de torsion des liaisons adjacentes au soufre (première et seconde génération).

D'après les chercheurs marseillais, les différents produits de la réaction ne proviennent pas obligatoirement du même état excité : c'est ainsi que le phényl-3 isothiazole se formerait à partir du triplet du phényl-2 thiazole alors que le singulet de ce composé conduirait au phényl-4 thiazole (57).

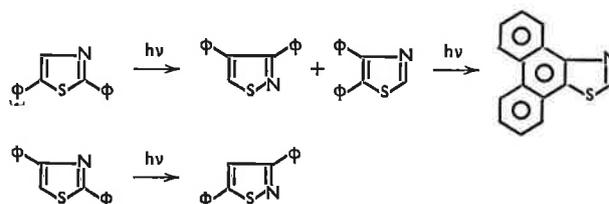
Ces chercheurs ont remarqué que l'iode favorise la formation d'un produit plutôt que d'un autre (54). Ils expliquent ceci par une attaque radicalaire de l'iode sur le composé bicyclique intermédiaire (54). Le

schéma suivant illustre dans un cas leur interprétation :



Photoisomérisation du phényl-2 thiazole en phényl-4 thiazoles (en l'absence d'iode), ou en phényl-3 isothiazole (en présence d'iode).

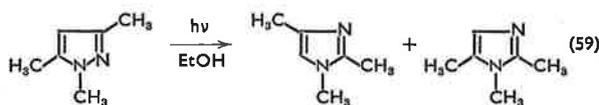
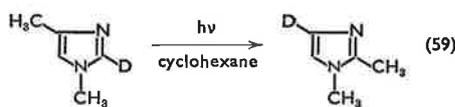
Les diphenylthiazoles se réarrangent également (58) :



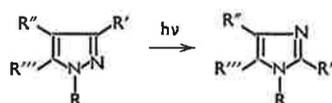
Ces réactions feraient également intervenir des intermédiaires bicycliques. Un mécanisme zwitterionique ne peut néanmoins pas être totalement exclu.

4. Imidazoles. Pyrazoles

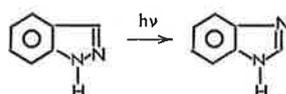
Des intermédiaires bicycliques ont également été invoqués pour expliquer les isomérisations d'imidazoles et de pyrazoles (7).



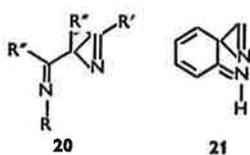
Mais Schmid et ses collaborateurs pensent que les réactions d'isomérisation de pyrazole en imidazole (60) :



et d'indazole en benzimidazoles (61)

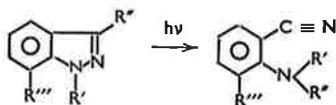


font intervenir des azirines. **20** dans le premier cas, **21** dans le second

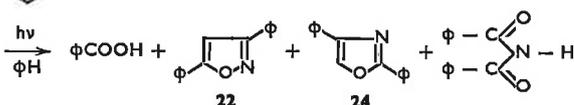
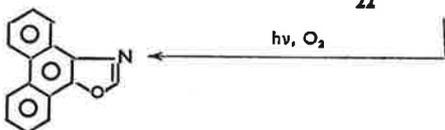
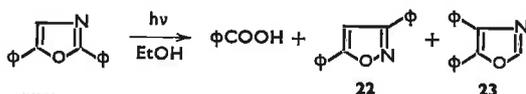


Cette hypothèse n'a pu à ce jour être ni confirmée, ni infirmée.

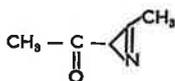
Dans le cas des N-1 alkyl indazoles le produit de la réaction est monocyclique (61)



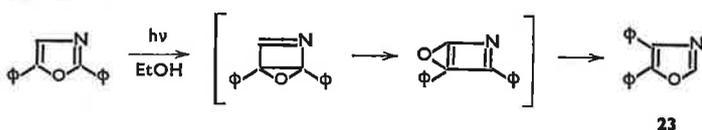
5. Diphényl-2,5-oxazole (62)



La formation de **22** et de **24** peut s'expliquer par un mécanisme de contraction de cycle, mais aucune azirine intermédiaire n'a pu être isolée. Rappelons que l'on a pu néanmoins piéger par le méthanol (15) le corps suivant :



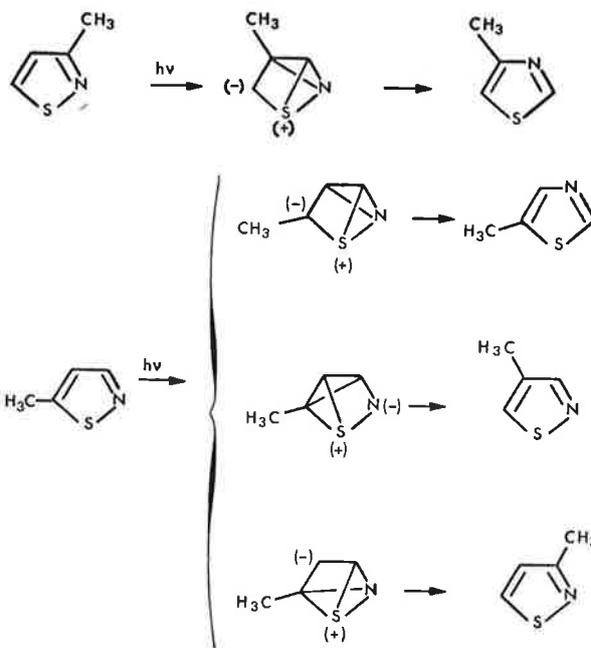
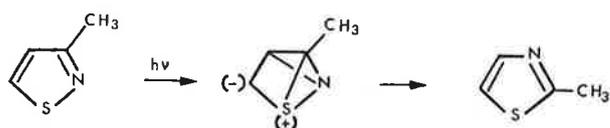
Celle de **23** ne peut s'expliquer que par le mécanisme suivant :



IV. Réactions faisant intervenir des zwitterions

C'est Wynberg qui a, le premier, proposé l'intervention de telles entités pour expliquer l'isomérisation de composés aromatiques à 5 chaînons (41). Nous avons vu que dans le cas du phényl-2 thiophène, il n'est point besoin d'invoquer un tel intermédiaire. Il a également été proposé que des zwitterions soient les intermédiaires de la photoisomérisation de phénylisothiazole, de diphénylisothiazole (63) et de diphénylthiazole (58). Nous avons déjà dit que Metzger et ses collaborateurs excluent ces intermédiaires dans le cas des phénylisothiazoles.

Le mécanisme zwitterionique est le seul qui permette d'expliquer les photoisomérisations observées dans le cas des méthylisothiazoles (64)



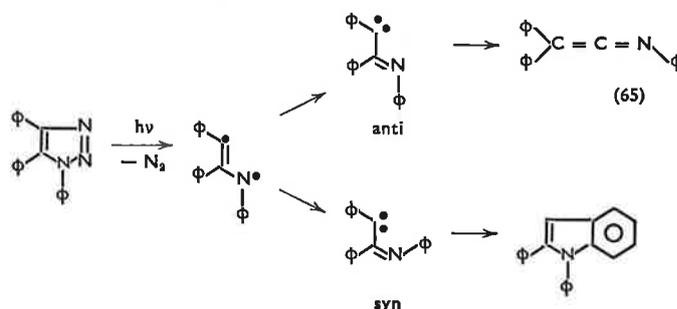
Le fait que l'isomérisation se fasse avec un meilleur rendement en milieu polaire qu'en milieu neutre est un argument en faveur de ce mécanisme : un tel effet de solvant n'a pas été mis en évidence dans les cas où un autre mécanisme est postulé, en particulier lors de la photoisomérisation des phénylthiazoles et isothiazoles (54). Le mécanisme par contraction-expansion de cycle a été éliminé, car, pas plus que dans le cas des dérivés phénylés, aucun dérivé thiocarbonylé intermédiaire n'a pu être piégé par la propylamine. Rappelons que certains l'ont été dans le cas du thiophène (42).

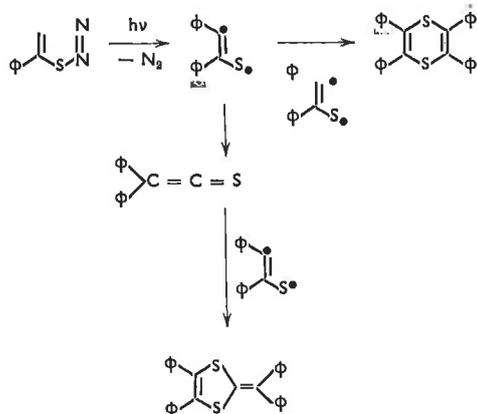
La différence de comportement entre les phénylisothiazoles et les méthylisothiazoles peut être attribuée à une stabilisation par le phényl des dérivés bicycliques intermédiaires. Nous avons déjà vu que ceux se formant le plus facilement sont ceux dans lesquels le phényl est conjugué à la double liaison du cycle à 4 chaînons.

V. Réactions radicalaires

Nous avons déjà signalé au cours de cet article que souvent des mécanismes radicalaires sont concurrentiels des autres mécanismes. Ceci se produit quand les radicaux formés sont stabilisés. On admet de toutes façons que la première étape des réactions de contraction de cycle, ou de formation de cycle à 3 chaînons, est la coupure homolytique d'une liaison, mais que dans chaque cas elle est suivie d'une réaction de combinaison radicalaire rapide. On ne peut appeler de telles réactions des réactions radicalaires au sens classique du terme.

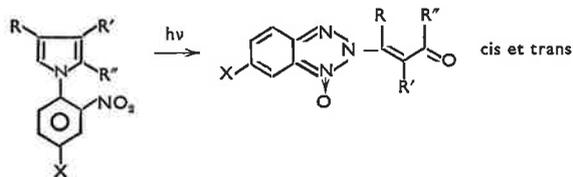
Chaque fois qu'une molécule à cinq chaînons possède une double liaison N = N, il y a départ d'azote, que le cycle soit ou ne soit pas aromatique (7) par exemple dans le cas de cycles aromatiques :





(66)

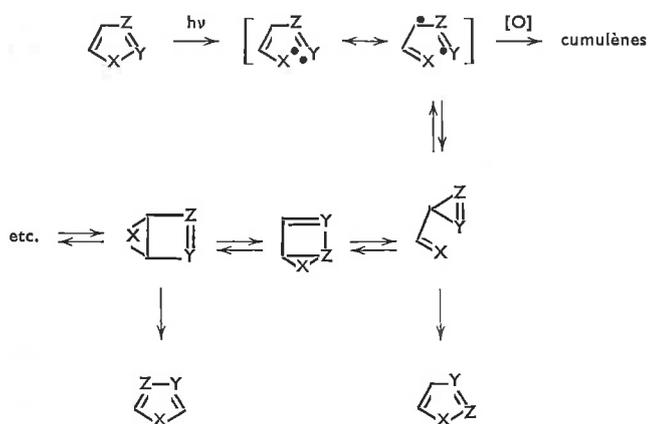
premier état singulet ou triplet, c'est ce chromophore qui va induire la réaction photochimique. Ce phénomène est d'ailleurs général. Citons comme exemple l'orthonitrophényl-1 pyrazole qui ne se réarrange pas en imidazole mais en benzotriazole-1 oxyde (67) :



Ces réactions ne sont pas à proprement parlé des réactions de réarrangement, mais d'élimination. C'est pourquoi nous ne développerons pas davantage ce point.

Conclusion

Nous n'avons pas, dans cet article, parlé des composés mésoioniques (syndones par exemple) ni des ylures ni des N-oxydes (73). Ces composés sont souvent des photochromes. Nous renvoyons le lecteur à la lecture d'autres ouvrages à ce propos (68). Nous n'avons pas parlé des ions de type cyclopentadiényle car ils ne se photoisomérisent pas (69). Ce qui se dégage de l'analyse de ces réactions de photoréarrangement des dérivés aromatiques à 5 chaînons est que chacun des 5 mécanismes mis en évidence, à partir du cycle aromatique électroniquement excité, le fut pour un nombre restreint d'exemples; d'ailleurs aucune preuve formelle de l'intervention de zwitterion n'a pu être donnée. Van Tamelen propose le mécanisme suivant pour rendre compte de la majorité des réactions observées (35b) :



Il remarque que, quand une liaison forte peut être formée (une liaison carbonyle par exemple), la réaction se déroule presque entièrement de façon à former l'intermédiaire contenant cette liaison.

Ce mécanisme ne tient compte ni des intermédiaires zwitterioniques, ni des réactions radicalaires.

Bien que l'on constate que le chemin réactionnel suivi est le moins énergétique, ce qui est une loi fondamentale de la nature, il reste extrêmement difficile de prévoir, pour l'instant, quel sera *a priori* le mécanisme d'une réaction. Très souvent on est obligé de faire intervenir plusieurs mécanismes pour rendre compte de tous les résultats expérimentaux. Qui plus est, les mécanismes postulés relèvent quelquefois plus du domaine du dessin que de celui de la chimie. Il faut souligner, enfin, que lorsque les dérivés aromatiques à cinq chaînons sont substitués par des groupements dans lesquels est localisée l'énergie du

La conclusion qui se dégageait du premier article de cette série — il avait trait aux photoréarrangements des dérivés aromatiques à 6 chaînons — était que bon nombre de mécanismes ne sont que postulés. Du moins, les explications sont moins disparates et, *a priori*, plus crédibles que celles développées dans ce second article. La photoisomérisation de ces composés est encore un domaine où les chimistes laissent libre cours à leur imagination. Il n'est, dans de nombreux cas, pas encore possible de passer de la chimie sur le papier à l'étude physique des mécanismes de réaction ou, plus exactement, les techniques physicochimiques généralement employées avec succès dans les autres domaines de la chimie sont ici peu indicatives. Ceci provient de la très courte durée de vie des intermédiaires réactionnels.

L'auteur remercie M. Kossanyi d'avoir corrigé le manuscrit de cet article.

Bibliographie

- (1) A. Lablache-Combiér, *L'Actualité Chimique*, n° 6, novembre 1973.
- (2) D. Phillips, J. Lemaire, C. S. Burton et W. A. Noyes Jr., in *Advances in Photochemistry*, vol. 5, W. A. Noyes Jr, G. S. Hammond and J. N. Pitts Jr, Editors, *Interscience Publishers*, 1968, p. 329.
- (3) N. Ivanoff et F. Lahmani, *Éléments de Photochimie Avancée*, P. Courtot Éditeur, Hermann, Paris, 1972, p. 131.
- (4) K. E. Wilzbach et D. J. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2178.
- (5) R. D. Chambers, W. R. R. Musgrave et K. C. Srivastava, *Chem. Comm.*, 1971, p. 264.
- (6) A. Lablache-Combiér, *Éléments de Photochimie Avancée*, P. Courtot, Éditeur, Hermann, Paris, 1972, p. 289.
- (7) A. Lablache-Combiér et M. A. Remy, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 679.
- (8) E. F. Ullman et B. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1844.
- (9) B. Singh et E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6911.
- (10) B. Singh, A. Zweig et J. B. Gallivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1199.
- (11) R. H. Good et G. Jones, *J. Chem. Soc., C*, 1971, 1196.
- (12) H. Goth, A. R. Gagneux, C. H. Eugster et H. Schmid, *Helv. Chem. Act.*, 1967, **50**, 137.
- (13) T. Nishiwaki et F. Fujiyama, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1972, **1**, 1456.
- (14) T. Nishiwaki, A. Nakano et H. Matsuoka, *J. Chem. Soc., C*, 1970, p. 1825.
- (15) D. W. Kurtz et H. Schechter, *Chem. Comm.*, 1966, p. 689.
- (16) T. Sato, K. Yamamoto et K. Fukui, *Chem. Lett.*, 1973, p. 111.
- (17) K. Mizano, C. Pac et H. Sakurai, *Chem. Comm.*, 1973, p. 219.

- (17) A. Couture, A. Delevallée et A. Lablache-Combier, résultats non publiés.
- (18) J. P. Ferris, F. R. Antonucci et R. W. Trinimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 919.
- (19) H. Goth et H. Schmid, *Chimia*, 1966, **20**, 148.
- (20) M. Ogata, H. Kano et H. Matsumoto, *Chem. Comm.*, 1968, p. 397.
- (21) M. Ogata, H. Matsumoto et K. Kano, *Tetrahedron*, 1969, **25**, 5205.
- (22) M. A. Berwick, *J. Chem. Amer. Soc.*, 1971, **93**, 5780.
- (23) E. Giovannini, J. Rosales et B. de Souza, *Helv. Chem. Acta*, 1971, **54**, 2111.
- (24) Th. Doppler, H. J. Hansen et H. Schmid, *Helv. Chem. Acta*, 1972, **55**, 163.
- (25) R. Srinivasan, I.U.P.A.C. 2^e *Symposium International de Photochimie*, Enschede, 1967, Butterworths, London, 1968, p. 65.
- (26) R. Srinivasan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1758, 4812.
- (27) H. Hiraoka et R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 2185.
- (28) H. Hiraoka, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 574.
- (29) A. Couture et A. Lablache-Combier, *Chem. Comm.*, 1971, p. 891.
- (30) T. Tsuchiya, H. Arai et H. Igeta, *Chem. Comm.*, 1972, p. 550.
- (31) S. Boue et R. Srinivasan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1824.
- (32) R. Srinivasan et H. Hiraoka, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2767.
- (33) G. Weisgerber et C. H. Eugster, *Helv. Chem. Acta*, 1966, **49**, 1806.
- (34) H. Hiraoka, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1610.
- (35) a) E. E. Van Tamelen et T. H. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3894. b) *Ibid*, 1971, **93**, 6130.
- (36) M. F. Hendrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6337.
- (37) H. Wynberg, *Accounts of Chemical Research*, 1971, **4**, 1965.
- (38) H. Wynberg et H. Van Driel, *Chem. Comm.*, 1966, p. 203.
- (39) H. Wynberg, H. Van Driel, R. M. Kellog et J. Buter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3487.
- (40) R. M. Kellog et H. Wynberg, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5895.
- (41) H. Wynberg, R. M. Kellog, H. Van Driel et G. E. Beekhuis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3501.
- (42) A. Couture et A. Lablache-Combier, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 1059.
- (43) R. M. Kellog, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1429.
- (44) H. Wynberg, G. E. Beekhuis, H. Van Driel et R. M. Kellog, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 3498.
- (45) J. Heicklen, H. A. Wiebe et S. Braslavsky, résultats non publiés.
- (46) J. M. Patterson, R. L. Beine et M. R. Boyd, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3923.
- (47) H. Hiraoka, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1306.
- (48) J. M. Patterson et L. T. Burka, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2215.
- (49) A. Padwa, R. Gruber, D. Pashayan, M. Burse et L. Dusold, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3659.
- (50) H. Shizuka, S. Ono, T. Morita et I. Tanaka, *Mol. Photochem.*, 1971, **3**, 203.
- (51) H. Shizuka, M. Kato, T. Ochiai, K. Matsui et T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1970, **43**, 67.
- (52) M. T. Pailthorpe et C. H. Nicholls, *Photochem. Photobiol.*, 1971, **14**, 135.
- (53) S. Naruto et O. Yonemitsu, *Chem. Pharm. Bull.*, 1972, **20**, 2272.
- (54) G. Vernin, J. C. Poite, J. Metzger, J. P. Aune et H. J. M. Dou, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 1103.
- C. Riou, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 2673.
- (55) G. Vernin, C. Riou, H. J. M. Dou, L. Bouscasse, J. Metzger et G. Loidan, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 1743.
- (56) C. Riou, J. C. Poite, G. Vernin et J. Metzger, *Tetrahedron*, sous presse.
- (57) C. Riou, Thèse de 3^e Cycle, Marseille, 28 mars 1973.
- (58) K. Kojima et M. Maeda, *Chem. Comm.*, 1970, p. 386.
- (59) P. Baek et W. R. Messer, *Tetrahedron*, 1969, **25**, 3287.
- (60) H. Tiefenthaler, W. Dorscheln, H. Goth et H. Schmid, *Helv. Chem. Acta*, 1967, **50**, 2244.
- (61) H. Tiefenthaler, W. Dorscheln, H. Goth et H. Schmid, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2999.
- (62) K. Kojima et M. Maeda, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2379.
- (63) M. Ohashi, A. Iio et T. Yonezawa, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1148.
- (64) A. Lablache-Combier et A. Pollet, *Tetrahedron*, 1972, **28**, 3141.
- (65) E. M. Burgess, R. Carithers et Mc. L. Cullagh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1923.
- (66) W. Kirmse et L. Horner, *Annalen.*, 1958, **614**, 4.
- (67) P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 891.
- (68) G. Eigemann, *Photochromism*, G. H. Brown Editor; Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1971, p. 462.
- (69) E. E. Van Tamelen, *Accounts of Chemical Research*, 1972, **5**, 186.
- (70) J. M. Patterson, J. D. Ferry et M. R. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 4356.
- (71) G. Kille et J. P. Fleury, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 4631.
- (72) J. Elguero, *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 1925.
- (73) G. G. Spence, E. C. Taylor et O. Buchardt, *Chem. Rev.*, 1970, **70**, 231.