

## PROCESSUS CONCURRENTS DE PHOTOISOMERISATION D'HEXATRIENES POLYMETHYLES: EFFET DE LONGUEUR D'ONDE

P. COURTOT\* et R. RUMIN

Laboratoire de Photochimie Organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, Avenue Le Gorgeu, 29283  
Brest-Cedex, France

(Received in France 2 June 1975; Received in the UK for publication 26 August 1975)

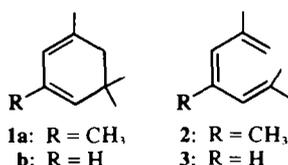
**Abstract**—The ground-state conformer composition is shown to play a determining role in the orientation of the photochemical reactions of two hexatrienes. A pronounced wavelength effect is observed for *Z*-2,6-dimethyl-1,3,5-heptatriene; photocycloaddition leads to a bicyclo[3.1.0]hexene and [1,5] sigmatropic hydrogen migration occurs from an *s-cis-s-trans* conformation preferentially excited by longer wavelengths light, whereas the *Z-E* interconversion is predominantly observed as a result of excitation of the *s-trans-s-trans* conformation by shorter wavelength light.

Le problème de la corrélation entre la géométrie d'un composé à l'état fondamental et ses propriétés photochimiques est d'un très grand intérêt et a suscité les efforts de plusieurs équipes.<sup>1-8</sup> Il rejoint en effet les problèmes posés par Curtin et Hammett<sup>9</sup> sur la relation à l'état fondamental entre des produits formés par des processus concurrents et l'équilibre conformationnel des réactifs, mais aussi les questions des photochimistes quant à la perturbation d'un équilibre par l'absorption du photon lumineux.<sup>10</sup>

Les triènes acycliques polyméthylés, bien que nous ne connaissions pas de façon quantitative leur équilibre conformationnel dans l'état fondamental, nous ont paru constituer des modèles intéressants: ils peuvent donner, outre la photoisomérisation éthylénique, deux types de réactions photochimiques caractéristiques de conformations particulières,<sup>2</sup> la migration sigmatropique [1,5] d'hydrogène et la cycloaddition intramoléculaire [ $4\pi + 2\pi$ ]. Si l'on connaît d'assez nombreux exemples de la seconde, la première était relativement mal connue.<sup>5,11</sup> Nous établissons que la réaction se déroule facilement, par un processus probablement antarafacial, tel qu'on peut le prévoir dans l'état excité.<sup>12</sup> Les deux modèles que nous avons retenus pour cette étude sont le *Z*-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5(2) et le *Z*-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5(3).

*Irradiation des Z-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5(2) et Z-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 (3)*

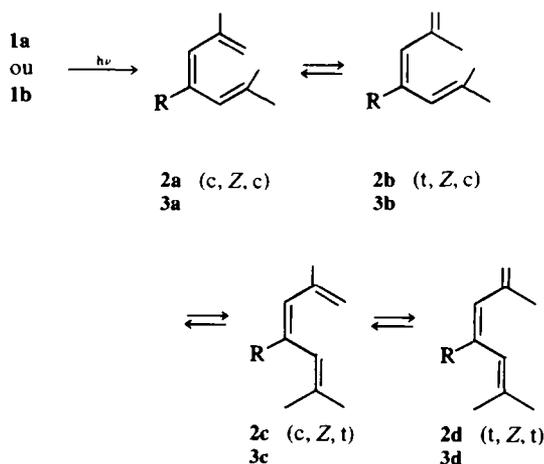
Ces composés (2 et 3) sont obtenus par ouverture photochimique des cyclohexadiènes-1,3 correspondants (1a et 1b).



Il s'agit des produits primaires d'ouverture des cyclohexadiènes-1,3 correspondants, et nous avons vérifié par des irradiations partielles (jusqu'à 10-15% de disparition des diènes) que ce sont les seuls triènes présents dans le milieu réactionnel. Le triène 2 a été synthétisé par ailleurs selon la méthode décrite par Sorensen.<sup>13</sup> Ce dernier avait également, à partir d'arguments spectraux, attribué à cet isomère la configuration *Z*, et son obtention

comme produit primaire d'ouverture du cyclohexadiène 1a nous permet de confirmer cette attribution.

Les triènes 2 et 3 peuvent exister a priori sous les quatre conformations représentées ci-dessous:



Dans le cas du triène 2, toutes ces conformations sont le siège d'interactions fortes dues à la présence des substituants méthyle qui provoquent une déviation importante à la planéité du système, comme l'indique la position du maximum d'absorption UV:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  241 nm (12000) (l'isomère *E* absorbant à 261 nm). Deux de ces conformations, 2c et 2d sont toutefois moins défavorisées.

Si l'on supprime le méthyle en position 4 sur le triène, les conformations 3c(c, Z, t) et 3d(t, Z, t) deviennent très nettement favorisées par rapport aux deux autres (3a et 3b). Nous nous proposons d'examiner les conséquences de la prépondérance de certaines de ces conformations sur le résultat des photoisomérisations.

*Irradiation à des longueurs d'ondes supérieures à 280 nm*

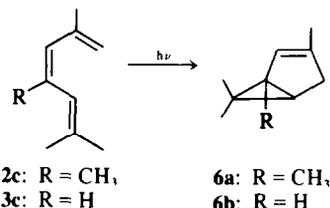
Si on les soumet à l'irradiation ultraviolette, les triènes 2 et 3 subissent plusieurs types de photoisomérisation concurrents.

*Réactions communes aux deux triènes.* Il se produit une isomérisation *Z-E* éthylénique conduisant aux *E*-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5 (4) et *E*-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 (5).

Cette photoisomérisation est réversible. Si R = CH<sub>3</sub>, (composé 2) l'équilibre est très nettement en faveur de

l'isomère *Z* (on observe la formation de très peu d'isomère *E* 4, et si l'on irradie cet isomère *E*, on obtient rapidement beaucoup d'isomère *Z* 2). Si par contre  $R = H$  (composé 3) l'équilibre est très nettement en faveur de l'isomère *E* 5 (environ 80% pour 20% d'isomère *Z*).

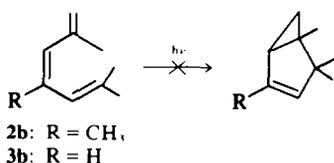
Nous observons également une cycloaddition interne de type  $[4\pi + 2\pi]$  conduisant au tétraméthyl-1,3,6,6 bicyclo[3.1.0]hexène-2 (**6a**) ou au triméthyl-3,6,6 bicyclo[3.1.0]hexène-2 (**6b**).



Si  $R = CH_3$ , le composé bicyclique constitue environ 30% du mélange obtenu après la disparition totale du diène de départ, si  $R = H$  il en constitue environ 38%.

La formation de ces bicyclo[3.1.0]hexènes-2 s'interprète aisément en considérant la conformation *c, Z, t*, (**2c** ou **3c**) des triènes, conformation paraissant la plus favorisée dans les deux cas.

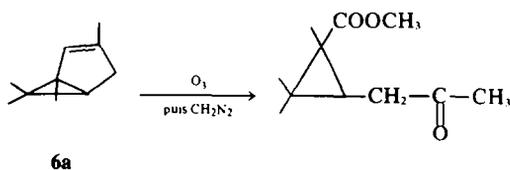
Nous n'obtenons qu'un seul type de bicyclo[3.1.0]hexène-2, ceux qui proviendraient d'une conformation de type *t, Z, c* (**2b** ou **3b**) n'ayant pas été décelés. La présence d'un méthyle en 2 semble, comme dans la plupart des autres exemples connus,<sup>2</sup> interdire la formation du cycle à 5 sur ce carbone.



On constate une nouvelle fois la régiospécificité de cette réaction de cycloaddition, qui peut s'expliquer d'une part par le fait que la conformation de type *t, Z, c* (**2b** ou **3b**) n'est pas favorable à la formation du système bicyclo[3.1.0]hexénique, en particulier à cause de la présence de deux substituants à l'une des extrémités du système diénique et d'autre part par le faible poids de cette conformation *t, Z, c*. Ces deux arguments, qui ne sont pas rigoureusement indépendants, peuvent toutefois intervenir séparément: une conformation peu favorisée dans l'équilibre initial pourrait en effet avoir un chemin de réaction privilégié (extension du principe de Curtin-Hammett à la réaction photochimique).

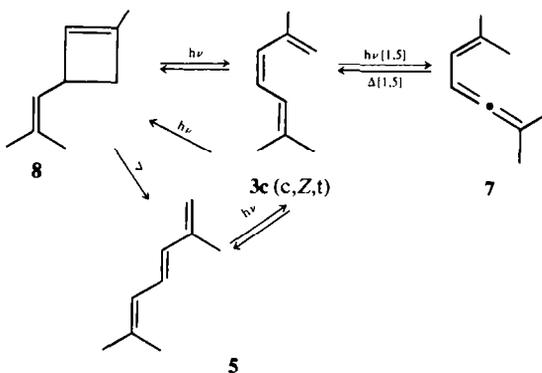
La structure de l'isomère bicyclique **6a** a été déterminée par RMN et par voie chimique. Le spectre RMN de ce composé ( $\delta$  ppm,  $CCl_4$ ) est tout à fait comparable à celui obtenu par Crowley<sup>14</sup> pour un composé analogue. Les deux méthyles en 6 sont différenciés (méthyle endo à 0.78, méthyle exo à 1.05). Le proton cyclopropanique  $H_x$  forme avec le méthylène voisin un spectre proche d'un ABX, un seul des protons du méthylène ( $H_A$ ) étant couplé avec  $H_x$  ( $H_x = 0.80$ ;  $H_A = 2.42$ ;  $H_B = 1.90$ ;  $J_{AX} = 7$  Hz et  $J_{AB} = 18$  Hz). D'autre part une ozonolyse de ce composé, suivie d'une estérification au diazométhane, conduit au céto-ester cyclopropanique attendu.

L'isomère bicyclique **6b** présente un spectre RMN très voisin de celui de son homologue méthylé **6a** (disparition du méthyle tertiaire à 1.22 ppm, remplacé par un proton



tertiaire vers 1.7 ppm, le reste du spectre étant peu modifié), ce qui est en accord avec la structure proposée.

**Réactions spécifiques au diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 (3).** Ce triène subit deux autres types de photoisomérisation; (a) Une migration sigmatropique[1,5] d'hydrogène donnant le diméthyl-2,6 heptatriène-2,3,5(7); (b) Une cyclisation de type butadiène  $\rightarrow$  cyclobutène conduisant au diméthyl-4,4 isopropényl-3 cyclobutène (**8**) (cette cyclisation pouvant se faire également à partir de l'isomère *E* 5).



Lorsque'il ne reste plus de triènes 3 et 5, le mélange d'irradiation contient environ 41% d'ène-allène 7, 38% de bicyclo[3.1.0]hexène **6b** et 21% de vinylcyclobutène **8** (dosage par chromatographie en phase vapeur).

La conformation **3c** (*c, Z, t*) joue un rôle très important dans la photoisomérisation de ce triène, c'est en effet la seule qui puisse expliquer la formation des composés **6b** et **7**.

Ces différents isomères ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative et les structures ont été déterminées essentiellement par l'examen de leurs caractéristiques spectrales.

L'ène-allène 7 présente en IR une bande d'absorption caractéristique à  $1945\text{ cm}^{-1}$  (due à l'enchaînement  $C=C=C$ ); en RMN on observe la présence de 4 méthyles éthyléniques (vers 1.71) et de 2 H éthyléniques entre 5.4 et 5.9.

Cet ène-allène aurait également pu se former par une migration sigmatropique[1,3] d'hydrogène, (suprafaciale dans l'état excité<sup>12</sup>). Cette hypothèse est toutefois peu plausible et Crowley<sup>14</sup> l'élimine dans le cas de l'alloocimène, en s'appuyant sur l'argument suivant: la réaction est réversible thermiquement, or les migrations[1,3] thermiques ne peuvent se faire par un processus concerté antarafacial qui paraît impossible pour des raisons de géométrie. Cet argument s'applique également pour l'èneallène 7 qui se transforme quantitativement en *Z*-diméthyl-2,6 heptatriène-1, 3-5 (**3**) (réaction totale en 20 min à  $120^\circ\text{C}$ ).

La structure du diméthyl-4,4 isopropényl-3 cyclobutène **8** a été établie par RMN ( $\delta_{\text{ppm}}$ ,  $CCl_4$ ). On observe la présence de trois méthyles éthyléniques (vers 1.65), d'un méthylène couplé avec un hydrogène tertiaire (spectre de type ABX, seul l'un des protons du méthylène est couplé

avec l'hydrogène tertiaire  $J_{AB} = 12$  Hz;  $J_{AX} = 4.5$  Hz), d'un hydrogène éthylénique couplé avec l'hydrogène tertiaire ( $\delta = 5.06$ ;  $J = 8$  Hz) et d'un proton éthylénique très légèrement couplé ( $\delta = 5.59$ ). La structure de ce composé est confirmée par son comportement thermique: par chauffage à  $130^\circ\text{C}$  pendant 15 min il donne quantitativement le *E*-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 **5** par une réaction d'ouverture de type cyclobutène  $\rightarrow$  butadiène.

#### Irradiation à 254 nm

Si l'on irradie les triènes **2** et **3** à 254 nm en utilisant un arc à vapeur de mercure basse pression, le comportement photochimique du triène **2** demeure très sensiblement le même; on observe seulement de très légères modifications dans les pourcentages des photoisomères.

Par contre, le triène **3** a un comportement photochimique nettement différent. Si l'on irradie à 254 nm, on observe en effet une rapide isomérisation *Z*-*E* autour de la double liaison centrale. Cette réaction est réversible, l'équilibre étant comme précédemment très nettement en faveur de l'isomère *E* **5** qui constitue environ 80% du mélange. Cet équilibre est atteint environ dix fois plus rapidement en partant du triène *Z* que de son isomère *E*. Ceci implique que le rendement quantique de transformation *Z*  $\rightarrow$  *E* est élevé, puisque par ailleurs les valeurs relatives des coefficients d'extinction indiquent que le triène *E* absorbe environ deux fois plus de lumière que le triène *Z*, à cette longueur d'onde.

L'équilibre peut être déplacé totalement en faveur de l'isomère *E*, le plus stable thermiquement,<sup>15</sup> par l'addition d'un cristal d'iode au mélange d'irradiation (réaction totale en quelques minutes).

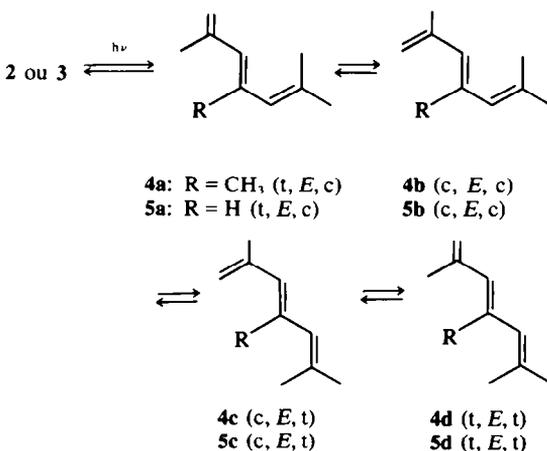
Les autres processus concurrents de photoisomérisation observés par irradiation à des longueurs d'ondes supérieures à 280 nm sont très nettement défavorisés, par rapport à l'irradiation à 254 nm notamment la formation d'ène-allène **7** et de bicyclo[3.1.0]hexène **6b**: quelle que soit la durée de l'irradiation, le pourcentage total de ces deux composés n'excède pas 10%. Si l'irradiation est poursuivie très longtemps les deux triènes **3** et **5** disparaissent lentement, en donnant essentiellement des produits de dégradation et de polymérisation. Il est possible de relier cette surprenante modification de comportement photochimique à l'équilibre conformationnel du triène **3**. En effet, nous avons indiqué que seule la conformation **3c** (*c*, *Z*, *t*) de ce triène peut rendre compte de la formation des composés **6b** et **7** [photocycloaddition ( $4\pi + 2\pi$ ) et migration d'hydrogène]. La conformation **3d** (*t*, *Z*, *t*) conduirait uniquement à l'isomérisation *Z*-*E*. Si l'on suppose que les différentes conformations de ce triène n'absorbent pas à la même longueur d'onde, cette hypothèse étant confirmée par Simmons,<sup>16</sup> il suffit alors d'admettre que la conformation **3c** absorbe à plus faible énergie que la conformation **3d** et qu'elle est donc excitée par l'irradiation à 280 nm, mais très peu à 254 nm (ceci étant également compatible avec les résultats de Simmons).

Le fait que le triène **2**, avec son méthyle angulaire, ne donne pas de réaction spécifique en fonction de la longueur d'onde, peut s'interpréter par une plus forte interaction interdisant la coplanéité, donc l'existence de conformations discrètes.

#### Irradiation des *E*-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5 **4** et *E*-diméthyl heptatriène-1,3,5 **5**

Ces isomères peuvent exister sous quatre conforma-

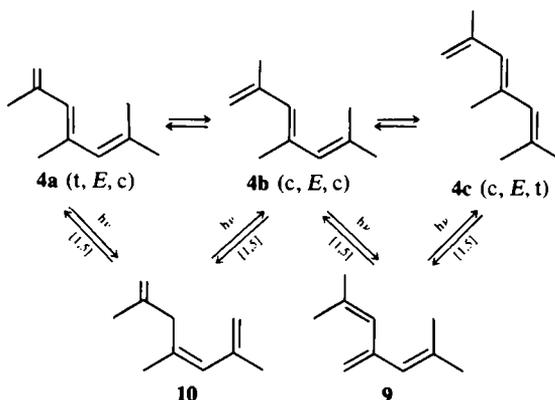
tions



L'examen des modèles montre que l'équilibre conformationnel doit être fortement modifié selon la présence du méthyle angulaire: les conformations **4c** et **4d** sont en effet nettement plus défavorisées que les conformations **5c** et **5d**. Si le comportement photochimique de ces triènes est relié à l'équilibre conformationnel, on s'attend à observer d'importantes différences de photoréactivité.

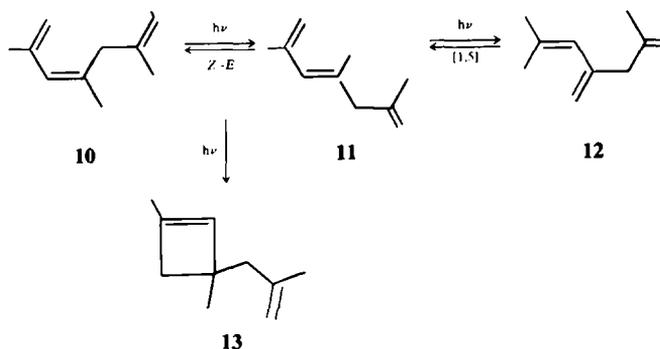
Ces triènes qui absorbent en UV à 261 nm ( $\epsilon = 12500$ ) **4**, et 283, 272, 262 nm ( $\epsilon = 27600, 36000, 27100$ ) **5** subissent lorsqu'on les irradie, une isomérisation éthylénique réversible conduisant aux isomères de configuration *Z*.

Le triène **5** ne donne pas d'autre réaction photochimique spécifique, sauf éventuellement une réaction de cyclisation butadiène  $\rightarrow$  cyclobutène qui conduirait au composé **8** (mais nous avons vu précédemment que cette réaction peut provenir de l'isomère *Z* ou de l'isomère *E*). Ce type de réaction n'est pas observé à partir de l'isomère **4** (ou de l'isomère **2**), par contre ce composé donne deux réactions de migration photochimique [1,5] d'hydrogène, la première conduisant au diméthyl-2,6 méthylène-4 heptadiène-2,5 **9**, la seconde au *Z*-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,6 **10**.



Le triène conjugué croisé **9** peut provenir soit de la conformation **4b** soit de la conformation **4c**; de la même façon le triène partiellement déconjugué **10** peut provenir soit de **4a** soit de **4b**. Alors que les conformations **4a** et surtout **4c** sont stériquement défavorisées, la conformation **4b** joue probablement un rôle prépondérant.

Il ne faut toutefois pas exclure la possibilité qu'une partie du triène déconjugué **10**, provienne du triène *Z* **2**



sous les conformations **2a** et **2b**, qui sont cependant très défavorisées stériquement.

Si nous poursuivons l'irradiation, il apparaît deux nouveaux triènes partiellement déconjugués, le *E*-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,6 **11** et le méthylène-4 diméthyl-2,6 heptadiène-1,5 **12**. Ces deux triènes proviennent du triène *Z* **10** (photoisomérisation *Z* → *E* donnant **11**, suivie d'une migration sigmatropique [1,5] d'hydrogène qui conduit à l'isomère **12**).

L'examen des modèles moléculaires montre que cette migration [1,5] n'est possible qu'à partir du triène *E* **11**, car dans ce cas seulement le méthyle central se trouve en interaction favorable avec le méthylène terminal.

Nous avons également identifié dans le mélange réactionnel le diméthyl-1,3 (méthyl-2 allyl)-3 cyclobutène **13** qui se forme à partir du triène **10** ou de son isomère *E* **11** par une réaction de cyclisation disrotatoire de type butadiène → cyclobutène.

Les migrations sigmatropiques d'hydrogène que nous avons observées chez ces composés sont bien des migrations [1,5] et non des migrations [1,3] (deux migrations [1,3] successives pouvant être équivalentes à une migration [1,5]). Ceci a été établi par l'étude cinétique des réactions de photoisomérisation. En effet s'il s'agissait de migrations [1,3], les isomères **11** et **12** apparaîtraient aussi rapidement dans le mélange d'irradiation que l'isomère **10**, ce qui n'est pas le cas.

Nous avons d'autre part établi que toutes les migrations sigmatropiques [1,5] sont réversibles: en irradiant chacun des isomères séparément, on obtient en effet un mélange contenant tous les composés précédemment isolés. Ces migrations proviennent de l'état excité singulet, les irradiations du triène *Z* **2** (ou de son isomère *E* **4**) ainsi que du triène **10** (ou de son isomère *E* **11**) photosensibilisées par la benzophénone conduisant uniquement à des équilibres photostationnaires *Z* ⇌ *E* (**2** ⇌ **4** et **10** ⇌ **11**). Il est donc possible d'éliminer ces réactions de migration sigmatropique en effectuant des irradiations sensibilisées, mettant en jeu l'état triplet, ce qui peut s'avérer intéressant en synthèse. L'origine photochimique des réactions observées ne fait pas de doute, puisque les différents composés sont stables thermiquement dans les conditions de détection et de séparation des produits (chromatographie en phase gazeuse).

On pouvait s'attendre à ce que le triène *E* **5** donne une réaction de migration sigmatropique [1,5], conduisant à un isomère partiellement déconjugué (analogue non méthylé du composé **10**). Nous n'avons pas observé cette réaction, et ceci confirme le rôle essentiel joué par la géométrie de ces systèmes: les conformations **5a** ou **5b** qui pourraient donner cette migration, sont très défavorisées par rapport à **5c** et **5d** quand le méthyle en 4 n'existe pas.

#### Identification des isomères

Tous les composés ont été isolés et identifiés. Les isomères **4** et **9** ont été synthétisés selon la méthode décrite par Sorensen.<sup>13</sup> Leurs caractéristiques spectrales permettent d'attribuer les structures sans ambiguïtés.

Une confirmation supplémentaire est apportée par l'irradiation sensibilisée du triène **22** en présence de benzophénone ( $E_T = 69 \text{ kcal mole}^{-1}$ ) qui conduit, par transfert triplet-triplet, à un équilibre photostationnaire *Z* ⇌ *E* (**2** ⇌ **4** = 54:46). L'isomère *E* **5** était également décrit dans la littérature.<sup>13</sup>

Les trois triènes **10**, **11** et **12** ont été séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice imprégné de nitrate d'argent; leurs spectres UV et RMN sont très voisins. Les attributions de structure reposent sur les arguments suivants. L'isomère **10**, qui est le premier des trois à se former lors de l'irradiation directe du triène **2** (ou **4**), irradié en présence de benzophénone, est en équilibre photostationnaire avec l'isomère **11** (équilibre environ 1:1). Ceci permet de confirmer que **10** et **11** sont des isomères *Z* et *E* du même composé. Comme seul l'isomère *E* peut donner le triène **12** et que ce dernier n'apparaît pas au début de l'irradiation, alors que l'isomère **10** existe déjà, ce triène **10** doit posséder la configuration *Z*, et donc **11** la configuration *E*.

Le dérivé cyclobuténique **13** présente en RMN un méthyle tertiaire (singulet à 1.08), deux méthyles éthyléniques (vers 1.68), deux méthylènes saturés (vers 2.14) et un méthylène terminal (4.60), ainsi qu'un proton éthylénique (5.75), ce qui est en accord avec la structure proposée pour ce composé.

#### CONCLUSION

Nous avons observé que la présence d'un groupement méthyle en position 4 sur un heptatriène-1,3,5 modifie très sensiblement son comportement photochimique. Cette influence peut se manifester à propos de l'isomérisation *Z*-*E* autour de la double liaison centrale (l'équilibre étant en faveur de l'isomère *Z*, méthylé en 4 et en faveur de l'isomère *E* en l'absence de méthyle en 4). Ce méthyle peut par ailleurs donner lieu à des réactions de migration sigmatropique [1,5] d'hydrogène. Nous avons mis en évidence un effet de la longueur d'onde d'irradiation sur le résultat de la réaction photochimique: cet effet est lié à l'excitation spécifique d'une des conformations du triène triméthylé.

Pour chacun des triènes étudiés, en série tri- ou di-méthylée, nous avons attribué des réactions photochimiques à des conformations particulières. Les résultats obtenus sont en accord avec ce que l'on peut prévoir pour l'équilibre conformationnel de ces composés, et ceci constitue donc une possibilité d'approche de la corrélation

entre la géométrie d'un composé à l'état fondamental et ses propriétés photochimiques.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres d'absorption U.V. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Leres-Spila. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur Jeol C 60 HL par Jean Yves le Gall que nous remercions. Ils sont donnés en  $\delta$  ppm, en solution dans CCl<sub>4</sub>. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. Le chromatographe utilisé pour les résultats analytiques est un appareil Varian Aerograph Hyfi 1200. Cet appareil est couplé avec un enregistreur Sefram Graphisplot de type GRVAC, lui même couplé avec un intégrateur numérique Sefram-Inta. Les séparations à l'échelle préparatives sont effectuées avec un chromatographe Aerograph Autoprep (A 700).

##### Tétraméthyl-1,3,5,5, cyclohexadiène-1,3 1a

La synthèse de ce composé a été réalisée selon le mode opératoire décrit par Chirudoglu et Maquestiau<sup>17</sup> (action de CH<sub>3</sub>MgBr sur l'isophorone). On obtient après distillation ( $E_{b, \text{v. min}} = 67^\circ$ ) un mélange environ 50:50 de tétraméthyl-1,3,5,5 cyclohexadiène-1,3 et de son isomère exocyclique, le triméthyl-1,5,5 méthylène-3 cyclohexène-1. Ces deux isomères ont été séparés par CPV préparative (SE 30,30% sur Chromosorb W 60/80, 6 m, 3/8 pouce, 125°C). Spectres UV: diène intracyclique  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 264 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 4600$ ); diène exocyclique  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 231 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 11000$ ).

##### Irradiation du tétraméthyl-1,3,5,5 cyclohexadiène-1,3

Une solution étherée environ  $10^{-1} \text{ M}$  en diène, placée dans un tricol muni d'un réfrigérant et plongeant dans une cuve à circulation d'eau froide est irradiée sous barbotage d'azote à l'aide d'un arc à vapeur de mercure haute pression Hanau TQ 150, gainé de verre Duran, cet arc plongeant dans la solution à irradier. L'évolution de la réaction est suivie par CPV (pour observer tous les photoproduits et donc réaliser une étude cinétique il est nécessaire d'utiliser plusieurs colonnes: SE 30,20% à 80°C; ODPN, 10% à 60°C; XF 1150, 20% à 75°C). Si l'arc haute pression est remplacé par un arc basse pression Hanau TNN 15/32 (15 W), on obtient des résultats identiques, mais les temps d'irradiation sont environ six fois plus longs.

##### Z-Triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5 2

Si l'irradiation est arrêtée lorsque environ 10% du diène a disparu, il s'est formé uniquement du triène Z2 qui peut être isolé par CPV préparative. Ce composé a par ailleurs été synthétisé selon la méthode de Sorensen.<sup>13</sup> Spectre UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 241$  et  $217 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12000$  et  $9000$ ) [lit.<sup>13</sup>:  $\lambda_{\text{max}} = 239.5$  ( $\epsilon = 11300$ )<sup>13</sup>;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 242$  et  $215 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10800$  et  $8200$ )]. Les autres caractéristiques spectrales de ce composé sont identiques à celles données par Sorensen.<sup>13</sup>

##### E-Triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5 4

Ce composé a été isolé par CPV préparative (SE 30,30%, Chromosorb W 60/80, 6 m, 3/8 pouce 112°C). C'est le composé qui a le temps de rétention le plus long. Spectre UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 261 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12500$ ) [lit.<sup>13</sup>  $\lambda_{\text{max}} = 258.5$  ( $\epsilon = 9900$ )].

##### Triméthyl-1,5,5 cyclohexadiène-1,3 1b

Ce composé a été synthétisé selon la méthode de Dauben, Shapiro *et al.*<sup>18</sup> qui consiste à faire réagir MeLi sur la tosylhydrazone de l'isophorone (préparée par action de la paratoluènesulfonylehydrazine sur l'isophorone). Rdt = 65% (le diène contient 5% à 10% d'isomère exocyclique qui est aisément séparé par CPV préparative sur colonne SE 30). Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 264 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 6000$ ).

##### Irradiation du triméthyl-1,5,5 cyclohexadiène-1,3 1b

(a) *Irradiation à des longueurs d'ondes supérieures à 280 nm.* Une solution étherée environ  $10^{-1} \text{ M}$  en diène, placée dans un tricol muni d'un réfrigérant et plongeant dans une cuve à circulation d'eau froide est irradiée sous barbotage d'azote à l'aide d'un arc de type Hanau TQ 150 gainé de verre Duran. L'évolution de la réaction est suivie par CPV.

(b) *Irradiation à 254 nm.* Le même montage est utilisé, l'arc haute pression étant remplacé par un arc à vapeur de mercure basse pression Hanau TNN 15/32 ou NK 6/20. Dans les mêmes conditions de concentration, la disparition du diène est environ six fois plus longue qu'avec l'arc haute pression.

##### Séparation des produits d'irradiation

Tous les isomères obtenus par irradiation ont pu être décelés par CPV analytique et isolés par CPV préparative. Les colonnes utilisées sont les suivantes: Carbowax 20 M à 20%, 80°C; XF 1150 à 20%. 75°C; SE 30,20% et 30%, 80°C (diamètre 3/8 pouce, longueur 6 m pour la préparative).

##### Z-Diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 3

Il n'a pas été possible d'obtenir d'analyse élémentaire exacte pour ce liquide incolore, qui est très instable à l'air, on observe une déficience en carbone et en hydrogène, due à la fixation d'oxygène. Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 283$  (épaulement), 273 et 264 nm (épaulement) ( $\epsilon = 11300, 15000$  et  $13600$ ). Spectre RMN: 2CH<sub>3</sub> vers 1-80 (multiplet); 1CH<sub>3</sub> vers 1-91 (multiplet); 1CH<sub>2</sub> à 4-90 (singlet large, méthylène terminal); 3H éthyléniques entre 5-50 et 6-40 (massif complexe).

##### E-Diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 5

Liquide incolore, spectre UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 283, 272$  et  $262 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 27600, 36000$  et  $27100$ ) lit.<sup>13</sup>  $\lambda_{\text{max}} = 282.5, 272$  et  $262 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 28700, 36600$  et  $27700$ ). Spectre RMN: 2CH<sub>3</sub> à 1-81 (singlet large); 1CH<sub>3</sub> à 1-87 (multiplet); un CH<sub>2</sub> à 4-88 (singlet large, méthylène terminal); 3H éthyléniques entre 5-70 et 6-40 (massif complexe).

##### Tétraméthyl-1,3,6,6 bicyclo[3.1.0]hexène-2 6a

Composé isolé par CPV préparative (ODPN, 10%, Chromosorb W 60/80, 6 m, 3/8 pouce, 80°C). Liquide incolore. Analyse: Exp. C, 88-12; H, 11-81; C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, calc. C, 88-16; H, 11-84%. Transparent en UV jusqu'à 210 nm. Spectre RMN: 1CH<sub>3</sub> à 0-78 (singlet, méthyle endo en 6); 1CH<sub>3</sub> à 1-05 (singlet, méthyle exo en 6); 1CH<sub>3</sub> à 1-22 (singlet, méthyle en 1); 1CH<sub>3</sub> à 1-63 (multiplet, méthyle éthylénique en 3); 1H cyclopropanique et 1 méthylène (spectre voisin d'un ABX, seul H<sub>A</sub> est couplé avec le proton cyclopropanique H<sub>X</sub> (H<sub>A</sub> = 2-42; H<sub>B</sub> = 1-90 H<sub>X</sub> = 0-80; J<sub>AB</sub> = 18 Hz; J<sub>AX</sub> = 7 Hz); 1H éthylénique à 5-05 (multiplet).

##### Ozonolyse du tétraméthyl-1,3,6,6 bicyclo[3.1.0]hexène-2 6a<sup>14</sup>

652 mg ( $5.3 \times 10^{-3}$  mole) de composé 6a sont dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de chloroforme et 5 cm<sup>3</sup> de méthanol. La solution est refroidie à -75°C et ozonisée par barbotage d'un courant d'oxygène ozonisé (fourni par un appareil Ozonair LABO 60). Le barbotage est maintenu jusqu'à apparition d'une coloration bleue (40 min environ). Après évaporation des solvants sous pression réduite, on ajoute 6 cm<sup>3</sup> de MeOH et 4 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 110 volumes et on chauffe à reflux pendant 30 min. Le mélange réactionnel, après addition de 5 cm<sup>3</sup> de carbonate de sodium à 10%, est extrait deux fois avec 10 cm<sup>3</sup> d'éther. La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH = 2 par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> N. Le céto-acide est extrait à l'éther (deux fractions de 20 cm<sup>3</sup>) puis estérifié au diazométhane. Le céto-ester brut ainsi obtenu est purifié par CPV préparative (XF 1150 à 20%, Chromosorb W 60/80, 6 m, 180°C). Spectre RMN: 1CH<sub>3</sub> à 1-05 (singlet); 1CH<sub>3</sub> à 1-22 (singlet); 1CH<sub>3</sub> à 1-36 (singlet); 1CH<sub>3</sub> à 2-17 (singlet); 1CH<sub>3</sub> à 3-63 (singlet); 1CH<sub>2</sub> couplé avec 1H cyclopropanique (système de type AA'X: CH<sub>2</sub> vers 2-8, H<sub>X</sub> vers 1-1).

##### Triméthyl-3,6,6 bicyclo[3.1.0]hexène-2 6b

Liquide incolore. Analyse: Exp. C, 88-60; H, 11-39; C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>, Calc. C, 88-45; H, 11-55%. Spectre UV: transparent jusqu'à 210 nm. Spectre RMN: 1CH<sub>3</sub> à 0-77 (singlet, méthyle endo en 6); 1CH<sub>3</sub> à 1-0 (singlet, méthyle exo en 6); 1CH<sub>3</sub> à 1-65 (multiplet, méthyle en 3); 2H entre 1 et 1-8 (massif, 2 protons cyclopropaniques); 1CH<sub>2</sub> (partie AB d'un système de type ABX, seul H<sub>A</sub> est couplé avec H<sub>X</sub> cyclopropanique: H<sub>A</sub> = 2-35; H<sub>B</sub> = 1-88; J<sub>AB</sub> = 18 Hz et J<sub>AX</sub> = 7 Hz); 1H éthylénique vers 5-1 (multiplet).

**Diméthyl-2,6 heptatriène-2,3,5 7**

Liquide incolore. Analyse: Exp. C, 88-30; H, 11-61; C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>. Calc. C, 88-45 H, 11-55%. Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 230 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 21000$ ). Spectre IR (film): Bande caractéristique à  $1945 \text{ cm}^{-1}$ . Spectre RMN: 4 CH<sub>3</sub> vers 1-71; 2 H éthyléniques entre 5-4 et 5-9 (massif complexe).

**Diméthyl-4,4 isopropényl-3 cyclobutène 8**

Liquide incolore. Analyse: Exp. C, 88-24; H, 11-66; C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>. Calc. C, 88-45 H, 11-55%. Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 212 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 6500$ ). Spectre RMN: 3 CH<sub>3</sub> vers 1-65 (multiplet); 3 protons (système voisin d'un ABX, seul H<sub>A</sub> est couplé avec H<sub>X</sub>: H<sub>A</sub> = 2-69; H<sub>B</sub> = 2-0; H<sub>X</sub> = 3-34; J<sub>AB</sub> = 13 Hz; J<sub>AX</sub> = 4-5 Hz); 1 H éthylénique à 5-06 couplé avec H<sub>X</sub> (J = 8 Hz doublet large); 1 proton éthylénique à 5-59 (singulet large).

**Réaction thermique du diméthyl-2,6 heptatriène-2,3,5 7**

L'ène-allène 7 est placé dans un tube de RMN, en solution dans l'hexachlorobutadiène. Par chauffage à 120°C dans la sonde de l'appareil, il disparaît complètement au bout de 20 min environ, pour donner quantitativement le Z-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 3. Cette réaction a également été réalisée en tube scellé, à 70°C en solution dans CCL<sub>4</sub>, elle est totale dans ce cas au bout de 72 h environ.

**Ouverture thermique du diméthyl-4,4 isopropényl-3 cyclobutène 8**

Dans des conditions analogues à celles précédemment décrites, le vinyl-cyclobutène 8 donne quantitativement le E-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 5. La réaction est totale en 15 min environ à 130°C.

**Diméthyl-2,6 méthylène-4 heptadiène-2,5 9**

Composé isolé par CPV préparative (SE 30,30%) et synthétisé selon la méthode de Sorensen.<sup>13</sup>  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 242$  et  $221 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12000$ , 14500). [lit.<sup>11,13</sup>  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 240-5$  et  $218 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 11600$ , 15500)].

**Triènes partiellement déconjugués 10, 11 et 12**

Ces trois triènes, obtenus en mélange par CPV préparative (SE 30,30%) sont séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice imprégné de 12% de nitrate d'argent (éluant pentane). Le Z-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,6 10 est élué en tête, suivi de son isomère E 11, puis du méthylène-4 diméthyl-2,6 heptadiène-1,5 12.

**Z-Triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,6 10**

Liquide incolore. Analyse: Exp. C, 88-20; H, 11-72; C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Calc. C, 88-16; H, 11-84%. Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 234 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 9000$ ). Spectre RMN: 1 CH<sub>3</sub> à 1-7 (singulet); 1 CH<sub>3</sub> à 1-72 (singulet); 1 CH<sub>3</sub> à 1-78 (singulet); 1 CH<sub>2</sub> à 2-84 (singulet); deux méthylènes terminaux (massif centré à 4-71); 1 H éthylénique à 5-70 (singulet large).

**E-Triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,6 11**

Liquide incolore. Analyse: Exp. C, 88-15; H, 11-96; C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Calc. C, 88-16; H, 11-84%. Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 236 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10000$ ). Spectre RMN: 1 CH<sub>3</sub> à 1-68 (singulet); 1 CH<sub>3</sub> à 1-75 (singulet); 1 CH<sub>3</sub> à 1-85 (singulet); 1 CH<sub>2</sub> à 2-70 (singulet); deux méthylènes terminaux entre 4-6 et 5 (massif avec deux pics prédominants à 4-75 et 4-80); 1 H éthylénique à 5-65 (singulet large).

**Méthylène-4 diméthyl-2,6 heptadiène-1,5 12**

Liquide incolore. Analyse: Exp. C, 88-08; H, 11-79; C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Calc. C, 88-16 H, 11-84%. Spectre UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 235 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 10000$ ). Spectre RMN: 1 CH<sub>3</sub> à 1-67 (singulet); 2 CH<sub>3</sub> à 1-79 (singulet); 1 CH<sub>2</sub> à 2-72 (singulet); deux méthylènes terminaux entre 4-6 et 5 (massif avec 3 pics prédominants à 4-71; 4-83 et 4-96); 1 H éthylénique à 5-50 (singulet large).

**Diméthyl-1,3 (méthyl-2 allyl)-3 cyclobutène 13**

Ce composé a été isolé par CPV préparative (SE 30 à 30%). Liquide incolore. Analyse: Exp. C, 88-23; H, 11-90; C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Calc. C, 88-16; Hk 11-84%. Spectre UV: transparent jusqu'à 210 nm. Spectre RMN: 1 CH<sub>3</sub> à 1-08 (singulet) méthyle tertiaire deux CH<sub>2</sub> éthyléniques vers 1-68; deux méthylènes vers 2-14; 1 méthylène terminal entre 4-5 et 4-8 (multiplet); 1 H éthylénique vers 5-75 (multiplet).

**Irradiation photosensibilisée des Z et E-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5 2 et 4**

200 mg de triène (Z ou E) sont placés dans une fiole de verre dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther. Après addition de 500 mg de benzophénone la solution est irradiée à l'aide d'un arc haute pression de type Hanau TQ 150 placé à l'extérieur de la fiole. La réaction est suivie par CPV analytique. On aboutit à un équilibre photostationnaire au bout d'une heure d'irradiation. Le solvant est évaporé, la benzophénone éliminée par filtration sur gel de silice (éluant pentane) et le mélange brut obtenu est dosé par RMN: 54% de triène Z et 46% de triène E (résultat en excellent accord avec celui obtenu par CPV).

**Irradiation photosensibilisée des Z et E triméthyl-2,4,6 heptatriènes-1,3,6 (10 et 11)**

En opérant comme précédemment, on obtient au bout d'une heure environ un équilibre photostationnaire contenant environ 50% de l'isomère Z et 50% de l'isomère E.

**Irradiation et chauffage des différents isomères**

Tous les composés isolés par irradiation des Z ou E triméthyl-2,4,6 heptatriènes-1,3,5 (2 et 4) (sauf le diméthyl-1,3 (méthyl-2 allyl)-3 cyclobutène 13) sont irradiés séparément dans les mêmes conditions (arc Hanau TQ 150, filtre en verre Duran). On obtient à partir de chacun d'entre eux un mélange contenant tous les photoisomères précédemment observés en fin d'irradiation, dans les mêmes proportions relatives, ce qui confirme que les photoréactions observées sont toutes réversibles.

Nous avons vérifié que ces différents isomères sont stables thermiquement dans les conditions expérimentales utilisées pour leur détection ou leur séparation (CPV), par chauffage en tube scellé de ces composés, en solution dans le tétrachlorure de carbone.

**BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1</sup>Ce travail a fait l'objet de communications préliminaires: <sup>a</sup>P. Courtot, R. Rumin et J. Mahuteau-Corvest, *Tetrahedron Letters* 899 (1973); <sup>b</sup>P. Courtot et R. Rumin, *J. C. S. Chem. Comm.* 168 (1974).  
<sup>2</sup>P. Courtot, *Isomérisations photochimiques de polyènes conjugués* dans P. Courtot, *Éléments de Photochimie Avancée*, p. 187. Hermann Ed, Paris (1972).  
<sup>3</sup>J. E. Baldwin et S. M. Krueger, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6444 (1969).  
<sup>4</sup>W. G. Dauben, *Steric Aspects of the Photochemistry of Conjugated Dienes and Trienes*; Conférence prononcée au IVE IUPAC Symposium, Baden-Baden (juillet 1972).  
<sup>5a</sup>E. Havinga, *Photochemistry and conformation of vitamin D and related compounds*, Conférence prononcée au Symposium *Organic Chemistry of the Excited State*. Reading (juillet 1972); <sup>b</sup>P. J. Vroegop, J. Lugtenburg et E. Havinga, *Tetrahedron* 29, 1393 (1973).  
<sup>6</sup>A. Padwa, L. Brodsky et S. Clough, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6747 (1972).  
<sup>7</sup>C. J. Gaasbeck, H. Hogeveen et H. C. Volger, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 91, 821 (1972).  
<sup>8</sup>W. Sieber, H. Heimgartner et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 55, 3005 (1972).  
<sup>9</sup>E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, p. 151, 237. McGraw-Hill, New York (1962).  
<sup>10</sup>F. D. Lewis et R. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8914 (1972).  
<sup>11</sup>N. Boccarda et P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3810 (1972).  
<sup>12</sup>R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie et Academic Press, Weinheim (1970).  
<sup>13</sup>T. S. Sorensen, *Can. J. Chem.* 42, 2781 (1964).  
<sup>14</sup>K. J. Crowley, *J. Org. Chem.* 33, 3679, (1968).  
<sup>15</sup>P. Courtot et R. Rumin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4238 (1972).  
<sup>16</sup>H. E. Simmons, *Progr. Phys. Org. Chem.* 7, 1 Wiley, New York (1970).  
<sup>17</sup>G. Chiurdoglu et A. Maquestiau, *Bull. Soc. Chim. Belges* 63, 357 (1954).  
<sup>18</sup>W. G. Dauben, M. E. Lorber, N. D. Vietmeyer, R. H. Shapiro, J. H. Duncan et K. Tomer, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5734 (1967).