

INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE SUR LA PHOTOISOMERISATION DE DERIVES DE L'HEXATRIENE-1,3,5

PIERRE COURTOT* et JEAN-YVES SALAÜN

Laboratoire de Photochimie Organique, (ERA 822 du C.N.R.S.: Chimie et Photochimie Moléculaires), Université de Bretagne Occidentale, Faculté des Sciences et Techniques, 6, avenue le Gorgeu, 29283 Brest, France.

(Received in France 24 September 1979)

Abstract—Kinetic studies of photoisomerization of 1-phenyl 6-methyl-cyclohexa-1,3-diene, and of the four isomeric 5-phenylhepta-1,3,5-trienes, have been performed at 313, 254, 228 and 214 nm. Photoreactions of these compounds are dependent on the wavelength of irradiation. Photolysis at short wavelength of *Z,E*-5-phenylhepta-1,3,5-triene initiates a new reaction, sigmatropic [1,5] hydrogen migration, forming an ene-allenic compound. Thermal reactivity data for polyenic compounds supports the assigned structures.

Les études photochimiques réalisées sur les systèmes polyéniques conjugués font apparaître une corrélation entre la géométrie de ces composés à l'état fondamental et la nature des photoproduits formés. Cette influence de la géométrie de l'état fondamental des polyènes irradiés peut avoir deux origines: soit l'absence d'une interconversion rapide entre les différents rotamères de ces composés à l'état excité soit, si cet équilibre est réalisé à l'état excité, qu'il soit peu différent de celui qui s'établit dans l'état fondamental. L'irradiation de dérivés hexatriéniques à différentes longueurs d'ondes devrait nous permettre de choisir entre ces deux hypothèses. En effet, les études théoriques sur le spectre d'absorption de l'hexatriène-1,3,5^{1,2} montrent que les différentes conformations de ce composé présentent des absorptions différentes.

Si l'équilibre s'établit rapidement à l'état excité entre les rotamères spécifiquement formés par irradiation des différentes conformations d'un triène, l'influence de la longueur d'onde d'irradiation devrait être réduite. Par contre, si cet équilibre ne se réalise pas rapidement, la longueur d'onde d'irradiation devrait influencer les réactions de photoisomérisation du polyène. La distribution des photoproduits devrait alors dépendre des pourcentages des différentes conformations, dont les coefficients d'absorption varient avec la longueur d'onde d'excitation.

Afin de mettre en évidence une influence de la géométrie de l'état fondamental sur les processus photochimiques de ces systèmes, nous avons tout d'abord choisi un composé existant fort vraisemblablement sous une seule conformation, le phényl-1 méthyl-6 cyclohexadiène-1,3 (1), que nous avons irradié à 290 et 254 nm. Nous avons ensuite étudié les

effets engendrés par un changement de la longueur d'onde d'irradiation (rayonnements utilisés $\lambda > 290$ nm, = 254, 229 et 214 nm) sur le comportement photochimique d'un hexatriène-1,3,5 existant sous plusieurs conformations; il s'agit des quatre isomères du phényl-5 heptatriène-1,3,5.

RÉSULTATS

Toutes les irradiations que nous avons effectuées ont été suivies en R.M.N. par intégration des pics des protons des groupements méthyle des isomères formés. Les cinétiques qui ne seront pas détaillées en partie théorique, le seront dans la Partie Expérimentale.

Irradiation du phényl-1 méthyl-6 cyclohexadiène-1,3 (1)

Un travail antérieur³ nous a permis de montrer par RMN que des composés cyclohexadiéniques analogues à 1 (les diphenyl-1,5 méthyl-6 cyclohexadiènes-1,3 *cis* et *trans*) existaient sous une seule conformation. Bien que nous n'ayons pas pu réaliser une même étude sur le composé 1 il est raisonnable d'admettre que ce diène existe principalement sous la géométrie 1a que nous avons représentée sur la Fig. 1.

L'irradiation du cyclohexadiène 1 à l'aide de rayonnements de longueur d'onde supérieure à 290 nm (Fig. 2) nous permet d'observer son ouverture en un seul isomère du phényl-5 heptatriène-1,3,5 auquel nous avons attribué la géométrie *Z,E* (2).

En début d'irradiation on n'observe pas la formation de l'isomère *Z,Z* (3). Ce composé n'apparaît que plus tard par transformation photochimique du triène 2. Il faut noter que cette dernière isomérisation

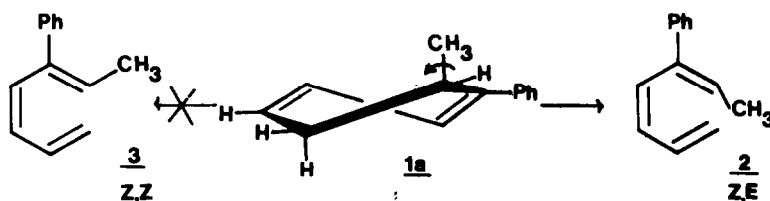


Fig. 1.

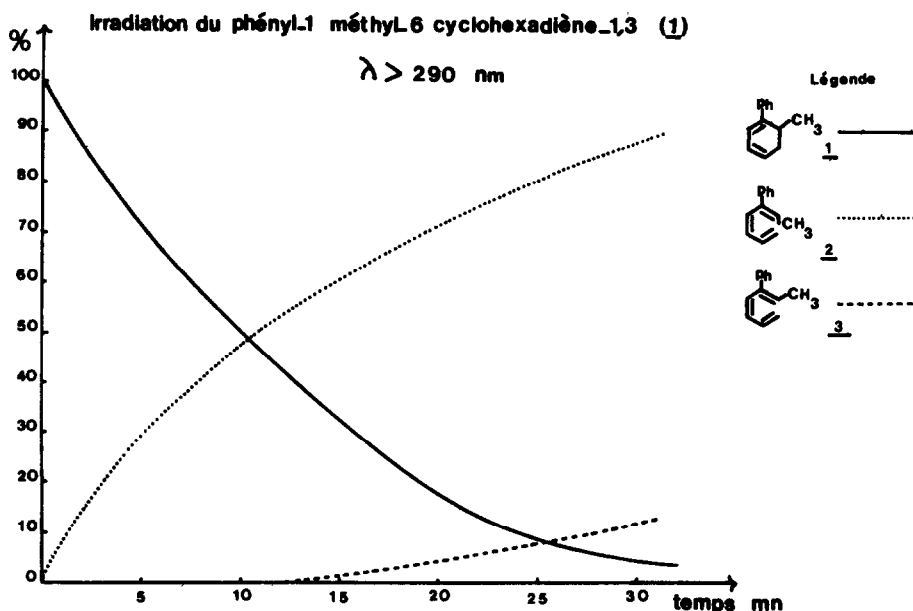


Fig. 2.

est très lente car ce triène 2 présente un maximum d'absorption anormalement bas en UV (235 nm), qui est significatif d'une structure non plane.⁴ Les géométries des dérivés polyéniques étudiés ont été confirmées en préparant ces composés par voie chimique et par l'étude de leurs réactions thermiques. L'irradiation du cyclodiène 1 réalisée à l'aide de rayonnements de longueur d'onde 254 nm se présente de façon identique à la précédente: on observe également l'ouverture en un seul produit primaire, le triène 2 de configuration *Z,E* qui se transforme à son tour plus rapidement qu'auparavant.

Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Irradiation des quatre isomères du phényl-5 heptatriène-1,3,5 à des longueurs d'ondes supérieures à 290 nm. Les cinétiques d'irradiation que nous avons réalisées sur les quatre isomères du phényl-5

heptatriène-1,3,5 correspondent au processus global d'isomérisation qui est décrit sur la Fig. 3.

A titre d'exemple, nous ne détaillerons que l'irradiation de l'isomère *Z,E* (Fig. 4).

Dans ce cas, comme dans celui de l'autre isomère *E,E* il y a une rapide isomérisation de la double liaison terminale dans le sens *E* → *Z*. La transformation de cette double liaison en sens inverse est apparemment plus lente; elle s'effectue avec une vitesse comparable à celle de l'isomérisation de la double liaison centrale dans le sens *Z* → *E*. Ces irradiations permettent de confirmer les observations que nous avons précédemment réalisées sur des composés voisins⁵: l'isomérisation d'une double liaison terminale substituée à la fois par un méthyle et par un phényle est réversible et elle favorise le passage de la géométrie *E* à la géométrie *Z*. Par contre la transformation de la double liaison centrale s'effectue presque uniquement dans le sens *Z* → *E*. Ainsi l'irradiation des deux isomères *E*-centraux (4 et 5) ne nous permet pas

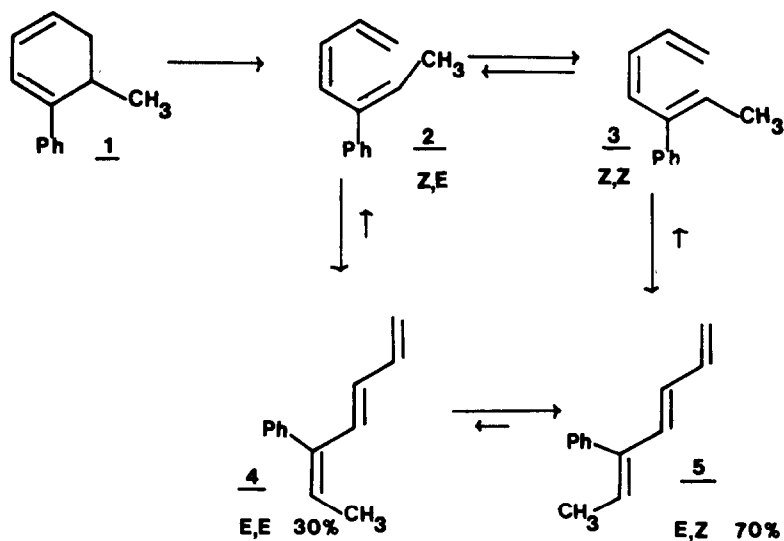


Fig. 3.

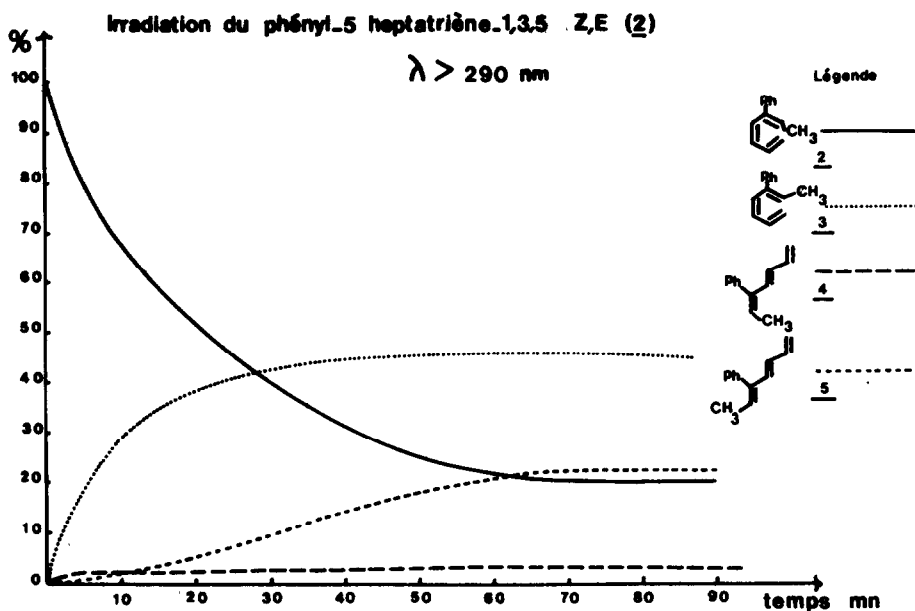


Fig. 4.

d'observer la formation en quantité notable de composés *Z*-centraux. Après un temps d'irradiation de 50 min, la réaction atteint un équilibre photo-stationnaire composé de 30% de triène *E,E* (4) et de 70% de l'isomère *E,Z* (5).

Une irradiation du triène *Z,E* 2 en présence d'iode conduit très rapidement au même mélange des deux triènes *E*-centraux. Cette expérience confirme les structures *E*-centrales attribuées à ces composés car ces irradiations en présence d'iode doivent conduire aux isomères thermodynamiquement les plus stables.

Irradiations réalisées à 254 nm. Les isomérisations induites par des rayonnements de 254 nm sont très différentes de celles qui viennent d'être décrites (Fig. 5). La cinétique d'irradiation de l'isomère 2 à cette longueur d'onde est la suivante (Fig. 5).

On observe l'apparition d'un nouveau composé dont le pourcentage atteint 40% du mélange. Nous avons attribué à ce nouveau polyène la structure 6: phényl-5 heptatriène-1,2,4 de configuration *E* en utilisant la RMN du proton. On trouve 3 H à 1,08 ppm (triplet $J = 7 \text{ Hz}$), 2 H à 2,63 ppm (quadruplet $J = J \text{ Hz}$), 2 H à 4,95 ppm (multiplet), 2 H à 6,15 ppm (multiplet), 5 H aromatiques à 7,3 (massif). Deux formules sont en accord avec ce spectre RMN: il s'agit (Fig. 6) du phényl-5 heptatriène-1,2,4 (6) formé à partir du triène *Z,E* (2) par une migration-[1,5] d'hydrogène ou du phényl-5 heptatriène-1,3,4 (7) formé à partir du même composé par migration-[1,3] d'hydrogène. Ces deux réactions de migration sigmatropique sont permises dans l'état excité par les règles de Woodward et Hoffmann.⁶

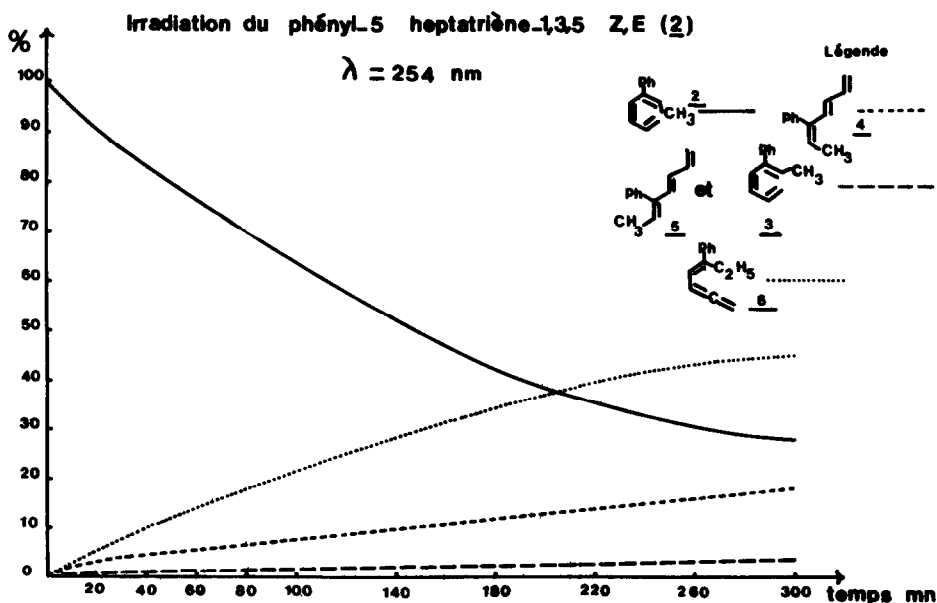


Fig. 5.

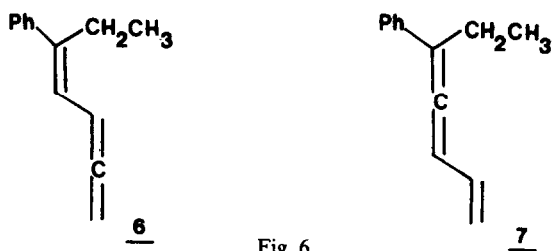


Fig. 6.

Nous avons montré par ailleurs que la migration d'hydrogène observée est réversible thermiquement : ce passage thermique ène-allène \rightarrow triène a déjà été observé⁴ mais la possibilité d'une migration antarafaciale [1,3] est à exclure. Par contre la migration-[1,5] d'hydrogène par un processus suprafacial dans l'état fondamental justifie parfaitement la réaction thermique de l'allène **6** vers le triène **2**.

L'examen du spectre RMN du ¹³C confirme ces résultats : l'allène isolé présente un pic à 75,9 ppm (carbone allénique terminal) mais par contre ne présente pas de signal vers 115 ppm, caractéristique d'un carbone éthylénique terminal. Le composé allénique isolé est donc bien le phényl-5 heptatriène-1,2,4 (**6**) formé à partir du triène de configuration Z,E à la suite d'une migration sigmatropique-[1,5] d'hydrogène, qui se déroule par voie photochimique selon un mode antarafacial. L'ène-allène **6** irradié dans les mêmes conditions que ses isomères triéniques ne se transforme pas.

Le schéma global des photoisomérisations des phényl-5 heptatriènes-1,3,5 à 254 nm est indiqué sur la Fig. 7.

Seul le triène de configuration Z,E **2** se transforme par migration sigmatropique [1,5] d'hydrogène, tout

en donnant comme les autres polyènes des isomérisations Z-E éthyléniques. On peut remarquer sur la Figure 5 que l'irradiation à 254 nm du triène Z,E **2** ne permet pas d'observer comme à 290 nm la formation en quantité importante de l'autre isomère Z-central, le triène Z,Z **3**. Il y a au contraire une rapide transformation du triène Z,Z en triène Z,E. Le composé Z,Z absorbe en effet plus fortement que le triène Z,E à 254 nm et ne peut donc se trouver en quantité importante dans le mélange d'irradiation. Par ailleurs, la migration sigmatropique [1,5] d'hydrogène par voie photochimique doit être favorisée à cette longueur d'onde. L'irradiation à 254 nm nous permet de confirmer une règle précédemment énoncée⁵ concernant les vitesses relatives de transformation chez les triènes : l'isomérisation de la double liaison terminale est réversible et elle est plus rapide que celle de la double liaison centrale qui se transforme uniquement dans le sens Z \rightarrow E. En fin de réaction on atteint un équilibre photostationnaire très différent de celui qui est observé à 290 nm : il est composé de 65 % de E,E (**4**) et de 35 % de E,Z (**5**). Les irradiations réalisées à 229 et 214 nm donnent des résultats voisins. La vitesse de transformation photochimique du triène Z,E (**2**) est maintenant équivalente à celle des autres isomères. Ceci se traduit par exemple par la formation d'une plus forte proportion de Z,Z (**3**) lors de l'irradiation du triène Z,E (**2**). Ceci est dû au fait que les coefficients d'absorption des différents isomères sont identiques à ces deux longueurs d'ondes. On observe également une composition différente du mélange en équilibre photostationnaire entre les deux triènes E-centraux, qui est maintenant formé d'une quantité équimoléculaire des deux triènes E,E **4** et E,Z **5**.

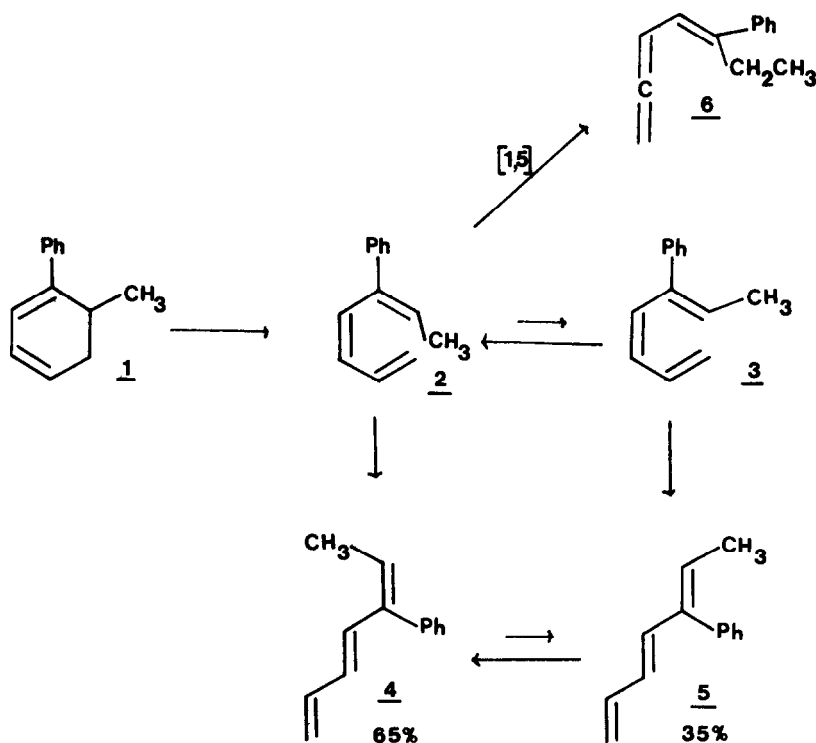


Fig. 7.

Tableau 1.

Photosensibilisateur	Energie du Triplet (K. Cal. Mole ⁻¹)	Equilibre Photostationnaire atteint : Phényl-5 Heptatriène-1,3,5. %			
		Z,E (2)	Z,Z (3)	E,Z (5)	E,E (4)
Benzophénone	69	40	8	17	35
Cétone de MICHLER	61	40	8	17	35
Fluorénone	53	75	5	5	15

Influence de la multiplicité de l'état excité

Les triènes étudiés précédemment réagissent très probablement via l'état singulet. Il était intéressant de confirmer cette hypothèse en utilisant des photosensibilisateurs susceptibles de les faire réagir à l'état triplet et aussi d'examiner les modifications apportées ainsi aux réactions de photoisomérisation.

Réactions d'isomérisation photosensibilisée des phényl-5 heptatriènes-1,3,5. Nous avons effectué les études cinétiques d'isomérisation photosensibilisée de chacun des quatre isomères du phényl-5 heptatriène-1,3,5 en utilisant comme sensibilisateur la benzophénone, la cétone de Michler et la fluorénone. Ces composés possèdent respectivement des énergies triplet de 69,61 et 53 kcal mole⁻¹. Nous ne donnons ici que les résultats globaux des études cinétiques réalisées, les détails étant décrits en Partie Expérimentale. Dans ces conditions nous observons de rapides isomérisations réversibles des doubles liaisons. Ces réactions sont très différentes de celles que nous avons mises en évidence lors de l'irradiation par voie directe et confirment que la transition intersystème est très peu efficace chez les composés triéniques étudiés. L'isomérisation simultanée de deux doubles liaisons n'a pas lieu car on n'observe jamais les transformations E,E (4) ⇌ Z,Z (3) ou E,Z (5) ⇌ Z,E (2).

Après des temps d'irradiation plus longs, on atteint des mélanges en équilibre photostationnaire dont la

composition indiquée sur le tableau 1 dépend de l'énergie du photosensibilisateur utilisé.

La benzophénone et la cétone de Michler conduisent au même équilibre photostationnaire alors que la fluorénone, de plus faible énergie triplet, favorise la formation de l'isomère Z,E (2), le plus contraint stériquement.

Réactions thermiques des phényl-5 heptatriènes-1,3,5

Les composés triéniques présentent fréquemment des isomérisations par voie thermique: ces réactions s'effectuent souvent à la température ambiante et peuvent interférer avec les processus photochimiques. C'est pourquoi nous les avons étudiées plus en détails.

L'isomère Z,E (2) se transforme thermiquement par une migration sigmatropique-[1,7] d'hydrogène pour donner le phényl-3 heptatriène-1,3,5 (8) (Fig. 8). Cette réaction s'effectue en deux jours à la température ambiante et en 30 minutes à 60°.

La migration thermique sigmatropique [1,7] d'hydrogène est un processus bien connu permis par les règles de Woodward et Hoffmann.⁶ Il s'effectue probablement selon un mode antarafacial et nécessite que le méthyle se trouve en position "interne" sur le triène.

Le second isomère Z central, le triène Z,Z (3) se transforme en cyclodiène 1 par chauffage à 150°. Cette réaction confirme la position "externe" du groupement méthyle sur le triène.⁷

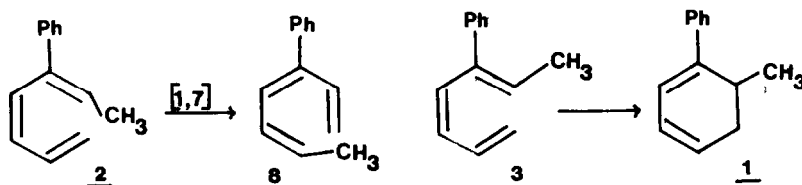


Fig. 8.

Chauffés dans les mêmes conditions les deux triènes *E*-centraux ne se transforment pas. Ces réactions thermiques, ainsi que les synthèses que nous décrivons ci-dessous, confirment les structures attribuées à ces triènes.

Synthèses des isomères polyéniques

(a) *Synthèse du phényl-1 méthyl-6 cyclohexadiène-1,3* **1**. Ce composé diénique a été obtenu par une méthode que nous avons déjà utilisée pour la préparation de composés voisins.³ Le produit de départ de cette condensation est la méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one, elle-même préparée par condensation selon Michael de la butène-3 one-2 sur la phényl-1 propanone suivie d'une crotonisation.

Le composé diénique est obtenu par action d'un organolithien sur la tosylhydrazone de cette cétone éthylénique (Fig. 9).

Le diène **1** est préparé avec 60% de rendement et ne contient pas d'autres isomères.

(b) *Synthèse des phényl-5 heptatriènes-1,3,5*. Ces composés sont obtenus par condensation de Wittig, méthode qui nous a déjà permis de réaliser la préparation de composés voisins.³ Les triènes *Z,Z* (**3**) et *E,Z* (**5**) sont préparés par les deux voies de synthèse décrites sur la Fig. 10.

Une seule voie d'accès aux triènes *Z,E* (**2**) et *E,E* (**4**) a pu être mise en oeuvre car nous n'avons pas réussi à synthétiser le phényl-2 butène-2 al de configuration *Z*.³

Quels que soient les solvants et les agents basiques utilisés pour réaliser ces différentes préparations, les rendements obtenus sont très faibles (5%) et nous avons préféré accéder aux dérivés triéniques par chromatographies successives des mélanges d'irradiation où ils sont le plus abondants. Cependant ces synthèses permettent d'attribuer à chaque triène une structure certaine car la géométrie des aldéhydes ou des bromures de phosphonium intervenant dans ces réactions a été établie sans ambiguïté au cours d'un travail antérieur.³

DISCUSSION

Ce travail réalisé sur la photoisomérisation du phényl-1 méthyl-6 cyclohexadiène-1,3 et des phényl-5 heptatriènes-1,3,5 met en évidence une influence de la géométrie de l'état fondamental du composé irradié sur les résultats de la photoisomérisation.

Si on étend l'application des règles de Woodward et Hoffmann⁶ à l'ouverture photochimique d'un dérivé cyclohexadiénique-1,3 en hexatriène-1,3,5, cette

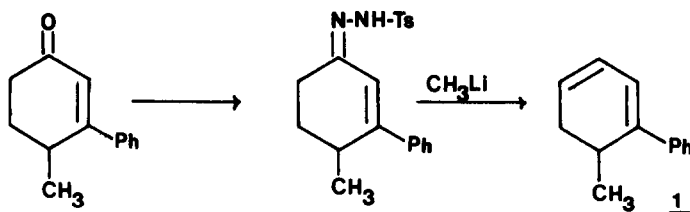


Fig. 9.

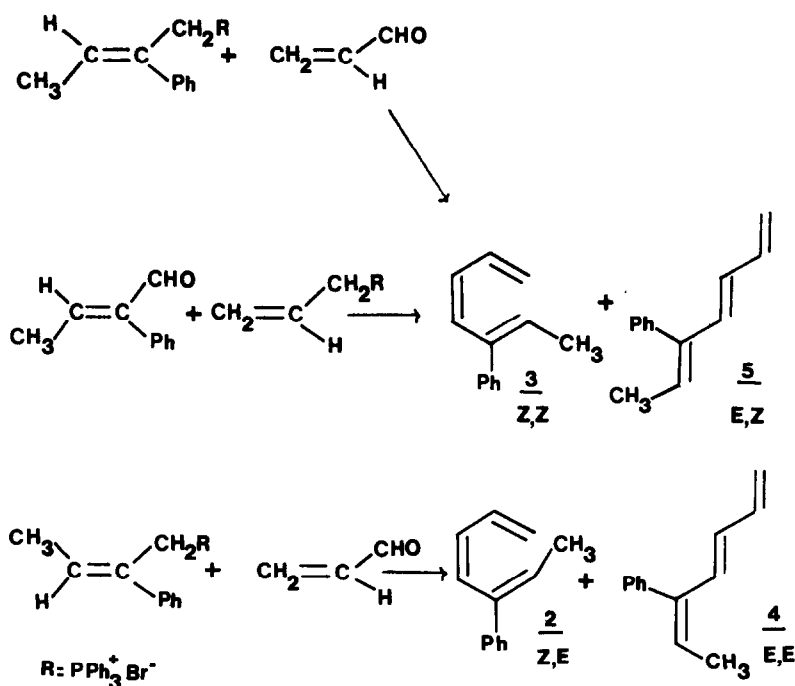


Fig. 10.

réaction doit s'effectuer de façon conrotatoire. Deux processus conrotatoires sont donc permis par les règles de conservation de symétrie des orbitales.

Si l'irradiation du composé diénique **1** ne permet pas de mettre en évidence la nature conrotatoire du processus d'ouverture, nous vérifions qu'il donne un seul triène primaire, de configuration *Z,E*: il y a un mouvement de rotation unique des substituants à partir d'une conformation privilégiée du diène (Fig. 1). Ce résultat confirme des hypothèses antérieures⁷ et la structure du triène primaire formé peut être prévue en appliquant le principe de moindre mouvement à la réaction⁸ (un substituant pseudo-équatorial du diène évolue vers une position "externe" du triène alors qu'un groupement pseudo-axial se retrouve en position "interne" sur le triène).

La géométrie du diène à l'état fondamental détermine la stéréochimie de la réaction de photoisomérisation: le principe de Curtin-Hammett⁹ ne s'applique donc pas à cette réaction d'ouverture photochimique et il est possible que ce processus corresponde à l'un des schémas envisagés par Lewis *et al.*:¹⁰ l'énergie d'activation mise en jeu dans l'équilibre conformationnel à l'état excité serait plus élevée que celle qui est impliquée dans la réaction d'ouverture en triène. Il n'y a donc pas interconversion rapide entre les rotamères à l'état excité. Il faut noter que l'irradiation des phényl-5 heptatriènes-1,3,5 de configuration *Z*-centrale ne conduit pas à une réaction de photocycloaddition interne de type $[4\pi + 2\pi]$.⁵ Nous avons pourtant observé cette réaction chez les diphenyl-1,5 heptatriènes-1,3,5⁵ composés qui ne diffèrent des premiers que par la présence d'un groupement phényle à l'extrémité de la chaîne triénique. La réaction de cycloaddition serait donc favorisée par la présence du groupement phényle en position terminale sur le triène. L'influence du phényle résulte d'un effet électronique transmis par les doubles liaisons conjuguées ou d'un effet stérique, en favorisant l'existence d'une conformation *s-cis, s-trans* à partir de laquelle doit se réaliser la réaction $[4\pi + 2\pi]$.^{5a}

En ce qui concerne les réactions d'isomérisation *Z-E* éthyléniques des doubles liaisons d'un triène, les calculs effectués sur l'hexatriène-1,3,5^{1,11} prévoient une isomérisation plus facile de la double liaison centrale. Les résultats que nous observons ne sont pas en accord avec ces calculs, car quelle que soit la longueur d'onde d'excitation utilisée, c'est toujours la double liaison terminale qui évolue le plus rapidement. Mais il est possible que cette facile transformation de la double liaison terminale soit due à la présence du motif styrène qui constituerait le motif principal du système. Nous avons également montré que la double liaison centrale se transforme uniquement dans le sens *Z* → *E*.

Ces résultats sont confirmés par des travaux récents^{1,2} réalisés sur le *E*-rétinal, indiquant que les vibrations C-H sont un mode important de relaxation. Selon ces auteurs, seule une double liaison très substituée pourrait, comme la double liaison terminale des triènes que nous avons étudiés, évoluer dans le sens *E* → *Z*.

Les calculs effectués sur les hexatriènes-1,3,5 *Z* et *E* ont montré que les différentes conformations présentent des absorptions différentes.^{1,2} Ces études indiquent que c'est la conformation *s-cis, s-cis*, qui absorbe à plus grande longueur d'onde, puis on trouverait des maximums d'absorption de plus en plus décalés vers les basses longueurs d'ondes pour les conformations *s-cis, s-trans* puis *s-trans, s-trans* et enfin les géométries non planes (Fig. 11).

Une modification de la longueur d'onde d'irradiation devrait donc permettre d'exciter sélectivement certaines conformations et conduire ainsi à la formation de nouveaux états relaxés de *S*₁ favorisant de nouvelles réactions de photoisomérisation. Les phényl-5 heptatriènes-1,3,5 semblent présenter de grandes différences d'absorption, selon la conformation adoptée par le composé. Ainsi le triène de configuration *Z,E* qui présente le plus d'interactions stériques et qui existe vraisemblablement sous des géométries non planes, possède un maximum d'absorption très décalé vers les basses longueurs d'ondes (235 nm) par rapport à ceux des autres isomères situés vers 265 nm. S'il n'y a pas interconversion rapide entre les rotamères du triène à l'état excité, il devrait être possible de mettre en évidence un effet de longueur d'onde confirmant ainsi une étude effectuée au laboratoire⁴ et un travail de Havinga¹³ sur les triènes polyméthylés. Les résultats que nous avons observés lors des irradiations réalisées à différentes longueurs d'ondes montrent une grande influence de la longueur d'onde d'excitation indiquant que les rotamères ne s'interconvertissent pas à l'état excité. Nous ne sommes donc pas dans le domaine d'application du principe de Curtin-Hammett.⁹ L'équilibre conformationnel du triène à l'état fondamental devrait donc pouvoir gouverner les réactions de photoisomérisation chaque type de rotamère conduisant à un (ou à plusieurs) photoproduits spécifiques. En ce qui concerne les réactions d'isomérisation *Z-E* éthylénique des différentes doubles liaisons, il est bien difficile de les relier à la géométrie d'une conformation excitée sélectivement. Cependant si l'on étudie plus particulièrement le comportement photochimique de l'isomère *Z,E* (**2**) on peut admettre qu'une irradiation réalisée par des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 290 nm excite plus particulièrement une conformation *s-cis, s-cis*, qui absorbe à plus grande longueur d'onde

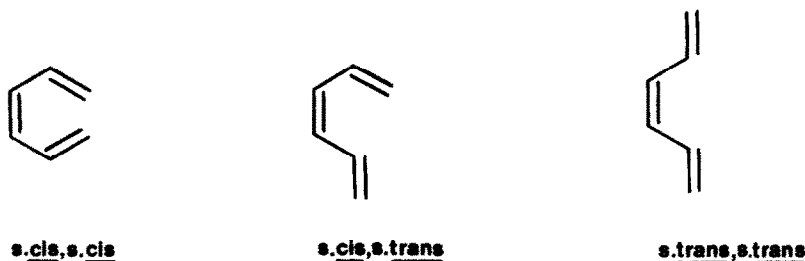


Fig. 11.

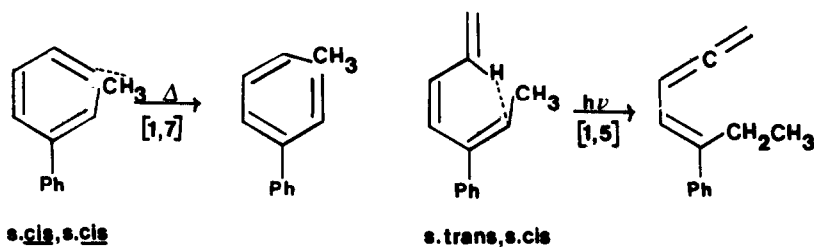


Fig. 12.

entraînant des isomérisations *Z-E* éthylénique. Cette conformation *s-cis, s-cis* peut apparaître défavorisée stériquement, cependant il est difficile d'exclure sa présence car la migration sigmatropique-[1,7] d'hydrogène qui se réalise par voie thermique à la température ambiante s'effectue obligatoirement à partir d'une telle géométrie (Fig. 12).

Une irradiation à 254 nm exciterait sélectivement une conformation *s-trans, s-cis* du triène *Z,E* induisant la migration sigmatropique [1,5] d'hydrogène. On voit sur la Fig. 12 qu'une telle réaction s'effectue obligatoirement à partir d'une telle conformation ou d'une géométrie non plane s'en rapprochant.

Il est d'ailleurs possible que les irradiations effectuées à plus basses longueurs d'ondes (229 et 214 nm) excitent ces conformations non planes susceptibles d'induire également la réaction de migration d'hydrogène.

L'effet de longueur d'onde observé lors de l'irradiation du triène *Z,E* est bien compatible avec un contrôle des réactions photochimiques par la géométrie de l'état fondamental. Cependant cette étude ne permet pas d'exclure l'hypothèse, envisagée par certains auteurs, qu'un supplément d'énergie apporté à la molécule par irradiation à basse longueur d'onde conduise à un état excité supérieur.¹⁴

Afin d'examiner la multiplicité de l'état excité mis en jeu chez les phényl-5 heptatriènes-1,3,5 nous avons étudié les réactions photosensibilisées de ces composés.

Ces réactions sont très différentes de celles qui résultent de l'irradiation directe, confirmant ainsi que la transition intersystème est inefficace chez ces dérivés triéniques.

Certains calculs effectués sur l'hexatriène-1,3,5 prévoient une isomérisation préférentielle de la double liaison centrale.^{1,15} Cependant une étude plus récente¹¹ indique qu'il peut y avoir soit une isomérisation de la double liaison terminale, soit de la double liaison centrale soit simultanée de deux doubles liaisons. Nos résultats font apparaître des isomérisations rapides et réversibles des deux doubles liaisons; par contre la transformation simultanée de deux doubles liaisons n'est pas un processus efficace, et nous ne confirmons pas en cela les travaux antérieurs.¹⁶ En fin de réaction on atteint un équilibre photostationnaire dont la composition dépend de l'énergie du photosensibilisateur utilisé: l'emploi de la fluorénone, sensibilisateur de faible énergie triplet, favorise la formation du composé *Z,E* qui est l'isomère le plus contraint stériquement. Ces résultats confirment les travaux réalisés sur le stilbène.¹⁷ On peut en déduire que l'énergie du niveau triplet du triène *Z,E* est plus élevée que celle des trois autres isomères. La fluorénone, dont le niveau du triplet est

intermédiaire (inférieur à celui du *Z,E* mais supérieur à ceux des trois autres triènes) induit l'isomérisation de ces trois composés mais ne peut transférer son énergie au triène *Z,E* qui demeure ainsi intact.

Le triène *Z,E* verra son pourcentage augmenter dans le mélange car il se forme régulièrement par transformation des trois autres isomères. Nos résultats en accord avec ceux de Liu et Butt¹⁸ indiquent que les triènes se comportent comme des "petits polyènes" dont l'isomère le plus contraint stériquement est formé de façon préférentielle au cours d'irradiations réalisées à l'aide de photosensibilisateurs de faible énergie triplet.

CONCLUSION

Ce travail réalisé sur les dérivés polyéniques¹⁹ nous a permis dans un premier temps de mettre en évidence le contrôle par la géométrie des composés cyclodiéniques à l'état fondamental, de leur réaction d'ouverture en hexatriène-1,3,5. Ce résultat confirme qu'il n'y a pas interconversion entre les rotamères à l'état excité. L'absence d'équilibre entre les différentes espèces excitées a été encore mise en évidence lors de l'irradiation des phényl-5 heptatriènes-1,3,5 à différentes longueurs d'ondes. Les résultats obtenus sont en accord avec un contrôle des réactions photochimiques d'un triène par la géométrie de l'état fondamental.

En ce qui concerne les vitesses relatives d'isomérisation autour des doubles liaisons d'un hexatriène, nous soulignons la difficulté de déduire des règles générales, les substituants présents exerçant une forte influence.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres d'absorption UV ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Leres-Spila. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur JEOL C.60 HL par J.Y. Le Gall que nous remercions. Les données RMN sont indiquées en ppm pour des solutions dans le CCl₄. Les irradiations effectuées par des longueurs d'ondes supérieures à 290 nm sont réalisées en solution dans le pentane par un arc à vapeur de mercure moyenne pression Philips HPK 125 gainé de Pyrex. L'évolution de la réaction est suivie en RMN par intégration des protons des groupements méthyle: doublet à 1,05 ppm (*J* = 7 Hz) pour le diène 1; doublet à 1,75 ppm (*J* = 7 Hz) pour le triène *Z,E* (2); doublet à 1,65 ppm (*J* = 7 Hz) pour le composé *Z,Z* (3); doublets à 1,55 et 1,86 ppm (*J* = 7 Hz) pour les triènes *E*-centraux *E,Z* (5) et *E,E* (4).

Les irradiations à 254 nm sont réalisées par un arc à vapeur de mercure basse pression Hanau de type TNN 15/32 gainé de quartz. Pour effectuer les études cinétiques à 229 et 214 nm nous avons utilisé des lampes spectrales Philips à vapeur de cadmium et de zinc. Une étude actinométrique de ces sources nous a permis de montrer que 60% de l'énergie de l'arc à

vapeur de cadmium est localisée à 229 nm et que 35 % de l'énergie de l'arc à vapeur de zinc est émise à 214 nm.

Lors des irradiations des dérivés triéniques à 229 et 214 nm, une solution filtrante composée de diphenyl-1,4 butadiène dans le pentane est utilisée afin d'éliminer au maximum les rayonnements de 310 à 340 nm.

Irradiation du phényl-1 méthyl-6 cyclohexadiène-1,3 (1). $\lambda > 290$ nm quantité irradiée: 300 mg.

Temps d'irradiation (min)	Méthyl-6 phényl-1 cyclohexadiène-1,3 (1)	phényl-5 heptatriène-1,3,5	
		Z,E (2)	Z,Z (3)
2,5	84	16	
5	70	30	
7,5	59	39	
10	51	49	
15	33	59	2
20	17	72	4
25	9	81	8
30	4	84	12

Le triène Z,E (2) est obtenu par chromatographie sur gel de silice-nitrate d'argent (éluant: pentane + 1,2 % d'éther) du mélange composé de 80 % de 2 et de 20 % de 3.

Triène Z,E (2) UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 235 nm (14500). RMN (δ ppm) 5 H aromatiques à 7,2 (singulet), 3 H éthyléniques entre 5,8 et 6,4 (massif), 2 H méthyléniques entre 4,8 et 5,3 (massif), 3 H méthyle à 1,75 (doublet $J = 7$ Hz). L'irradiation du cyclohexadiène 1 à 254 nm conduit à des résultats identiques à ceux décrits plus haut.

Irradiation des isomères du phényl-5 heptatriène-1,3,5 a des longueurs d'ondes supérieures à 290 nm

Irradiation du triène Z,E (2). Quantité irradiée, 250 mg.

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5			
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
5	85	13	2	0
10	66	28	2	2
20	50	38	3	5
30	38	42	3	10
40	30	44	4	14
50	24	46	4	18
60	22	45	4	22
90	20	43	4	24

Le composé Z,Z (3) est isolé du mélange obtenu après 50 min d'irradiation par chromatographies successives sur gel de silice-nitrate d'argent (éluant: pentane + 1,2 % d'éther) et sur gel de silice (éluant: pentane).

Triène Z,Z (3). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 275, 265, 255 (22500, 26500, 23500). RMN: 5 H aromatiques à 7,15 (massif), 4 H éthyléniques entre 5,5 et 6,6 (massif), 2 H éthyléniques entre 4,6 et 5,3 (massif), 3 H méthyle à 1,65 (doublet $J = 7$ Hz).

Irradiation du triène Z,Z (3). Quantité irradiée 200 mg.

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5			
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
2,5	8	82	2	8
5	11	72	2	12
10	15	62	3	18
15	18	55	4	23
20	16	45	5	25
25	15	40	6	27
30	13	35	8	30
35	12	32	10	34
40	8	30	12	35

Irradiation du triène E,E (4). Quantité irradiée 150 mg.

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5		
	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
5	—	60	39
10	2	37	58
15	3	23	70
20	4	22	73
30	5	22	70
40	5	23	68
60	5	23	69

Irradiation du triène E,Z (5). Quantité irradiée 150 mg.

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5		
	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
5	1	14	85
10	2	18	80
20	4	21	75
30	5	23	72
60	5	25	70

Irradiation du triène Z,E en présence d'iode. Le triène Z,E est irradié dans les mêmes conditions que précédemment en présence de quelques cristaux d'iode. Après 1 min d'irradiation le pentane est lavé par une solution de thiosulfate de sodium puis avec de l'eau. Le mélange d'irradiation est composé de 70 % de E,Z (5) et de 30 % de E,E (4). Ces deux triènes sont séparés par chromatographies successives du mélange sur gel de silice-nitrate d'argent (éluant: pentane + 1,2 % d'éther) ou sur gel de silice (éluant: pentane).

Triène E,Z (5). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 275, 265, 255 (27000, 33000, 27500). RMN: 5 H aromatiques à 7,28 (massif), 6 H éthyléniques de 4,75–6,9 (massif), 3 H méthyle à 1,55 (doublet $J = 7$ Hz).

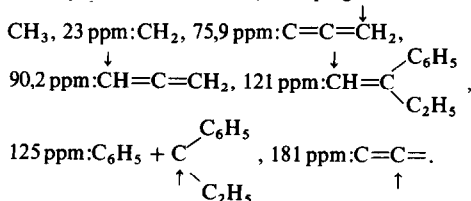
Triène E,E (4). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 265, 254 (21000, 28000). RMN: 5 H aromatiques à 7,25 (massif), 6 H éthyléniques de 4,75–6,90 (massif), 3 H méthyle à 1,86 (doublet $J = 7$ Hz).

Irradiation des isomères du phényl-5 heptatriène-1,3,5 par des rayonnements de longueur d'onde égale à 254 nm

La quantité d'isomère irradié est de 150 mg.
Irradiation du triène Z,E (2).

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5				ène allène (6)
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)	
10	93	traces	3	—	4
20	87	2	3	—	8
40	83	2	4	traces	11
65	75	2	7	2	16
100	63	2	8	2	23
150	50	3	10	3	28
200	40	3	13	3	38
250	32	3	16	3	43
300	28	3	18	3	45

Le phényl-5 heptatriène-1,2,5 (6) est obtenu par chromatographies sur gel de silice-nitrate d'argent (éluant: pentane + 1,2% d'éther) du mélange obtenu après 300 minutes d'irradiation. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 273 (20500). RMN ^1H : voir en partie théorique. RMN ^{13}C : (découplage total) 13,85 ppm:



Irradiation du triène Z,Z (3).

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5%			
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
0,5	15	75	2	7
1	25	60	4	9
2	43	37	8	11
3	48	30	11	10
4	52	27	13	8
6	55	24	14	7

Irradiation du triène E,E (4).

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5%	
	E,E (4)	E,Z (5)
1	92	8
2,5	85	15
5	79	21
10	72	28
15	70	30
20	70	30
30	70	30

Irradiation du triène Z,E (5).

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5%	
	E,E (4)	E,Z (5)
0,5	12	88
1	18	82
2	30	70
3	40	60
5	45	55
7	40	60
9	35	65

Irradiation des isomères du phényl-5 heptatriène-1,3,5 à basses longueurs d'ondes. Photoisomérisation du composé Z,E bien que les cinétiques d'irradiation des autres isomères aient également été effectuées.

Irradiation du triène Z,E. $\lambda_{\text{excitation}} = 229 \text{ nm}$.

temps d'irradiation min	phényl-5 heptatriène-1,3,5%				ène allène (6)
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)	
15	72	12	3	traces	13
30	61	14	6	2	17
60	46	19	8	4	23
120	41	20	6	4	29
180	36	17	3	5	38

Irradiation du triène Z,E. $\lambda_{\text{excitation}} = 214 \text{ nm}$.

temps d'irradiation min	phényl-5 heptatriène-1,3,5%				ène allène (6)
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)	
15	75	11	1	3	10
30	58	17	2	5	18
60	52	18	3	5	22
120	45	17	4	4	28
180	38	16	5	4	33
240	32	15	5	4	38

Irradiations photosensibilisées des phényl-5 heptatriènes-1,3,5. Ces réactions sont effectuées à l'aide d'un arc à vapeur de mercure moyenne pression de type Hanau TQ 150. La solution à irradier est introduite dans une fiole plate en verre ordinaire filtrant les longueurs d'ondes inférieures à 330 nm. Cette solution est composée de 75 mg de triène et de 1 g de sensibilisateur. Le solvant utilisé est le benzène. Nous ne détaillerons que quelques études cinétiques parmi celles qui ont été réalisées, mais les réactions de photoisomérisation de chacun des quatre phényl-5 heptatriènes-1,3,5 ont toutes été effectuées à l'aide de la benzophénone, de la cétone de Michler et de la fluorénone.

Sensibilisations par la benzophénone. Triène Z,Z (3).

temps d'irradiation min	phényl-5 heptatriène-1,3,5%			
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
2,5	2	93	—	5
5	5	85	2	8
10	10	70	12	9
15	15	55	20	10
20	22	40	26	12
30	35	20	28	15
40	45	8	30	15

Triène E,E (3).

temps d'irradiation min	phényl-5 heptatriène-1,3,5%			
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
2,5	8	3	84	5
5	16	4	72	9
10	24	5	57	13
15	29	5	49	18
20	33	5	44	19
30	37	5	39	19
40	37	5	39	19

Sensibilisations par la cétone de Michler. Triène Z,Z (3).

temps d'irradiation min	phényl-5 heptatriène-1,3,5 %			
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
2,5	5	90	traces	5
5	10	80	2	8
10	18	65	7	10
15	23	52	11	13
20	27	40	15	14
30	35	20	27	16
prolongée	43	7	32	18

Sensibilisations par la fluorénone. Triène Z,Z (3).

temps d'irradiation (min)	phényl-5 heptatriène-1,3,5 %			
	Z,E (2)	Z,Z (3)	E,E (4)	E,Z (5)
2,5	15	75	7	3
5	28	55	11	5
10	47	32	15	5
15	58	21	15	5
20	65	14	15	5
30	72	7	15	5
prolongée	75	5	15	5

Réactions thermiques des phényl-5 heptatriènes-1,3,5

Triène Z,E (2). On chauffe 1 g de 2 dans un ballon à 50° pendant 30 min ou on l'abandonne pendant deux jours à la température ambiante. Il y a transformation quantitative dans ces conditions en phényl-3 heptatriène-1,3,5 de configuration Z,E (8) qui est purifié par chromatographie sur gel de silice-nitrate d'argent (éluant: pentane + 1,5 % d'éther). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 270 (15000). RMN: 5H aromatiques à 7,23 (singulet), 6H éthyléniques entre 4,9 et 6,9 (massif) 3H méthyle à 1,75 (doublet dédoublé J = 7 Hz, J' = 2 Hz).

Triène Z,Z (3). 150 mg de 3 sont chauffés en tube scellé en solution dans le tétrachlorure de carbone à 150° pendant 2 hr. Après chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant: pentane); on obtient 125 mg de diène 1 contenant environ 5 % de composé aromatisé.

Triènes E-centraux 4 et 5. 100 mg de chacun de ces composés chauffés en tube scellé à 170° pendant 12 hr ne présentent aucune isomérisation.

Préparation des composés polyéniques irradiés

Synthèse du méthyl-6 phényl-1 cyclohexadiène-1,3 1.
(a) **Méthyl-4 phényl-3 cyclohexène-2 one.** On introduit dans un tricol 134 g d'éthylphénylcétone et 17,5 g de butène-3 one-2 (méthylvinylcétone). On ajoute sous agitation 10 cm³ de potasse méthanolique 3N. Pendant cette addition, la température s'élève à 70°. Le mélange réactionnel est porté à reflux (93°) pendant 1/2 hr. Après refroidissement, neutralisation, lavage à l'eau et extraction à l'éther, l'éthylphénylcétone est éliminée par distillation. On obtient après distillation 30,6 g de cétone éthylénique désirée (Rendement = 65%). $E_{\text{b}, 1 \text{ mm}} = 122^\circ - 124^\circ$ cristaux blancs $F_{\text{inst}} = 64^\circ$. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 270 (11500). RMN 3H méthyle à 1,15 (doublet J = 7 Hz), 4H cycliques de 1,7 à 2,7 (massif) 1H cyclique tertiaire de 2,85 à 3,35 (massif), 1H éthylénique à 6,18 (singulet), 5H aromatiques à 7,35 (singulet). p-Toluène-sulfonylhydrazone de cette cétone éthylénique: cristaux blancs $F_{\text{inst}} = 151^\circ$.

(b) **Composé diénique 1.** A une suspension de 89,5 g (0,25 mole) de la p-tosylhydrazone de la méthyl-4 phényl-3

cyclohexène-2 one, on ajoute 0,6 mole de méthyllithium. On observe la formation d'un complexe rouge orangé. L'hydrolyse du mélange réactionnel est effectuée deux heures après la fin de l'addition de méthyl-lithium. On obtient après distillation 21,5 g de diène 1 (Rdt = 50 %). Liquide incolore $E_{\text{b}, 0,05 \text{ mm}} = 80^\circ$. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 305 (12500). RMN: 3H méthyle à 1,02 (doublet J = 7 Hz), 3H cycliques de 1,95-3 (massif), 3H éthyléniques de 5,5-6,3 (massif), 5H aromatiques à 7,3 (massif).

Préparation des phényl-5 heptatriènes-1,3,5. Ces dérivés polyéniques sont obtenus en utilisant une méthode analogue à celle qui nous a permis de préparer des triènes voisins.³ La synthèse des composés de départ que nous avons utilisés se trouve également décrite au cours de ce travail antérieur.³

(a) **Préparation des isomères de configuration Z,Z (3) et E,Z (5).** On fait réagir selon Wittig 1 g de bromure de E-phényl-2 butène-2 yl phosphonium sur 0,4 cm³ de propénal. L'agent basique utilisé est soit l'hydrure de sodium et le solvant le DMF, soit l'éthylate de sodium et les solvants le DMF et l'éthanol. Après traitement on obtient avec un très mauvais rendement (5 %) un mélange équimoléculaire des deux triènes 3 et 5. 1 g de bromure de propényl phosphonium est condensé sur 0,4 cm³ de E-phényl-2 butène al: les agents basiques et les solvants utilisés sont les mêmes que dans le cas précédent et les rendements obtenus sont également les mêmes (5 % de mélange équimoléculaire des deux triènes).

(b) **Préparation des isomères de configuration Z,E (2) et E,E (4).** On condense selon Wittig 1 g de Z-bromure de phényl-2 butène-2 yl phosphonium sur 0,4 cm³ de propénal. Les agents basiques utilisés sont l'hydrure de sodium ou l'éthylate de lithium et les solvants le DMF et l'éthanol. Les rendements en chaque triène sont encore très faibles (5 %). Ces synthèses n'ont pas été utilisées pour l'obtention des composés triéniques mais elles ont permis de confirmer les structures que nous avons attribuées à ces quatre phényl-5 heptatriènes-1,3,5. Les analyses élémentaires des composés polyéniques décrits ne sont pas mentionnées, car ils présentent une trop grande instabilité.

BIBLIOGRAPHIE

- H. E. Simmons, *Progr. Phys. Org. Chem.* **7**, 1. (1970).
- N. L. Allinger et J. C. Tai, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4256 (1977).
- P. Courtot, J. Y. Salaün et R. Rumin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **749** (1977).
- P. Courtot et R. Rumin, *Tetrahedron* **32**, 441 (1976).
- ^aP. Courtot, R. Rumin et J. Y. Salaün, *Pure Appl. Chem.* **49**, 317 (1977); ^bP. Courtot, J. Y. Salaün et R. Rumin, *Tetrahedron Letters* 2061 (1976); ^cP. Courtot, R. Rumin et J. Y. Salaün, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **98**, 192 (1979).
- R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Edn.* **8**, 781 (1969).
- P. Courtot, *Isomérisations Photochimiques de Polyènes conjugués* dans P. Courtot, *Eléments de Photochimie Avancée*, p. 187. Hermann, Paris (1972).
- F. O. Rice et E. Teller, *J. Chem. Phys.* **6**, 489 (1938) et **7**, 199 (1939).
- E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, pp. 151, 237. McGraw-Hill, New York (1962).
- F. D. Lewis et R. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8914 (1972).
- V. Bonacic-Koutecky et Shingo-Ishimaru, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8134 (1977).
- W. H. Waddell, D. L. Hopkins, M. Uemura et J. L. West, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1970 (1978).
- J. W. J. Gielen, H. J. C. Jacobs et E. Havinga, *Tetrahedron Letters* 3751 (1976).
- P. Vanderlinden et S. Boue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 932 (1975).
- N. C. Baird et R. M. West, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4427 (1971).
- R. A. Guadiana et C. P. Lillya, *Ibid.* **95**, 3035 (1973).

- ¹⁷G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt et C. Dalton, *Ibid.* **86**, 3197 (1964); ^bW. G. Herkstroeter et G. S. Hammond, *Ibid.* **88**, 4769 (1966).
- ¹⁸R. S. H. Liu et Y. Butt, *Ibid.* **93**, 1532 (1971).
- ¹⁹Communications préliminaires ^aP. Courtot et J. Y. Salaün, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 124 (1976); ^bP. Courtot et J. Y. Salaün, *Tetrahedron Letters* 1851 (1979).