

RÉACTIVITÉ PHOTOCHEMIQUE DES DIALKYLAMINO-2 CYCLOHEXÈNE-2 ONES ET DES SELS D'AMMONIUM CORRESPONDANTS

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

Laboratoire de Photochimie, Equipe de recherche associée au C.N.R.S. 688, UER Sciences, 51062 Reims, France

(Received in France 31 July 1980)

Résumé—Des α -cétazoétidines sont obtenues par irradiation de dialkylamino-2 cyclohexène-2 ones. Les effets de la substitution au niveau de la liaison éthylnique et du groupe dialkylamino sur la photocyclisation sont discutés. Contrairement aux dialkylamino-2 cyclohexénones, la photolyse des sels d'ammonium correspondants conduit uniquement à des produits d'addition ou de substitution de solvants hydroxylés sur le groupe énamonium.

Abstract—Photolysis of 2-dialkylamino-2-cyclohexenones leads to α -ketoazetidines. The reactivity of 3-methyl-2-dialkylamino-2-cyclohexenones and the effect of the nature of the dialkylamino groups on the photocyclization are discussed. Photolysis of the corresponding ammonium salts in hydroxylic solvents led only to adduct formation.

La réactivité photochimique des énonés conjugués peut être considérablement modifiée par la présence de substituants en α du carbonyle. En effet, lorsque ces substituants possèdent un ou plusieurs atomes d'hydrogène en γ du carbonyle, les produits consécutifs à l'arrachement intramoléculaire d'un de ces hydrogènes sont souvent les seuls produits isolés. La cyclisation d'un biradical intermédiaire conduit à la formation de dérivés cyclobutaniques¹ ou oxétanniques² suivant la nature alkyle ($X = CH_2$) ou alcoxy ($X = O$) de la substitution.

Puisque la formation d'azétidinols peut être très efficace lors de la photolyse d' α -aminoacétophénones,³ nous avons cherché au cours de ce travail à généraliser la réaction de cyclisation pour $X = NR$ ($R = \text{alkyle}$) et à déterminer les effets de la nature primaire, secondaire ou tertiaire de H_γ sur la formation de dérivés azétidiniques. Pour cette raison, nous avons préparé puis irradié les dialkylamino-2 cyclohexène-2 ones **1**⁴ et les sels d'ammonium **2** correspondants représentés dans le Tableau 1.

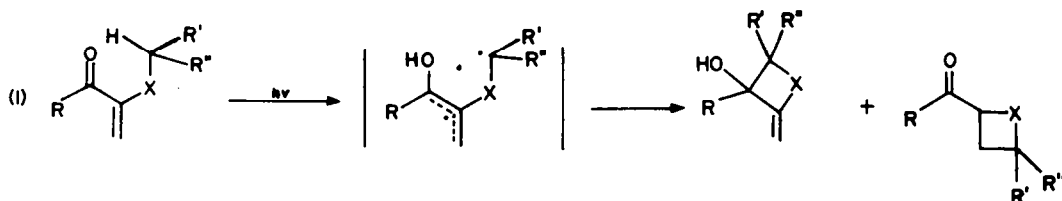
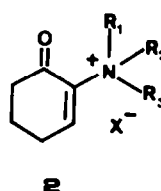
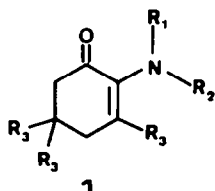


Tableau 1.



	R ₁	R ₂	R ₃		R ₁	R ₂	R ₃	X
a	CH ₃	CH ₃	H	a	H	CH ₃	CH ₃	Cl
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	I
c	-(CH ₂) ₅ -	-	H	c	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	-	I
d	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-	H	d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	BF ₄
e	-(CH ₂) ₄ -	-	H	e	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
f	CH ₃	C ₆ H ₁₁	H	f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OAc
g	CH ₃	CH ₃	CH ₃					
h	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃					
i	-(CH ₂) ₅ -	-	CH ₃					
j	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	-						

RÉSULTATS

Synthèse des produits de départ

Les dialkylamino-2 cycloalcène-2 ones 1 et 2 ont été préparées par action de l'amine correspondante sur l'époxy-2,3 cyclohexanone ou sur l'époxy-2,3 isophorone.⁴ Par action d'une solution méthanolique d'acide chlorhydrique sur 1 en solution dans l'éther, on obtient les chlorhydrates. Les sels d'ammonium quaternaires 2b, 2c ($X^- = I^-$) sont obtenus par action de l'halogénure d'alkyle sur 1; par passage sur une colonne échangeuse d'ions de 2b, 2c ($X = I^-$), on peut accéder à 2e et 2f ($X = Cl^-, OAc$); quant à 2d, il est préparé par action du tétrafluoroborate d'argent sur 2b.

Les énones 1 absorbent fortement dans l'UV et présentent en solution deux ou trois bandes d'absorption très larges entre 200 nm et 290 nm. Les sels d'ammonium présentent un spectre d'absorption voisin de celui des alkyl-2 cyclohexène-2 ones (Fig. 1).

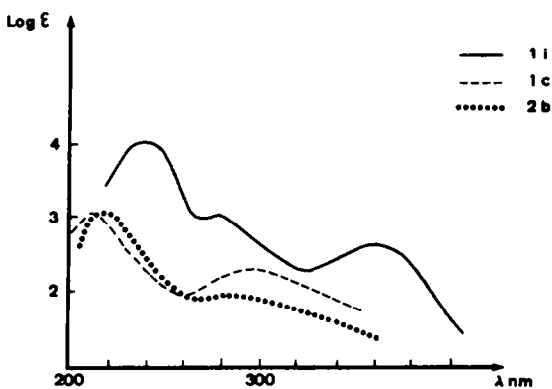
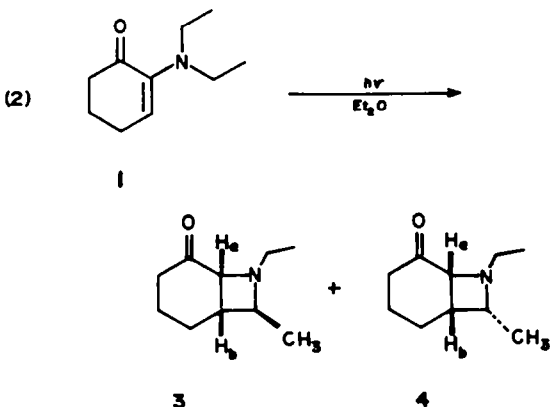


Fig. 1.

Photolyse des dialkylamino-2 cyclohexène-2 ones 1

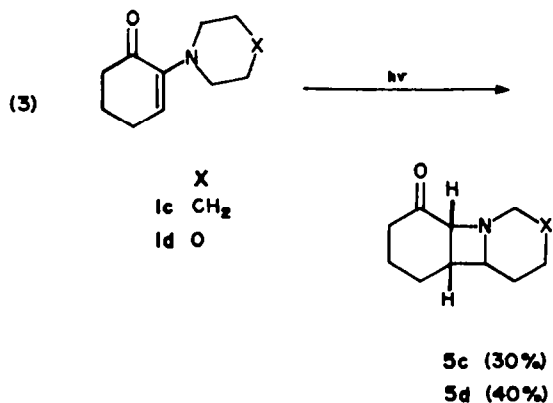
Lorsque 1a est irradié dans le méthanol ou l'éther à 25° ou à -30°, au moyen d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression, munie d'un filtre en pyrex, aucun produit nouveau n'est obtenu à l'exception de polymères. Afin d'examiner si la nature primaire, secondaire ou tertiaire des hydrogènes situés en γ du carbonyle avait une influence sur le cours de la réaction, ainsi que cela a été montré pour les dialkyl et les arylalkylcétones, nous avons étudié la réactivité photochimique de 1b-1f.

Lorsque 1b en solution dans l'éther est irradié à 366 nm, on observe la formation de deux produits nouveaux auxquels nous attribuons les structures de cétoazétidines 3 (35%) et 4 (30%). En effet, la fréquence $\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ en IR et le spectre UV indiquent la



présence d'une cétone non conjuguée; alors que les spectres RMN du proton et du ^{13}C sont en accord avec la présence d'un cycle azétidiniques. L'absence d'isomérisation en milieu basique montre que 3 et 4 possèdent la jonction *cis* la plus stable entre le cycle azétidinique et la cyclohexanone. Le caractère *cis* de cette jonction est confirmé par la constante de couplage $J_{AB} = 7 \text{ Hz}$.⁵

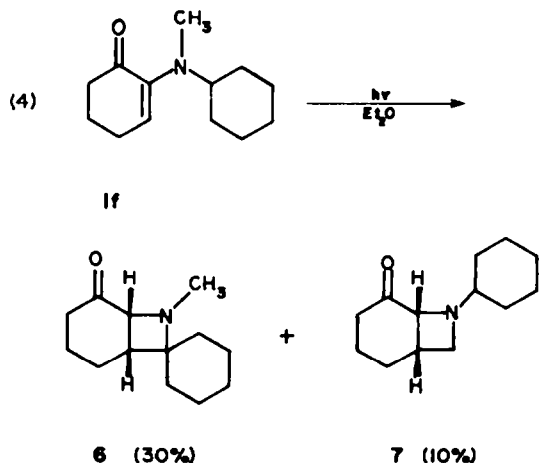
Dans les mêmes conditions, l'irradiation de 1c et 1d



permet d'isoler à côté d'une quantité importante de polymères, les composés 5c et 5d respectivement, qui possèdent aussi une jonction *cis* entre le cycle azétidinique et la cyclohexanone.

Cependant, à l'exception de polymères et du produit de départ non transformé, il n'a pas été possible de détecter des produits cyclisés lorsque 1e est irradié dans divers solvants et pour des durées d'irradiation relativement longues.

L'obtention de dérivés azétidiniques à partir d'énones possédant des hydrogènes γ secondaires sur le groupe alkylamino et en γ du carbonyle, nous a incités à examiner la réactivité de 1f où l'arrachement d'un H tertiaire pourrait entrer en compétition avec celui de trois hydrogènes primaires (et fournir éventuellement deux types de dérivés azétidiniques). L'irradiation de 1f dans



l'éther dans les conditions précédentes, permet en effet d'isoler les deux cétoazétidines isomères 6 et 7 dont les structures ont été établies sans ambiguïté d'après l'examen des propriétés spectroscopiques.

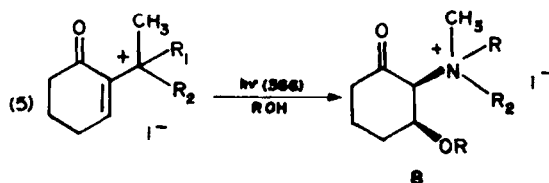
La régiosélectivité des cyclisations du biradical intermédiaire étant sensible à l'encombrement et à la sub-

situation en β du carbonyle,² nous avons irradié les dérivés de l'isophorone 1g-11 dans l'espoir d'obtenir les alkylidèneazétidinols correspondants. Cependant, même pour des durées d'irradiation longues et dans divers solvants, les composés de départ ont été récupérés pratiquement inchangés.

Photolyse des sels d'ammonium 2

L'absence totale de réactivité de certaines énones 1 pourrait être due à une désactivation de l'état excité par transfert réversible d'électrons de l'atome d'azote au carbonyle.⁶ Pour des sels d'ammonium dérivés d' α -alkylaminoacétophénones, il a été montré que l'arrachement d'H γ sur le carbone lié à l'azote s'effectue mais à une vitesse (environ 80 fois) plus faible que celle observée pour la butyrophénone.⁶ Si l'irradiation des sels d'ammonium 2 réalisait l'arrachement d'H γ , nous pourrions accéder directement à des sels d'azétidinium. Cependant, aucun composé cyclisé n'a pu être détecté lorsque l'on soumet 2 dans le méthanol ou l'acétonitrile à l'action de la lumière ultraviolette.

Lorsque 2b ou 2c sont irradiés à 366 nm dans le méthanol ou l'éthanol, un composé 8 d'addition du solvant sur la liaison éthylénique est observé.¹² Les produits de départ mis en solution dans le même solvant mais en absence de lumière, sont récupérés quantitativement. 8 est également formé lorsque 2 est irradié dans l'alcool en présence de triéthylamine.



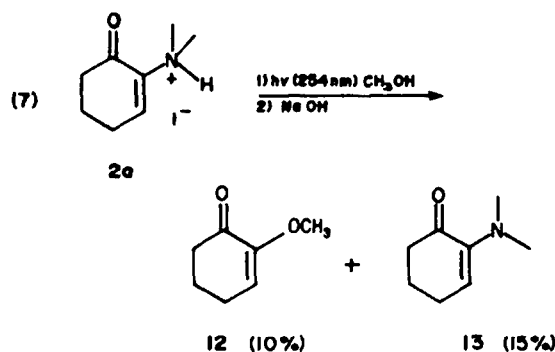
	R	R	R
2b	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
2c	(CH ₂) ₅		CH ₃

La structure de 8 découle de l'examen de ses propriétés spectroscopiques. L'IR et l'UV indiquent la présence d'un carbonyle non conjugué et la RMN du proton montre les signaux du groupe ammonium inchangés au cours de la réaction ainsi que des signaux caractéristiques de la fixation d'un groupe alcoxy sur le carbone 3 de la cyclohexanone. La constante de couplage $J_{AB} = 2.5$ Hz et la présence du groupe alcoxy en position axiale (la largeur à mi-hauteur du signal dû à H_b est de 6 Hz) permettent d'attribuer une configuration relative cis aux groupes alcoxy et trialkylammonium.

Lorsque l'irradiation de 2b est conduite à 254 nm dans le méthanol, on isole à côté du produit d'addition de solvant, un sel d'ammonium 11 identifié à un échantillon authentique d'iodure de triméthyl ammonium, le phénol 9 et la méthoxy-3 cyclohexénone 10.

Les composés 9, 10 et 11 sont sans doute des produits secondaires. En effet, l'irradiation d'une solution méthanolique de 8b à 254 nm conduit également à ces sous-produits en quantités comparables. Le phénol peut également être obtenu quantitativement par traitement basique de 2 ou simplement par décomposition spontanée et à l'abri de la lumière de 2f.

L'iodure étant susceptible d'avoir un effet sur la réaction,⁷ nous avons étudié la photoréactivité du chlorhydrate 2a et du tétrafluoroborate 2d. Dans les conditions précédentes, 2d se révèle inerte, alors qu'à 254 nm une nouvelle réaction photochimique est obtenue à partir de 2a. L'énone 12 est bien un produit d'une transformation

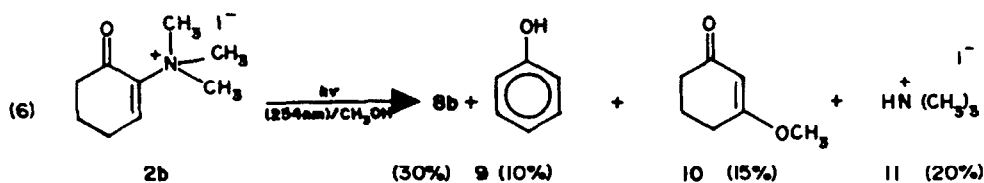


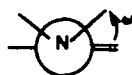
photochimique puisqu'en absence de lumière aucune formation de 12 (après traitement du brut de réaction dans les mêmes conditions) n'est détectée. La cyclohexadione-1,2 isolée après séjour d'une solution méthanolique de 2a dans le noir n'est pas transformée en 12 par irradiation dans le méthanol en présence ou non d'acide chlorhydrique.

DISCUSSION

Les cétoazétidines peuvent être produites par irradiation des dialkylamino-2 cyclohexène-2 ones. Cependant, la réaction, qui ne présente pas toute la généralité souhaitable, semble sensible à l'encombrement et à la substitution au niveau de l'azote et de C₃. Si l'on admet que la géométrie des énones 1 et des énamines correspondantes dérivées de la cyclohexanone sont semblables, une explication de certains aspects de la réactivité peut être proposée.

En effet, une étude radiocristallographique des énamines récemment effectuée fournit une information sur leur géométrie à l'état cristallin, qui resterait valable en solution.⁸ Il ressort d'abord de cette étude que l'hybridation de l'atome d'azote varie de sp³ pour les énamines dérivées de la pipéridine ou morpholine à sp² pour les dérivés de la pyrrolidine. De plus, il apparaît que la conformation la plus favorable de l'énamine est celle où une liaison issue de l'atome d'azote tend à éclipser la liaison éthylénique. L'angle maximum ω formé par ces deux liaisons est de seulement 11°.





Si l'on considère que ces conclusions restent valables lorsque la liaison éthylénique de l'énamine est conjuguée avec un carbonyle dans **1**, nous constatons que:

(a) la conformation la plus favorable pour **1a-1d** ou **1f**, accessible sans contrainte, permet à l'hydrogène γ d'être situé dans le plan et à moins de 1.8 Å de distance du carbonyle. On observe effectivement les produits de cyclisation résultant de l'arrachement initial de H_γ .

(b) La conformation la plus favorable pour le dérivé pyrrolidine **1e**, où l'atome d'azote est hybridé sp^2 , ne permet à aucun des H_γ d'occuper une position assez proche du plan du carbonyle pour que la phase initiale du processus Norrish type II puisse avoir lieu.

(c) L'encombrement créé par la substitution du carbone 3 par un groupe méthyle ne permet plus à ces conformations privilégiées d'exister.

Dans les conformations qui semblent le mieux minimiser les contraintes stériques, l'arrachement d' H_γ ne semble plus favorable.

L'absence de réactivité de **2a** ne résulte ni d'une conformation défavorable, ni de l'impossibilité d'arrachement d' H_γ primaire par le carbonyle excité puisqu'un tel arrachement est observé à partir de **1f**. Néanmoins, d'après les rendements obtenus en cétoazétidines **8** et **9**, on peut calculer que la formation de la cétoazétidine **9** après arrachement d'un H tertiaire est 9 fois plus efficace que la formation de **8** consécutive à l'arrachement d'un H primaire. Si cette variation est le reflet d'une différence de vitesse d'arrachement des hydrogènes, nous constatons que nous trouvons une différence de vitesse bien plus faible que celle observée pour des cétones acycliques excitées dans l'état triplet.⁹ L'inertie de **2a** semble due plutôt à d'autres voies de désactivation rapides telles qu'un transfert inverse d' H_γ à partir du biradical ou à un transfert réversible d'électron de l'atome d'azote à l'énone. Un passage intersystème particulièrement efficace ne semble pas responsable de l'inertie de **1a**. L'absence d'isomérisation du cis pipérylène ($E_T = 272$ kJ) en présence de **1a** indique que le passage intersystème est peu efficace pour **1a**, ou que l'état triplet s'il est produit, possède une durée de vie trop brève pour lui permettre d'être piégé. Un hétéroatome en α du carbonyle ne favorise pas le passage intersystème⁶ et on peut penser que les cyclisations de **1** lorsqu'elles sont observées ont lieu à partir d'un état singulet.¹⁰

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses centésimales ont été réalisées dans le service de microanalyse de l'Université de Reims. Les spectres de masse ont été effectués dans le Service de Spectres de Masse de l'UER Pharmacie de Reims. Les spectres IR, UV, RMN ont été effectués sur des spectrophotomètres Pye Unicam SP 2000, Beckman Acta 3 et Varian A 60a ou Bruker WP 60 respectivement.

Les irradiations ont été réalisées sur des solutions préalablement déoxygénées par barbotage d'azote, au moyen de lampes TNS 15 Philips pour la longueur d'onde 254 nm, HPW 125 Philips pour la longueur d'onde 366 nm ou HOQ 400 Philips munie d'un filtre en pyrex. L'apparition des produits nouveaux est suivie en CPV CCM. Les dialkylamino-2 cyclohexène-2 ones ont été préparées selon la méthode de Tobias⁸ et les composés **1a-1e** étaient déjà décrits.⁴

Les composés caractérisés par leur formule moléculaire ont

donné des résultats analytiques à $\pm 0.3\%$ de la théorie pour les éléments indiqués.

N-méthyl cyclohexylamino-2 cyclohexène-2 one 1f

Le produit doit être purifié sur colonne d'alumine (17 se décompose en cyclohexanedione-1,2 sur colonne de silice). Rendement 50%; IR(CHCl₃): 1680, 1600, 1450, 1280, 1190, 1120, 1140, 1070, 945 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): de 1.5 à 2.7 ppm (17H); 6.75 ppm, t, J 4 Hz (1H); UV(éther): λ_{max} 314 nm, ϵ 1650; λ_{max} 206 nm, ϵ 3700; SM: *m/e* 207 (M⁺ 30%); 190 (12%); 150 (15%); 96 (12%); 83 (15%); 68 (22%); 55 (24%).

Diméthylamino-2 isophorone 1g

IR(CCl₄): 1680, 1630, 1475, 1450, 1370, 1330, 1260, 1200, 1150, 1100, 1050, 980 cm⁻¹; RMN(CCl₄): 1 ppm, s (6H), 1.9 ppm, s (3H); 2.15 ppm, s (2H); 2.2 ppm, s (2H); 2.55 ppm, s (6H); UV(éther): λ_{max} 360 nm, ϵ 314; λ_{max} 272 nm, ϵ 850; λ_{max} 234 nm, ϵ 10600; SM: *m/e* 181 (M⁺ 74%); 180 (56%) 166 (28%), 97 (64%); 82 (100%); C₁₁H₁₉NO (C, H, N).

Diéthylamino-2 isophorone 1h

IR(CCl₄): 1675, 1630, 1475, 1450, 1370, 1220, 1195 cm⁻¹; RMN(CCl₄): 0.9 ppm, t, J 7 Hz (6H); 1 ppm, s (6H); 1.95 ppm, s (3H); 2.15 ppm, s (2H); 2.25 ppm, s (2H); 2.5 ppm, q, J 7 Hz (4H); UV(éther): λ_{max} 360 nm, ϵ 260; λ_{max} 280 nm, ϵ 540; λ_{max} 234 nm, ϵ 13200; C₁₃H₂₃NO (C, H, N).

Pipéridino-2 isophorone 1i

IR(CCl₄): 1670, 1625, 1470, 1455, 1440, 1375, 1325, 1190, 1115, 1035, 980 cm⁻¹; RMN(CCl₄): 1 ppm, s (6H); 1.5 ppm, m (6H); 1.9 ppm, s (3H); 2.15 ppm, s (2H); 2.2 ppm, s (2H); 2.85 ppm, m (4H); UV (cyclohexane): λ_{max} 360 nm, ϵ 354; λ_{max} 275, ϵ 880; λ_{max} 233 nm, ϵ 9900; C₁₄H₂₃NO (C, H, N).

Morpholino-2 isophorone 1j

IR(CCl₄): 1670, 1625, 1455, 1370, 1260, 1185, 1120 cm⁻¹; RMN(CCl₄): 1 ppm, s (6H); 1.97 ppm, s (3H); 2.2 ppm, s (4H); 2.85 ppm, m (4H); 3.6 ppm, m (4H); UV(éther): λ_{max} 360 nm, ϵ 240; λ_{max} 270 nm, ϵ 960; λ_{max} 234 nm, ϵ 10100; SM: *m/e* 223 (M⁺ 44%); 205 (36%); 192 (100%); 179 (60%); 164 (36%); 138 (60%); 81 (100%); C₁₃H₂₁NO₂ (C, H, N).

Chlorhydrate de diméthylammonio-2 cyclohexène-2 one 2a

A une solution de dialkylamino-2 cyclohexène-2 one dans l'éther (10 cm³), on ajoute un équivalent d'acide chlorhydrique dissous dans l'éther. Le précipité est filtré et lavé à l'éther. Ces composés sont très hygroscopiques. RMN(CDCl₃): 2.2 à 2.8 ppm, m (6H); 3.1 ppm, s (6H); 8.2 ppm, t, J 4 Hz IR (CHCl₃): 2250, 1685, 1240, 1120 cm⁻¹; UV(MeOH): λ_{max} 225 (ϵ 2920).

Iodure de trialkylammonio-2 cyclohexène-2 one

La dialkylamino-2 cyclohexène-2 one (0.02 mole) et l'iodure de méthyle ou d'éthyle (0.04 mole) sont chauffés à reflux pendant 6 h dans de l'acétonitrile (15 cm³).

Iodure de méthylammonio-2 cyclohexène-2 one 2b

Le produit est recristallisé dans le méthanol-benzène (5:95). IR(CHCl₃): 1690 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): 1.9 à 3 ppm, m (6H); 3.8 ppm, s (9H); 8.1 ppm, t, J 4 Hz (1H); RMN ¹³C(CDCl₃): C₁ 195 ppm; C₂ 101 ppm; C₃ 150 ppm; C₄ 26 ppm; C₅ 21.3 ppm; C₆ 39.8 ppm; CH₃ 55.6 ppm; UV(éthanol): λ_{max} 220 nm, ϵ 10300; F 175°; C₉H₁₆NO I (C, H, N).

Iodure de méthyl pipéridinio-2 cyclohexène-2 one 2c

RMN(CDCl₃): 1.7 à 2.2 ppm, m (6H); 2.1 à 3.2 ppm, m (6H); 3.7 ppm, s (3H); 3.8 à 4.8 ppm, m (4H); 8.2 ppm, t, J 4 Hz (1H); IR(CHCl₃): 1690, 1450 cm⁻¹; UV(EtOH): λ_{max} 272 nm, ϵ 196; λ_{max} 220 nm, ϵ 20150; F 155°; C₁₂H₂₀NO I (C, H, N).

Tétrafluoroborate de triméthylammonio-2 cyclohexène-2 one 2d

A une solution de **2b** (0.24 g) dans H₂O distillée, on ajoute sous agitation une quantité stoechiométrique de tétrafluoroborate d'argent (0.2 g). L'iodure d'argent formé est filtré, on évapore l'eau. Rendement 95%. IR(CHCl₃): 1680, 1610, 1500, 1475 cm⁻¹;

RMN (CDCl₃): de 1.4 à 3.1 ppm, m (6H); 3.45 ppm, s; 3.5 ppm, s; 3.75 ppm, s (9H); 7.65 ppm, t, J 4 Hz (1H); UV(MeOH): λ_{\max} 270 nm, ϵ 60; λ_{\max} 220 nm, ϵ 1050; F 130°; C₉H₁₄BF₄NO (C, H, N).

Chlorure de triméthylammonio-2 cyclohexène-2 one 2e

RMN(CDCl₃): 1.9 à 3.1 ppm, m (6H); 3.9 ppm, s (9H); 8.2 ppm, t, J 4 Hz (1H) IR(CHCl₃): 1690, 1375, 1225, 1095, 950 cm⁻¹; UV (MeOH): λ_{\max} 220 nm, ϵ 4220.

Acétate de trialkylammonio-2 cyclohexène-2 one 1f

Une colonne d'amberlite sous forme OH⁻ (10 g) est conditionnée à l'aide d'une solution d'acétate de sodium 2 N (100 cm³), lavée à l'eau distillée jusqu'à pH = 7, puis au méthanol. L'iodure de trialkylammonio-2 cyclohexène-2 one (1 g) dissous dans le méthanol (2 cm³) est passé lentement sur cette colonne; on élue avec du méthanol et la solution recueillie est évaporée sous vide à température ambiante. IR(CHCl₃): 1690, 1275 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): 2 ppm, s (3H); 2.2 à 3.4 ppm, m (6H); 3.4 ppm, s (3H); 7 ppm, t, J 4 Hz (1H). Ce composé instable se décompose rapidement en phénol.

Irradiation de la diméthylamino-2 cyclohexène-2 one 1a

(a) Irradiation dans l'éther ou le méthanol. 1a (0.1 g) en solution dans l'éther ou le méthanol (50 cm³) est irradié à 366 nm ou 313 nm pendant 13 h. Dans l'éther, seuls des polymères sont formés. Irradié à -30° pendant 15 h, 1a (0.1 g) en solution dans l'éther (50 cm³) est récupéré inchangé.

(b) Passage intersystème. Des solutions d'acétophénone et de diméthylamino-2 cyclohexène-2 one 1a ayant la même densité optique) 313 nm (D = 2) et contenant du *cis* pipérylène pur (0.6 M) sont irradiées simultanément sur un manège tournant, au moyen l'une lampe HOQ 400 W Philips munie d'un filtre [K₂CrO₄ (0.2 g/l); K₂CO₃ (50 g/l) de transmission 35%], durant 10 h. Le *cis* et le *trans* pipérylène sont dosés en chromatographie en phase vapeur au moyen d'une colonne: β,β' -oxodipropionitrile 30% Chromosorb W 80/100 l = 5 m, t° = 35°; débit = 0.4 bars. Le nonane est utilisé comme étalon interne. Aucune isomérisation du pipérylène n'est détectée dans ces conditions.

Irradiation de la diéthylamino-2 cyclohexène-2 one 1b

L'irradiation dans l'éther ou le méthanol, par une lampe HOQ 400 ou HPW 125 Philips, conduit aux mêmes produits de photolyse. L'irradiation de 1b (0.5 g) dans l'éther (250 cm³) par une lampe HOQ 400 pendant 1 h provoque une conversion de 80% environ. Les différents produits sont purifiés sur plaque de silice avec un mélange éluant cyclohexane-acétate d'éthyle 50%.

Produit 3. Rendement 35%. IR(CHCl₃): 1715, 1450, 1380, 1120 cm⁻¹; RMN(CCl₄): 0.9 ppm, t, J 7 Hz (3H); 1.15 ppm, d, J 6 Hz (3H); 2.5 ppm, q, J 7 Hz (2H); 3.15 ppm, d, J 7 Hz (1H); 3.3 ppm, m (1H); UV (éther): λ_{\max} 260 nm, ϵ 500; λ_{\max} 216 nm, ϵ 6000; SM: m/e 167 (M⁺ 14%); 124 (36%); 110 (44%); 96 (20%); 71 (64%); 56 (100%).

Produit 4. Rendement 30%. IR(CHCl₃): 1715, 1450, 1390, 1250, 865 cm⁻¹; RMN(CCl₄): 0.9 ppm, t, J 7 Hz (3H); 1.2 ppm, d, J 6 Hz (3H); 2.7 ppm, q, J 7 Hz (2H); 3.4 ppm, m (1H); 3.4 ppm, d, J 7 Hz (1H); UV (éther): λ_{\max} 260 nm, ϵ 220, λ_{\max} 210 nm, ϵ 1300; SM: m/e 167 (M⁺ 24%); 124 (37%); 110 (27%); 96 (19%); 71 (68%); 56 (100%).

Irradiation de la pipéridino-2 cyclohexène-2 one

Rendement 30% en 5c. IR(CCl₄): 1715 cm⁻¹; RMN(CCl₄): 3.7 ppm, d, J 7 Hz (1H); 3.25 ppm, t mal résolu, J 7 Hz (1H); SM: m/e 179 (M⁺ 22%); 84 (83%); 83 (100%).

Irradiation de la morpholino-2 cyclohexène-2 one 1d

1d (1 g) dans l'éther (700 cm³) est irradié à 366 nm pendant 7 h. Une filtration sur colonne de silice élimine les polymères, les constituants du mélange sont ensuite séparés sur CCM de silice (cyclohexane-acétate d'éthyle 50%). Taux de conversion: 70%; Rendement: 40% en 5d; IR(CHCl₃): 1710, 1240, 1100, 910 cm⁻¹; RMN¹³C(CDCl₃): 25 ppm, t; 35.7 ppm, t; 38.5 ppm, t; 44.2 ppm, t; 59 ppm, t; 62 ppm, d; 62.8 ppm, d; 67.9 ppm, d; 210 ppm, s;

UV(éther): λ_{\max} (épaulement) 310 nm, ϵ 57; λ_{\max} 204 nm, ϵ 616; SM: m/e 181 (M⁺ 17%); 154 (10%); 95 (40%); 86 (60%); 55 (100%); C₁₀H₁₅NO₂ (C, H, N).

Irradiation de la pyrrolidino-2 cyclohexène-2 one 1e

1e en solution dans un mélange éther-méthanol (98-2) est irradié 11 h par une lampe HPW 125. Seuls des produits de polymérisation sont mis en évidence.

Irradiation de la N-méthyl cyclohexylamino-2 cyclohexène-2 one 1f

1f (0.4 g) est irradié dans l'éther (100 cm³) à 366 nm pendant 6 h. L'irradiation est suivie en CCM. Après passage sur colonne de silice pour éliminer les polymères les produits sont séparés sur plaque préparative de gel de silice (acétate d'éthyle-cyclohexane 20/80). Taux de conversion: 80%. 2 produits sont séparés.

Produit 6. Rendement 30% IR(CHCl₃): 1715, 1550, 1445, 1235 cm⁻¹; RMN(CDCl₃): de 1 à 2.8 ppm, m (17H); 2.15 ppm, s (3H); 3.2 ppm, d, J 7 Hz (1H) UV (éther): λ_{\max} épaulement 250 nm, ϵ = 890; SM m/e 207 (M⁺ 12%); 179 (17%); 136 (100%); 96 (5%); 55 (17%); RMN C₁₃: 21.9 ppm, t; 22.2 ppm, t; 23.20 ppm, t; 24.3 ppm, t; 25.86 ppm, t; 30.5 ppm, t; 32.82 ppm, t; 34.48 ppm, t; 38.46 ppm, t; 39.45 ppm, t; 65.31 ppm, d; 66.44 ppm, s; 210.54 ppm, s; C₁₃H₂₁N O (C, H, N).

Produit 7. Rendement 10%. IR(CHCl₃): 1715, 1450 cm⁻¹; RMN(CCl₄): de 1 à 3 ppm (18H); 3.2 ppm, d, J 7 Hz (1H); 3.3 ppm, m (2H); UV (éther): λ_{\max} 210 nm, ϵ 1300; RMN¹³C: 20.55 ppm, t; 23.87 ppm, t; 26.19 ppm, t; 29.51 ppm, t; 30.17 ppm, t; 39.12 ppm, t; 56.08 ppm, t; 65.65 ppm, d; 69.62 ppm, d; 76.92 ppm, d; 209.35 ppm, s.

Irradiation de l'iodotriméthylammonio-2 cyclohexène-2 one 2b dans le méthanol

L'iodure de triméthylammonio-2 cyclohexène one (1 g) dans le méthanol (450 cm³) est irradié pendant 20 h à 366 nm. Après évaporation du solvant, la séparation des produits se fait par extractions successives. Le brut de réaction est dissous dans l'eau distillée (10 cm³) et extrait une première fois à l'éther, puis au tétrachlorométhane, puis au chloroforme. La phase aqueuse contient le produit de départ (0.8-0.5 g). Le taux de conversion est donc de 20 à 50%. La phase éthérée et le tétrachlorométhane renferment un mélange de quatre produits (0.02-0.05 g). Ces produits n'ont pas été identifiés. La phase chloroformique contient l'iodure de triméthylammonio-2 méthoxy-3 cyclohexanone 8. Rendement en 8: 20-40%. RMN(CDCl₃): 1.5 à 3 ppm, m (6H); 3.35 ppm, s (3H); 3.5 ppm, s (9H); 4.6 ppm, m (1H); 6 ppm, d, J 2.5 Hz (1H). IR(CHCl₃): 1733, 1495, 1455, 1230, 1090 cm⁻¹; UV(MeOH): λ_{\max} 250 nm, ϵ 7800; λ_{\max} 216 nm, ϵ 34000; RMN¹³C(CDCl₃): C₂₁ 21 ppm, C₄ 40 ppm; C₄ 43 ppm; CH₃ 58 ppm; OCH₃ 80 ppm; C₂ 103 ppm; C₃ 150 ppm; C₁ 208 ppm.

2b (1 g) est irradié durant 6 h à 254 nm dans le méthanol (200 cm³). Après évaporation du solvant, on ajoute de l'eau. La phase aqueuse est extraite successivement à l'éther, au tétrachlorométhane, au chloroforme. Les produits contenus dans la phase éthérée ont été séparés sur plaques de gel de silice; éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (8:2). La phase éthérée contient du phénol (0.1 g) et de la méthoxy-3 cyclohexène-2 one (0.053 g). Ces produits ont été identifiés à des échantillons authentiques.

La phase chloroformique renferme l'iodure de triméthyl ammonio-2 méthoxy-3 cyclohexène-2 one (0.061 g). La phase aqueuse contient le produit de départ (0.115 g) et l'iodure de triméthylammonium (0.2 g).

Irradiation de 2b dans l'éthanol

2b (0.9 g) est irradié dans l'éthanol (400 cm³) à 366 nm pendant 10 h. Après évaporation, le brut de réaction est dissous dans l'eau distillée (10 cm³) et extrait à l'éther, au tétrachlorométhane puis au chloroforme. La phase aqueuse contient 2b. Taux de conversion 30-50%. La phase chloroformique contient 8'. Rendement en 8' 20-40%. RMN(CDCl₃): 1.2 ppm, t, J 7 Hz (3H); 1.8 à 2.9 ppm, m (6H); 3.6 ppm, s (9H); 3.6 ppm, q, J 7 Hz (2H); 4.7 ppm, m (1H); 6 ppm, d, J 2.5 Hz (1H); IR(CHCl₃): 1720, 1490, 1240, 1080 cm⁻¹; UV(MeOH): λ_{\max} 260 nm, ϵ 8400; λ_{\max} 220 nm, ϵ 42000.

Irradiation du tétrafluoroborate de triméthylammonio-2 cyclohexène-2 one 2d

2d (0.07 g) dans du méthanol (10 cm³) est irradié pendant 5 h à 366 nm. Après évaporation du solvant, le contrôle se fait en RMN. Aucun pic caractéristique de l'addition de solvant n'a été décelé. 2d (0.07 g) dans le méthanol (10 cm³) est irradié à 254 nm durant 3 h. Après évaporation du solvant, le résidu est dissous dans l'eau, et cette solution est extraite à l'éther, au chloroforme. Aucun produit d'addition de solvant n'a été détecté.

Irradiation de 2b dans l'acétonitrile

2b (0.1 g) dans l'acétonitrile (10 cm³) est irradié 12 h à 254 nm. Après évaporation du solvant, le spectre RMN du brut d'irradiation ne montre aucun changement par rapport au produit de départ.

Irradiation de l'iodure de méthyl pipéridinio-2 cyclohexène-2 one 2c

2c (1 g) est irradié dans du méthanol (200 cm³) pendant 7 h; après évaporation du solvant, le brut d'irradiation est mis en solution dans l'eau et extrait à l'éther; on obtient la méthoxy-3 cyclohexène-2 one (0.045 g); la phase chloroformique contient le produit d'addition de méthanol sur 2c (0.019 g) et on récupère le produit de départ dans la phase aqueuse (0.8 g).

Irradiation du chlorhydrate de diméthylammonio-2 cyclohexène-2 one 2a

2a (1 g) est irradié dans le méthanol (200 cm³) pendant 5 h à 254 nm; après évaporation du solvant, on ajoute de l'éther et on lave à l'eau (25 cm³) contenant de la soude (1.2 g). Les produits sont séparés sur plaque de gel de silice à l'aide du mélange acétate d'éthyle-cyclohexane (35:65). On isole successivement la diméthylamino-2 cyclohexénone 102 mg (Rdt = 15%) et la méthoxy-2 cyclohexène-2 one (10%) que l'on identifie à un échantillon authentique.¹¹

Irradiation sensibilisée de 2b

2b et de l'acétophénone (1.1 g) sont mis en solution dans le méthanol (100 cm³) et irradiés 4 h à 254 nm. Après évaporation du solvant, le brut de réaction est repris à l'eau, la phase aqueuse est successivement extraite à l'éther, benzène, tétrachlorure de carbone, chloroforme. Aucun produit d'addition de solvant n'a été récupéré.

Remerciements—Nous remercions vivement le C.N.R.S. pour une allocation de recherche (J.C.), le Docteur J. Bouquant pour la réalisation de spectres RMN du ¹³C et le Professeur R. K. Murray pour de fructueuses discussions.

RÉFÉRENCES

- ^{1a}W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6292 (1971); ^bR. A. Cormier, W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *J. C. S. Chem. Comm.* 729 (1972); ^cR. A. Cormier, W. L. Schreiber et W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4873 (1973); ^dR. A. Cormier et W. C. Agosta, *Ibid.* **96**, 618 (1974); ^eR. A. Cormier et W. C. Agosta, *Ibid.* **96**, 1867 (1974); ^fJ. H. Hemperly, S. Wolff et W. C. Agosta, *J. Org. Chem.* **40**, 3315 (1975); ^gA. Krajewska et D. Shugar, *Science* **173**, 435 (1971); ^hT. J. King, A. R. Forrester, M. M. Ogilvy et R. H. Thomson, *J. C. S. Chem. Comm.* 844 (1973).
- ^{2a}A. Feigenbaum et J. P. Pete, *Tetrahedron Lett.* 2767 (1972); ^bJ. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Ibid.* 4637 (1973); ^cA. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Ibid.* 959 (1975); ^dA. Feigenbaum et J. P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 351 (1977); ^eA. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Tetrahedron* **35**, 2501 (1979).
- ^{3a}A. Padwa, W. Eisenhardt, R. Gruber et D. Pashayan, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6998 (1971); ^bJ. A. Hyatt, *J. Org. Chem.* **37**, 1254 (1972); ^cE. H. Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2793 (1971); ^dJ. Hill et J. Townend, *J. C. S. Chem. Comm.* 1109 (1972).
- ⁴M. A. Tobias, J. G. Strong et R. Napier, *J. Org. Chem.* **35**, 1709 (1970).
- ^{5a}E. J. Corey, R. B. Mitra et H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 485 (1964); ^bE. Y. Lam, D. Valentine et G. S. Hammond, *Ibid.* **89**, 3482 (1967).
- ⁶P. J. Wagner, A. E. Kempainen et T. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7512, (1972).
- ⁷A. Tremin et E. Hayon, *Ibid.* **98**, 3884 (1976).
- ^{8a}K. L. Brown, L. Damm, J. P. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi et C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **61**, 3108 (1978); ^bJ. Muller et L. D. Brown, *Ibid.* **61**, 1407 (1978).
- ⁹P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **4**, 168 (1971).
- ¹⁰J. C. Arnould et J. Pete, *Tetrahedron Lett.* 2463 (1975).
- ¹¹A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel, *Tetrahedron* **34**, 1509 (1978).
- ¹²De multiples photoadditions de composés hydroxylés sur des énonés ont déjà été décrites dans la littérature, par exemple: ^aT. Matsuura et K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2602 (1966); ^bP. de Mayo et J. Wasson, *J. C. S. Chem. Comm.* 970 (1967); ^cW. G. Dauben, G. W. Schaffer et N. D. Vietmayer, *J. Org. Chem.* **33**, 4060 (1968); ^dH. Hart et E. Dunkelblum, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5141 (1978), et références citées; ^eR. Bonneau, P. Fornier de Violet et J. Jousset Dubien, *Nouv. J. Chim.* **1**, 31 (1977). Cependant, l'effet d'anion observé et la difficulté d'étude de cette réaction ne permettent pas d'affirmer que la formation de l'adduit 8 fasse intervenir le même mécanisme d'addition.