

PREPARATION D'OLEFINES TRISUBSTITUEES BIFONCTIONNELLES PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE

JEANINE TORTAJADA, BRUNO VAN HEMELRYCK ET JEAN-PIERRE MORIZUR

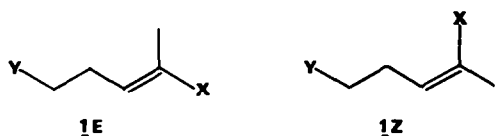
Laboratoire de Chimie Organique Structurale,
 (Equipe associée au C.N.R.S. n° 557) Université Pierre et Marie Curie
 Bât F, 4, Place Jussieu, 75230 PARIS Cedex 05 France

(Received in France 29 August 1983)

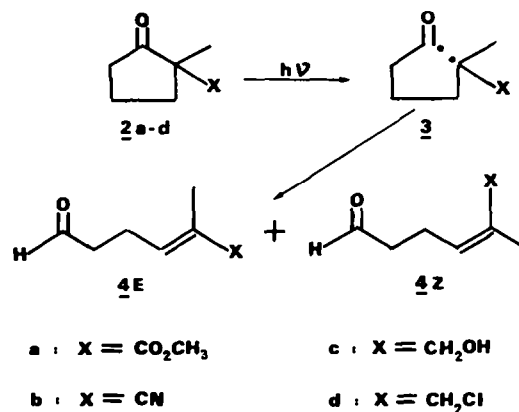
Résumé : Les cyclopentanones 2 disubstituées en α par un groupement méthyle et une fonction : CO_2CH_3 , CN, CH_2OH ou CH_2Cl sont transformées par irradiation UV en hexène-4 al-1 substitués en 5, mélange des isomères 4 E et 4 Z. Le comportement photochimique de ces cyclopentanones fait l'objet d'une étude comparative. La transformation chimique des isomères 2 en isomères 4 E est décrite.

Abstract : α -methyl α -functionalized (CO_2CH_3 , CN, CH_2OH and CH_2Cl) cyclopentanones 2 when irradiated by UV light give title compounds : 5-substituted 4-hexen 1-al 4 as a mixture of E and Z isomers. A comparison of the photochemical behaviour of this cyclopentanones and a simple and efficient chemical transformation of the isomers 2 in the more demanded isomers 4 E are described.

Les oléfines trisubstituées 1 E et 1 Z possédant deux groupes fonctionnels (X et Y) de réactivité différente constituent des intermédiaires bien adaptés à la synthèse de produits naturels d'origine terpénique.



méthyle 4a E et 4a Z (schéma 1) obtenus avec un rendement global de 80% dans un rapport E/Z = 1,6 sont facilement séparables entre eux par distillation à la bande tournante. Ces aldéhydes-esters ont été au départ de plusieurs synthèses totales de composés naturels^(2,3,4) effectuées au laboratoire.



Parmi les voies d'accès à ces intermédiaires 1 la photolyse de cyclopentanones a retenu notre attention car elle permet d'obtenir aisément une classe de ce type de composés (Y = CHO). Cette réaction bien que non stéréospécifique présente l'avantage de placer simultanément les trois substituants sur la double liaison tout en introduisant un deuxième groupement fonctionnel X sur l'unité isoprénique terminale.

Nos premiers travaux⁽¹⁾ ont été menés sur l'ester de Dieckmann α -méthylé 2a (X = CO_2CH_3). Les formyl-5 méthyl-2 pentène-2 oates de

SCHEMA 1

Ces résultats étaient suffisamment intéressants pour procéder à la diversification de la nature du substituant X, afin de disposer de nouveaux intermédiaires réactionnels bifonctionnels.

Le présent article⁽⁵⁾ porte :

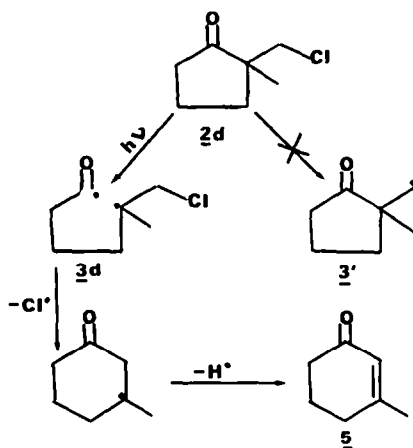
- sur une étude comparative du comportement photochimique de quatre méthyl-2 cyclopentanones substituées en 2 par un groupement fonctionnel X : CO_2CH_3 , CN, CH_2OH et CH_2Cl ;
- sur l'isomérisation chimique des aldéhydes α - δ insaturés 4 E et 4 Z obtenus, à côté des isomères E par irradiation, en synthons de type 1 E appropriés à la synthèse de produits naturels aliphatiques (phéromones, polyisoprénoides ...).

1) PHOTOLYSE.

a. 1) Résultats

La photolyse des cyclopentanones 2, en solution benzénique diluée, conduit par réaction du type I de Norrish aux aldéhydes 4, mélange des isomères E et Z. Afin de pouvoir procéder à une étude comparative des résultats, les réactions ont été réalisées dans les mêmes conditions de concentration (1%) et de durée d'irradiation (2 heures). Les résultats sont consignés dans le Tableau I. A l'exception de la cyclopentanone 2d (X = CH_2Cl) on observe que pour des taux de conversion proches de 95% les seuls photoproduits formés correspondent aux aldéhydes α - δ insaturés 4 E et 4 Z (Rdts > 76%). Ces aldéhydes sont séparables entre eux par chromatographie en phase vapeur (les isomères Z sont toujours les moins retenus) ou par distillation à la bande tournante (pour les composés 4a et 4b).

La photolyse du composé 2d est compliquée par la formation d'un produit secondaire : la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 5 (formée avec un rendement de 25%). La structure de la cyclohexénone 5 a été déterminée par comparaison avec un échantillon authentique (CPV, RMN et spectrométrie de masse). La formation de la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 5 lors de l'irradiation de la cyclopentanone 2d est explicitée dans le schéma 2. Le mécanisme proposé ici s'appuie sur le comportement photochimique de cétones halogénées décrit par P.J. WAGNER et Coll⁽⁶⁾. La rupture directe de la liaison carbone-halogène par interaction avec le carbonyl excité a été exclue par cet auteur au profit d'une réaction compétitive du biradical intermédiaire 3 qui se réarrange par perte de $\text{Cl}^\cdot$ puis de $\text{H}^\cdot$. Le fait que le composé de dimérisation du radical 3' n'est pas observé dans le mélange d'irradiation conforte ce mécanisme.



SCHEMA 2

TABLEAU I. Photoconversion des cyclopentanones 2a-d (en solution benzénique 1%) en aldéhydes 4a-d (E + Z) après 2 heures d'irradiation.

	Taux de conversion (%)	Rdt (%) en aldéhydes <u>4E</u> + <u>4Z</u>	Rdt (%) en aldéhydes		Rapport <u>E/Z</u>
			<u>4E</u>	<u>4Z</u>	
<u>2a</u> X = CO_2CH_3	95	80	50	30	1,66
<u>2b</u> X = CN	94	84	32	52	0,61
<u>2c</u> X = CH_2OH	95	76	39	37	1,05
<u>2d</u> X = CH_2Cl	95	48	29	19	1,52

Les stéréochimies respectives des aldéhydes 4 ont été affectées à partir des données spectrales RMN ^1H et ^{13}C . Les attributions de configuration des oléfines trisubstituées s'appuient en général sur le déplacement chimique du proton éthylénique. Ce dernier pour les composés de structure générale $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{X})$ résonne à champ légèrement plus fort dans les isomères Z que dans les isomères E⁽⁷⁾. Les configurations respectives des aldéhydes 4a, c et d E et Z ont été ainsi attribuées sans ambiguïté (cf. Tableau II).

TABLEAU II. Données RMN ^1H du proton éthylénique des aldéhydes 4 (E et Z).

Composés	$\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{H})(\text{X})$ δH E	$\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{H})(\text{X})$ δH Z
X = CO_2CH_3 <u>4a</u>	6,63 ppm	5,95 ppm
X = CN <u>4b</u>	6,2 ppm	6,15 ppm
X = CH_2OH <u>4c</u>	5,4 ppm	5,2 ppm
X = CH_2Cl <u>4d</u>	5,45 ppm	5,25 ppm

Dans le cas des dérivés 4b (X = CN) les spectres RMN du proton des isomères E et Z étant pratiquement superposables à 80 MHz les configurations ont été déterminées à partir des spectres RMN ^1H et ^{13}C enregistrés à 250 MHz puis confirmées par effet Overhauser nucléaire. Les déplacements chimiques des

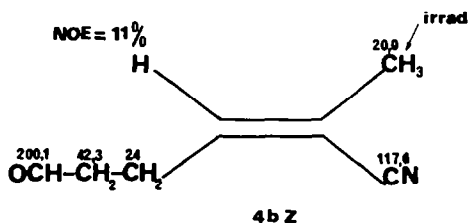
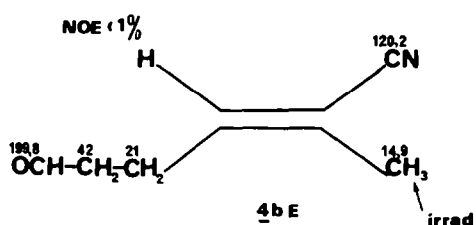
carbones des groupes méthyle et méthylène end de la double liaison se différencient nettement d'un isomère à l'autre. Dans l'isomère 4b E ces deux carbones sont en position *cis* et par suite d'un effet stérique ils résonnent à champ plus élevé que dans l'isomère 4b Z. De même le carbone de la fonction nitrile résonne à champ plus fort dans l'isomère Z que dans l'isomère E.

Cette attribution a été confirmée en mesurant l'effet Overhauser nucléaire sur le proton éthylénique lorsque le groupement méthyle est irradié. Cet effet est de 11% dans le cas du composé de stéréochimie Z, alors qu'il reste inférieur à 1% dans le cas du composé de stéréochimie E.

2) Discussion

L'examen des résultats présentés dans le Tableau I permet de constater que les taux de conversion des cyclopentanones 2 en aldéhydes 4 (mesurés pour des durées d'irradiation identiques) varient peu avec la nature du substituant X. En ce qui concerne les cyclopentanones 2a, 2b et 2c on peut donc admettre en première approximation que les rendements quantiques de formation des aldéhydes (seuls produits observés) sont très proches. Les rendements chimiques sont d'ailleurs comparables pour ces trois composés (Rdt $\geq 76\%$).

Ils convient cependant de remarquer que les quatre composés étudiés conduisent à des aldéhydes α - β insaturés présentant des rapports entre les isomères E et Z assez différents. Ce rapport E/Z varie de 0,61 pour les aldéhydes 4b à 1,66 pour les aldéhydes 4a. Les valeurs de ces rapports varient sensiblement lorsque les irradiations sont prolongées, ceci indique clairement que les aldéhydes insaturés 4 subissent dès leur formation une réaction d'isomérisation photochimique $\text{E} \rightarrow \text{Z}$ et $\text{Z} \rightarrow \text{E}$. Cette isomérisation a été interprétée dans le cas des composés 4a E et Z⁽⁸⁾ par un transfert d'énergie de l'état excité triplet



du groupement aldéhyde (ces derniers absorbent dans la même région que les cyclopentanones de départ) vers la partie oléfinique de la molécule à l'état fondamental (cette double liaison présentant un maximum d'absorption vers 217 nm n'est pas activée dans les conditions expérimentales utilisées). La photoréactivité des aldéhydes a été confirmée par irradiation indépendante des isomères E et Z. Ces derniers irradiés à travers un filtre en pyrex subissent une isomérisation $E \rightleftharpoons Z$ et tendent vers un équilibre photostationnaire dont le rapport E/Z est égal à 1,1 pour les aldéhydes 4a, 0,8 pour les aldéhydes 4c et voisin de 1 pour les aldéhydes 4b (cf. partie expérimentale). Cet équilibre n'a pas été déterminé pour les aldéhydes 4d qui par irradiation prolongée se décomposent avant équilibre photostationnaire.

Les rapports entre les isomères E et Z observés semblent dépendre de plusieurs facteurs⁽⁹⁾ liés : à la nature du groupement fonctionnel X, à la conformation des molécules de départ, à l'évolution des biradicaux intermédiaires 3, aux taux d'isomérisation $E \rightleftharpoons Z$ des aldéhydes α - δ insaturés.

11) ISOMERISATION CHIMIQUE DES DERIVES 4 Z EN COMPOSES DE TYPE 1 E.

La structure 1 E⁽⁷⁾ est présente dans une beaucoup plus grande variété de produits terpéniques que la structure 1 Z. C'est la raison pour laquelle nous avons voulu améliorer les

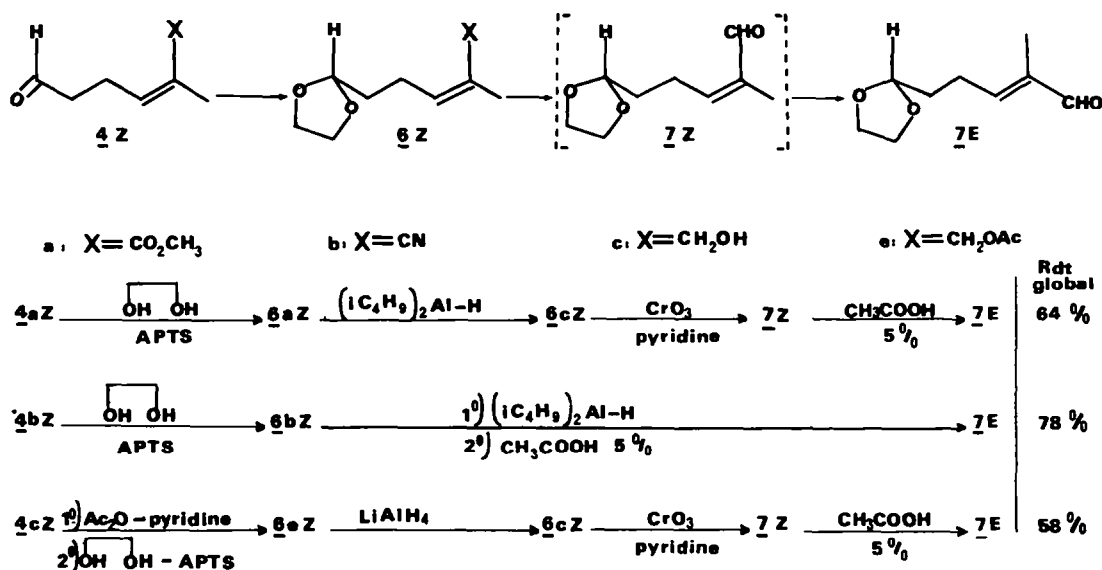
rendements de formation des oléfines de structure E par isomérisation des composés de structure Z.

L'isomérisation des dérivés 4 Z a, b et c en composés de type 1 E (X = CHO, CH₂OH) a été réalisée en faisant appel à des réactions simples s'effectuant toutes avec des rendements élevés. Le schéma réactionnel 3 décrit les différentes étapes.

L'isomérisation se produit à l'issue de la formation de l'aldéhyde 7 Z. Ce dernier évolue lentement à la température ambiante vers son isomère 7 E thermodynamiquement plus stable ou s'isomérisise instantanément en milieu acide dilué. Le déplacement chimique du proton aldéhydique (δ = 10,15 ppm pour 7 Z et 9,45 ppm pour 7 E) est suffisamment caractéristique⁽¹⁰⁾ pour confirmer la configuration attribuée. Le composé 7 E est quantitativement réduit par l'hydrure de diisobutylaluminium en alcool 6c E.

CONCLUSION.

La transformation photochimique de méthyl-2 cyclopentanones diversement substituées en position 2 constitue une voie d'accès particulièrement appropriée à des oléfines trisubstituées bifonctionnelles. Ces composés bifonctionnels offrent des possibilités d'homologation sélectives menant à des squelettes terpéniques classiques. La possibilité de transformer les isomères Z en isomères E accroît l'intérêt de cette transformation.



SCHEMA 3

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide des spectromètres Perkin-Elmer modèle 356 et Pye-Unicam modèle SP3-200. Les spectres RMN (en solution dans CDCl_3 , référence HMDS) ont été pris à 60 MHz à l'aide d'un appareil varian EM 360A ou à 80 MHz et 250 MHz à l'aide des appareils Brücker 80 WP et 250 WM (les abréviations utilisées dans la description des spectres RMN étant les suivantes : singulet : s ; doublet : d ; triplet : t ; quadruplet : q ; multiplet : m). Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil Kratos AEI modèle MS 30 (à double focalisation) couplé à un traitement de données DS 55. Les mesures exactes de masse ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos AEI modèle MS 50 avec une résolution de l'ordre de 20 000. Les CPV ont été effectuées sur des appareils Aerograph modèle HI-FI 1400 et Girdel série 30 (analytiques) et Aerograph modèle 90 P4 (préparative). Les spectres UV ont été effectués en solution dans le cyclohexane à l'aide d'un spectromètre Pye-Unicam modèle SPB-250 UV/VIS. Les analyses ont été effectuées dans le service de microanalyse (M. DORME) à l'Université Pierre et Marie Curie.

À l'exception de la chloro-2 méthyl-2 cyclopentanone 2d, les cyclopentanones 2a, b et c ont été préparées en suivant des modes opératoires déjà décrits (11, 12, 13).

Chlorométhyl-2 méthyl-2 cyclopentanone 2d

2 g (7 mM) de méthyl-2 tosyloxyméthyl-2 cyclopentanone (13) préparée en deux étapes à partir de 2a, 3 g de LiCl et 50 ml d'éthanol sont portés à reflux pendant 48 h. Après refroidissement l'éthanol est évaporé. Le résidu est repris à l'eau et extrait à l'éther. Les phases étherées sont ensuite séchées sur Na_2SO_4 anhydre. L'évaporation du solvant conduit à 470 mg (Rdt : 45%) de chlorométhyl-2 méthyl-2 cyclopentanol-1 (mélange des deux isomères *cis* et *trans*). IR : 3400 et 720 cm^{-1} . RMN (60 MHz) : 4-3,45 ppm (3H, m), 2,1 - 1,3 ppm (7H, m dont 1H déplacé par addition de D_2O), 1 ppm (3H, s).

450 mg (3 mM) du chlorométhyl-2 méthyl-2 cyclopentanol-1 en solution dans 15 ml d'acétone sont oxydés par un excès de réactif de Jones (14). Après traitement habituel on isole 400 mg (Rdt : 90%) de la cyclopentanone 2d. IR : 1720 et 720 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 3,45 ppm (2H, d, J = 11 Hz), 2,4-1,75 ppm (6H, m), 1,05 ppm (3H, s). Analyse : $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$ (15).

Spectres d'absorption UV des cyclopentanones 2a, b, c et d

Composés	$\lambda_{\text{cyclohexane max}}$	ϵ
<u>2a</u>	300	40
<u>2b</u>	301	44
<u>2c</u>	296	25
<u>2d</u>	302	27

Irradiations des cyclopentanones 2a, b, c et d

Les irradiations ont été effectuées en solution 1% dans le benzène (1 g de cyclopentanone 2 dans 100 ml de benzène) à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure moyenne-pression, 400 W (lampe Philips HPLN 400) à travers un manchon en quartz. Les solutions sont irradiées sous un courant d'argon, pendant 2 h. et contrôlées au cours du temps par CPV (colonne 3 m, 5% SE 30 sur chromosorb W, ou colonne capillaire 50 m, CP Sil 5). En fin d'irradiation le benzène est évaporé sous vide. Le résidu est distillé rapidement sous azote. Les différents composés sont séparés par CPV préparative (colonne 3 m, 30% SE 30 sur chromosorb W). Les constantes physiques et les caractéristiques spectrales sont décrites ci-dessous.

Méthyl-2 oxo-6 hexène-2(Z) oate de méthyle. 4a Z. IR : 2840, 2720, 1720 et 1660 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 9,72 ppm (1H, s) ; 5,95 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 3,68 ppm (3H, s) ; 3-2,4 ppm (4H, m) ; 1,85 ppm (3H, s large). Masse moléculaire : 156,0781 (spectrométrie de masse) calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$: 156,0786.

Méthyl-2 oxo-6 hexène-2(E) oate de méthyle. 4a E. IR : 2840, 2730, 1720, et 1650 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 9,75 ppm (1H, s) ; 6,63 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 3,68 ppm (3H, s) ; 2,8 - 2,25 ppm (4H, m) ; 1,8 ppm (3H, s). Masse moléculaire : 156,0779 (spectrométrie de masse) calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$: 156,0786.

Méthyl-2 oxo-6 hexène-2(Z)nitrile. 4b Z. IR : 2840, 2720, 2220, 1740 et 1645 cm^{-1} . RMN (250 MHz) : 9,75 ppm (1H, s) ; 6,15 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 2,6 ppm (4H, m) ; 1,9 ppm (3H, d, J = 1 Hz). (15). Analyse : $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.

Méthyl-2 oxo-6 hexène-2(E)nitrile. 4b E. IR : 2840, 2740, 2220, 1725 et 1640 cm^{-1} . RMN (250 MHz) : 9,75 ppm (1H, s) ; 6,2 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 2,6 ppm (4H, m) ; 1,9 ppm (3H, s). (15). Analyse : $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.

Hydroxy-6 méthyl-5 hexène-4 (Z) al. 4c Z. IR : 3400, 2900, 2730, 1730, et 1645 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 9,75 ppm (1H, s) ; 5,2 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 4,1 ppm (2H, s) ; 2,45 ppm (5H, m dont 1H déplacé par addition de D_2O) ; 1,72 ppm (3H, s large). Masse moléculaire : 128,0834 (spectrométrie de masse) calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$: 128,0837.

Hydroxy-6 méthyl-5 hexène-4 (E) al. 4c E. IR : 3400, 2900, 2730, 1725 et 1640 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 9,75 ppm (1H, s) ; 5,4 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 3,97 ppm (2H, s) ; 2,42 ppm (5H, m dont 1H déplacé par addition de D_2O) ; 1,65 ppm (3H, s). Masse moléculaire : 128,0832 (spectrométrie de masse) calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$: 128,0837.

Chloro-6 méthyl-5 hexène-4 (Z) al. 4d Z. IR : 2900, 2730, 1730 et 1640 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 9,7 ppm (1H, s) ; 5,25 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 3,87 ppm (2H, s) ; 2,5-2,1 ppm (4H, m) ;

1,7 ppm (3H, s large). Analyse : $C_7H_{11}OCl^{(15)}$.

Chloro-6 méthyl-5 hexène-4 (E) al. 4d E

IR : 2900, 2730, 1725 et 1635 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 9,7 ppm (1H, s) ; 5,45 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 3,95 ppm (2H, s) ; 2,5-2,1 ppm (4H, m) 1,65 ppm (3H, s). Analyse : $C_7H_{11}OCl^{(15)}$.

Isomérisation photochimique E/Z des aldéhydes 4a, b, c

Les irradiations des différents isomères 4 ont été effectuées après dégazage dans des tubes en pyrex (solution à 1% dans le benzène). Les solutions irradiées sont contrôlées au cours du temps par CPV (colonne capillaire, 50 m, CP Sil 5). Les valeurs des équilibres photostationnaires et les durées d'irradiations sont rassemblées dans le Tableau III.

TABLEAU III. Isomérisation E/Z des aldéhydes 4a, b, c.

composés	4a		4b		4c	
	E	Z	E	Z	E	Z
Durée (h) d'irradiation pour atteindre l'équilibre photostationnaire	6	7	4	7	9	8
Rapport E/Z à l'équilibre photostationnaire	1,1		1,05		0,8	

Ethylènedioxy-6,6 méthyl-2 hexène-2 (Z) oate de méthyle 6a Z

400 mg (2,56 mM) d'aldéhyde 4a Z, 175 mg d'éthylène glycol (excès de 10%) et un cristal d'APTS dans 50 ml de benzène sont portés à reflux durant une nuit dans un appareil de Dean-Stark. Après traitement habituel, on isole par microdistillation 460 mg (Rdt : 90%) de l'acétal-ester 6a Z. IR : 2900, 1745, 1645, 1145 et 1040 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 5,95 ppm (1H, td J = 7Hz, 1Hz) ; 4,85 ppm (1H, t, J = 5Hz) ; 4-3,75 ppm (4H, m) ; 3,7 ppm (3H, s) ; 2,55 ppm (2H, q, J = 7Hz) ; 1,9 ppm (3H, d, J = 1Hz) ; 1,78 ppm (2H, td, J = 7Hz, 5Hz). Masse moléculaire : 200,1042 (spectrométrie de masse) calculé pour $C_{10}H_{16}O_4$: 200,1048.

Ethylènedioxy-6,6 méthyl-2 hexène-2 (Z) carbo-nitrile-1 6b Z

200 mg (1,62 mM) d'aldéhyde 4b Z conduit dans les conditions décrites ci-dessus à 265 mg (Rdt = 80%) du dérivé 6b Z. IR : 2900, 2220, 1645, 1140, et 1040 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 6,15 ppm (1H, t, J = 7Hz) ; 4,87 ppm (1H, t, J = 5Hz) ; 4,05-3,75 ppm (4H, m) ; 2,45 ppm (2H, q, J = 7 Hz) ; 1,9 ppm (3H, s) ; 1,95-2,1 ppm (2H, td, J = 7Hz, 5Hz). Masse moléculaire : 167,0941 (spectrométrie de masse) calculé pour $C_9H_{13}O_2N$: 167,0946.

Acétoxy-6 méthyl-5 hexène-4 (Z) al-1. 4e Z

Une solution de 400 mg (3,3 mM) d'alcool 4c Z dans 2 ml de pyridine est traitée à la température ambiante par une solution d'anhydride acétique (700 mg) dans 2 ml de pyridine. Après addition, la solution est agitée pendant 3 heures à la température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé avec de l'eau glacée et extrait trois fois au pentane. Les phases organiques sont séchées sur Na_2SO_4 anhydre. L'évaporation du solvant suivie d'une microdistillation conduit à 500 mg (Rdt = 90%) d'acétate aldéhyde 4e Z. IR : 2930, 2720, 1740, 1645, 1235 et 1040 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 9,78 ppm (1H, s) ; 5,38 ppm (1H, t, J = 7Hz) ; 4,6 ppm (2H, s) ; 2,48 ppm (4H, m) ; 2,05 ppm (3H, s) ; 1,75 ppm (3H, s). Masse moléculaire : 170, 0941 (spectrométrie de masse) calculé pour $C_9H_{14}O_3$: 170,0943.

Ethylènedioxy-6,6 méthyl-2 hexène-2 (Z) acé-toxy-1. 6e Z

300 mg (1,6 mM) d'aldéhyde 4e Z conduisent dans les conditions décrites pour 6a Z à 320 mg (Rdt = 90%) du dioxolanne 6e Z. IR : 2930, 1735, 1645, 1240, 1175, 1075 et 1040 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 5,42 ppm (1H, t, J = 7Hz) ; 4,85 ppm (1H, t, J = 5 Hz) ; 4,6 ppm (2H, s) ; 4,02-3,78 ppm (4H, m) ; 2,22 ppm (2H, q, J = 7Hz) ; 2,05 ppm (3H, s) ; 1,9-1,55 ppm (2H, m) ; 1,75 ppm (3H, s). Masse moléculaire : 214, 1202 (spectrométrie de masse) calculé pour $C_{11}H_{18}O_4$: 214,1205.

Ethylènedioxy-6,6 méthyl-2 hexène-2 (Z) ol-1. 6c Z

1) A partir de l'ester 6a Z :

A 400 mg (2 mM) d'ester 6a Z dans 20 ml de benzène anhydre on ajoute goutte à goutte 4 ml (4 mM) d'une solution 1M dans l'hexane d'hydru-re de diisobutylaluminium. On laisse agiter 4 h. à la température ambiante puis on hydro-lyse en ajoutant 75 mg d' H_2O , puis 75 mg d'une solution 15% de NaOH et 225 mg d' H_2O . Après filtration du précipité formé et évaporation du benzène, une microdistillation conduit à 290 mg (Rdt : 84%) de l'alcool 6c Z. IR : 3400, 2900, 1645, 1145 et 1040 cm^{-1} . RMN : (80 MHz) : 5,27 ppm (1H, t, J = 7 Hz) ; 4,82 ppm (1H, t, J = 5Hz) ; 4,05 ppm (2H, s) ; 4-3,7 ppm (4H, m) 2,47 ppm (1H, s déplacé par addition de D_2O) ; 2,17 ppm (2H, q, J = 7Hz) ; 1,75 ppm (3H, s) ; 1,7 ppm (2H, td, J = 7Hz, 5Hz). Masse moléculaire : 172,1097 (spectrométrie de masse) calculé pour $C_9H_{16}O_3$: 172,1099.

2) A partir de l'acétate 6e Z :

300 mg (1,4 mM) de l'acétate 6e Z, réduits suivant le mode opératoire décrit précédemment, conduisent à 205 mg (Rdt = 85%) de l'alcool 6c Z.

Ethylènedioxy-6,6 méthyl-2 hexène-2 (E) al-1. 7 E

1) A partir du dioxolanne-nitrile 6b Z :

A une solution de 200 mg (1,2 mM) du composé 6b Z dans 25 ml de benzène anhydre, on additionne lentement 1,2 ml (un équivalent) d'une

solution molaire (dans l'hexane) d'hydruide de diisobutylaluminium. On laisse ensuite réagir 4 h. à la température ambiante, puis on hydrolyse en ajoutant successivement : 20 mg d' H_2O , 20 mg de NaOH à 15% et 60 mg d' H_2O . On filtre le précipité obtenu ; on refroidit la solution à 0°C et on ajoute 10 ml d'acide acétique à 5%. On laisse agiter 30 mn. La phase aqueuse est extraite à l'éther. Les phases organiques sont séchées sur Na_2SO_4 anhydre. L'évaporation des solvants, suivie d'une microdistillation conduit à 162 mg (Rdt = 80% de l'aldéhyde 7 E. IR : 2900, 1690, 1645, 1145 et 1040 cm^{-1} . RMN (80 MHz) : 9,45 ppm (1H, s) ; 6,55 ppm (1H, t, J = 7Hz) ; 4,85 ppm (1H, t, J = 5Hz) ; 4,05-3,65 ppm (4H, m) ; 2,47 ppm (2H, q, J = 7Hz) ; 2,05-1,7 ppm (2H, m) ; 1,75 ppm (3H, s). Masse moléculaire : 170,0941 (spectrométrie de masse) calculé pour $C_9H_{14}O_3$: 170,0943.

2) A partir de l'alcool 6c Z :

300 mg (1,6 mM) de l'alcool 6c Z sont oxydés selon Collins en adoptant le mode opératoire modifié de Ratcliffe et Rodehorst (16). le mélange oxydant est préparé à partir de pyridine (1,5 g) de chlorure de méthylène (25ml) et de trioxyde de chrome (0,95 g). Après traitement, on isole 245 mg (Rdt = 85%) d'un mélange d'aldéhydes 7 E et 7 Z. Ce mélange qui évolue lentement à la température ambiante est isomérisé totalement en aldéhyde 7 E par lavage avec une solution d'acide acétique à 5%.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. KOSSANYI, J. PERALES-TORTAJADA, A. LAACHACH, I. KAWENOKI et J-P. MORIZUR, Synthesis 279 (1979).
- 2) J-P MORIZUR, G. BIDAN et J. KOSSANYI, Tetrahedron Letters 4167 (1975).
- 3) G. BIDAN, J. KOSSANYI, V. MEYER et J-P. MORIZUR, Tetrahedron 33, 2193 (1977).
- 4) J-P. MORIZUR et J. TORTAJADA, Tetrahedron Letters 5275 (1982).
- 5) Le présent travail a fait l'objet d'une communication préliminaire au IX symposium IUPAC de photochimie à PAU (1982).
- 6) P.J. WAGNER, J.H. SEDON et M.J. LINDSTROM, J. Amer. Chem. Soc. 100, 2579 (1978).
- 7) K.C. CHAN, R.A. JEWELL, W.H. NUTTING et H. RAPOPORT, J. Org. Chem. 33, 3382 (1968).
- 8) J. KOSSANYI, I. KAWENOKI, B. FURTH et V. MEYER, J. of Photochemistry 12, 305 (1980).
- 9) Une étude comparative tant physicochimique que théorique est en cours.
- 10) H. TAGUCHI, S. TANAKA, H. YAMAMOTO et H. NOZAKI, Tetrahedron Letters 2465 (1973).
- 11) M.S. NEWMAN, M.O. FARBMAN et H. HIPSHER, Org. Synth. Coll. Vol. III, 198 (1955).
- 12) G. GUILLANTON et M. LAMANT, Nouveau Journal de Chimie 2, 157 (1977).
- 13) T. MATSUMOTO, H. SHIRAHAMA, A. ICHIHARA, H. SHIN, S. KAGAWA, F. SAKAN, S. NISHIDA, S. MATSUMOTO, K. SAITO et H. HASHIMOTO, Bull. Chem. Soc. Jpn 45, 1140 (1972).
- 14) K. BOWDEN, I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES et B.C.L. WEEDON, J. Chem. Soc. 39 (1946).
- 15) Ce composé donne une analyse centésimale dont les valeurs diffèrent par moins de 0,25 des valeurs calculées.
- 16) R. RATCLIFFE et R. RODEHORST, J. Org. Chem. 35, 4000 (1970).