

ÉTUDE DE RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES—XXVI¹

RÉACTIONS PHOTOCIMIQUES DE DIÈNES TRANSOÏDES EN SÉRIE STÉROÏDE

J. PUSSET et R. BEUGELMANS*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190-Gif-sur-Yvette, France

(Received in France 13 March 1975; Received in the UK for publication 5 September 1975)

Résumé—L'ensemble des résultats connus concernant les réactions photochimiques subies par les diènes transoïdes nous amène à proposer un schéma rendant compte de la formation des produits. Le diène S* se désactive par un processus intramoléculaire, en compétition avec un processus bimoléculaire, tandis que le diène T* ne subit qu'un processus bimoléculaire. Le contrôle qu'effectue la multiplicité de l'état excité sur la formation des produits s'exerce, selon nous, par l'intermédiaire des conformations des molécules diéniques excitées.

Abstract—A mechanism accounting for the products from excited transoid dienes is proposed. In the singlet excited state, these dienes are deactivated by an intramolecular path which competes with a bimolecular process. In the triplet excited state, dienes undergo a unique bimolecular process. The multiplicity of the excited state controls the "product" formation through the conformation of the excited dienes.

Les diènes aliphatiques (butadiène et homologues) présentent une réactivité photochimique dominée par l'isomérisation cis-trans.^{2a,b} C'est pour connaître d'autres aspects de la réactivité de cette classe de dérivés que certains auteurs ont étudié des diènes transoïdes intracycliques qui, du fait de leur structure rigide, ne présentent pas ce phénomène. Ces travaux dont les premiers résultats ont été publiés par Dauben *et al.* en 1959,^{3a,b} sont demeurés peu nombreux et relativement peu détaillés^{4,5} bien que d'autres auteurs aient étudié certaines variantes structurales (degré de substitution du diène^{6,7} et isomérisation) et aient confirmé les conclusions de Dauben, dont la principale est la suivante: l'excitation de diènes transoïdes rigides à l'état de singulet mène à un intermédiaire bicyclobutanique, isolable, d'où dérive sans ambiguïté une série de produits photochimiques secondaires par des réactions thermiques prenant place à l'obscurité.

Cependant, une autre série de produits dérive obligatoirement d'un intermédiaire différent que Just *et al.*⁶ supposent être une "espèce polaire excitée" sans apporter de précision. La comparaison des résultats publiés montre aussi que la mobilité conformationnelle du chromophore diénique joue un rôle important dans la réactivité puisqu'il existe des divergences entre les résultats rapportés par Dauben *et al.* en série décalinique et ceux rapportés par Just *et al.*^{6,7} pour un chromophore identique, mais porté cette fois par un squelette stéroïde.

Par ailleurs, l'étude des réactions photosensibilisées qui semblaient donner sélectivement des produits ne dérivant pas de l'intermédiaire bicyclobutanique n'était qu'ébauchée lorsque nous avons entrepris notre travail portant sur les diènes stéroïdiques.

I Photochimie du cholestadiène-3,5 1

Les éthers **9** et **10** restent stables s'ils sont irradiés à leur tour dans les mêmes conditions. L'éther allylique tertiaire **8** se transforme intégralement en un mélange de **9** et **10**, 70/30 ce qui permet de déduire que **8** est le produit photochimique primaire.⁷ Cependant, des résultats de notre laboratoire¹⁰ et d'autres¹¹ ont montré que l'irradia-

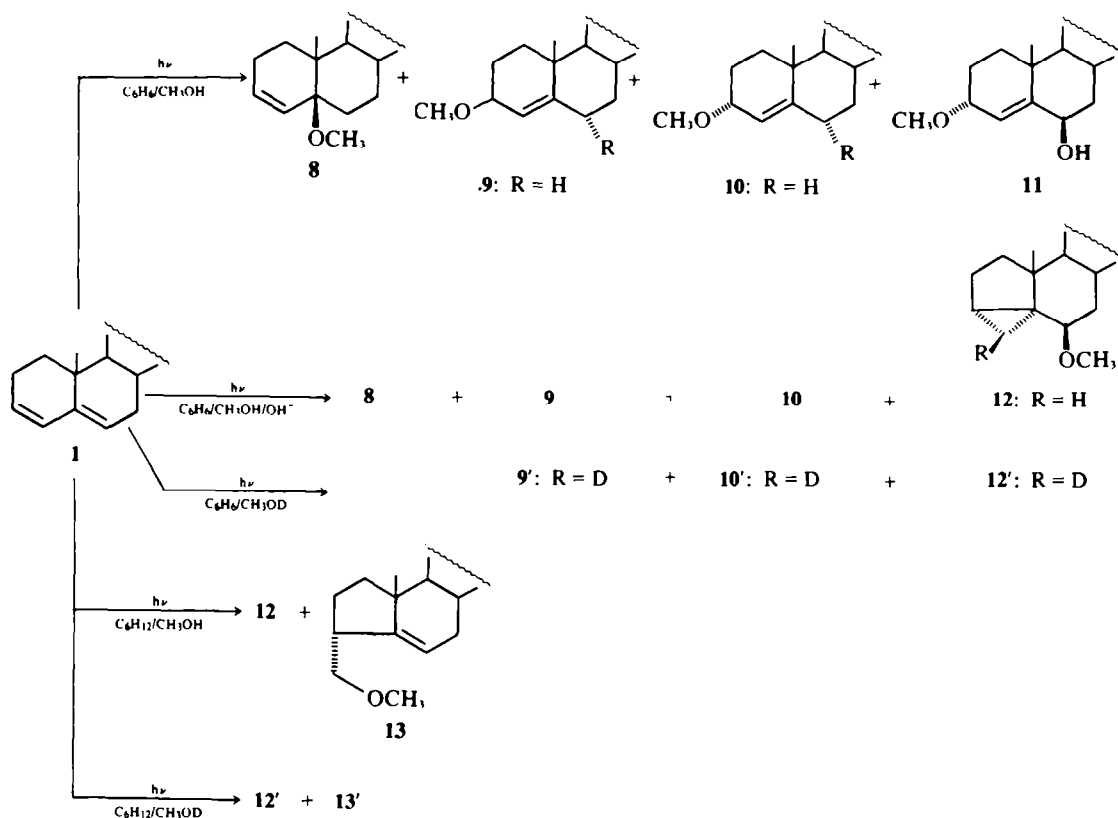
tion du méthanol provoque l'apparition d'une acidité induite. En effet, **8** placé à l'obscurité dans du méthanol préalablement irradié se transforme en un mélange de **9** et **10** que l'on pourrait ainsi considérer comme des artefacts. Pourtant l'irradiation de **1** dans des conditions expérimentales identiques, à ceci près que des traces de soude sont ajoutées, provoque la formation lente (taux de conversion = 40% en 15 h) des deux éthers **9** et **10** et d'un mélange inséparable de **8** et **12**.

Par ailleurs, nous avons vérifié que **8** reste stable s'il est irradié dans les mêmes conditions alcalines. Ceci oblige à admettre que **9** et **10** sont également des produits photochimiques primaires lorsqu'ils sont obtenus par irradiation au sein du mélange benzène-méthanol.

Le benzène pouvant transférer aux diènes son énergie S* et T*,^{1,12} les expériences réalisées avec les photosensibilisateurs ayant des E_T respectivement égales à 56, 59 et 66 kcal mol⁻¹ montrent que **8**, **9** et **10** proviennent de 1T*. Ces trois éthers restent stables lorsqu'ils sont irradiés de nouveau dans les mêmes conditions, ce qui est logique puisque l'énergie de T* de l'oléfine E_T ≈ 75 kcal mol⁻¹¹³ est supérieure à celle des photosensibilisateurs utilisés.

Dauben *et al.*⁴ ont rapporté que l'irradiation photosensibilisée par la fluoresceine livre des dimères et un alcool dont les structures ne sont pas précisées.

Nos observations expérimentales montrent que le benzène transfère très efficacement son énergie de triplet en présence de méthanol et est un photosensibilisateur efficace vis-à-vis du cholestadiène-3,5 **1**, puisqu'il ne donne que les éthers **8**, **9** et **10** à l'exclusion des produits provenant de l'irradiation directe. Le fait que l'on obtienne une certaine quantité de **12** (impliquant malgré tout une excitation du diène à l'état singulet) lorsqu'on utilise CH₃OD à la place de CH₃OH d'une part, lorsqu'on opère en milieu alcalin d'autre part, montre que le benzène peut, dans des conditions particulières transférer aussi son énergie de singulet. Le diène 1S* se désactiverait sans donner de produits dans le mélange benzène/méthanol mais lorsque CH₃OD remplace CH₃OH (effet isotopique) ou lorsque la soude est présente



		Taux de trans-formation (%)	Produits					
			8	9	10	11	12	13
Irradiations dans le benzene	C ₆ H ₆ /MeOH	80	25	5	10	10		
	95	5	20	25	5	10	10	
	MeOD	70			30	30		40
	MeOH/OH	70	30	10	10		20	
Irradiations photo-sensibilisees	C ₆ H ₁₂ /MeOH							
	α acetonaptone	40	40	30	30			
	β acetonaptone	40	40	30	30			
	Benzophenone	80	40	30	30			
Irradiations directes	C ₆ H ₁₂ /MeOH	70					70	30
	C ₆ H ₁₂ /MeOD						70	30
							(4βd ₁)	

(équilibre ionique différent), la désactivation du singulet vers le bicyclobutane d'où dérive **12** devient possible.[†]

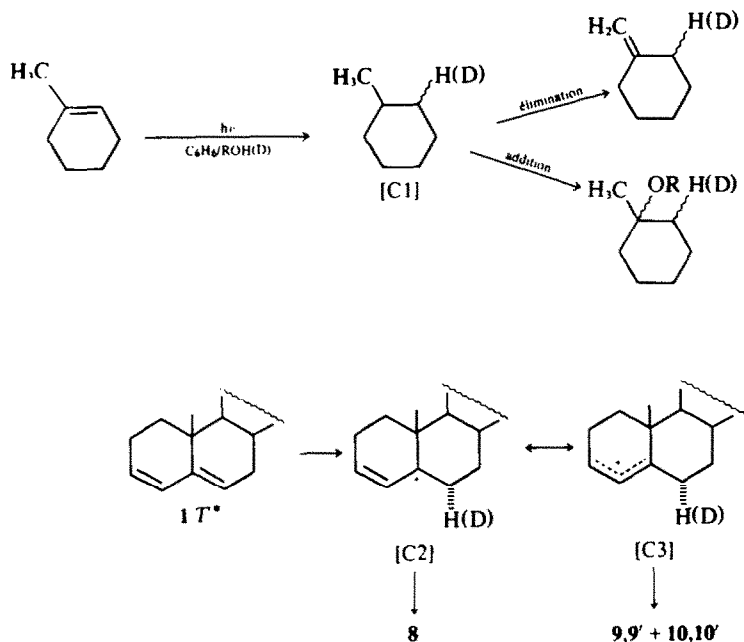
Ce type d'addition photochimique de type ionique a été découvert sur des oléfines intracycliques, simultanément par Marshall¹⁴ et Kropp¹⁵ en série cyclohexénique et étudié dans notre laboratoire en série stéroïdique.¹⁶ La double liaison C=C excitée à l'état de triplet par transfert d'énergie adopte une géométrie trans en série cyclohexénique,¹⁷ tordue sur le stéroïde.¹⁸ Cet intermédiaire, très tendu peut se désactiver en fixant un

proton fourni par une espèce polaire ROH, et donner naissance à un carbocation [C1] selon le sens Markownikoff.

Celui-ci évolue alors en éliminant un proton pour donner une oléfine méthylène exo, non réactive photochimiquement puisque, si, elle est excitée à son tour, elle est susceptible de se désactiver sans introduire de tension dans le cycle ou en additionnant le reste nucléophile RO⁻ pour donner un éther tertiaire.

Ce schéma réactionnel appliqué au diène stéroïdique justifie l'existence des produits **8**, **9** et **10** par un carbocation [C2] issu de la protonation de la double liaison tordue C5-C6, attestée par l'existence de **9'** et **10'** portant un deutérium sur C6. La configuration 6α, de l'atome de deutérium est tout à fait conforme à l'attaque

[†]Rappelons que nous avons pu mettre en évidence des adduits [benzène-diène] et [benzène-diène-méthanol]. Il n'est donc pas impossible que des exciplexes puissent intervenir lorsque le benzène est utilisé comme solvant.¹



équatoriale décrite par Marshall.¹⁷ L'addition du nucléophile CH_3O^- sur [C2] livre de façon stéréosélective l'éther allylique 5β de la même manière que pour le cholestène-5.¹⁶ La raison de cette stéréosélectivité n'est pas entièrement élucidée. Des travaux récents de notre laboratoire¹⁹ tendent à montrer que l'orbitale vacante de la double liaison excitée est équatoriale, mais Kropp dans une publication récente²⁰ invoque pour expliquer nos résultats antérieurs une explication fondée sur le fait que, par analogie avec des résultats publiés par d'autres auteurs,²¹ le photosensibilisateur arriverait par la face α (la moins encombrée) et le nucléophile ne pourrait alors accéder que par la face β .

L'incorporation de deutérium sur $9'$ et $10'$ nous montre que ces éthers dérivent donc eux aussi du carbocation allylique [C2] qui peut être considéré comme délocalisé sur les atomes de carbone 3, 4 et 5 [C2] \leftrightarrow [C3]. Sur [C3], l'addition non stéréospécifique du nucléophile mène aux éthers 9 et 10 .[†] L'origine de 11 ne peut être rattachée, ni au singulet, ni au triplet de diène 1 et peut être recherchée dans une excitation de Rydberg, comme le propose Kropp²⁰ qui rapporte aussi un cas observé par d'autres auteurs.²² Ainsi, malgré une exception, nous montrons que l'excitation du diène transoïde 1 à l'état de triplet mène par l'intermédiaire d'un carbocation allylique [C2] à une série de produits différente de celle obtenue par excitation directe.

Photochimie du méthyl-3 cholestadiène-3,5 2

14 issu de l'excitation du diène 2 à l'état singulet est un produit photochimique primaire. Irradié dans les conditions qui ont mené à sa formation, il se transforme

en diène 2 mais reste stable en présence de soude. On peut donc admettre que c'est l'acidité induite par irradiation du méthanol qui est la cause de cette transformation que l'on observe également lorsque l'on traite 14 à l'obscurité par un mélange benzène-méthanol préalablement irradié.

15 également est issu du singulet et est un produit photochimique primaire. Irradié dans les mêmes conditions que 2 , il se transforme en éther homoallylique 18 mais reste stable en milieu alcalin. On peut avancer la même explication que pour l'éther 14 quant à cette transformation.

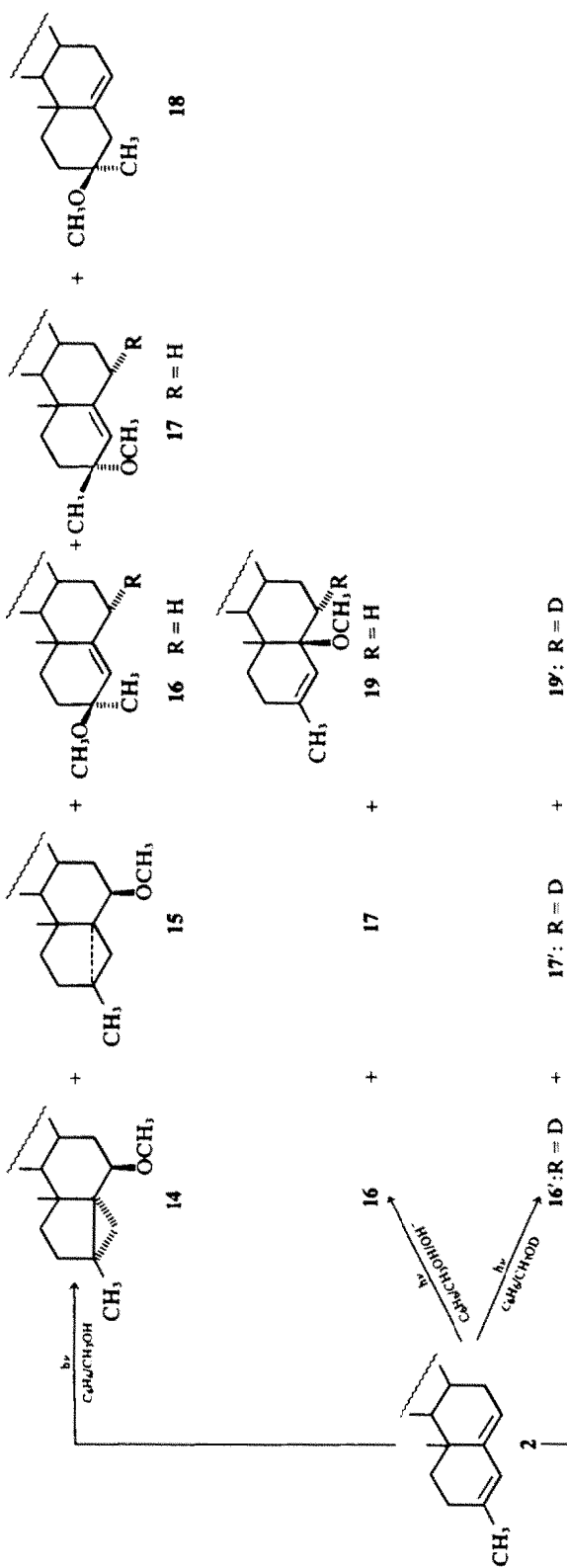
16 est issu d'une part du singulet et d'autre part du triplet et il peut être un produit primaire, mais est sans doute un produit secondaire provenant soit de 18 par isomérisation de la double liaison (cf discussion concernant 18), soit de 19 par un réarrangement homoallylique (cf discussion concernant 19).

17 est de diastéréoisomère de 16 et est le second éther possédant la particularité d'être présent dans toutes les conditions de sensibilisation, spécifique ou non et dans les irradiations directes. C'est un produit primaire quand il provient du singulet et sans doute secondaire quand il provient du triplet.

18 est un produit primaire issu du singulet. Irradié dans les mêmes conditions que le diène 2 , il subit une transposition de la double liaison pour donner 16 uniquement (30% en 15 h). Cette transformation n'est pas affectée en milieu alcalin. Elle résulte donc d'un processus photochimique concernant la double liaison et n'est pas une réaction parasite provoquée par l'acidité du méthanol irradié. La migration de la double liaison se fait avec rétention de la configuration sur le carbone 3 et il est donc logique de rechercher si le méthyl-3 β méthoxy-3 α cholestène-5 20 (diastéréoisomère de 18) absent des réactions photochimiques, ne s'était pas transformé totalement en 17 . Cet éther préparé par voie chimique et irradié dans les mêmes conditions que 18 reste stable, ce qui implique que 17 est un produit photochimique primaire.

En série stéroïde, la formation de 14 est très logiquement attribuable au réarrangement subi par le bicyclobutane sous l'influence du méthanol, en accord

[†]La stéréochimie de la protonation est établie sans ambiguïté comme étant 6α équatoriale pour 9 et 10 , mais ne peut l'être pour 8 car son homologue deutérié n'est pas présent dans les produits photochimiques. Cependant, si l'on admet que 8 , 9 et 10 ont pour origine commune le carbocation allylique tertiaire [C2] et que, d'autre part, aucune exception n'existe, à notre connaissance, à l'entrée équatoriale du proton sur une double liaison excitée, il est raisonnable d'admettre que la protonation est également 6α pour 8 .



Taux de

trans-

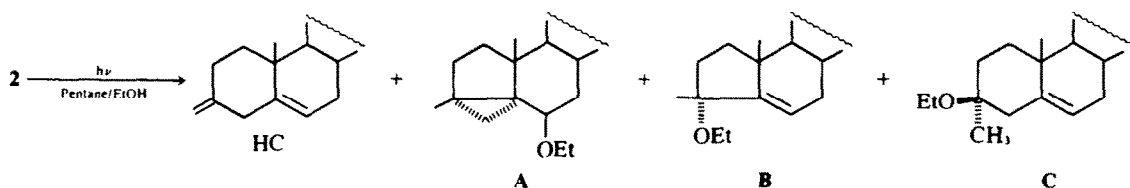
formation (%)

		14	15	16	17	18	19
Irradiations dans le benzene	$C_6H_5/MeOH$	80	10	10	30	15	35
	40 60	30	5	5	30	15	45
	75 25	90	0	0	15	35	0
	40 60 OH^-	30	0	0	80	—	20
Irradiations photo-sensibilisées	$C_6H_5/MeOH$	80	0	0	35	15	50
	20 80	80	0	0	35	15	50
	α acetonaphthone	100	0	0	50	40	5
	β acetonaphthone	5	—	—	1	1	1
Irradiation directe	$C_6H_5/MeOH$	70	20	12	5	18	45
	20 80	—	—	—	—	—	0

La durée d'irradiation est de 15 h, sauf pour l'irradiation directe: (20 h).

avec les travaux de Dauben *et al.*⁶ et ceux de Just *et al.*^{7,8} qui ont publié des résultats détaillés concernant l'irradiation directe du diène **2**, en présence d'éthanol et de pentane.

configuration $3\beta, 5\beta$ tel que **15**.²⁵ La formation des éthers allyliques **16** et **17** ne peut non plus être expliquée à partir d'un intermédiaire [BCB]. La protonation sur [C6] de l'autre double liaison du chromophore diéniq ue excité à

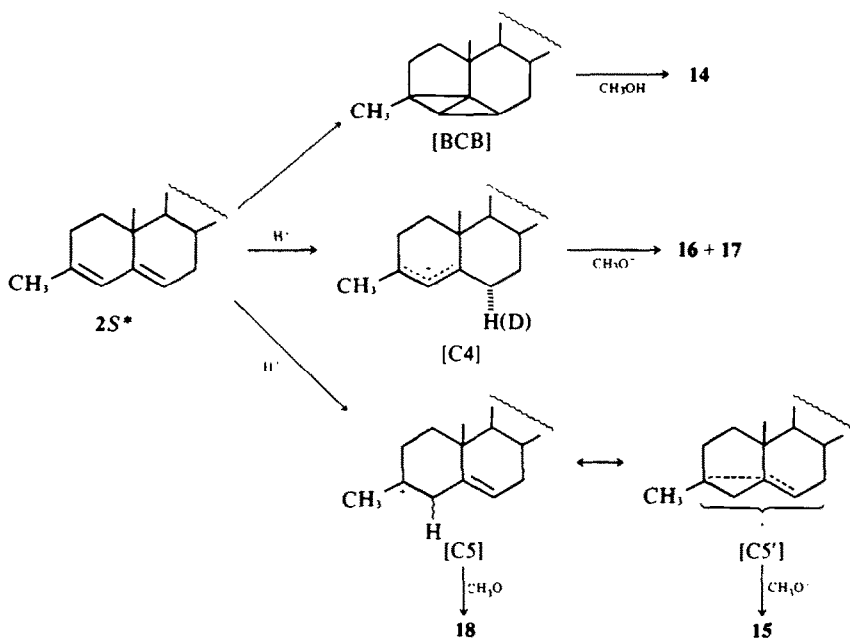


Just *et al.*⁷ font remarquer, sans approfondir leur idée, que l'éther ne peut provenir d'un intermédiaire bicyclobutanique (d'où dérivent **A** et **B**) et ils postulent, pour la première fois, un processus bimoléculaire faisant intervenir un carbocation porté par le carbone 3.

Il est évident que **15** et **18** ne peuvent, étant donné leur structure, dériver de l'intermédiaire [BCB] qui ne donne jamais de produits résultant de l'addition 1-2 ou 1-4.^{23,24} La formation de **15** et **18** s'expliquerait aisément par la

l'état de S^* engendre la formation d'un carbocation allylique [C4] lequel additionne le nucléophile avec une certaine stéréosélectivité (**16**, 3β -OCH₃, 5%; **17** 3α -OCH₃, 18%).

Le phénomène de protonation de l'état excité intervient sur le diène $2S^*$, alors qu'il ne prend pas place pour le diène $1S^*$. La coexistence d'un intermédiaire bicyclobutanique et d'espèces de types ioniques [C4], [C5] [C5'] résultant de la protonation de $2S^*$ caractérise donc le comportement photochimique de **2**.



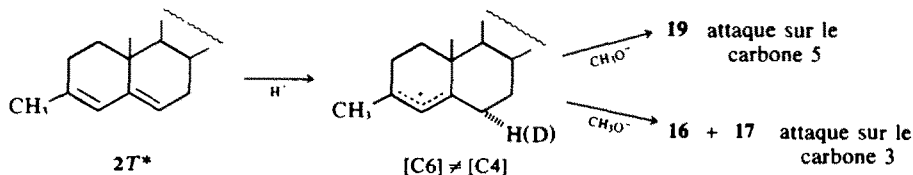
protonation de la double liaison 3-4 du chromophore diéniq ue excité à l'état S^* qui donnerait le carbocation tertiaire [C5]. La conformation de cet état excité est telle que (i) l'attaque du nucléophile sur [C5] soit sélective en 3β pour donner **18**, et (ii) l'existence d'un carbocation allylique [C5'] dont la formation nécessite une coplanéité des atomes de carbone 3, 5 et 6 puisse être postulée. En effet, l'attaque nucléophile en 6β sur un tel intermédiaire est le seul processus permettant de rationaliser la formation d'un produit ionique possédant un cyclopropane de

Le diène 27^* est à l'origine de la formation de **19** qui n'est obtenu que par l'utilisation de photosensibilisateurs spécifiques de triplet. Irradié dans les mêmes conditions que le diène en présence d'acétonaphtone, il reste stable, mais il s'isomérisé en **16** et **17** en présence de benzophénone. Ces deux expériences montrent (i) que l'énergie de triplet de la double liaison de l'éther allylique **19** est comprise entre 59 et 66 kcal mole⁻¹ (inférieure à celle de **8**) et (ii) que **19** est un produit photochimique primaire qui disparaît progressivement au profit de **16** et **17** lorsque l'irradiation en présence de benzophénone se prolonge. Présent dans l'irradiation au sein du benzène (à condition de neutraliser l'acidité induite) et dans les irradiations avec les photosensibilisateurs spécifiques, absent dans l'irradiation directe (même en milieu alcalin), **19** est donc un produit photochimique primaire issu de 27^* .

La formation de l'éther allylique tertiaire **19** peut être expliquée par l'attaque du nucléophile $^-\text{OCH}_3$ sur un

[†]Dans un mémoire issu de notre laboratoire,²⁶ nous avons postulé l'existence d'un carbocation [C5'] engendré par irradiation du 3β - 5β cyclo, hydroxy- 6β cholestane. Ultérieurement des résultats publiés par Cristol¹¹ ont montré que ce produit restait inerte lorsque l'irradiation est effectuée à l'abri strict de l'oxygène. Le réarrangement que nous avons observé n'était pas en réalité photochimique, mais ionique, et dû à la formation d'acide formique par irradiation du méthanol en présence d'oxygène.¹⁰

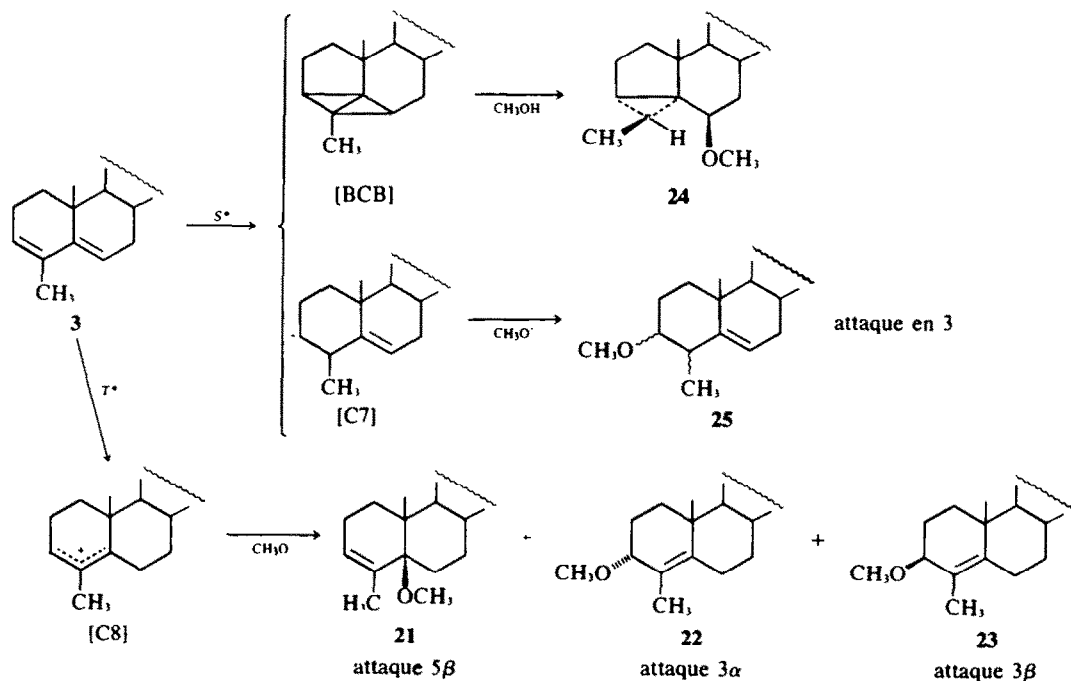
carbocation [C6] engendré par la protonation sur la position 6 du diène $2T^*$. Cet intermédiaire est formellement analogue à [C4] issu de la protonation de $2S^*$, mais il en diffère, puisque le nucléophile attaque le carbone 5 par la face β , de façon stéréospécifique pour donner **19**, alors que [C4] n'est attaqué que sur le carbone 3. Cette addition en 5β est donc tout à fait comparable à celle rapportée plus haut pour le diène $1T^*$.



La formation des éthers **16** et **17** issus de $2T^*$ s'explique par attaque du nucléophile sur [C6] également, mais en position 3. On observe la formation de **16** (3β méthoxy) et **17** (3α méthoxy) avec une sélectivité faible comparée à celle que nous avons notée lors de l'attaque de [C4] issu de $2S^*$. L'explication proposée par Kropp²⁰ et que nous avons avancée lors de la discussion relative au diène $1T^*$ pourrait s'appliquer à $2T^*$ également et justifier la prépondérance de **16** sur **17** et la stéréosélectivité de la formation de **19**.

impliquant pour la désactivation de l'état excité triplet la protonation sur C_6 menant au carbocation [C7] sur lequel l'attaque nucléophile se produit en 5β pour donner **21**. Il est tout à fait plausible que **22**, **23** puissent provenir, soit d'un réarrangement allylique de **21**, soit d'un carbocation [C7], soit des deux à la fois. Les produits provenant de $3S^*$ sont **24** qui dérive du [B.C.B.] intermédiaire et **25** dont la formation ne s'explique que par la protonation de la double liaison 3-4. L'hydrocarbure dont nous avons décelé la présence ne se forme qu'en présence d'une source de protons et implique sans doute un carbocation comme intermédiaire. Remarquons que le benzène induit

Photochimie du méthyl-4 cholestadiène-3,5 3



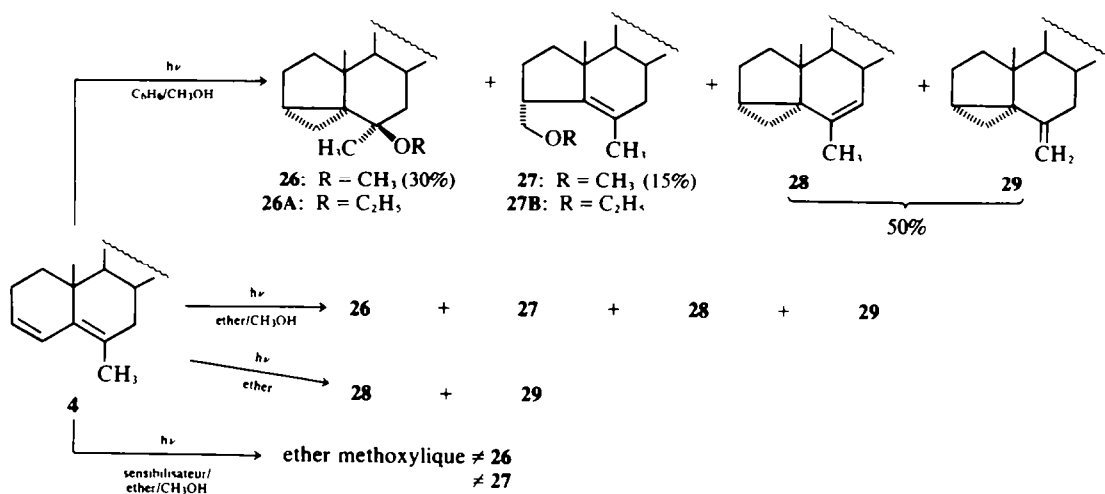
La réaction effectuée au sein d'un mélange éther-méthanol (1:4) est positive en présence d' α -acétonaphtone, de β -acétonaphtone et de benzanthrone, et livre **21**, **22** et **23** en quantités très faibles, identifiés cependant par chromatographie sur couche mince. En l'absence de ces photosensibilisateurs, on obtient **24** (30%), **25** (50%), un autre éther insaturé (10%) et un isomère du diène de

uniquement la formation de produits issus du diène $3T^*$, comme c'était le cas pour le diène **1**.

Il faut noter que la formation des trois éthers **21**, **22** et **23** obtenus à partir de $3T^*$ est tout à fait comparable à la formation de **8**, **9**, **10** à partir du diène $1T$ et à celle de **16**, **17**, **19**, à partir de $2T^*$. L'attaque du nucléophile en position 5 se produit donc par la face β de manière spécifique,† comme pour $1T^*$ et $2T^*$ à la différence de l'attaque sur le carbocation secondaire porté par C_3 . Le diène $3S^*$ livre deux éthers **24** et **25** différents de ceux obtenus à partir de $3T^*$.

† Les causes de la stéréosélectivité de l'attaque en 5β sur les diènes T^* **1**, **2** et **3**, seront discutées plus loin.

Photochimie du méthyl-6 cholestadiène-3,5 4

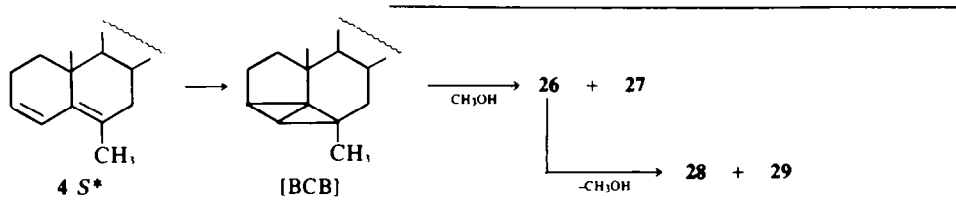


Just *et al.*⁶ ont obtenu, 26A, 27B, 28 et 29 en irradiant le diène 4 au sein d'un mélange pentane/éthanol. Notre irradiation directe au sein du mélange éther/méthanol s'est donc déroulée de manière tout à fait identique à la leur et a livré 26, 27, 28 et 29 déjà obtenus par irradiation dans le mélange benzène/méthanol.

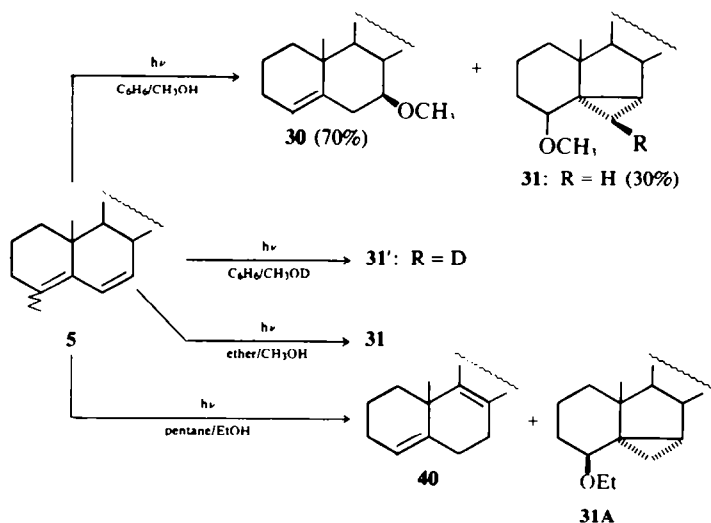
Les produits obtenus par irradiation au sein du benzène sont identiques à ceux obtenus par irradiation directe et proviennent du diène $4S^*$. L'éther obtenu de manière univoque à partir du diène $4T^*$ n'est pas retrouvé parmi les produits fournis par l'irradiation dans le benzène. La formation de 26 et 27 s'explique donc à partir du [B.C.B.], comme Just *et al.* l'ont proposé,^{6,7} tandis que 28 et 29

résultent de transformations secondaires subies par 26.

L'absence de produits issus du diène triplet au cours de l'irradiation au sein du benzène constitue la seule exception que nous ayons rencontrée pour laquelle nous ne disposons pas d'une explication qui puisse être satisfaisante. En effet, ceci ne signifie pas que le benzène n'ait pas transféré son E_T à 4, car la désactivation $4T^* \rightsquigarrow 4S_1^0$ pourrait être favorisée par la présence du méthyle et être plus rapide que le processus bimoléculaire menant à des produits d'addition. Cependant, le fait que soit obtenu par photosensibilisation spécifique un produit résultant de l'addition d'une molécule de méthanol sur 4 va à l'encontre de cette explication.

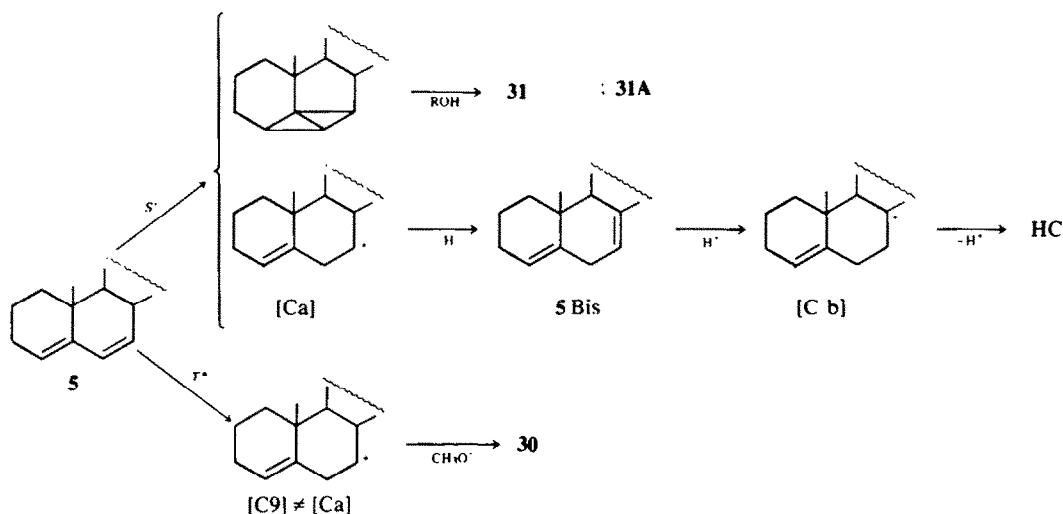


Photochimie du cholestadiène-4,6 5



Nous n'avons pas effectué l'irradiation de **5** au sein d'un solvant transparent car les travaux de Gassman *et al.*⁸ sont suffisamment bien détaillés et réalisés dans des conditions très comparables aux nôtres.

Les éthers cyclopropaniques **31** et **31A** proviennent certainement du diène excité à l'état singulet par l'intermédiaire d'un bicyclobutane subissant l'attaque thermique par le méthanol comme cela a été établi pour **5** par Gassman *et al.* Cependant, l'existence du diène déconjugué HC pour la formation duquel les auteurs précités ne proposent aucune explication, dénote certainement l'intervention d'un processus de désactivation de $5S^*$ par protonation. Nous proposons un chemin réactionnel impliquant une suite de carbocations dont le premier [C a] doit posséder une géométrie qui favorise l'élimination de l'hydrogène axial en position 8 pour donner la double liaison 7-8. L'excitation directe de cette double liaison est possible¹⁶ et conduit par un processus identique de protonation-déprotonation à [C b] puis à HC.

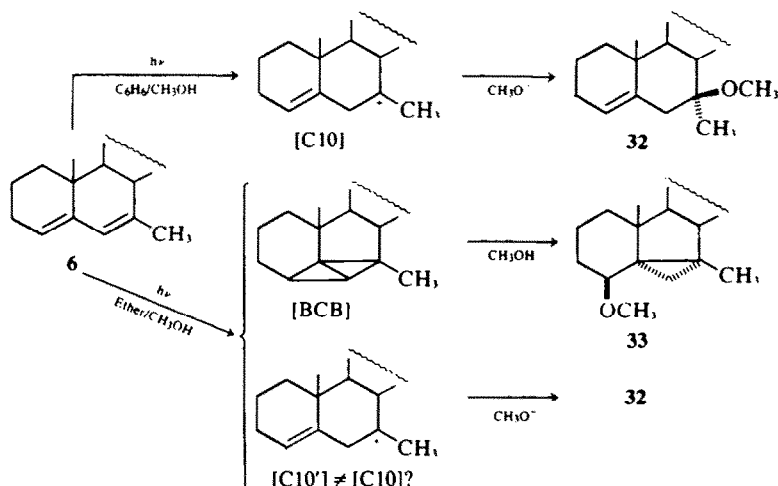


L'irradiation dans le mélange éther/MeOD nous a livré **31'** 6 β -d, attendu; il ne nous a pas été possible de séparer correctement le mélange des diènes **5**, 5^{Bn} et HC isomères ce qui nous prive de la confirmation expérimentale.

L'irradiation dans le mélange benzène-méthanol donne deux produits dont l'un, **31**, provient du diène $5S^*$ par l'intermédiaire du [BCB]. Nous inclinons à penser que

établir les structures. Quant à l'irradiation directe, dans le mélange éther:méthanol = 1:4, elle livre **32** et **33**.

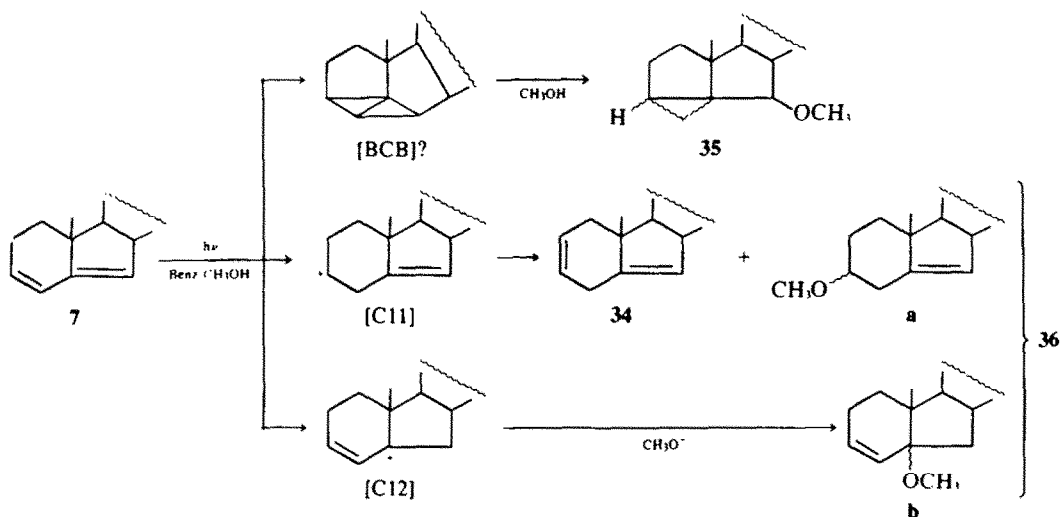
Il faut relever que le diène $6S^*$ est susceptible de se désactiver par formation d'un BCB, conformément aux résultats de la littérature, et aussi par protonation de la double liaison 6-7 pour donner le carbocation tertiaire [C10'] d'où dérive **32**. Remarquons enfin que, dans la



limite de l'analyse des produits de réaction, ni [C10] ni [C10'] ne mènent à un diène déconjugué comme cela a été observé pour 5. L'intermédiaire [C10'] est tertiaire et plus stable que [C a] et possède sans doute une conformation défavorable à l'élimination de l'hydrogène β .

Photochimie du B nor cholestadiène-3,6 7

Nous ne disposons que d'une quantité restreinte de diène 7 sur laquelle nous avons effectué l'irradiation photosensibilisée (benzène: méthanol) qui a livré 34, 35 et un mélange inséparable composé très probablement de 36a et 36b.[†]



35 possède un cyclopropane dont nous n'avons pu préciser la configuration. Aussi l'intermédiaire bicyclobutanique représenté sur le schéma l'est à titre d'hypothèse par analogie avec les exemples précédents; et si 35 possède la configuration $3\beta,5\beta$, il provient de $7S^*$.

34 et 36a résultent de la désactivation du diène $7S^*$ ou T^* par un processus de protonation prenant place initialement sur la double liaison C3-C4 pour donner un carbocation [C 11]. Celui-ci peut alors évoluer soit vers le diène déconjugué 34 par déprotonation, soit vers 36a par addition du nucléophile.

36b dont la structure est hypothétique proviendrait du diène $7S^*$ ou T^* qui se désactiverait par un processus de protonation prenant place sur la double liaison C5-C6 pour donner le carbocation [C12]. L'attaque nucléophile sur celui-ci mènerait à 36b analogue de 8, 10 et 21.

Dauben *et al.*[†] rapportent que l'irradiation de 7 dans le pentane suivie d'addition de méthanol à l'obscurité, livre un dimère (80%) et un alcool (5%) dont ils ne précisent pas les structures. Nous n'avons retrouvé dans notre irradiation au sein du benzène ni l'un ni l'autre de ces deux produits qui sont probablement issus de réactions radicalaires.

DISCUSSION DE LA PHOTOCHEMIE DES DIENES TRANSOÏDES

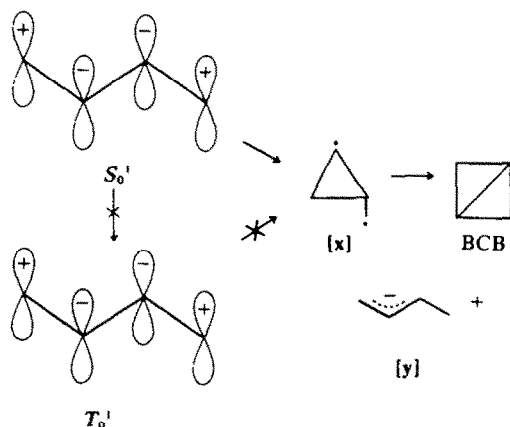
Pour les diènes transoïdes, Dauben *et al.*[†] ont émis l'hypothèse que les processus de désactivation menant aux intermédiaires d'où dérivent les produits finaux interviennent sur des états fondamentaux vibrationnelle-

ment excités S_0^0 et S_n^0 , provenant respectivement de S^* et T^* . La différence d'énergie vibrationnelle expliquerait que le premier évolue vers le [BCB] et que le second subisse un processus de protonation.

Nous pensons qu'il est peu probable que ce dernier intervienne plus rapidement que la désactivation vibrationnelle, même à l'intérieur d'une cage de solvant (CH_3OH). D'autre part, si la protonation devait intervenir sur un diène S_n^0 , celui-ci devrait comporter une double liaison intracyclique trans, dont l'existence est peut-être possible en série décalinique¹⁷ mais est très peu probable sur un squelette rigide.

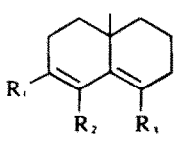
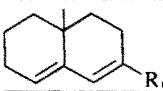
Désactivation des diènes singulet

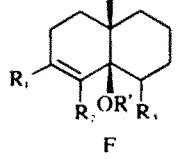
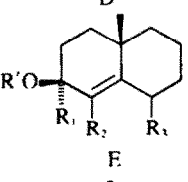
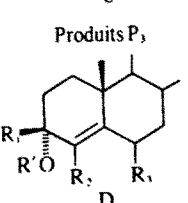
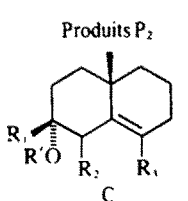
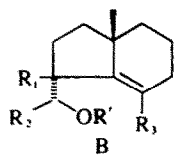
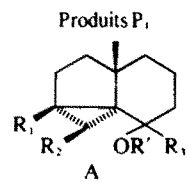
La formation du [BCB] par isomérisation de valence du diène S^* est permise par les règles de conservation de la symétrie des orbitales. Pour le butadiène et ses dérivés, Srinivasan *et al.*^{27,28} postulent un biradical cyclopropylméthyl X comme intermédiaire entre S_n^* et le BCB. En ce qui concerne les diènes et triènes intracycliques, Dauben *et al.*, dans un mémoire récent²⁹ admettent que la désactivation intervient sur S_0^1 et formulent cet état sous une forme ionique allyl-cation, méthylène-anion Y. La formulation Y pourrait rendre compte de nos résultats en série stéroïde où à côté des produits de type P1, issus du BCB nous obtenons ceux de type P2 (18, 25, 30, 32 par irradiation des diènes 2, 3, 5 et 6; le rôle du méthanol serait alors de stabiliser la forme ionique Y.



[†]Nous remercions de Dr. J. Fajkos (Prague) pour un don de 2 g de diène 7.

Produits de photochimie des diènes transoides

 R_1 R_2 R_3	Irradiation	Produits							Ref.
		P ₁		P ₂	D	P ₃		Divers	
		A	B	C			E		F
$R_1 = R_2 = R_3 = H$ stéroïde decaline 1	a	12	13						*
	b	12A	+						(3a,b)(6)
	e				8	9	10	11	*
I	b	+	+						(4)(5)
	c	+	+						(4)
	f		+		+	+			(4)
$R_1 = CH_3; R_2 = R_3 = H$ 2	a	14		18	16	17		15	*
	b	A	B	C				HC**	(7)
	e				16	17	19		*
II	b	+							(4)(5)
	b'	+		+	+	+			(4)(5)
	f				+	+	+		(5)
$R_2 = CH_3; R_1 = R_3 = H$ 3	a	24		25					*
	e				21	22	23		*
III	c			+				HC**	(4)(5)
$R_1 = CH_3; R_2 = R_3 = H$ 4	a	26	27					HC**	*
	c	26A	27B					HC**	(7)
	e	26	27						*
IV	b	+		+					
 5: R₁ = 4	a	31'						HC**	*
	b	31A							(8)
	e			30					*
6: R₁ = CH₃	a	33		32					*
	e			32					*



Irradiations directes

^aEther/méthanol. ^bPentane, puis addition de méthanol, d'éthanol ou d'eau à l'obscurité. ^cPentane/méthanol (concentrations variables). ^dMéthanol ou éthanol.

Irradiations photosensibilisées

^aEther + photosensibilisateurs de triplet (concentration équimolaire avec celle du diène. ^bMéthanol + naphthalène (concentration non précisée) (5).

*Présent mémoire.

**Dauben *et al.* obtiennent dans toutes les irradiations selon b, b' ou c des quantités variables d'hydrocarbures H.C. isomères des diènes I, II, III et IV dont ils ne précisent pas les structures (sauf pour III).

Nos résultats doivent être comparés, en premier lieu à ceux obtenus par les autres auteurs qui ont étudié la série stéroïde. Il ressort de l'examen du tableau que les deux produits de type A et B dérivant de l'intermédiaire bicyclobutane (catégorie P₁) existent pour les diène 1 et 4. Le diène 2 nous a livré uniquement 14 (type A) tandis que Just⁷ obtenait les deux produits de catégorie P₁ attendus:

2A et 2B. Les résultats rapportés par Dauben en série bicyclicque sont tout à fait comparables à ceux observés en série stéroïde. En série Δ⁴-6, tout comme Gassman,⁸ nous obtenons 31 à partir de 5, et nous observons que des produits B-nor, (analogues des produits de type B en série Δ³-5) sont absents, aussi bien dans l'irradiation du diène 5 que dans celle de 6.

La présence aléatoire de produits A-nor de type B, est liée aux conditions d'ouverture thermique du [BCB] qui est le produit photochimique primaire issu des diènes S^* .^{1a,b,7,23,24,30} L'existence de cet intermédiaire est certaine puisqu'il a pu être isolé en série bicyclique, d'une part, et que d'autre part, les éthers cyclopropaniques de type A sont toujours présents dans les irradiations directes.

En série bicyclique, Dauben *et al.*^{4,5} irradiant le diène II selon b' obtiennent IIA, (produit de catégorie P1), isolé également par irradiation selon b; IIC, (produit de catégorie P2) analogue de 18; IID et IIE (catégorie P3) analogues de 16 et 17 accompagnés IIF dont l'analogue 19 est absent après irradiation directe de 2.

Dans ces expériences, Dauben *et al.* observent une augmentation des quantités de composés de type ionique IIC, IID, IIF, IIE et une diminution concomitante des produits P1 (IIA issu du BCB) lorsque la concentration en méthanol augmente. Parce que cet auteur attribue au diène T^* l'origine des produits de type ionique, il suggère que le méthanol, solvant polaire, favorise le croisement intersystème $S^* \leftrightarrow T^*$. Or, une étude systématique réalisée ultérieurement par Saltiel *et al.*^{21,2b} écarte la possibilité d'un tel processus et souligne le fait qu'une différence d'énergie de l'ordre de 50 kcal mol⁻¹ entre ES^* et ET^* est, de toute manière, de nature à interdire ce processus. Il est hautement probable que ce résultat, acquis en série aliphatique est applicable en série cyclanique (bicyclique ou stéroïde) puisque nous avons montré que pour les diènes 1 à 7 $ES_1 - ET_1 = 45$ kcal mol⁻¹.¹ Parmi plusieurs interprétations que Dauben *et al.* esquissent, sans privilégier l'une d'entre elles, la suivante nous semble devoir prévaloir: si l'on admet que l'augmentation de la concentration en méthanol a simplement pour effet de favoriser un processus bimoléculaire (en l'occurrence, la protonation du diène S^* menant à un carbocation), les résultats discutés plus haut deviennent cohérents et permettent en outre d'interpréter de manière simple la différence entre les irradiations du diène II selon b et b'.

Dans le premier cas, il est logique d'obtenir IIA (catégorie P1) puisque l'irradiation est effectuée dans le pentane seul, le méthanol étant ajouté ensuite à l'obscurité, tandis que, dans le second, le diène IIS* subit une désactivation soit intramoléculaire menant au BCB puis aux produits de catégorie P1, soit bimoléculaire (protonation) menant à IIC (catégorie P2) et aux trois produits P3: IID, IIE, IIF. Rappelons que 2S* livre 16 et 17 analogues de IID et IIE.

Nous constatons que le processus intramoléculaire de fermeture conrotatoire prend place de manière exclusive pour les diènes I et I (les moins substitués de la série Δ^1) et que pour tous les autres (en particulier 2 et II, 3 et III, 5 et 6) il est moins favorisé. Les causes en seraient, selon nous, la présence de substituants méthyle supplémentaires (diènes 2 et II, 3 et III, 4 et IV) ou une structure différente (diènes 5 et 6 en série Δ^4-6) qui introduiraient, dans l'état de transition menant au BCB des interactions qui n'existaient pas (ou sont minimes) pour les diènes S^* I et I. Le processus bimoléculaire de protonation entre alors en jeu et mène aux produits de catégorie P2 si la concentration en méthanol est suffisante. La désactivation des diènes S^*

serait donc fonction de leur structure laquelle contrôle la conformation de l'état excité, et de la composition du milieu réactionnel. Une subtile balance existe entre ces facteurs; par exemple, il semble que la conformation de IIS*, (série décalinique), puisse permettre la protonation sur le carbone 6 et l'attaque nucléophile en position 5 β , alors que 2S* (série stéroïde) ne permet pas ce genre d'attaque, observée seulement sur 2T*.

Désactivation des diènes T^*

La relaxation vibrationnelle des diènes s trans excités à l'état triplet par transfert d'énergie produit des espèces excitées non planes. Pour les diènes aliphatiques, cette espèce pourrait être un biradical-1,4 si la distorsion se produit symétriquement aux deux extrémités du système diénique, tandis qu'un biradical, allyl-méthylène plus stable existerait si la distorsion était localisée sur une extrémité de la molécule.^{2b}

C'est la première qui existe en série aliphatique, mais la seconde pourrait être la forme dominante pour les diènes bicycliques rigides. Nous remarquons qu'aucun produit (résultant d'un biradical-1,4) n'est obtenu à partir des diènes 1 à 6 excités dans leur état T^* par photosensibilisation. La formation de IB au cours de l'irradiation de I photosensibilisée par le naphthalène constitue une anomalie. Dans un mémoire précédent,¹ nous avons suggéré que l'origine de IB serait non pas le BCB mais un exciplexe (naphtalène—I). Le diène II, photosensibilisé dans les mêmes conditions (naphtalène) ne donne pas de produit de catégorie P1, ce qui va à l'appui de notre explication si l'on admet qu'en ce qui concerne la formation d'exciplexe, la série bicyclique étudiée par Dauben ressemble plus à la série aliphatique (où l'exciplexe se forme d'autant plus difficilement que le diène est plus substitué^{2b}) qu'à la série stéroïde.

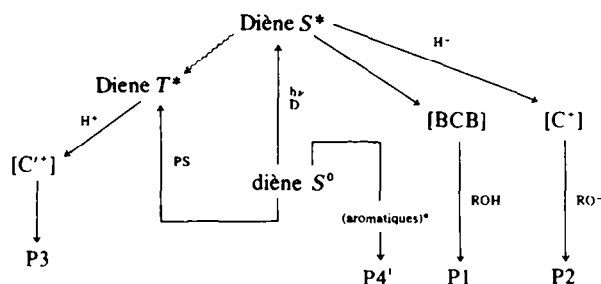
L'absence de produit issu du BCB dans les irradiations photosensibilisées ne constitue pas un argument déterminant contre l'existence du biradical-1,4 dans l'état T^* . Cependant, au cas où ce biradical existerait, il faut admettre qu'il posséderait une géométrie différente de celui issu de S^* et défavorable à la formation du B.C.B.

La désactivation bimoléculaire implique des carbocations provenant de la protonation de la protonation de T_n^+ dont nous avons discuté la structure lors de l'étude des diènes 1 à 6. Nous savons que la géométrie de T^* est différente de celle de S_0^+ ; nous suggérons qu'elle est de type allyl méthylène et que, compte tenu de l'énergie potentielle du diène intracyclique T^* et de la polarité du solvant, la réaction de type ionique menant aux carbocations peut prendre place.

Le site de la protonation de T^* n'est pas le même que celui de S^* puisque les éthers tertiaires 8, 19, 21 résultant d'une attaque nucléophile stéréospécifique sur le carbone 5 des diènes T^* 1, 2 et 3 ne sont jamais obtenus par irradiation directe. L'attaque du nucléophile sur le carbone 3 des carbocations [C3] [C6] [C8] menant respectivement aux éthers 9 et 10; 16 et 17*; 22 et 13 n'est pas stéréospécifique. L'hypothèse proposée par Kropp²¹ pour expliquer la formation stéréospécifique de 8 (vide supra) ne peut être exclue, mais ne nous semble pas suffisante pour expliquer ce phénomène. En effet, lorsque les diènes 1, 2 et 3 sont irradiés non plus dans le benzène (servant à la fois de solvant et de photosensibilisateur) mais dans le cyclohexane en présence de divers photosensibilisateurs (en quantités équimoléculaires ou voisines de celles-ci), ils livrent les

¹Le processus bimoléculaire subi par le diène 2S* sur le carbone tertiaire 3 est probablement différent de celui subi par 2T* puisque le rapport 16/17 n'est pas le même dans les deux cas.

²Nous n'avions pas encore rapporté la formation des éthers 16, 17, 22, 23, lorsque Kropp a publié son article.



mêmes produits, alors que leur aptitude à former des complexes n'est manifestement plus la même.

C'est donc, selon nous, la conformation des diènes T^* 1, 2 et 3 et des carbocations qui en proviennent par protonation qui expliquerait que le nucléophile puisse approcher en position 5 par la face supérieure uniquement (attaque β) et en position 3, plus dégagée, par les deux faces.

CONCLUSION

L'analyse des conformations dans l'état fondamental a permis à Dauben *et al.*³³ de prévoir selon lequel des deux processus électrocycliques permis allaient se désactiver certains diènes cisoides cyclaniques. Par contre, une tentative pour relier la réactivité photochimique à la structure effectuée sur des hexadiènes-1,5 one-3 par Gibson *et al.*³⁴ n'a pu aboutir. Pour ce qui concerne les diènes transoides qui font l'objet de ce mémoire, l'examen des modèles moléculaires ne permet pas d'observer de différences significatives entre les conformations des diènes 1 à 6 dans l'état fondamental et montre simplement que les diènes bicycliques I à IV possèdent une mobilité conformationnelle supérieure à celle des cholestadiènes où le cycle B est particulièrement rigide. Nous avons été amenés à supposer, que ce sont les conformations des molécules diéniques excitées (variables en fonction de la

† Dans un travail réalisé dans notre laboratoire, nous avons pu, grâce à des réactions d'addition et de fragmentations intramoléculaires subies par des alcools allyliques et homoallyliques stéroïdes, obtenir des indications sur les conformations d'une double liaison intracyclique excitée dans son état T^* .¹⁹ Nous avons tenté une approche de ce type en irradiant des diénols stéroïdes hydroxy-3 β cholestadiène-4,6 et hydroxy-7 β cholestadiène-3,5 et nous pouvons observer de réactions intramoléculaires ni par excitation directe, ni par photosensibilisation.

‡ La photochimie du diène 7 reste cependant relativement mal explorée. Il est évident que le comportement de type ionique existe pour $7T^*$ (et peut-être pour $7S^*$). La structure B nor-stéroïde qui conditionne par le biais de la conformation des états excités la réactivité photochimique de ce diène est trop différente de celle des diènes 1 à 6 pour que la comparaison avec la réactivité de ceux-ci puisse être fructueuse.

structure pour un même état excité, et différentes selon qu'il s'agit du S^* ou du T^*) qui exercent un contrôle sur la désactivation, et donc sur la nature des produits.

La prévision de la réactivité photochimique des diènes transoides est donc fort délicate, puisque les informations concernant les conformations des états excités, dont des éléments existent pour l'éthylène³⁵ et le norbornène,²¹ n'existent pas à notre connaissance pour des molécules plus complexes.

Les résultats obtenus au cours de ce travail permettent néanmoins de proposer un schéma réactionnel concernant la photochimie des diènes transoides. En particulier, écartant comme intermédiaire S_0^1 et S_0^2 , au profit de S_0^1 et T_0^1 , ce schéma peut s'appliquer aussi aux diènes aliphatiques étudiés par Barltrop³⁸ et expliquer la formation de produits de type ionique. D'ailleurs, la protonation des états excités de diverses oléfines est souvent mentionnée dans la littérature.³⁷⁻⁴⁰ Nous pensons que le présent travail fait ressortir l'importance du problème posé par l'étude des conformations des diènes excités.

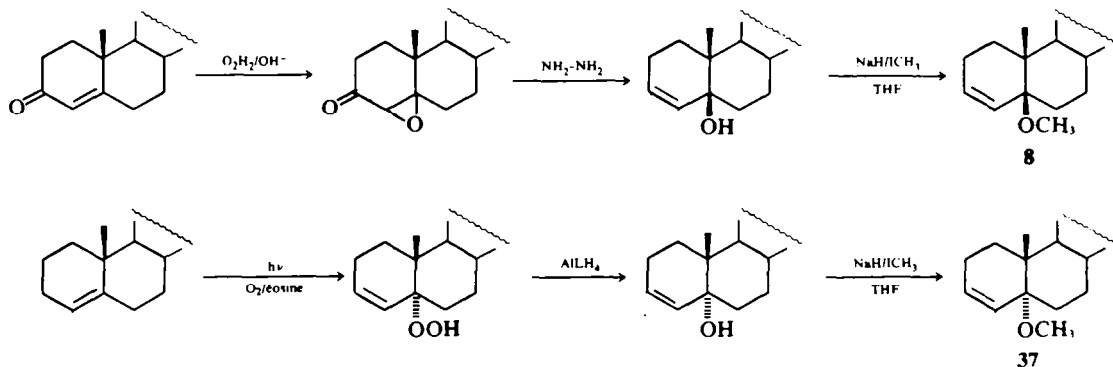
STRUCTURE DES PRODUITS PHOTOCHIMIQUES

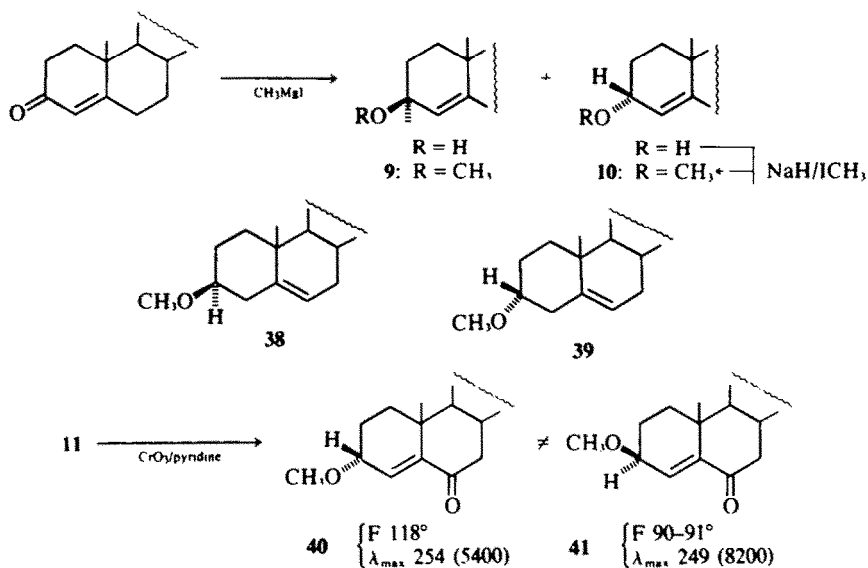
Méthoxy-5 β cholestène-3, 8

Une synthèse stéréospécifique à partir de la cholestène-4 one-3 a été effectuée. Données spectrales: masse PM = 400; IR 1082 cm^{-1} (éther); RMN: singulet à 3-17 ppm (OCH_3), partie AB(2H) d'un système ABX ($J_{AB} = 12$ Hz) centrée sur 5-46 et 5-88 ppm attribuée à H_1 et H_4 . Le diastéréoisomère 37 a été préparé par une suite de réactions dont la première est la photooxydation du cholestène-4¹ donnant l'hydroperoxide 5 α , ène-3 transformé en méthoxy-5 α cholestène-3. Il faut noter le déplacement important du méthyle 19 selon la configuration du méthoxyle en 5: 0-9 ppm pour 8, 1-25 pour 37.

Méthoxy-3 β cholestène-49 et méthoxy-3 α cholestène-410

9: masse PM = 400; IR 1095 cm^{-1} (éther); RMN: singulet (3H) à 3-31 ppm (OCH_3 , 3 β); multiplet (1H) à 3-70 ppm (proton 3 α), singulet (1H) à 5-33 ppm (proton H_4). 10: Masse PM = 400; IR 1090 cm^{-1} (éther); RMN: singulet (3H) à 3-31 ppm (OCH_3 , 3 α), multiplet (1H) à





3-60 ppm, doublet (1H) $J_{\text{H}_3, \text{H}_4} \approx 5$ Hz à 5-44 ppm (H_4).

Les deux alcools résultant de la réduction de la cholestène-4, one-3 ainsi que le cholestérol et l'épicholestérol⁴² sont méthoxylés et donnent respectivement **9**, **10**, **38** et **39**.

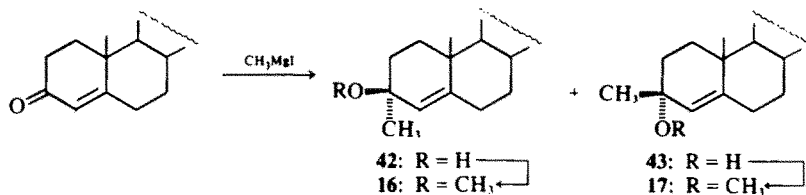
Méthoxy-3 α hydroxy-6 β cholestène-4 **11**

Masse PM = 416; IR 3460 cm^{-1} (OH) et 1078 cm^{-1} (éther); RMN: singulet (3H) à 3-34 ppm (OCH_3 , 3 α), multiplet (1H) à 3-60 ppm (H 3 β) doublet (1H) à 5-70 ppm ($J \approx 5$ Hz) (H_4), le couplage entre ces deux protons avec une constante de 5 Hz indique que le proton H_3 est β équatorial et que le méthoxyle est donc 3 α axial. L'alcool est secondaire et $\text{H}_6\text{-C-OH}$ apparaît sous forme d'un

(oléfine); RMN: singulet (3H) à 3-18 ppm (OCH_3), singulet (1H) à 5-11 ppm (H_4), **17**: Masse PM = 414; IR 1095 cm^{-1} (éther) 1660 cm^{-1} (oléfine); RMN: singulet (3H) à 3-20 ppm (OCH_3), singulet (1H) à 5-22 ppm (H_4). Ces données spectrales ne permettent pas de choisir; l'action de l'iode de méthyl-magnésium sur la cholestène-4-one-3 fournit les deux hydroxy-3 méthyl-3 cholestène-4 diastéréoisomères **42** (possédant un alcool de configuration 3 β e 1060 cm^{-1} en IR) et **43** de configuration 3 α (1020 cm^{-1}).⁴⁵ La méthoxylation fournit **16** et **17** identiques aux produits de photochimie.

Méthyl-3 α , méthoxy-3 β cholestène-5 **18**

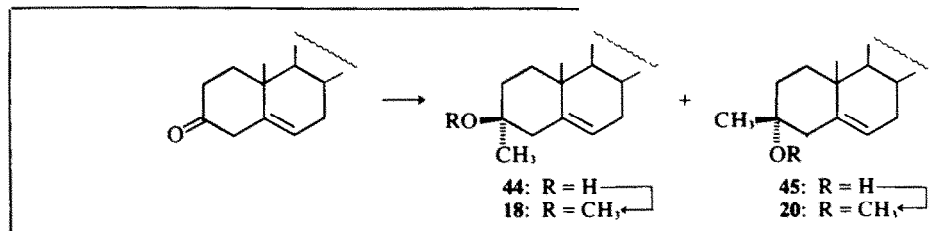
Masse PM = 414; IR 1130 cm^{-1} (éther); RMN: singulet



triplet caractéristique d'une configuration 6 α équatoriale.⁴³

L'oxydation de **11** donne la cétone conjuguée **40** ce qui place l'alcool en C₆. Cette cétone ne diffère donc de **41** que par la configuration du méthoxyle.^{44†}

(3H) à 3-24 ppm (OCH_3), multiplet (1H) centré sur 5-30 ppm (H_6). Par action de l'iode de méthyl magnésium sur la cholestène-5 one-3, on obtient les deux alcools isomères **44** et **45** déjà décrits.⁴⁶ La méthylation de **44** donne **18** identique au produit de photochimie.‡



Méthyl-3 α méthoxy-3 β cholestène-4 **16** et méthyl-3 β méthoxy-3 α cholestène-4 **17**

16 masse PM = 414; IR 1075 cm^{-1} (éther) 1660 cm^{-1}

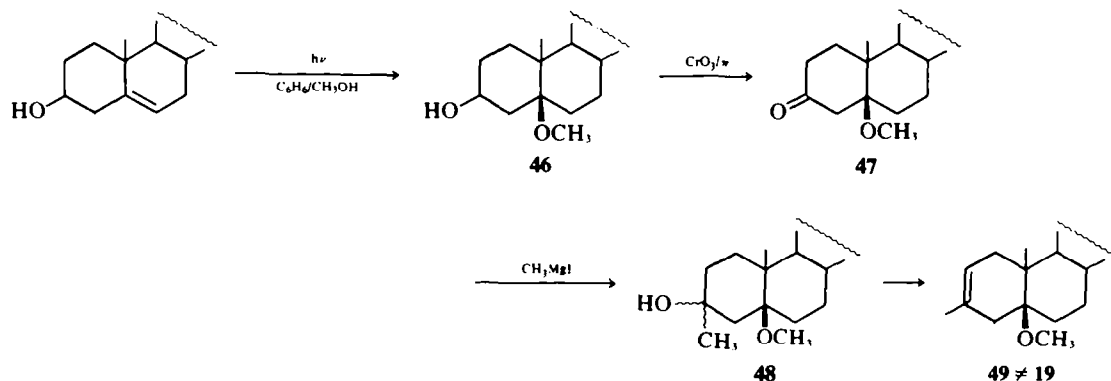
Méthyl-3 méthoxy-5 β cholestène-3 **19**

Masse: PM = 414; IR 1090 cm^{-1} (éther); RMN: singulet (3H) à 3-15 ppm (OCH_3), singulet (1H) à 5-22 ppm (H_4), singulet (3H) à 1-68 ppm (CH_3 , en 3), singulet (3H) à 0-9 ppm (CH_3 , en 19). Une suite de réactions effectuées à partir du cholestérol nous a permis d'obtenir successivement **46**,^{47a} **47**^{47b} **48**, et **49**. Nous n'avons pu orienter la déshydratation de **48** pour former la double liaison C₅-C₆,

† Nous remercions Mr. S. Julia pour un échantillon de **41** et pour d'utiles discussions concernant la structure de **11**.

‡ Cet éther a été également obtenu par Mr. Benechie (I.C.S.N.), Bull. Soc. Chim. Fr. 1092, 2126 (1972).

sans doute à cause de la jonction cis des cycles A et B.



Méthyl-4 méthoxy-5 β cholestène-3 21

Masse: PM = 414; IR 1095 cm^{-1} (éther), 1660 cm^{-1} (oléfine) RMN: singlet (3H) à 3.20 ppm (OCH_3), multiplet (1H) à 5.70 ppm (H_3), singlet (3H) à 1.60 ppm (CH_3 en 4), singlet 3H à 0 \geq 9 ppm (CH_3 en 19). Seule la structure 21 est compatible avec ces données et le déplacement chimique du méthyle 19 permet d'attribuer la configuration 5 β (cf. 8 et 19).

Méthyl-4 méthoxy-3 α cholestène-4 22 et méthyl-4 méthoxy-3 β cholestène-4 23

22: Masse: PM = 414; IR 1970 cm^{-1} (éther); RMN: singlet (3H) à 3.25 ppm (OCH_3), singlet (3H) à 1.62 ppm. 23 en mélange avec 22: Masse: PM = 414; RMN: singlet (3H) à 3.21 ppm (OCH_3), singlet (3H) à 1.78 ppm. La cétone **50**⁴⁸ traitée par CH_3MgI donne les alcools **51**⁴⁹ et **52**, dont la méthylation respective, fournit **23** et **22**.

Méthoxy-3 ζ méthyl-4 ζ cholestène-5 25

Masse: PM = 414; IR 1050 cm^{-1} (éther) 1660 cm^{-1} (oléfine) RMN: singlet (OCH_3) à 3.22 ppm, multiplet (H_6) à 5.10 ppm, multiplet (1H) à 3.24 ppm (H_3).

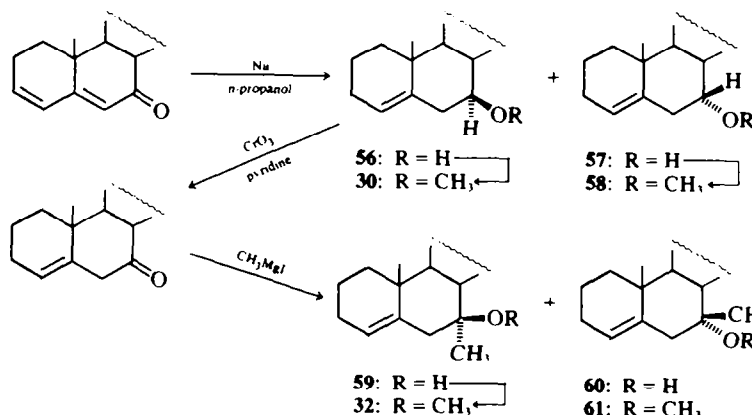
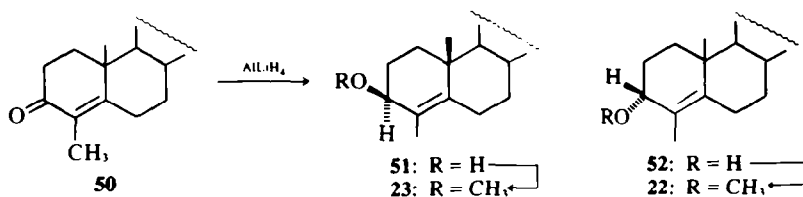
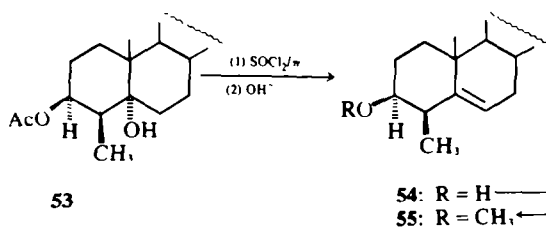
A partir de **53**⁴⁹ nous avons préparé l'éther **55** qui diffère du produit de photochimie **25** par la configuration sur C_3 ou C_4 .

Méthoxy-méthylène-3 ζ méthyl-6 A norcholestène-5 27

RMN: singlet (OCH_3) à 3.20 ppm, massif complexe ($\text{CH}_2\text{-OCH}_3$) étalé entre 3.00 et 3.30 ppm, singlet (3H) à 1.59 ppm.

Méthoxy-7 β cholestène-4 30

Masse: PM = 400; IR 1105 cm^{-1} (éther) 1650 cm^{-1} (oléfine); RMN: singlet (OCH_3) à 3.27 ppm, multiplet (H_7) à 2.65 ppm, multiplet (H_4) à 5.25 ppm.



Une méthode classique⁴⁰ permet de préparer les deux alcools **56** et **57** qui conduisent à **30** et **58**. Le produit de photochimie est identique à **30**.

Méthyl-7 α méthoxy-7 β cholestène-4 **32**

Masse: PM = 414; IR 1080 cm⁻¹ (éther) 1665 cm⁻¹ (oléfine); RMN: singulet (OCH₃) à 3.05 ppm, multiplet (H₄) à 5.22 ppm. Par oxydation de **56**, nous avons obtenu la cholestène-4 one-7, sur laquelle l'action de l'iodure de méthyl magnésium donne les alcools **59** (1050 cm⁻¹ OH équatorial) et **60** (1010 cm⁻¹ OH axial) cf. **42** et **43**, **44** et **45**. La méthylation de ces alcools donne **32** identique au produit de photochimie et **61**.

B-Nor cholestadiène-2.5 **34**

Masse: PM = 354; UV (λ_{max} 210, ϵ = 4150) diène non conjugué. **35**: Produit en mélange avec un adduit (diène + benzène + méthanol. IR 1090 cm⁻¹ (éther); RMN: singulet (3H) à 3.28 ppm, multiplet (=1H) à 0.44 ppm. Ces données sont compatibles avec la structure **35**.

36a,36b: Ces deux produits sont en mélange inséparable. Masse: PM = 386; RMN deux singulets à 3.26 et 3.36 ppm (OCH₃), un proton oléfinique à 5.32 ppm et un proton cyclopenténique à 6.15 ppm.

Structures des éthers cyclopropaniques

La spectrométrie de masse montre que tous les éthers cyclopropaniques résultent de l'addition d'une molécule de méthanol sur les diènes initiaux. Leurs spectres IR présentent des bandes dans les régions de 3050 cm⁻¹ et de 1100 cm⁻¹ caractéristiques des cyclopropanes d'une part et des éthers d'autre part. C'est en définitive l'analyse des déplacements chimiques et des signaux dus aux protons cyclopropaniques (**51**) et aux protons situés en α du groupement méthoxyle sur les spectres de RMN qui permet l'attribution non ambiguë des structures. La comparaison des spectres de **12** et **66** indique que les deux protons cyclopropaniques portés par le carbone 4 passent de -0.18 et 0.31 ppm pour un cyclopropane de configuration 3 β , 5 β à 0.59 et 0.38 ppm pour son épimère 3 α , 5 α . Ces déplacements sont caractéristiques de la configuration du cyclopropane. Ces attributions de configuration du cyclopropane deviennent univoques si la configuration du substituant en 6 est β . Cette dernière est attribuée par l'examen du signal du proton H₆-C-OCH₃; les constantes de couplage de H₆ avec les protons du méthylène en 7 ne sont pas affectées par la configuration du cyclopropane et sont caractéristiques de la configuration du substituant porté par C6. Pour **63**, H-C₆-OH apparaît à 3.39 ppm sous forme d'un quadruplet mal résolu (allure de triplet) constituant la partie X du système ABX (J_{AX} =

J_{BX} \approx 3 cps) et seul un H axial en 6 α répond à ces données; le proton H-C₆-OH de l'alcool **64** de configuration 6 β équatoriale apparaît en effet sous forme d'un quadruplet centré sur 3.95 ppm (J_{AX} = 10.8 cps, J_{BX} = 4 cps). Nous avons complété cette étude de RMN due principalement à Just *et al.*⁷ par l'analyse des déplacements chimiques du proton H-C₆-OCH₃ en fonction de la configuration du cyclopropane. Nous avons remarqué que pour une configuration 6 α (attribuée d'après les constantes de couplage J_{H₆-H₇}, le déplacement de H-C-OCH₃ est fonction de la configuration du cyclopropane. Il se situe à des valeurs toujours supérieures à 3 ppm pour la configuration 3 β , 5 β (**12**; **14**) tandis que pour la configuration 3 α , 5 α les valeurs sont toujours inférieures à 3 ppm (**15** et **66**).

De plus, pour une même configuration du cyclopropane les déplacements chimiques des protons 6 α et 6 β diffèrent de manière caractéristique.

Cette différence peut être expliquée si l'on examine en projection de Newman les positions des substituants situés sur les carbones 5 et 6.

Dans le cas d'un 3 β , 5 β cyclo cholestane, le proton 6 α se trouve dans le cône d'anisotropie du cyclopropane, ce qui explique son déplacement vers les champs forts (3.39 ppm pour **63**). Le proton 6 β est en dehors de ce cône et il apparaît à champ plus bas (3.95 ppm pour **64**). Ces constatations sont analogues à celles faites par Fajkos⁵² sur des 5-7 cyclo B-homostéroïdes pour le déplacement du méthyl 19 suivant la configuration du cyclopropane.

Une constatation identique est faite pour les 3 α , 5 α cyclo cholestanes. Le proton 6 α est également dans le cône d'anisotropie du cyclopropane, alors que le proton 6 β ne s'y trouve pas. On constate là aussi une différence de déplacement importante: 2.84 ppm pour **15**; 2.78 pour **66** et 3.46 pour **67**.

Les données ci-dessus permettent, en examinant le Tableau 1, de déterminer sans ambiguïté les structures de **12** et **14**. En outre, la comparaison des spectres de **12** et **12'** montre la disparition du proton cyclopropanique situé à champ fort pour le composé deutérié **12'**: le proton qui entre lors de l'ouverture du bicyclobutane, arrive donc en position 4 exo, ce qui confirme les travaux de Dauben *et al.*⁵¹ et ceux de Gassman *et al.*⁵³

La structure de **26** se dégage également de l'examen du même tableau; bien que la comparaison avec l'homologue **26A** ne soit pas aussi concluante, nous attribuons au proton 4 exo le signal centré sur -0.10 ppm et au proton endo celui centré sur 0.09 ppm pour être cohérent avec les attributions précédentes. La configuration du méthoxyle tertiaire en position 6 est fixée par une preuve chimique: L'oxydation chromique de l'alcool **63** donne la cétone **68'**

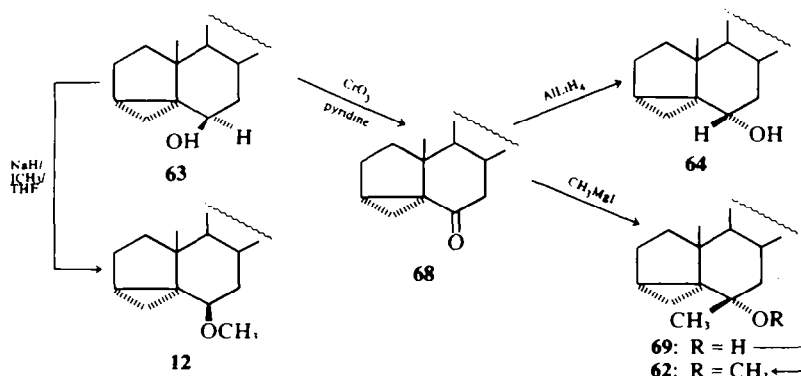
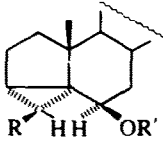
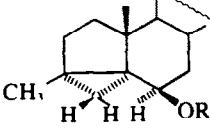
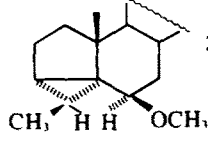
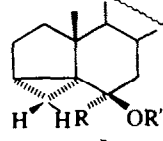
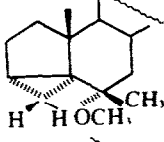
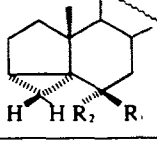

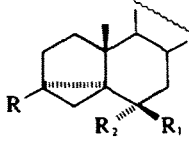


Tableau I. Série cyclo^{3,5}-cholestane

3 β -5 β	Composés	Carbone 4		Carbone 6		Réf
		H exo	H endo	R-O-C ₆ -H (R')		
	12 R = H; R' = CH ₃	-0.18	0.31	3.28	3.04	†
	12' R = D; R' = CH ₃	—	0.31	3.30	3.05	†
	12A R = H; R' = C ₂ H ₅	-0.23	0.27	—	—	(6)
	14 R = CH ₃	-0.40	0.53	3.24	3.09	†
	A R = C ₂ H ₅	-0.47	0.43	3.25	3.09	(6)
	24	—	0.62	3.20	3.09	†
	26 R = CH ₃ ; R' = CH ₃	-0.10	0.09	3.00	—	†
	26A R = CH ₃ ; R' = C ₂ H ₅	0.00	0.00	3.32	—	(7)
	62	0.00	0.36	3.00	—	†
	63 R ₁ = OH; R ₂ = H	-0.14	0.35	—	3.39	(7)
	64 R ₁ = H; R ₂ = OH	—	0.11	—	3.95	(7)
3 α -5 α						
	15 R = CH ₃ ; R ₁ = OCH ₃ ; R ₂ = H	—	0.18	3.33	2.84	†
	66 R = H; R ₁ = OCH ₃ ; R ₂ = H	0.59	0.38	3.33	2.78	‡
	57 R = H; R ₁ = H; R ₂ = OCH ₃	0.59	0.18	3.30	3.46	‡

† Composés obtenus au cours de ce travail.

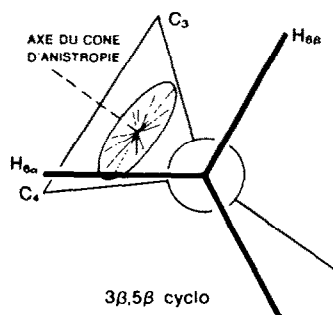
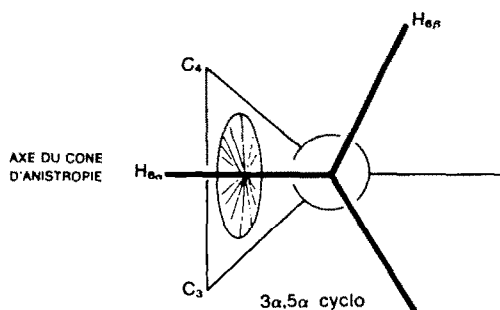
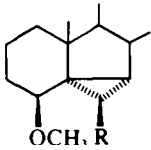
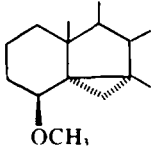
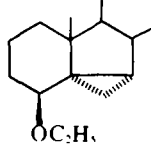
‡ Composés préparés par H. de Marcheville^{57a}: 62: amorphe; $[\alpha]_D = +3.5$; 66: amorphe $[\alpha]_D = +30^\circ$ (+44°).

Tableau 2. Série cyclo^{5,7}-cholestane

$5\beta-7\beta$	Composés	Protons du cyclopropane		Substituant	proton en α	Réf
		6 exo	6 endo			
	31 R = H	-0.30	—	3.29	3.03	†
	31' R = D	—	—	3.30	3.04	†
	33	-0.40	—	3.30	3.12	†
	31A	-0.14	—	—	—	(8)

† Composés obtenus dans ce travail.

sur laquelle l'action du bromure de méthyl magnésium donne l'alcool tertiaire **69**.

Celui-ci, méthoxylé, conduit à l'éther **62**, isomère de **26**, mais qui en diffère par les constantes physiques. Les deux protons cyclopropaniques apparaissent sous forme de signaux complexes centrés sur 0.00 et 0.36 ppm. Nous attribuons à **62** la configuration 6α méthoxyl, car l'alcool tertiaire **69** dont il dérive possède logiquement la même configuration 6α que l'alcool **64** obtenu par réduction avec l'hydrure d'aluminium lithium de la cétone **68**. Par voie de conséquence, **26** possède un méthoxyle de configuration β .

La structure **15** est certaine et on peut vérifier que le déplacement des deux protons cyclopropaniques est bien en faveur d'un $3\alpha.5\alpha$ cyclo cholestane. Quant à la configuration du groupe méthoxyl en 6, elle est établie d'après l'allure du signal du proton α et le déplacement chimique pratiquement identique à celui observé pour **66** qui possède la même configuration au niveau du cyclopropane et du méthoxyl.

$3\beta,5\beta$ cyclo méthyl-6 cholestène-6 **28** et $3\beta,5\beta$ cyclo méthylène-6 cholestane **29**

Le spectre de RMN présente un doublet à 0.25 ppm, un autre doublet à 0.6 ppm, attribuables à deux protons cyclopropaniques, un doublet mal résolu à 4.45 ppm attribuable à un méthylène exo et un singulet à 5.05 ppm attribuable à un proton oléfinique. Le rapport de ces deux derniers signaux étant approximativement 1-1. Plusieurs tentatives de cristallisation et de séparation de ces deux carbures se sont avérées infructueuses. Les données spectrales correspondent à celles décrites par Just pour un même mélange d'hydrocarbures.⁷

La détermination des structures de **31** et **33** repose sur le même type de raisonnement de RMN. Les données bibliographiques rapportent pour **31A** la présence d'un proton cyclopropanique à -0.14 ppm; si l'on admet que ce qui est vrai du cyclopropane $3\beta,5\beta$ l'est également pour le

$5\beta,7\beta$ symétrique, ce signal est attribuable au proton 6 exo.

31 possède un méthoxyle 4β (signal à allure de triplet à 3.03) dû aux couplages $J_{\alpha\alpha}$ et $J_{\beta\alpha}$ avec le méthylène en 3, symétrique du méthylène en 7 de **12**, **12'**, **12A**, **14**, un cyclopropane $5\beta,7\beta$ et un proton 6β exo à -0.30 ppm. Ce dernier disparaît dans **31'** monodéutérié et son attribution se trouve ainsi confirmée. La structure de **33** découle de l'examen du tableau, et il faut noter la presque totale identité des caractéristiques RMN de **33** avec celles de **14** dont il est symétrique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les irradiations sont effectuées au moyen de lampes haute pression plongeantes Hanau Q81 ou Hanovia 450W, dont la lumière n'est pas filtrée, sauf spécification contraire. Le refroidissement est assuré par circulation d'eau dans un manchon de quartz entourant la lampe. Les irradiations sont effectuées sous azote u, et un dégazage préalable est systématiquement pratiqué.

Tous les points de fusion sont pris soit en tube capillaire soit sur un bloc Kofler. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 par le service RMN de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, ou sur un appareil Perkin-Elmer R-12. Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil de type MS9 par le service de Spectrométrie de masse de L'Institut de Chimie des Substances Naturelles. Nous nous sommes appuyés sur les spectres de masse pour connaître les poids moléculaires. Les spectres UV ont été enregistrés en solution dans le cyclohexane Merck (qualité Uvasol) sur un spectrophotomètre Bausch et Lomb Spectronic 505. Les spectres IR ont été enregistrés sur un infrarouge Perkin-Elmer 257. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un appareil Jouan-Roussel type Quick Polarimètre à la température ambiante (20°): solvant: chloroforme; (c ≈ 1%).

Les produits pour lesquels sont indiqués à la fois le point de fusion et le pouvoir rotatoire ont fourni des analyses centésimales (C et H) satisfaisantes. Quelques photoproduits obtenus en quantités faibles et dans un état de pureté qui ne les rendaient pas aptes à être soumis à la microanalyse (et pour lesquels nous n'avons donné ni le point de fusion ni le pouvoir rotatoire) ont néanmoins livré, sauf spécification contraire, des spectres de masse présentant un pic moléculaire M^+ correspondant au poids

moléculaire attendu, un spectre IR et un spectre de RMN interprétables.

CHOLESTADIENE-3,5 1

Le diène **1** est obtenu à partir du cholestérol avec un R¹ = 92%.⁵ F 80°; [α]_D = -118°; UV λ_{max} 228, 235 (ε 18,000); 243 nm.

Irradiation dans benzène-méthanol

Le cholestadiène 3,5 (10 g) est irradié dans 10 l benzène-méthanol (1-4) pendant 15 h par une lampe haute pression Hanau Q 81. L'huile recueillie après évaporation du solvant est reprise dans le pentane pour être chromatographiée sur 250 g d'alumine neutre d'activité II, III. Les deux premières fractions (pentane) livrent 2 g de cholestadiène-3,5 recristallisé dans l'acétone: F = 79°; [α]_D = -118°. Les deux fractions suivantes (pentane) contiennent 1,9 g d'un produit accompagné de plusieurs impuretés; ces deux fractions sont réunies pour être chromatographiées de nouveau sur alumine (80 g). Les fractions 20 à 27 (pentane) contiennent 1 g de produit qui ne cristallise pas même après sublimation et qui est identifié comme étant le méthoxy-5β cholestène-3 **8**: [α]_D = +80°. Dans la fraction 7 un deuxième composé (250 mg) apparaît presque pur. Une séparation sur plaque de silice HF 254 + 366 permet d'obtenir le méthoxy-3α cholestène-4 **10** identique ([α]_D = +14°; spectres IR superposables) au composé préparé par voie chimique. Les fractions 12 à 22 (750 mg), chromatographiées de nouveau sur silice avec le pentane, et les fractions 16 à 24 cristallisées dans l'acétone donnent le méthoxy-3β cholestène-4 **9** identique (F = 73-74°; [α]_D = +30°) au composé préparé par voie chimique. Enfin la fraction recueillie par élution à l'éther, rechromatographiée sur alumine standard (100 g) livre par élution au benzène, **11** (500 mg), F = 146°, [α]_D = +43°.

Irradiation dans benzène-méthanol deutérié

Le cholestadiène-3,5 (800 mg) est irradié dans un mélange de 80 ml de benzène et 20 ml de méthanol deutérié. Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur 40 g d'alumine neutre. La première fraction (pentane) contient 200 mg de cholestadiène-3,5. Le spectre de masse révèle que le diène est en mélange avec un composé de masse 447 (diène + benzène + D). Les fractions suivantes (pentane) contiennent 150 mg d'un produit purifié par chromatographie sur plaque analytique de silice HF 254 + 366 qui est le 3β,5β cyclo-méthoxy-5β cholestane **4β d**, **12'**.

Les fractions éluées avec un mélange pentane-benzène 1-1 contiennent 60 mg d'un mélange de deux produits: une séparation sur plaque analytique de silice HF 254 + 366 permet de séparer environ 10 mg de chacun d'eux. Le spectre infra-rouge du premier correspond à **10'** avec un deutérium en 6α (bande à 2180 Å). Le spectre infra-rouge du second correspond à **9'** avec un deutérium en 6α (2180 cm⁻¹).

Préparation des produits de référence

Méthoxy-5β cholestène-3 **8**

L'hydroxy-5β cholestène-3 (1 g), F96-97°; [α]_D + 98°;⁵⁵ est dissous dans 10 ml de THF (redistillé sur hydruure de sodium), et mis à reflux en présence d'hydruure de sodium. Au bout de 2 h, on ajoute 2 ml d'iode de méthyl et on laisse refluer 2 h 30 min. L'excès d'hydruure de sodium est détruit par l'éthanol et la solution est évaporée à sec. On reprend par l'éther, lave à l'hyposulfite de sodium et évapore à sec après séchage sur sulfate de sodium. La cristallisation dans le mélange acétone-éthanol livre **8**: F = 70°; [α]_D = +82°

Méthoxy-3α cholestène-4 **9** et méthoxy-3β cholestène-4 **10**

L'hydroxy 3α cholestène-4, F84°; [α]_D + 121°, et l'hydroxy-3β cholestène-4, F 132°; [α]_D + 45°⁵⁶ sont méthoxylés par la méthode

déjà décrite. Le premier livre le méthoxy-3α cholestène-4 **9**: [α]_D = +14° et le second livre le méthoxy-3β cholestène-4 **10**: F = 73-74°; [α]_D = +35°.

3β-5β cyclo méthoxy-6β cholestane **12**

L'irradiation du cholestadiène-3,5 **1** (1 g) dans le mélange pentane-méthanol (2-3) permet d'isoler après chromatographie sur alumine standard le 3β-5β cyclo méthoxy-6β cholestane (350 mg): F = 60°; [α]_D = +10°.

Méthoxy-5α cholestène-3 **37**

L'irradiation (1,4 g) dans la pyridine en présence d'hématoporphyrine⁴¹ et sous atmosphère d'oxygène pendant 40 h par une lampe Hanau Q 81 conduit à un mélange complexe contenant un produit principal qui est l'hydropéroxy-5α cholestène-3 que l'on n'isole pas. Ce mélange (1,2 g) est évaporé à sec et repris dans l'éther. On ajoute alors de l'hydruure d'aluminium lithium et on laisse refluer 2½ h et demie. On détruit l'excès d'hydruure, on noie dans l'eau et l'on extrait à l'éther. On sèche la solution étherée, on évapore à sec. La chromatographie du mélange sur alumine neutre livre par élution au benzène l'hydroxy-5α cholestène-3 (400 mg): F = 72°; [α]_D = -14° (rendement final après trois étapes 30%) qui, méthylé, livre **37**, F = 95° (acetone/methanol), [α]_D = -10°.

Méthoxy-3β cholestène-5 **38**

Il est obtenu par méthylation du cholestérol: F = 82°; [α]_D = -42°.⁵⁸

Méthoxy-3α cholestène-5 **39**

Une suite de réactions chimiques connues⁴² permet de préparer à partir du cholestérol son diastéréoisomère hydroxy-3α cholestène-5: [α]_D = -44° dont la méthylation livre le méthoxy-3α cholestène-5: F = 70°; [α]_D = -46°.

Méthoxy-3α Δ⁴-cholesténone-6 **40**

L'oxydation chromique dans la pyridine de **11** permet d'isoler, après chromatographie sur silice et élution par un mélange benzène:éther = 96/4, 20 mg d'un produit qui cristallise dans le pentane: F = 118°; UV: λ_{max}: 254 (5400); M⁺ = 414; IR 1630, 1680 cm⁻¹ (cétone conjuguée).

METHYL-3 CHOLESTADIENE-3,5 **2**

Préparation:⁴⁴ F = 81-82°; [α]_D = -116°; UV λ_{max} 232, 239 (ε 19500), 248 nm.

Irradiation dans benzène-méthanol

Le méthyl-3 cholestadiène-3,5 (**3** g) en solution dans 240 ml de mélange benzène-méthanol (2-3) est irradié par une lampe Hanovia 450 W pendant 15 h.

L'huile recueillie après évaporation du solvant est chromatographiée sur 60 g d'alumine standard. (éluant: pentane) Les fractions **3** et **4** contiennent le méthyl-3 3β-5β cyclo méthoxy-6β cholestane **14**: F = 97°; [α]_D = +19°. Les fractions **5** et **6** contiennent le méthyl-3 3α,5α-cyclo méthoxy-6β cholestane (150 mg) **15**: [α]_D = +41°. Plusieurs essais de cristallisation se sont avérés négatifs. Les fractions **7** à **11** contiennent le méthyl-3β méthoxy-3α cholestène-4 (230 mg) **17** que l'on cristallise dans le pentane F = 114°; [α]_D = +64°. Les fractions **12** à **14** contiennent un mélange de deux composés. Une cristallisation dans le mélange éther-méthanol enrichit les cristaux en l'un des produits et les eaux-mères en l'autre. Une deuxième cristallisation des cristaux dans le mélange acétone-méthanol permet d'obtenir le méthyl-3α méthoxy-3β cholestène-5 **18**: F = 97°, 107°; [α]_D = -32°. La cristallisation des eaux-mères de la première cristallisation fournit

des eaux-mères qui contiennent le méthyl-3 α méthoxy-3 β cholestène-4 **16** pratiquement pur: $F = 87^\circ$; $[\alpha]_D = +63^\circ$.

Irradiation dans benzène-méthanol et soude

Une solution de diène 2 (320 mg) dans le mélange benzène: méthanol = 1:4 (80 ml) additionnée de quelques gouttes de soude N est répartie en huit tubes de quartz qui sont irradiés pendant 30 h par une lampe Hanau Q 81 dont la lumière n'est pas filtrée. Après évaporation du solvant, l'huile obtenue est chromatographiée sur 10 g d'alumine standard. La fraction 1 éluee au pentane contient 25 mg de diène 2. Les fractions 2 à 4 contiennent le méthyl-3 méthoxy-5 β cholestène-3 **19** (100 mg). Plusieurs essais de cristallisation dans divers solvants ou mélanges de solvants sont négatifs. Les fractions 5 et 6 éluees au pentane contiennent **17** (21 mg), les fractions 7 à 10 contiennent **16** (65 mg).

Irradiation dans éther-méthanol + α -acétonaphtone

Dix tubes de Pyrex contenant chacun 50 mg de diène 2 et 20 mg d'acétonaphtone dissous dans 10 ml d'un mélange éther: méthanol = 1:4 sont irradiés par une lampe Hanau Q 81, dont la lumière est filtrée par du Pyrex pendant 30 h.

Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur 10 g d'alumine standard. La fraction éluee au pentane contient le diène 2 (230 mg). Les fractions 2 à 4 contiennent **19** (95 mg). La fraction 5 éluee au benzène contient un mélange (85 mg) de **16** majoritaire et **17** (rapport 4-1).

Irradiation dans éther-méthanol + benzophénone

Cinq tubes de Pyrex contenant chacun 50 mg de diène 2 et 20 mg de benzophénone dissous dans 10 ml d'un mélange éther: méthanol = 1:4 sont irradiés par une lampe Hanau Q 81 dont la lumière est filtrée par du pyrex pendant 15 h.

L'huile recueillie après évaporation du solvant est chromatographiée sur alumine standard. Les deux fractions éluees au pentane contiennent 220 mg d'un mélange de **16** majoritaire et **17** (rapport 3:1).

Irradiation dans benzène-méthanol deutérié

Après un dégazage préalable pendant 1 h avec de l'azote u, deux tubes de quartz contenant chacun 100 mg de diène 2 dissous dans 10 ml d'un mélange benzène: méthanol deutérié = 1:4 sont irradiés par une lampe Hanau Q 81 pendant 30 h. La chromatographie sur plaque préparative (HF 254-366) de l'huile recueillie (200 mg) livre quatre zones différentes par élution au benzène; la première contient 32 mg de diène 2; la seconde contient 15 mg d'un composé ayant le même R_f que **19** en CCM et pour lequel le spectre de masse indique un poids moléculaire de 415 (incorporation d'un deutérium); la troisième contient 22 mg d'un composé identique à **17** d'après l'infra-rouge. Le spectre de masse indique une composition isotopique d, 50%; d₂, 20%; la quatrième contient 36 mg de mélange **16** et **18**. Le spectre de masse indique un poids moléculaire de 415; d₁ > 50% d₂ < 20%.

Irradiation dans cyclohexane: méthanol = 2:3

Le méthyl-3 cholestadiène-3,5 (2 g) est irradié (Hanovia 450) dans 200 ml de mélange cyclohexane: méthanol = 1:4 pendant 20 h.

Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur 40 g d'alumine standard (élution au pentane). Les deux premières fractions contiennent le diène 2 (560 mg). Les fractions 3 et 4 livrent le méthyl-3 β -5 β cyclo méthoxy-6 β cholestane **14** (320 mg) cristallisé dans le mélange éther-acétone: $F = 97^\circ$; $[\alpha]_D = +19^\circ$. Les fractions 5 et 6 contiennent 150 mg d'un mélange où prédomine **15** séparé pur après plusieurs chromatographies successives. Plusieurs tentatives de cristallisation de **15**: $[\alpha]_D = +41^\circ$, sont infructueuses. Les

fractions 8 et 9 contiennent le méthyl-3 β méthoxy-3 α cholestène-4 **17** cristallisé dans le pentane: $F = 114^\circ$; $[\alpha]_D = +64^\circ$. Les fractions 13 à 17 contiennent le méthyl-3 α méthoxy-3 β cholestène-5 **18** (480 mg) que l'on cristallise dans le mélange acétone-méthanol: $F = 96-107^\circ$; $[\alpha]_D = -30^\circ$.

Irradiation dans éther-méthanol deutérié

Trois tubes de quartz contenant chacun 100 mg de diène 2 dissous dans 10 ml d'un mélange éther: MeOD = 1:4 sont irradiés pendant 30 h par une lampe Hanau Q 81. Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur silice "CC," (élution au pentane). Les fractions 1 à 8 contiennent le diène 2 (130 mg). La fraction 9 (10 mg) (3%) contient un mélange de plusieurs composés dont l'étude n'a pas été poursuivie. Les fractions 11 et 12 contiennent **18'** (60 mg) pour lequel le spectre de masse $M^+ = 415$ indique d₁ > 60%, d₂ < 20%.

Préparation des produits de référence

*Méthyl-3 α méthoxy-3 β cholestène-4 **16** et méthyl-3 β méthoxy-3 α cholestène-4 **17***

L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la Δ^4 -cholesténone-3 (5g) fournit un mélange de deux alcools: l'hydroxy-3 α méthyl-3 β cholestène-4 et l'hydroxy-3 β méthyl-3 α cholestène-4. Ce mélange est chromatographié sur 300 g d'alumine standard. La première fraction éluee à l'éther contient un mélange très riche en alcool 3 α avec des traces de son diastéréoisomère. Cette fraction est chromatographiée de nouveau sur alumine standard. Les fractions éluees avec le mélange benzène: éther = 9:1 contiennent l'hydroxy-3 α méthyl-3 β cholestène-4 (65 mg). Ce composé est méthylié par la méthode habituelle et l'on obtient le méthoxy-3 α méthyl-3 β cholestène-4 **16**: $F = 113^\circ$; $[\alpha]_D = +62^\circ$. Les fractions éluees à l'éther au cours de la même séparation contiennent 3-5 g d'hydroxy-3 β méthyl-3 α cholestène-4. Ce composé est méthylié par la méthode habituelle pour donner **17**: $F = 89^\circ$; $[\alpha]_D = +66^\circ$.

*Méthyl-3 α méthoxy-3 β cholestène-5 **18** et méthyl-3 β méthoxy-3 α cholestène-5 **20***

L'hydroxy-3 α méthyl-3 β cholestène-5 $F = 119^\circ$; $[\alpha]_D = -28^\circ$ et l'hydroxy-3 β méthyl-3 α cholestène-5 $F = 169^\circ$; $[\alpha]_D = -27^\circ$,¹⁹ méthyliés par la méthode habituelle conduisent d'une part au méthyl-3 β méthoxy-3 α cholestène-5 **20** $F = 148^\circ$; $[\alpha]_D = -30^\circ$, d'autre part au méthyl-3 α méthoxy-3 β cholestène-5 **18**: $F = 97, 107^\circ$; $[\alpha]_D = -30^\circ$.

*Méthyl-3 méthoxy-5 β cholestène-2 **49***

L'irradiation du cholestérol²⁰ dans un mélange benzène: méthanol = 3:7 permet d'obtenir l'hydroxy-3 β méthoxy-5 β cholestane: $F = 60^\circ$; $[\alpha]_D = +10^\circ$ dont l'oxydation chromique dans le DMF fournit le méthoxy-5 β cholestane-3, $[\alpha]_D = -40^\circ$.

L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur cette cétone permet d'obtenir l'hydroxy-3, méthyl-3, méthoxy-5 β cholestane que l'on ne peut cristalliser. La deshydratation de cet alcool (60 mg) par SOCl₂ dans la pyridine à froid permet d'isoler après extraction et chromatographie sur silice **49** (19 mg) qui ne peut être cristallisé.

METHYL-4 CHOLESTADIENE-3,5 3

La méthyl-4 cholestène-4 one-3²¹ réduite par l'hydrure d'aluminium lithium livre un mélange d'alcools: l'hydroxy-3 α , méthyl-4 cholestène-4 et son diastéréoisomère, l'hydroxy-3 β méthyl-4 cholestène-4 qui est traité par l'éthanol chlorhydrique à reflux (1 h). La solution est évaporée à sec; le résidu repris dans l'éther est lavé jusqu'à neutralité, séché, et évaporé à sec. On chromatographie sur alumine (pentane) et cristallise. $F = 70^\circ$; $[\alpha]_D = -95^\circ$; UV λ_{max} 232, 238 (ϵ 20-000) 245 nm.

Irradiation dans benzène-méthanol

Le diène 3 (2.4 g) est irradié pendant 5 h dans 360 ml d'un mélange benzène:méthanol = 1:4 par une lampe Hanovia 450.

Après évaporation du solvant l'huile recueillie est chromatographiée sur 60 g d'alumine standard. La première fraction éluee au pentane contient 1.6 g de diène 3 identifié par RMN. Les fractions 2 à 9 éluees avec le pentane puis avec le mélange pentane:benzène = 4:1 contiennent 500 mg d'un mélange de plusieurs produits. La fraction 6 (100 mg) est étalée sur plaque analytique et après élution par le benzène on recueille le méthoxy-3 α méthyl-4 cholestène-4 22 (30 mg) qui ne peut être cristallisé et qui se dégrade rapidement. Cette CCM préparative livre aussi le méthyl-4 méthoxy-5 β cholestène-3 21 (60 mg) qui ne peut être cristallisé à cause de son instabilité; $[\alpha]_D = +150^\circ$. La fraction 8 éluee par le benzène contient 130 mg d'un mélange de deux produits majoritaires avec un autre en faible quantité. Le spectre de RMN de cette fraction comporte 3 méthoxyls (rapport à l'intégration 4/4/1), deux méthyls placés sur une double liaison. Aucun proton oléfinique n'est décelable. L'un des deux composés majoritaires est 22, l'autre est donc selon toute probabilité son diastéréoisomère 23. Plusieurs tentatives de séparation sur colonne avec différents adsorbants ou sur plaque analytique restent sans succès; de plus ce mélange se dégrade très rapidement.

Irradiation dans ether-méthanol + photosensibilisateurs

Cinq tubes en Pyrex contenant chacun 40 mg de diène 3 et une quantité équimoléculaire de divers photosensibilisateurs sont irradiés pendant 15 h par une lampe Hanau Q 81 dont la lumière est filtrée par du Pyrex. Une étude sur plaque analytique montre que la sensibilisation est positive avec la benzophénone et donne un produit qui a le même R_f que 21. La réaction est négative avec les autres photosensibilisateurs.

Irradiation dans ether-méthanol

Le diène 3 (900 mg) est irradié pendant 36 h dans 250 ml d'un mélange d'éther et de méthanol (1:4) sous barbotage d'azote u, par une lampe Hanau Q 81. Après évaporation du solvant l'huile recueillie est chromatographiée sur 30 g d'alumine standard. Les fractions éluees avec le pentane (115 mg) contiennent le diène 3 en mélange, avec un isomère de celui-ci. Les fractions 3, 4 et 5 (125 mg) éluees avec le pentane contiennent un mélange de deux produits. Les fractions sont regroupées et chromatographiées de nouveau sur colonne. On recueille par élution avec le pentane le méthyl-4 3 β -5 β cyclo méthoxy-6 β cholestane 24 que l'on ne peut cristalliser et qui se dégrade rapidement. La fraction 6 éluee par un mélange pentane:benzène = 4:1 livre le méthoxy-3, méthyl-4, cholestène-5 25 (75 mg) qui ne peut être cristallisé. Les fractions 7 et 8 éluees par le mélange pentane:benzène = 4:1 (50 mg) contiennent un composé dont nous n'avons pu établir les structures. Les fractions suivantes éluees avec le benzène puis l'éther (500 mg) sont constituées de mélanges provenant sans doute de la dégradation rapide des composés d'addition photochimique dont nous avons pu expérimenter la faible stabilité lors de leur préparation par voie chimique.

*Préparation des produits de référence**Méthoxy-3 α méthyl-4 cholestène-4 22*

La méthyl-4 cholestène-4 one-3 (300 mg) est réduite par LiAlH₄. Le mélange des deux alcools ainsi obtenu est chromatographié sur alumine standard. On ne peut séparer l'hydroxy-3 α méthyl-4 cholestène-4 pur, mais les fractions éluees par le mélange benzène:éther contiennent de l'hydroxy-3 β méthyl-4 cholestène-4 pur (100 mg); F = 121°; $[\alpha]_D = +83^\circ$. Le mélange des deux alcools est donc méthoxylé par la méthode habituelle. Après évaporation du solvant, on chromatographie sur 10 g d'alumine standard. Les fractions 2 et 3 éluees par le pentane contiennent 22 (75 mg) identique au produit de photochimie. Les fractions 4 à 6

éluees par le pentane contiennent son diastéréoisomère, le méthoxy-3 β méthyl-4 cholestène-4 23 (95 mg). Ces deux produits se dégradent très rapidement, tout comme les produits photochimiques, et on ne peut mesurer leurs constantes physiques.

Méthoxy-3 β méthyl-4 cholestène-5 55

La deshydratation par le chlorure de thionyle dans la pyridine de l'acétoxy 3 β -Hydroxy-5 α méthyl-4 cholestane⁴⁸ 53 puis la saponification du composé obtenu conduisent d'une part au diène 3 (25%) et d'autre part au méthyl-4 β cholestérol 54 (75%); F = 134°; $[\alpha]_D = -68^\circ$. La méthylation de celui-ci par la méthode habituelle donne le méthoxy-3 β méthyl-4 β cholestène-5 55; F = 96°; $[\alpha]_D = -67^\circ$, dont les spectres RMN et infra-rouge sont différents de ceux du produit 25.

METHYL-6 CHOLESTADIENE-3.5 4

L'action de l'iodure de méthyl magnésium sur l'époxy-5 α -6 α cholestérol livre le méthyl-6 β dihydroxy-3 β -5 α cholestane dont la deshydratation en milieu acide conduit à l'hydroxy-3 β méthyl-6 β cholestène-4. Ce composé oxydé par le réactif de Jones dans l'acétone conduit à la méthyl-6 β cholestène-4 one-3. Celle-ci, dissoute dans le méthanol, est traitée à reflux par le borohydrure de sodium en milieu fortement alcalin pendant 4 h; puis sans cesser le reflux la solution est acidifiée par addition d'acide chlorhydrique concentré selon la méthode décrite dans la littérature.⁶⁰

Après évaporation de la plus grande partie du méthanol, on dilue dans l'éther, on lave jusqu'à neutralité, on sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium et on évapore à sec. Le résidu cristallin obtenu est filtré sur colonne d'alumine standard. On obtient ainsi le méthyl-6 cholestadiène-3.5; F = 87°; $[\alpha]_D = -126^\circ$; UV: λ_{max} 236, 242 (ϵ 20,000), 251 nm.

Irradiation dans benzène-méthanol

Le diène 4 (1.5 g) est irradié pendant 4 h dans 200 ml de mélange benzène:méthanol = 1:3 par une lampe Hanovia de 450 W.

Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur 45 g d'alumine standard. Les fractions 1 et 2 éluees par le pentane contiennent un mélange (500 mg) de deux isomères 28 et 29 du diène de départ, inséparables.

Les fractions 3 à 6 éluees avec le pentane contiennent le 3 β ,5 β cyclo méthyl-6 α méthoxy-6 β cholestane 26a (470 mg) $[\alpha]_D = +3.5^\circ$, qui ne peut être cristallisé. Les fractions 8 et 9 éluees avec le mélange pentane:benzène = 9:1 livrent le méthoxy-3 méthyl-6 A-nor cholestène-5 27a (180 mg).

Les tentatives de purification et de cristallisation de ces produits sont infructueuses et l'on constate une rapide dégradation.

Irradiation dans ether-méthanol

Le diène 4 (1.5 g) est irradié pendant 4 h dans 220 ml d'un mélange éther:méthanol = 1:3 par une lampe Hanovia 450 W sous un barbotage d'azote u. Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur 45 g d'alumine standard. Les produits obtenus sont les mêmes que dans l'irradiation précédente.

Irradiation dans ether-méthanol + photosensibilisateurs

Cinq tubes de Pyrex contenant chacun 50 mg de diène 4 et une quantité équimoléculaire de divers photosensibilisateurs sont irradiés pendant 15 h dans un mélange éther-méthanol par une lampe Hanau Q 81 dont la lumière est filtrée par du Pyrex. L'étude en chromatographie sur couche mince sur plaque analytique de silice fait apparaître les résultats suivants. Quatre des cinq photosensibilisateurs utilisés sont efficaces: la benzophénone, la α -acétonaphtone, la β -acétonaphtone, la benzanthrone. Mais les deux composés formés dans chaque irradiation le sont en quantité de plus en plus faible avec la diminution de l'énergie triplet du sensibilisateur.

Nous avons réalisé l'irradiation photosensibilisée par la β -acétonaphtone du diène 4 (500 mg). Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur alumine standard. Les fractions éluées par le mélange pentane: benzène = 8:2 contiennent 130 mg de deux produits en mélange avec le photosensibilisateur. Ces 130 mg sont étalés sur une plaque préparative élue par le benzène. On sépare deux zones dont l'une renferme 7 mg d'un mélange inexploitable et l'autre 15 mg d'un composé dont l'infra-rouge comporte une bande éther et une bande double liaison. Ce composé est différent des composés obtenus précédemment mais aucune structure ne peut être proposée.

Préparation des produits de référence

L'irradiation du cholestadiène-3,5 I dans le pentane aqueux selon Just⁷ permet d'obtenir le 3 β -5 β cyclo hydroxy-6 β cholestane dont l'oxydation chromique dans la pyridine donne la 3 β -5 β cyclo cholestanone-6 68. Cette cétone (60 mg) dissoute dans l'éther anhydre est ajoutée à une solution d'iode de méthyl magnésium fraîchement préparée. La solution obtenue est portée à reflux toute une nuit.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé lentement dans une solution glacée de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther, on lave à l'eau, puis au thiosulfate, de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium et on évapore à sec. L'analyse en CCM et le spectre infra-rouge montrent qu'il s'agit d'un mélange contenant encore de la cétone de départ. Ce mélange brut (50 mg) est méthoxylé par la méthode habituelle. Le spectre infra-rouge du produit brut montre la disparition de la bande alcool et l'apparition d'une bande éther. La chromatographie sur colonne d'alumine standard (1.2 g) donne, par élution au pentane, 3 fractions (12 mg) d'un produit 62: $[\alpha]_D = +67^\circ$ qui présente les caractéristiques RMN suivantes: un méthoxylé à 2.97 ppm, un proton cyclopropanique sous forme d'un triplet mal résolu à -0.07 ppm, un massif correspondant à un deuxième proton cyclopropanique centré à 0.30 ppm, un méthyl situé à 1.17 ppm. Le spectre infra-rouge comporte une bande éther à 1095 cm^{-1} ; la comparaison avec les spectres RMN et infra-rouge du composé photochimique 26 indique qu'il s'agit de composés différant par la configuration du méthoxylé en 6.

CHOLESTADIENE-4,6 5

L'hydroxy-7 β cholestène-5⁵⁰ traité en milieu acide livre 5⁴ F = 93-94 $[\alpha]_D = +5^\circ$; UV: λ_{max} 234, 240 nm (ϵ 20,300).

Irradiation dans benzène-méthanol

Le cholestadiène-4,6 (1 g) est irradié pendant 40 h dans 300 ml de mélange benzène:méthanol = 1:2 par une lampe haute pression Hanau Q 81 (taux de transformation 40%). Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur 20 g de silice. Les fractions éluées avec le pentane, fournissent du cholestadiène-4,6 (560 mg). Les fractions éluées avec le mélange pentane: benzène = 7:3 livrent un mélange qui traité sur plaque de silice préparative permet d'obtenir 30: méthoxy-7 β cholestène-5 $[\alpha]_D = +52$ (42 mg) amorphe et 31, en faible quantité, et impur.

Irradiation dans benzène-méthanol deutérié

Après un dégazage préalable d'une heure avec l'azote une solution de diène 5 (100 mg) dans un mélange benzène: méthanol deutérié = 1:2 (10 ml) est irradiée pendant 40 h par une lampe haute pression Hanau Q 81. Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est étalée sur une plaque préparative de silice HF 254 + 366. Après élution au benzène, trois zones sont séparées.

La première contient 30 mg de diène. Le spectre de masse indique la présence d'un composé d'addition avec le benzène $M^* = 446$. La seconde contient 6 mg d'un composé dont le spectre indique qu'il résulte de l'addition de benzène et de méthanol

deutérier sur le diène ($M^* = 479$). La troisième contient 31' d, > 70% (18 mg).

Irradiation dans éther-méthanol deutérié

Après un dégazage préalable d'une heure avec de l'azote u, une solution de diène 5 (100 mg) dans un mélange éther: méthanol deutérié = 1:3 (10 ml) est irradié pendant 40 h par une lampe Hanau Q 81. La séparation sur plaque donne le diène 5 (36 mg) et 31' (d, 70%) 12 mg.

Irradiation dans éther-méthanol + autres photosensibilisateurs

Trois tubes de Pyrex contenant chacun 50 mg de diène, en solution dans le mélange éther: méthanol = 1:4 et une quantité équimoléculaire de sensibilisateur, sont irradiés pendant 30 h par une lampe Hanau Q 81 (la lumière émise est filtrée par du Pyrex.)

L'étude en CCM sur plaque de silice montre que le naphthalène et la benzanthrone sont inefficaces vis à vis du diène; la benzophénone permet une légère photosensibilisation du diène, les deux produits formés n'existent en effet qu'à l'état de traces.

Préparation de produits de référence

L'acétoxy-3 β , cholestène-5, one-7 F = 155°; $[\alpha]_D = 103^{662a,b}$ traitée en milieu acide livre le cholestadiène-3,5, one-7 F = 118° $[\alpha]_D = -300^\circ$ qui, réduit par le sodium dans le n propanol⁵⁰ livre l'hydroxy-7 β cholestène-4 56: F = 121°; $[\alpha]_D = +55^\circ$ et l'hydroxy-7 α cholestène-4 57: F = 87°; $[\alpha]_D = +42^\circ$. La méthylation de 56 par la méthode habituelle permet d'obtenir le méthoxy-7 β cholestène-4 30 qui ne peut être cristallisé: $[\alpha]_D = +55^\circ$.

METHYL-7 CHOLESTADIENE-4,6 6

L'alcool 56 est oxydé par le réactif de Jones dans l'acétone. Après extraction la Δ^4 -cholesténone-7 obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de silice (élution avec un mélange pentane: benzène = 9:1): F = 93°; $[\alpha]_D = -6^\circ$.

Une solution de cette cétone (1.5 g) dans l'éther anhydre est versée goutte à goutte dans une solution fraîchement préparée d'iode de méthyl-magnésium. A la fin de l'addition on porte de mélange à reflux pendant 4 h. Après refroidissement, celui-ci est versé lentement dans une solution glacée de chlorure d'ammonium. On extrait alors à l'éther, on lave au thiosulfate puis à l'eau jusqu'à neutralité. Le produit brut obtenu est repris dans l'éthanol et la solution portée à reflux. On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et le reflux est prolongé 30 min. On évapore l'éthanol, on reprend le résidu par l'éther et on lave jusqu'à neutralité. Le composé brut est filtré sur colonne d'alumine standard par élution avec le pentane. On obtient le méthyl-7 cholestadiène-4,6 (1.35 g): F = 73°; $[\alpha]_D = +86^\circ$; UV: λ_{max} 237, 243 (ϵ 20,500) 253 nm.

Irradiation dans benzène-méthanol

Le diène 6 (1.2 g) est irradié pendant 13 h dans 350 ml d'un mélange benzène-méthanol = 1:4 par une lampe Hanau Q 81. Après évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur 25 g d'alumine standard. Les deux fractions initiales éluées avec le pentane contiennent le diène initial (340 mg). Les quatre fractions suivantes contiennent 120 mg d'un mélange composé de quatre produits que nous n'avons pu séparer. La fraction 7 éluee avec le pentane contient le méthoxy-7 β méthyl-7 α cholestène-4 32 (30 mg) qui ne peut être cristallisé: $[\alpha]_D = +82^\circ$. Les fractions suivantes contiennent des mélanges très complexes provenant sans doute de la décomposition des produits photochimiques.

Irradiation dans éther-méthanol

Le diène 6 (1.3 g) est irradié pendant 20 h dans 250 ml d'un mélange éther: méthanol = 1:4 par une lampe Hanau Q 81. Après

évaporation du solvant, l'huile recueillie est chromatographiée sur 30 g d'alumine standard. La première fraction éluee avec le pentane contient le diène initial (580 mg). La fraction 2 (240 mg) éluee avec le pentane est traitée sur plaque analytique de silice HF 254 + 366 et livre le méthoxy-4 β ,5 β -7 β cyclo. méthyl-7 cholestane 33 (70 mg) que l'on ne peut cristalliser: $[\alpha]_D^{20} = +27^\circ$. La fraction 3 éluee avec le pentane contient un mélange (280 mg) de 32 et 33; la fraction 4 éluee avec le pentane contient le méthoxy-7 β méthyl-7 α cholestène-4 32 (170 mg): $[\alpha]_D^{20} = +79^\circ$.

Préparation des produits de référence

Le mélange d'alcools (500 mg) obtenu par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur la cholestène-4-one-7 est chromatographié sur 15 g d'alumine standard. Les fractions éluees par le benzène contiennent l'hydroxy-7 α méthyl-7 β cholestène-4 60 (300 mg). Les fractions éluees par le mélange benzène:éther = 1:1 contiennent l'hydroxy-7 β méthyl-7 α cholestène-4 59 (120 mg) dont la méthylation par la méthode habituelle permet d'obtenir le méthoxy-7 β méthyl-7 α cholestène-4 32: $[\alpha]_D^{20} = +82^\circ$.

La méthylation de 60 (150 mg) par l'iodure de méthyle est réalisée suivant la méthode habituelle. Après un reflux de 15 h un tiers seulement de l'alcool est transformé. La difficulté de cette méthylation est bien en faveur de la configuration 7 α axiale. On chromatographie le mélange sur colonne de silice CC. L'élution par le pentane permet d'obtenir le méthoxy-7 α méthyl-7 β cholestène-4 61 (40 mg) qui ne peut être cristallisé: $[\alpha]_D^{20} = -30^\circ$.

B-NOR CHOLESTADIENE-3,5 7

F = 76°; $[\alpha]_D^{20} = -172$; UV: λ_{max} 246, 250 (ϵ 15,800); 260. Irradiation dans benzène:méthanol = 1:1 7 (500 mg) est irradié pendant 21 h (Hanau Q 81). L'huile recueillie après évaporation du solvant, est chromatographiée sur 30 g de silice. L'élution avec le pentane permet d'obtenir une fraction pesant 230 mg que la chromatographie analytique sur plaque de silice imprégnée de nitrate d'argent révèle être constituée d'un mélange complexe. Celui-ci est donc chromatographié sur une colonne de silice au nitrate d'argent (15 g). Les fractions éluees avec le pentane fournissent 10 mg d'un composé dont la masse ($M^* = 354$) est identique à celle du composé de départ; le spectre ultra-violet ($\lambda_{max} = 210$ nm; $\epsilon = 4150$) indique qu'il ne s'agit plus d'un diène conjugué. Nous lui avons donc attribué la structure B-nor cholestadiène-2,5 34. Les fractions éluees avec le mélange pentane:benzène = 9:1 fournissent 5 mg d'un produit amorphe dont il n'est pas possible de déterminer toutes les constantes physiques. Le spectre de masse indique un poids moléculaire de 482 et le spectre UV présente un λ_{max} de 215 avec un $\epsilon = 3050$. Au cours de la chromatographie sur silice, les fractions éluees avec le mélange pentane:benzène = 3:1 fournissent un mélange (120 mg) de deux produits; une séparation sur plaque analytique de silice HF 254 + 366 permet de délimiter deux zones qui sont éluees avec le mélange éther:méthanol = 4:1. L'une contient 25 mg d'un produit amorphe. Il s'agit en fait d'un mélange 36 de deux composés comme l'indique le spectre de RMN. La deuxième zone éluee lors de la même séparation sur plaque contient 10 mg d'un mélange constitué d'un produit d'addition diène + méthanol ($M^* = 386$) et d'un adduit diène + benzène + méthanol ($M^* = 464$). L'étude du spectre de RMN ne permet pas de conclure quant aux structures de ces deux composés dont les pourcentages respectifs dans le mélange ne peuvent être déterminées.

Irradiation dans le benzène

Une solution de 7 (100 mg) dans le benzène est irradiée pendant 30 h. Après évaporation, du solvant, le produit brut est étudié en spectrométrie de masse qui indique l'existence d'un mélange comprenant un composé de masse $M^* = 354$ égale à celle de 7 et d'un adduit diène-benzène $M^* 432$.

BIBLIOGRAPHIE

¹Précédent mémoire XXV. J. Puset et R. Beugelmans, *Tetrahedron* 32, 791 (1976).

²Pour principales reference voir: *Elements de photochimie avancée*, edited by P. Courtot, p. 189, Hermann, Paris, 1972; ³J. Saltiel, J. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrigton et O. C. Zafriou; *Organic Photochemistry*, Edited by O. L. Chapman Vol. 3, p. 56. Dekker, New York 1973.

⁴W. G. Dauben et J. A. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 6521 (1959);

⁵W. G. Dauben et F. G. Willey, *Tetrahedron Letters* 893 (1962).

⁶W. G. Dauben et W. T. Wipke, *Organic Photochemistry* IUPAC, Butterworths, London, 1964, p. 539.

⁷W. G. Dauben, *Reactivity of Photoexcited Organic Molecules*, 13th Chemistry Conference, Solvay Institute, p. 174. Interscience, London., 1967.

⁸G. Just et V. Di Tullio, *Can. J. Chem.* 42, 2153 (1964).

⁹G. Bauslaugh, G. Just et E. Lee Ruff, *Ibid.* 44, 2837 (1966).

¹⁰P. G. Gassman et W. E. Hymans, *Tetrahedron*, 24, 4437 (1968).

¹¹J. Puset et R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters*, 3249 (1967).

¹²G. Roussi et R. Beugelmans, *Ibid.* 133 (1972).

¹³S. J. Cristol, G. A. Lee et A. L. Noren, *Ibid.* 4175 (1971).

¹⁴A. Morikawa et R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* 46, 1813 (1968).

¹⁵A. A. Lamola et N. J. Turro, *Energy Transfer and Organic Photochemistry* Ed. P. A. Lermakers et A. Weissberger, Interscience, New York 1969, 143.

¹⁶J. A. Marshall et R. D. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4092 (1966).

¹⁷P. J. Kropp, *Ibid.* 88, 4091 (1966).

¹⁸H. C. de Marcheville et R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters*, 1901 (1969).

¹⁹J. A. Marshall, *Accounts Chem. Res.* 2, 33 (1969).

²⁰P. J. Kropp, C. Ouannes et R. Beugelmans, ref. 2a, p. 229.

²¹D. Guenard et R. Beugelmans, *Tetrahedron* 32, 781 (1976).

²²P. J. Kropp, E. J. Reardon, Z. L. F. Gaisel, K. F. Williard et J. H. Hathaway, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7058 (1973).

²³D. R. Arnold et V. Y. Abraytis, *Molecular Photochemistry* 2, 27 (1970).

²⁴J. C. Sircar et G. S. Fisher, *Chem. Ind.* 644 (1970).

²⁵E. Lee Ruff et G. Just, *Tetrahedron* 24, 601 (1968).

²⁶W. G. Dauben et C. D. Poulter, *Tetrahedron Letters* 3021 (1967).

²⁷E. M. Kosower et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4347 (1956).

²⁸R. Beugelmans et H. C. de Marcheville, *Chem. Comm.* 241 (1969).

²⁹R. Srinivasan, *Advances in Photochemistry*, ed. W. A. Noyes, G. S. Hammond and J. N. Pitts, Vol. 4, p. 113, Interscience, New York 1966.

³⁰S. Boue et R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3226 (1970).

³¹W. G. Dauben et J. S. Rishter, *Ibid.* 92, 2925 (1970).

³²M. Pomerantz et W. E. Abrahamson, *Ibid.* 88, 3970 (1966).

³³J. A. Saltiel et O. C. Zafriou, *Molecular Photochemistry* 1, 319 (1969).

³⁴L. M. Stephenson et G. S. Hammond, *Organic Photochemistry*, IUPAC, Butterworths, London, 1968, p. 125.

³⁵W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. Y. Seeman, N. D. Vietmeyer et P. H. Wendsuh, *Ibid.* p. 197. 1973.

³⁶T. W. Gibson et N. Ferman, *J. Org. Chem.* 37, 1148 (1972).

³⁷A. J. Merer et R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* 69, 639 (1969).

³⁸J. A. Barltrop et H. E. Browning, *Chem. Comm.* 1481 (1968).

³⁹S. F. Nelsen et P. J. Hintz, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6190 (1969).

⁴⁰N. Myamoto, M. Kawanishi et H. Nozaki, *Tetrahedron Letters*, 2565 (1971).

⁴¹S. S. Hixon, *Tetrahedron Letters*, 4211 (1971); *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2505 (1972); *Tetrahedron Letters*, 277 (1973).

⁴²D. G. Whitten, J. W. Happ, G. L. B. Carlson et M. J. McCall, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3500 (1970).

⁴³A. Nickon et W. L. Mendelson, *Can. J. Chem.* 43, 1419 (1965).

⁴⁴P. L. Plattner, A. Furst, F. Koller et W. Lang, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1455 (1948).

⁴⁵J. E. Bridgeman, *J. Chem. Soc. (C)* 250 (1970).

⁴⁶S. Julia, B. Decouvelaere et F. Engelman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2277 (1966).

⁴⁷K. Nakanishi, *Infra Red Absorption Spectroscopy*, Holden Day, San Francisco, 1962, p. 33.

⁴⁸G. Just et V. Di Tullio, *Can. J. Chem.* 42, 2695 (1964).

⁴⁹H. C. de Marcheville, *Thèse de 3ème Cycle*, Orsay, 1969; ⁵⁰Y.

- Kondo, J. A. Waters, B. Witkop, D. Guenard, R. Beugelmans, *Tetrahedron* **28**, 797 (1972).
- ⁴⁸S. Julia et J. P. Lavaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1223 (1963).
- ⁴⁹S. Julia et J. P. Lavaux, *Ibid.* 1231 (1963).
- ⁵⁰A. R. Davies et G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc. (C)*, 909 (1967).
- ⁵¹W. G. Dauben et W. T. Wipke, *J. Org. Chem.* **32**, 2976 (1967).
- ⁵²L. Kohout et J. Fajkos, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **37**, 3490 (1970).
- ⁵³P. G. Gassmann, *Chem. Comm.* 793 (1967).
- ⁵⁴F. C. Chang et N. F. Wood, *Steroids* **4**, 55 (1964).
- ⁵⁵P. S. Wharton et D. H. Bohlen, *J. Org. Chem.* **26**, 3615 (1961).
- ⁵⁶J. I. Shaw et R. Stevenson, *J. Chem. Soc.* 3549 (1955).
- ⁵⁷A. S. Hallsworth, H. B. Henbest et T. I. Wrigley, *J. Chem. Soc. (C)* 1969 (1957).
- ⁵⁸D. M. Rathman et L. R. Morron, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5647 (1950).
- ⁵⁹L. Fieser, *Organic Synthesis, Collective Volume IV*, ed. N. Rabjohn, p. 195. Wiley, New York 1965.
- ⁶⁰J. W. Blunt, M. P. Hartshorn et D. N. Kirk, *Tetrahedron*, **21**, 559 (1965).
- ⁶¹M. Nussim, Y. Mazur et F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* **29**, 1131 (1964).
- ^{62a}K. Heusler, *Helv. Chim. Acta* **35**, 284 (1952); ^bA. W. Wettstein, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6308 (1957).