

SUR LES SPECTRES ULTRAVIOLETS DES DIENONES CONJUGUEES CROISEES ACYCLIQUES

Nicole BOCCARA et Pierre MAITTE

Laboratoire de Chimie des Hétérocycles - Université Pierre et Marie Curie  
4 Place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05

(Received in France 13 July 1977; received in UK for publication 27 September 1977)

La position des longueurs d'onde d'absorption maximum, correspondant à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , des diénones linéaires  $>C=C-C=C-C=O$  se calcule aisément à l'aide des règles de Woodward (1) pour les énones, étendues par les Fieser (2a, b, c) à ces systèmes. Mais pour les diénones conjuguées croisées  $>C=C-C-CO-C=C<$  il n'existe pas de règle aussi précise et il était généralement admis (2-6) que leur  $\lambda_{max}$  correspond à la valeur calculée pour le chromophore énone le plus actif (5).

Ainsi, la longueur d'onde d'absorption maximum observée pour la cholestadiène-1,4 one-3 est  $\lambda_{max}^{EtOH} = 244$  nm (7), valeur que donne le calcul selon Fieser, en négligeant la seconde insaturation, alors que pour la phorone, le même calcul fournit  $215 + (12 \times 2) = 239$  nm contre 265,5 observé (8).

Ayant mis au point l'oxydation des alcools secondaires  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -biéthyléniques précédemment décrits (9), nous avons pu étudier en U. V. une variété de diénones croisées acyliques et constater que, contrairement aux cyclohexadiène-2,5 ones-1, le calcul selon Fieser appliqué au seul système énone le plus actif n'était pas valable pour ces diénones.

Méthylalcényl- R - CO - CH <sub>3</sub> (A)	Vinylalcénylcétones R - CO - CH = CH <sub>2</sub> (B)		Dialcénylcétones $>C=C-C-CO-C=C<$ (C) $\beta \quad \alpha \quad \alpha' \quad \beta'$	
R =	A	B		C
CH <sub>2</sub> = CH-	214	230	<u>1</u>	
CH <sub>3</sub> - CH = CH-	224	242	<u>2</u>	CH <sub>3</sub> - CH = CH - CO - CH = CH - CH <sub>3</sub> <u>8</u> 248 CH <sub>3</sub> - CH = CH - CO - C = CH <sub>2</sub> <u>9</u> 240   CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub> = C -   CH <sub>3</sub>	220	235	<u>3</u>	CH <sub>2</sub> = C - CO - CH = CH <sub>2</sub> <u>10</u> 225   CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> - CH = C -   CH <sub>3</sub>	236	252	<u>4</u>	CH <sub>3</sub> - CH = C - CO - C = CH <sub>2</sub> <u>11</u> 234                      CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> > C = CH -   CH <sub>3</sub>	237	256	<u>6</u>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C = CH - CO - CH = CH - CH <sub>3</sub> <u>12</u> 260 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C = CH - CO - C = CH <sub>2</sub> <u>13</u> 258   CH <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - CH = C -   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	235	250	<u>5</u>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C = CH - CO - CH = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 265,5   phorone
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH = CH -	287	305	<u>7</u>	

Le tableau précédent indique de façon comparative les valeurs expérimentales des  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  de méthylalcényl, vinylalcényl et dialcénylcétones, exprimées en nm.

La comparaison des colonnes A et B du tableau montre que le groupe vinyle en  $\alpha'$  du carbonyle a un effet bathochrome pratiquement constant et de l'ordre de 15 nm ; pour les dialcénylcétones (colonne C) nous avons attribué les indices  $\alpha$  et  $\beta$  aux carbones de la double liaison du chromophore énone le plus actif ; on constate alors les effets suivants :

Substituant en  $\beta'$  : Un groupe alcoyle en  $\beta'$  exerce un effet bathochrome de l'ordre de 6 nm.

Pour la phorone, le calcul donne ainsi  $215 + 15 + 2 \times 12$  (substituants  $\beta$ ) +  $2 \times 6$  ( $\beta'$ ) = 266 nm.

Substituant en  $\alpha'$  : Un méthyle en  $\alpha'$  a un effet très faible et variable (diénones 9 et 13 comparées à 2 et 6). Par contre, si une diénone possède un méthyle en  $\alpha$ , un autre méthyle en  $\alpha'$  amène un effet hypsochrome net (10 et 11), dû (10, 11) à une forte torsion de la molécule. Pour les cétones  $\alpha$ -éthyléniques, Gillam a remarqué (12) qu'un substituant  $\alpha$  exerce un effet bathochrome moindre que celui prévu.

En conclusion, pour les diénones croisées acycliques on peut proposer la règle suivante :

Système parent non substitué (divinylcétone)	230 nm
Incréments (en nm) pour substituant alcoyle	en $\alpha$ : 10      en $\beta$ : 12
Incréments (en nm) pour substituant alcoyle	en $\alpha'$ : faible, en $\beta'$ : 6
Effet hypsochrome pour disubstitution $\alpha$ , $\alpha'$	

#### Bibliographie

- 1) R. B. WOODWARD, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1123, (1941), 64, 76, (1942).
- 2) L. F. FIESER, M. FIESER, a) J. Org. Chem., 13, 800, (1948), b) Natural Products Related to Phenanthrene, Reinhold, New-York, (1949), c) Steroids, Reinhold, New-York (1959).
- 3) A. I. SCOTT, Interpretation of the U. V. Spectra of Natural Products, Perg. Press. (1964).
- 4) J. R. DYER, Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques, Dunod, (1967).
- 5) J. C. D. BRAND et A. I. SCOTT, Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods Vol. XI, part. I, p. 81, Interscience Publishers (1963).
- 6) N. F. PHELAN et M. ORCHIN, J. Chem. Education, 45, 633, (1968).
- 7) L. DORFMAN, Chem. Revs, 53, 47 (1953).
- 8) G. SCHEIBE, Ber, 58, 586 (1925).
- 9) N. BOCCARA et P. MAITTE, Bull. Soc. Chim. France, 1448 (1972).
- 10) D. IZSAK et R. J. W. LEFEVRE, J. Chem. Soc., B, Phys. Org. 3, p. 251 (1966).
- 11) L. L. INGRAHAM, Steric Effects in Organic Chemistry, édité par M. S. Newman, p. 484 John Wiley and Sons, New-York (1956).
- 12) A. E. GILLAM et E. S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy 2nd edit. p. 109 Arnold Ltd, London (1957).