

REACTIVITE PHOTOCHEMIQUE DES α -AMINOENONES: REACTIONS DE CYCLISATION ET NOUVEAU TYPE DE REACTION DANS LES α -SULFONAMIDO- CYCLOHEXENONES

J. C. ARNOULD, J. COSSY et J. P. PETE*

Laboratoire de Photochimie, (Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 688), U.E.R. Sciences,
51062 Reims Cédex, France

(Received for publication 19 November 1979)

Résumé—La réactivité photochimique des alkylamino-2 cyclohexène-2 ones est très sensible à la nature des substituants de l'azote. Si les α -cétazoétidines peuvent être obtenues efficacement par irradiation d' α méthanesulfonamidocyclohexène-2 ones, une réaction de désulfonation et migration de groupe aryle entre en compétition avec cette réaction de cyclisation au cours de l'irradiation des α -arènesulfonamido-cyclohexénones. Les réarrangements de type divinylamine et photo Fries sont les processus prépondérants de désactivation des anilino-2 cyclohexène-2 one et benzoylamido-2 cyclohexène-2 one respectivement.

Abstract—The photochemical behaviour of 2-alkylamino 2-cyclohexenones is very sensitive to the nitrogen substituents. α -Ketoazetidines are produced by irradiation of 2-methanesulfonamido-2-cyclohexenones; however a desulfonation and aryl migration process can compete in the case of 2-arenesulfonamido-2-cyclohexenones. Furthermore divinylamine and photo-Fries rearrangements are the main reactions with 2-anilino 2-cyclohexenone and 2-benzoylamido 2-cyclohexenone respectively.

Dans un mémoire précédent, nous avons montré que des énones conjuguées, substituées en α par une chaîne alkyle ou dialkylamino, sont susceptibles de conduire à des composés cyclisés après arrachement d'un H γ par le carbonyle excité.¹ Sur ce plan, les α -aminoénones se distinguent des α -alcoxyénones et α -alkylénones correspondantes par la proportion souvent faible de produits cyclisés et par une orientation inhabituelle de la cyclisation du biradical lorsque la liaison éthylénique de l'énone est en outre substituée par un groupe aryle.²

Si l'arrachement d'H γ est un processus important à partir d'acétophénonnes ou de cyclanones substituées en α par un groupe dialkylamino,^{3,4} la proportion des produits cyclisés azétidiniques ne devient vraiment importante qu'en présence de substituants susceptibles ou bien de délocaliser^{3d} ou bien de fixer par effet électroattracteur⁴ le doublet libre de l'azote. Dans l'espoir de favoriser la formation d' α -cétazoétidines et d' α -alkylidèneazétidinols, nous avons étudié la réactivité photochimique des aminoénones, portant des substituants phényle, benzoyle ou arènesulfonyle sur l'azote.

RESULTATS

Les alkylamino-2 cyclohexène-2 ones sont préparées par action d'une amine primaire ou secondaire sur l' α -époxyénone correspondante.⁵ Le dérivé benzoylé 2 est obtenu par action du chlorure de benzoyle sur l'éthylamino-2-cyclohexène-2-one en présence de soude. Les

dérivés sulfonylés 3-6 sont obtenus par action du chlorure de p-toluènesulfonyle ou du chlorure de méthanesulfonyle sur les amino-2 cyclohexène-2 ones et amino-2 cyclopentène-2, one, respectivement.

Irradiation de 1. Dans les composés 1a et 1b, le doublet de l'azote est délocalisé dans le noyau phényle, ce qui pourrait donc favoriser l'arrachement d'H γ par le carbonyle excité.^{3c} Cependant, lorsque 1a est irradié en solution éthanolique, on isole 7a (50%) comme produit nettement majoritaire et un alcool (10%) auquel nous attribuons la structure 7a'.[†]

La structure de 7a a été établie sur la base de ses propriétés spectroscopiques. De la même manière, l'irradiation de 1b conduit à la formation prépondérante de 7b (40%) et de 7b' (10%).[‡]

La cyclisation oxydante du système divinylamine est plus efficace dans 1 que la réaction d'arrachement d'un H γ -primaire ou secondaire sur le groupe alkyle,⁶ si des produits sont issus d'un tel processus d'arrachement d'hydrogène, ils ne peuvent être ici que très minoritaires (< 1%).

Lorsque 1 est irradié en présence d'acétophénone ($E_T = 309.3$ KJ/mole) de manière à ce que toute la lumière soit absorbée par le sensibilisateur, 7 est le seul produit primaire de la réaction. Bien que nous n'ayions pas vérifié si 7 est formé à partir d'un ou de plusieurs états excités différents lors de l'irradiation directe, cette expérience de sensibilisation démontre que la cyclisation observée peut provenir d'un état excité triplet.

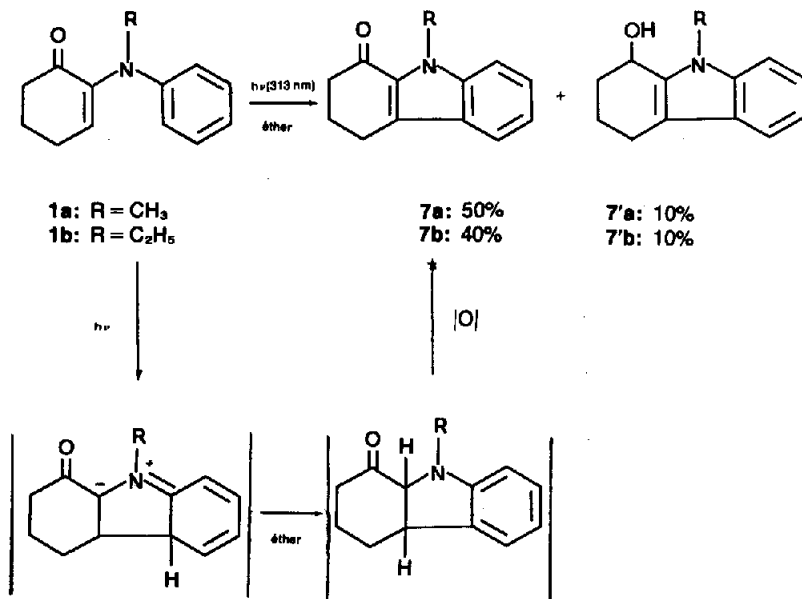
Irradiation de 2

Lorsque 2 est irradié à 313 nm en solution étherée, un seul produit 8 (30%) est obtenu à côté de polymères; aucun dérivé azétidinique ne peut être détecté dans ces conditions.

8 résulte d'un réarrangement de type photo-Fries déjà décrit en série aliphatique pour les énamides⁷ et les

[†]La structure de 7a est basée également sur les propriétés spectroscopiques de ce composé et sur la transformation en 7a par oxydation chromique.

[‡]La formation du produit 7 implique la formation de 7 dans le milieu réactionnel. En effet, après cinq cycles: dégazage sous 10⁻³ mm Hg d'une solution préalablement congelée à 77 K puis ramenée à température ambiante, le produit 7 est à nouveau isolé avec un rendement analogue.



éthers d'énol.^{8,9} 8 est également formé de façon prépondérante lorsque la réaction est sensibilisée par la benzophénone. Là encore, si la réaction d'arrachement d'H γ intervient, elle ne peut rendre compte que d'une fraction très minoritaire des produits formés.

Irradiation des dérivés sulfonylés 3-5

Des travaux antérieurs réalisés sur des α -alkylamino-acétophénonés ayant montré que les substituants sulfonylés au niveau de l'azote permettent d'obtenir de meilleurs rendements en produits de photocyclisation,⁴ l'étude de l'influence d'un groupe arènesulfonyle sur la cyclisation des alkylamino-2 cyclohexène-2 ones 3 en dérivés azétidiniques a été entreprise.² Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

Lorsque l'on irradie la N-éthyl p-toluènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3a dans l'éther, il se forme essentiellement deux produits primaires nouveaux 9a (30%) et

10a (25%). La structure 9a a été établie à l'aide des propriétés spectroscopiques. En particulier, le spectre RMN indique un enchaînement N-CHCH₃, ainsi qu'une réaction de cyclisation par l'existence d'un signal doublet pour Ha (δ : 3.9 ppm; J = 8 Hz). La constante de couplage de 8 Hz observée pour Ha et l'absence d'épimérisation en milieu basique sont en accord avec une jonction cis des deux cycles. L'analyse du multiplet dû à Hc (δ : 4.1 ppm; $J_{H_b-H_c}$ = 6.5 Hz) permet d'attribuer une configuration relative cis de Hb et Hc.¹⁰ Le composé 10a résulte d'une désulfonation et de la migration du groupe aryle. Sa structure a été établie sans ambiguïté à l'aide d'une corrélation chimique au niveau de l'hydroxy-2 tolyl-3 cyclohexène-2 one.¹¹

L'irradiation de 3b dans l'éthanol conduit uniquement à 9b (50%) et à des polymères. Cependant, la photolyse du dérivé allylique 3c conduit à un mélange de trois produits 9c (40%), 10c (15%) et 11 (35%). La structure de

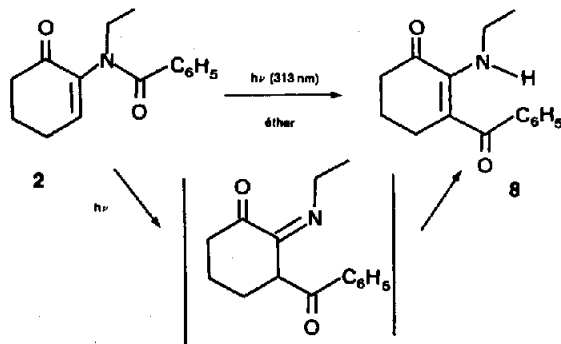


Tableau I.

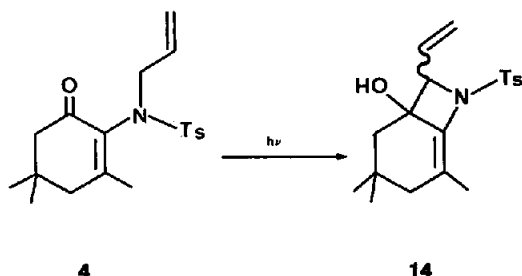
3		9	11	10†	
R	Ar	(%)	(%)	(%)	
a	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	30	0	25
b	C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	50	0	10
c	allyl	p-CH ₃ C ₆ H ₄	40	35	15
d	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	0	0	30
e	CH(CH ₃) ₂	p-CH ₃ C ₆ H ₄	0	0	40
f	CH(CH ₃) ₂	p-MeOC ₆ H ₄	0	0	20
g	CH(CH ₃) ₂	α -naphthyl	0	0	40
h	CH(CH ₃) ₂	β -naphthyl	0	0	35

†Rendements 10 indiqués pour des irradiations effectuées avec l'éther comme solvant.

11 est basée sur les propriétés spectroscopiques caractéristiques d'un tel type de structure.¹² Tout comme 9c, 11 est formé par cyclisation du biradical issu de l'arrachement d'H_γ par le carbonyle excité.

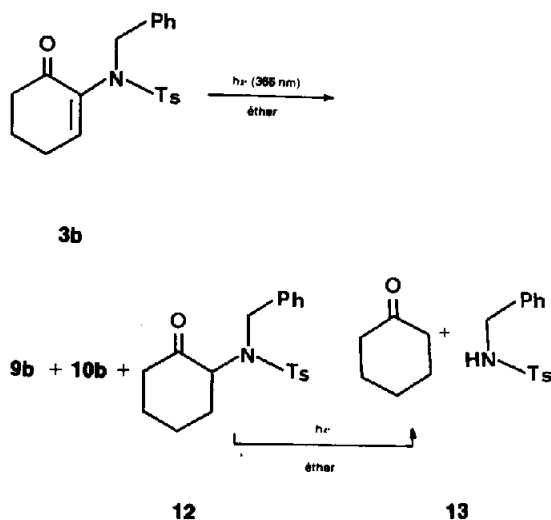
L'efficacité de l'arrachement d'atome d'hydrogène γ dépend de la substitution et les hydrogènes tertiaires sont en général plus réactifs que les hydrogènes secondaires ou primaires.¹³ Pourtant, lorsque 3d-3h sont irradiés dans l'éther ou l'éthanol dans les conditions précédentes, seul le produit résultant de la désulfonation et de la migration du groupe aryle est obtenu, soient 10d (30%), 10e (40%), 10f (20%), 10g (40%) et 10h (35%) respectivement.

La régiosélectivité de la cyclisation des α -alcoxycyclohexénone est sensible à l'encombrement et en particulier à la nature des substituants sur la liaison éthylénique.¹⁴ La fixation de substituants alkyles en β du carbonyle d' α -alkylaminocyclohexénone devrait défavoriser la formation d' α -cétoazétidines au profit d' α -alkylidène azétidinols. En effet, pour un taux de conversion de 75%, le produit nettement majoritaire de la réaction d'irradiation de 4 est le composé 14 (25%) qui possède une structure l' α -alkylidèneazétidinol. Nous n'avons pu mettre en évidence de cétooxétanne dans le mélange réactionnel. De même, il ne nous a pas été possible de détecter des quantités notables de produit de désulfonation et de migration du groupe aryle.



Lorsque l'on remplace l'éthanol par l'éther comme solvant, d'autres réactions entrent en compétition. Lorsque 3b est irradié dans l'éther jusqu'à un taux de conversion de 80%, on isole à côté du cétooxétanne 9b (18%), 10b (10%) et une quantité importante de benzyl-

tosylamide 13 (30%) identifiée à un échantillon authentique. L'éther est un bon donneur d'hydrogène et on peut envisager qu'une réaction de photoréduction de l'énone efficace dans le milieu conduise à la benzyl p-toluenesulfonamido-2 cyclohexanone 12, elle-même décomposée en benzyltosylamide. Nous avons vérifié que la photolyse de 12 conduit bien à la benzyltosylamide 13 et à la



cyclohexanone comme produits majoritaires. Un processus d'élimination selon Norrish II, suivi d'une photoréduction de l'imine intermédiaire,¹⁵ ou un processus de fragmentation analogue à celui des cétones substituées en α par des groupes polaires,¹⁶ peut être envisagé pour rendre compte de cette réaction.

Les études réalisées sur le réarrangement de photo-Fries ont montré que le remplacement d'un substituant arènesulfonyl par un groupe méthanesulfonyl a pour effet d'empêcher le réarrangement.¹⁷ On peut donc penser que la rupture N-S dans 5 est suffisamment difficile pour que la réaction compétitive de formation de cycles azétidiniques soit favorisée.

En effet, lorsqu'une solution de 5a est irradiée à 366 nm, on isole le composé cyclisé auquel nous attribuons la structure 15 (75%).

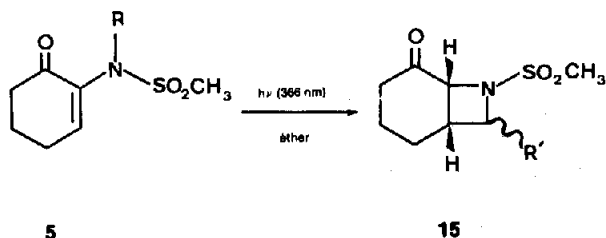


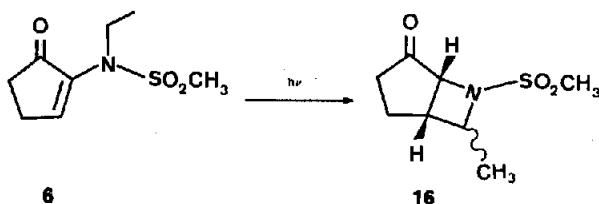
Tableau 2.

-R	Conversion %	Rdt	R'
a : -CH ₃	2h 80	75%	H
b : -C ₂ H ₅	2h 60	80%	CH ₃
c : -CH(CH ₃) ₂	8h -	-	-
d : - cyclohexyl	8h -	-	-

De même, 5b fournit le mélange correspondant de cétoazétidines (80%). Cependant, et conformément aux résultats des irradiations de 3d et 3e, aucun produit autre que des polymères ne peut être isolé lorsque 5c ou 5d sont irradiés dans l'éther à 366 nm ou 313 nm.

Devant les rendements élevés en composés cyclisés au cours des irradiations de 5a et 5b, nous avons cherché à généraliser la réaction aux dérivés de la cyclopenténone. C'est ainsi que 6, irradié à 366 nm, donne le produit de

substitution de l'atome d'azote, par des groupes électro-attracteurs ou aryles, introduit de nouvelles voies de désactivation des états excités, qui entrent en compétition avec la réaction d'arrachement d'H γ par le carbonyle. D'un point de vue synthétique, le groupe méthane sulfonyle, qui ne permet pas de réactions parasites et interdit une désactivation par transfert d'électrons de l'atome d'azote au chromophore excité, sera avantageux pour orienter la réactivité vers la formation de produits



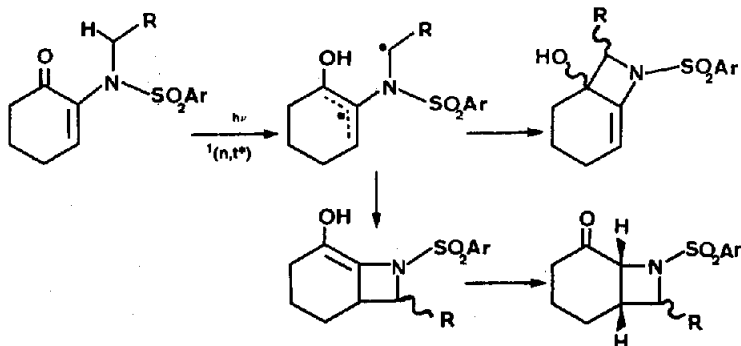
cyclisation 16 (10%) comme seul produit nouveau isolable à côté de polymères.

azétidiques. Le mécanisme de la cyclisation des dérivés de la cyclohexénone est résumé sur le schéma suivant:

DISCUSSION

Les produits azétidiques de photocyclisation des alkylamino-2 cyclohexène-2 ones et cyclopentène-2 ones peuvent être isolés lorsque l'atome d'azote est substitué par un groupe arène ou méthane sulfonyle. Toutefois, la

L'apparition des dérivés azétidiques n'étant pas sensibilisée par les cétones aromatiques, contrairement à la formation des produits désulfonés,¹⁸ nous pouvons considérer que l'arrachement intramoléculaire d'hydrogène en α de l'atome d'azote intervient à partir de l'état



singulet de l'énone. Le biradical qui en résulte peut se cycliser, soit en donnant un alkylidène azétidinol, soit une cétoazétidine de manière très stéréosélective.

La régiosélectivité de la réaction implique qu'au niveau du biradical, la liaison σ C-C qui se forme tend à minimiser les interactions stériques défavorables qui apparaissent au niveau du produit.^{14c} C'est ainsi que l'alkylidène azétidinol **11** est le seul produit cyclisé détecté lorsque la liaison éthylénique porte un substituant méthyle en β du carbonyle. La cyclisation est en outre très stéréosélective. La formation des cétoazétidines passe par un intermédiaire énoïque dont la transformation en cétone conduit de préférence au produit le plus stable donc celui qui possèdera la jonction cis au niveau des deux cycles. Les facteurs qui gouvernent la stéréochimie du substituant R situé sur le noyau azétidinique ne sont pas encore très clairs pour cette réaction dont l'étape de cyclisation semble sous contrôle cinétique.^{14c}

L'absence de composés de cyclisation à partir des dérivés **3d**, **3e** et à partir de **5c**, **5d** semble être due à l'existence d'interactions stériques particulièrement défavorables dans l'état de transition nécessaire à la formation du biradical. L'examen des modèles moléculaires montre en effet qu'en présence de deux groupes volumineux sur l'azote, l'état de transition permettant l'arrachement d'H_γ doit subir des contraintes stériques prohibitives; d'autres voies de désactivation de l'état excité singulet deviennent compétitives.

Produits de désulfonation

En dehors de polymères, le seul produit primaire issu des N-isopropylarènesulfonamido-2 cyclohexène-2 ones **3d-e** résulte d'une désulfonation et de la migration du groupe aryle. Formellement, cette réaction peut être considérée comme une réaction d'arylation en α d'une fonction imine.

La cyclisation aisée de **10** permettant d'accéder à des hétérocycles azotés polycycliques, la transformation de **3** en **10** présente donc un intérêt synthétique.¹⁹

Remerciements—Ce travail a été possible grâce à une aide matérielle du CNRS et de la DGRST (contrat 74-7-0778).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60(CDCl₃, TMS référence 0), les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm, les constantes de couplage en Hertz (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet). Les spectres de RMN ¹³C ont été enregistrés sur appareil Brüker WP 60(CDCl₃, TMS référence 0); les spectres IR sur un appareil Philips SP 2000 et les spectres UV sur un appareil Beckman Acta III. Les spectres de masse ont été effectués par le service de spectrographie de masse de l'U.E.R. de Pharmacie de Reims; les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont donné des résultats microanalytique à $\pm 0.3\%$ de la théorie pour les éléments indiqués. Les points de fusion sont pris au banc Kofler et ne sont pas corrigés; ceux possédant un astérisque sont pris dans un bain d'huile Buchi. Les chromatographies en phase vapeur sont réalisées sur un appareil analytique à ionisation de flamme Girdel 75FD2.

Irradiation

Les solutions de cétone $5 \cdot 10^{-2}$ - 10^{-2} M sont au préalable dégazées par barbotage d'azote pur durant 30 min. Les irradiations sont faites:

Conditions 1: à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (HOQ Philips 400 W) munie d'un filtre à Pyrex.

Conditions 2: à l'aide d'une lampe haute pression Philips HPW 125.

Conditions 3: à l'aide de 12 lampes basse pression Philips TUV 15.

Méthylanilino-2 cyclohexène-2 one 1a

L'action de la méthylaniline (3 g) sur l'époxy-2-3 cyclohexanone (3 g) dans le méthanol (15 cm³) et l'eau (5 cm³), conduit à la formation de **1**, purifié sur colonne de silice avec un mélange éluant éther-pentane (4/6). IR(CHCl₃): 1675 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): 7 ppm, m(6H); 3.1 ppm, s (3H); UV(éther): $\lambda_{\max} = 292$ nm ($\epsilon = 2500$); $\lambda_{\max} = 249$ nm ($\epsilon = 10700$); S.M.: $m/e = 201$ (M⁺, 100%), 143 (50%).

1 (0.7 g) est irradié dans l'éthanol (300 cm³) pendant 3 h dans les conditions 1 jusqu'à un taux de conversion de 50%. Le produit formé **7** est passé sur colonne de gel de silice (élution par le mélange éther-pentane 1/9), puis purifié sur CCM de gel de silice et recristallisé (éther-pentane). Rendement en **7a** 50%, F = 100°C. IR(CHCl₃): 1650 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): 7 ppm, m (4H); 4.1 ppm, s (3H); UV(éther): $\lambda_{\max} = 304$ nm ($\epsilon = 23200$); $\lambda_{\max} = 238$ nm ($\epsilon = 19350$); S.M.: $m/e = 199$ (M⁺, 100%), 170(60%); 77(40%). C₁₃H₁₃NO (C, H, N).

Rendement en **7a** 10%. IR(CHCl₃): 3605, 1470, 1385, 1235, 1110 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): de 1.5 à 3 ppm (6H); 3.77 ppm, s (3H); 4.75 ppm, t mal résolu (1H); 7 à 8 ppm, m (4H); UV(éther): $\lambda_{\max} = 286$ nm ($\epsilon = 5220$); $\lambda_{\max} = 228$ nm ($\epsilon = 25510$); S.M.: $m/e = 201$ (M⁺, 100%); 200(M-1), (21%); 184 (60%); 182(27%); 181(27%); 173(43%); 166(21%); 157(26%); 135(32%); 106(30%); 97(10%); 77(19%); 68(20%).

Irradiation sensibilisée. **1** (0.015 g) et de l'acétophénone (1 g) en solution dans le benzène (10 cm³) sont irradiés dans les conditions 1. La réaction est suivie en CPV sur SE 30 WAW 60/80 2%; 1.5 m; T $\approx 140^\circ\text{C}$. Le produit **7** est formé au cours de l'irradiation.

Ethylanilino-2 cyclohexène-2 one 1b

1b est préparé par action de l'éthylaniline (6.5 cm³) sur l'époxy-2-3 cyclohexanone (5.6 g) dans le méthanol (15 cm³) et l'eau (5 cm³). Le produit est purifié sur colonne de silice avec un éluant éther-pentane (3/7); rendement: 30%. IR(CHCl₃): 1685, 1595, 1500 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): 1.3 ppm, t, J = 6.5 ppm (3H); 1.8-2.9 ppm, m (6H); 3.5 ppm, q, J = 6.5 Hz (2H); 6.5-7.5 ppm, m (6H); UV(éther): $\lambda_{\max} = 280$ nm ($\epsilon = 225$); $\lambda_{\max} = 241$ nm ($\epsilon = 1075$); $\lambda_{\max} = 216$ nm ($\epsilon = 925$); S.M.: $m/e = 215$ (M⁺, 73%); 200(100%); 130(25%); 91(23%); 77(55%); 55(20%). C₁₄H₁₇NO (C, H, N).

1b (0.65 g) dans l'éthanol absolu (200 cm³) est irradié dans les Conditions 2 pendant 2 h; après évaporation du solvant, le mélange est chromatographié sur plaque de silice avec un mélange éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (8/2). Le taux de conversion est de 50%. Rendement en produit **7b**: 40%. F = 49-50°C. IR(CHCl₃): 1650, 1610, 1470, 1500, 1190 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): 1.3 ppm, t, J = 7 Hz (3H); de 2-3.3 ppm, m (6H); 4.6 ppm, q, J = 7 Hz (2H); 6.9-8 ppm, m (4H); UV(éther): $\lambda_{\max} = 306$ nm ($\epsilon = 19300$); $\lambda_{\max} = 237$ nm ($\epsilon = 18600$); S.M.: $m/e = 213$ (M⁺, 60%); 198(100%); 129(20%); 77(5%); C₁₄H₁₃NO (C, H, N). Rendement en **7b**: 10%. IR(CHCl₃): 3605, 1465, 1470, 1380, 1350, 1240, 1195. RMN(CDCl₃): 1.4 ppm, t, J = 7 Hz (3H); de 1.7-3.1 ppm, m (6H); 4.27 ppm, q, J = 7 Hz (2H); 4.92 ppm, t, mal résolu (1H); de 7 à 8 ppm, m (4H). UV(éther): $\lambda_{\max} = 287$ nm ($\epsilon = 5910$); $\lambda_{\max} = 230$ nm ($\epsilon = 27590$); S.M.: $m/e = 215$ (M⁺, 100%); 200(100%); 198(51%); 187(20%); 172(18%); 158(12%); 99(12%); 55(15%). RMN ¹³C(CDCl₃): 14.55 ppm (q); 17.4 ppm (t); 20.2 ppm (t); 31.6 ppm (t); 36 ppm (t); 58.9 ppm (d); 103.8 ppm (d); 106 ppm (s); 112.6 ppm (d); 112.9 ppm (d); 120.2 ppm (s); 127.8 ppm (s); 129.7 ppm (s).

Benzoyléthylamido-2 cyclohexène-2 one 2

L'éthylamino-2 cyclohexène-2 one-1 (2.1 g) est mise en suspension dans de la soude 4N (50 cm³). A cette suspension, le chlorure de benzoyle (3 g) est ajouté. Le mélange est agité pendant 3 h et extrait au chloroforme. Le produit est purifié sur colonne de silice avec un mélange éther-pentane (1/1). IR(CHCl₃): 1690, 1625 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 6.65 ppm, t,

UV(éther): $\lambda_{\max} = 215$ nm ($\epsilon = 12100$); épaulement à 325 nm ($\epsilon = 224$). SM: $m/e = 243$ (M^+ , 8%); 105(100%). $C_{15}H_{17}NO_2$ (C, H, N). **2** (0.5 g) est irradié dans l'éther (200 cm³) dans les Conditions 2 jusqu'à un taux de conversion de 70%. Le brut d'irradiation est chromatographié sur couche mince de gel de silice. On élue avec un mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (1/1). Le composé **8** est isolé avec un rendement de 30%. IR(CHCl₃): 3350, 1650 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 7 ppm, m (5H); 3.5 ppm, m (2H); 2 ppm (1H échangeable); 1.25 ppm, t, J = 7 Hz (3H). UV(éther): $\lambda_{\max} = 222$ nm ($\epsilon = 13200$). SM: $m/e = 243$ (M^+ , 4%); 105(100%).

2 (0.023 g) et de la benzophénone (0.84 g) en solution dans le benzène (10 cm³) sont irradiés dans les Conditions 2.

La réaction est suivie en CPV sur SE 30 2% WAW 60/80; 1.5 m, T = 220°C. Le produit **8** est formé au cours de l'irradiation.

Préparation des N-alkylméthane et arènesulfonamido-2 cycloalcène-2 one 1

A l'alkylamino-2 cycloalcène-2 one-1 (10⁻² M) en solution dans la pyridine (2 cm³), on ajoute le chlorure de méthane ou d'arènesulfonyle (1.5 10⁻² M). Après une nuit à température ambiante, on extrait à l'eau-éther. Les produits sont recristallisés avant irradiation.

N-Ethyl p-toluènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3a

Rendement: 50%, F = 75°C. IR(CHCl₃): 1690 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 7.15 ppm, t, J = 4 Hz (1H); 3.45 ppm, q, J = 7 Hz (2H); 1.05 ppm, t, J = 7 Hz (3H). UV(éther): $\lambda_{\max} = 336$ nm ($\epsilon = 130$); structure fine à 326 nm; $\lambda_{\max} = 228$ ($\epsilon = 12500$). SM: $m/e = 293$ (M^+ , 6%); 138(100%); 139(79%); 155(16%); 120(20%); 91(90%); 82(60%); 55(77%). $C_{15}H_{19}NO_3S$ (C, H, N).

3a (0.75 g) dans l'éthanol (500 cm³) est irradié pendant 3 h dans les Conditions 1. La réaction, suivie en CCM, est arrêtée lorsque 60% environ du produit de départ a été transformé. Le brut d'irradiation est passé sur colonne de silice et le mélange éther-pentane (1/1) élue le produit de cyclisation **9a**. Recristallisation dans l'éther-pentane. Rendement: 30%, F = 138°C. IR(CHCl₃): 1720 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 4.1 ppm, m (1H); 3.9 ppm, d, J = 8 Hz (1H); 1.4 ppm, d, J = 6.5 Hz (3H). UV(éther): $\lambda_{\max} = 300$ nm ($\epsilon = 40$); $\lambda_{\max} = 227$ nm ($\epsilon = 11720$). SM: $m/e = 293$ (M^+ , 30%); 155(90%); 91(100%); 236(47%); 68(20%); 55(16%). $C_{15}H_{19}NO_3S$ (C, H, N).

Le mélange éther-pentane (2/8) élue le produit **10a** qui est repurifié sur plaque de silice avec un mélange éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (8/2). Rendement: 25%, F = 41°C. IR(CHCl₃): 3200, 1650, 1600, 1475, 1350, 1225, 1175 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 0.9 ppm, t, J = 7 Hz (3H); de 1.9 à 2.9 ppm, m (8H); 2.32 ppm, s (3H); 4.1 ppm (1H échangeable); 7.2 ppm, s, J = 6 Hz (4H). UV(MeOH): $\lambda_{\max} = 310$ nm ($\epsilon = 1640$); $\lambda_{\max} = 250$ nm ($\epsilon = 4100$). SM: $m/e = 229$ (M^+ , 60%); 214(100%). $C_{15}H_{19}NO$ (C, H, N).

N-Benzyl p-toluènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3b

Rendement: 30%, F = 123°C. IR(CHCl₃): 1685 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 6.9 ppm, t, J = 4 Hz (1H); 4.65 ppm, s (2H). UV(EtOH): $\lambda_{\max} = 323$ nm ($\epsilon = 142$); $\lambda_{\max} = 220$ nm ($\epsilon = 17000$). SM: $m/e = 355$ (M^+ , 3%); 200(70%); 91(100%). $C_{20}H_{21}NO_3S$ (C, H, N).

3b (1.2 g) en solution dans l'éthanol (800 cm³) est irradié pendant 2 h dans les Conditions 1 jusqu'à un taux de conversion de 80% environ. Après évaporation du solvant, le produit d'irradiation **9b** cristallise dans un mélange éther-éthanol avec un rendement de 50%, F = 172°C. IR(CHCl₃): 1720 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 7 ppm, m (9H); 5.3 ppm, d, J = 8.5 Hz (1H); 4.25 ppm, d, J = 8 Hz (1H); 3.1 ppm, m (1H). UV(CHCl₃): $\lambda_{\max} = 310$ nm ($\epsilon = 160$); épaulement à 272 nm ($\epsilon = 1250$); $\lambda_{\max} = 250$ nm ($\epsilon = 5600$). SM: $m/e = 355$ (M^+ , 3%); 200(100%); 91(50%).

3b (0.30 g) en solution dans l'éther (100 cm³) est irradié pendant 2 h dans les Conditions 2. Après évaporation du solvant, les produits sont séparés sur plaque de silice avec un mélange éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (6/4). Taux de conversion: 80%; Rendement en produit cyclisé **9b**: 18%. Rendement en benzyl p-toluènesulfonamide **13**: 30%. Rendement en **10b**: 10%, F = 78°C. IR(CHCl₃): 3200, 1650, 1600, 1375 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): de

1.7-2.9 ppm, m (6H); 2.4 ppm, s (3H); 3.55, s (2H); 4.3 ppm (1H échangeable); 6.8-7.5 ppm, m (9H). UV(éther): $\lambda_{\max} = 336$ nm ($\epsilon = 4400$); $\lambda_{\max} = 210$ nm ($\epsilon = 26100$). SM: $m/e = 289$ (M^+ , 4%); 210(100%). $C_{20}H_{21}NO$ (C, H, N).

Le composé **13** a été identifié à un échantillon authentique préparé de la manière suivante: une solution de chlorure de tosylle (9 g) dans l'acétone (25 cm³) est ajoutée à une suspension de benzylamine (5 cm³) dans de la soude 4N (13 cm³). La solution est laissée 3 h à température ambiante. Après évaporation, on extrait à l'eau-éther et on recristallise dans le pentane. Rendement: 70%.

N-Benzyl p-toluènesulfonamido-2 cyclohexanone 12

3b (0.250 g) en solution dans le méthanol (20 cm³) et en présence de charbon palladié (0.150 g) est mis sous atmosphère d'hydrogène (1 at) pendant 3 h. On isole **12** avec un rendement de 60%. IR(CHCl₃): 1730, 1600, 1340, 1165, 1095 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1.8-2.4 ppm, m (8H); 1.95 ppm, s (3H); 4.1 ppm, d, J = 6 Hz (2H); 5.5 ppm, t mal résolu (1H); 7.1-8 ppm, m (9H). UV(éther): épaulement 264 nm ($\epsilon = 750$); $\lambda_{\max} = 224$ nm ($\epsilon = 11800$). SM: $m/e = 357$ (M^+ , 1%); 106(100%); 91(90%).

12 (0.150 g) en solution dans l'éther (50 cm³) est irradié 4 h dans les Conditions 2. Après évaporation, le brut d'irradiation est chromatographié par CCM sur gel de silice avec l'éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (8/2). Après recristallisation, on isole la tosylbenzylamide (50%). F = 110°C. La cyclohexanone est détectée en CPV sur Carbowax 20 M, 25%, 2 m, W80/100, T* = 150°C; et OV17, 1.6 m, WHP80/100, T* = 130°C. Aucune trace de cyclohexénone et de cyclohexanol n'est détectée.

N-Allyl p-toluènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3c

Rendement: 50%, F = 100°C. IR(CHCl₃): 1690 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 7.15 ppm, t, J = 4 Hz (1H); 5.70-5.2 et 5 ppm, m (3H); 4.05 ppm, d, J = 6 Hz (2H). UV(EtOH): $\lambda_{\max} = 314$ nm ($\epsilon = 198$); $\lambda_{\max} = 228$ nm ($\epsilon = 15400$). SM: $m/e = 305$ (M^+ , 10%); 150(100%); 91(70%). $C_{16}H_{19}NO_3S$ (C, H, N).

3c (1.1 g) est irradié dans l'éthanol (800 cm³) pendant 1 h dans les Conditions 1 (taux de conversion de 75% environ). On observe en CCM la formation de deux produits; le brut d'irradiation est chromatographié sur silice. Le mélange éther-benzène (15/85) élue le produit de départ non transformé. Le mélange (80/20) élue le produit cyclisé **9c**. Rendement: 40%, F = 98-100°C. IR(CHCl₃): 1720 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 6.1-5.5-5.3 ppm, m (3H); 4.55 ppm, t mal résolu, J = 7 Hz (1H); 4 ppm, d, J = 8 Hz (1H). UV(EtOH): épaulement à 296 nm ($\epsilon = 66$). SM: $m/e = 305$ (M^+ , 4%); 150(100%); 91(90%). $C_{16}H_{19}NO_3S$ (C, H, N).

Le mélange (25/75) élue le deuxième produit de cyclisation **11**. Rendement: 35%, F = 118°C. IR(CHCl₃): 3480, 1695, 1595 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 5.6 ppm, m (4H); 4.2 ppm, d, J = 8 Hz (1H); 2.5 ppm, s (1H échangeable). UV(EtOH): $\lambda_{\max} = 222$ nm ($\epsilon = 12200$); épaulement 246 nm ($\epsilon = 4220$). SM: $m/e = 305$ (M^+ , 5%); 150(100%); 91(60%).

Rendement **10c**: 15%. F = 52°C. IR(CHCl₃): 3200, 1650, 1600, 1475, 1350, 925, 815 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1.9-2.9 ppm, m (6H); 2.3 ppm, s (3H); 3.1 ppm, m (2H); 4.1 ppm (1H échangeable); 5 ppm, q, J = 1 Hz (2H); 5.3-5.9 ppm, m (1H); 7-7.5 ppm, m (4H). UV éther: $\lambda_{\max} = 338$ nm ($\epsilon = 7200$); $\lambda_{\max} = 240$ nm ($\epsilon = 8200$). SM: $m/e = 241$ (M^+ , 100%); 212(22%); 131(20%). $C_{16}H_{19}NO$ (C, H, N).

N-Isopropyl benzènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3d

Rendement 80%, F = 98°C. IR(CHCl₃): 1695, 1325, 1160, 1080, 1025, 940 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1.05 ppm, d, J = 7 Hz (6H); de 1.7-2.7 ppm, m (6H); 4.1 ppm, septet, J = 7 Hz (1H); 7.05 ppm, t, J = 4 Hz (1H); de 7.3-8.2 ppm, m (5H). UV (éther): $\lambda_{\max} = 263$ nm ($\epsilon = 7700$). SM: $m/e = 293$; 152(100%); 77(24%). $C_{15}H_{19}NO_3S$ (C, H, N).

3d (0.6 g) est mis en solution dans l'éther (600 cm³) et irradié dans les Conditions 1 pendant 2 h. Rendement en **10d**: 30%. F = 50°C. IR(CHCl₃): 3320, 1617, 1500, 1450, 1360, 1300, 1125 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 0.9 ppm, d, J = 6 Hz (6H); de 1.8-3 ppm, m (7H); 4 ppm (1H échangeable); de 7.1-7.7 ppm, m (5H). UV(éther): $\lambda_{\max} = 284$ nm ($\epsilon = 7000$); $\lambda_{\max} = 238$ nm ($\epsilon = 9600$). SM: $m/e = 229$ (M^+ , 60%); 214(100%); 77(88%). $C_{15}H_{19}NO$ (C, H, N).

***N*-Isopropyl *p*-toluènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3e**

Rendement: 80%. F = 102°. IR(CHCl₃): 1692 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 7.05 ppm, t, J = 4.5 Hz (1H); 4.1 ppm, septet, J = 6 Hz (1H); 1.1 ppm, d, J = 6 Hz (6H). UV(éther): λ_{\max} = 326 nm (ϵ = 65); λ_{\max} = 226 nm (ϵ = 17200). SM: *m/e* = 307 (M⁺, 4%); 252(100%). C₁₆H₂₁NO₃ (C, H, N).

3e (0.5 g) dans l'éther (700 cm³) est irradié dans les Conditions 1 pendant 2 h jusqu'à un taux de conversion de 50%. On observe en CCM la formation d'un produit qui est séparé sur plaque préparative de gel de silice; éluant: acétate d'éthyle-cyclohexane (20/80) 10e. Rendement: 40%. F = 51°. IR(CHCl₃): 3320, 1660 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 7.3 ppm, m (4H); 3.9 ppm (1H échangeable); 2.7 ppm, m (4H); 2.4 ppm, s (3H); 2.1 ppm, m (2H); 0.9 ppm, s (6H). UV(éther): λ_{\max} = 342 nm (ϵ = 9960); λ_{\max} = 241 nm (ϵ = 12100); λ_{\max} = 218 nm (ϵ = 130000). SM: *m/e* = 243 (M⁺, 60%); 228(100%). C₁₆H₂₁NO (C, H, N).

***N*-Isopropyl *p*-méthoxybenzènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3b**

Rendement: 50%. F = 106°. IR(CHCl₃): 1700, 1600, 1505, 1335, 1265, 1155 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1 ppm d, J = 6.5 Hz (2H); 1.8–2.8 ppm, m (6H); 3.9 ppm, s (3H); 4 ppm, septet, J = 6.5 Hz (1H); de 6.8–8 ppm, m (5H). UV(MeOH): épaulement à 320 nm (ϵ = 150); λ_{\max} = 240 nm (ϵ = 1700). SM: *m/e* = 323 (M⁺, 1%); 171(30%); 152(100%). C₁₆H₂₁NO₃ (C, H, N).

3f (1 g) est irradié dans l'éther (500 cm³) pendant 4 h dans les conditions 1 jusqu'à un taux de conversion de 50%; le brut d'irradiation est filtré sur colonne de silice, et le produit 10f est obtenu après chromatographie sur couche mince de gel de silice avec l'éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (8/2). Rendement en 10f: 20%. F = 75°. IR(CHCl₃): 3320, 1660, 1610, 1510, 1250, 1180 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 0.85 ppm, d, J = 6 Hz (6H); 1.8–3 ppm, m (7H); 3.85 ppm, s (3H); 3.7 ppm (1H échangeable) – 7.2 ppm, AB, J = 8 Hz (4H). UV(éther): λ_{\max} = 246 nm (ϵ = 3330); λ_{\max} = 250 nm (ϵ = 2540); λ_{\max} = 212 nm (ϵ = 4500). SM: *m/e* = 259 (M⁺, 75%); 244(100%). C₁₆H₂₁NO₂ (C, H, N).

***N*-Isopropyl α -naphtalènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3g**

Rendement: 30%. F = 120°. IR(CHCl₃): 1675, 1325, 1160, 1035, 940 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1 ppm, d, J = 6.5 Hz (6H); 1.8–2.9 ppm, m (6H); 4.2 ppm, septet, J = 6.5 Hz (1H); 7 ppm, t, J = 4 Hz (1H); 7.3–8.4 ppm, m (7H). UV(MeOH): λ_{\max} = 286 nm (ϵ = 7350); λ_{\max} = 221 nm (ϵ = 54510). SM: *m/e* = 343 (M⁺, 1%); 328(5%); 278(10%); 208(13%); 191(10%); 142(15%); 152(100%); 127(52%); 99(55%); 67(25%). C₁₉H₂₁NO₃ (C, H, N).

3g (1 g) est mis en solution dans l'éther (600 cm³) et irradié 2 h dans les Conditions 1. Après évaporation du solvant et chromatographie sur gel de silice avec l'éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (8/2), on récupère 10g avec un rendement de 40%. F = 65°. IR(CHCl₃): 3200, 1650, 1600, 1475, 1350, 1275, 807 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 0.85 ppm, d, J = 7 Hz (6H); 1.8–3 ppm, m (7H); 4 ppm, s (1H échangeable); 7.3–8 ppm, m (7H). UV(éther): λ_{\max} = 340 nm (ϵ = 6470); λ_{\max} = 290 nm (ϵ = 6970); λ_{\max} = 218 nm (ϵ = 54800). SM: *m/e* = 279 (M⁺, 60%); 264(100%); 138(21%); 58(15%).

***N*-Isopropyl β -naphtalènesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 3h**

Rendement: 30%. F = 112°. IR(CHCl₃): 1675, 1335, 1160, 1075, 1030 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1.1 ppm, d, J = 7 Hz (6H); de 1.9–2.8 ppm, m (6H); 4.1 ppm, septet, J = 7 Hz (1H); 7.1 ppm, t, J = 4 Hz (1H); de 7.4–8.2 ppm, m (7H). UV(éther): λ_{\max} = 270 nm (ϵ = 52000); λ_{\max} = 228 nm (ϵ = 25600). SM: *m/e* = 344; 153(100%); 128(40%); 116(23%). C₁₉H₂₁NO₃ (C, H, N).

3h (1g) est irradié dans l'éther (700 cm³) pendant 2 h dans les Conditions 1. Après évaporation du solvant et chromatographie sur couche mince sur gel de silice avec l'éluant acétate d'éthyle-cyclohexane (2/8), on récupère 10h avec un rendement de 35%. F = 73°. IR(CHCl₃): 3200, 1650, 1350, 1120 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1.85 ppm, d, J = 7 Hz (6H); 2.1–3 ppm, m (7H); 4.1 ppm, s (1H échangeable); de 7.3–8 ppm, m (8H). UV(éther): λ_{\max} = 340 (ϵ = 12000); λ_{\max} = 290 nm (ϵ = 13500); λ_{\max} = 222 nm (ϵ = 48000); λ_{\max} = 218 nm (ϵ = 50900). SM: *m/e* = 303 (M⁺, 80%); 288(100%); 176(26%). C₁₉H₂₁NO (C, H, N).

***N*-Allyl *p*-toluènesulfonamido-2 isophorone 4**

F = 136°. IR(CHCl₃): 1670 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 5.3 ppm, m (3H); 4 ppm, m (2H); 2.4 ppm, s (5H); 2.25 ppm, s (2H); 2.15 ppm, s (3H); 1.02 ppm, s (3H); 1.1 ppm, s (3H). UV(éther): λ_{\max} = 320 nm (épaulement ϵ = 225); λ_{\max} = 230 nm (ϵ = 22900). SM: *m/e* = 347 (M⁺, 4%); 192(100%). C₁₉H₂₅NO₃ (C, H, N).

4 (1 g) est irradié pendant 2 h dans les Conditions 1 dans l'éther (600 cm³) jusqu'à un taux de conversion de 75%. Le brut d'irradiation est séparé sur plaques préparatives (élution par éther-benzène 10/90). Le produit majoritaire 14 est isolé avec un rendement de 25%. F = 98°C. IR(CHCl₃): 3480, 1715, 1595 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 5.5 ppm, m (3H); 4.4 ppm, d, J = 5 Hz (1H); 2 ppm, s (1H échangeable). UV(éther): λ_{\max} = 226 nm (ϵ = 11800); épaulement à 252 nm (ϵ = 5230). SM: *m/e* = 347 (M⁺, 4%); 192(100%); 83(100%). C₁₉H₂₅NO₃ (C, H, N).

***N*-Isopropylméthanesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 5c**

Rendement: 40%. F = 91°. IR(CHCl₃): 1675, 1325, 1155, 1160, 1030 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1.15 ppm, d, J = 7 Hz (6H); de 1.9–2.7 ppm, m (6H); 3.1 ppm, s (3H); 4.1 ppm, septet, J = 7 Hz (1H); 7.1 ppm, t, J = 4 Hz (1H). UV(éther): λ_{\max} = 322 nm (ϵ = 82); λ_{\max} = 220 nm (ϵ = 9400). SM: *m/e* = 203 (M⁺, 1%); 124(20%); 109(20%); 108(16%). C₁₀H₁₇NO₃ (C, H, N).

5c (0.04 g) est irradié dans l'éther (300 cm³) pendant 2 h dans les Conditions 1 ou 2. Aucun produit autre que des polymères n'est détecté. De même, l'irradiation pendant 8 h dans les Conditions 3 de 5c (0.035 g) dans le benzène (10 cm³) ne conduit qu'à la formation de polymères.

5c (0.1 g) et la benzophénone (1 g) sont irradiés dans le benzène (50 ml) pendant 4 h dans les Conditions 3. Aucun autre produit différent de 5c n'est détecté.

***N*-Cyclohexylméthanesulfonamido-2 cyclohexène- one 5d**

Rendement 30%. F = 124°. IR(CHCl₃): 1690, 1330, 1150, 1160, 1060 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): de 1–2.8 ppm, m (17H); 3.1 ppm, s (3H); 3.65 ppm, m (1H); 7 ppm, t, J = 4 Hz (1H). UV(éther): λ_{\max} = 310 nm (ϵ = 170); λ_{\max} = 254 nm (ϵ = 1040); λ_{\max} = 221 nm (ϵ = 8710). SM: *m/e* = 271 (M⁺, 1%); 192(100%); 55(55%).

5d (0.05 g) est irradié 8 h dans les Conditions 1 dans l'éther (25 cm³). Le produit est contrôlé en plaque et en RMN. Aucun produit ne se forme.

***N*-Méthylméthanesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 5a**

Rendement 40%. IR(CHCl₃): 1690, 1345, 1160, 1150, 970 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): de 1.6–2.8 ppm, m (6H); 3 ppm, s (3H); 3.1 ppm, s (3H); 7.2 ppm, t, J = 4 Hz (1H). UV(éther): λ_{\max} = 326 nm (ϵ = 86); λ_{\max} = 240 nm (ϵ = 2000); λ_{\max} = 210 nm (ϵ = 5600). SM: *m/e* = 203 (M⁺, 1%); 96(14%); 55(35%); 124(100%). C₈H₁₃NO₃ (C, H, N).

5a (0.5 g) dans l'éther (250 cm³) est irradié pendant 2 h dans les Conditions 2. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur plaque de silice avec un mélange éluant acétate d'éthyle-cyclohexane (1/1). Taux de conversion : 80%. Produit d'irradiation 15a, rendement: 75%. F = 66°. IR(CHCl₃): 1720, 1330, 1150, 970 cm⁻¹. RMN(C₆D₆): de 0.9–2.3 ppm, m (6H); 2.6 ppm, s (3H); 2.6 ppm, m (1H); 3.1 ppm, d dédoublé; 4.01 ppm, d, J = 9 Hz; 4.32 ppm, d, J = 9 Hz. RMN¹³C(CDCl₃): 18.6 ppm (t); 24.4 ppm (t); 28.1 ppm (d); 36 ppm (t); 36.7 ppm (q); 50.3 ppm (t); 61.4 ppm (d); 198.4 ppm (s). UV(CH₃OH): λ_{\max} = 254 nm (ϵ = 146); λ_{\max} = 214 nm (ϵ = 730). SM: *m/e* = 203 (M⁺, 14%); 160(78%); 124(28%); 96(53%); 67(50%); 55(35%); 43(65%); 41(100%). C₈H₁₃NO₃ (C, H, N).

***N*-Ethylméthanesulfonamido-2 cyclohexène-2 one 5b**

Rendement 50%. F = 82°. IR(CHCl₃): 1690, 1340, 1160, 1150, 970 cm⁻¹. RMN(CDCl₃): 1.2 ppm, t, J = 7 Hz (3H); de 1.8–2.8 ppm, m (6H); 3 ppm, s (3H); 3.5 ppm, q, J = 7 Hz (2H); 7.2 ppm, t, J = 4 Hz (1H). UV(éther): λ_{\max} = 320 nm (ϵ = 135); λ_{\max} = 250 nm (ϵ = 1880); λ_{\max} = 221 nm (ϵ = 7300). SM: *m/e* = 217 (M⁺, 1%); 138(100%); 55(20%). C₉H₁₅NO₃ (C, H, N).

5b (0.5 g) est irradié dans l'éther (200 cm³) pendant 2 h dans les Conditions 2. Après évaporation du solvant, le produit est chromatographié sur plaque de silice avec l'éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (1/1). A côté du composé de départ récupéré

(40%), on isole 15b, rendement 80%. $F = 81^\circ$. IR(CHCl_3): 1720, 1325, 1150, 970 cm^{-1} . RMN(CDCl_3): 1.3 ppm, d, $J = 6.5$ Hz (3H); de 1.5–2.7 ppm, m (6H); 4.7 ppm, m (1H); 4.5 ppm, d, $J = 9$ Hz. UV(éther): $\lambda_{\text{max}} = 295$ nm ($\epsilon = 105$); $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm ($\epsilon = 330$); $\lambda_{\text{max}} = 216$ nm ($\epsilon = 930$). SM: $m/e = 217$ (M^+ , 8%); 138(27%); 96(14%); 122(37%); 44(38%); 68(100%).

Cyclopenténone

Ce composé a été préparé selon la méthode de Garbish.²⁰

Epoxy-2,3 cyclopentanone

Une solution de soude aqueuse 4N (11.5 cm^3) et d'eau oxygénée à 30% (11.5 cm^3) sont ajoutés simultanément goutte à goutte à une solution de cyclopentène-2 one (8.2 g) dans le méthanol à -10°C sur une période de 30 min. Le mélange est agité pendant 3 h à -10°C , versé dans de l'eau froide (50 cm^3) et extrait au chloroforme ($3 \times 25 \text{ cm}^3$); on évapore sous vide. Rendement 20%.

Ethylamino-2 cyclopentène-2 one

L'époxy-2,3 cyclopentanone (4 g) est mis en solution dans le méthanol (15 cm^3) et l'eau (5 cm^3). A cette solution on ajoute de l'éthylamine (5 cm^3) et on chauffe à reflux 2 h. Rendement 20%. IR(CHCl_3): 3400, 1695, 1630, 1220, 790 cm^{-1} . RMN(CCl_4): 1.2 ppm, t, $J = 7$ Hz (3H); 2.1–2.7 ppm, m (4H); 3 ppm, q, $J = 7$ Hz (2H); 3.8 ppm, J = 7 Hz (2H). UV(éther): $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm ($\epsilon = 4620$). SM: $m/e = 125$ (M^+ , 90%); 110(100%); 82(58%); 69(40%); 68(63%); 54(90%); 41(73%).

N-Ethylméthanesulfonamido-2 cyclopentène-2 one 6

Rendement 50%. IR(CHCl_3): 1720, 1630, 1350, 1140 cm^{-1} . RMN(CDCl_3): 1.15 ppm, t, $J = 7$ Hz (3H); 2.3–3.2 ppm, m (3H); 3 ppm, s (3H); 3.65 ppm, q, $J = 7$ Hz (2H); 7.65 ppm, t, $J = 2.5$ Hz (1H). UV(MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 300$ nm ($\epsilon = 169$); $\lambda_{\text{max}} = 216$ nm ($\epsilon = 2410$). SM: $m/e = 203$ (M^+ , 1%); 124(100%); 110(23%); 81(23%); 68(35%); 55(35%); 41(35%).

6 (0.1 g) est irradié 3 h dans les Conditions 2 dans l'éther (25 cm^3). Après évaporation du solvant, les produits sont séparés sur CCM de gel de silice avec l'éluant acétate d'éthyle-cyclohexane 50%. Taux de conversion 95%. Rendement en 16 10%. IR(CHCl_3): 1755, 1335, 1155 cm^{-1} . RMN(CDCl_3): 1.35 ppm, d, $J = 6$ Hz (3H); 2.3–3.3 ppm, m (5H); 2.85 ppm, s (3H); 4.2 ppm, d, $J = 7$ Hz (1H); 4.7 ppm, m (1H). UV(MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm ($\epsilon = 115$); $\lambda_{\text{max}} = 215$ nm ($\epsilon = 350$). SM: $m/e = 203$ (M^+ , 5%); 124(27%); 82(10%); 68(100%).

REFERENCES

- ¹J. C. Arnould et J. P. Pete, *Tetrahedron Letters* 2463 (1975).
- ²J. C. Arnould et J. P. Pete, *Ibid.* 2459 (1975).
- ^{3a}A. Padwa, W. Eisenhardt, R. Gruber et D. Pashayan, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1857 (1969); ^b*Ibid.* **93**, 6998 (1971); ^cP. J. Wagner, A. E. Kempainen et T. Jelinek, *Ibid.* **94**, 7512 (1972); ^dJ. Hill et J. Townend, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1109 (1972); ^eJ. A. Hyatt, *J. Org. Chem.* **37**, 1254 (1972).
- ⁴E. H. Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2793 (1971).
- ⁵M. A. Tobias, J. G. Strong et R. P. Napier, *J. Org. Chem.* **35**, 1709 (1970).
- ^{6a}J. C. Arnould, Thèse d'Etat, Reims, 1975; ^bA. G. Schultz et I. C. Chiu, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 29 (1978) ont récemment publié des résultats tout à fait comparables; ^cS. Senda, K. Hirota et M. Takahashi, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 503 (1975).
- ^{7a}N. C. Yang et G. R. Lenz, *Tetrahedron Letters* 4897 (1967); ^bR. W. Hoffmann et R. R. Eicken, *Ibid.* 1759 (1968).
- ^{8a}A. Yogev, M. Gorodetsky et Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5208 (1964); ^bT. S. Cantrell, W. S. Haller et J. C. Williams, *J. Org. Chem.* **34**, 509 (1969); ^cM. Gorodetsky et Y. Mazur, *Tetrahedron* **22**, 3607 (1966); ^dD. Veierov, T. Bercovici, E. Fischer, Y. Mazur et A. Yogev, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1240 (1975), et Réfs citées.
- ⁹D. Belluš, *Advances Photochem.* **8**, 109 (1971).
- ^{10a}I. Fleming et D. H. Williams, *Tetrahedron*, **23**, 2747 (1967); ^bM. P. Serve, *Can. J. Chem.* **50**, 3744 (1972); ^cJ. A. Barltrop et H. A. J. Carless, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1951 (1972).
- ¹¹D. Scholler, résultats non publiés.
- ¹²La bande $\nu_{C=C} = 1695 \text{ cm}^{-1}$ est analogue à la bande de faible intensité $\nu_{C=C} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des alkylidène oxétannols. A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. France* 351 (1977) et références citées.
- ¹³P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **4**, 168 (1971).
- ^{14a}J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Tetrahedron Letters* 4637 (1973); ^bA. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Ibid.* 959 (1975) ^cA. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Tetrahedron* **34**, 1509 (1978).
- ^{15a}A. Padwa, W. Bergmark et D. Pashayan, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2653 (1969); ^bN. Toshima, S. Asao et H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Japan* **51**, 578 (1978) et références citées.
- ¹⁶K. Schaffner, *Pure and Appl. Chem.* **16**, 75 (1968).
- ¹⁷M. Nozaki, T. Okada, R. Noyori et M. Kawanisi, *Tetrahedron* **22**, 2177 (1966).
- ^{18a}J. C. Arnould, J. Cossy et J. P. Pete, *Tetrahedron Letters* 3919 (1976); ^bJ. Cossy et J. P. Pete, mémoire en préparation.
- ¹⁹J. Cossy, résultats non publiés.
- ²⁰E. W. Garbish et J. Jorgensen, *J. Org. Chem.* **30**, 2119 (1965).