

PHOTOISOMÉRIISATION EN SÉRIE CYCLOHEXADIÉNIQUE-1,3 (1). II.

DÉRIVÉS DU DIPHÉNYL-1,4 CYCLOHEXADIÈNE-1,3*

Pierre Courtot et René Rumin

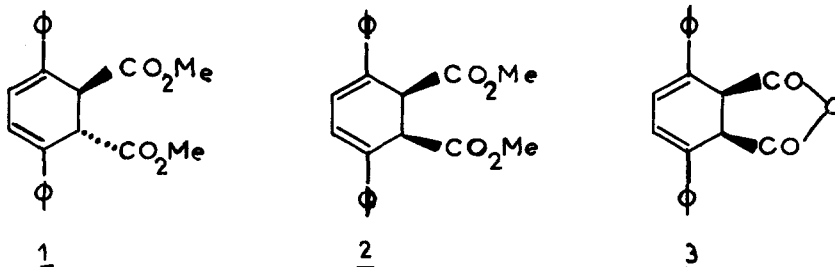
Laboratoire de Chimie Organique

Faculté des Sciences - BRETT 29 N - FRANCE

(Received in France 18 October 1967)

Le comportement photochimique, et plus particulièrement les réactions de photoisomérisation des dérivés cyclohexadiéniques-1,3, ont fait l'objet de nombreuses études et trois types de photoisomérisations ont été observés (2).

Nous nous proposons d'étudier la nature et la stéréospécificité (3) de la photoisomérisation du squelette cyclohexadiénique-1,3 à l'aide des modèles suivants : les diesters méthyliques trans 1 et cis 2 de l'acide diphenyl-3,6 cyclohexadiène-3,5 dicarboxylique-1,2 et l'anhydride cis correspondant 3.



Irradiation du diester trans 1

Ce diester (4-7) présente en UV un maximum d'absorption à 330 m μ ($\epsilon_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}} = 22\ 500$) et il est fluorescent en solution. Nous l'avons irradié en solution étherée, en l'absence d'oxygène, avec un arc à mercure Haute-Pression Q 81 Hanau, à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-3}$ M. L'évolution photochimique de la réaction est suivie par spectroscopie UV, qui permet d'observer le déplacement du maximum d'absorption et la disparition du diène initial.

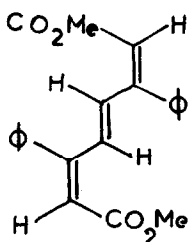
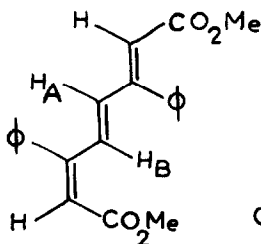
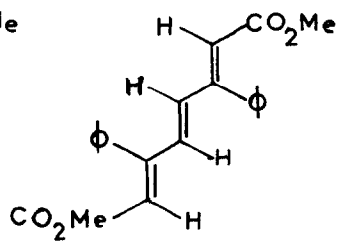
* Une partie de ce travail a été présentée à la réunion annuelle de la Division de Chimie Organique de la Société Chimique de France, ORSAY, Septembre 1967.

En conservant toutes les radiations de longueurs d'onde supérieures à 200 μ , nous avons obtenu un mélange huileux complexe, que nous n'avons pas étudié. Nous avons alors éliminé les radiations de longueurs d'onde inférieures à 310 μ , par l'intermédiaire d'un filtre de Pyrex et nous avons obtenu, avec un rendement de 85 à 90 %, des cristaux blancs qui constituent un mélange de trois photoisomères de 1.

Le même résultat a été obtenu, avec une durée d'irradiation plus longue, en utilisant au lieu du filtre de Pyrex, un filtre de verre, qui laisse passer les radiations de longueurs d'onde supérieures à 330 μ . Les mêmes phénomènes ont été observés, à l'échelle analytique, à l'aide d'un monochromateur à haute intensité BAUSCH et LOMB.

Si l'on opère en solution benzénique, dans les mêmes conditions, on obtient le même mélange de photoisomères de 1, mais au bout d'un temps d'irradiation environ deux fois plus long. Nous avons vérifié que la diminution de la vitesse de photoisomérisation provient bien d'une interaction benzène-diène et non pas d'un effet de filtre dû à l'absorption du benzène vers 250 μ .

Le mélange de photoisomères, irradié en présence de traces d'iode, donne quantitativement, au bout d'un temps très court, l'un des isomères, 4*, que nous avons également obtenu par équilibration thermique du mélange, à température d'ébullition du benzène, quantitativement également. Ce composé 4 peut en outre être séparé directement du mélange d'irradiation, car il est moins soluble que les autres photoisomères. D'autre part, en irradiant l'isomère 4, dans les conditions de photolyse du diène cyclique, nous obtenons exactement le même mélange que par irradiation du diester 1, ce résultat ayant été contrôlé par RMN.

456

* Des analyses élémentaires satisfaisantes ont été obtenues pour tous les composés nouveaux décrits.

Nous proposons pour 4 ($F = 228^{\circ}\text{C}$), une structure triénique, en accord avec l'étude de son spectre RMN, et avec l'hydrogénation catalytique, qui permet de lui ajouter 3 équivalents d'hydrogène par molécule, pour donner un mélange d'isomères saturés thréo et érythro. Le spectre de RMN^{***} du composé 4 (dans CDCl_3 , en δ ppm) : 6 H ester 3,64 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un CO_2Me 5,87 (singulet) ; 10 H aromatiques, 7,41 (singulet) ; 2 H vinyliques, 7,82, (singulet), montre qu'il s'agit d'un composé symétrique.

Nous pensons que le composé nouveau 4 possède la structure cis-trans-cis^{****}, en raison de sa plus grande stabilité thermique due à la présence de deux motifs trans-cinnamiques terminaux. Le fort abaissement des protons centraux est tout à fait compatible avec la proximité d'un noyau benzénique et d'une fonction ester (8), et il est connu (9) que les hydrogènes centraux d'un système polyénique sortent à champ plus faible que les hydrogènes terminaux. Le diester 4 est en outre celui qui absorbe à la longueur d'onde la plus élevée en UV : $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ m}\mu$ dans T. H. F. ($\epsilon = 28\ 000$).

Nous sommes donc en présence d'un mélange d'isomères hexatriéniques provenant de la photolyse du diester 1 (coupure de la liaison carbone-carbone-1,2), qui se trouvent en état d'équilibre photostationnaire. Nous avons tenté de séparer ces photoisomères par chromatographie sur colonne d'alumine ou de gel de silice, sans obtenir de résultats positifs. Cependant, en utilisant comme adsorbants des mélanges nitrate d'argent-alumine ou nitrate d'argent-gel de silice la séparation a été possible. L'isomère 4, déjà isolé, est élué en tête, suivi d'un second, 5, ayant un maximum d'absorption UV à 312 m μ (T. H. F.) ($\epsilon = 33\ 000$) puis d'un troisième, 6, ayant un maximum d'absorption UV à 307 m μ (T. H. F.) ($\epsilon = 41\ 000$).

L'examen du spectre RMN du composé 5 ($F = 146^{\circ}\text{C}$), montre qu'il s'agit d'un composé dissymétrique (spectre en δ ppm dans CDCl_3) à double liaison centrale trans : 6 H ester : 3,54 (singulet) ; 3,62 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un CO_2Me : 5,81 (singulet) et 5,96 (singulet) ; 2 H vinyliques couplés en A-B ($J = 16 \text{ cps}$) : H_A 6,50 et H_B 7,63 ; 10 H aromatiques entre 7 et 7,5 (multiplet). Ce spectre ne peut s'accorder qu'avec la structure cis-trans-trans que nous proposons pour le composé nouveau 5.

^{**} Les spectres de RMN, mesurés sur un VARIAN A-60, sont dus à l'obligeance de Mmes COMBRISON et LA-COMBE, du Laboratoire de Chimie Organique de l'École de Physique et Chimie de Paris (Professeurs RI-GAUDY et BASSELIER) que nous remercions ici.

^{****} Nous remercions le rapporteur qui nous a suggéré cette attribution de structure.

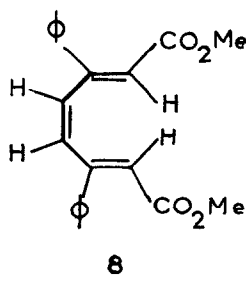
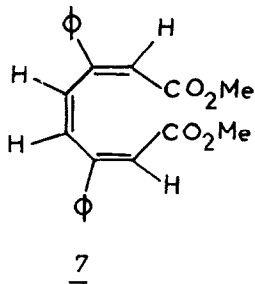
L'isomère 6 ($F = 165^{\circ}\text{C}$) présente en RMN (en δ ppm dans CDCl_3) les caractéristiques suivantes : 6 H ester : 3,52 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un CO_2Me : 5,89 (singulet) ; 2 H vinyliques 6,29 (singulet) ; 10 H aromatiques entre 7 et 7,5 (multiplet). Il s'agit donc d'un composé symétrique pour lequel nous proposons la structure tout-trans.

Les deux composés 5 et 6 irradiés au monochromateur à 310 μ , redonnent également le mélange des trois isomères.

Irradiation du diester cis 2

Ce diester 2, préparé à partir du diester trans 1, avec comme étapes intermédiaires l'acide trans, l'anhydride et l'acide cis correspondants, présente en UV un maximum d'absorption à 335 μ (éther) ($\epsilon = 20\ 000$), fond à $124-5^{\circ}\text{C}$ (littérature (7) $F = 116-117^{\circ}\text{C}$).

Nous l'avons irradié dans les mêmes conditions que 1, et nous avons constaté que, si la durée d'irradiation nécessaire à sa disparition totale du milieu est plus faible (cinq fois environ), nous obtenons le même résultat qu'en irradiant 1, les spectres RMN des mélanges étant identiques. L'irradiation de ce mélange, en présence d'iode, donne également, quantitativement, et très rapidement, l'isomère cis-trans-cis 4. Mais si l'irradiation est arrêtée avant la disparition totale du diester cis de départ (environ 30 mn au lieu de 3 h), on observe pour ce composé, un phénomène tout à fait remarquable : le mélange d'irradiation ne contient que deux substances : le diester initial (environ 30 %) et un triène nouveau (70 % ; $\lambda_{\text{max}} = 270 \mu$), symétrique, à double liaison centrale qui ne peut être que cis et pour lequel nous ne pouvons actuellement proposer que l'alternative suivante : soit cis-cis-cis 7 soit trans-cis-trans 8. En effet, on trouve en RMN les déplacements chimiques suivants (CDCl_3 , δ en ppm) : 6 H ester : 3,62 (singulet) ; 2 H vinyliques : 4,52 (singulet) ; 2 H éthyléniques en α d'un CO_2Me : 6,61 (singulet) ; 10 H aromatiques vers 7,4 (multiplet).



Qu'il s'agisse de 7 ou de 8, le composé triénique ne peut être obtenu que par ouverture disrotatoire (3) du diester cis initial et la stabilité thermique des triènes 7 et 8, qui contiennent des motifs cis-cinnamiques, ne permet pas d'exclure la formation de 8 comme produit primaire.

Il reste donc à s'assurer qu'il s'agit bien là du produit primaire, qui pourrait se former alors non pas à partir d'un état singulet excité de 2, mais d'un niveau vibratoire élevé de l'état fondamental de ce dernier.

Irradiation de l'anhydride 3

Nous avons observé que la transformation photochimique de cet anhydride 3 dépend essentiellement des longueurs d'onde utilisées pour l'irradiation.

L'irradiation à 254 m μ d'une solution étherée d'anhydride $10^{-3}M$ environ, conduit au p-terphényle (départ du pont anhydride C_2O_3) avec un rendement de 80 à 85 %. Ce résultat a été obtenu dans des conditions différentes par PRINZBACH et Coll. (10).

Par contre, lorsqu'on élimine les radiations de longueurs d'onde inférieures à 310 m μ , on observe une réaction photochimique qui, à notre connaissance, n'a pas été signalée sur ce type de composés : il se forme de l'anhydride terphénylique (déshydrogénation) et d'autres produits qui sont à l'étude.

- Références -

- (1) P. COURTOT et J. M. ROBERT, Bull. Soc. Chim. France, 3362 (1965).
- (2) W. G. DAUBEN et W. T. WIPKE, "Organic Photochemistry", p 559, Butterworth, London, (1965).
- (3) R. B. WOODWARD et R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc., 87, 395 (1965).
- (4) L. F. FIESER et M. J. HADDADIN, J. Am. Chem. Soc., 86, 2392 (1964).
- (5) L. F. FIESER, "Organic Experiments", p. 122, D. C. Heath et Cie, Boston, (1964).
- (6) K. ALDER et M. GUNZL-SCHUMACHER, Ann., 571, 87 (1951).
- (7) K. ALDER et M. GUNZL-SCHUMACHER, Chem. Ber., 92, 822 (1959).
- (8) I. A. D'YAKONOV, V. V. RAZIN et M. I. KOMENDANTOV, Tetrahedron Letters, 1127 et 1135 (1966).
- (9) H. SUHR, "Anwendungen der Kernmagnetischer Resonanz in der Organischen Chemie" p. 155,
Springer, Berlin (1965).
- (10) H. PRINZBACH, R. KITZING, E. DRUCKREY et H. ACHENBACH, Tetrahedron Letters, 4265 (1966).