

## UNE NOUVELLE REACTION DE PHOTOOXYDATION: TRANSFORMATION DE LACTAMES ET D'AMIDES EN IMIDES ET HYDROPEROXYDES\*

JEAN-CLAUDE GRAMAIN,\* ROLAND REMUSON et YVES TROIN

Laboratoire de Chimie et Biochimie des Substances Naturelles, Equipe de recherche associée au CNRS 392,  
Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubiere, France

(Received in France 6 March 1978)

**Résumé**—L'irradiation d'une solution de N-méthylpyrrolidone-2 dans t-BuOH saturé en O<sub>2</sub> conduit au N-méthylsuccinimide. Cette réaction est applicable à d'autres lactames et amides (2, 3, 12-16) et conduit à l'imide correspondant. Les lactames 27, 28 et 31, substituées en α de l'azote conduisent aux α-hydroperoxy ou α hydroxyamides 29, 30 et 32. Le triplet de la benzophénone arrache régiosélectivement l'hydrogène en α de l'atome d'azote de l'amide. Les radicaux formés sont ensuite oxydés. Le mécanisme de décomposition du radical peroxy dérivé de l'amide est discuté.

**Abstract**—Irradiation of an oxygen-saturated solution of N-methyl 2-pyrrolidone in t-BuOH leads to N-methylsuccinimide. This reaction can be applied to other lactams and amides (2, 3, 12-16) and gives the corresponding imide. Lactams 27, 28 and 31 which are substituted α to the nitrogen atom give α hydroperoxy or α hydroxyamides 29, 30 and 32. The benzophenone triplet regioselectively abstracts the hydrogen atom α to the amide nitrogen to give radicals which are then oxidized. The decomposition mechanism of the peroxy radicals is discussed.

Les méthodes chimiques d'oxydation des amides et des lactames sont peu nombreuses, généralement complexes et conduisent le plus souvent à des mélanges de produits.<sup>2</sup>

L'oxydation électrochimique de la pyrrolidone et de la pipéridone en imides a été observée<sup>3</sup> et l'oxydation d'acétyl pyrrolidone et pipéridone en acétylpyrrolidone et pipéridone par le tetroxyde de Ruthénium a été récemment décrite.<sup>4</sup>

Par ailleurs l'autoxydation radicalaire d'amides ou de lactames simples, initiée thermiquement ou photochimiquement a été étudiée dans le but d'élucider les mécanismes possibles de dégradation des polyamides e.g.<sup>5</sup> Ces réactions ne sont pas régiosélectives et conduisent à des mélanges de produits.

Une seule méthode, récemment décrite,<sup>6</sup> utilisant des peracides ou des peroxydes comme oxydants, est d'application assez générale et conduit aux imides correspondants avec des rendements qui peuvent atteindre 70%.

\* Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une communication au VI Symposium IUPAC de Photochimie. Aix en Provence, France (Juillet 1976) (Réf. 1).

<sup>2</sup> Les rendements indiqués sont calculés sur les produits isolés. Sauf indication contraire la benzophénone est récupérée quantitativement. Pour l'amide ou la lactame le bilan réactionnel est complété par la présence de polymères polaires non isolables.

Nous décrivons dans le présent article une nouvelle réaction générale et régiosélective de photooxydation des lactames en imides ou en hydroperoxydes.<sup>7</sup>

On décrivait dans le mémoire précédent<sup>8</sup> la réduction du triplet de la benzophénone  $^3\phi_2C=O$  par les lactames et les amides LH. Cette réaction conduit à des pinacols et à des adduits résultant de la combinaison des radicaux  $\phi_2C^{\cdot}OH$  et L $^{\cdot}$  (ce dernier formé régiosélectivement en α de l'azote). Dans une solution saturée en oxygène ces radicaux sont oxydés et conduisent d'une part à  $\phi_2C=O$  qui est ainsi régénérée et d'autre part aux imides et hydroperoxydes (Schéma 1). On a étudié plusieurs classes de lactames et d'amides et les résultats sont groupés dans les Schémas 2-4.

### Lactames simples

L'irradiation (lampe à vapeur de mercure moyenne pression, Pyrex) d'une solution de pyrrolidone 1 et de benzophénone dans le tertbutanol saturé en oxygène conduit au succinimide 5 avec un rendement de 60%.<sup>9</sup> Dans les conditions expérimentales choisies, seule la benzophénone absorbe la lumière et on vérifie qu'elle n'est pas consommée.

Dans les mêmes conditions, la N-méthyl pyrrolidone-2 et la N-méthyl pipéridone-2 3 conduisent respectivement au N-méthyl succinimide 6 et au N-méthyl glutarimide 7.

Si l'on utilise le benzène comme solvant, le rendement

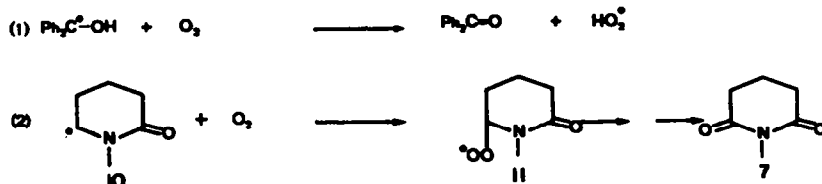


Schéma 1.

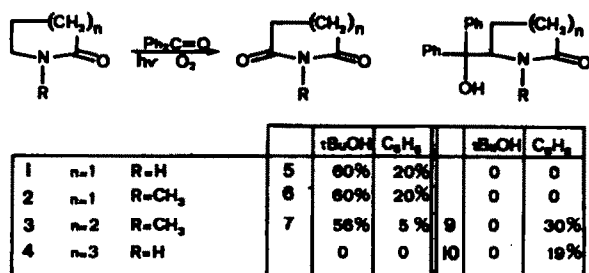


Schéma 2. Photooxydation de lactames dans le benzène et dans le t-butanol: rendements en imide et en adduit.

en succinimide n'est plus que de 20%, et, dans le cas de la N-méthylpipéridone 3, le glutarimide devient minoritaire (5%) devant l'adduit 9 (30%) résultant de la combinaison de  $\phi_2\dot{C}OH$  et du radical dérivé de 3.<sup>8</sup> L'adduit du même type est le seul produit isolable dans le cas du caprolactame 4. Cette dernière réaction est lente et le rendement médiocre (19% par rapport à 4 consommé).

#### Applications synthétiques

Cette nouvelle réaction de photooxydation permet d'obtenir des imides à partir de lactames simples avec un rendement de l'ordre de 60%, analogue à celui annoncé pour l'oxydation par les peracides.<sup>6</sup>

On a donc étudié les possibilités d'application de cette méthode à des amides ou lactames de divers types: (a) acylamines susceptibles de conduire à des acyl-lactames et (b) lactames substituées en  $\alpha$  de l'azote, ne pouvant pas donner d'imides sans rupture d'une liaison C-C.

**Acylamines.** Les résultats obtenus à partir de formyl, acétyl ou benzoyl pyrrolidines ou pipéridines sont groupés dans le Schéma 3. Les acylamides attendus sont obtenus avec des rendements modestes, sauf dans le cas de la benzoyl pyrrolidine. Les acétylpyrrolidines et pipéridines sont néanmoins oxydées, alors qu'elles sont inertes vis à vis des peracides.<sup>6</sup> Cette réaction permet cependant d'accéder à des formyl amides 17, 18 qu'on ne peut pas obtenir directement par formylation d'amides. Les synthèses décrites sont indirectes et de faible efficacité: la formyl pyrrolidone s'obtient par ozonolyse de la N-vinyl pyrrolidone (Rdt 15%).<sup>9</sup> Ce rendement peut être amélioré<sup>10</sup> en utilisant l'oxydation de Lemieux et von Rudloff.<sup>11</sup> La formyl pipéridone a été obtenue par Doumaux et Trecker avec "un faible rendement" par oxydation de 13 par l'acide peracétique.

Enfin la N-formyl diméthyl-2,6 pipéridine 26 est inerte, vraisemblablement en raison de l'encombrement stérique dû aux méthyles.

**Lactames substituées en  $\alpha$  de l'azote (Schéma 4).** Si la réaction est effectuée dans le benzène, méthyl-5 pyrrolidone-2, 27 conduit à l'hydroperoxy-5 méthyl-5 pyrrolidone-2 29 (Rdt 60%) qui est insoluble et qu'il suffit de filtrer. Ce composé (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>), F 164-169 dec., présente en RMN de <sup>1</sup>H deux H échangeables avec D<sub>2</sub>O (OOH et

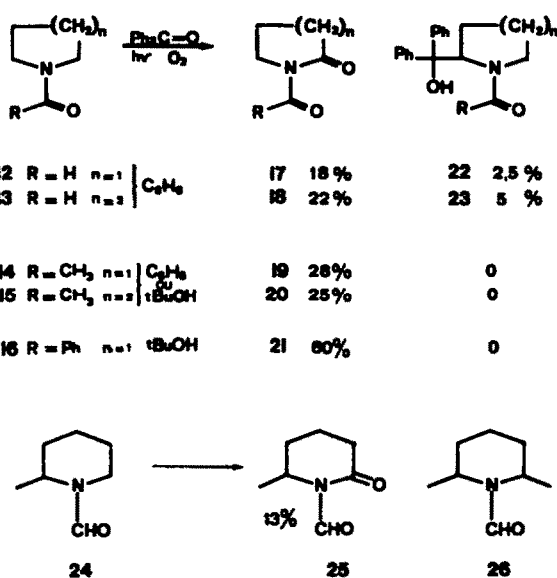


Schéma 3.

NH) à 8.5 et 11.4 ppm et le méthyle en 5 apparaît sous forme d'un singulet à 1.38 ppm.

En spectrométrie de masse le pic moléculaire n'est pas visible; le pic de base du spectre correspond à M-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le test des peroxydes est positif. Enfin l'hydroperoxyde 29 est réduit par la triphénylphosphine en hydroxy-5 méthyl-5 pyrrolidone-2 35 (C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>), F 196° dont les caractéristiques spectroscopiques sont très voisines de celles de 29: par exemple le méthyle tertiaire résonne à 1.42 ppm pour 35 (1.38 ppm pour 29). Ces deux composés peuvent cependant être aisément distingués en spectrométrie de masse par ionisation chimique<sup>9</sup> où les pics quasi moléculaires (MH<sup>+</sup>) sont observés à 132 pour 29 et 116 pour 35.

Dans t-BuOH (où l'hydroperoxyde est soluble), on n'isole que le succinimide provenant vraisemblablement de la décomposition thermique de l'hydroperoxyde.<sup>12</sup>

Aussi bien dans le benzène que dans le tertbutanol, la réaction de la diméthyl-1,5 pyrrolidone-2 28 conduit à un mélange de l'hydroperoxyde 30 (soluble dans ces solvants) identifié par ses caractéristiques physiques analogues à celles de 29 et de N-méthyl succinimide 6 provenant de sa décomposition thermique.

<sup>9</sup>Ces déterminations ont été effectuées à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif sur Yvette par le Dr. P. Varenne que nous remercions vivement.

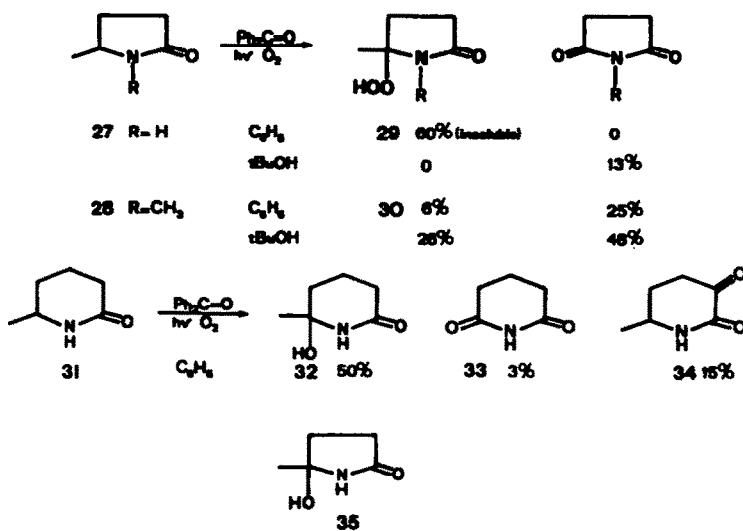


Schéma 4.

L'oxydation de la méthyl-6 pipéridone-2 31 conduit à trois produits: l'hydroxy-6 méthyl-6 pipéridone-2 32 identifiée par ses caractéristiques spectrales et dont la formation sera discutée plus loin; le glutarimide 33 (3%), sous produit provenant de la décomposition de 32; et la méthyl-6 pipéridinedione-2,3 34 (15%) identifiée par ses caractéristiques physiques. Ce dernier produit résulte de l'oxydation du radical formé par arrachement d'un hydrogène en  $\alpha$  du carbonyle et non en  $\alpha$  de l'azote de la lactame. C'est la seule exception à la régiosélectivité de cette réaction rencontrée au cours de cette étude (voir Discussion).

DISCUSSION

Mécanisme de formation des produits

La réaction conduit d'une façon générale à un produit d'oxydation en  $\alpha$  de l'azote: un hydroperoxyde stable s'il est tertiaire, ou un imide dans le cas où l'hydroperoxyde aurait été secondaire.

L'ensemble des produits formés est obtenu à partir des radicaux  $\phi_2\dot{C}OH$  et  $L\cdot$  issus de la réduction de  $^3\phi_2C=O$  par LH.<sup>9</sup> On isole d'ailleurs dans plusieurs cas (3, 4, 12 et 13) les adduits résultant de leur couplage. On a montré, par ailleurs<sup>7</sup> qu'il ne pouvait s'agir d'une oxydation par l'oxygène singulier. On peut écarter comme très improbables deux types de réaction: (a) la réaction en chaîne:  $L\cdot + O_2 \rightarrow LO_2\cdot$  et  $LO_2\cdot + LH \rightarrow LO_2H + L\cdot$ . Elle est en effet défavorisée par la faible concentration en LH vis-à-vis de celle du solvant et, d'ailleurs, la vitesse de disparition de LH n'est pas plus grande en présence d'oxygène qu'en l'absence d'oxygène.<sup>6</sup> Enfin, il n'est pas certain qu'une telle réaction soit aussi régiosélective que la réaction d'arrachement par  $^3\phi_2C=O$ . (b) la réaction de couplage de  $L\cdot$  avec  $HO_2\cdot$  issue de la réaction (1) (Schéma 1)<sup>13</sup> qui conduirait directement à  $LOOH$ : les concentrations relatives de  $L\cdot$  et  $HO_2\cdot$  sont en effet très défavorables à cette réaction.

On propose les mécanismes indiqués dans le Schéma 5: formation d'un radical peroxy 36 suivi de son évolution vers l'hydroperoxyamide 39, l'hydroxyamide 40 ou l'imide 41. Cette évolution peut se faire par les voies A ou B et leur probabilité dépend de la nature secondaire (R-H) ou tertiaire (R-CH<sub>3</sub>) du radical hydroxy.

Si le radical est tertiaire (R=CH<sub>3</sub>), la décomposition bimoléculaire (Voie B) est très défavorable.<sup>14</sup> La voie A est la plus probable, bien que la vitesse d'arrachement d'un hydrogène au solvant soit faible.<sup>14</sup> En effet, on isole effectivement l'hydroperoxyde qui ne peut être formé dans la voie B. On a de plus montré que l'hydroperoxyde est à l'origine de la formation d'imide (par décomposition thermique)<sup>15</sup> ou d'hydroxyamide par une réaction photochimique<sup>15</sup> observée dans le cas d'irradiations de longue durée ou avec des sources de forte intensité. Enfin la valeur élevée du rapport des concentrations {solvant}/{radical hydroperoxy} compense certainement la faible réactivité de  $ROO\cdot$  dans une réaction d'arrachement, par rapport à la décomposition bimoléculaire.

Si le radical est secondaire (R=H), seul l'imide est isolé. La voie B peut devenir compétitive avec la voie A. En effet, la vitesse de décomposition bimoléculaire est multipliée par  $10^{3,16}$  alors que la vitesse d'arrachement d'hydrogène n'est multipliée que par 3-5.<sup>14</sup> En fait, les mécanismes connus dans les décompositions de radicaux secondaires suivent les voies B<sub>1</sub> (dismutation) ou B<sub>2</sub> (décomposition bimoléculaire)<sup>17</sup> et conduisent à l'imide et à l'hydroxyamide secondaire (40, R=H) qui doit s'oxyder très rapidement dans les conditions de la réaction.

Influence du solvant

La réaction ne peut être effectuée que dans des solvants transparents aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm et ne réduisant pas le triplet de la benzophénone. L'influence du solvant peut être de deux ordres: sur la vitesse de disparition de l'amide et sur la nature des produits isolés.

(a) Cinétique. Des expériences faites dans le t-butanol, le benzène, l'acétonitrile et la pyridine avec la N-méthylpyrrolidone ont montré que la vitesse de disparition de celle-ci est la même dans ces quatre solvants. La cinétique est du premier ordre (Schéma 6) ce qui confirme le mécanisme proposé puisque la concentration en benzophénone reste constante.

(b) Nature des produits. Par contre, l'influence du

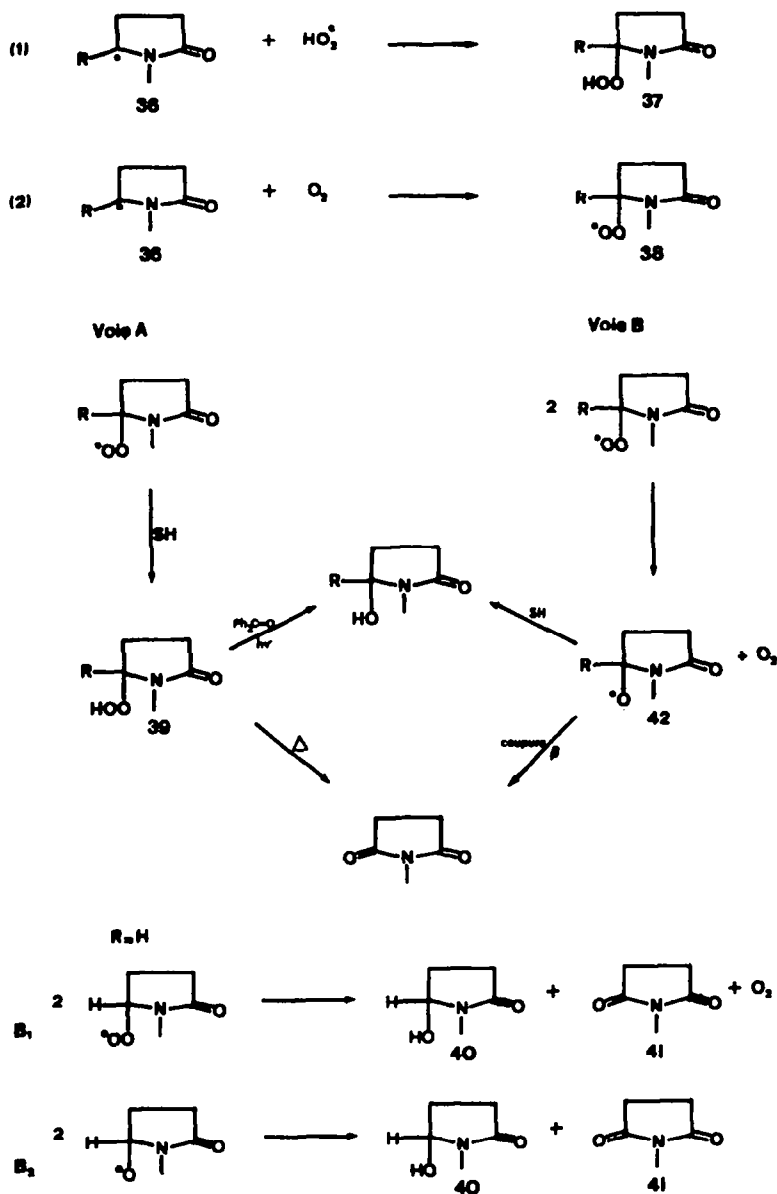


Schéma 5.

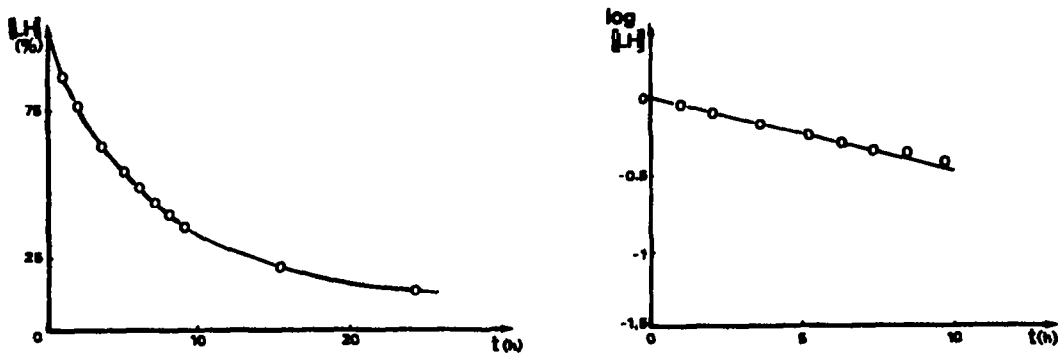


Schéma 6. Photooxydation de la N-méthyl pyrrolidone (LH) (0.1 M) dans l'acétonitrile en présence d'oxygène et de benzophénone (0.1 M).

solvant est prépondérante sur la distribution des produits formés: le benzène favorise la formation d'adduits (Schéma 2) au détriment des imides. Il est difficile de rationaliser (et de prévoir) ces résultats en raison de la complexité des schémas cinétiques mettant en jeu de nombreux paramètres. On peut toutefois remarquer que la solubilité de l'oxygène est meilleure dans les alcools que dans le benzène.<sup>18</sup>

L'utilisation du benzène permet d'isoler l'hydroperoxyde 29 avec un bon rendement. La raison en est vraisemblablement l'insolubilité de l'hydroperoxyde dans ce solvant, ce qui le soustrait aux réactions de décomposition en phase homogène (photochimique ou thermique).

### Structures des substrats

(a) *Cinétique*. On observe que l'oxydation des composés cycliques à cinq chaînons (pyrrolidones et acylpyrrolidines) est environ 1.5 fois plus rapide que celle des cycles à six chaînons (piperidones, acylpiperidines). Si aucun effet sensible de taille du cycle ne se manifeste pour les hydrocarbures vis-à-vis de Cl<sup>1</sup> et de  $\phi$ ,<sup>19</sup> un effet important et de même sens a été noté dans le cas d'hétérocycles tétrahydrofuranne ( $k_r = 23$ ), tétrahydropyrane ( $k_r = 11$ ) vis-à-vis du radical t-BuO<sup>20</sup> dont on sait que la réactivité peut être comparée à celle du triplet de la benzophénone (référence  $k_r = 1$  pour t-BuO<sup>21</sup>/toluène).

Ces résultats sont néanmoins difficiles à interpréter en l'absence de données complémentaires, mais semblent résulter à la fois d'effets polaires (présence d'hétéroatome) et d'effets stériques (décompression dans le cas d'un cycle à cinq chaînons).

(b) *Régiosélectivité*. La remarquable régiosélectivité observée dans les réactions de photoréduction avec formation d'adduits<sup>8</sup> se retrouve dans ces réactions d'oxydation: On a isolé dans un seul cas (31) un produit d'oxydation en  $\alpha$  du carbonyle, mais on a pu vérifier que 43, où la position en  $\alpha$  de l'azote est bloquée, est bien inerte dans les conditions de la réaction. On n'a pas observé de produit d'oxydation du groupe N-CH<sub>3</sub>, même sur le composé 44 (inerte) où l'on a bloqué la position secondaire. Par contre 45 est oxydé lentement (encombrement stérique) en N-acétyl diméthyl-5,5 pyrrolidone-2.

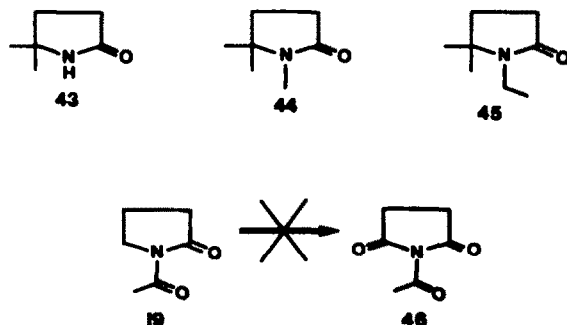


Schéma 7.

Enfin, on a vérifié que l'oxydation s'arrête au stade de l'imide: l'acétyl pyrrolidone 19 est photostable dans les

conditions de la réaction et on ne peut pas déceler la formation d'acétyl succinimide.

### CONCLUSION

Cette réaction de photooxydation, sensibilisée par la benzophénone permet généralement l'oxydation d'amides ou de lactames en imides. Elle constitue à notre connaissance la seconde méthode permettant d'effectuer cette transformation. Elle est caractérisée par une régiospécificité que l'on ne trouve pas dans les réactions d'oxydation radicalaire.

### PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales voir référence 8. Les spectres de masse ont été déterminés sur un spectromètre Varian CH5.<sup>4</sup>

#### Irradiations photochimiques

Les réactions photochimiques ont été effectuées (sauf indication contraire) dans le réacteur A.<sup>12</sup> La concentration en benzophénone est 0.1 M. Toute la lumière est absorbée aux longueurs d'onde 313 et 336 nm. La solution est agitée et saturée par un courant d'oxygène. Les réactions sont suivies par CCM ou CPV.<sup>5</sup> Sauf indication contraire la benzophénone est récupérée quantitativement.

#### Photooxydation de la pyrrolidone-2 1

L'irradiation de 2 g de pyrrolidone-2 1 et de 1 g de benzophénone dans le benzène (t-butanol) pendant 30 h (80 h) conduit, après séparation sur colonne de gel de silice à 1.2 g (60%) de succinimide élué avec le mélange hexane-acétate d'éthyle (1-1) et dont la structure a été déterminée par comparaison avec un échantillon authentique.

#### Photooxydation de la méthyl-1 pyrrolidone-2 2

L'irradiation de 2 g de méthyl-1 pyrrolidone-2 et de 1 g de benzophénone dans le benzène (terbutanol) pendant 60 h (60 h) conduit, après séparation sur colonne de gel de silice, à 500 mg, 20%; (1.37 g, 60%) de N-méthyl succinimide dont la structure a été déterminée par comparaison avec un échantillon authentique.

#### Photooxydation de la méthyl-1 piperidone-2 3

L'irradiation de 2 g de méthyl-1 piperidone-2 3 et de 1 g de benzophénone dans le benzène pendant 30 h conduit à 50 mg (5%) de méthyl-1 glutarimide 7 élué avec hexane-acétate d'éthyle (7-3). Eb<sub>16</sub> 104°. IR (film): 1660 et 1695 (imide). RMN (DMSO d<sub>6</sub>): 1.82 (m, 2H, C<sub>2</sub>-H); 2.62 (m, 4H en 3 et 5); 2.92 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 450 mg (30%) de méthyl-1 diphenylcarbonyl-6 piperidone-2 9 élué avec le mélange éther-méthanol (99-1). F 218° (3 rec. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-hexane), identique à un échantillon authentique.<sup>8</sup>

#### Photooxydation de l'*e*-caprolactame 4

L'irradiation de 2 g d'*e*-caprolactame 4 et de 1 g de benzophénone dans le benzène (terbutanol) pendant 80 h (disparition de 20% du produit de départ) conduit à 200 mg (19% par rapport à la lactame consommée) de diphenyl carbonyl-7 *e*-caprolactame 10. F 260° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-hexane), identique à un échantillon authentique.<sup>8</sup>

#### Photooxydation de la méthyl-5 pyrrolidone-2 27 dans le benzène

L'irradiation de 2 g de méthyl-5 pyrrolidone-2 27 préparée selon la méthode de Sugimoto<sup>22</sup> et de 1 g de benzophénone dans le benzène pendant 42 h conduit, après récupération du produit qui cristallise sur les parois du réacteur et recristallisation dans i-PrOH à 1.1 g (60%) de méthyl-5, hydroperoxy-5 pyrrolidone-2 29. Losanges se changeant et plaquettes à 152°. F 164-169° décomp. (i-PrOH). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3500 (OOH H<sub>2</sub> intramol.), 1702 (amide second.). RMN (DMSO d<sub>6</sub>): 1.38 (s, 3 H, C<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.10 (m, 4 H); 8.5 (s, 1 H échangeable, N-H); 11.4 (s, 1 H échangeable, OOH). C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>. N%: Calc.: 10.68. Tr.: 11.6%. SM: m/e 97 (pic de base, M-H<sub>2</sub>O).

<sup>4</sup>Nous remercions le Dr. J. C. Tabet (Laboratoires de l'École Polytechnique) pour ces déterminations.

**Photooxydation de la méthyl-5 pyrrolidone-2 27 dans le t-butanol**

L'irradiation de 1 g de méthyl-5 pyrrolidone-2 27 et de 1 g de benzophénone dans le t-butanol pendant 31 h conduit à 130 mg (13%) de succinimide 5 élué avec le mélange hexane-acétate d'éthyle (1-1) et identifié par comparaison avec un échantillon authentique.

**Photooxydation de la diméthyl-1,5 pyrrolidone-2 28**

L'irradiation de 2 g de diméthyl-1,5 pyrrolidone-2 28 préparée selon la méthode de Frank *et al.*<sup>22</sup> et de 1 g de benzophénone dans le benzène (terbutanol) pendant 37 h (32 h) conduit à 500 mg, 25% (960 mg, 48%) de méthyl-1 succinimide élué avec le mélange hexane-AcOEt (1-1) et identifié par comparaison avec un échantillon authentique. 150 mg, 6%; (670 mg, 26%) de diméthyl-1,5 hydroperoxy-5 pyrrolidone-2 30 élué avec l'acétate d'éthyle.  $F = 100^\circ$  (i-PrOH). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3500 (OOH lié), 1690 (amide tertiaire). RMN (DMSO d<sub>6</sub>): 1.3 (s, 3 H, C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.15 (m, 4 H); 2.70 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>); 3.4 (s, 1 H échangeable, OOH). C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. SM: *m/e* 113 (M-CH<sub>2</sub>OH), 111 (M-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Photooxydation de la méthyl-6 pipéridone-2 31**

L'irradiation de 1 g de méthyl-6 pipéridone-2 31 préparée selon la méthode de Conley<sup>23</sup> et de 1 g de benzophénone dans le benzène pendant 65 h conduit à 570 mg (50%) de méthyl-6, hydroxy-6 pipéridone-2 32 partiellement insoluble.  $F = 140^\circ$  (i-PrOH). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3500 (OH lié), 1700 (amide secondaire). RMN (DMSO d<sub>6</sub>): 1.3 (s, 3 H, C<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.5 (s, 1 H échangeable, O-H); 7.92 (s, 1 H échangeable, N-H). C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Calc. %: C, 55.79; H, 8.58; N, 10.85; Tr.: C, 55.58; H, 7.96; N, 10.74%. 200 mg (15%) de céto-3 méthyl-6 pipéridone-2 34 élué par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  $F = 98-99^\circ$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-hexane). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1720 et 1705 (C=O céto et amide). RMN (CDCl<sub>3</sub>): 1.3 (d, 3 H, C<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>); 8.78 (s, 1 H échangeable, N-H). C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. SM: *m/e* 127, *m/e* 112 (M-15), 99 (pic de base) et 56 (M-CO); 35 mg (3%) de glutarimide 33 élué à l'éther et identifié par comparaison avec un échantillon authentique.

**Photooxydation de l'acétyl-1 pyrrolidone 14**

L'irradiation de 2 g de 14 et de 1 g de benzophénone dans le benzène ou dans le tertbutanol pendant 18 h conduit à 720 mg (28%) d'acétyl-1 pyrrolidone-2 19 élué à l'éther et identifiée par comparaison avec un échantillon authentique.<sup>24</sup>

**Photooxydation de l'acétyl-1 pipéridine 15**

L'irradiation de 2 g 15 et de 1 g de benzophénone dans le benzène ou dans le t-butanol pendant 51 h conduit à 400 mg (25%) d'acétyl-1 pipéridone-2 20 élué avec le mélange éther-méthanol (99-1) et identifiée par comparaison avec un échantillon authentique.<sup>24</sup>

**Photooxydation de la formyl-1 pyrrolidone 12**

L'irradiation de 2 g de 12 et de 1 g de benzophénone dans le benzène pendant 45 h conduit à 400 mg (18%) de formyl-1 pyrrolidone-2 17 élué avec le mélange éther-méthanol (9-1). IR (film): 1750 et 1690 (C=O). Litt.<sup>9</sup> 1748 et 1695. RMN (CDCl<sub>3</sub>): 2.37 (m, 4 H); 3.75 (m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); 9.10 (s, 1 H, N-CHO) 100 mg (2.5%) de formyl-1, diphenyl carbonyl-2 pyrrolidone 22.  $F = 185^\circ$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-hexane) identique à un échantillon authentique.<sup>9</sup>

**Photooxydation de la formyl-1 pipéridine 13**

L'irradiation de 2 g de 13 et de 1 g de benzophénone dans le benzène conduit à 500 mg (22%) de formyl-1 pipéridone-2 18 élué à l'éther. IR (film): 1690 et 1720 (C=O). Litt.<sup>5</sup> 1690 et 1720. RMN (CDCl<sub>3</sub>): 1.87 (m, 4 H); 2.56 (m, 2 H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); 3.60 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 10.43 (s, 1 H, N-CHO); 50 mg (5%) de formyl-1 diphenyl carbonyl-2 pipéridine 23, identique à un échantillon authentique.<sup>9</sup>

**Photooxydation de la benzoyl-1 pyrrolidone 16**

L'irradiation de 2 g de 16 et de 1 g de benzophénone dans le t-butanol pendant 25 h conduit à 1.62 g (60%) de benzoyl-1 pyrrolidone-2 21 élué avec le mélange chlorure de méthylène-méthanol (99-1) et identifiée par comparaison avec un échantillon authentique préparé d'après la méthode de Cahours.<sup>25</sup>

**Photooxydation de la formyl-1 méthyl-2 pipéridine 24**

L'irradiation de 2 g de 24 et de 1 g de benzophénone dans le benzène pendant 48 h conduit après séparation sur colonne de gel de silice à 300 mg (13%) de formyl-1 méthyl-6 pipéridone-2 25 élué avec le mélange hexane-AcOEt (2-3). IR (film): 1720 et 1690 (imide). RMN (DMSO d<sub>6</sub>): 1.15 (d, 3 H, C<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>); 3.25 (m, 1 H, C<sub>6</sub>-H); 9.3 (s, 1 H, N-CHO).

**Produits inertes**

Les composés ci-dessous sont inertes dans les conditions d'irradiation décrites précédemment diméthyl-2,6 formyl-1 pipéridine 26 (48 h d'irradiation); diméthyl-5,5 pyrrolidone-2 43 (24 h d'irradiation); et triméthyl-1,5,5 pyrrolidone-2 44 (24 h d'irradiation).

**Photooxydation de l'éthyl-1 diméthyl-5,5 pyrrolidone-2 45**

L'irradiation de 2 g de 45 et de 1 g de benzophénone dans le benzène est suivie en CPV; au bout de 45 h d'irradiation on note l'apparition de traces d'acétyl-1 diméthyl-5,5 pyrrolidone-2 identifiée en CPV par comparaison avec un échantillon authentique.

**Photooxydation de l'acétyl-1 pyrrolidone-2 19**

Après 80 h d'irradiation de 1 g de 19 et de 1 g de benzophénone, on ne note en CPV ni consommation du produit de départ, ni formation de N-acétyl succinimide 6.

**Réduction de la méthyl-5 hydroperoxy-5 pyrrolidone-2 29**

On ajoute goutte une solution de 440 mg ( $3 \times 10^{-3}$  mole) d'hydroperoxyde 29 dans 10 ml d'éthanol à une solution de 1.18 g ( $4.5 \times 10^{-3}$  mole) de triphénylphosphine dans 20 ml d'éthanol. La réaction est complète au bout d'une heure à température ambiante. On obtient par chromatographie sur colonne de gel de silice 1.2 g d'oxyde de triphénylphosphine puis 250 mg (73%) de méthyl-5 hydroxy-5 pyrrolidone-2 35 éluée avec le mélange C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-MeOH (98-2).  $F = 196^\circ$  (i-PrOH). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3500 (O H lié), 1700 (lactame sec.). RMN (DMSO d<sub>6</sub>): 1.42 (s, 3 H, C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 4.5 (s, 1 H échangeable, OH); 8.5 (s, 1 H échangeable, N-H). C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>.

La méthyl-5 hydroxy-5 pyrrolidone-2 35 est obtenue directement par photooxydation de la méthyl-5 pyrrolidone-2 27 au moyen d'une lampe de puissance élevée: l'irradiation sous oxygène de 6 g de 27 et de 3 g de benzophénone dans 200 ml de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (lampe vapeur de Hg 400 W) conduit à 1.1 g de 35 qui précipite de la solution.

**Remerciements**—Nous remercions la D.G.R.S.T. (ASCO 72-7-0171) ainsi que le C.N.R.S. (ERA 392) pour leur aide matérielle.

**BIBLIOGRAPHIE**

- J. C. Gramain, R. Remuson, Y. Troin, R. Benzasson, G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, S. Caplain et A. Labache-Comblat, *Vth IUPAC Symposium of Photochemistry*, Aix en Provence, Juillet 1976.
- B. C. Challis et J. A. Challis, *The Chemistry of Amides* (Édité par J. Zabicky), chap. 13, p. 786. Interscience, New York (1970).
- S. Mizuno, *J. Electrochem. Soc. Japan* 29, 112 (1961); *Chem. Abs.* 62, 4906d (1965); <sup>b</sup>Y. Ban, T. Wakamatsu et M. Mori, *Heterocycles* 6, 1711 (1977).
- N. Tangari et V. Tortorella, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 71 (1975).
- M. V. Lock et B. F. Sagar, *J. Chem. Soc.* 690 (1966); <sup>b</sup>G. M. Burnett et K. M. Riches, *J. Chem. Soc. (B)* 1229 (1966).
- A. R. Doumaux et D. J. Trecker, *J. Org. Chem.* 35, 2121 (1970).
- J. C. Gramain, R. Remuson et Y. Troin, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 194 (1976).
- J. C. Gramain, R. Remuson et Y. Troin, *Tetrahedron* 35, 753 (1979).
- H. Sekiguchi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1827 (1960).
- M. H. Fisch et J. C. Gramain, résultats non publiés.
- R. U. Lemieux et E. Von Rudloff, *Can. J. Chem.* 33, 1701 (1955).

- <sup>12</sup>J. A. Howard et K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1056 (1968).
- <sup>13</sup>J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald et R. B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1068 (1959).
- <sup>14</sup>K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **2**, 1 (1969).
- <sup>15</sup>C. Walling et M. J. Cibirán, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3413 (1965).
- <sup>16</sup>J. A. Howard, Dans *Free Radicals* (Edité par J. K. Kochi), Vol. 2, p. 3. Wiley, New York (1973).
- <sup>17</sup>K. U. Ingold, *Ibid.* Vol. 1, p. 37.
- <sup>18</sup>H. Stephen et T. Stephen, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 1, p. 575. Macmillan, New York (1963).
- <sup>19</sup>G. A. Russiell, Dans *Free Radicals* (Edité par J. K. Kochi), Vol. 1, p. 275. Wiley, New York (1973).
- <sup>20</sup>C. Walling et M. J. Mintz, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1515 (1967).
- <sup>21</sup>N. Sugimoto, *J. Pharm. Soc. Japan* **64**, 192 (1944); *Chem. Abs.* **45**, 2862 (1951).
- <sup>22</sup>R. L. Frank, W. R. Schmitz et B. Zeidman, *Org. Synth., Coll. Vol. III*, 328.
- <sup>23</sup>R. T. Conley, *J. Org. Chem.* **23**, 1330 (1958).
- <sup>24</sup>R. E. Benson et T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2115 (1948).
- <sup>25</sup>A. Cahours, *Ann. Chim. Phys.* **38**, 76 (1853).