

PHOTODIMERES DE LA DIMETHYL-4,4 CYCLOHEXENE-2 ONE
 SYNTHÈSE DE BIS α ENONES DE LA SERIE DU TRICYCLO {6,4,0,0²,7} DODECANE.

Pierre-François CASALS* et Guy BOCCACCIO
 Laboratoire de Physico-Chimie et Photochimie Organiques
 Faculté des Sciences 72 - LE MANS (France)

(Received in France 13 March 1972; received in UK for publication 17 March 1972)

Il a été montré (1) que l'irradiation de certains composés bifonctionnels à fonction photodimérisables, peut conduire soit à des macromolécules par cycloaddition intermoléculaire, soit à des composés de type "cage" par cycloaddition intramoléculaire, soit à diverses isomérisations. L'orientation dans l'une ou l'autre de ces voies dépend de l'éloignement entre les deux fonctions et la stéréochimie du squelette du monomère. Dans le cadre d'une étude sur la photopolymérisation de tels composés nous avons entrepris la synthèse de bis α -énones du type **1** et **2** ($n = 0$ et $n = 1$).



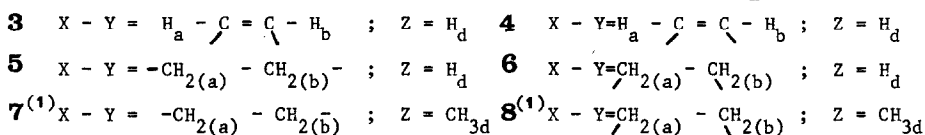
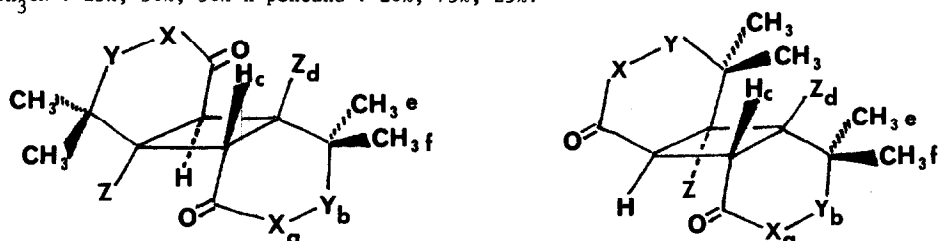
Ces bis α -énones pourront être polymérisées par photodimérisation récurrente si la jonction des cycles est anti. Afin d'éviter des réticulations entre les chaînes polymères formées il faut que $n = 0$, ou si $n = 1$ que le maillon saturé soit bisubstitué. En fait il a été montré récemment que **1** ; $n = 0$; cis anti cis et **2** ; $n = 0$; cis anti cis sont photoisomérisables respectivement en exo et endo dicyclopentadiénones (2) (3). Des essais préliminaires nous ayant montré que le comportement de **1** et **2** à cycles C_6 est différent, nous décrivons ici la synthèse de deux bis α -énones dans lesquelles la présence de groupes "gem"-diméthyle préviendra les réticulations : la tétraméthyl-3,3,9,9 tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécadiène-4,10 dione-6,12 cis anti cis **3** et la tétraméthyl-6,6,9,9 tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécadiène-4,10 dione-3,12 cis anti cis **4**. Les squelettes tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécane ont été synthétisés par photodimérisation de la diméthyl-4,4 cyclohexène-2 one.

Photodimérisation de la diméthyl-4,4 cyclohexène-2 one.

La photochimie dans diverses conditions de cette cétone d'obtention aisée (4) a fait l'objet de nombreuses études (5), toutefois sa photodimérisation n'a pas été décrite à notre connaissance. Par irradiation (filtre de "Pyrex" ou "Corex") nous avons obtenu uniquement deux photodimères : un "tête à queue" la tétraméthyl-3,3,9,9 tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécane dione-6,12 cis anti cis **5**

* Author to whom correspondence should be addressed
 1647

et un "tête à tête" la tétraméthyl-6,6,9,9 tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécane dione-3,12 cis anti cis **6**, dans les proportions suivantes (solvant, Rendement global, % **5**, % **6**)-sans : 30%, 75%, 25% - CH₃CN : 25%, 50%, 50%-n-pentane : 20%, 75%, 25%.



(1) Les groupes CH₃ e et f sont remplacés par des hydrogènes.

Comme cela est connu (6) l'emploi d'un solvant polaire favorise la formation de la forme la plus polaire **6**. Les structures (7) de **5** et **6** ont été établies par mesure des moments dipolaires, spectrographies de masse, I.R., U.V. et R.M.N.. Chacun des photodimères **5** et **6** demeure inchangé après traitement au méthylate de sodium, chauffage ou chromatographie sur colonne d'alumine basique, neutre ou acide (**5** étant élué en premier), comportement caractéristique des photodimères à jonction C₆/C₄ cis (8). Par analogie avec ce qui est observé dans le cas de nombreuses photodimérisations de cyclénones se produisant par triplet (6) nous postulons une configuration "anti" des cycles. Les valeurs des constantes de couplage des hydrogènes cyclobutaniques (système A₂B₂) trouvées par analyse des satellites dus à ¹³C ne permettant pas ici une vérification rigoureuse des configurations admises, nous les avons confirmées par utilisation d'effets de solvants (A.S.I.S.) et de "shift-reagents" (Eu (D.P.M.)₃) en R.M.N..

Tétraméthyl-3,3,9,9 tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécane dione-6,12 "cis anti cis" (**5**): solide C₁₆H₂₄O₂ F : 176-177°C. Bis dinitro-2,4 phényl-hydrazone C₂₈H₃₂N₈O₈ F : 298-299°C. Dosage d'oximation : 2,0 équivalents CO. Infra rouge ν_{C=O} 1689 cm⁻¹ - δ cyclobutane 945-958 cm⁻¹. Ultra violet (cyclohexane) λ max (nm) : 291-298 (ε_{max}=46) - 305 - 309 - 311 R.M.N. (CDCl₃, δ en p.p.m.) (12H) 0,96 - groupes CH₃ (e) et (f) - système AA'BB' 1,80 (4H) CH₂ (b) et 2,40 (4H) CH₂ (a). Système A₂B₂ : 2,40 (2H) H (d) et 2,88 (2H) H (c). Le moment dipolaire mesuré (9) μ = 1,75 Debye (benzène) correspond à un angle de 150° des dipoles CO, en admettant μ = 3,1D. par cycle (10), ce qui entraîne une disposition "tête à queue". (t. à q.).

Tétraméthyl-6,6,9,9 tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécane dione-3,12 "cis anti cis" (**6**) solide C₁₆H₂₄O₂ F : 106-107°C. bis d.n.p.h.-2,4 C₂₈H₃₂N₈O₈ F : 274-275°C. Dosage d'oximation : 1,9 équivalent CO-Infra rouge ν_{C=O} 1706 cm⁻¹. δ cyclobutane 943-963 cm⁻¹. Ultra violet (cyclohexane) λ max : 296 nm, ε = 56. R.M.N. (CDCl₃ δ en p.p.m.) singulets (6H) 0,93 et 1,02:CH₃ (e) et (f); Système AA'BB' 1,80 (4H):CH₂(b) et 2,45 (4H):CH₂(a), Système A₂B₂ 2,45 (2H) H (d) et 3,03 (Hc). Les attributions ci-dessus, ainsi que celles du spectre de **5** ont été confirmées par deutériation en milieu basi-

-que en présence d'eau lourde (11) l'échange portant sur les hydrogènes (a) et c). Le moment dipolaire mesuré $\mu=5,1$ Debyes (benzène) correspond ici à un angle des deux dipôles CO de 60° dénotant une disposition "tête à tête". (t. à t.)

Obtention des bis α -énones **3** et **4**. La technique nous ayant donné le meilleur rendement comporte la séquence suivante : protection des groupes CO sous forme de dioxolannes, monobromation sur les groupes CH_2 en α des acétals à l'aide de $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+, \text{Br}_3^-$ (PTT) selon (12), debromhydratation par tBuOK dans le DMSO et hydrolyse des acétals. Cette filiation ne modifie pas la stéréochimie cis anti cis du squelette, l'hydrogénation de **3** et **4** redonnant **5** et **6** respectivement.

Tétraméthyl-3,3,9,9 tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécadiène-4,10 dione-6,12 cis anti cis (**3**). Solide incolore $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{F}$: $132-133^\circ\text{C}$. Infra rouge $\nu_{\text{C=O}}$ 1675 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1635 cm^{-1} . Ultra violet (éthanol) λ_{max} : $222,5 \text{ nm}$ $\epsilon = 13.650$ - λ_{max} : $325,5 \text{ nm}$ $\epsilon = 94$ - R.M.N. (CDCl_3 - δ en p.p.m.) singulets (6H) 1,08 et 1,21 CH_3 (e) et (f). Système A_2B_2 2,47 (2H) et 3,10 (2H) Hc - système AB 5,95 (Ha) et 6,65 (Hb). JAB = 10Hz. Les signaux de Hb et Hd révèlent un couplage lointain $^4\text{J}=1,5\text{Hz}$. L'examen d'un modèle montre que la géométrie en W plan nécessaire pour l'existence de ce couplage n'est réalisée que dans le cas d'une jonction C_4/C_6 cis, ce qui confirme la stéréochimie.

Tétraméthyl-6,6,9,9 tricyclo {6,4,0,0²,7} dodécadiène-4,10 dione-3,12 cis anti cis (**4**). Solide incolore $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{F}$: $102^\circ-103^\circ\text{C}$. Infra rouge $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ 1640 cm^{-1} . Ultra violet (éthanol) λ_{max} : 228 nm $\epsilon = 8750$; λ_{max} : 331 nm $\epsilon = 140$. R.M.N. (CDCl_3 - δ en p.p.m.) singulets (6H chacun) 1,08 et 1,13 ; CH_3 (e) et (f)-système A_2B_2 2,83 et 2,85 (4H) H (c) et H (d) - Système AB 6,04 (2H) Ha et 6,40 (2H) Hb. JHaHb : 10 Hz. Le couplage ^4J observé entre Hb et Hd dans le cas de **3** n'apparaît pas ici, sans doute par suite de déformation du squelette causée par la répulsion des dipôles CO, responsable des anomalies observées en U.V..

Spectres de masses des composés **3**, **4**, **5** et **6**. Les spectres de masses des composés **3**, **4**, **5** et **6** présentent à côté des pics de fragmentation classiques des cyclohexène-2 ones et cyclohexanones, un pic à $(\text{M}/2)+1$ intense pour les structures "tête à queue" **3** (p.b.) et **5** (95% du p.b.), plus faible pour les structures "tête à tête" (35% du p.b.). La présence de ces fragments de masse $(\text{M}/2)+1$ (qui paraît constante pour tous les photodimères de cyclénones- α) infirme la récente conclusion de SINGH (13) que ces pics correspondent au moins en partie au transfert intramoléculaire d'un hydrogène en γ du groupe CO avant clivage du cyclobutane. A la lumière d'une étude (14) que nous poursuivons sur de nombreux photodimères de cyclénones- α , nous pensons que le pic $(\text{M}/2)+1$ a une origine externe à la molécule.

Vérification de la structure des diones **3**, **4**, **5** et **6** par effets de solvants et utilisation du tris (dipivaloyl méthano) europium.

Les effets de solvants (A.S.I.S.) $\Delta\delta = \delta\text{CDCl}_3 - \delta\text{C}_6\text{D}_6$ (en p.p.m.) et les valeurs $\Delta\epsilon_{\text{Eu}}$ (en p.p.m.) des déplacements induits par le tris (dipivaloyl-méthano) Europium, extrapolés à une mole $(\text{DPM})_3\text{Eu}$ par mole de dione, sont consignés dans le Tableau I pour **3**, **4**, **5** et **6**. Nous y avons adjoint à titre de comparaison les valeurs correspondantes que nous avons mesurées pour les deux photodimères de la méthyl-3 cyclohexène-2 one dont les structures ont été établies par ZIFFER et MATTHEWS (15) : le cis anti cis tête à queue F : 148° (**7**) et le cis anti cis tête à tête F : $69-70^\circ$ (**8**). Les attributions H_a , H_b ... se réfèrent à la figure 1.

- T A B L E A U I -

	H _a	H _b	H _c	Hd (ou CH ₃ d)	He (ou CH ₃ e)	Hf (ou CH ₃ f)
3 Δ δ Δ Eu	+ 0,07 + 7,4	+ 0,53 + 2,9	+ 0,23 +10,6	+ 0,27 + 7,8	+ 0,33 + 2,8	+ 0,23 + 4,1
4 Δ δ Δ Eu	+ 0,09 + 5,7	+ 0,65 + 1,9	- 0,02 +11,5	+ 0,37 + 4,3	+ 0,40 + 1,8	+ 0,45 + 2,2
5 Δ δ Δ Eu	+ 0,25 + 7	+ 0,55 4,5 2,9	+ 0,28 + 9,2	+ 0,25 + 7	+ 0,26 + 2,6	+ 0,11 + 3,6
6 Δ δ Δ Eu	+ 0,29 + 5,1	+ 0,45 + 2,5	+ 0,04 +10,4	+ 0,29 + 4,6	+ 0,31 + 1,9	+ 0,31 + 1,9
7 Δ δ Δ Eu	+ 0,33 + 8,3	+ 0,44 + 4,8	+ 0,26 +10,5	+ 0,25 + 5,8	+ 0,44 + 4,8	+ 0,44 + 4,8
8 Δ δ Δ Eu	+ 0,30 + 4,8	+ 0,45 + 2,2	+ 0,12 + 7,8	+ 0,35 + 2,2	+ 0,45 + 2,2	+ 0,45 + 2,2

L'examen de ce tableau montre un comportement en $\Delta\delta$ et ΔEu analogue pour les couples **3 - 4**, **5 - 6** et **7 - 8** ce qui laisse supposer des stéréochimies analogues respectivement à **7** (donc cis anti cis t.a.q.) pour **3** et **5** et à **8** (donc cis anti cis t.a.t.) pour **4** et **6**. L'utilisation des règles de CONNOLY et Mc CRINDLE (16) d'une part, des résultats observés en ΔEu sur les cyclanones (17) d'autre part, confirment que les effets $\Delta\delta$ et ΔEu décrits ici ne peuvent être obtenus que pour les structures admises et avec une conformation préférentielle "bateau ou croisée" des cycles C₆ (18). Nous pensons de plus que l'utilisation de "shift-reagents" est un moyen rapide et sûr de détermination de la stéréochimie des photodimères de cyclénones- α . Nous poursuivons cette étude sur de nombreuses dicétones et polycétones.

R E F E R E N C E S

- (1) a) M.HASEGAWA et Y.SUZUKI J. Polymer Sc.1967 Part B 5 (9), p. 813
b) M.HASEGAWA, F.SUZUKI, M.NAKANISHI et Y.SUZUKI. J. Polymer Sc. 1968, Part B6 (4) p.293
- (2) P.E. EATON et T.W. COLE Chem. Comm. 1493 (1970).
- (3) P.E. EATON et S.A. CEREFICE Chem. Comm. 1494 (1970)
- (4) a) J.M. CONIA et A. LE CRAZ Bull. Soc. Chim. 1960 p. 1937
b) E.D. BERGMANN et R. CORRETT J. Org. Chem. 23 (1958) 1507.
- (5) W.G. DAUBEN, G.W. SHAFFER et N.D.VIETMEYER J. Org.Chem. 33 (1968), 4060
- (6) P.J. WAGNER et D.J. DUCHERCK J. Am.Chem.Soc. 91(1969), 5090
- (7) Tous les composés décrits présentent une analyse conforme à la structure proposée.
- (8) E.J. COREY, J.D. BASS, R. LE MAHIEU et R.B. MITRA J.Am.Chem.Soc. 86 (1964) 5570.
- (9) I.F. HALVERSTADT et W.D.KUMLER J.Am.Chem.Soc. 64 (1942) 2988
- (10) D.J.BERTELLI et J.G. ANDREWS Jr. Tetrahedron Letters 4467 (1967).
- (11) E.PREMUZIC et I.W. REEVES Can.J.Chem. 40 (1962) 1870
- (12) A.MARQUET, M. DVOLAITZKY, H.B.KAGAN, L.MAMLOK, C.OUANNES et J.JACQUES Bull.Soc.Chim. Fr. 1961, p. 1822.
- (13) P.SINGH Tetrahedron Letters 1071 (1971).
- (14) Travail à paraître.
- (15) M. ZIFFER et B.W. MATTHEWS Chem. Comm. 294 (1970).
- (16) J.D. CONNOLY et R.C. Mc CRINDLE Chem. & Ind. 379 (1965).
- (17) P.KRISTIANSEN et T. LEDAAL Tetrahedron Letters, 2817 et 4457 (1971)
- (18) En utilisant la formule classique de Mc. CONNOLY et ROBERTSON (J.Chem.Phys.29, 1361, (1958)) et la géométrie du complexe admise dans (17), à savoir la distance Eu-O égale à 2,80 Å et l'angle C-O-Eu égal à 109°. L'ensemble des calculs paraîtra dans un prochain mémoire.