

ETUDE DE REACTIONS PHOTOCIMIQUES VIII (1)
REACTION DE FRIES PHOTOCIMIQUE EN SERIE HETEROCYCLIQUE

Mme M. -Th. Le Goff et M. R. Beugelmans
Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S.

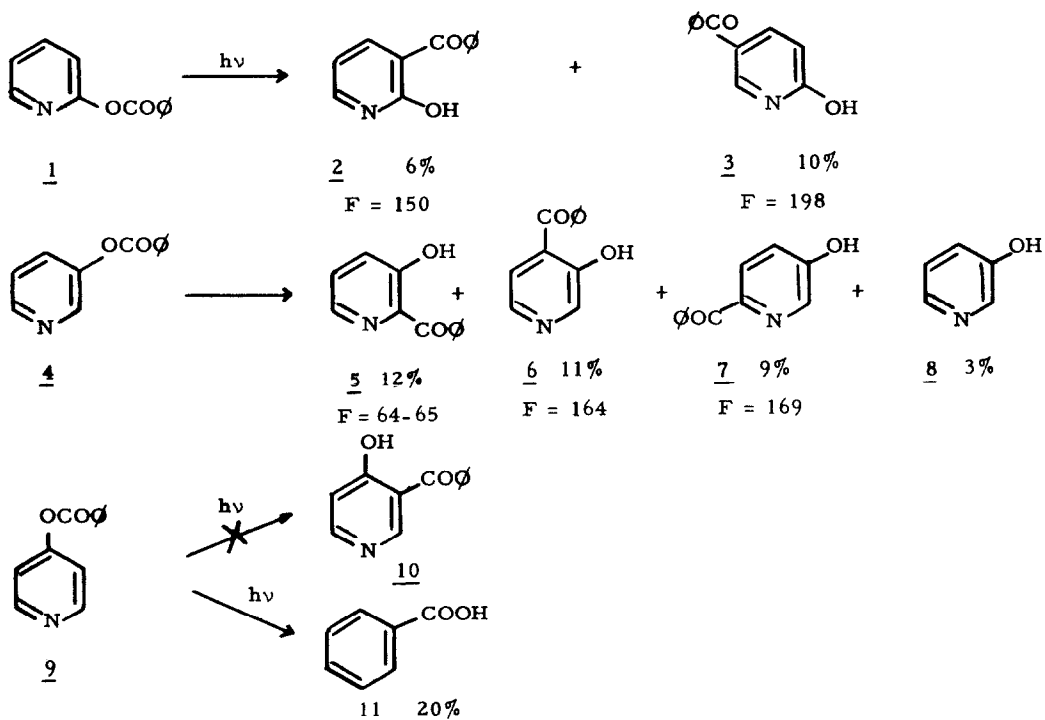
91 - Gif-sur-Yvette (France)

(Received in France 29 January 1970; received in UK for publication 6 March 1970)

Depuis sa découverte au début de ce siècle, la réaction de Fries a été très étudiée (2). Cependant, il est frappant de constater que les multiples exemples étudiés portent sur des séries d'esters phénoliques diversement substitués en ortho et en para, et qu'en série hétérocyclique, aucune étude n'a été faite, à l'exception du seul cas de la 2-benzoyloxy pyridine, 1, qui donne la phényl 3-pyridyl 2-hydroxy cétone, 3, avec un rendement de 1%. Depuis ce travail de R. ADAMS (3), remontant à une vingtaine d'années, ce sujet ne semble plus avoir été abordé. L'équivalent photochimique de cette réaction, décrit pour la première fois il y a une dizaine d'années (4) a fait, lui aussi, l'objet de nombreux travaux portant sur divers esters de phénols (4), des anilides (4a), des carbamates (4b), mais, de la même façon, aucun exemple de Photo Fries n'existe en série hétérocyclique, sauf un cas concernant un ester sulfonique en série pyrimidinique (5) qui peut en être rapproché.

Nous avons observé que l'irradiation des benzoyloxy pyridines, 1, 4 et 9, en solution méthanolique à une concentration voisine de 1% par une lampe à haute pression Hanau Q 81, dont la lumière n'est pas filtrée, provoque une transformation rapide de ces esters (3 à 5 h.). La 2-benzoyloxy pyridine, 1, livre 2 et 3; la 3-benzoyloxy pyridine, 4, donne 5, 6, 7, et 8, c'est-à-dire les produits résultant de la migration en ortho (2, 5 et 6) et en para (3 et 7) et de la fragmentation, 8, en analogie avec la réaction de Photo Fries en série phénolique. La 4-benzoyloxy pyridine, 9, ne se comporte pas de la même manière que les deux exemples précédents, car elle livre essentiellement l'acide benzoïque, 11, avec un rendement important; des traces de ce même acide (2%) sont obtenues également à partir de 1.

La structure des produits nouveaux 2, 5, 6 et 7 repose sur des données spectrales suivantes, tandis que 3 possède un point de fusion, F = 198°, identique à celui rapporté par R. ADAMS (3) qui en a décrit la synthèse totale.



- La spectrographie de masse indique que les produits obtenus sont des isomères du produit de départ $M^+ = 199$, sans que des fragmentations caractéristiques puissent être décelées ;

- L'infra-rouge indique la disparition de la bande ester originale à 1750cm^{-1} et l'apparition d'une bande carbonyle située entre 1670 et 1630cm^{-1} , compatible avec des cétones aromatiques ;

- L'ultra-violet révèle la présence de l'hydroxyle aromatique (effet bathochrome en milieu alcalin), mais ne permet pas d'assigner des structures aux produits.

- La résonance magnétique nucléaire* permet de trancher et d'assigner avec certitude les structures proposées pour 2, 5, 6 et 7 et de confirmer celle de 3.

<u>2</u>	H 5	allure de triplet centré à 6,20ppm ; $J_{4-5} + J_{5-6} = 13,4 \text{ Hz}$
<u>3</u>	H 3	multiplet centré à 6,60ppm ; $J_{3-4} \sim 10 \text{ Hz}$; $J_{3-6} \sim 1,5 \text{ Hz}$
	H 4	multiplet centré à 8,0 ppm ; $J_{4-6} \sim 2 \text{ Hz}$
	H 6	singulet 7,92ppm

* - Nous remercions le Dr. A. GAUDEMER (Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif s/Yvette) à qui nous devons l'interprétation de ces spectres).

- 5 H 4 et H 5 confondus en un singulet à 7,5ppm
 H 6 quadruplet centré à 8,2ppm ; $J_{4-6} + J_{5-6} = 6 \text{ Hz}$;
 une expérience de découplage au cours de laquelle l'irradiation à 7,5 simplifie considérablement le quadruplet est en accord avec cette assignation.
- 6 H 2 singulet à 8,40ppm
 H 5 doublet finement dédoublé centré à 7,3ppm ; $J_{5-6} = 5 \text{ Hz}$;
 $J_{2-5} \sim 1 \text{ Hz}$
 H 6 doublet centré à 8,20ppm ; $J_{5-6} = 5 \text{ Hz}$
- 7 H 2 doublet centré à 8,3ppm ; $J_{2-4} = 3 \text{ Hz}$; $J_{2-5} = 1 \text{ Hz}$
 H 4 quadruplet centré à 7,31ppm ; $J_{4-2} = 3 \text{ Hz}$; $J_{3-4} \sim 8,5 \text{ Hz}$
 (mesuré sur H 4).

Les constantes de couplage sont conformes à celles fournies par la littérature pour des hydroxypyridines diversement substituées, tandis que les déplacements chimiques des différents hydrogènes pyridiniques diffèrent très sensiblement (6, 7).

En ce qui concerne l'obtention d'acide benzoïque à partir de 9, nous pouvons mentionner qu'un cas comparable a été rapporté dans la littérature dans une série non hétérocyclique (8). Il ne s'agit plus, en fait, d'une réaction de Photo Fries mettant en jeu un radical $\cdot\text{CO}\phi$, puisque c'est la liaison $\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OCO}\phi$ qui est rompue. Cette dernière réaction s'apparente aux réactions photochimiques des esters (1, 9).

Notons que des essais de réaction Photo Fries, pratiqués sur les 2-, 3-, 4- acétoxy-pyridines, ainsi que sur les benzoates des 2-, 3-, 4- amino pyridines, se sont avérés infructueux, soit que les produits de départ restent inertes, soit qu'ils se décomposent profondément alors que les acétates de phénol et les anilides subissent une réaction de Photo Fries normale.

Cependant, la réaction que nous décrivons ici permet de parvenir de façon relativement commode à la série jusqu'ici peu accessible des phényl pyridyl cétones, diversement substitués sur le noyau pyridinique (10).

Bibliographie

- (1) Etude de réactions photochimiques VII - R. Beugelmans, M. - Th. Le Goff et H. Compaignon de Marcheville, C.R. Acad. Sci., 269 (C), 1309 (1969).
- (2) A. Gerecs dans Friedel-Crafts and related Reactions, G.A. Olah, vol. III, p. 499 Intersciences Ed. (1964).
- (3) R. Adams, J. Hine, J. Campbell, J. amer. chem. Soc., 71, 387, (1949).
- (4) V.I. Stenberg, dans Organic Photochemistry, O.L. Chapman, p. 127, M. Dekker Ed. (1967).
- (4a) D. Elad, D.V. Rao, V.I. Stenberg, J. org. Chem., 30, 3252 (1965).
- (4b) D.J. Trecker, R.S. Foote, C.L. Osborn, Chem. Comm., p. 1034 (1968).
- (5) B.K. Snell, J. chem. Soc., (C), p. 2367 (1968).
- (6) W. Brugel, dans Nuclear magnetic Resonance Spectra and Structures, vol. I, p. 156 et 157, Academic Press (1967).
- (7) Yoshio Sasaki, Miyoko Suzuki, Chem. pharm. Bull. (Jap.), 17, 1104 (1969).
- (8) R.A. Finnegan, D. Knutson, Chem. and Ind., p. 1837 (1965).
- (9) J.G. Calvert, J.N. Pitts Jr., Photochemistry, p. 434 (1966), John Wiley Ed.
- (10) Nous remercions le rapporteur qui nous a suggéré de vérifier la nature intramoléculaire du réarrangement. Nous avons donc irradié 1, 4 et 9 dans le méthanol, en présence de quantités équimoléculaires de benzène et dans ce solvant pur. Les produits obtenus sont les mêmes que ceux obtenus dans le méthanol pur et décrits dans ce mémoire ; aucune trace de benzophénone qui résulterait de la fixation intermoléculaire de $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ sur le benzène n'est décelée. Le rapporteur a, de plus, attiré notre attention sur le fait que les esters 1 et 9 qui sont des esters d'énol d' α et de γ pyridone sont les seuls à donner de l'acide benzoïque. Les esters d'énol donnent eux aussi des réactions de type photo Fries (4). Nous étudions actuellement cette dernière réaction sur un autre substrat, sans être en mesure de proposer une explication.