

PHOTOCHEMIE DES ENONES A CONFORMATION CISOIDE BLOQUEE.

CAS DES  $\Delta^{3(9)}$ -HYDRINDENONES-4.

Feige WEISBUCH, Pierre SCRIBE\* et Catherine PROVELENGHIU\*\*

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Paris VI, 8 r.Cuvier, Paris Vème. \*Laboratoire de Chimie Organique, E.S.P.C.I., 10 r.Vauquelin, Paris V.

(Received in France 17 July 1973; received in UK for publication 23 July 1973)

Il est connu que les énones cisoides telles que l'éthylidène cyclohexanone et la dihydrocarvone ne donnent pas lieu en solution à des photo-réactions intermoléculaires, en raison de la désactivation des états excités due à la photoisomérisation cis-trans de la double liaison exocyclique<sup>1,2</sup>.

La photocyclodimérisation de la benzylidène-2 benzyl-5 cyclopentanone ou de son dérivé p-bromé a été observée à l'état solide uniquement<sup>3</sup>.

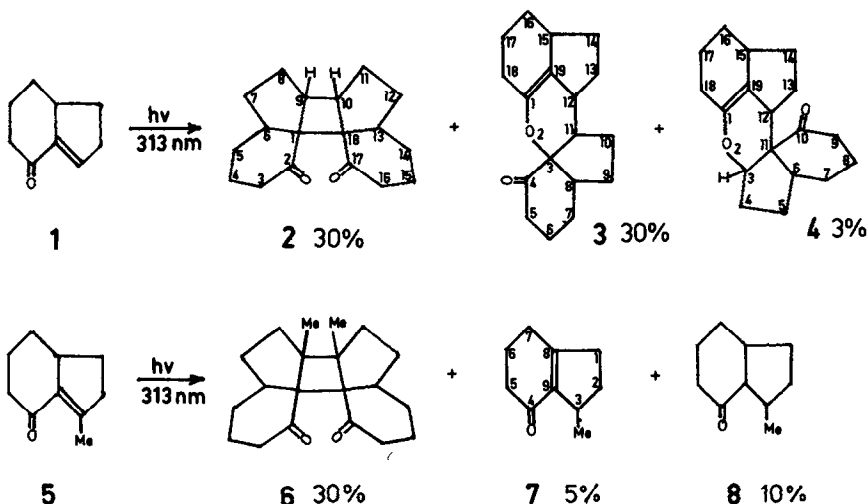
Il nous a paru intéressant d'étudier la photochimie des énones à conformation cisoides bloquées, en solution, et de rechercher, en particulier, si ces énones pouvaient conduire à des photodimérisations et des photocycloadditions. En vue d'empêcher le processus de désactivation, nous avons examiné un substrat dans lequel la configuration de la double liaison est elle-même bloquée.

On observe par irradiation directe de la  $\Delta^{3(9)}$ -hydrindénone-4,1, et de la méthyl-3  $\Delta^{3(9)}$ -hydrindénone-4,5<sup>4</sup>, à 313 nm, les photoréactions suivantes :

---

\*\*Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat de 3e Cycle de Mlle Catherine Provelenghiou (Université de Paris VI, mars 1973). Adresse actuelle : Laboratoire de cinétique et mécanismes de réactions organiques, 11 quai St.Bernard, Paris Ve.

- photocycloadditions du type  $[2 + 2]$  pour les hydrindènones 1 et 5 .
- photocycloadditions du type  $[2 + 4]$  pour l'hydrindènone 1 .
- migration de la double liaison et photoréduction pour 5 .



La structure de l'hydrindènone 7, isolée par chromatographie en phase vapeur (CPV), est déduite de ses propriétés spectroscopiques. L'hydrindanone 8 a été purifiée par CPV et identifiée à un échantillon authentique<sup>4</sup>.

Les photodimères 2, 3, 4 et 6 ont été isolés par chromatographie en couche mince de silice et caractérisés par leurs analyses et leurs propriétés spectroscopiques (cf. Tableau).

L'obtention d'un isomère cyclobutanique unique rend la démonstration de sa structure délicate. La spectrographie de masse par ionisation chimique<sup>5</sup>, sans nous en donner une preuve irréfutable, confirme bien une structure tête-à-tête du composé 6. Les spectres présentent pour l'ion  $(\frac{M}{2} + 1)^+$  un pic d'intensité égale à 30 % du pic de base  $(M + 1)$ .

La mesure des moments dipolaires donne d'ailleurs des résultats compatibles avec ces structures. On trouve pour les solutions benzéniques à 25° :

$$\mu = 2,38 \pm 0,03 \text{ D pour le produit 2}$$

$$\mu = 1,73 \pm 0,03 \text{ D pour le produit 6}$$

TABLEAU DES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES.

Produit	Formule <sup>a</sup>	m/e(8eV)	I.R. <sup>b</sup> ν <sub>C=O</sub> ν <sub>C=C</sub>	λ <sub>nm</sub> (ε)	R.M.N. δ ppm <sup>c</sup>
2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272	1720 cm <sup>-1</sup>	λ <sub>max</sub> <sup>hexane</sup> = 312(120)	H <sub>9</sub> , H <sub>10</sub> (CCl <sub>4</sub> ) = 2,9m
3	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272	1720 " 1710 "	λ <sub>max</sub> <sup>hexane</sup> = 303 (85)	
4	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> F = 127°	272	1700 " 1710 "		H <sub>3</sub> (CCl <sub>4</sub> ) = 3,78 m
6	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> F = 145°	300	1705 "	λ <sub>max</sub> <sup>hexane</sup> = 302(126)	CH <sub>3</sub> (9) et CH <sub>3</sub> (10) (CCl <sub>4</sub> ) = 1,18 s <sup>e</sup>
7	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	1665 " 1625 "	λ <sub>max</sub> <sup>EtOH</sup> = 249(13750) et 307(183)	CH <sub>3</sub> (3)(CCl <sub>4</sub> ) = 1,08d J = 7 Hz
9	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	204	1710 "		H <sub>3</sub> (CCl <sub>4</sub> ) = 4,12 m

<sup>a</sup>Les analyses centésimales correspondent à la formule, à ±0,3 % au plus.

<sup>b</sup>Les spectres I.R. ont été enregistrés en solution à 10% dans CCl<sub>4</sub> (réf. polystyrène). La fréquence élevée de la bande ν<sub>C=C</sub> des produits 3 et 4 est à remarquer. Cette attribution est confirmée par le spectre I.R. du produit 9 qui ne comporte pas de carbonyle. La double liaison de ces composés a été par ailleurs caractérisée par le test au tétranitrométhane.

<sup>c</sup>Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés en solution à 10% dans CCl<sub>4</sub>, sur spectrographe Varian A-60 avec le TMS comme référence interne. Seuls les signaux caractéristiques sont cités. Abréviations : s singulet; d doublet; m massif.

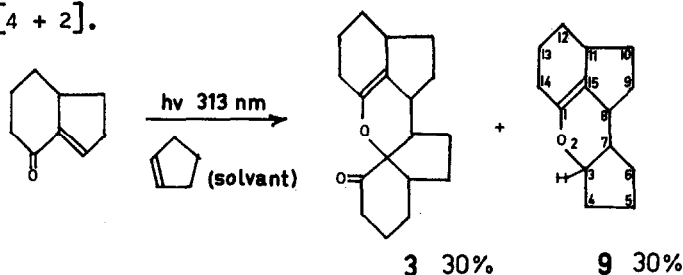
<sup>e</sup>Signal unique quelque soit le solvant, δ(CDCl<sub>3</sub>) = 1,24 ppm; δ(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) = 1,33 ppm, ce qui prouve l'équivalence de deux méthyles en 9 et en 10 et une structure symétrique (cyclobutanique) pour le composé 6. Par addition du complexe de terre rare (dpm)<sub>3</sub>Yb, on n'observe aucun dédoublement de ce signal.

Nous avons montré que tous les produits de dimérisation formés absorbent à 313 nm (cf. Tableau) et conduisent aux hydrindénones de départ pour les dimères 2 et 6 et à une réisomérisation pour les dimères 3 et 4.

Par voie thermique, les dimères cyclobutaniques ainsi que les dimères pyranniques conduisent irréversiblement aux hydrindénones de départ. Par contre, on n'observe aucune interconversion entre les deux types de dimères.

Les énones possédant une structure cisoides bloquées donnent donc lieu, en solution, à des photoréactions du même type que celles observées dans le cas des énones transoides : photodimérisation  $[2 + 2]$ , photoréduction, migration de la double liaison.

Bien que la photodimérisation  $[4 + 2]$  n'ait été observée que pour l'hydrindénone 1, il semble que cette réaction soit propre au système énone cisoides<sup>6</sup>. Vient encore à l'appui de cette observation le fait que l'irradiation de l'hydrindénone 1 dans le cyclopentène conduit exclusivement à des photoadditions de type  $[4 + 2]$ .



#### REFERENCES.

- 1) R.A.SCHNEIDER et J.MEINWALD, J.Am.Chem.Soc. **89**, 2023 (1967)
- 2) B.FURTH, J.P.MORIZUR, J.KOSSANYI, C.R.Acad.Sc.Paris, **271**, 691 (1970)
- 3) a) G.C.FARWARD, D.A.WHITING, J.Chem.Soc.London C, 1868 (1969)  
b) D.A.WHITING, J.Chem.Soc.London, C, 3396 (1971)
- 4) F.WEISBUCH, Thèse, Paris(1966) et C.R.Acad.Sci.Paris **263** 1234 (1966)
- 5) H.ZIFFER, H.M.FALES, G.WA.A.MILNE et F.H.FIELD, J.Amer.Chem.Soc. **92**, 1597 (1970)\*
- 6) P.F.CASALS, C.PLAISANCE et J.WIEMANN, Bull.Soc.Chim.Fr. **11**, 4599 (1968)

\*Nous remercions vivement le Dr.Henry M.FALES d'avoir enregistré le spectre de masse par ionisation chimique et pour ses conseils.