

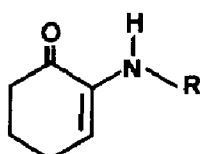
Réactivité photochimique des alkylamino-2 cyclohexène-2 ones
 Formation de cétoaziridines

J. COSSY et J.P. PETE²

Laboratoire de Photochimie², U.E.R. Sciences - 51062 REIMS CEDEX

Résumé : Un accès à des cétoaziridines par photolyse d'alkylamino-2 cyclohexène-2 ones est possible pour les dérivés N-benzylés.

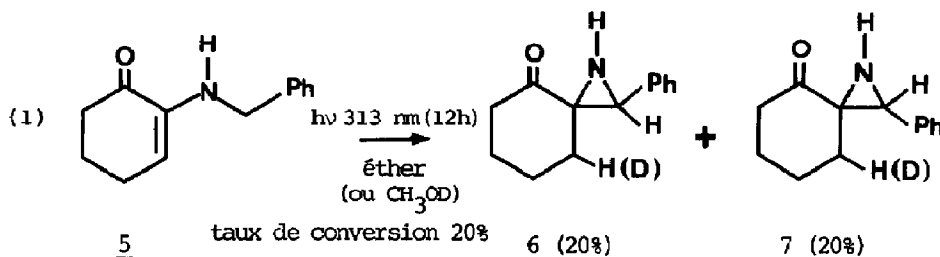
La réactivité photochimique des α-énaminocétones est très sensible à la nature des substituants alkyles fixés sur l'azote (1). Nous présentons ici des résultats sur le comportement photochimique des alkylamino-2 cyclohexénones 1 et 2.



- 1 R = CH₃
- 2 R = C₂H₅
- 3 R = CH(CH₃)₂
- 4 R = C₆H₁₁
- 5 R = CH₂φ

Ces molécules possèdent des spectres d'absorption U.V. comparables à ceux des dialkylamino-2 cyclohexène-2 ones correspondantes qui conduisent à des cétoazétidines. Pourtant, lorsqu'on irradie 1 - 4 à 366 nm, aucune autre transformation que la formation lente de polymères ne peut être décelée.

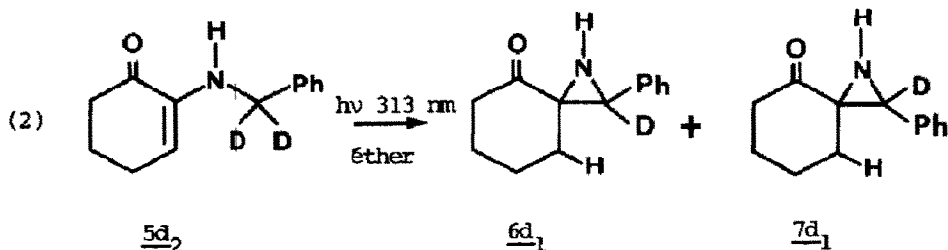
La benzylamino-2 cyclohexène-2 one 5 se distingue des énones 1 - 4 par sa sensibilité à la lumière U.V. Lorsqu'on irradie 5 dans l'acétone, l'éther, le benzène ou le méthanol à 313 nm ou 366 nm, on obtient un mélange de deux composés 6 et 7 auxquels on attribue la structure de cétoaziridines sur la base de leurs propriétés spectroscopiques (2).



Aux faibles taux de conversion utilisés (20% environ), et bien que les cétoaziridines soient elles-mêmes photosensibles (3), la lumière est préférentiellement absorbée par l'énone de départ et les produits de photodégradation de 6 et 7 ne sont pas détectés. La formation assez rare d'aziridine par voie photochimique a déjà été décrite en particulier à partir d'allylamine (4). Dans le cas de 5, l'intervention d'un intermédiaire allylamine

nécessiterait une déconjugaison, celle-ci semble peu probable. Nous avons alors voulu vérifier si un transfert 1,4 d'hydrogène du carbone benzylique sur le C₃ était responsable de la formation de 6 et 7.

Lorsqu'on irradie 5d₂ à 313 nm dans l'éther, on isole 6d₁ et 7d₁ où un atome de deutérium situé en position benzylique a été échangé avec le milieu (équation 2).



Un transfert 1,4 d'hydrogène ne rend donc pas compte de la formation des cétoaziridines. Dans le but de connaître l'origine de l'hydrogène qui se fixe sur le C₃, nous avons irradié 5 dans le méthanol deutérié (CH₃OD) ; on observe dans 6 et 7 une incorporation de deutérium que les fragmentations en spectrographie de masse permettent de localiser sur le C₃ de la cyclohexanone. Dans ces mêmes conditions, le produit de départ récupéré n'a pas incorporé de deutérium sur le C₃ de la cyclohexanone, ce qui exclut l'intervention d'une cétoimine intermédiaire. Enfin, et bien qu'à température ambiante aucun intermédiaire n'ait pu être détecté par spectroscopie, plusieurs mécanismes impliquant, ou bien la cyclisation d'un ylure d'azométhine (5) ou le réarrangement d'un alkylidène azétidinol (6) dans le milieu réactionnel, pourraient rendre compte des résultats obtenus. Des travaux actuellement en cours devraient permettre de comprendre le comportement particulier de 5.

Références

- 1) a) J.C. Arnould et J.P. Pete, *Tetrahedron Letters*, 2463 (1975)
 b) J.C. Arnould, J. Cossy et J.P. Pete, *Tetrahedron*, sous presse
 c) J. Cossy, Thèse d'Etat, Reims 1979.
 - 2) 6 : IR (CHCl₃) 3280 et 1705 cm⁻¹ - UV (éther) λ_{max} = 288 nm (410) ; 232 nm (5143) -
 RMN (CDCl₃) : 1,5-2,8 ppm, m (8H) ; 2,9 ppm (1H échangeable) ; 3,25 ppm, s (1H) ; 7,25 ppm s (5H) ; ¹³C (CDCl₃) : 24,5 ppm, t ; 25,6 ppm, t ; 35,8 ppm, t ; 41,9 ppm, t ; 50,5 ppm d ; 52,4 ppm, s ; 126,8 ppm, d ; 127,7 ppm, d ; 128,3 ppm, d ; 133 ppm, s ; 202 ppm, s.
 Masse : M⁺ 201 (48%) ; $\frac{m}{e}$ = 91 (100%). Analyse : calculée C (77,58) ; H (7,51) ; N (6,96) trouvée C (77,48) ; H (7,52) ; N (7,15)
 - 7 : IR (CHCl₃) 3270 et 1695 cm⁻¹ - UV (éther) λ_{max} = 286 nm (215) ; 234 nm (3590) ; 213 (4740)
 RMN (CDCl₃) 1,4 à 3,6 ppm, m (9H dont 1H échangeable) ; 3,65 ppm, s (1H) ; 7,2 ppm, m (5H)
¹³C (CDCl₃) : 24,4 ppm, t ; 25,5 ppm, t ; 35,5 ppm, t ; 41,9 ppm, t ; 50,4 ppm, d ; 51 ppm, s ; 126,8 ppm, d ; 127,7 ppm, d ; 128,3 ppm, d ; 133 ppm, s ; 205 ppm, s ; masse (ionisation chimique) M⁺ 201 (17%) ; $\frac{m}{e}$ = 200 (100%) ; analyse : calculée C (77,58) ; H (7,51) ; N (6,96) ; trouvée C (77,6) ; H (7,4) ; N (7,1)
 - 3) a) A. Padwa et W. Eisenhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2442 (1968)
 b) A. Padwa et W. Eisenhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1400 (1971)
 - 4) S.J. Cristal, T.D. Zieharth et G.A. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7844 (1974).
 - 5) a) R. Huisgen et H. Mäder, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1779 (1971)
 b) H. Hermann, R. Huisgen et H. Mäder, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1779 (1971)
- Notons toutefois que cette éventualité est peu probable puisque des ylures de carbonyle produits par photolyse de cétoaziridines conduisent à d'autres composés cyclisés (réf. 3b).
- 6) Après protonation d'un alkylidèneazétidinol intermédiaire, un réarrangement α -iminoalcool sera susceptible de conduire à 6 et 7.

(Received in France 22 May 1980)