

CORRELATION ENTRE LA GEOMETRIE DE L'ETAT FONDAMENTAL ET LES PROCESSUS PHOTOCHIMIQUES.

I. PROCESSUS PHOTOCHIMIQUES CONCURRENTS CHEZ DES HEXATRIENES POLYMETHYLES.

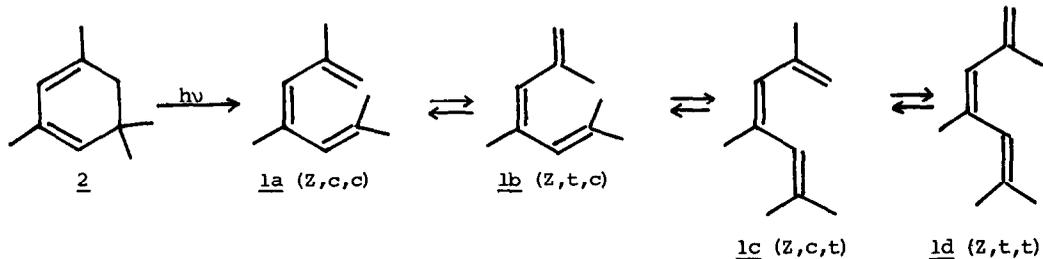
Pierre COURTOT, René RUMIN et Jacqueline MAHUTEAU-CORVEST

(Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de Chimie Organique,
6, Avenue Le Gorgeu, 29283 BREST-Cédex, FRANCE).

(Received in France 30 January 1973; received in UK for publication 5 February 1973)

Le problème de la corrélation entre la géométrie d'un composé à l'état fondamental et ses propriétés photochimiques fait l'objet des recherches actuelles de plusieurs équipes (1-7). Les triènes acycliques polyméthylés, dont l'équilibre conformationnel dans l'état fondamental n'est pas connu de façon quantitative, nous ont paru constituer des modèles intéressants : ils peuvent donner, outre la photoisomérisation éthylénique, deux types de réactions photochimiques caractéristiques de conformations particulières, la migration sigmatropique d'hydrogène {1,5} et la cycloaddition intramoléculaire $\{4\pi+2\pi\}$. Si l'on connaît de nombreux exemples de la seconde, la première était relativement mal connue (4-6). Nous apportons des preuves de sa facilité, par un processus probablement antarafacial, tel qu'on peut le prévoir dans l'état excité (8).

Le 2-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5 1 (9) a été obtenu par ouverture photochimique du tétraméthyl-1,3,5,5 cyclohexadiène-1,3 2 (10). Il peut exister sous les quatre conformations représentées ci-dessous : aucune n'est vraisemblablement privilégiée car elles sont le siège d'interactions fortes. La position du maximum d'absorption du triène à 241 nm est en outre l'indice d'une déviation importante à la planéité.

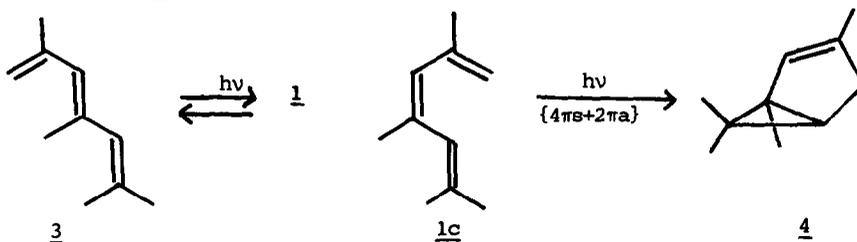


Le triène 1 subit au moins deux types de photoisomérisation* concurrents :

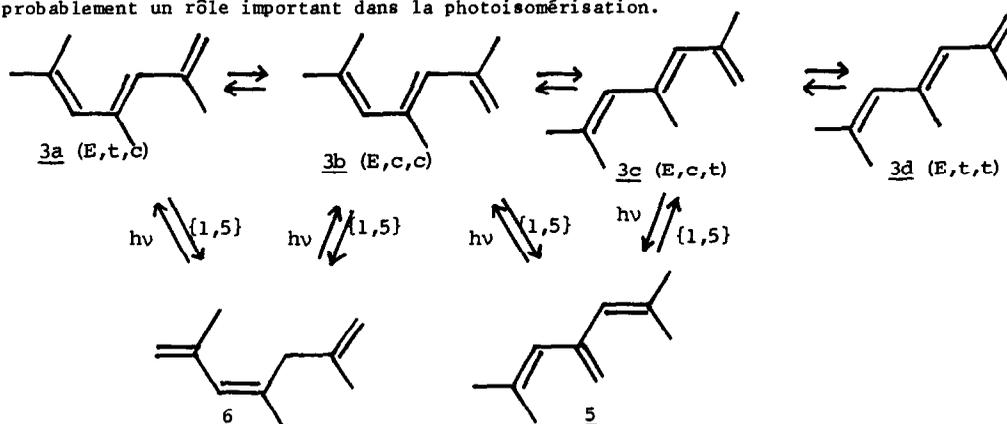
* Toutes les irradiations sont effectuées en solution éthérée, sous barbotage d'azote, à l'aide d'un arc à vapeur de mercure haute pression HANAU type "TQ 150", gainé de verre "Duran".

- une isomérisation *cis-trans* éthylénique conduisant au E-triméthyl-2,4,6 heptatriène-1,3,5 3;
- une cycloaddition interne, probablement $\{4\pi s+2\pi a\}$ (3,11) conduisant au tétraméthyl-1,3,6,6 bicyclo $\{3.1.0\}$ hexène-2 4.

Ce dernier composé constitue environ 30% du mélange obtenu après disparition totale du cyclohexadiène 2. Sa formation s'interprète aisément en considérant la conformation 1c (Z,c,t) du triène (1,3,8). Il resterait à expliquer pourquoi, dans ce cas comme dans d'autres c'est le cyclopropane le plus substitué qui est formé et non pas celui qui proviendrait d'une conformation 1b, moins favorisée il est vrai.

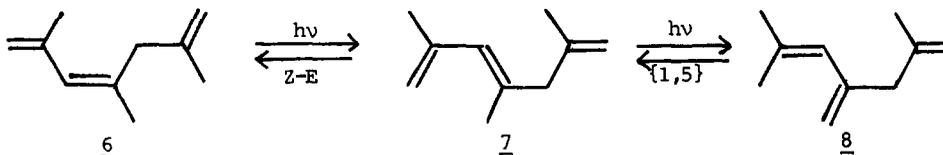


Les réactions photochimiques du triène E 3 sont également remarquables, et l'on peut les relier aux conformations de ce composé dans l'état fondamental : le triène conjugué croisé 5 peut provenir soit de la conformation 3b (E,c,c), soit de la conformation 3c (E,c,t) par migration sigmatropique $\{1,5\}$ d'hydrogène. Le triène déconjugué 6 peut de la même façon provenir soit de la conformation 3b (E,c,c), soit de la conformation 3a (E,t,c). Alors que les conformations 3a et surtout 3c sont stériquement défavorisées, la conformation 3b joue probablement un rôle important dans la photoisomérisation.



Nous ne pouvons exclure l'hypothèse qu'une partie du triène 6 formé provienne du triène Z 1 sous la conformation 1a. Cette éventualité est à l'étude.

Deux autres triènes 7 et 8 sont identifiés dans le mélange si l'on poursuit l'irradiation. Ils proviennent de la photoisomérisation *cis-trans* du triène 6, suivie d'une migration sigmatropique {1,5} d'hydrogène qui fournit le triène déconjugué 8.



Nous avons établi que les migrations sigmatropiques {1,5} d'hydrogène, qui sont réversibles, ont lieu à partir de l'état excité singulet du triène : des essais de photosensibilisation par la benzophénone ($E_T = 69 \text{ kcal.mole}^{-1}$) ont en effet conduit à un transfert triplet-triplet : le triène 1 et le triène déconjugué 6 subissent dans ces conditions des réactions d'isomérisation *cis-trans*, à l'exclusion des autres transformations observées lors de l'irradiation directe.

Les structures attribuées aux triènes 1,3 et 5 ont été confirmées par synthèse de ces composés selon SORENSEN (9), celles des autres hydrocarbures nouveaux ont été établies par les méthodes physiques et chimiques appropriées.

Notre étude est actuellement étendue aux réactions photochimiques du Z-diméthyl-2,6 heptatriène-1,3,5 afin d'examiner l'influence d'une modification structurale sur les processus photochimiques, en liaison avec les conformations présentes dans l'état fondamental

BIBLIOGRAPHIE

1. Pour une mise au point récente, voir P. COURTOT, "Photochimie de polyènes conjugués", dans "Eléments de photochimie avancée", Hermann, Paris, 1972, p.187.
2. W.G. DAUBEN, "Steric aspects of the photochemistry of conjugated dienes and trienes", Conférence prononcée au IVE IUPAC Symposium, Baden-Baden, juillet 1972.
3. A. PADWA, L. BRODSKY et S. CLOUGH, J.Amer.Chem.Soc., 94, 6767 (1972).
4. E. HAVINGA, "Photochemistry and conformation of Vitamin D and related compounds", Conférence prononcée au Symposium "Organic chemistry of the excited state", Reading, juillet 1972.
5. a) K.J. CROWLEY, J.Org.Chem., 33, 3679 (1968);
b) K.J. CROWLEY, Tetrahedron, 21, 1001 (1965).
6. N. BOCCARA et P. MAITTE, Bull.Soc.Chim.France, 3810, (1972).
7. J.E. BALDWIN et S.M. KRUEGER, J.Amer.Chem.Soc., 91, 6444 (1969).
8. R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, "The conservation of orbital symmetry", Verlag Chemie-Academic Press, Weinheim, 1970.
9. T.S. SORENSEN, Canad.J.Chem., 42, 2781 (1964).
10. G. CHIURDOGLU et A. MAQUESTIAU, Bull.Soc.Chim.Belges, 63, 357 (1954).
11. P. COURTOT et R. RUMIN, Bull.Soc.Chim.France, 4238, (1972).