

# ISOMERISATION PHOTOCHEMIQUE DE SYSTEMES POLYENIQUES

MAGDELEINE MOUSSERON

*Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier,  
France*

L'isomérisation photochimique de la *trans*- $\alpha$ -ionone en *cis*  $\alpha$ -ionone a été décrite<sup>1</sup>; l'irradiation de l'acide *trans*- $\alpha$ -cyclocitrylidène acétique, issu de la réaction haloforme sur l' $\alpha$ -ionone, a été envisagée afin de conduire à l'acide *cis* susceptible d'être transformé en  $\delta$ -lactone  $\alpha\beta$ -éthylénique. Les résultats obtenus permettent de conclure à un processus primaire d'isomérisation *trans*→*cis* suivi de la transformation de l'isomère *cis* en un produit de structure rétro conduisant à une  $\gamma$ -lactone non conjuguée lorsque la réaction est effectuée dans le chloroforme et à un ester rétro en milieu alcool. Ces résultats nous ont amenés à examiner la photoisomérisation de la *trans*- $\alpha$ -ionone (Figure 1, R = CH<sub>3</sub>); le processus primaire conduit à l'isomérisation *trans*→*cis*- $\alpha$ -ionone se transformant en cétone rétro non conjuguée. Un processus d'énolisation à travers un état de transition cyclique est proposé pour rendre compte des résultats observés dans la photoisomérisation de la cétone, de l'acide et de l'ester<sup>2</sup> (Figure 1, R = CH<sub>3</sub>, OH, OCH<sub>3</sub>).

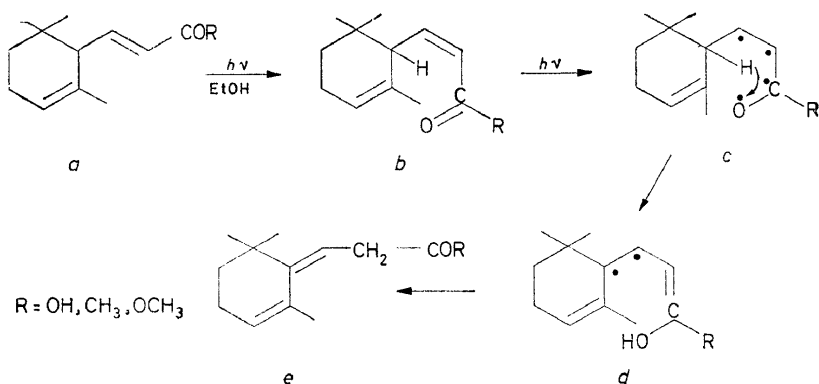


Figure 1

La rétrogradation de la double liaison conjuguée à l'ester peut être obtenue au moyen de la lumière UV dans le cas des acides esters engendrés dans la réaction de Stobbe. L'acide-ester  $\alpha\beta$ -éthylénique obtenu par action du succinate d'éthyle sur la cyclohexanone est quantitativement photoisomérisé en ester  $\beta\alpha$ -éthylénique se cyclisant dès lors avec un bon rendement. De même, l'acide-ester  $\alpha\beta$ -éthylénique provenant de la réaction du succinate

d'éthyle sur la méthyl-2 cyclohexanone est photoisomérisé en ester  $\beta\gamma$ -éthylénique pour lequel le spectre RMN montre que la double liaison est trisubstituée.

A la suite des travaux<sup>3</sup> sur la photochimie de la  $\beta$ -ionone conduisant à la formation d'une cétone cyclopropanique et d'un oxyde pyrannique isomères, nous avons examiné l'irradiation de l'acide  $\beta$ -cyclocitrylidène acétique<sup>4</sup>. On pouvait songer à l'obtention d'acide cyclopropanique accompagné d'une  $\delta$ -lactone  $\beta\gamma$ -éthylénique. L'irradiation de l'acide  $\beta$ -cyclocitrylidène acétique a été effectuée dans l'hexane, le chloroforme et l'alcool; il est à noter que l'irradiation dans ce dernier milieu n'a pas conduit à une estérification. La réaction suivie par IR et UV a montré la présence d'acide et de lactone.

L'acide d'irradiation, séparé par lavage à la soude, a montré en IR une bande très nette à  $895\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'un méthène. Dans l'UV, on trouve  $\lambda_{\text{max}} 215\text{ m}\mu$ ,  $\epsilon 6200$  qui pourrait correspondre à un diène conjugué exocyclique dont le manque de coplanéité expliquerait la valeur faible de l'absorption. Les produits neutres étaient constitués par une  $\delta$ -lactone  $\beta\gamma$ -éthylénique à côté de la  $\gamma$ -lactone déjà rencontrée dans l'irradiation de l'acide  $\alpha$ -cyclocitrylidène acétique<sup>2</sup>; la  $\gamma$ -lactone se forme au cours de la réaction indépendamment de la  $\delta$ -lactone que la lumière laisse inchangée.

Les spectres RMN ont permis d'établir la structure de l'acide d'irradiation; le déplacement chimique est donné en valeur de  $\tau$ . On relève à 4,74–4,61–4,48 le proton adjacent à la double liaison  $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ; à 5,33 se trouve le proton méthénique; à 6,88 et 6,75 on observe un doublet pouvant correspondre au méthylène compris entre la double liaison et l'acide; à 8,90 on retrouve le gem diméthyle. Après cette valeur, le spectre ne décele aucun signal cyclopropanique.

L'action du méthyl-lithium sur l'acide formé au cours de l'irradiation permet de retrouver la cétone méthénique engendrée par photochimie de la *trans*- $\beta$ -ionone<sup>5</sup>.

L'irradiation du  $\beta$ -ionol (*Figure 2*) effectuée à diverses températures a permis l'obtention d'un alcool à diène conjugué exocyclique. Le mécanisme transitoire à six éléments proposé pour rendre compte de la transformation est étendu à la  $\beta$ -ionone et à d'autres composés de la série. L'introduction dans le cycle d'une double liaison supplémentaire (série déhydro) ne modifie pas le processus photochimique d'isomérisation.

Le  $\beta$ -ionol (I), préparé par réduction de la  $\beta$ -ionone par l'hydrure de lithium et d'aluminium, a été irradié en solution hexanique ou alcoolique dans un matériel en quartz, sous azote. On peut constater la disparition progressive de la bande  $\text{CH}=\text{CH}$  *trans* de (I) à  $960\text{ cm}^{-1}$  au profit de deux bandes à  $3080$  et  $895\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des systèmes méthéniques. L'absorption UV à  $237\text{ m}\mu$  disparaît tandis qu'apparaît une nouvelle absorption à  $219\text{ m}\mu$ .

L'irradiation est interrompue dès la disparition de la bande  $\text{CH}=\text{CH}$  *trans*; l'évaporation du solvant permet d'isoler un alcool unique en chromatographie en phase vapeur, auquel les données spectrales font attribuer la structure (II).

Une oxydation chromique ( $\text{CrO}_3$ /pyridine) en cétone (III), identique celle obtenue par irradiation de la  $\beta$ -ionone<sup>2-6</sup>, confirme la structure proposée.

ISOMERISATION PHOTOCHIMIQUE DE SYSTEMES POLYENIQUES

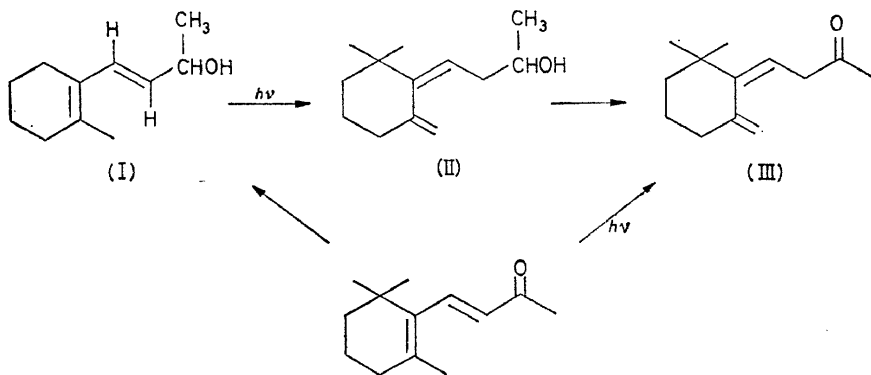


Figure 2

Les irradiations du  $\beta$ -ionol (I) effectuées à 10,35,68° donnent le même produit (II). La conclusion s'impose d'un mécanisme photochimique et non thermique pour la formation de (II), en opposition avec ce que l'on sait<sup>7</sup> sur la formation de la vitamine D.

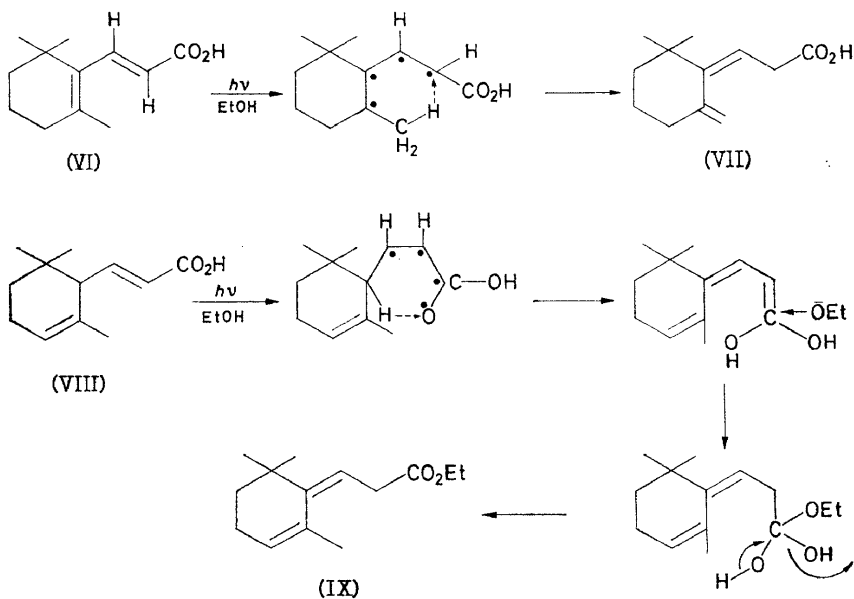
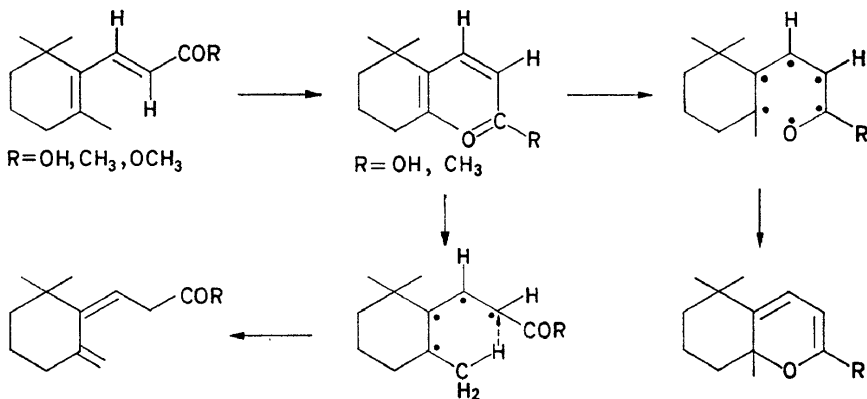


Figure 3

De même, le cétal cyclique de la  $\beta$ -ionone conduit au cétal méthénique qui régénère (III) par action de l'acide chlorhydrique dilué. L'isomérisation *trans*→*cis* engendre un système semicyclique dans lequel le transfert d'un hydrogène du méthyle provoque la formation d'un méthène à travers un état transitoire à six éléments.

L'extension de ce mécanisme à la série de la  $\beta$ -ionone permet d'expliquer le manque d'extériorisation de l'acide (VII, *Figure 3*) obtenu par irradiation de l'acide  $\beta$ -cyclocitrylidène acétique (VI) dans l'alcool<sup>5</sup>: il n'y a pas passage par une forme énolique comme dans la série de l' $\alpha$ -ionone (cf. VIII  $\rightarrow$  IX)<sup>2</sup>.

Rappelons que, pour les composés de la série de la  $\beta$ -ionone, on peut considérer deux possibilités d'évolution par des systèmes transitoires à six éléments conduisant respectivement à des cycles oxygénés (lactone, oxyde) et aux isomères à diène conjugué exocyclique (*Figure 4*).



*Figure 4*

Afin de déterminer l'influence d'une double liaison supplémentaire dans le cycle de la  $\beta$ -ionone sur le mécanisme proposé, nous nous sommes intéressés à l'irradiation des composés de la série de la déhydro  $\beta$ -ionone.

L'acide déhydro  $\beta$ -cyclocitrylidène acétique (X) (*Figure 5*), préparé à partir de l'acide  $\beta$ -cyclocitrylidène acétique d'une façon analogue à celle employée par Henbest<sup>8</sup> pour obtenir la déhydro  $\beta$ -ionone, a été irradié dans l'hexane; les bandes de conjugaison  $1610\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{CH}=\text{CH}$  *trans* à  $960\text{ cm}^{-1}$  de (X) disparaissent au profit de la bande méthénique à  $895\text{ cm}^{-1}$ ; la vibration  $\text{C}=\text{O}$  se déplace de  $1695$  à  $1705\text{ cm}^{-1}$  avec apparition d'un crochet à  $1740\text{ cm}^{-1}$ . L'absorption UV à  $320\text{ m}\mu$  disparaît tandis qu'apparaissent des maxima à  $220, 235, 270\text{ m}\mu$ . L'irradiation est arrêtée au moment où l'absorption à  $320\text{ m}\mu$  en UV a disparu. Un lavage à la soude permet de séparer une partie neutre d'une partie acide; la partie neutre est constituée par une lactone (XI) possédant la vibration  $\text{C}=\text{O}$  à  $1740\text{ cm}^{-1}$  qui possède deux doubles liaisons décelables à la microhydrogénéation et n'absorbe pas en UV.

La partie acide responsable de l'absorption UV à  $218, 235, 270\text{ m}\mu$  présente une vibration  $\text{C}=\text{O}$  large à  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Après estérification par le diazométhane, une chromatographie en phase vapeur indique la présence de deux produits dont l'un constitue les 80 pour cent du mélange. Ce mélange est d'ailleurs obtenu par irradiation de l'ester déhydro  $\beta$ -cyclocitrylidène acétique (XIV). Une chromatographie sur alumine permet de séparer les deux esters (XV) et (XVI).

ISOMERISATION PHOTOCHIMIQUE DE SYSTEMES POLYENIQUES

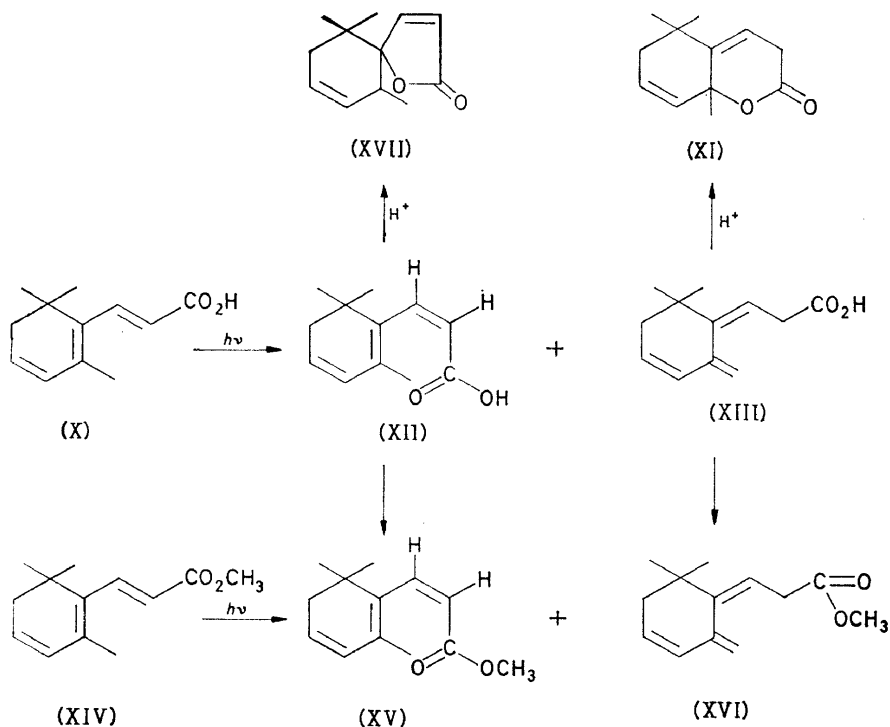


Figure 5

L'ester (XVI) présente en UV les maxima à 220  $m\mu$  et 235  $m\mu$  compatibles avec la structure proposée; l'absorption à 220  $m\mu$  est celle du diène conjugué exocyclique (a); celle à 235  $m\mu$  est celle du diène conjugué endocyclique (b) (Figure 6).

En IR, (XVI) présente les vibrations  $C=O$  saturé à 1745  $cm^{-1}$ ,  $C-O$  ester à 1160  $cm^{-1}$ ,  $>CH_2$  à 3100 et 895  $cm^{-1}$ . L'ester (XV) possède les données spectrales suivantes: IR  $C=O$  1725  $cm^{-1}$ ,  $C=C$  1610  $cm^{-1}$ ,  $C-O$  ester 1160  $cm^{-1}$ . La différence  $\nu_{C=O} - \nu_{C=C} = 115 cm^{-1}$  est en accord avec les données de Braude<sup>20</sup> pour un système *cis-s-cis* (Figure 6).

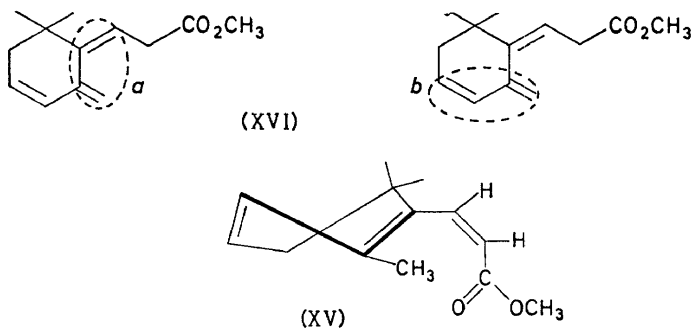


Figure 6

En UV, les maxima d'absorption se situent à 230 et 270 m $\mu$ ; ils sont compatibles avec une structure *cis-s-cis*, l'examen des modèles montre, en effet, que la chaîne latérale est, dans ce cas, dans un plan différent du cycle.

L'absorption à 270 m $\mu$  correspond au diène homoannulaire disubstitué, celle à 230 m $\mu$  au C=O conjugué *s-cis*. D'autre part, la lactonisation de la portion acide de l'irradiation apporte une preuve de la présence des deux acides (XII) et (XIII) (Figure 5). En effet, elle permet d'isoler après chromatographie une  $\delta$ -lactone (XI) et une  $\gamma$ -lactone (XVIII).

Cette dernière provient de la lactonisation de (XII) et présente un maximum en UV à 212 m $\mu$ , qui disparaît après réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium.

L'irradiation du déhydro  $\beta$ -ionol<sup>9</sup> (XVIII, Figure 7) dans l'hexane à 10° permet l'obtention d'un alcool qui ne s'oxyde pas sur MnO<sub>2</sub> et auquel les données spectrales (IR:OH 3650 cm<sup>-1</sup>, >C=CH<sub>2</sub> à 3100 et 895 cm<sup>-1</sup>; UV: $\lambda_{\max}$  = 219 m $\mu$ , 234 m $\mu$ ) font attribuer la structure (XIX).

Le mécanisme de la transformation photochimique des composés de la série déhydro  $\beta$ -ionone s'interprète d'une façon analogue à celle de la transformation photochimique des composés de la série de la  $\beta$ -ionone.

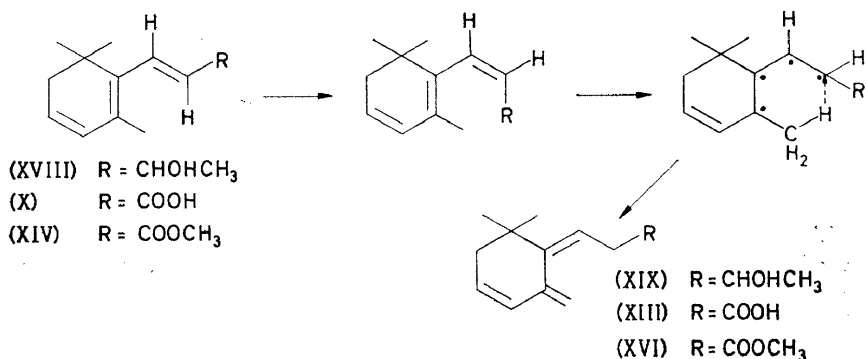


Figure 7

Le transfert d'H du méthyle s'effectue donc selon un système transitoire à six éléments auquel la double liaison introduite dans le cycle ne participe pas<sup>9</sup>.

La stéréochimie *cis* des produits de la transformation photochimique est déduite de l'inertie relative du système diénique engendré vis à vis de l'anhydride maléique. La stéréochimie *cis* découle d'ailleurs du mécanisme faisant intervenir le transfert d'hydrogène à l'intérieur d'un état transitoire à six éléments constitué par l'intermédiaire de l'isomère 7 *cis* (cf. Figure 3).

Le mélange résultant de l'isomérisation photochimique de la  $\beta$ -ionone, abandonné à l'air donne rapidement naissance à un dépôt abondant de cristaux blancs d'une substance monomère C<sub>13</sub> H<sub>20</sub> O<sub>3</sub>. Les trois constituants du mélange isomérisé et la  $\beta$ -ionone *trans*, elle même, ont été soumis, séparément, à l'action de l'air. Ces expériences montrent que l'éther pyranique (Figure 4, R = CH<sub>3</sub>) peut être en équilibre avec la  $\beta$ -ionone 7 *cis*, fixe seul une mole d'oxygène. L'examen du spectre IR montre

dé fortes vibrations OH et élimine la possibilité d'un endopéroxyde que la structure pyrannique suggère tout d'abord. Ce composé donne une 2-4 dinitrophénylhydrazone correspondant à une cétone conjuguée  $C_{13}H_{16}O_2$  ( $\nu_{C=O} = 5.95, 6.18\mu$ ;  $\lambda_{max} = 232m\mu$ ,  $\epsilon = 1600$ ) produit de déshydratation, obtenu par addition d'une trace d'acide trichloracétique à une solution chloroformique du produit  $C_{13}H_{20}O_3$ . Dans l'état actuel de nos recherches et malgré l'aide des informations UV, IR, RMN, aucune structure certaine ne peut être avancée pour le composé  $C_{13}H_{20}O_3$ , ni pour la cétone  $\alpha$   $\beta$ -éthylénique  $C_{13}H_{18}O_2$  engendrée par sa déshydratation.

La technique relative à l'isomérisation des acides rétro en acides conjugués<sup>10</sup> permet d'obtenir l'acide  $\beta$ -ionylidène acétique: l'alcool-ester formé par réaction de Reformatsky sur la  $\beta$ -ionone est déshydraté par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine en ester rétro. Le trichlorure de phosphore en solution benzénique transforme l'acide rétro en chlorure d'acide correspondant s'équilibrant spontanément en un mélange de chlorure d'acide rétro et de chlorure d'acide conjugué. L'estérification<sup>11</sup> par le diazométhane du mélange d'acide précédent suivie d'une chromatographie sur gel de silice permet de retirer l'ester entièrement conjugué  $\lambda_{max} 258 m\mu$ ,  $\epsilon 13\ 000$ ,  $\lambda_{max} 300 m\mu$ ,  $\epsilon 15\ 000$ . 200 mg de ce composé en solution dans 100 cc d'alcool éthylique sont irradiés dans un ballon de quartz sous atmosphère d'azote R par une lampe Hanovia moyenne pression de 400 watts. Le cours de l'irradiation est contrôlé par spectrographie IR et UV. Après 20 min, le sommet à 300  $m\mu$  correspondant à la conjugaison totale a complètement disparu alors que le sommet à 258  $m\mu$  correspondant à la résonance partielle de la chaîne latérale possède encore  $\epsilon 10\ 000$ . Après 55 min d'irradiation, ce sommet a disparu et on note l'apparition d'un nouveau sommet vers les courtes longueurs d'onde  $\lambda_{max} 217 m\mu$ ,  $\epsilon 14\ 000$ . Après ce temps, le spectre IR ne montre plus la bande  $CH=CH$  *trans* à  $970\ cm^{-1}$ , la conjugaison du carbonyle a diminué mais n'a pas disparu; des bandes à  $895\ cm^{-1}$  et  $3080\ cm^{-1}$  caractéristiques des vibrations méthéniques sont apparues.

Cet ensemble de résultats peut s'interpréter de la façon suivante (Figure 8): dans un premier temps, l'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis* de la double liaison *trans* en 7 (disparition de la bande  $CH=CH$  *trans*) rompt la résonance du système entièrement conjugué en raison de la gêne apportée par le voisinage du méthyle cyclique avec le méthyle en 9. Dans le système 7 *cis* quasi cyclique engendré, on assiste à la migration d'un proton du méthyle cyclique vers la position 8 conduisant à un diène exocyclique substitué par une chaîne ( $R_1 R_2$ )  $C=CH-CO_2 Me$   $\lambda_{max} 217 m\mu$ ,  $\epsilon 14\ 000$ . En effet, la réduction par lithium aluminium hydride de ce dernier ester fait disparaître le sommet à 217  $m\mu$  et permet d'observer le sommet à 206  $m\mu$ ,  $\epsilon 7000$  caractéristique du système diénique conjugué exocyclique envisagé. Il apparaît que les intermédiaires conduisant à la transformation finale possèdent dans les séries étudiées jusque là, la structure 7 *cis*, dite "empêchée" dans la série de la vitamine A.

Théoriquement, 16 stéréoisomères de la vitamine A (et du rétinéen) peuvent être envisagés puisque la chaîne latérale porte quatre doubles liaisons; suivant Pauling<sup>12-13</sup>, la probabilité d'une double liaison *cis* en 7 ou 11 doit être rejetée en raison de l'encombrement stérique incombant à ces formes stériques ne permettant plus le phénomène de résonance.

Cependant<sup>14</sup>, deux vitamines A (et deux réténines) “empêchées” en position 11 ont pu être synthétisés, les isomères 11-mono *cis* et 11-13 di *cis*. La construction des modèles montre une déformation de la chaîne latérale diminuant en partie les possibilités de résonance pour ces composés à l’existence pourtant bien réelle. Par contre, tous les essais de synthèse de l’isomère 7-*cis* ont échoué<sup>15</sup>; la construction des modèles montre une inhibition totale

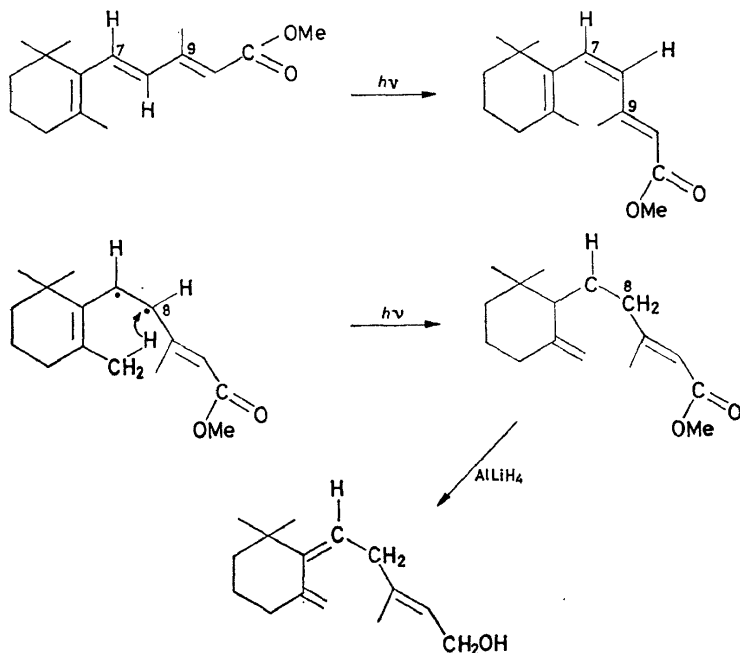


Figure 8

de la résonance identique à celle observée pour les analogues homologues inférieurs que nous venons de décrire, le méthyle cyclique interférant avec le méthyle de la position 9. L’introduction d’une double liaison *cis* en position 11 courbe la chaîne latérale de la vitamine A (ou du réténine), structure probablement nécessaire à la formation de la rhodopsine, pigment engendré par l’union de l’opsine au réténine de stéréoisomérisation convenable. L’isomère *tout trans* ne donne pas naissance au pigment<sup>16</sup>.

Quand une solution de rhodopsine  $\lambda_{\text{max}}$  500 m $\mu$  est illuminée, il se produit la séparation de la protéine et du réténine, le produit initialement pourpre se décolore. La régénération de la rhodopsine peut être effectuée par une mise en contact dans l’obscurité de ses deux composants. L’examen du spectre UV après la décoloration de la rhodopsine montre que le réténine régénéré possède la structure *trans*, qui devra être isomérisé avant de pouvoir se recombier à la protéine<sup>17</sup>.

Les faits que nous avons observés, c’est à dire l’isomérisation primaire 7 *trans*  $\rightarrow$  7 *cis* évoluant irréversiblement en système rétro à conjugaison exocyclique devaient nous amener à envisager l’isomérisation photochimique de la vitamine A, elle même.



## ISOMERISATION PHOTOCHEMIQUE DE SYSTEMES POLYENIQUES

Des travaux<sup>18</sup> rapportent les transformations du spectre UV au fur et à mesure de l'irradiation par la lumière UV de solutions alcooliques à 5 mgr par litre de l'acétate de vitamine A. Les auteurs avaient montré une ressemblance spectroscopique entre le produit d'irradiation et l'isoanhydrovitamine A et avaient envisagé une structure similaire pouvant constituer une forme "activée" de cette dernière. La présence d'un nouveau sommet à 365 m $\mu$  avait fait supposer l'apparition d'une nouvelle double liaison formée par élimination d'une molécule d'acide acétique d'autant que cette observation ne se retrouve pas pour la vitamine A, elle même.

La sensibilité de la vitamine A ou de son acétate à l'air et à la lumière devait nous conduire à adopter des techniques précises. Les opérations proprement dites sont constituées par les manipulations suivantes :

(1°) Irradiation des solutions à 100 mg par litre dans des cuves de quartz de 1 mm d'épaisseur par une lampe UV Camag de 8 watts munie d'un filtre UG 5 permettant d'obtenir une lumière sensiblement monochromatique  $\lambda_{\max}$  350 m $\mu$ . L'irradiation est interrompue toutes les dix secondes et le spectre UV enregistré. Ce processus est poursuivi jusqu'à disparition quasi complète du sommet à 325 m $\mu$  caractéristique du système conjugué *tout trans* de la vitamine A ou de son acétate.

(2°) La chromatographie sur plaque de silice de 0,2 mm d'épaisseur permet d'interpréter de manière concrète les courbes obtenues précédemment et de noter les temps d'irradiation nécessaires à la disparition de la vitamine A initiale et l'apparition de nouveaux produits; les taches sont révélées par fluorescence.

(3°) 120 mg de vitamine A en solution dans 150 mml de solvant irradiés sous hélium dans un récipient en Pyrex pas une lampe Hanovia de 400 watts dont la lumière est rendue monochromatique par un filtre UG 5. Un dispositif spécial permet d'éviter l'échauffement. Après 1 heure, les transformations étant suivies par chromatographie sur plaque, l'irradiation est arrêtée, le solvant chassé sous vide à température inférieure à 0°, le résidu mis dans une très petite quantité de solvant et une chromatographie sur couche de silice de 0,5mm d'épaisseur effectuée en atmosphère contrôlée sous azote R dans une boîte à gants - chambre noire. L'élution est effectuée par un mélange 80-20 d'hexane et de méthyléthylcétone. La révélation des bandes est faite par fluorescence au moyen d'une plaque témoin. La zone correspondant au produit recherché est découpée, éluee par l'éther anhydre et le résidu, pesant généralement de 20 à 40 mg, permet, chaque fois, d'obtenir une analyse centésimale C H O, une détermination du poids moléculaire, un spectre RMN, un spectre I R et un spectre UV.

L'acétate *tout trans* de la vitamine A (Hoffman La Roche), plus aisé à manipuler que la vitamine A alcool est d'abord utilisé pour une irradiation dans le méthanol. Les techniques précédemment décrites permettent d'observer l'appatissement très rapide du sommet à 325 m $\mu$  et le développement de bandes à la fois en deçà et au delà de cette limite. L'examen du spectre I R du produit pur engendré par irradiation montre à coté de l'affaiblissement de la bande CH=CH *trans* à 960 cm<sup>-1</sup>, la disparition totale des bandes C=O à 1745 cm<sup>-1</sup> et C—O à 1250 cm<sup>-1</sup> en même temps qu'une forte bande à 1020 cm<sup>-1</sup> faisant soupçonner la présence des vibrations C—O d'un éther. L'analyse centésimale montre que l'acétate

de vitamine A a perdu une molécule d'acide acétique et a fixé trois molécules d'alcool méthylique, au moyen de ponts éther. L'examen trop complexe de cette substance cristallisée et relativement stable est momentanément abandonnée. Notons qu'irradiés dans les mêmes conditions les acétates de néryle et de géranyle ne subissent aucune transformation.

La vitamine A alcool est alors irradiée et traitée dans les mêmes conditions. Notons, immédiatement, que le produit qui se forme au fur et à mesure que disparaît la vitamine A, c'est à dire au cours d'un processus globalement irréversible, présente un Rf très voisin de la vitamine A, elle même; sa séparation est particulièrement délicate. L'analyse centésimale et la détermination du poids moléculaire conduisent à un alcool monomère  $C_{20}H_{30}O$  isomère de la vitamine A. Le spectre IR de la vitamine A se caractérise par la très forte vibration  $CH=CH$  *trans* à  $960\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux doubles liaisons 7 et 11. Dans la vitamine A alcool d'irradiation, cette bande a diminué de moitié. Il s'agit donc bien de l'isomérisation d'une des deux doubles liaisons  $CH=CH$  *trans* 11 ou 7.

Le spectre RMN de la vitamine A montre les caractéristiques suivantes: à  $\tau$  8,99, on relève le gem diméthyle, à 8,31 le méthyle cyclique, à 8,07 le méthyle en 9, à 8,17 le méthyle en 13, à 5,77-5,89 le méthylène de la fonction alcool, à 7,55 le proton alcoolique, à 4,39 le proton en 14, à 3,67-3,74 les protons de la double liaison en 11 et un signal unique à 3,96 attribué<sup>19</sup> dans le cas du rétinène aux protons de la double liaison 7.

Le spectre RMN de l'alcool formé par irradiation montre à  $\tau$  8,97-8,86-8,21-8,32 les divers méthyles mal différenciés, à 5,78-5,90 le méthylène alcoolique, à 7,77 le proton alcoolique, à 4,58 le proton en 14; le signal à 3,96 a disparu, on observe un signal à 3,78.

L'alcool méthylique pouvant intervenir dans l'élimination de l'acide acétique lors de l'irradiation de l'acétate de vitamine A, l'isomérisation de ce même composé a été envisagée en solution dans l'hexane. L'examen du spectre UV au cours de la cinétique d'irradiation préliminaire fait apparaître des courbes en tous points semblables à celles observées pour l'isomérisation photochimique de la vitamine A dans l'alcool méthylique, avec un aplatissement progressif du sommet à 325 m $\mu$ .

Le produit pur isolé après une chromatographie sur couche mince donne une analyse centésimale correspondant à  $C_{22}H_{32}O_2$ ; la détermination du poids moléculaire montre qu'il s'agit d'un composé monomère, isomère de l'acétate initial. Le spectre UV  $\lambda_{\text{max}}$  285 m $\mu$ ,  $\epsilon$  35 000, 325 m $\mu$ ,  $\epsilon$  10 000 est très différent<sup>14</sup> de celui donné pour un composé 11 mono *cis* 325 m $\mu$ ,  $\epsilon$  32 000. Le spectre IR est très semblable au spectre initial (Figure 9); les bandes caractéristiques de la fonction acétate sont retrouvées à  $1,745\text{ cm}^{-1}$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Par contre les vibrations en  $CH=CH$  *trans* à  $960\text{ cm}^{-1}$  ont à nouveau diminué de moitié.

Les spectres RMN de l'acétate de vitamine A et de son isomère d'irradiation montrent les caractéristiques suivantes: pour l'acétate initial, à 8,99 les méthyles géminés, à 8,32 le méthyle cyclique sur double liaison, à 8,06 le méthyle en 9, à 8,10 le méthyle en 13, à 8,01 le méthyle de la fonction acétate, à 5,30-5,42 les deux protons adjacents à l'oxygène, à 4,37 le proton en 14, à 3,61-3,71 les protons de la double liaison en 11, à 3,95 à nouveau le signal très net attribué par Isler<sup>19</sup> aux protons de la double liaison 7 dans

# ISOMERISATION PHOTOCHIMIQUE DE SYSTEMES POLYENIQUES

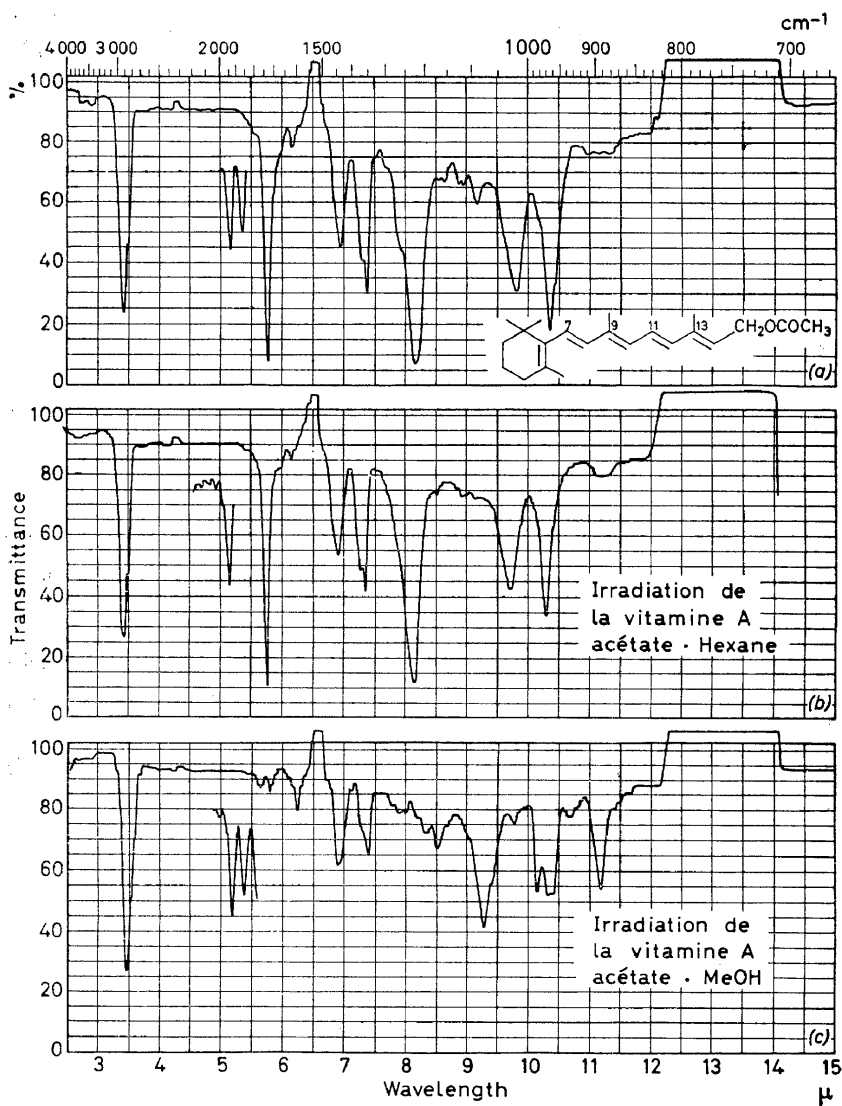


Figure 9

le cas du rétinène. Le spectre RMN de l'acétate irradié montre à 8,99 le gem diméthyle, à 8,03 le méthyle en 9, à 8,07 le méthyle en 13, à 8,32 le méthyle cyclique. On note la disparition du signal à 3,95 et l'apparition d'un doublet à 4,04.

Ces résultats peut être trop fragmentaires ne permettent pas encore de conclure entre les deux possibilités d'isomérisation 11-*cis* ou 7-*cis* de la vitamine A au moyen de la lumière UV. En particulier, le comportement des substances primitivement engendrées sous l'action d'une nouvelle irradiation peut être particulièrement riche d'information. Rappelons que

nous avons montré que des systèmes polyéniques plus simples mais de structure identique subissant l'isomérisation primaire 7-*cis* en structure dite "empêchée" sont ultérieurement transformés en composés méthéniques par transfert d'hydrogène.

*Ce travail a été effectué en collaboration avec P. Legendre pour la série des ionones, A. Bartissol dans le cas de l'acide  $\beta$ -ionylidène acétique et C. Favie en ce qui concerne la vitamine A.*

### Bibliographie

- <sup>1</sup> G. Buchi et N. C. Yang. *Helv. Chim. Acta*, **28**, 1138 (1955).
- <sup>2</sup> M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, et P. Legendre. *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 1509.
- <sup>3</sup> G. Buchi et N. C. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2318 (1957).
- <sup>4</sup> P. Tribolet et H. Schinz. *Helv. Chim. Acta* **27**, 1798 (1954).
- <sup>5</sup> M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, P. Legendre, et J. Wylde. *Bull. Soc. Chim. France* **1963**, 379.
- <sup>6</sup> P. de Mayo, J. B. Stothers, et R. W. Yip. *Can. J. Chem.* **39**, 2135 (1961).
- <sup>7</sup> R. L. Autrey, D. H. R. Barton, A. K. Ganguli, et W. H. Reush. *J. Chem. Soc.* **1961**, 3313.
- <sup>8</sup> H. B. Henbest. *J. Chem. Soc.* **1951**, 1074.
- <sup>9</sup> M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, et P. Legendre, *Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 50.
- <sup>10</sup> H. O. Huisman, A. Smit, P. H. Van Leeuwen, et J. H. Van Rij. *Rec. Trav. Chim.* **75**, 977 (1956).
- <sup>11</sup> N. Wendler, H. Slates, N. Trenner, et M. Tishler. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 719 (1951).
- <sup>12</sup> L. Pauling. *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe*, **3**, 203 (1939).
- <sup>13</sup> L. Pauling. *Helv. Chim. Acta* **32**, 2241 (1949).
- <sup>14</sup> W. Oroshnik. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2651 (1956).
- <sup>15</sup> G. Wald, P. K. Brown, R. Hubbard, et W. Oroshnik. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **41**, 438 (1955).
- <sup>16</sup> G. A. J. Pitts et R. A. Morton. *Steric Aspects of the Chemistry and Biochemistry of Natural Products*, Cambridge University Press, p. 71 (1960).
- <sup>17</sup> G. Wald et P. K. Brown. *Nature* **177**, 174 (1956).
- <sup>18</sup> H. Sobokta, Susan Kann, W. Winternitz, et E. Brand. *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1162 (1944).
- <sup>19</sup> U. Schwieter, C. Planton, R. Ruegy, et O. Isler. *Helv. Chim. Acta*, **45**, 548 (1962).
- <sup>20</sup> E. Braude et C. Simmons. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3770.