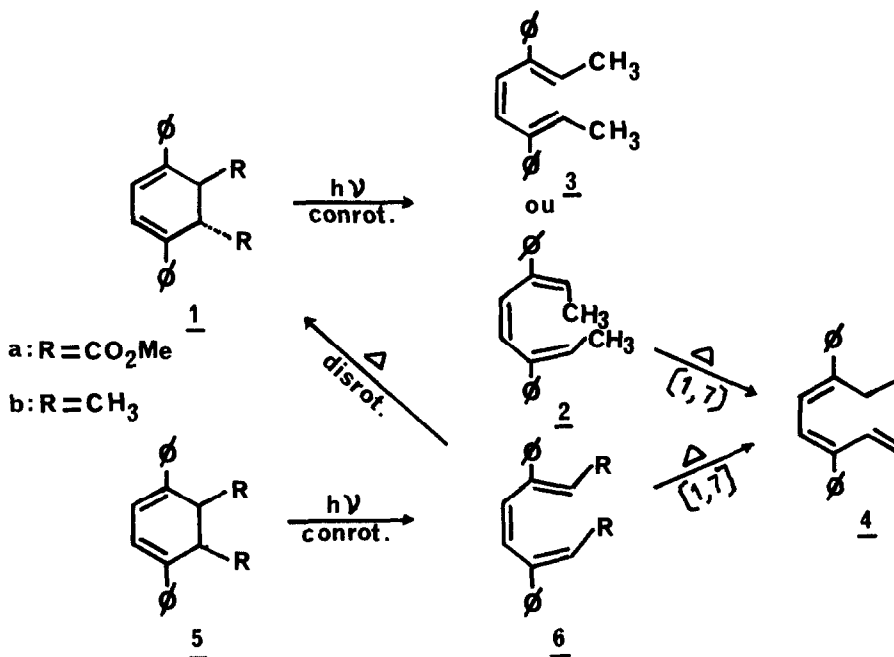


PHOTOISOMÉRIISATION EN SÉRIE CYCLOHEXADIÉNIQUE-1,3. VI.
NOUVEAUX EXEMPLES D'OUVERTURE PHOTOCHEMIQUE STÉRÉOSPÉCIFIQUE
ET MIGRATION SIGMATROPIQUE [1,7] D'HYDROGÈNE PAR VOIE THERMIQUE
par Pierre Courtot et René Rumin
(Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences,
Avenue Le Gorgeu, N.29. BREST).

(Received in France 26 March 1970; received in UK for publication 13 April 1970)

L'irradiation des isomères cis-et trans-diméthylés-5,6 du diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 nous a donné des résultats sensiblement différents de ceux des esters dicarboxyliques précédemment étudiés (1). Dans ce dernier cas en effet, seul le produit primaire 6a d'ouverture photochimique du diester cis 5a avait pu être identifié, le diester trans 1a s'ouvrant plus lentement pour donner un produit primaire qui s'isomérisait rapidement dans les conditions de l'irradiation. En outre, le triène 6a se recyclisait thermiquement selon le mode disrotatoire prévu (2) pour donner le diester trans 1a.

Dans le cas des cyclohexadiènes diméthylés, la stéréospécificité conrotatoire de l'ouverture photochimique a pu être vérifiée pour chacun des isomères cis 5b et trans 1b, et nous avons montré en outre que, des deux modes conrotatoires possibles pour l'isomère trans, c'est celui qui conduit au triène tout-cis 2 qui est préféré. Enfin le processus électrocyclique favorisé dans l'état fondamental pour les triènes 2 et 6b n'est pas le retour à un cyclohexadiène, mais une migration sigmatropique d'hydrogène [1,7]. Dans les deux cas nous obtenons le triène réarrangé 4.



----- Ouverture photochimique des diènes cycliques

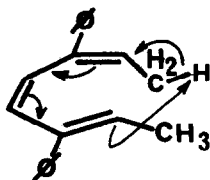
Le trans-diméthyl-5,6 diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3 1b est obtenu par réduction par LiAlH₄ du ditosylate trans préparé à partir du dialcool correspondant (3). Il présente en U.V. un maximum à 345 nm (26.000) et on l'irradie en solution étherée préalablement dégazée en concentration 8.10⁻³M à -30°C, à l'aide d'un arc à mercure haute-pression PHILIPS SP-500 (filtre en verre ordinaire). Après disparition du diène initial, le solvant est évaporé à basse température et le spectre de R.M.N. du produit primaire est enregistré à -40°C pour éviter l'isomérisation thermique qui est rapide à température ordinaire. Les valeurs ainsi mesurées (δ en ppm, CDCl₃) ne sont compatibles qu'avec une structure symétrique 2 ou 3 pour le composé unique formé : 2CH₃ équivalents à 1,72 (doublet J = 7Hz) ; 2H éthyléniques terminaux équivalents couplés avec un méthyle à 5,60 (quadruplet J = 7Hz) ; 2H éthyléniques centraux équivalents à 6,51 (singulet) ; 10H aromatiques à 7,06 (singulet). Des deux structures possibles pour le produit primaire, correspondant à une ouverture conrotatoire, nous sommes amenés à ne retenir que la structure tout-cis 2 qui est la seule compatible avec la facilité de la migration sigmatropique d'hydrogène observée chez ce triène.

Le cis-diméthyl-5,6 diphényl-1,4 cyclohexadiène-1,3, 5b $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 326 \text{ nm (22.500)}$ est préparé par réduction par LiAlH_4 du dimésylate cis, obtenu à partir du diol correspondant (3). Irradié dans les mêmes conditions que l'isomère trans, il conduit à un produit primaire dissymétrique 6b dont le spectre R.M.N. est le suivant (δ en ppm, CDCl_3 , -15°C) : 1CH_3 à 1,47 (doublet $J=7 \text{ Hz}$) ; 1CH_2 faiblement couplé avec un proton central à 1,74 (doublet dédoublé $J = 7 \text{ Hz}$) ; 2H éthyléniques terminaux non-équivalents à 5,72 (quintuplet dû à des coïncidences $J = 7 \text{ Hz}$) ; 2H éthyléniques centraux à 6,25 (singulet élargi par couplage de l'un d'eux avec un méthyle) ; 10H aromatiques entre 6,8 et 7,5 (multiplet).

Réarrangement thermique des triènes acycliques

Les deux triènes 2 et 6b évoluent thermiquement de façon tout à fait remarquable : ils conduisent par une migration sigmatropique d'hydrogène [1,7] au même triène acyclique 4. L'autre processus possible, la cyclisation, probablement moins favorable ici du point de vue énergétique, est donc totalement inexistant. Ceci nous permet d'écarter la structure 3 pour le produit primaire d'ouverture du diène 1b puisqu'une telle structure devrait favoriser la réaction de cyclisation.

Nous avons mesuré par R.M.N. la cinétique (4) de ces réactions à différentes températures dans CDCl_3 et déterminé les grandeurs d'activation correspondantes. Il s'agit de réactions du premier ordre.



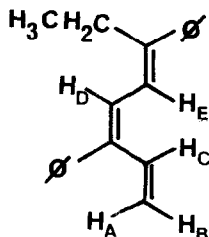
	$k_{24^\circ\text{C}} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger \text{ kcal.mole}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger \text{ u.e.}$
<u>6b</u> → <u>4</u>	0,323	19,6	- 13,6
<u>2</u> → <u>4</u>	2,625	14,9	- 25,2

Ces valeurs sont bien compatibles avec la structure tout-cis du triène 2, chez lequel la migration d'hydrogène doit être, comme on le vérifie, plus rapide que chez l'isomère dissymétrique à cause de la situation favorable des deux groupements méthyle.

La structure du triène réarrangé 4 repose sur les arguments suivants : spectre U.V., $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 320 \text{ nm (33.500)}$; formation de propiophénone, de glyoxal et de formaldéhyde par ozonolyse ; fixation en présence de palladium de trois équivalents d'hydrogène pour donner du diphényl-3,6 octane. Le spectre de R.M.N. du triène 4 (δ en ppm, $\text{CDCl}_3 + \text{C}_6\text{D}_6$) peut s'analyser au premier ordre, avec les attributions suivantes : un groupement éthyle (triplet à 0,97 et

quadruplet à 2,60 J = 7 Hz) ; $H_A = 5,1$; $H_B = 5,22$; $H_D = 6,42$; $H_E = 6,78$; $H_C = 6,98$;
massif des 10H aromatiques vers 7,2.

Les constantes de couplage seraient les suivantes :



$$J_{AB}(\text{gem}) = 2 \text{ Hz} ; J_{AC}(\text{trans}) = 17 \text{ Hz} ;$$

$$J_{BC}(\text{cis}) = 11 \text{ Hz} ; J_{DE} = 12 \text{ Hz} ; J_{CD} = 1 \text{ Hz} ;$$

$$J_{AD}^5 = 0,75 \text{ Hz} ; J_{BD}^5 = 2 \text{ Hz} \text{ et } J_{E-CH_2} \sim 0,5 \text{ Hz}.$$

Bibliographie

- (1) Ve mémoire. P. Courtot et R. Rumin, Bull.Soc.Chim.France, 3665 (1969).
- (2) R.B. Woodward et R. Hoffmann, Angew.Chem.Intern.Ed., 8, 781 (1969).
- (3) P. Courtot et R. Rumin, Bull.Soc.Chim.France, 3662 (1969).
- (4) Nous remercions bien vivement M.M. les Professeurs Rigaudy et Basselier et leurs collaborateurs, grâce à l'aide desquels ces mesures ont pu être effectuées à l'École de Physique et Chimie de Paris.