

N° d'ordre 228

50376  
1971  
122

50376  
1971  
122

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur de Troisième Cycle

par

Azelio CASTELLANO



REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION DE LA QUINOLEINE

ET DE L'ISOQUINOLEINE EN MILIEU NEUTRE

Membres du Jury : MM. J.P. BEAUFILS, Président

M. MIGEON, Examineur

A. LABLACHE-COMBIER, Examineur

C. CHACHATY, Membre invité

Soutenue le 5 Février 1971

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M <sup>me</sup> EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales

M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M <sup>me</sup> LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M <sup>me</sup> MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
M <sup>me</sup> RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M <sup>me</sup> ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Monsieur LABLACHE-COMBIER

Le sujet du travail exposé dans cette thèse m'a été proposé par Monsieur LABLACHE-COMBIER, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Il en a suivi le développement avec le plus grand intérêt ; et par ses conseils éclairés et son soutien sans cesse renouvelé, il a été pour moi un guide de tous les instants.

Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Monsieur J.P. BEAUFILS, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce mémoire et de présider le jury de cette thèse.

A Monsieur C. CHACHATY, du Commissariat à l'Energie Atomique,  
A Monsieur M. MIGEON, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, qui ont accepté de juger ce travail.

A tous mes camarades de laboratoire dont l'amitié m'a été très précieuse tout au long de ce travail.

La partie de ce travail qui traite de résonance paramagnétique électronique a été effectuée conjointement avec Monsieur J.P. CATTEAU, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour cette collaboration. Monsieur J.P. CATTEAU et moi-même remercions Monsieur CHACHATY de nous avoir initié à l'étude des problèmes de résonance paramagnétique électronique des composés aromatiques azotés.

Je remercie le Professeur GORE, de la Faculté des Sciences de LYON, d'avoir bien voulu prendre les spectres de masse de nos produits.

A ma mère,

avec mon affectueuse reconnaissance pour ses sacrifices.

A mon frère

A mes amis

T A B L E   D E S   M A T I E R E S

--oo 0 oo--

T A B L E   D E S   M A T I E R E S

C H A P I T R E   I   :

- INTRODUCTION
- RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES PHOTOCHIMIQUES  
DE COMPOSES AROMATIQUES POSSEDANT UN HETERO  
ATOME

C H A P I T R E   I I   :

- PRODUITS DE DEPART
- PRODUITS FORMES

C H A P I T R E   I I I   :

- DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

C H A P I T R E   I V   :

- ETUDES DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION  
PAR R.P.E.
- CONCLUSION

P A R T I E   E X P E R I M E N T A L E

B I B L I O G R A P H I E

--oo 0 oo--

# C H A P I T R E I

## I N T R O D U C T I O N

### RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DE COMPOSES AROMATIQUES POSSEDANT UN HETEROATOME

--oo O oo--

Les dérivés aromatiques ont été très étudiés en photochimie tant physique qu'organique. L'intérêt des chercheurs s'est surtout porté sur les hydrocarbures. Les composés contenant des hétéroatomes ont fait l'objet de moins de travaux.

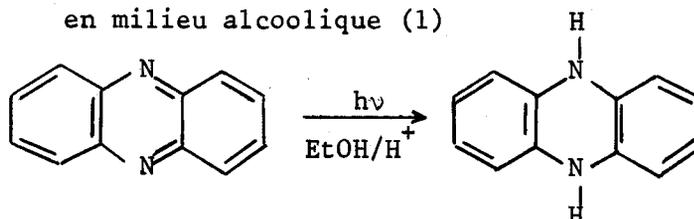
Du point de vue organique, les dérivés aromatiques contenant un ou plusieurs hétéroatomes peuvent, suivant les cas, donner trois types de réactions :

- réactions d'élimination d'un certain nombre d'atomes de la molécule
- réactions de photoréarrangement
- réactions de photosubstitution et de photoaddition. Le produit aromatique substitué est le plus souvent formé par aromatisation des produits d'addition.

Le travail exposé dans ce mémoire a trait aux réactions de photosubstitution en milieu neutre de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

De nombreuses réactions de photoaddition ou de photosubstitution de dérivés aromatiques azotés sont décrites dans la littérature :

- la phénazine est réduite en dihydrophénazine par irradiation en milieu alcoolique (1)



- L'acridine en solution dans un solvant protique SH, tel que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'hexane ou le cyclohexane, donne par irradiation son dimère, la dihydroacridine ainsi qu'un produit d'addition de SH sur cette molécule (2) (figure 1).

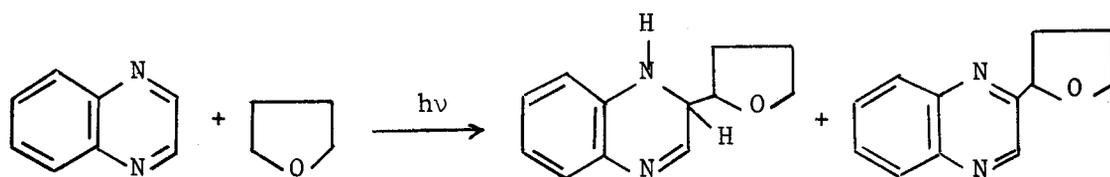
Les sels d'acridine donnent des réactions analogues (2-3) (figure 2). Irradiée dans un acide organique R-COOH, elle conduit au produit d'addition (4) (figure 3).

- Les réactions des pyrimidines ont été aussi très étudiées ; quelques exemples sont décrits sur les figures 4 et 5 (5-6).

Les pyrimidines et leurs homologues supérieurs, les dinucléotides et les polynucléotides se dimérisent et additionnent facilement une molécule d'eau (7).

Les purines donnent elles aussi de nombreuses réactions de ce type (6-8-9). Certaines sont schématisées sur la figure 6.

- La quinoxaline irradiée dans l'éther est transformée en produits substitués ainsi qu'en leurs dérivés dihydro correspondants. Les produits primaires de la réaction sont les dérivés dihydro (10).



La cinnoline donne des réactions tout à fait analogues (10).

- La pyridine irradiée dans le cyclohexane donne des dérivés substitués en 2 et en 4 (II) représentés sur la figure 7.

En solution concentrée, il se forme de la 2-2' dipyridinyle (I2)

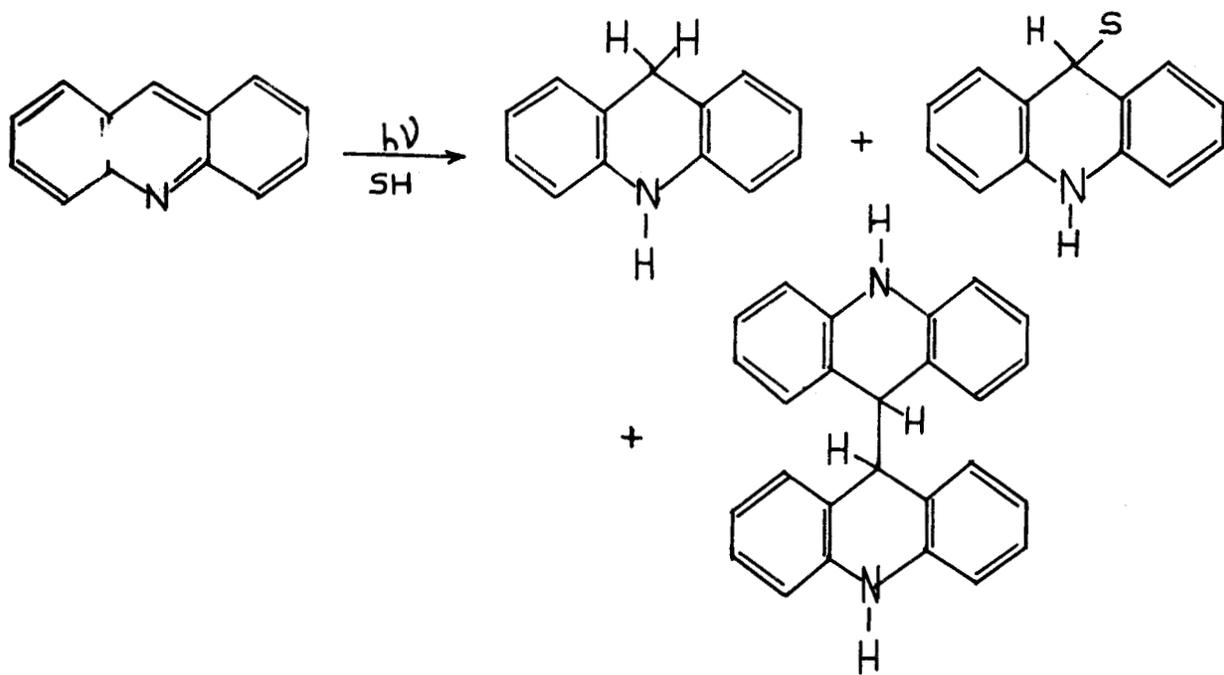


FIGURE 1

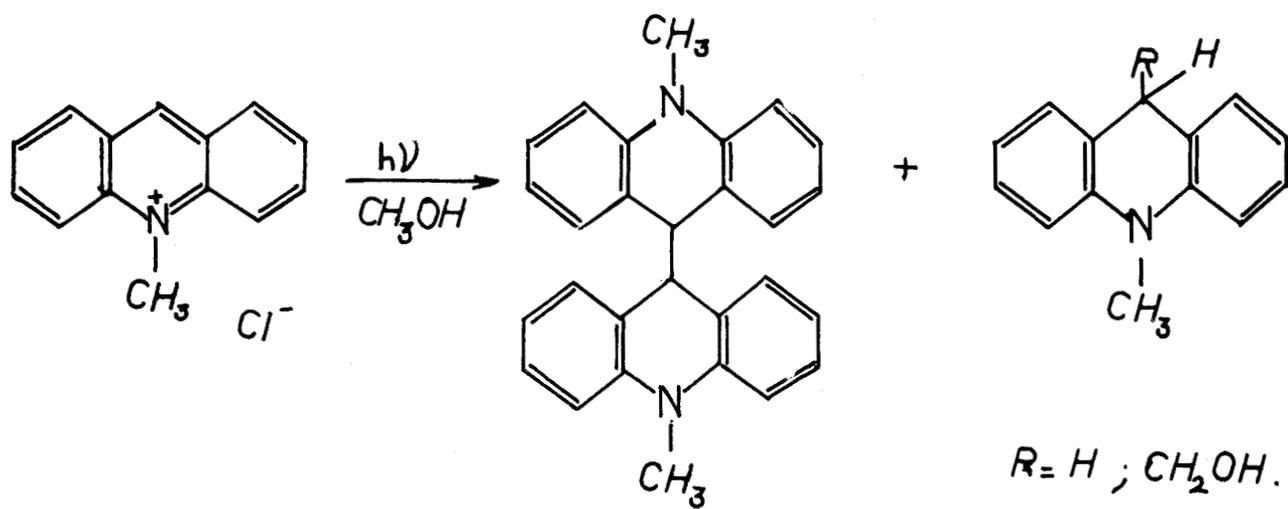


FIGURE 2

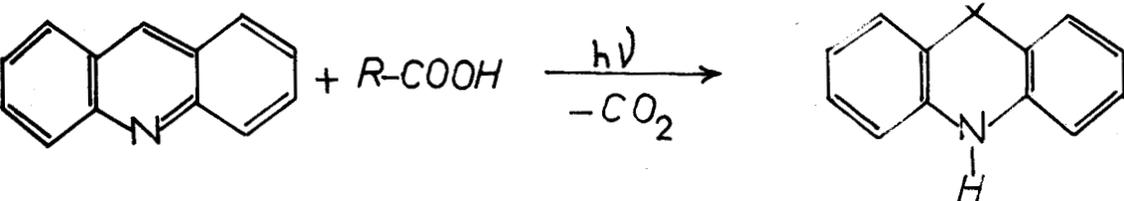


FIGURE 3

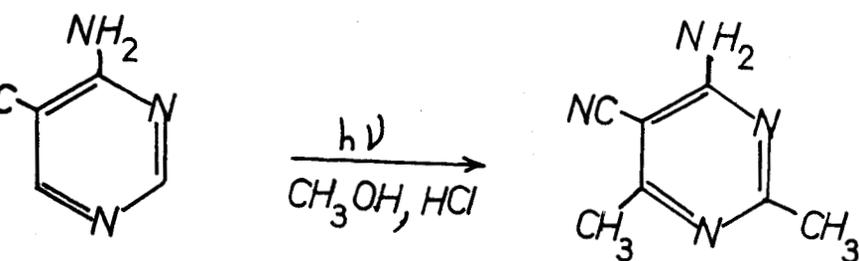


FIGURE 4

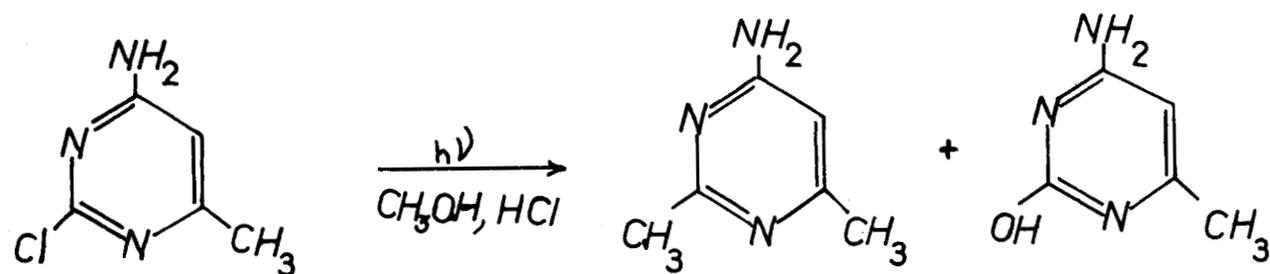


FIGURE 5

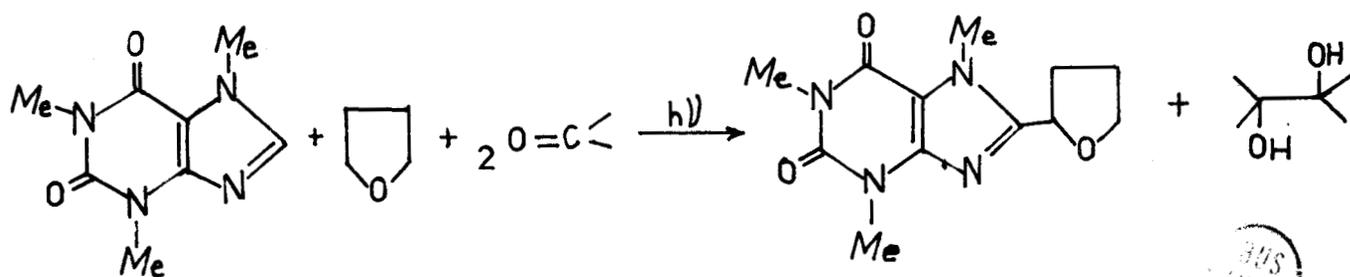
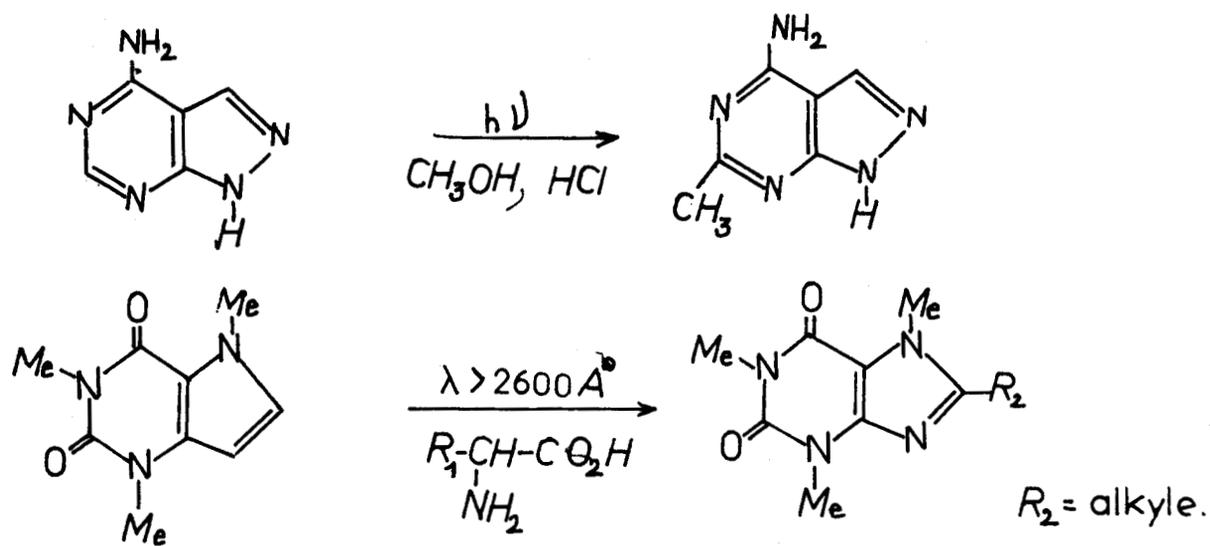


FIGURE 6



Dans un alcool, en milieu acide, elle conduit à des dérivés méthylés (I3) (figure 8). Il se forme également des pyridinyl éthanes au cours de cette réaction.

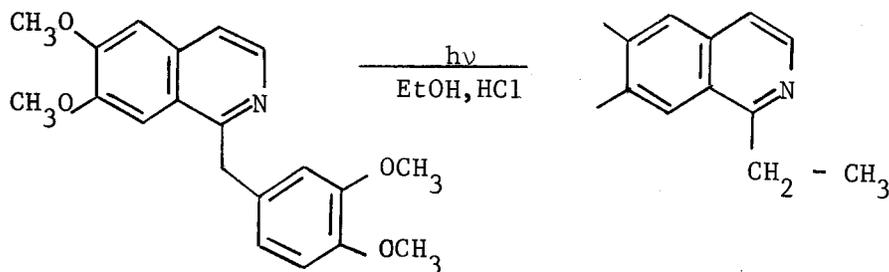
En milieu aqueux, la pyridine conduit au produit de coupure représenté sur la figure 9 (I4).

- La quinoléine et l'isoquinoléine irradiées en présence d'acides carboxyliques donnent des réactions analogues à celles de l'acridine traitée dans des conditions identiques (4) (figure I0).

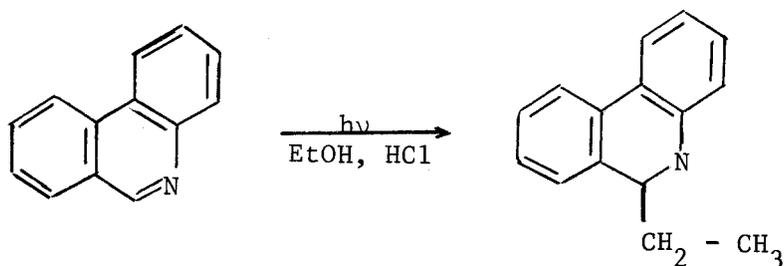
Dans l'éthanol, en milieu acide chlorhydrique, ces deux composés aromatiques conduisent à des dérivés éthylés (I5). Il s'agit d'une réaction analogue à celle de la pyridine en solution dans le méthanol acidifié.

Le schéma réactionnel présumé est celui décrit dans la figure II.

La papavérine irradiée dans des conditions identiques donne le même genre de produit que l'isoquinoléine (I6).



La phénanthridine, dans les mêmes conditions, subit une réaction analogue (I6).



La quinine, ainsi que la quinidine, la cinchonidine et la cinchonine, qui sont des produits dont la structure est très semblable à celle de la quinine, donnent par irradiation en milieu aqueux acidifié les dérivés déoxy-9 correspondants (I7).

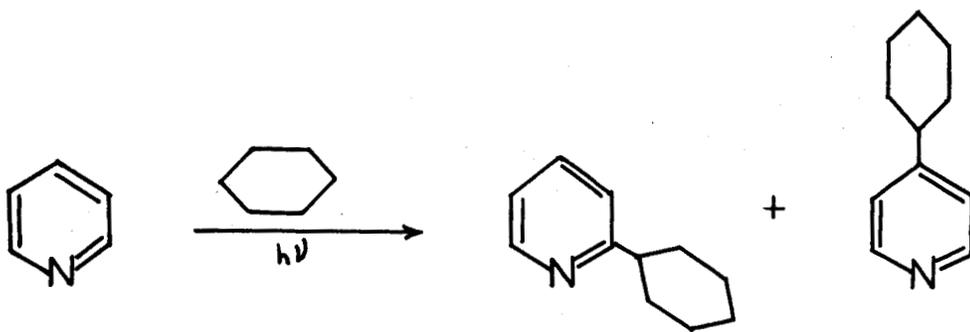


FIGURE 7

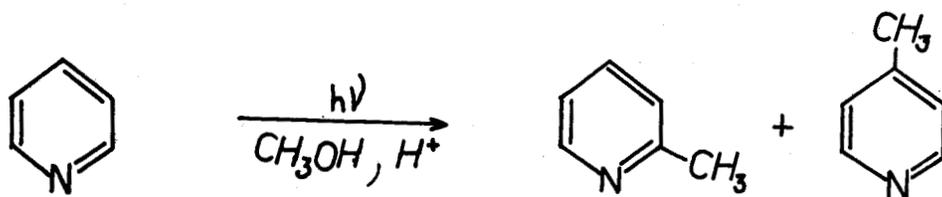


FIGURE 8

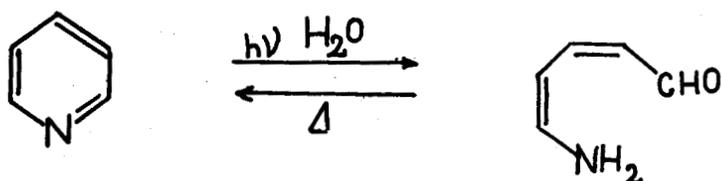


FIGURE 9

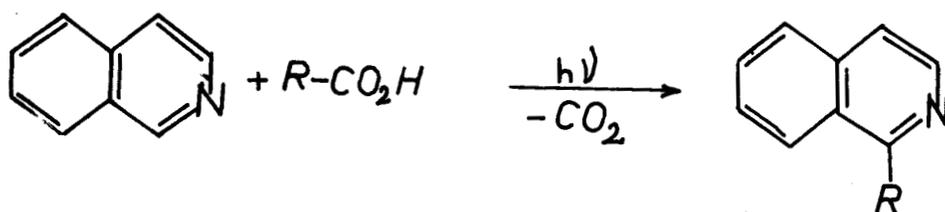
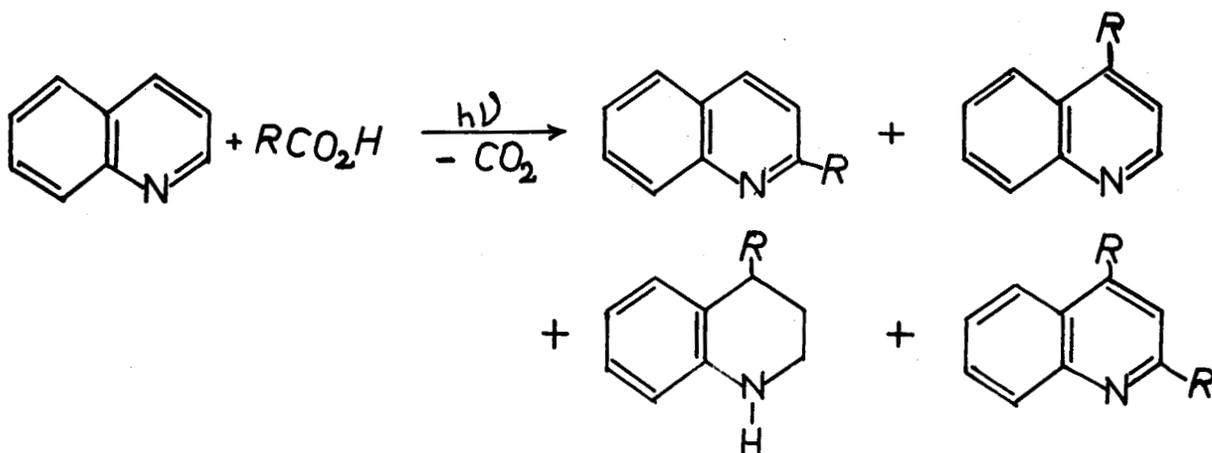


FIGURE 10



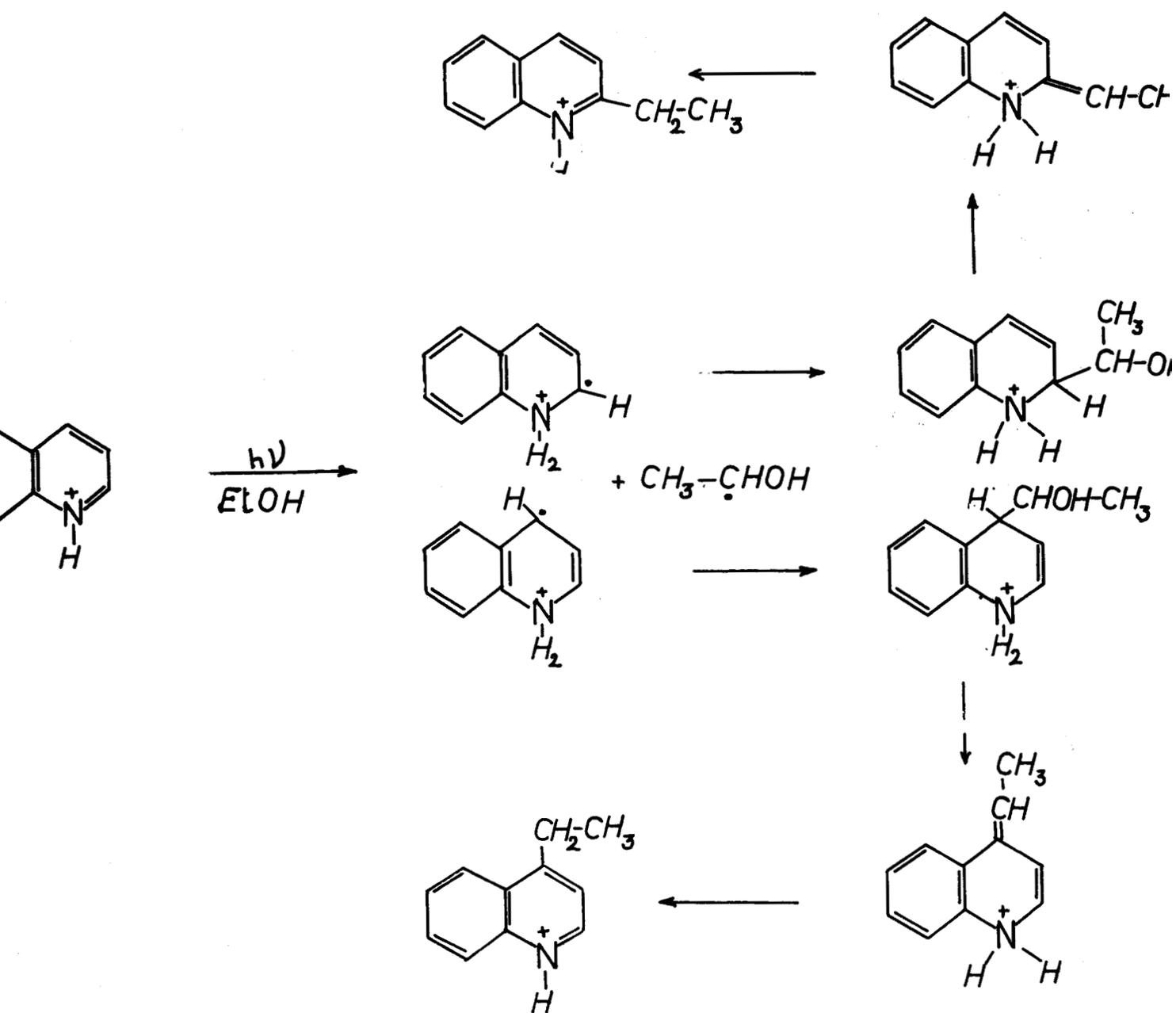
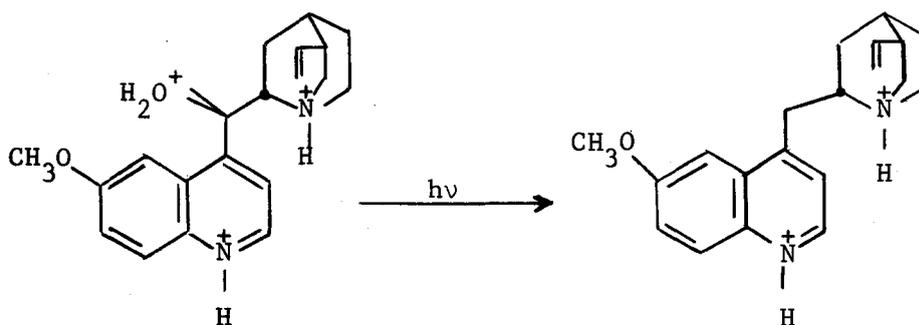
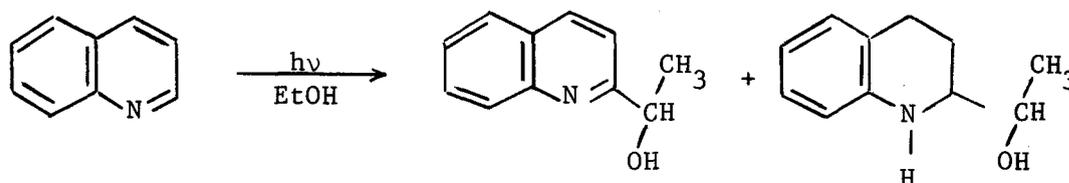


FIGURE 11



En solution très concentrée, la quinoléine se dimérise en donnant la 2-2' diquinoléine (I2).

En milieu éthanolique neutre, elle fournit (I8).



Si l'on compare les réactions de ces dérivés aromatiques azotés à celles que donnent dans des conditions analogues les hydrocarbures aromatiques correspondants, on est frappé de la différence de comportement de ces deux types de produits.

Des molécules comme le benzène ou le naphthalène réagissent sur les oléfines en donnant des produits qui s'apparentent au benzvalène ou au benzène de Dewar (I9) (Figure I2).

Par action sur l'acrylonitrile, le naphthalène réagit par un processus différent (20) ; on observe la formation de naphthalène substitué (Figure I3).

De même, le benzène irradié en présence d'un alcool donne des produits totalement différents de ceux obtenus à partir de la pyridine (2I) (Figure I4).

Quant au naphthalène, aucun produit d'addition ou de substitution ne se forme par action avec les alcools (22).

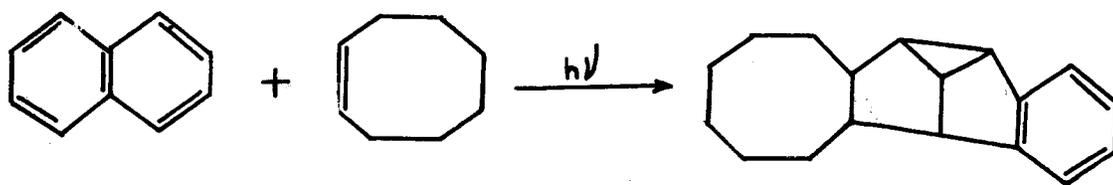


FIGURE 12

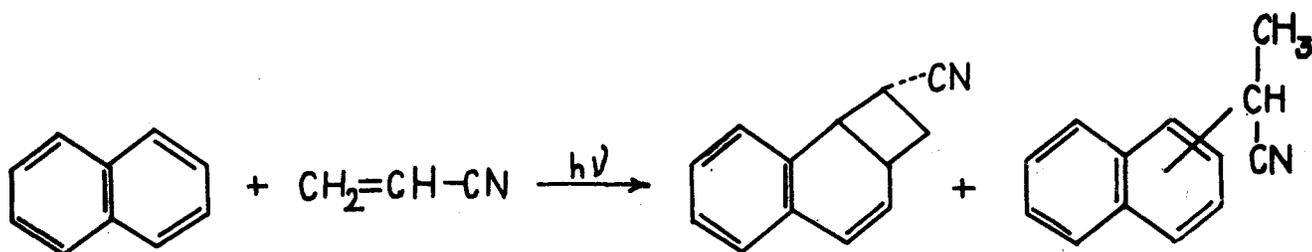


FIGURE 13

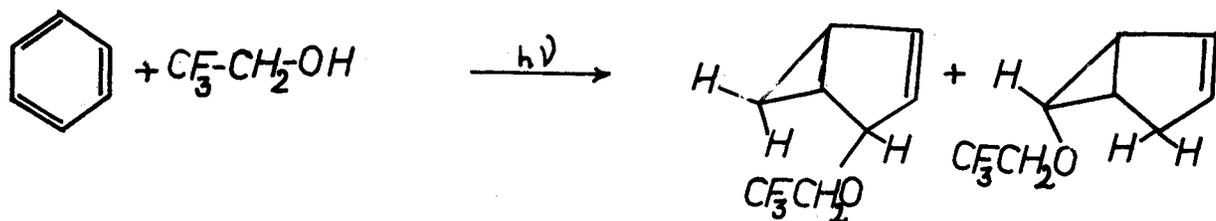


FIGURE 14

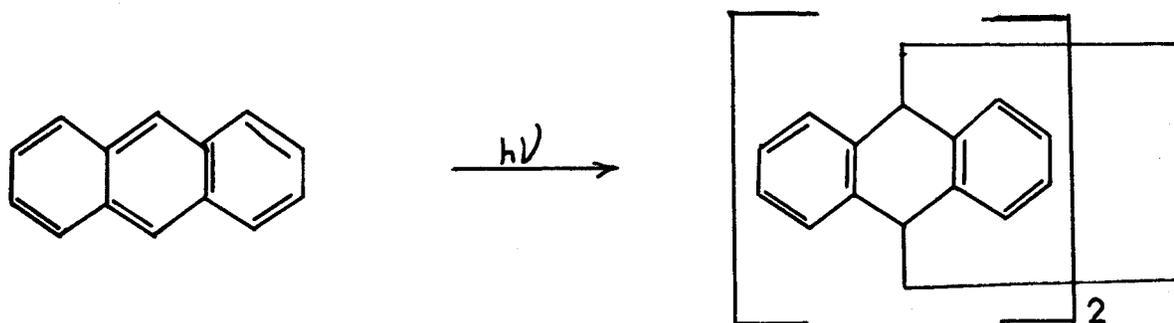


FIGURE 15

Aucune réaction de l'antracène sur les alcools n'est à notre connaissance décrite.

Les réactions de dimérisation sont bien connues pour les dérivés de l'antracène mais la structure des produits formés diffère de celle obtenue à partir de la pyridine ou de la quinoléine (23) (Figure I5). Elle se rapproche de celle du diacridane (Figure 2).

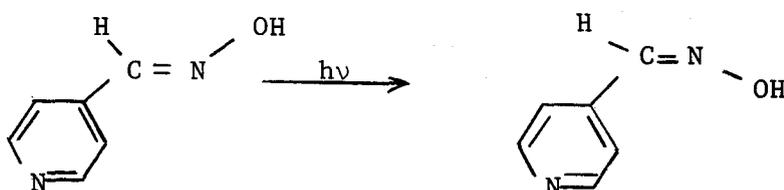
Le fait que les dérivés aromatiques azotés donnent des réactions très différentes de celles des hydrocarbures correspondants doit être attribué à la présence dans ces molécules d'une liaison  $\text{>C}=\text{N}-$ .

Ce chromophore a été moins étudié, du point de vue photochimie organique que le chromophore  $\text{>C}=\text{O}$ , bien que l'aspect physique et théorique du problème ait fait l'objet de nombreuses recherches (24).

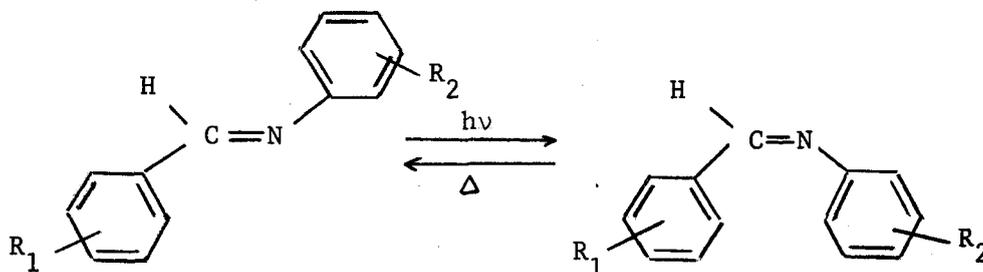
Peu de réactions de composés comportant le groupement  $\text{>C}=\text{N}-$  ont été décrites (25-26).

Outre les réactions :

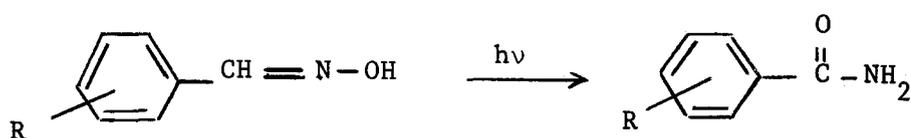
- d'isomérisation d'oximes (27)



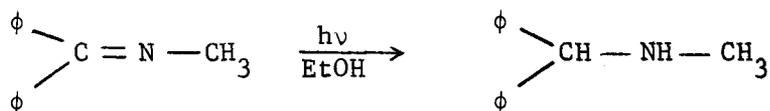
- d'isomérisation d'imines (28)



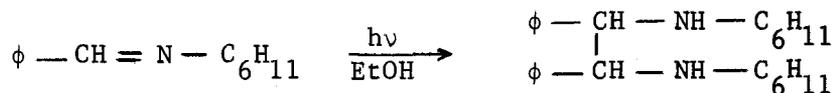
- les réarrangements de Beckmann photochimiques (29)



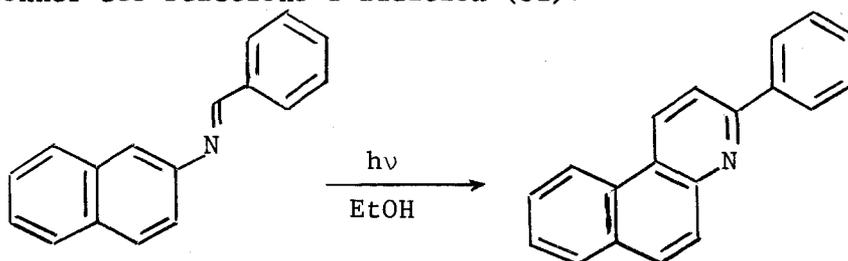
Il existe des réactions de réduction (30)



- des réactions de dimérisation (30)

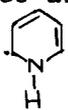


Comme le chromophore  $\text{>C} = \text{O}$ , le groupement  $\text{>C} = \text{N}-$  peut également donner des réactions d'addition (31).



La majorité des très nombreuses réactions des acides nucléiques n'intéressent pas la liaison  $\text{>C} = \text{N}-$  (7).

L'analogie entre les chromophores  $\text{>C} = \text{O}$  et  $\text{>C} = \text{N}-$  ne peut être poussée très loin.

La majorité des réactions de photoaddition ou de photosubstitution des dérivés aromatiques azotés passe par l'intermédiaire de radicaux tel que  dans le cas de la pyridine.

Excepté dans le cas de l'acridine (32-33) et dans le cas de la pyridine (II), ces radicaux n'ont point été mis en évidence. L'existence de radicaux de ce type a été uniquement postulée dans le cas des autres composés.

La nature des états excités responsables de ces réactions de photoaddition et de photosubstitution n'a été étudiée correctement que dans le cas de l'acridine (32-34).

Notre travail a été entrepris pour savoir s'il existe une différence fondamentale entre les réactions photochimiques de la quinoléine et de l'isoquinoléine en milieu neutre et en milieu acide. En effet, en milieu acide, la quinoléine conduit à des produits substitués en position 2 et en position 4, alors qu'en milieu neutre STERMITZ (15) n'a mis en évidence que des dérivés substitués en position 2. Aucune réaction de l'isoquinoléine ou de ses dérivés n'est décrite en milieu neutre. De plus, d'après STENBERG (13), la pyridine ne réagit sur les alcools qu'en milieu acide.

Nous avons montré que, comme dans le cas de la pyridine, il y a une grande similitude entre les réactions de la quinoléine et de l'isoquinoléine et celles de leur dérivé N protoné.

Nous avons étudié les produits formés lors de l'irradiation de la quinoléine, de l'isoquinoléine et de certains de leurs dérivés monométhylés dans l'éther et de la quinoléine dans le cyclohexane. Nous avons essayé de préciser le mécanisme de ces réactions de photosubstitution par R.P.E. Dans ce cas, nous nous sommes surtout attachés aux réactions dans le méthanol ou le méthanol perdeutérié, l'éthanol et l'éther. Ceci nous a permis de mettre en évidence les radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle qui n'avaient jusqu'alors qu'été postulés.

## C H A P I T R E    I I

### PRODUITS DE DEPART - PRODUITS FORMES

--oo O oo--

La quinoleïne, l'isoquinoleïne et les dérivés méthylés utilisés sont commercialisés. Tous les produits ont été distillés avant irradiation.

- La quinoleïne qui, soit provient des goudrons de houille, soit est synthétisée par la méthode de Skraup, a été purifiée par distillation sous pression réduite. On ne recueille que la fraction médiane.

On élimine, par action du chlorure de zinc, l'aniline pouvant se trouver dans la quinoleïne (63). On se base sur le fait que le complexe quinoleïne-chlorure de zinc est insoluble dans l'eau, alors que dans les mêmes conditions, le chlorozincate d'aniline reste en solution.

- La méthyl-2 quinoleïne est purifiée par distillation sous pression réduite. On élimine les traces d'aniline pouvant rester par action de l'anhydride acétique (63). Seules les amines primaires et secondaires sont acétylées. Les amines acétylées sont moins volatiles, de telle sorte que la séparation de la méthyl-2 quinoleïne par entraînement à la vapeur est facile.

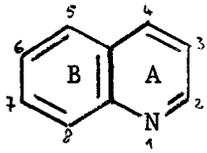
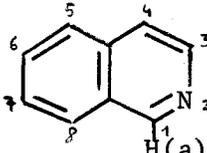
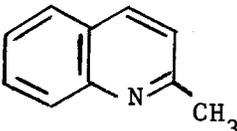
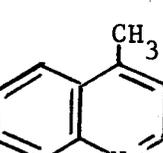
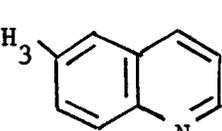
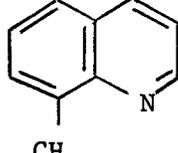
- L'isoquinoleïne est purifiée par plusieurs distillations fractionnées. On parvient ainsi à éliminer le naphthalène présent. En recristallisant ensuite le produit, on peut atteindre une très grande pureté.

TABLEAU I

Produits de départ	$\lambda_{\text{max}}$ A°	Log $\epsilon$	Solvant
Quinoleïne	2 750	3,7	Heptane
	3 110	3,8	
Isoquinoleïne	2 620	3,6	Heptane
	3 180	3,6	
Méthyl 2 Quinoleïne	2 700	3,6	Isooctane
	3 160	3,5	
Méthyl 4 Quinoleïne	2 700	3,7	Isooctane
	3 140	3,3	
Méthyl 6 Quinoleïne	2 700	3,5	Isooctane
	3 180	3,5	
Méthyl 8 Quinoleïne	2 920	3,6	10 % Alcool
	3 140	3,4	



TABLEAU II

Produits de départ	Signal du proton : porté par C <sub>2</sub>	Signal du proton : porté par C <sub>3</sub>	Cycle A	Cycle B
			Signal du CH <sub>3</sub>	Signal du CH <sub>3</sub>
	Quadruplet à 9,03 ppm J = 4 cps 1,8 cps	Quadruplet à 7,2 ppm J = 4 cps		
	Signal de H (a) Singulet à 9,26 ppm	Doublet à 8,52 ppm J <sub>3-4</sub> = 6 cps		
		Doublet à 7,06 ppm J <sub>3-4</sub> = 8 cps	Singulet à 2,66 ppm	
	Doublet à 8,68 ppm J <sub>2-3</sub> = 4 cps	Doublet à 6,96 ppm J <sub>2-3</sub> = 4 cps	Singulet à 2,5 ppm	
	Quadruplet à 8,92 ppm J <sub>2-3</sub> = 4 cps J <sub>2-4</sub> = 1,8cps	Quadruplet à 7,24 ppm J <sub>3-2</sub> = 4 cps J <sub>3-4</sub> = 8 cps		Singulet à 2,43 ppm
	Quadruplet à 9 ppm J <sub>2-3</sub> = 4 cps J <sub>2-4</sub> = 1,8cps	Quadruplet à 7,27 ppm J <sub>2-3</sub> = 4 cps J <sub>3-4</sub> = 8 cps		Singulet à 2,88 ppm

Tous les produits utilisés ont été identifiés par leurs propriétés spectroscopiques et physiques.

Le tableau I donne les longueurs d'onde maximales d'absorption ultra-violette ainsi que le coefficient d'extinction molaire pour ces longueurs d'onde.

Le tableau II donne le détail des spectres de R.M.N. des produits de départ. Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil VARIAN A 60. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane, référence interne.

## PRODUITS FORMES PAR REACTION PHOTOCHEMIQUE

### DE LA QUINOLEINE, DE L'ISOQUINOLEINE ET DE LEURS DERIVES EN PHASE LIQUIDE

#### I - REACTION EN PRESENCE D'AZOTE

La quinoléine, les diverses méthyl-quinoléines, l'isoquinoléine et la méthyl-1 isoquinoléine, en solution à 1 % dans le cyclohexane ou dans l'éther, sont irradiées pendant 24 heures à l'aide de lampe à vapeur de mercure basse pression (Hanau NN I544 I5W).

L'oxygène dissout est éliminé de la solution par barbotage d'azote avant l'irradiation et pendant toute sa durée. Les produits de réaction sont isolés de goudrons, après évaporation du solvant, par chromatographie sur alumine standard et par chromatographie en phase gazeuse (c.p.v.).

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus est résumé dans le tableau III. Aucun dimère, ni de la quinoléine, ni de l'isoquinoléine, n'a pu être mis en évidence (I2). Ceci doit être dû à la très faible concentration des solutions.

La structure des produits a été établie en se basant sur les spectres de R.M.N. (tableau IV), d'infra-rouge, de masse, d'ultra-violet dans certains cas et les analyses centésimales. Seul était décrit le bicyclohexyle (35). Nous n'avons caractérisé ce produit que par comparaison, en c.p.v., de son temps de rétention avec celui d'un échantillon préparé par ailleurs.

Dans le cas de la réaction de la quinoléine avec l'éther, nous n'avons pas isolé les produits formés. Nous n'avons évalué leur quantité que par c.p.v. Leur structure n'a été établie que par analogie avec celle des composés obtenus à partir de la méthyl-6 et de la méthyl-8 quinoléine.

TABLEAU III

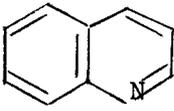
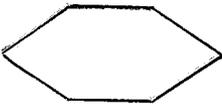
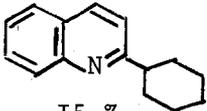
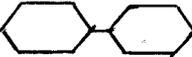
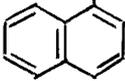
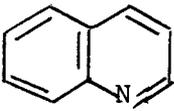
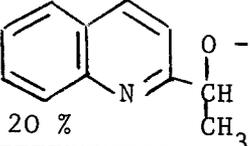
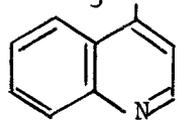
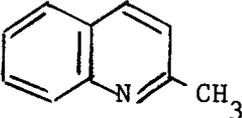
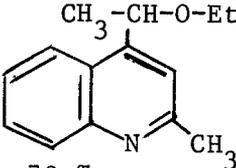
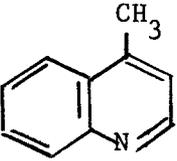
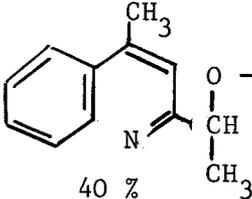
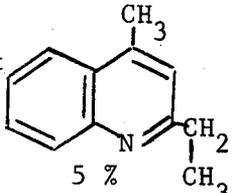
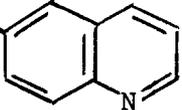
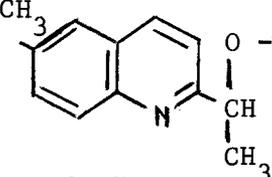
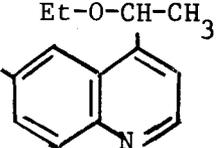
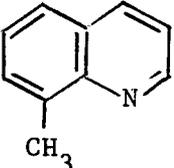
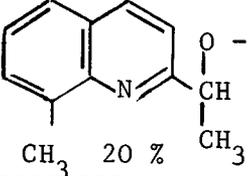
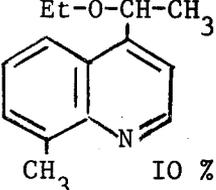
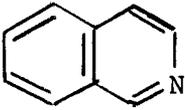
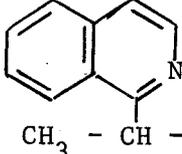
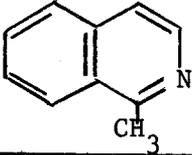
Produit irradié	Solvant	Produits obtenus
		 15 % +  0,5 % +  5 %
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 \text{O}$	 20 % +  10 %
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 \text{O}$	 70 %
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 \text{O}$	 40 % +  5 %
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 \text{O}$	 30 % +  10 %
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 \text{O}$	 20 % +  10 %
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 \text{O}$	 5 %
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2 \text{O}$	Aucun produit de réaction

TABLEAU IV

## SPECTRES DES DIVERSES QUINOLEINES ET ISOQUINOLEINES SUBSTITUEES

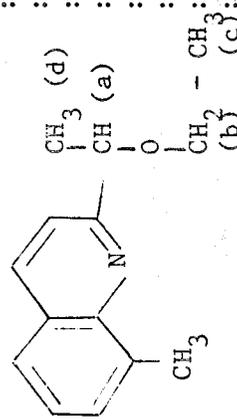
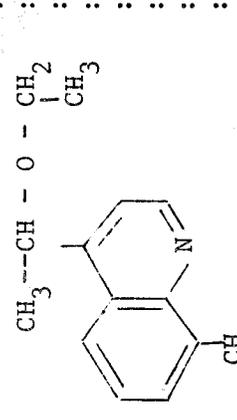
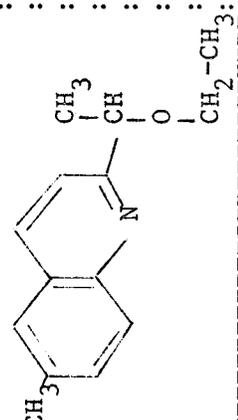
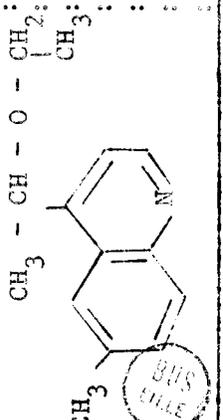
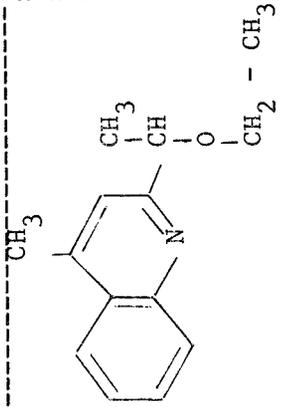
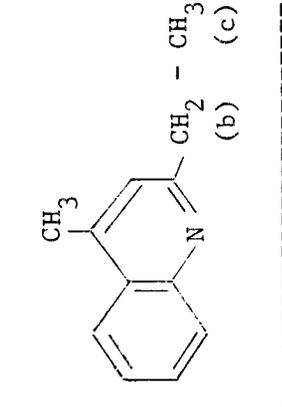
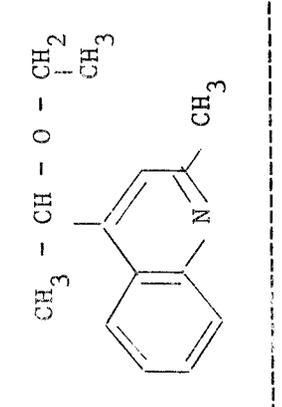
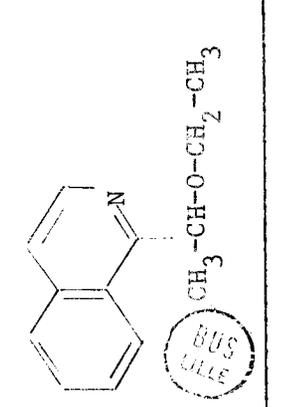
Produit	Protons de la chaîne			
	Signal du proton en C <sub>2</sub>	Signal du proton en C <sub>3</sub>	Signal du proton H (a)	Signal du CH <sub>3</sub> (d)
	Signal du proton en C <sub>2</sub>	Signal du proton en C <sub>3</sub>	Signal du CH <sub>3</sub> du cycle	Signal du CH <sub>3</sub> (d)
	Doublet à 8,83 ppm J = 4 Hz	Se situe dans le massif aromatique à 7,32 ppm	Singulet à 2,78 ppm	Signal du CH <sub>2</sub> (b)
			à 4,7 ppm J = 6 Hz	Signal du CH <sub>2</sub> (c)
				à 3,47 ppm J = 7 Hz
				à 1,18 ppm J = 7 Hz
				à 1,5 ppm J = 6 Hz
	Doublet à 8,83 ppm J = 4 Hz	Doublet à 7,32 ppm J = 4 Hz	Singulet à 2,80 ppm	Signal du CH <sub>2</sub> (b)
			à 4,61 ppm J = 6 Hz	Signal du CH <sub>2</sub> (c)
				à 3,40 ppm J = 7 cps
				à 1,2 ppm J = 7 cps
				à 1,5 ppm J = 6 cps
	Signal du proton en C <sub>2</sub>	Signal du proton en C <sub>3</sub>	Signal du CH <sub>3</sub> du cycle	Signal du CH <sub>3</sub> (d)
	Doublet à 8,7 ppm J = 4 Hz	Se situe dans le massif aromatique à 7,31 ppm	Singulet à 2,45 ppm	Signal du CH <sub>2</sub> (b)
			à 4,61 ppm J = 6 Hz	Signal du CH <sub>2</sub> (c)
				à 3,40 ppm J = 7 cps
				à 1,18 ppm J = 7 cps
				à 1,53 ppm J = 6 Hz
	Doublet à 8,7 ppm J = 4 Hz	Doublet à 7,34 ppm J = 4 Hz	Singulet à 2,52 ppm	Signal du CH <sub>2</sub> (b)
			à 5 ppm J = 6 Hz	Signal du CH <sub>2</sub> (c)
				à 3,83 ppm J = 7 cps
				à 1,19 ppm J = 7 cps
				à 1,53 ppm J = 6 Hz

TABLEAU IV (Suite)

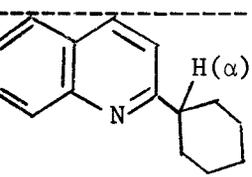
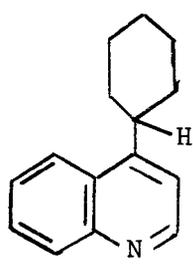
Produit	Signal du proton en C <sub>2</sub>	Signal du proton en C <sub>3</sub>	Signal du CH <sub>3</sub> du cycle	Protons de la chaîne			
				Signal du proton H (a)	Signal du CH <sub>2</sub> (b)	Signal du CH <sub>3</sub> (c)	Signal du CH <sub>3</sub> (d)
 <p>CH<sub>3</sub> - CH - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub></p>	Singulet à 7,40 ppm	Singulet à 2,7 ppm	Quadruplet à 4,60 ppm J = 6 Hz	Quadruplet à 3,43 ppm J = 7 Hz	Tripлет à 1,2 ppm J = 7 cps	Doublet à 1,47 ppm J = 6 Hz	
 <p>CH<sub>3</sub> - CH - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> (b) (c)</p>	Singulet à 7,02 ppm	Singulet à 2,6 ppm	Quadruplet à 2,9 ppm J = 7 Hz	Tripлет à 1,37 ppm J = 7 Hz			
 <p>CH<sub>3</sub> - CH - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub></p>	Singulet à 7,22 ppm	Singulet à 2,7 ppm	Quadruplet à 4,98 ppm J = 6 Hz	Quadruplet à 3,4 ppm J = 7 Hz	Tripлет à 1,2 ppm J = 7 Hz	Doublet à 1,51 ppm J = 6 Hz	
 <p>CH<sub>3</sub> - CH - O - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub></p>			Quadruplet à 5 ppm	Quadruplet à 3,35 ppm J = 7 Hz	Tripлет à 1,1 ppm J = 7 Hz	Doublet à 1,7 ppm J = 6 Hz	

BUS  
VILLE

Les spectres sont pris en solution dans CCl<sub>4</sub> ou CDCl<sub>3</sub> (déplacements chimiques donnés par rapport au tétraméthylsilane).

TABLEAU IV bis

SPECTRE DE R.M.N. DES CYCLOHEXYL QUINOLEINES

Produit	Signal du proton en C - 2	Signal du proton en C <sub>3</sub>	Signal du proton H (α) du cyclohexyl	Signal des CH <sub>2</sub> du cyclohexyl
 <chem>C1=CC=C2C(=C1)N=C(C2)C3CCCCC3</chem>	H(α): : : :	:doublet à 7,27 ppm: : : J = 8 Hz :	: massif non résolu : : : à 2,83 ppm : :	: massif non résolu ) : : à 1,77 ppm ) :
 <chem>C1=CC=C2C(=C1)N=C(C2)C3CCCCC3</chem>	: massif non résolu : : à 8,87 ppm : : Δv1/2 = 8 Hz : :	:doublet à 7,2 ppm : : : J = 4 Hz : :	: massif non résolu : : à 3,23 ppm : :	: massif non résolu ) : : à 1,74 ppm ) :

Dans les spectres infra-rouge des cyclohexyl-quinoléïnes, on retrouve les bandes caractéristiques de la quinoléïne à  $3\ 050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 620\text{ cm}^{-1}$  et  $1\ 600\text{ cm}^{-1}$  et les bandes caractéristiques du cyclohexane à  $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres infra-rouge des (éthoxy-1 éthyl) méthyl quinoléïnes possèdent les bandes caractéristiques de la quinoléïne et celles des groupements éthoxy à  $2\ 970\text{ cm}^{-1}$  et  $1\ 150\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres de masse des produits résultant des réactions des méthyl quinoléïnes avec l'éther sont dominés par le réarrangement de Mc LAFFERTY. Ce réarrangement est total pour les composés substitués par l'éther en 2. Il est important pour les dérivés substitués par l'éther en position 4, mais, dans ce cas, le pic parent est néanmoins visible. Cette différence due à la participation de l'azote seulement dans le réarrangement des produits substitués en 2 par l'éther est logique (36).

Les autres pics s'expliquent par les processus de décomposition des méthyl quinoléïnes qui ont lieu soit à partir de l'ion parent - et ce uniquement pour les produits substitués en 4 par l'éther - soit dans tous les cas à partir de l'ion  $N^+$  résultant du réarrangement de Mc LAFFERTY ou  $(N - 1)^+$  (37). Le pic à  $\frac{m}{e} = 73$  correspondant à l'ion  $\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{O}$  - Et est présent pour ces produits, de même que le pic  $\frac{m}{e} = 45$  qui correspond à  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ .

Les principaux types de fragmentation de l'(éthoxy-1 éthyl)-2, méthyl-4 quinoléïne sont décrits dans la figure I6 A, ceux de l'éthyl-2 méthyl-4 quinoléïne, dans la figure I6 B.

Dans le cas des cyclohexyl quinoléïnes, l'ion parent est visible.

## II - REACTION EN PRESENCE D'OXYGENE

a) Irradiation de la quinoléïne en solution à 1 % dans le cyclohexane. La solution de quinoléïne est irradiée 24 heures à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression, un barbotage d'oxygène est assuré dans le réacteur pendant toute l'irradiation.

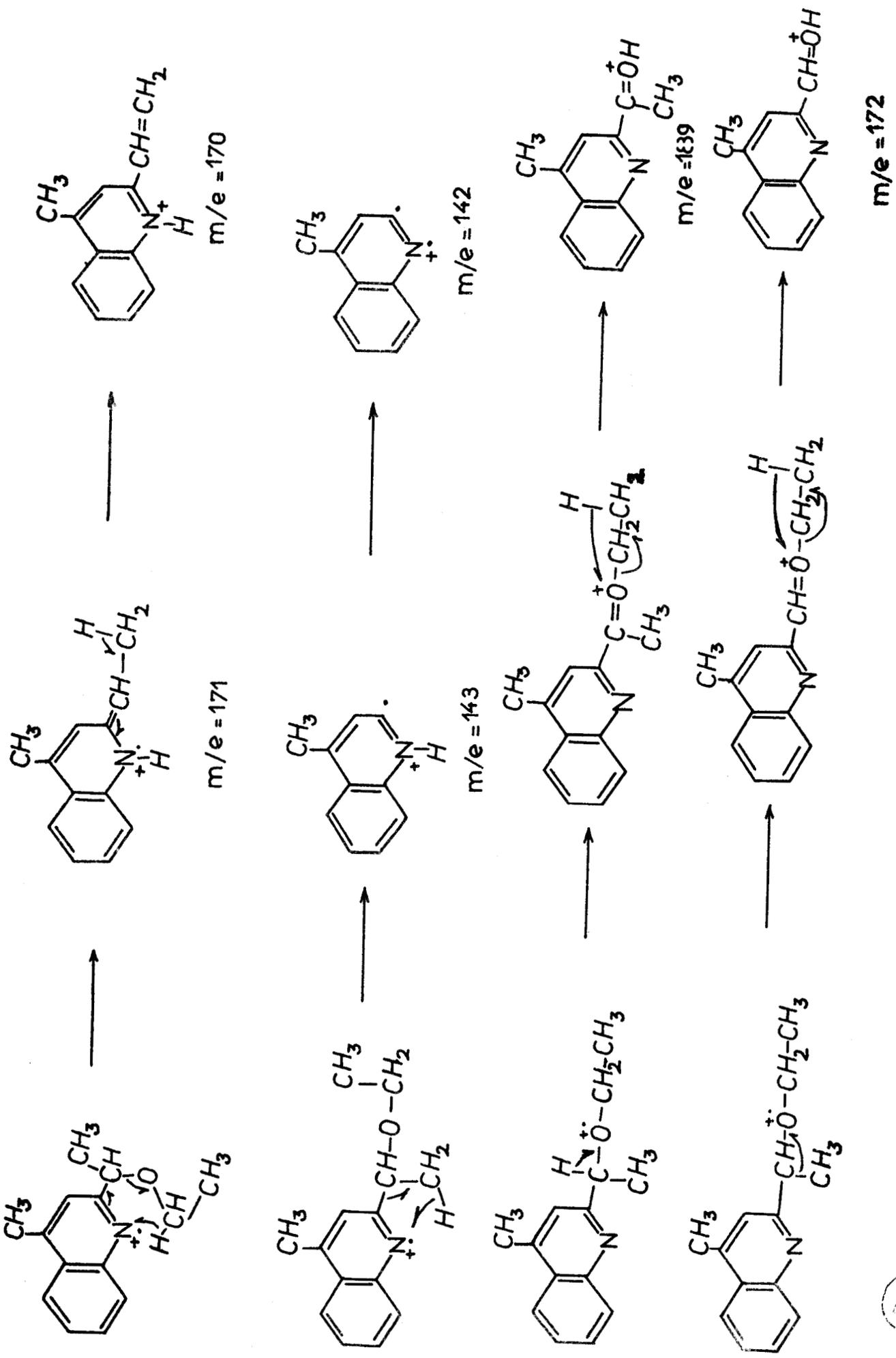


FIGURE 16A



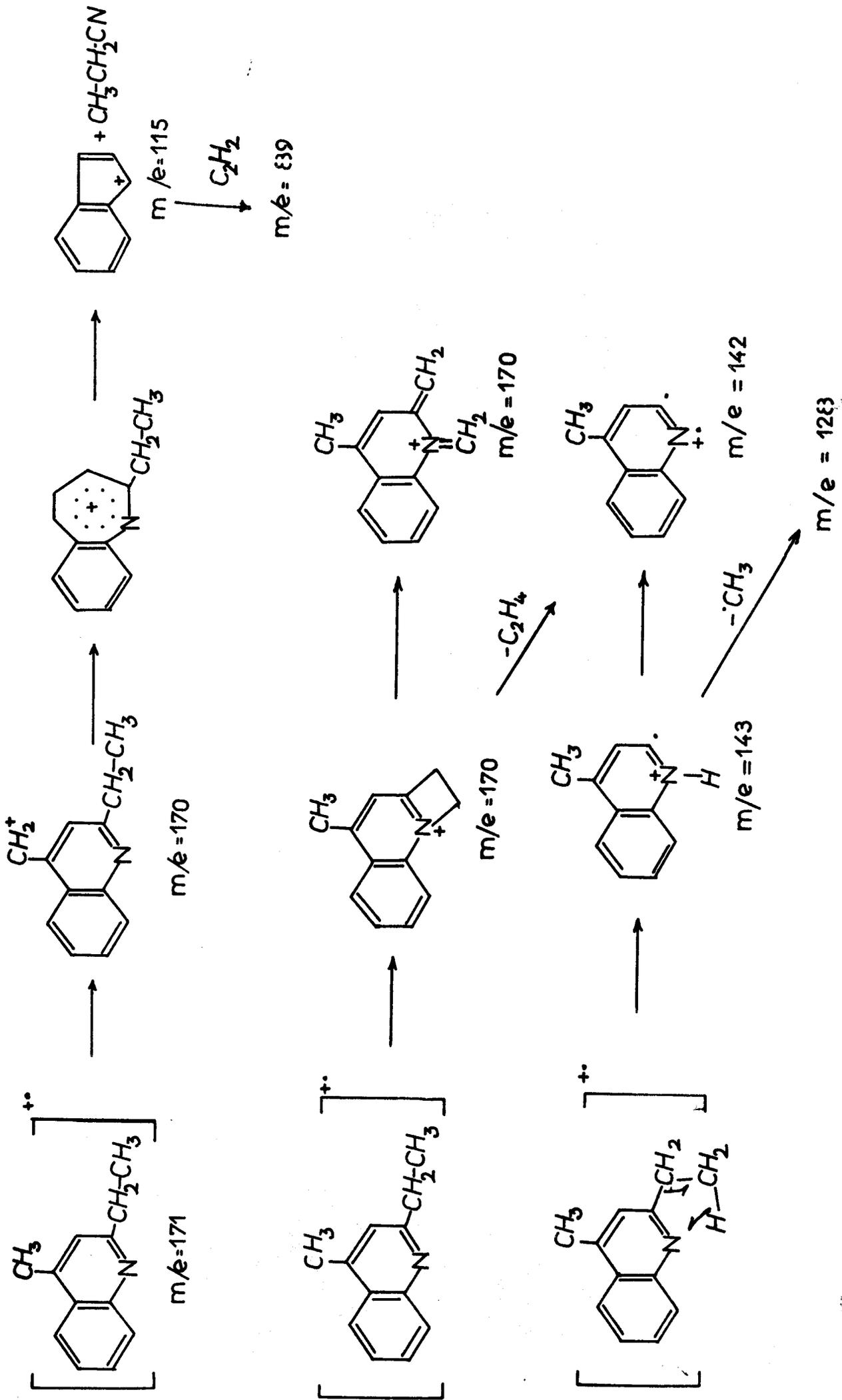


FIGURE 16B



Les produits de réaction sont séparés des goudrons, après évaporation du cyclohexane, par chromatographie sur alumine et analysés par chromatographie en phase gazeuse (tableau V).

En plus des cyclohexyl quinoléïnes obtenus lorsque la réaction a lieu sous atmosphère d'azote, il se forme de la cyclohexanone et du cyclohexanol. Ces produits sont caractérisés par c.p.v. Ils ont été isolés au laboratoire lors de l'étude des réactions de la pyrazine avec le cyclohexane en présence d'oxygène (38).

b) Irradiation de la quinoléïne en solution à 1 % dans le tétrahydrofuranne.

La solution est irradiée dans des conditions identiques au cas a). Le produit de réaction formé est la  $\gamma$  butyrolactone identifiée en c.p.v. par son temps de rétention. Ce produit a été isolé au laboratoire lors de l'étude de la pyridine en solution dans le tétrahydrofuranne en présence d' $O_2$  (11) (tableau V).

TABLEAU V

Produits de départ	Butyrolactone : rendement par rapport au T.H.F.		
T.H.F. O <sub>2</sub> 2 537 A° + 1 % Quinoleïne	0,08 %		
T.H.F. pur O <sub>2</sub> 2 537 A°	0,14 %		
	Rendement par rapport au cyclohexane		
	Cyclohexanol	Cyclohexanone	Produits de substitution
Cyclohexane O <sub>2</sub> 2 537 A° + 1 % Quinoleïne	0,05 %	0,05 %	Cyclohexyl 2 Quinoleïne : 0,025 % Cyclohexyl 4 Quinoleïne : 0,001 %
Cyclohexane N <sub>2</sub> 2 537 A° + 1 % Quinoleïne			Bicyclohexyle : 0,005 % Cyclohexyl 2 Quinoleïne : 0,12 % Cyclohexyl 4 Quinoleïne : 0,05 %
Cyclohexane O <sub>2</sub> 2 537 A°	0,08 %	0,05 %	
Cyclohexane O <sub>2</sub> + 0,5 % φ0φ	0,28 %	0,2 %	

Lampe à vapeur de mercure basse pression type Hanau I 544 I5 W



## C H A P I T R E    I I I

## DISCUSSION DES RESULTATS

--oo O oo--

Comme la majorité des réactions d'addition ou de substitution de dérivés aromatiques azotés, décrites dans la littérature, les réactions que nous avons étudiées semblent être radicalaires (1 à 13 - 15 à 18).

Le radical  $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{O} - \text{Et}$  doit être l'entité réagissante de l'éther ; le radical cyclohexyle celui du cyclohexane.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer les réactions d'addition et de substitution radicalaires de dérivés aromatiques azotés. Les calculs de TUYTYULKOV des indices de valence libre de la quinoléine et de l'isoquinoléine, dans leur état fondamental et dans leur premier état excité, singulet ou triplet (39), résumés dans le tableau VI, permettent de préciser le mécanisme le plus probable dans le cas de ces deux dérivés aromatiques azotés.

Les mécanismes possibles sont les suivants :

1) Réaction du radical  $\text{R}^\circ$  du solvant  $\text{R} - \text{H}$  sur la quinoléine ou l'isoquinoléine à l'état fondamental.

Un tel mécanisme a été proposé par OCHIAI et ses chercheurs (6) dans le cas de la réaction de l'amino-4 pyrazolo (3,4 - d) pyrimidine avec le méthanol (figure I7).

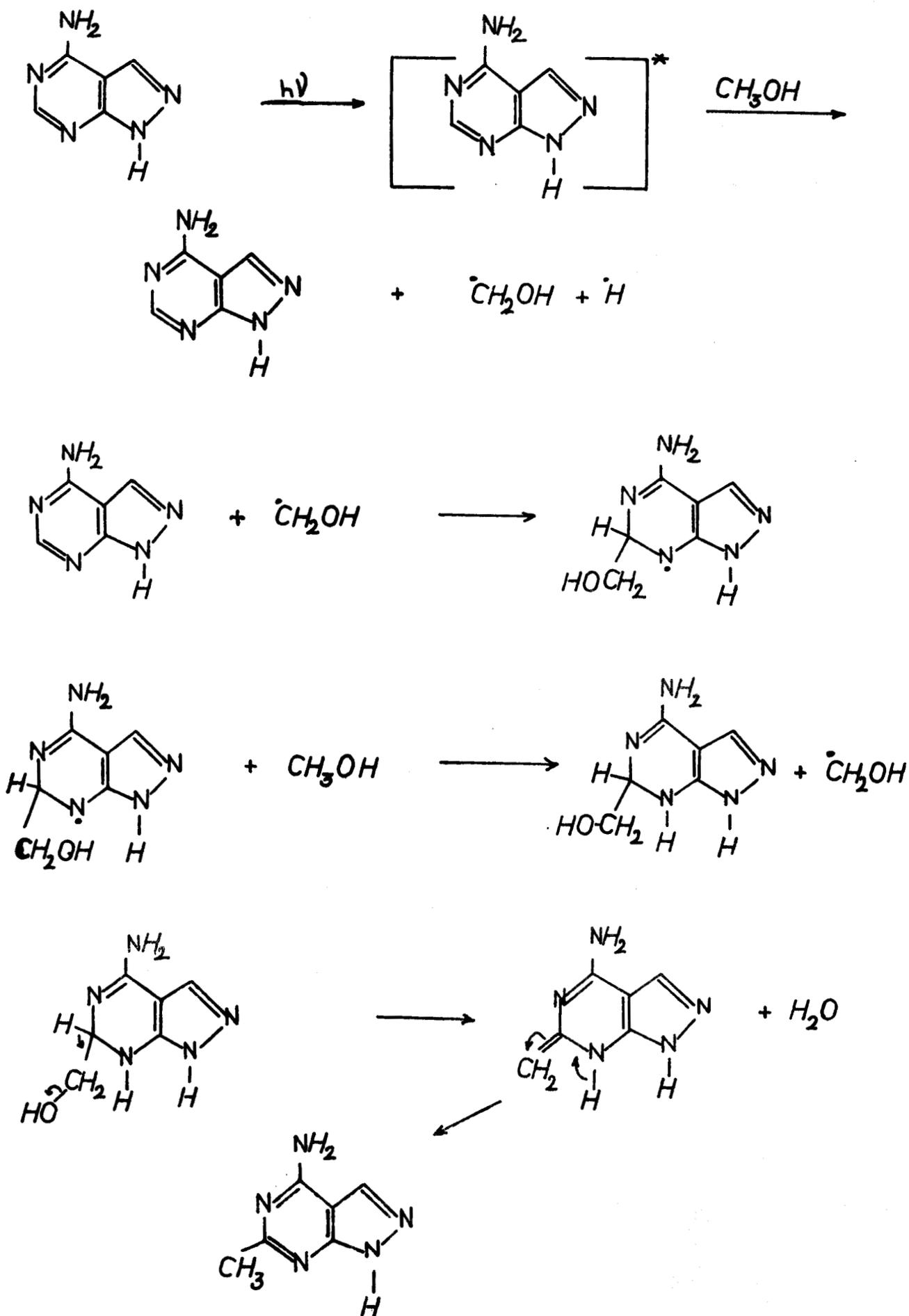
La dissociation du solvant résulte, d'après ces auteurs, d'un transfert d'énergie du dérivé aromatique au solvant. Elle est suivie de la réaction du radical du solvant sur le dérivé aromatique à l'état fondamental. Pour que ce transfert puisse avoir lieu, il faut que le processus soit biphotonique. Il en est ainsi dans le cas du naphthalène (22).

TABLEAU VI

## INDICE DE VALENCE LIBRE

QUINOLINE	2	3	4	5	6	7	8
Etat fondamental	0,4189	0,4068	0,4470	0,4498	0,4075	0,4048	0,4540
S <sup>1</sup>	0,5892	0,5883	0,5689	0,5706	0,5958	0,5894	0,5750
T <sup>1</sup>	0,4281	0,5420	0,6661	0,7055	0,5637	0,5425	0,7017
ISOQUINOLINE	1	3	4	5	6	7	8
Etat fondamental	0,4658	0,4111	0,4544	0,4517	0,4037	0,4040	0,4507
S <sup>1</sup>	0,5837	0,5759	0,5806	0,5830	0,5849	0,5804	0,5857
T <sup>1</sup>	0,6655	0,5525	0,6849	0,6933	0,5420	0,5431	0,6881





\* Etat excité

FIGURE 17



Un tel mécanisme est improbable dans le cas de la quinoléine et de l'isoquinoléine :

- PAUSACKER (40) a montré que la réaction de phénylation radicalaire de la quinoléine par le peroxyde de benzoyle n'est pas du tout spécifique. La substitution a lieu sur les carbones  $8 > 4 > 3,5 > 2,6 > 7$  dans l'ordre d'importance décroissante.

- De plus, la substitution radicalaire a lieu préférentiellement sur les atomes ayant un indice de valence libre élevé. Les calculs de TUYTYULKOV ne permettraient pas d'expliquer la sélectivité de la réaction sur les carbones 2 et 4 pour la quinoléine et sur le carbone 1 pour l'isoquinoléine, si la réaction avait lieu par ce mécanisme.

2) Réaction de la quinoléine et de l'isoquinoléine excitées avec le radical  $R^\circ$  formé par un processus biphotonique.

- D'après les calculs de TUYTYULKOV, les indices de valence libre des atomes 2 et 4 de la quinoléine, de l'atome 1 de l'isoquinoléine, ne sont pas supérieurs à ceux des autres atomes de carbone de ces molécules, ni dans le premier état excité singulet, ni dans le premier état triplet. Il n'y a de ce fait aucune raison pour que  $R^\circ$  aille préférentiellement se fixer sur ces atomes.

- D'autre part, cette réaction est peu probable car les radicaux provenant du solvant sont très instables à la température de la réaction (41).

3) Réaction de la quinoléine et de l'isoquinoléine excitées avec le solvant RH.

Deux radicaux différents peuvent en résulter. Dans le cas de la réaction de la quinoléine avec l'éther, ils sont représentés sur la figure I8.

a - Le radical III. La conclusion que l'on peut tirer des calculs de TUYTYULKOV est identique à celle du cas 2) et ce pour les mêmes raisons : ils ne permettent pas de rendre compte de la sélectivité des réactions.

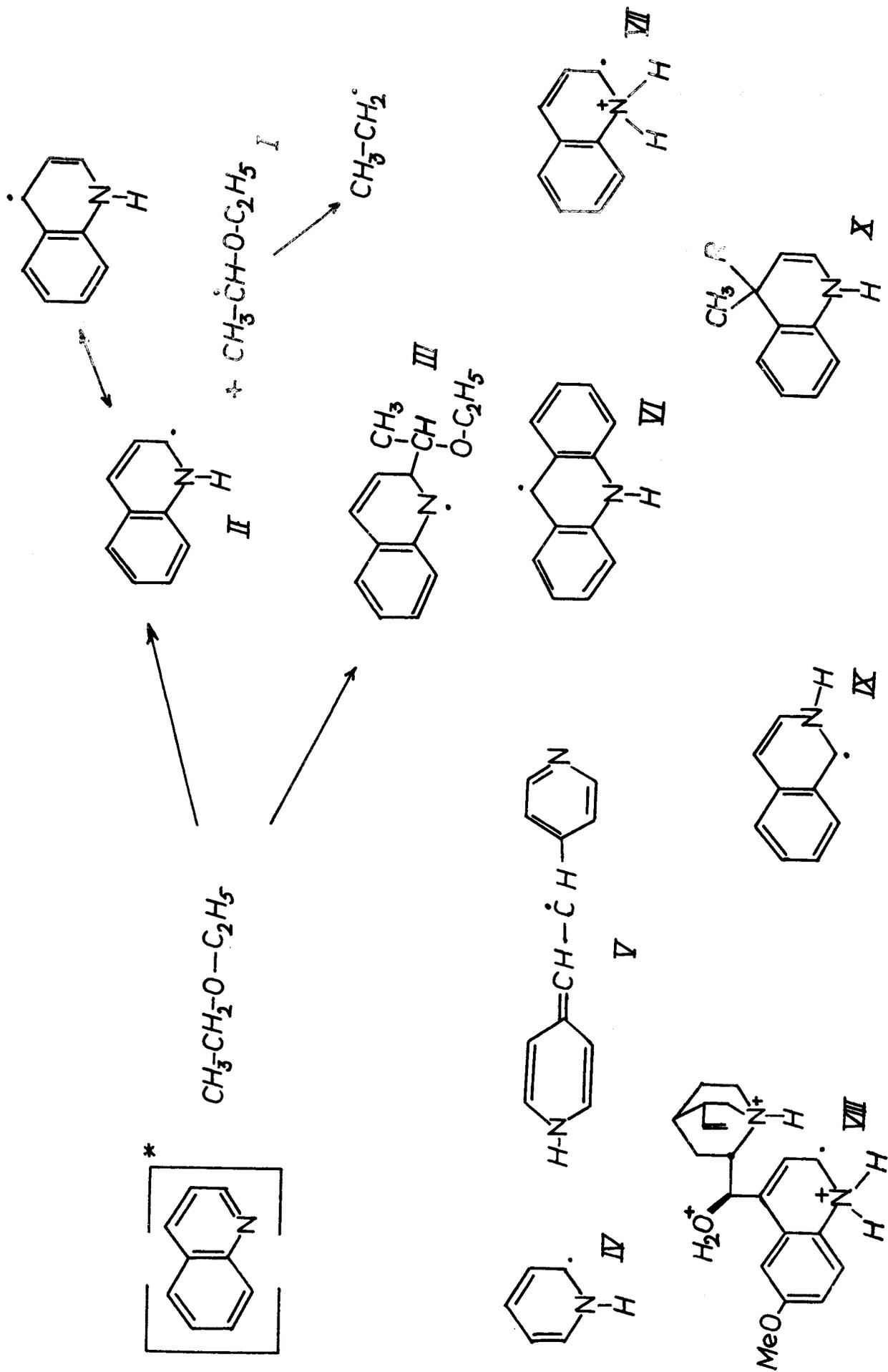
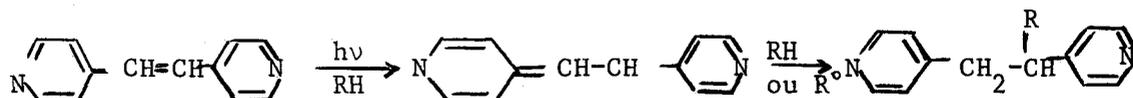


FIGURE 183



b) Le radical II. Un tel radical est très probable. La pyridine irradiée dans le méthanol ou le méthyl cyclohexane conduit au radical IV (II).

Un radical de ce type dérivant de IV, soit le radical V, permet de rendre compte des réactions de photosubstitution radicalaire de la (pyridyl-4) 1-2 éthylène (42).



De même, on a montré que le radical VI est au moins partiellement l'intermédiaire dans les réactions photochimiques de l'acridine en présence de solvant protique (2-3, 32-33).

STERMITZ a postulé que le radical VII se forme lors de l'irradiation de la quinoléine dans un milieu éthanolique acidifié (15).

Les réactions de la quinine s'expliquent par l'intermédiaire d'un radical analogue à VII soit VIII.

Dans le cas de la quinoléine, le radical II permet de rendre compte de la sélectivité des réactions en position 2 et en position 4. Les autres formes mésomères de ce radical sont certainement peu probables car elles entraîneraient une perte du caractère aromatique du noyau ne contenant pas l'azote.

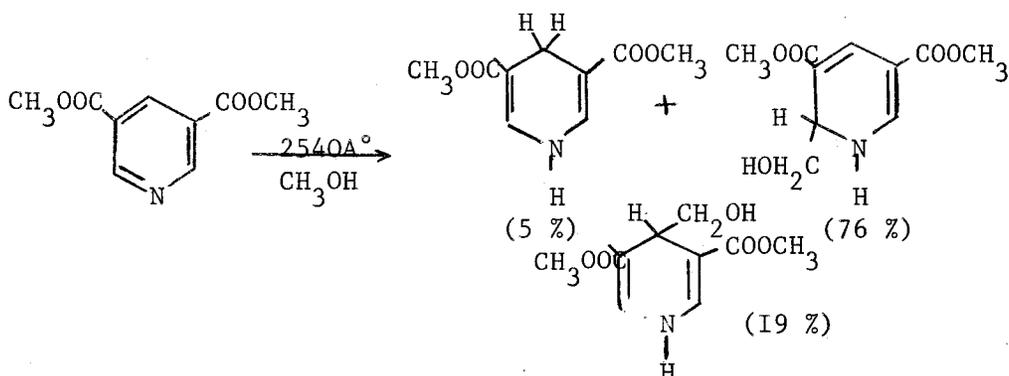
Pour l'isoquinoléine, toutes les réactions photochimiques observées ont lieu sur le carbone 1 (4, 15 à 17). L'intermédiaire pour ces réactions doit être IX.

Nous avons confirmé, par R.P.E., les résultats découlant des calculs de TUYTYULKOV. Nous avons montré que, lors de l'irradiation de la quinoléine dans un solvant protique en milieu neutre, il y a formation du radical II. Lorsque l'isoquinoléine est irradiée dans des conditions identiques, le radical IX est mis en évidence.

Le radical II et le radical IX sont obtenus par un processus monophotonique. Ceci exclut tout processus analogue à celui proposé par OCHIAI et ses collaborateurs (6), en particulier la formation de ces deux radicaux par action sur le dérivé aromatique azoté à l'état fondamental du radical H° provenant de la décomposition du solvant RH excité en les radicaux H° et R°.

La recombinaison entre les radicaux II ou IX et le radical provenant du solvant doit conduire à la formation de dérivés dihydro. De tels composés ont été isolés :

- dans le cas des pyridines substituées par des groupements électro-attracteurs en position 3 et en position 5 (43).



- dans le cas de l'acridine (2) (cf. figure 1) et de la quinoxaline (10) (cf. page 2).

Il est connu que les dérivés dihydro que nous devons former dans les réactions de la quinoléine et de l'isoquinoléine, que nous avons étudiées, ne sont pas stables. Ils se réaromatisent à la température ordinaire (4).

Le fait que la présence d'un méthyle en 2 ou en 4 dans la quinoléine, en 1 dans l'isoquinoléine, empêche que la réaction ait lieu à ces sites, peut être attribué soit à un empêchement stérique, soit à ce que les composés dihydro tels que X se réaromatisent préférentiellement par perte du radical provenant du solvant.

L'obtention d'un dérivé de l'éthyl isoquinoléine à partir de la papavérine (I6) laisse penser qu'au moins dans le cas de la méthyl-1 isoquinoléine, la dernière hypothèse est la plus probable.

La très faible quantité de bicyclohexyle obtenue lors de l'irradiation de la quinoléine dans le cyclohexane peut s'expliquer par une réaction très rapide entre le radical II ou IX et le radical cyclohexyle. Le fait de n'avoir pas isolé ni de dimère de la quinoléine, ni de l'isoquinoléine est un argument en faveur de cette hypothèse. Contrairement aux réactions observées avec la pyridine (II), la majorité des composés dihydro, obtenus à partir de la quinoléine ou de l'isoquinoléine, se réaromatiseraient en donnant des produits substitués.

L'obtention, à partir de la méthyl-4 quinoléine, en plus du dérivé substitué provenant du radical I, de l'éthyl-2 méthyl-4 quinoléine peut s'expliquer de deux façons :

a) soit par la coupure photochimique représentée sur la figure I9 A qui a été mise en évidence par STERMITZ dans des cas analogues (figure I9 B) (I8, 44). Ce processus est très possible compte tenu de la quantité importante d'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-4 quinoléine formée au cours de cette réaction.

b) soit par la formation du radical éthyle à partir du radical I (figure I8). Un tel processus a été mis en évidence par R.P.E. par JUDEIKIS et SIEGEL (41). Nous n'avons mis en évidence que le radical éthyle lors des études par R.P.E. des réactions de la quinoléine et de l'isoquinoléine avec l'éther.

#### Etat excité responsable des réactions de la quinoléine. Rôle de l'oxygène.

La réaction de la quinoléine avec l'éther est sensibilisée par la benzophénone.

L'énergie triplet de la benzophénone est de 69 kcal/mole (45) et celle du premier état triplet de la quinoléine, qui est III\*, est de 62 kcal/mole (45).

Cette réaction est réalisée au moyen de lampes émettant autour de 3 600 Å dans une région où la majorité de la lumière est absorbée par la benzophénone. VAN DER DONCKT et PORTER (34) ont montré, dans le cas de



l'acridine, que contrairement à ce que pensaient KELLMAN et DUBOIS (46), ceci n'est pas forcément une preuve de l'intervention de l'état triplet du dérivé aromatique azoté dans la réaction. Le radical VI peut être formé par un transfert d'hydrogène du radical  $\text{Ph} - \overset{\circ}{\text{C}}\text{OH} - \text{Ph}$  à l'acridine.

D'après STERMITZ, le pipérylène ne peut être employé correctement pour étudier les réactions photochimiques de la quinoléine car il réagit avec elle (18). Néanmoins, l'effet de l'oxygène sur la réaction de photosubstitution de la quinoléine par le cyclohexane amène à penser que l'état excité réactif est un état triplet. En effet, comme le montre le tableau V, la quantité du cyclohexyl-2 quinoléine obtenue lorsque la réaction a lieu en présence d' $\text{O}_2$  est le cinquième de ce qu'elle est en absence d' $\text{O}_2$ . Celle de la cyclohexyl-4 quinoléine est elle diminuée par un facteur 50. Dans le cas des réactions de photosubstitution de la pyridine par le cyclohexane, la présence de l'oxygène ne diminue que de 20 % la quantité des cyclohexyl pyridines formées.

La formation du cyclohexanol et de la cyclohexanone lors de l'irradiation de la quinoléine dans le cyclohexane en présence d'oxygène ne doit pas être due à la réaction de l'oxygène avec des radicaux cyclohexyles formés par abstraction d'un hydrogène du solvant par le dérivé aromatique azoté excité. Ces composés se formeraient par action directe de l'oxygène avec le cyclohexane, par opposition avec ce qu'il se passe dans le cas de la pyridine (II).

En effet, le cyclohexane irradié seul en présence d' $\text{O}_2$ , avec la même lampe, conduit à des quantités plus importantes de cyclohexanol et de cyclohexanone. Cette réaction d'oxydation a lieu par formation d'un complexe de transfert de charge entre le solvant et l'oxygène (47).

De plus, lorsque le cyclohexane est irradié en présence de benzophénone, la quantité de cyclohexanol et de cyclohexanone formée est très nettement supérieure à celle obtenue en présence de quinoléine. Il est bien connu que la première étape de cette réaction est la formation de  $\text{Ph} - \overset{\circ}{\text{C}}\text{OH} - \text{Ph}$  et du radical  $\text{R}^\circ$  du solvant  $\text{RH}$  (48), et que les radicaux tels que  $\text{R}^\circ$  s'oxydent facilement au contact de l'oxygène (49).

On retrouve avec le tétrahydrofurane des résultats analogues à ceux mis en évidence avec le cyclohexane. La quantité de butyrolactone formée est moindre quand la réaction de photooxydation s'effectue en présence de quinoléine qu'en son absence.

Par contre, la photooxydation des éthers en présence de benzophénone ou de pyridine procède par un mécanisme radicalaire (II, 50). L'irradiation de la benzophénone ou de la pyridine, dans le tétrahydrofurane, conduit à l'hydropéroxy-2 tétrahydrofurane, qui est décomposé par une trace d'eau en butyrolactone (5I).

La quinoléine a dans cette réaction un comportement apparemment différent de celui de la pyridine. Pourtant, pour ces deux composés, les étapes primaires sont identiques : il s'agit de la formation du radical  $R^\circ$  du solvant et du radical  $\text{>N} - \text{H}$  du composé aromatique azoté. Les composés dihydro correspondants se réaromatiseraient de façon différente (figure 20). Les dihydro quinoléines donnant essentiellement des cyclohexyl quinoléines alors que seulement un tiers des dihydro pyridines conduisent à des cyclohexyl pyridines.

Le fait d'obtenir des réactions analogues en milieu neutre à celles décrites en milieu acide conduirait à penser que l'état excité responsable des réactions de la quinoléine et de l'isoquinoléine avec les divers solvants est  $\text{III}^*$  plutôt que  $\text{nII}^*$ . Une telle conclusion est hasardeuse. En effet, dans le cas de l'acridine, la réaction de photoréduction qui est très complexe, a lieu à partir d'états  $\text{nII}^*$  singulet (52) et triplet (53).

Dans les états  $\text{nII}^*$  des composés aromatiques azotés, l'azote possède une charge positive partielle, alors que dans les états  $\text{III}^*$ , la charge partielle de l'azote est négative. Ceci a été déterminé dans le cas de l'acridine par KELLMAN (54). Il est de ce fait logique de penser que l'arrachement d'un proton du solvant par le dérivé aromatique azoté se fasse à partir d'un état  $\text{nII}^*$  plutôt qu'à partir d'un état  $\text{III}^*$ .



En milieu acide, il se peut qu'il n'y ait qu'une liaison hydrogène entre l'azote du dérivé aromatique et  $H^+$ , la protonation ne s'effectuant alors que dans l'état excité. Cette hypothèse est formulée par NOYORI et ses collaborateurs (4) pour les réactions de l'acridine en présence d'acides carboxyliques et par BAILEY et ses chercheurs pour celles de la phénazine avec le méthanol en milieu acide dilué (1). Il peut en être de même pour la quinoléine et l'isoquinoléine.

Rien ne prouve en définitive que dans le cas de la quinoléine se soit le triplet  $T_1$ , qui est  $\Pi\Pi^*$  (45), qui soit l'entité réagissante. Il s'agit peut être d'un triplet  $n\Pi^*$ . Le fait que la présence d'oxygène divise par 50 la quantité de cyclohexyl-4 quinoléine lors de la réaction de la quinoléine sur le cyclohexane et par 5 celle de la cyclohexyl-2 quinoléine est surprenante. Ces deux produits ne se forment peut être pas par le même mécanisme.

## C H A P I T R E IV

## MISE EN EVIDENCE PAR R.P.E. DES RADICAUX

## QUINOLEINYLE ET ISOQUINOLEINYLE

--oo O oo--

Afin de mettre en évidence les radicaux postulés, les études par R.P.E. ont été réalisées sur des solutions de quinoléine, d'isoquinoléine et de quelques uns de leurs dérivés monométhylés. Les solvants employés sont le méthanol, le méthanol deutérié, l'éthanol et l'éther éthylique. Ces quatre solvants fournissent des verres transparents à la température de l'azote liquide.

Les irradiations ont d'abord été réalisées à 77°K. A cette température, la concentration des radicaux formés est faible ; ceux-ci sont de plus superposés aux radicaux du solvant. Le méthanol donne essentiellement, dans ce cas, des radicaux méthylés : quadruplet d'écart hyperfin 23,5 Gauss (55) et non des radicaux °CH<sub>2</sub>OH. L'éthanol fournit principalement des radicaux éthyliques (4I) et non CH<sub>3</sub> - CH - OH. Lorsque le solvant est l'éther, on observe également des radicaux éthyliques et non des radicaux CH<sub>3</sub> - CH - O - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (4I). Ces faits doivent être dus à une photodécomposition de °CH<sub>2</sub>OH (56), CH<sub>3</sub> - CHOH (4I, 56) et CH<sub>3</sub> - CH - O - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (4I).

Les signaux R.P.E. attribués aux radicaux de la quinoléine et de l'isoquinoléine étant peu intenses à 77°K, il nous est apparu plus commode d'effectuer les irradiations à 113°K. En effet, à cette température, les radicaux du solvant n'apparaissent plus sur le spectre. La concentration des solutions a été uniformisée à 0,4 M. Les spectres ont été enregistrés pendant l'irradiation de manière à obtenir la concentration stationnaire maximale. L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression (Philips SP 500) ; tout le rayonnement est utilisé.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS A 113°K

1) Dans les trois solvants - méthanol, éthanol, éther éthylique - nous observons par irradiation de la quinoléïne une raie large à  $g = 2,0028$  sans structure hyperfine apparente (figure 2I). Les seconds moments expérimentaux calculés par rapport à  $g = 2,0023$  sont donnés dans le tableau VII.

On observe un écart entre les valeurs obtenues dans l'éther et celles obtenues dans le méthanol ou l'éthanol. Cette différence peut être attribuée à un phénomène de saturation du signal, celui-ci s'élargissant légèrement (57). Cette saturation serait moins importante dans le méthanol ou l'éthanol où la constante diélectrique est plus grande que dans l'éther.

Les seconds moments des spectres obtenus avec l'isoquinoléïne sont rassemblés dans le tableau VII. Dans ce cas, nous observons une très légère amorce de structure fine (figure 2I).

2) La quinoléïne, l'isoquinoléïne et certains de leurs dérivés monométhylés sont irradiés dans le méthanol deutérié. Dans tous les cas, nous observons un changement de structure du signal lorsque nous passons du solvant hydrogéné au solvant deutérié. Les spectres obtenus sont rassemblés sur les figures (2I, 22, 23).

Le tableau VIII compare les seconds moments de ces spectres calculés par rapport à  $g = 2,0023$  à la température de 113°K.  $\Delta M_2$  représente l'écart entre les seconds moments obtenus dans le méthanol et le méthanol  $d_4$ .

## INTERPRETATION DES RESULTATS

Cette interprétation est basée sur la méthode des seconds moments décrite par G. VINCOW et P.M. JOHNSON (58) et appliquée par CHACHATY au radical pyridinyle (59).

Compte tenu des changements de structure fine, lorsque nous passons d'un solvant hydrogéné à un solvant deutérié, il est logique de supposer que les radicaux observés sont formés par addition d'hydrogène ou de deutérium, ou de tout autre radical provenant du solvant sur le composé aromatique azoté.

TABLEAU VII

SOLVANT	QUINOLEINE	ISOQUINOLEINE
Méthanol	100	92
Ethanol	102	95
Ether Ethylique	112	- (*)

Les seconds moments sont exprimés en Gauss<sup>2</sup> et calculés par rapport à  $g = 2,0023$  à la température de 113°K.

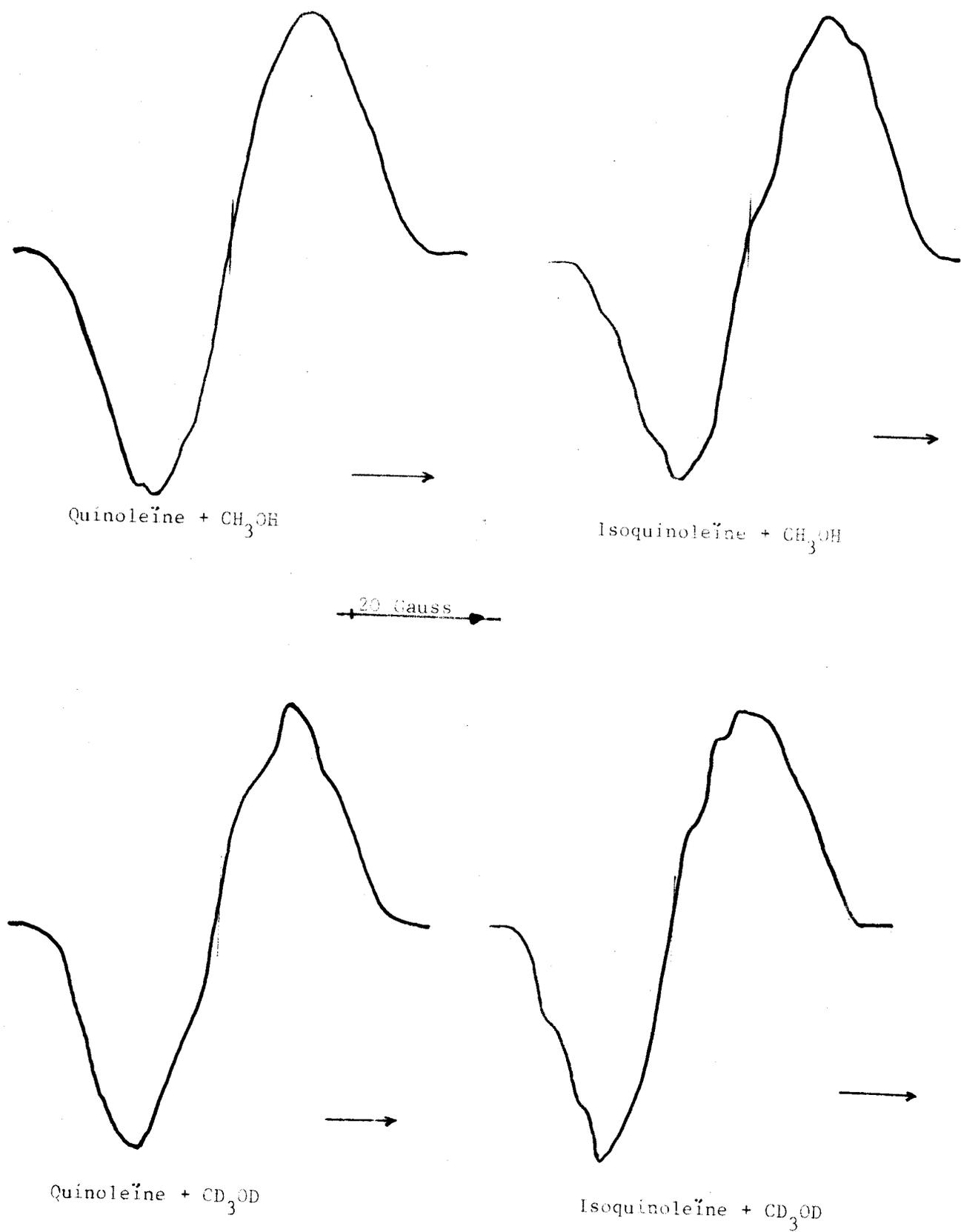
(\*) Le second moment du signal obtenu avec l'isoquinoléine en solution dans l'éther n'a pu être mesuré avec précision, compte tenu de la trop faible intensité du signal.



TABLEAU VIII

PRODUIT	SOLVANT	$M_2$ Gauss <sup>2</sup>	$\Delta M_2$ Gauss <sup>2</sup>
Quinoleïne	Méthanol	100	11
	Méthanol d <sub>4</sub>	89	
Méthyl 2 Quinoleïne	Méthanol	107	13
	Méthanol d <sub>4</sub>	94	
Diméthyl 2-4 Quinoleïne	Méthanol	134	13
	Méthanol d <sub>4</sub>	121	
Isoquinoleïne	Méthanol	92	9
	Méthanol d <sub>4</sub>	83	
Méthyl 1 Isoquinoleïne	Méthanol	104	15
	Méthanol d <sub>4</sub>	89	
Méthyl 3 Isoquinoleïne	Méthanol	94	9
	Méthanol d <sub>4</sub>	85	





Le trait vertical correspond à  $g = 2,0023$   
 Le champ augmente suivant la direction de la flèche

FIGURE 2I



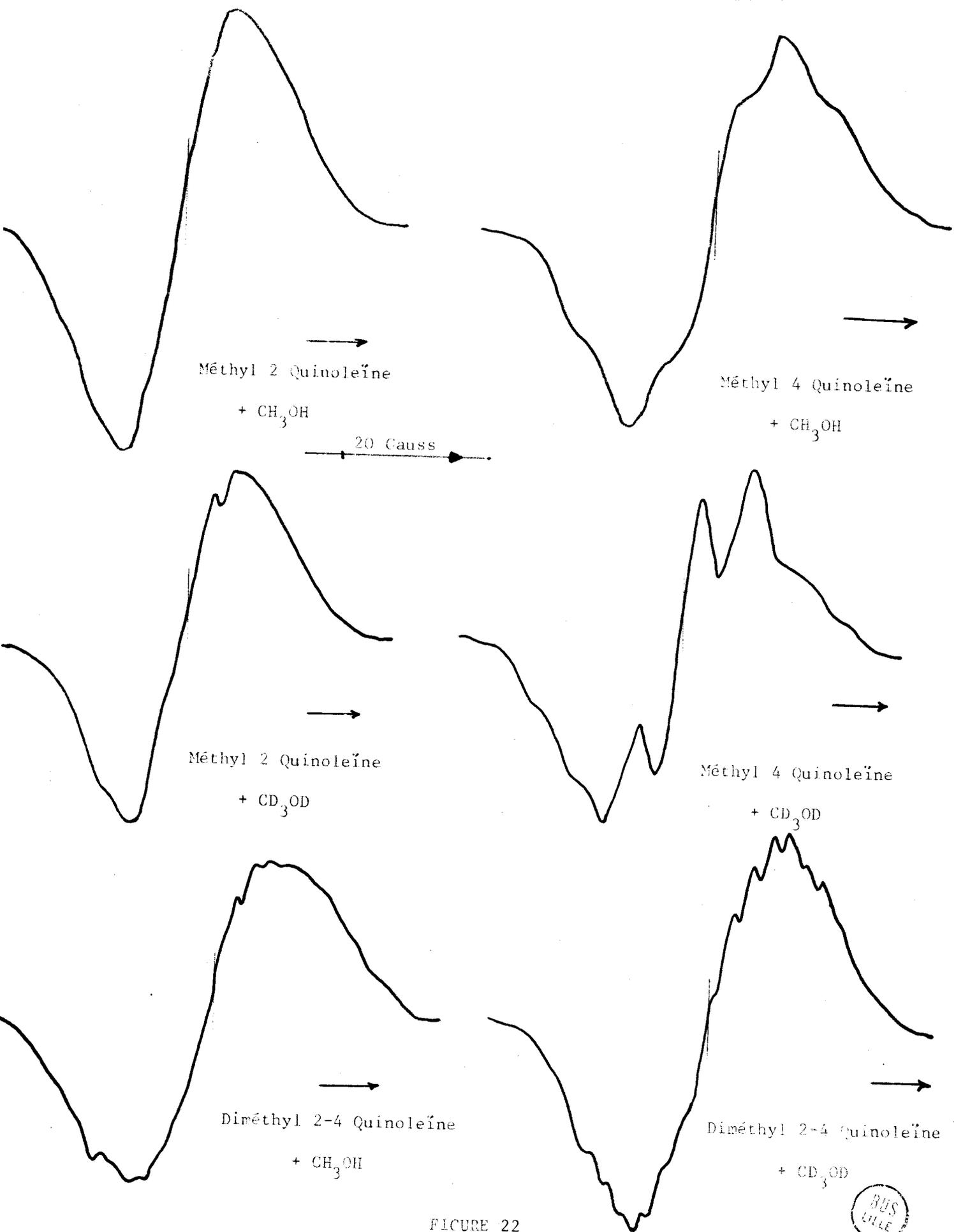
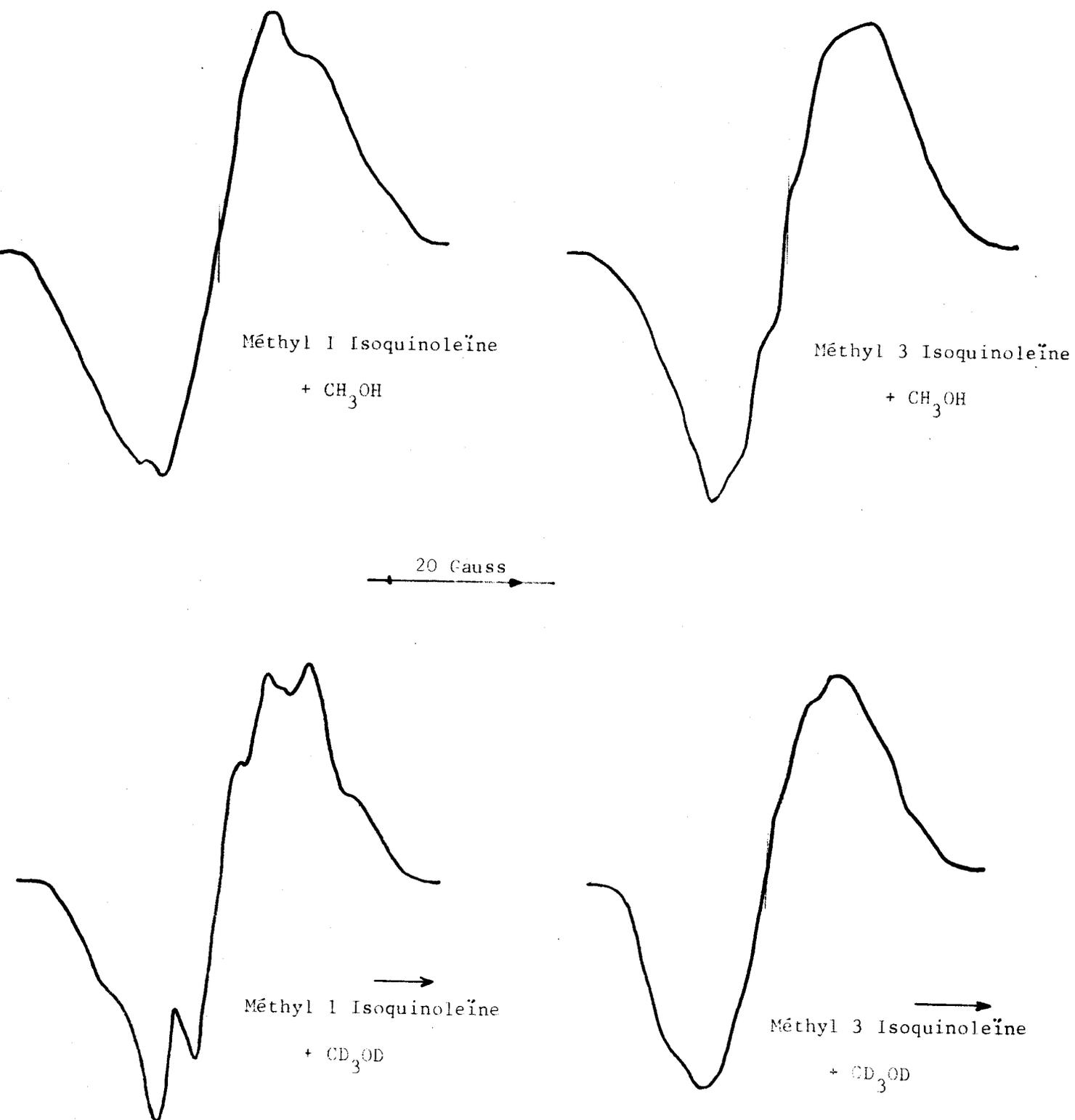


FIGURE 22





Le trait vertical correspond à  $g = 2,0023$   
 Le champ croît dans la direction de la flèche

FIGURE 23



D'après la nature des produits de substitution, le nombre d'hypothèses est restreint ; les radicaux possibles sont les radicaux II ou XI et XII (figure 24).

La formation des radicaux XI et XII semble peu probable pour les raisons suivantes :

- La constante de couplage du carbone  $sp^3$  doit être élevée. En effet, dans un radical du type XIII (figure 24), la constante de couplage pour les deux protons du méthylène est dans ce cas de 61,6 Gauss (60). La valeur des seconds moments des radicaux XI et XII devrait, par conséquent, être beaucoup plus importante que celle observée.

- Les protons du groupement R dans les radicaux XI et XII sont des protons  $\gamma$ . Les couplages observés avec ce type de protons sont très faibles, inférieurs à 1 Gauss pour des radicaux alkyles (6I). Une constante de couplage de cet ordre n'expliquerait pas une différence de 13 Gauss<sup>2</sup> lorsque nous passons du solvant hydrogéné au solvant deutérié.

- Enfin, si la constante de couplage des protons  $\gamma$  était suffisamment élevée, l'utilisation de l'éthanol comme solvant au lieu du méthanol devrait entraîner une diminution du second moment. Dans l'éthanol  $R = -CH_2 - CH_3$  ou  $-CHOH - CH_3$  alors que dans le méthanol  $R = -CH_3$  ou  $-CH_2OH$ , nous aurions toujours dans le méthanol un proton  $\gamma$  supplémentaire par rapport à l'éthanol. Or, nous constatons un bon accord entre les différentes valeurs du second moment calculées dans ces deux solvants.

Nous pensons que le radical II, pour la quinoléine, se forme au cours de ces expériences.

#### MISE EN EVIDENCE DU PROCESSUS MONOPHOTONIQUE

Pour préciser le mécanisme de formation des radicaux quino-  
leïneyle et isoquinoléïneyle, obtenus par photolyse, nous avons cherché à déterminer si la réaction procédait par un processus monophotonique ou biphotonique.

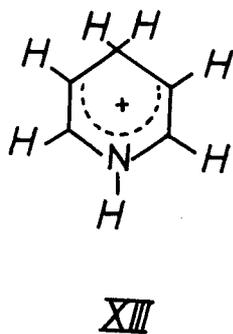
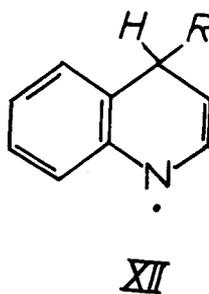
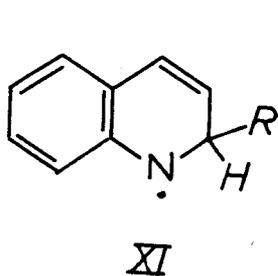
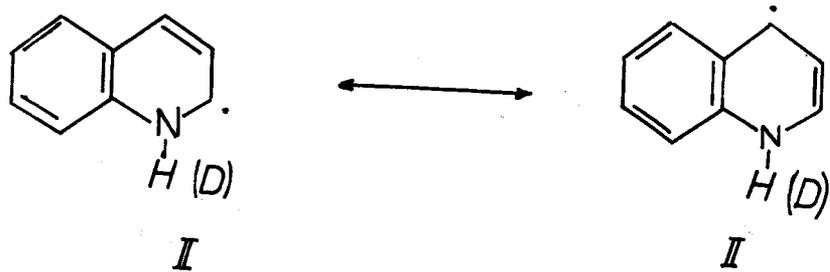


FIGURE 24

Une solution 0,4 M de quinoléine ou isoquinoléine a été irradiée à 113°K, la cinétique d'apparition du signal étant enregistrée au cours de la photolyse. Cette expérience a été réalisée, avec ces deux composés, pour différentes intensités lumineuses.

La figure 25 A représente la concentration en radicaux quinoléinyles (unité arbitraire) enregistrée en fonction du temps pour différentes intensités lumineuses. La figure 26 A représente la concentration en radicaux isoquinoléinyles.

Nous avons représenté la vitesse initiale de la réaction d'apparition des radicaux quinoléinyles et isoquinoléinyles en fonction de l'intensité lumineuse (figures 25 B et 26 B).

La relation linéaire entre ces deux grandeurs - vitesse initiale et intensité lumineuse - indique un processus monophotonique. En effet, dans le cas d'un processus biphotonique, la vitesse initiale de formation des radicaux serait proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse (62).

#### Conclusion :

Nous pensons pouvoir appliquer, aux réactions de la quinoléine ou de l'isoquinoléine effectuées à température ambiante, les résultats R.P.E. obtenus par irradiation de ces deux composés à 113°K.

Nous avons effectué la photolyse à 77°K d'une solution 0,4 M de quinoléine dans l'éthanol. L'échantillon est irradié par période de 15 minutes et entre chacune d'elles ramené à température ambiante. Les produits formés lors de la photolyse à 77°K ont été comparés, par chromatographie en phase gazeuse, à ceux obtenus lors de la réaction à température ambiante. Nous observons dans les deux cas la formation de 2 produits ayant des temps de rétention identiques.

Il est raisonnable de penser que les radicaux observés par R.P.E. à 77°K et à 113°K, sont les précurseurs des produits de substitution obtenus lors des réactions à température ambiante.

[Quinoleĩnyle]

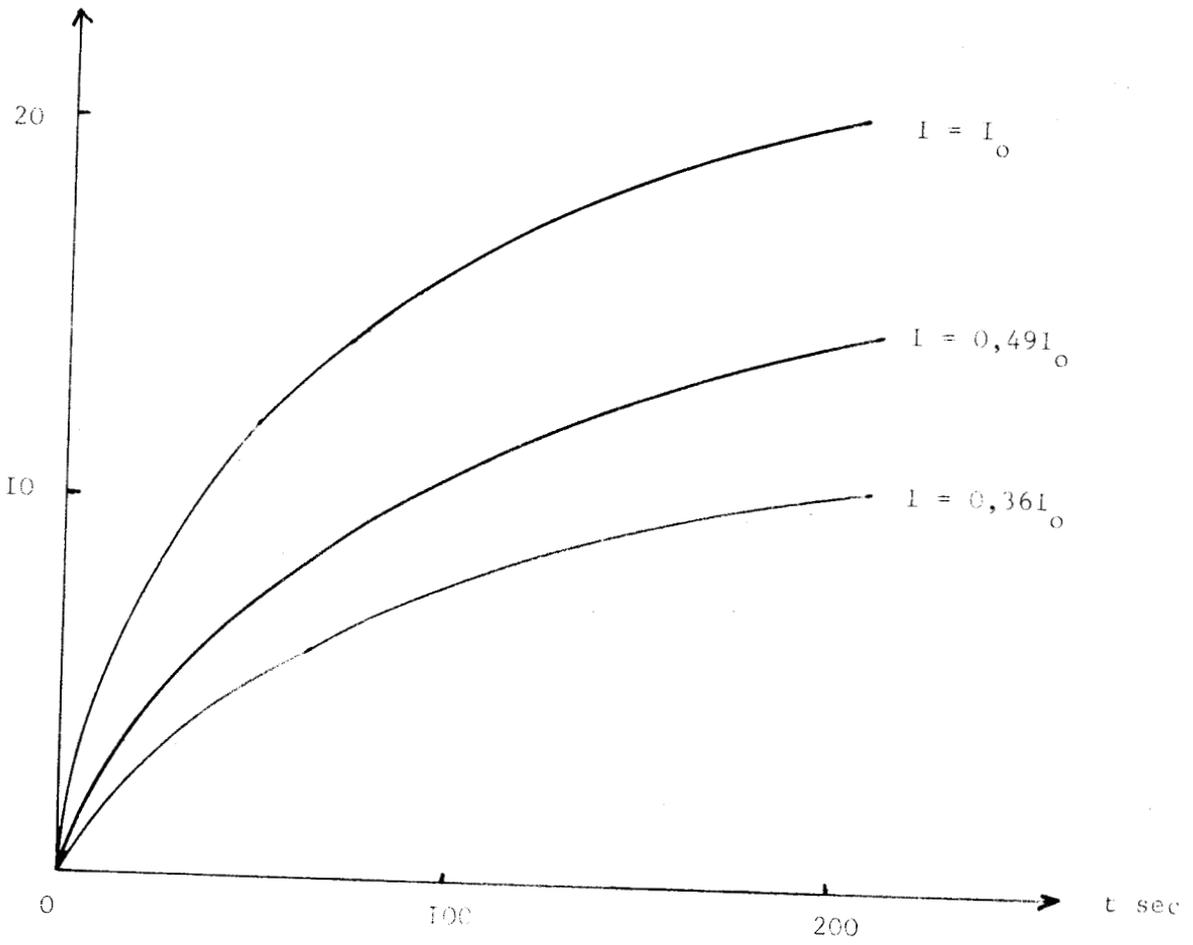


FIGURE 25 A

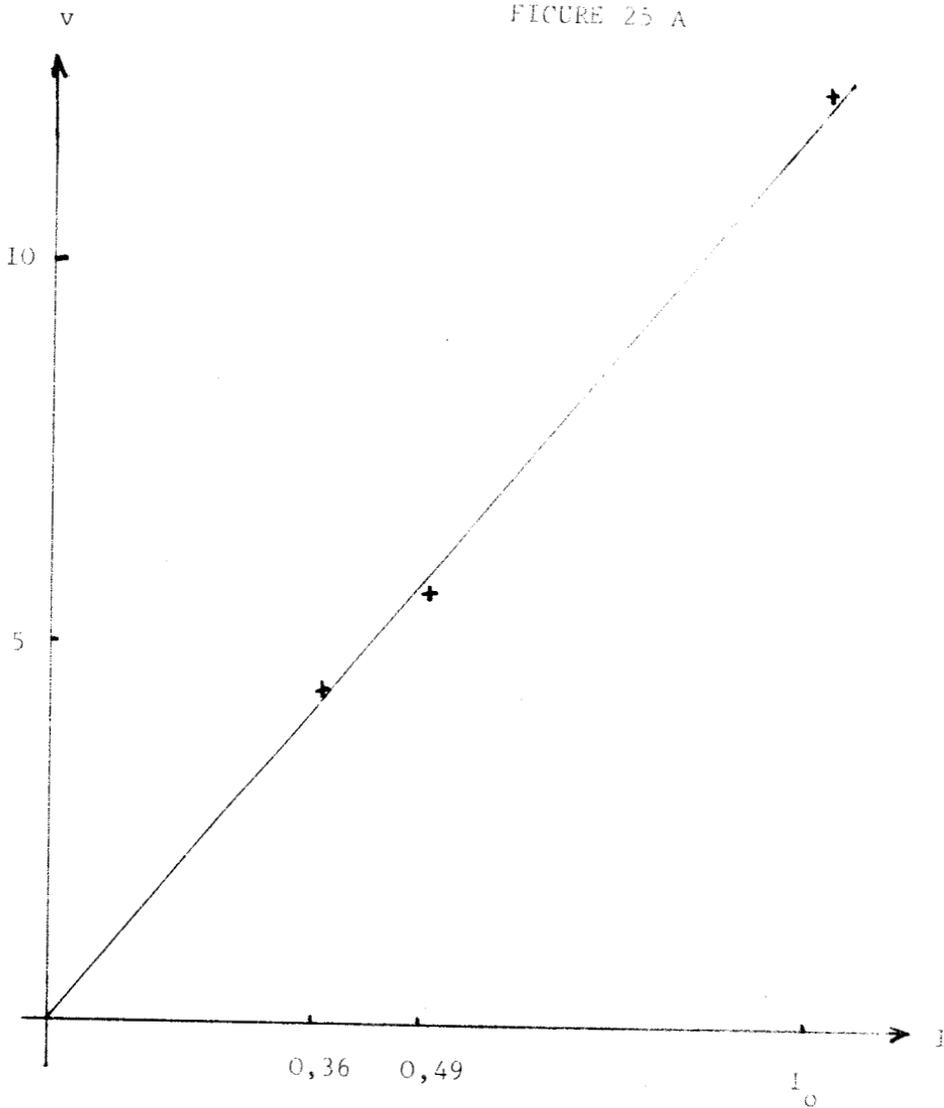


FIGURE 25 B



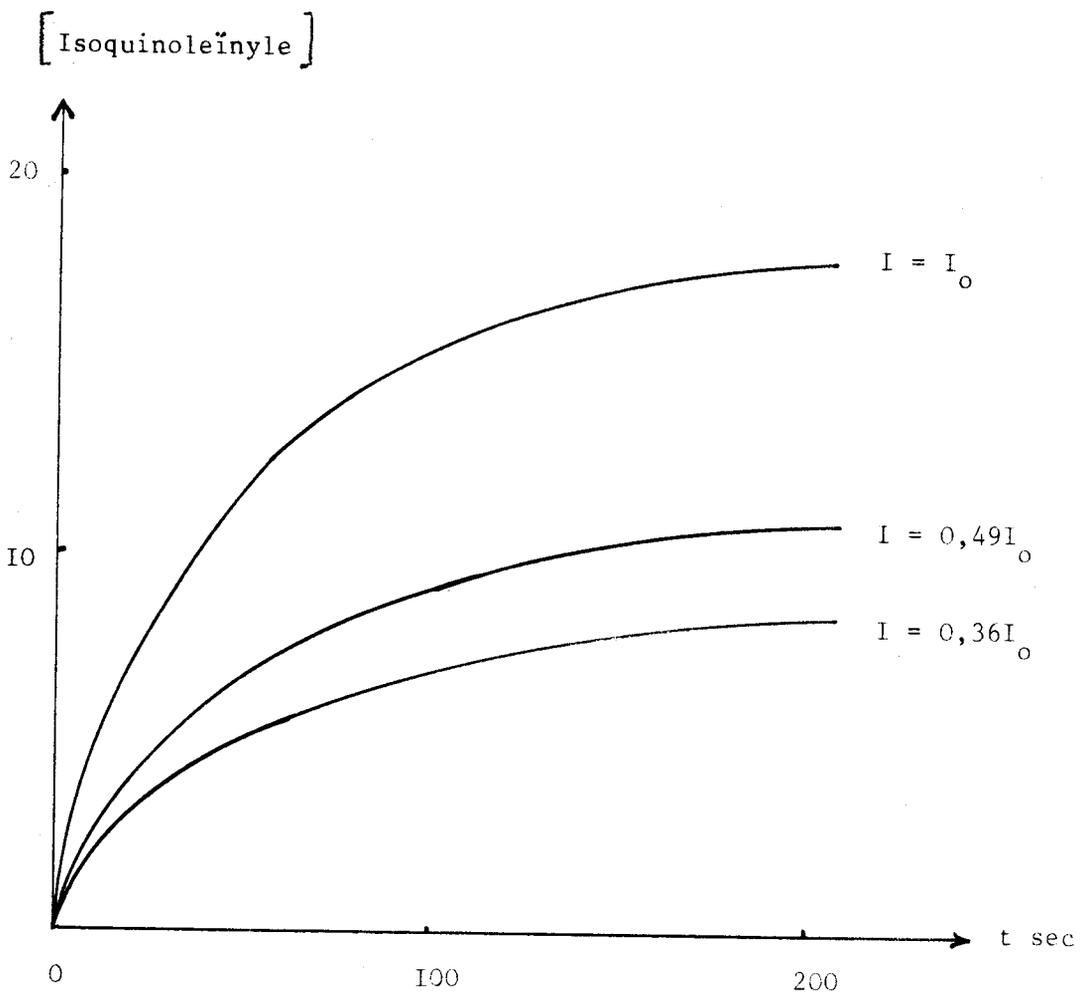


FIGURE 26 A

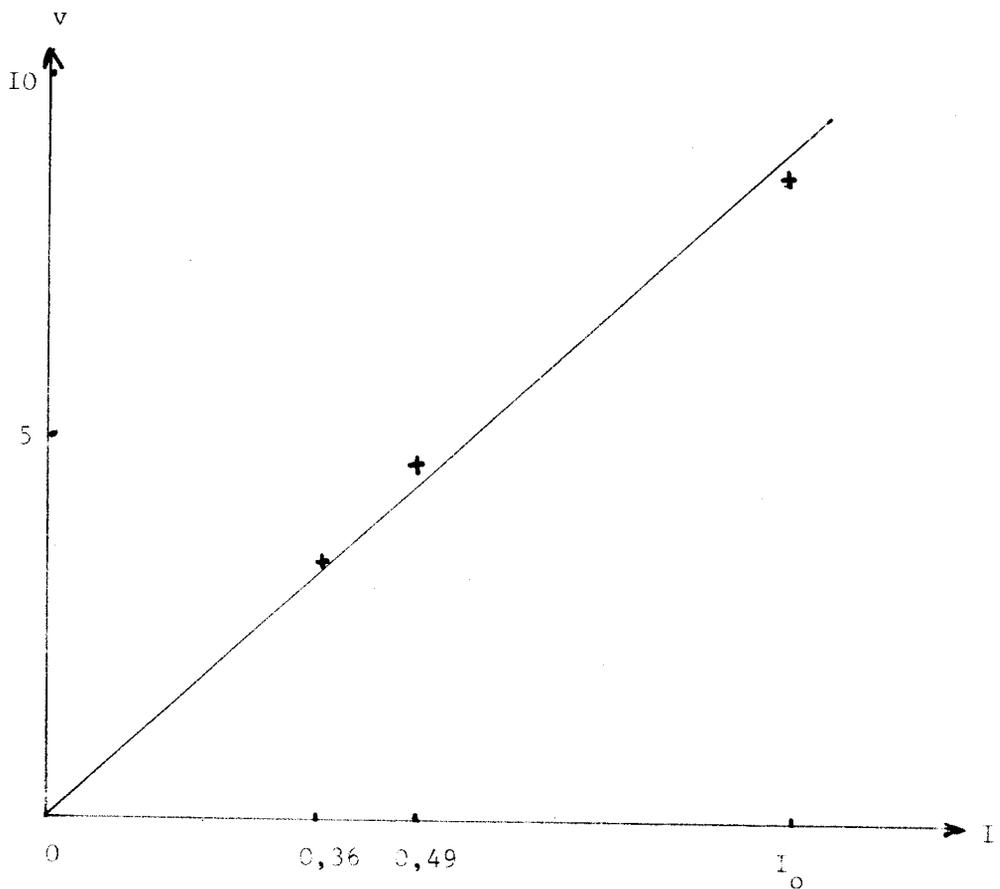


FIGURE 26 B



## CONCLUSION

Les résultats obtenus nous conduisent à penser que la quinoléine et l'isoquinoléine n'ont pas un comportement différent des autres dérivés aromatiques azotés. Les réactions de substitution photochimiques, pour ces deux composés, sont radicalaires.

Les radicaux précurseurs des produits de réaction sont le radical quinoléinyle (II) et le radical isoquinoléinyle (IX). Leur obtention a lieu par un processus monophotonique, excluant ainsi le mécanisme de OCHIAI.

Le comportement de la quinoléine et de l'isoquinoléine est très semblable en milieu neutre et en milieu acide.

L'état excité dans lequel ces composés aromatiques azotés sont placés semblent être un état triplet.

## PARTIE EXPERIMENTALE

--oo O oo--

Les produits de départ, soit Fluka, soit Schuchardt (pour la méthyl-4 quinoleïne et l'isoquinoleïne) sont, soit redistillés, soit recristallisés avant irradiation.

Le tableau ci-dessous donnent les points d'ébullition des divers composés employés :

PRODUITS	T° C
Quinoleïne	237°C
Méthyl-2 Quinoleïne	246°5C
Méthyl-4 Quinoleïne	264°C
Méthyl-6 Quinoleïne	258°5C
Méthyl-8 Quinoleïne	248°C
Isoquinoleïne	243°C
Méthyl-1 Isoquinoleïne	255°C

1°) Purification de la quinoleïne

On ajoute 60 grs de quinoleïne à 600 cc d'acide chlorhydrique dilué (1:4 en volume). On porte la solution à 60°C et on ajoute une solution de 70 grs de  $ZnCl_2$  dans 120 cc d'acide chlorhydrique dilué. Le chlorozincate de quinoleïne  $[(C_9H_7N)_2Cl_4] H_2$  commence à précipiter. La solution acide est refroidie, on filtre et lave le précipité à l'acide chlorhydrique dilué.

Au solide recueilli, on ajoute un peu d'eau puis une solution de soude à 10 % jusqu'à ce que le précipité initial d'hydroxyde de zinc soit complètement redissout. On extrait la quinoleïne à l'éther (2fois 100 cc).

Les phases étherées sont séchées sur du sulfate de magnésium anhydre. On distille l'éther puis on recueille la quinoléïne incolore en la distillant sous vide : 118-120°C sous 20 mm de mercure.

2°) Purification de la méthyl-2 quinoléïne

On chauffe à reflux 40 grs de méthyl-2 quinoléïne durant 30 mn avec 20 cc d'anhydride acétique. La solution refroidie est rendue alcaline à l'aide d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cette solution est entraînée à la vapeur. On décante, la méthyl-2 quinoléïne restant dans la phase aqueuse est extraite au benzène (2 x 50 cc). On élimine le benzène, puis on distille le résidu sous pression réduite. La méthyl-2 quinoléïne distille à 116-118° sous 12 mm de mercure.

## IRRADIATIONS EN PHASE LIQUIDE

Des solutions à 1 % de quinoléine ou isoquinoléine dans divers solvants (éther ou cyclohexane) ont été irradiées pendant 24 heures avec une lampe plongeante à vapeur de mercure, basse pression, Hanau NN I 544 de 15 Watts.

La lampe est séparée de la solution dans laquelle barbote de l'azote par une gaine de quartz. Le barbotage de l'azote est maintenu dans le réacteur, qui contient 400 cc de solution, durant toute l'irradiation. Lorsque celle-ci est terminée, le solvant est éliminé par distillation sous vide.

Le brut de réaction est alors chromatographié sur colonne d'alumine ; certains produits sont purifiés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un Autoprep A 700 muni d'une colonne de 3 m de long, du type S.E. 52 à 30 % sur chromosorb W.

Les divers produits sont caractérisés par leur spectre de résonance magnétique nucléaire, infra-rouge, par leur analyse et pour certains par leur spectre de masse.

### 1° - Irradiation de la quinoléine dans le cyclohexane sous courant d'azote

On isole :

a) la cyclohexyl-2 quinoléine avec un rendement de 15 %, premier produit élué avec un mélange éther éthylique - éther de pétrole dans les proportions 1/50.

U.V. dans le n-hexane

$$\lambda_{\text{Max}} = 233 \text{ nm } (\epsilon = 32\ 400)$$

$$\lambda_{\text{Max}} = 228 \text{ nm } (\epsilon = 38\ 000)$$

$$\lambda_{\text{Max}} = 208 \text{ nm } (\epsilon = 43\ 000)$$

I.R. : les bandes principales se situent à :

$$3050 \text{ cm}^{-1}, 2940 \text{ cm}^{-1}, 2860 \text{ cm}^{-1}, 1620 \text{ cm}^{-1}$$

$$1600 \text{ cm}^{-1}, 1500 \text{ cm}^{-1}, 1450 \text{ cm}^{-1}, 1350 \text{ cm}^{-1}, 1310 \text{ cm}^{-1}.$$

Spectre de masse :

M/e = 211 (intensité relative) (21), 210 (12),  
182 (27), 168 (12), 167 (20), 156 (100), 143 (70), 128 (20), 115 (3,5).

Analyse\*: pour  $C_{15}H_{17}N$

	C	H	N
% calculé :	85,26	8,11	6,63
% trouvé :	85,24	8,29	6,84

b) la cyclohexyl-4 quinoléine avec un rendement de 5 %, deuxième élué avec le mélange éther éthylique - éther de pétrole dans les proportions 1/50.

I.R. : les bandes caractéristiques se situent à :

3050  $cm^{-1}$ , 2940  $cm^{-1}$ , 2860  $cm^{-1}$   
1590  $cm^{-1}$ , 1500  $cm^{-1}$ , 1450  $cm^{-1}$

Spectre de masse :

M/e = 211 (intensité relative) (81), 210 (25),  
182 (19), 170 (12), 168 (33), 156 (55), 143 (66), 132 (100), 130 (28),  
115 (15).

Analyse : pour  $C_{15}H_{17}N$

	C	H	N
% calculé :	85,26	8,11	6,63
% trouvé :	85,32	7,99	6,57

c) du bicyclohexyle, avec un rendement égal à 0,5 %. Ce dernier composé n'est caractérisé que par son temps de rétention, en c.p.v., comparé avec celui d'un échantillon pur.

\* Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

2° - Irradiation de la quinoléine dans le cyclohexane sous courant d'oxygène

On observe :

- la formation de cyclohexanol et de cyclohexanone
- la formation de cyclohexyl-2 quinoléine avec un rendement de 3 %
- la formation de cyclohexyl-4 quinoléine avec un rendement de 0,1 %

Ces divers produits ont été identifiés par chromatographie analytique sur colonne S.E. 52.

3° - Irradiation de la quinoléine dans l'éther

Il se forme deux composés caractérisés uniquement par c.p.v. :

- 1'(éthoxy-1 éthyl)-2 quinoléine avec un rendement de 20 %
- 1'(éthoxy-1 éthyl)-4 quinoléine avec un rendement de 10 %

4° - Irradiation de la méthyl-6 quinoléine dans l'éther

On observe la formation de :

a) 1'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-6 quinoléine avec un rendement de 30 %, premier produit élué par un mélange éther éthylique - éther de pétrole dans les proportions 1-30.

I.R. : les principales bandes se situent à :

2980  $\text{cm}^{-1}$ , 2860  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$ ,  
1500  $\text{cm}^{-1}$ , 1440  $\text{cm}^{-1}$ , 1370  $\text{cm}^{-1}$ , 1110  $\text{cm}^{-1}$ , 835  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectre de masse :

M/e = 186 (Intensité relative) (3), 172 (19),  
171 (100), 170 (83), 144 (9,5), 143 (38), 142 (33), 115 (15), 89 (3),  
73 (2), 45 (13).

Analyse : pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	77,90	7,97	6,68	7,23

b) 1'(éthoxy-1 éthyl)-4 méthyl-6 quinoleïne avec un rendement de 10 %, second produit élué par un mélange éther éthylique - éther de pétrole : 1-20.

I.R. : les bandes principales se situent à :

2970  $\text{cm}^{-1}$ , 2860  $\text{cm}^{-1}$ , 1570  $\text{cm}^{-1}$   
1500  $\text{cm}^{-1}$ , 1370  $\text{cm}^{-1}$ , 1110  $\text{cm}^{-1}$ , 850  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de masse :

M/e = 215 (intensité relative) (23), 200 (20),  
172 (62), 171 (100), 170 (83), 144 (64,5), 143 (71,5), 142 (61),  
115 (42,5), 89 (13), 73 (7,5), 45 (44).

Analyse : pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	78,03	7,95	6,74	7,56

5° - Irradiation de la méthyl-8 quinoleïne avec l'éther

On obtient :

a) 1'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-8 quinoleïne, avec un rendement de 20 %, premier produit élué par un mélange éther éthylique - éther de pétrole : 1-30.

I.R. : les principales bandes sont :

2980  $\text{cm}^{-1}$ , 2860  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$   
1500  $\text{cm}^{-1}$ , 1370  $\text{cm}^{-1}$ , 1110  $\text{cm}^{-1}$

Spectre de masse :

M/e = 186 (intensité relative) (3), 172 (18),  
171 (100), 170 (78), 144 (11), 143 (17), 142 (25), 115 (18), 89 (7),  
73 (4), 45 (28).

Analyse : pour  $C_{14}H_{17}NO$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	78,00	7,99	6,40	7,63

b) 1'(éthoxy-1 éthyl)-4 méthyl-8 quinoleïne, avec un rendement de 10 %, second produit élué par un mélange éther éthylique - éther de pétrole : 1-20.

I.R. : les principales bandes se situent à :

2980  $cm^{-1}$ , 2860  $cm^{-1}$ , 1600  $cm^{-1}$   
1500  $cm^{-1}$ , 1110  $cm^{-1}$

Spectre de masse :

M/e = 216 (intensité relative) (11), 215 (100), 200 (31), 172 (38,5), 171 (85), 170 (41), 144 (66), 143 (20), 142 (22), 115 (31), 89 (8), 73 (7), 45 (20).

Analyse : pour  $C_{14}H_{17}NO$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	77,80	7,90	6,63	7,55

6° - Irradiation de la méthyl-4 quinoleïne dans l'éther

Par chromatographie sur colonne, on obtient :

a) 1'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-4 quinoleïne avec un rendement de 40 %, premier produit élué par un mélange éther éthylique - éther de pétrole : 1-30.

I.R. : les principales bandes se situent à :

3050  $cm^{-1}$ , 2980  $cm^{-1}$ , 2860  $cm^{-1}$ , 1600  $cm^{-1}$   
1500  $cm^{-1}$ , 1450  $cm^{-1}$ , 1105  $cm^{-1}$

Spectre de masse :

M/e = 186 (intensité relative) (6), 172 (29), 171 (100), 170 (93), 144 (24), 143 (60), 142 (25,5), 115 (47), 89 (11), 73 (4), 45 (49).

Analyse : pour  $C_{14}H_{17}NO$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	78,10	7,96	6,41	7,72

b) 1'éthyl-2 méthyl-4 quinoleïne obtenue avec un rendement de 5 %, ce produit est isolé par c.p.v. à partir de la fraction éluee par un mélange éther éthylique - éther de pétrole : 1-30.

I.R. : les principales bandes sont :

3050  $cm^{-1}$ , 2960  $cm^{-1}$ , 2860  $cm^{-1}$ , 1600  $cm^{-1}$ , 1500  $cm^{-1}$   
1450  $cm^{-1}$ , 860  $cm^{-1}$

Spectre de masse :

M/e = 171 (intensité relative) (80), 170 (100),  
144 (10), 142 (19), 128 (8), 115 (34), 89 (8).

Analyse : pour  $C_{12}H_{13}N$

	C	H	N
% calculé :	84,17	7,65	8,18
% trouvé :	83,17	7,56	8,07

7° - Irradiation de la méthyl-2 quinoleïne dans l'éther

Par chromatographie sur colonne, on isole :

- la méthyl-2 (éthoxy-1 éthyl)-4 quinoleïne avec un rendement de 70 %, éluee par un mélange éther éthylique - éther de pétrole : 1-40.

I.R. : les bandes les plus caractéristiques se situent à :

3050  $cm^{-1}$ , 2980  $cm^{-1}$ , 2860  $cm^{-1}$ , 1600  $cm^{-1}$   
1500  $cm^{-1}$ , 1440  $cm^{-1}$ , 1370  $cm^{-1}$ , 1110  $cm^{-1}$

Spectre de masse :

M/e = 215 (intensité relative) (41), 200 (35),  
186 (2), 172 (56,5), 171 (100), 170 (58), 156 (10), 144 (77), 143 (20),  
128 (14), 115 (10), 73 (7,5), 45 (24).

Analyse : pour  $C_{14}H_{17}NO$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	77,94	7,48	6,67	7,30

8° - Irradiation de l'isoquinoléine dans l'éther

On isole, dans ce cas, un seul produit :

- 1'(éthoxy-1 éthyl)-1 isoquinoléine avec un rendement de 5 %

9° - Irradiation de la méthyl-1 isoquinoléine dans l'éther

Tout le produit de départ se retrouve en fin de réaction, il ne se forme aucun produit.

MANIPULATIONS R.P.E.

Des solutions 0,4 M de quinoléine, d'isoquinoléine et de certains de leurs dérivés méthylés dans l'éthanol, le méthanol, le méthanol  $d_4$  et l'éther ont été employées.

L'éthanol a été bidistillé.

L'éther éthylique a, de même, été bidistillé, puis séché sur  $CaCl_2$  et Sodium.

Ces deux produits sont de pureté courante et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Le méthanol est du méthanol Merck pour analyse.

Le méthanol  $d_4$  est de Radio Electro ; sa pureté est  $> 99 \%$ .

Tous les échantillons employés ont été dégazés sous un vide de  $10^{-5}$  Torr et scellés dans des tubes en quartz de 4 mm de diamètre externe.

Les diverses irradiations ont été réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression Philips S.P.500. Tout le rayonnement est utilisé. Les échantillons ont été irradiés directement dans la cavité d'un spectromètre R.P.E., soit à  $77^\circ K$ , soit à  $113^\circ K$ , à l'aide du système à température variable VARIAN V 4557.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre R.P.E. Varian V 4502 équipé d'une cavité double V 4532 et fonctionnant à  $9250 \text{ MHz}$  avec une modulation de  $100 \text{ kHz}$ .

Les variations d'intensité lumineuse ont été réalisées à l'aide de deux grilles ayant des transmissions respectives de 36 % et 49 %.

## BIBLIOGRAPHIE

--oo 0 oo--

- 1 - D.N. BAILEY, D.K. ROE et D.M. HERCULES  
J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, (23), 6291  
et références citées dans cet article.
- 2 - H. GOTH, P. CERUTTI et H. SCHMID  
Helv. Chem. Act., 1965, 48, 1395  
et références citées dans cet article.
- 3 - V. ZANKER, E. ERHARDT, F. MADER et J. THIES  
Z. Naturforsch, 1966, 21 b, 102  
et références citées dans cet article.
- 4 - R. NOYORI, M. KATO, M. KAWANISI et H. NOSAKI  
Tetrahedron, 1969, 25, 1125  
et références citées dans cet article.
- 5 - P. BEAK et W.R. MESSER  
Organic Photochemistry, édité par O.L. Chapman, vol.2, 1969, 123,  
Marcel Dekker, New-York.
- 6 - M. OCHIAI, E. MIZUTA, Y. ASAKI et K. MORITA  
Tetrahedron, 1968, 24, 5861  
et références citées dans cet article.
- 7 - J.G. BURR  
Advances in Photochemistry, édité par W.A. Noyes Jr, G.S. Hammond,  
J.N. Pitts Jr, 1968, 193-294, Interscience Publishers, New York.
- 8 - D. ELAD et J. ROSENTHAL  
Chem. Comm., 1969, 905
- 9 - S. JERUMANIS et A. MARTEL  
Canad. J. Chem., 1970, 48, 1716.

- IO - T.T. CHEN, W. DORSCHSELN, H. GOTH, M. HESSE et H. SCHMID  
Helv. Chem. Act., 1968, 51, 632.
- II - S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER  
soumis pour publication à Tetrahedron.
- I2 - K. PFORDTE et G. LEUSCHNER  
Ann. Chem., 1961, 646, 30.
- I3 - E.F. TRAVECEDO et V.I. STENBERG  
Chem. Comm., 1970, 609.
- I4 - J. HOUDARD-PEREYRE et J. JOUSSOT-DUBIEN  
Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 2919.
- I5 - F.R. STERMITZ, C.C. WEI et W.H. HUANG  
Chem. Comm., 1968, 482.
- I6 - F.R. STERMITZ, R.P. SEIBER et D.E. NIDODEM  
J. Org. Chem., 1968, 33, 1136.
- I7 - V.I. STENBERG, E.F. TRAVECEDO et W.E. MUSA  
Tetrahedron Lett., 1969, 2031.  
et résultats non publiés.
- I8 - F.R. STERMITZ, C.C. WEI et C.M. O'DONNELL  
J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 2745.
- I9 - a) K.E. WILZBACH et L.KAPLAN  
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 2066.  
b) D. BRYCE-SMITH, A. GILBERT et B.H. ORGER  
Chem. Comm., 1966, 512.
- 20 - J.J. Mc CULLOUGH, C. CALVO et C.W. HUANG  
Chem. Comm., 1968, 1176.
- 21 - L. KAPLAN, J.S. RITSCHER et K.E. WILZBACH  
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 2881.
- 22 - S. SIEGEL et K. EISENTHAL  
J. Chem. Phys., 1965, 42, 2494.

- 23 - A. SCHONBERG  
Preparative Organic Chemistry, 1968, 97  
2e Edition, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- 24 - S.K. LOWER et M.A. El. SAYED  
Chem. Rev., 1966, 66, 199.
- 25 - G. WETTERMARK  
"Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double-Bond", édité par S. PATAI,  
1970, 565-596  
Interscience Publishers, London.
- 26 - S.T. REID  
"Advances in Heterocyclic Chemistry", édité par A.R. KATRITZKY et  
A.J. BOULTON, 1970, vol. II  
Academic Press, New York.
- 27 - E.J. POZIOMEK  
J. Pharm. Sci., 1965, 54, 333.
- 28 - D.G. ANDERSON et G. WETTERMARK  
J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 1433.
- 29 - J.H. AMIN et P. De MAYO  
Tetrahedron Lett., 1963, 1585.
- 30 - A. PADWA, W. BERGMARK et D. PASHAYAN  
J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 2653.
- 31 - a) J.S. SHANNON, H. SILBERMAN et S. STERNHELL  
b) Tetrahedron Lett., 1964, 659  
c) Tetrahedron Lett., 1965, 2063  
d) Tetrahedron, 1968, 24, 3069.
- 32 - a) A. KIRA, S. KATO et M. KOIZUMI  
Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, 39, 1221  
b) A. KIRA et M. KOIZUMI  
Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, 42, 625.
- 33 - S. NIIZUMA et M. KOIZUMI  
Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 1090.

- 34 - E. VAN DER DONCKT et G. PORTER  
J. Chem. Phys., 1967, 46, II73.
- 35 - N.M.R. Spectral Data n° I39  
I.R. Spectral Data n° I836  
Mass Spectral Data n° I508.
- 36 - H.E. HILL  
Introduction to Mass Spectrometry, 1966, 66  
Heyden & Son Ltd, London.
- 37 - BUDZIKIWICZ, DJERASSI et WILLIAMS  
Mass Spectrometry of Organic Compounds, 1967, 573  
Holden Day, San Francisco.
- 38 - A. LABLACHE COMBIER et B. PLANCKAERT  
Résultats non publiés.
- 39 - N. TUYTYULKOV, F. FRATEV et D. PETROV  
Theor. Chem. Act., 1967, 8, 236  
et résultats non publiés.
- 40 - K.H. PAUSACKER  
Austr. J. Chem., 1958, II, 200.
- 41 - H.S. JUDEIKIS et S. SIEGEL  
J. Chem. Phys., 1965, 43, 3625.
- 42 - D.G. WHITTEN et Y.J. LEE  
J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 415.
- 43 - R.M. KELLOG, T.J. VAN BERGEN et H. WYNBERG  
Tetrahedron Lett., 1969, 52II.
- 44 - F.R. STERMITZ, C.C. WEI  
J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 3103.
- 45 - J.C. CALVERT et J.N. PITTS  
Photochemistry, 1966, 297  
John Wiley et Sons Inc., New York.

- 46 - A. KELLMAN et J.T. DUBOIS  
J. Chem. Phys., 1965, 42, 2518.
- 47 - N. KULEVSKY, P.V. SNEERINGER, L.D. GRINA et V.I. STENBERG  
Photochem. and Photobio., 1970, 12, 395.
- 48 - N.J. TURRO  
Molecular Photochemistry, 1965, 142  
W.A. Benjamin Inc., New York.
- 49 - J.D. ROBERTS et M.C. CASERIO  
Basic Principles of Organic Chemistry, 1965, 90  
W.A. Benjamin Inc., New York.
- 50 - N. KULEVSKY, C.T. WANG et V.J. STENBERG  
J. Org. Chem., 1969, 34, 1345.
- 51 - a) A. SCHONBERG, G.O. SCHENCK et O.A. NEUMULLER  
Preparative Organic Photochemistry, 1968, 379.  
Springer Verlag, Berlin.  
b) G.O. SCHENCK, H.D. BECKER, K.H. SCHULTE ELTE et C.H. KRANCH  
Chem. Ber., 1963, 96, 509.
- 52 - D.G. WHITTEN et Y.J. LEE  
Résultats non publiés.
- 53 - M. KOIZUMI, Y. IKEDA et N. YAMASHITA  
Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 1056.
- 54 - A. KELLMAN  
J. Chim. Phys., 1966, 63, 949.
- 55 - P.J. SULLIVAN et W.S. KOSKI  
J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, I.
- 56 - C. CHACHATY  
Thèse de Doctorat, Université de Paris, 1968.
- 57 - M. BERSOHN et J.C. BAIRD  
"An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance", 1966, 73  
W.A. Benjamin Inc., New York.

- 58 - G. VINCOW et P.M. JOHNSON  
J. Chem. Phys., 1963, 39, 1143.
- 59 - C. CHACHATY  
J. Chim. Phys., 1967, 64, 608.
- 60 - H.J. BOWER, J.A. Mac RAE et M.C.R. SYMONS  
J. Chem. Soc. (A), 1968, 1918.
- 61 - D.H. LEVY et R.J. MYERS  
J. Chem. Phys. 1965, 43, 3063.
- 62 - K.D. CADOGAN et A.C. ALBRECHT  
J. Chem. Phys., 1965, 43, 2550.
- 63 - A.I. VOGEL  
"Practical Organic Chemistry, 3e Edition, 829-831  
Longmans, Green and Co, London.