

PHOTOREACTIVITE D'ENAMIDES ET DE DIENAMIDES.  
NOUVELLE METHODE DE SPIROANNELATION.

Christophe BOCHU, Axel COUTURE\* et Alain LABLACHE-COMBIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique, U.A. C.N.R.S. N° 351

Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

(Received in Belgium 26 January 1988)

*Résumé - La photolyse de diénamides aromatiques et aliphatiques bicycliques se traduit, en solvant neutre, par la formation de diverses oxazines à charpente spiro. Il est démontré que le caractère hexatriénique des modèles initiaux n'est pas un préalable à la formation de ces composés mais que la présence d'entités aromatiques dans ces modèles en modifie notablement la photoréactivité.*

*Abstract - Irradiation of bicyclic aromatic and aliphatic dienamides in neutral solvent yields a variety of oxazines possessing a spiroheterocyclic framework. The hexatrienic character of these systems is not a prerequisite to their photoannulation but the presence of aromatic units in the parent models strongly modifies their photoreactivity.*

Malgré les développements importants, ces dernières années, de la photochimie en synthèse organique, la photoréactivité des amides reste toujours un domaine d'applications limitées. Les différents groupes de recherche qui ont axé leurs investigations sur ces composés tirent essentiellement profit de leurs propriétés physiques particulières, notamment de leur caractère partiel de double liaison entraînant la planarité de ces modèles et limitant leur libre rotation. Lorsqu'un tel groupement connectera deux motifs hydrocarbonés insaturés, l'ensemble se comportera comme un hexatriène et la photolyse de ces énamides, systèmes conjugués à 6 électrons  $\pi$ , se traduira par leur fermeture photoélectrocyclique pour donner naissance à diverses lactames à 6 chaînons. C'est sur la base d'un tel schéma photoréactionnel que Ninomiya<sup>1</sup>, Lenz<sup>2</sup>, Gramain<sup>3</sup> et d'autres<sup>4</sup> ont pu accéder à toute une gamme d'alcaloïdes dérivant notamment des phénanthridines, berbérines, sesbanines, etc... Paradoxalement peu d'équipes de recherche se sont intéressées à la potentialité en synthèse organique des diénamides, une variété de composés de structure sensiblement différente dans lesquels le groupe amide est connecté à un système diénique. Nous avons préalablement montré<sup>5</sup> que la photolyse de diénamides monocycliques se traduisait essentiellement par une réaction de type photoFries pour donner naissance à diverses diénaminocétones, alors que celle des composés bicycliques correspondants conduisait essentiellement à la formation de diverses oxazines à charpente spiro. Le travail qui est rapporté dans cet article porte sur les limites et les différents domaines d'application de ces dernières réactions. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un certain nombre de modèles de taille et de symétrie différentes avant d'en examiner le comportement sous irradiation.

### **Synthèse des diénamides 1, 2, 3.**

Il n'existe dans la littérature que très peu de méthodes d'élaboration de diénamides aromatiques et aliphatiques : ces méthodes sont en outre peu générales et concernent essentiellement les composés tertiaires de la série<sup>6,7</sup>. Deux méthodes de synthèse ont été utilisées pour accéder aux composés 1, 2 et 3 : elles sont conditionnées par la taille des différents cycles mais nécessitent toutes deux la préparation préalable des cycloalkényl cycloalcanones correspondantes.

Les (cyclohexen-1yl)-2 cyclohexanone  $\underline{4}^B$ , (cycloocten-1yl)-2 cyclooctanone  $\underline{5}^9$  et (cyclohexen-1yl)-2 cycloheptanone  $\underline{6}^{10,11}$  ont été synthétisés selon des méthodes décrites dans la littérature.

Les diénamides  $\underline{1a-g}$  ont été préparés (méthode A) par déshydratation en présence d'acide p-toluènesulfonique des carbinolamines obtenues par condensation directe des amides primaires  $\underline{7a-g}$  sur la (cyclohexèn-1yl)-2 cyclohexanone  $\underline{4}$  (schéma 1). Dans tous les cas c'est le produit de conjugaison qui est obtenu de façon exclusive.

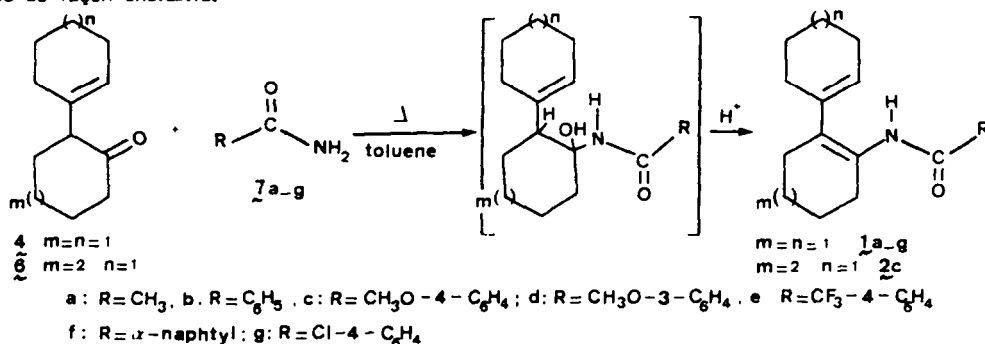


Schéma 1

Cette méthode n'est cependant pas généralisable aux autres termes. Pour des raisons tenant essentiellement à l'environnement hydrocarboné du groupe carbonyle, la condensation des cétones bicycliques  $\underline{5}$  et  $\underline{6}$  sur les amides primaires ne conduit aux diénamides  $\underline{3}$  et  $\underline{2}$  qu'avec de très faibles rendements. Seul le diénamide  $\underline{2c}$  a pu être synthétisé avec un rendement de 16% par condensation du p-méthoxybenzamide  $\underline{7c}$  sur la cétone  $\beta, \gamma$  éthylénique dissymétrique  $\underline{6}$  (schéma 1).

Nous avons donc développé une nouvelle stratégie d'accès à ce type de composés qui s'inspire de la méthode préconisée par Barton<sup>12</sup> pour préparer un certain nombre de monoénamides. Elle consiste à effectuer (méthode B) l'acylation réductrice des oximes des cétones bicycliques correspondantes, opération facilement réalisable à l'aide d'acétate de chrome ou de titane (schéma 2).

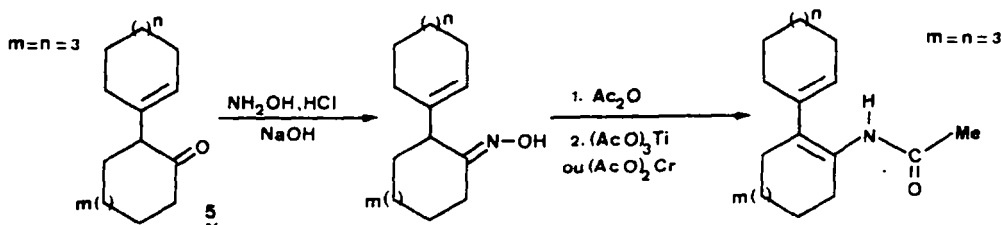


Schéma 2

#### Cas particulier des $\alpha$ et $\beta$ tétralones

Les produits de dimérisation aldolique des  $\alpha$  et  $\beta$ -tétralone,  $\underline{8}$  et  $\underline{10}$  respectivement ont été obtenus selon un procédé récemment décrit par Eisenbraun<sup>13</sup>. Le diénamide polycyclique  $\underline{9}$  a été préparé par acylation réductrice (méthode B) de l'oxime de  $\underline{8}$  (schéma 3) alors que le diénamide  $\underline{11}$  est accessible par condensation directe du benzamide avec  $\underline{10}$  (méthode A) (schéma 4).

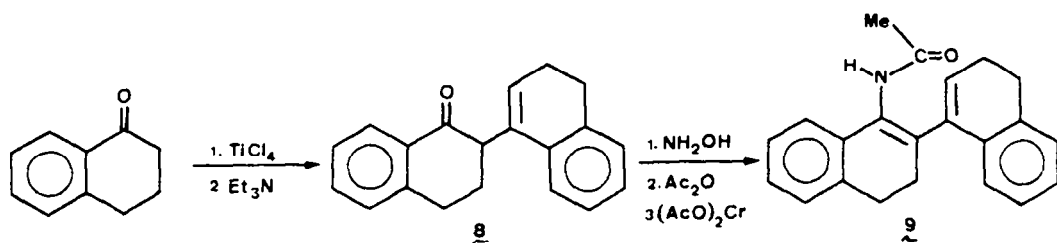
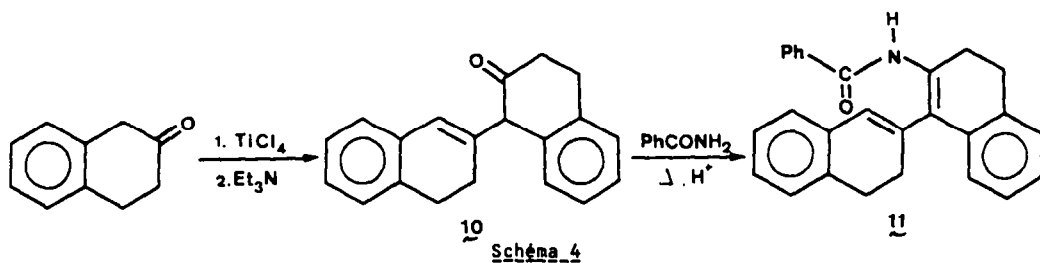
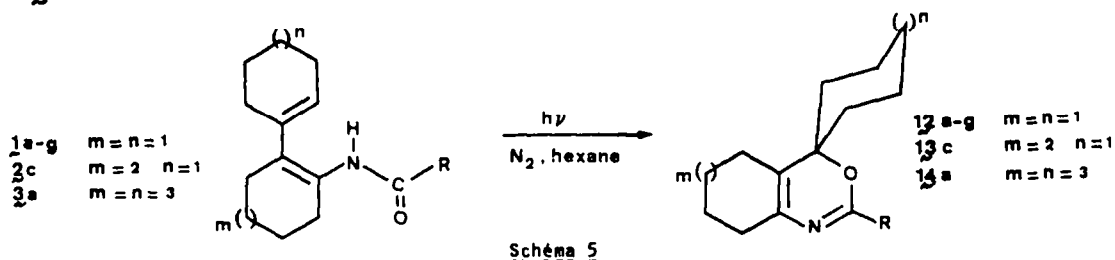


Schéma 3



**Photoréactivité des diénamides 1a-g, 2c, 3a, 2 et 11.**

L'irradiation (réacteur Rayonet, 2537 Å et 3000 Å) en solvant neutre (hexane) d'une solution des diénamides bicycliques 1a-g, 2c et 3a en conditions anaérobiques se traduit par une réaction de spiroannélation (schéma 5) qui donne naissance respectivement aux oxazines diversément substituées 12a-g, 13c et 14a.



Les conditions de photolyse et les rendements observés sont indiqués dans le tableau.  
**Tableau - Conditions de photolyse des diénamides 1, 2, 3, 2 et 11 et monoénamides 18-21.**

Produit de départ	Concentration initiale (mol/l)	Temps d'irradiation	Produit obtenu (rdt %)
1a	5.10 <sup>-3</sup>	2h15	12a (76)
1b	5.10 <sup>-3</sup>	1h30	12b (78)
1c	5.10 <sup>-3</sup>	1h30	12c (79)
1d	5.10 <sup>-3</sup>	1h30	12d (82)
1e	5.10 <sup>-3</sup>	1h30	12e (83)
1f	8.10 <sup>-3</sup>	3h	12f (30)
1g	3.10 <sup>-3</sup>	1h30	12g (80)
2c	5.10 <sup>-3</sup>	3h	13c (65)
3a	6.10 <sup>-3</sup>	2h30	14a (71)
2	5.10 <sup>-3</sup>	1h15	15 (90)
11	5.10 <sup>-3</sup>	2h	16 (60)
.....			
18 cis	5.10 <sup>-3</sup>	1h30	22 cis (80)
18 trans	5.10 <sup>-3</sup>	1h30	22 trans (82)
19 trans	5.10 <sup>-3</sup>	2h	23 trans (71)
20 trans	5.10 <sup>-3</sup>	3h	24 trans (65)
21 trans	5.10 <sup>-3</sup>	5h	25 trans (40)

Cette photoréactivité particulière n'est conditionnée ni par la taille ni par la géométrie des modèles initiaux, la taille des cycles modifiant cependant sensiblement les temps de photolyse. Par ailleurs, la présence d'une unité aromatique sur le carbonyle d'amide n'est pas un préalable à ces photoréactions comme l'attestent les photoannélements de 1a et 3a.

La structure des oxazines a été principalement déterminée par RMN  $^1\text{H}$  où l'on note dans tous les cas la disparition simultanée du proton vinylique et celui du groupe amido (à  $\delta$  5.62 ppm et  $\delta$  7.5 ppm respectivement pour  $\underline{12b}$ ). Le caractère spirohétérocyclique a été confirmé par RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) en particulier par comparaison des spectres DEPT à différents angles d'impulsion  $\theta$  : à titre d'exemple, elle permet d'établir pour  $\underline{12b}$  la présence de neuf carbones méthyléniques, de cinq méthines exclusivement aromatiques et surtout de cinq carbones quaternaires. En outre, le caractère quaternaire du carbone en  $\alpha$  de l'oxygène (à  $\delta$  78.6 ppm pour  $\underline{12b}$ ) établit sans ambiguïté la charpente spiro des iminoéthers cycliques  $\underline{12}$ , hypothèse récemment confirmée par une étude par rayons  $\text{X}^{14}$ .

Le schéma 6 montre que ce type de photoaddition intramoléculaire peut être étendu à la synthèse photoinduite de diverses oxazines polycycliques aromatiques telles que  $\underline{15}$  et  $\underline{16}$ .

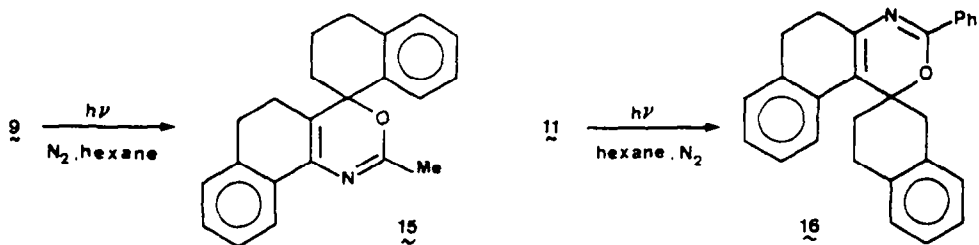


Schéma 6

A ce stade de l'étude, il était intéressant d'examiner les limites et les domaines d'application de ces réactions. Les photocyclisations observées à partir des diénamides aliphatiques  $\underline{1a}$ ,  $\underline{3a}$  et  $\underline{9}$  démontrent sans ambiguïté que la photoréactivité des divers systèmes n'est pas conditionnée par le caractère aromatique de ces amides. Il était alors important d'une part de voir si le caractère hexatriénique des modèles étudiés était un préalable à leur photohétérocyclisation. A cet effet, divers modèles ont été préparés comportant une saturation sur les carbones en  $\alpha$  et  $\beta$  du groupe amide. D'autre part, il convenait d'examiner l'influence de la nature des systèmes insaturés en  $\alpha, \beta$  et  $\gamma, \delta$  du groupe amide par l'introduction notamment d'entités aromatiques.

#### Synthèse et photoréactivité de monoénamides non conjugués.

La synthèse d'un certain nombre de monoénamides non conjugués a été réalisée selon un procédé décrit par le schéma général 7. Elle nécessite le passage par l'oxime des cétones  $\beta, \gamma$  éthyléniques  $\underline{4}$ ,  $\underline{17}$  et  $\underline{6}$ . La (cycloheptèn-1yl)-2 cycloheptanone  $\underline{17}$  a été obtenue par crotonisation de la cycloheptanone en présence de ter-butylate de potassium  $^{9,15}$ ; la photolyse sensibilisée du mélange des cétones  $\alpha, \beta$  et  $\beta, \gamma$  éthyléniques obtenues provoque la formation exclusive de la forme non conjuguée  $\underline{17}^9$ . La réduction des oximes par  $\text{AlLiH}_4$  dans le tétrahydrofurane et l'acylation des amines primaires correspondantes dans les conditions de type Schotten-Baumann fournit les énamides  $\underline{18-21}$ . Il est à noter que si la réduction de

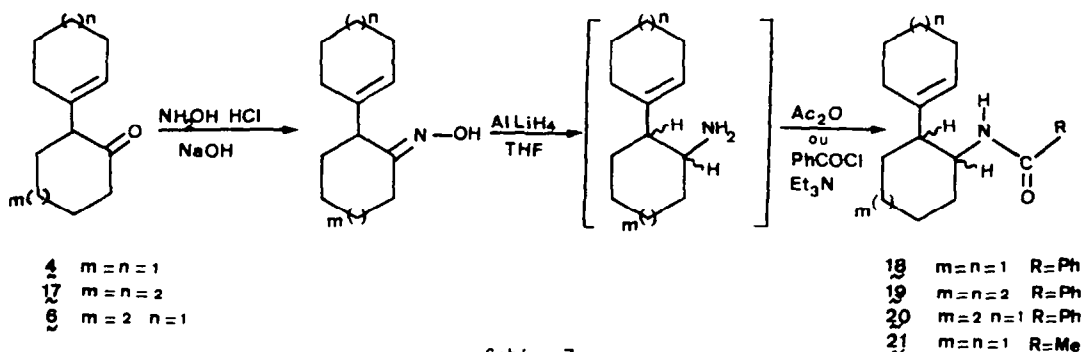
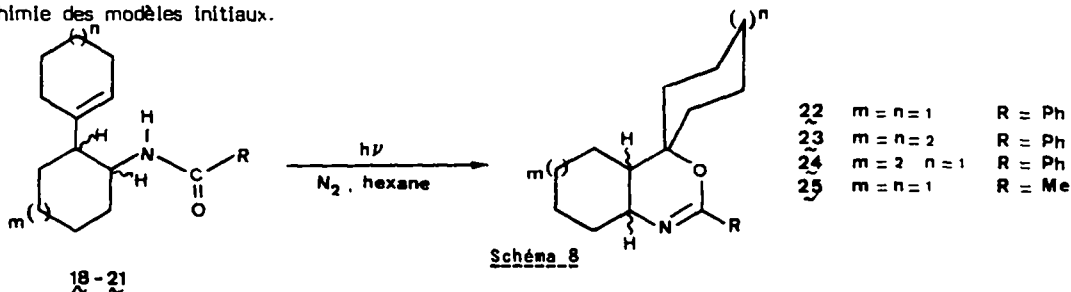


Schéma 7

l'oxime de  $\underline{4}$  suivie de l'acylation par le chlorure de benzoyle ou l'anhydride acétique fournit un mélange trans:cis des énamides  $\underline{18}$  et  $\underline{21}$  en proportion respective 60:40, les mêmes réactions réalisées à partir de  $\underline{6}$  et  $\underline{17}$  conduisent principalement aux composés  $\underline{19}$  et  $\underline{20}$  en configuration trans.

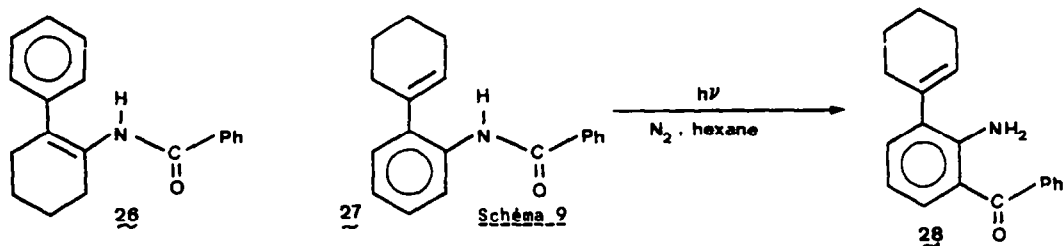
La photolyse des énamides 18 cis, 18 trans, 19, 20 et 21 trans dans les conditions décrites pour les diénamides 1, 2 et 3 donne naissance aux oxazines 22 cis, 22 trans, 23, 24 et 25 trans (schéma 8) avec les rendements indiqués dans le tableau. Ces réactions démontrent que la photoréactivité des diénamides n'est pas attribuable à la forte conjugaison de ces systèmes, conséquence de leur caractère hexatriénique. Elles mettent en outre en évidence le caractère général de ces photoadditions d'amides sur des systèmes insaturés quelles que soient la nature de l'amide (aliphatique et aromatique) et la stéréochimie des modèles initiaux.



**Modification de la photoréactivité par l'introduction d'unités aromatiques.**

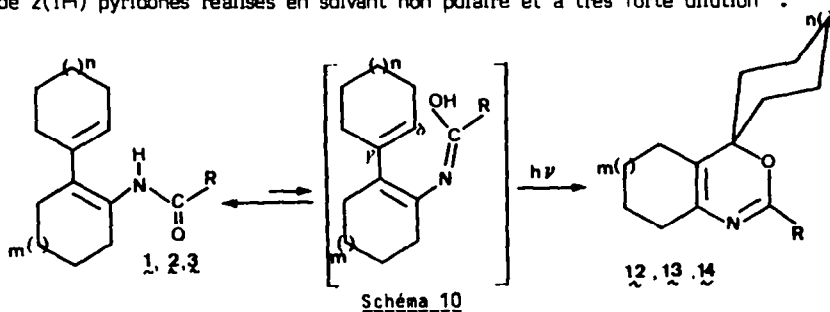
L'introduction des liaisons en  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ,  $\delta$  des diénamides dans un motif aromatique, opération réalisée par la synthèse des composés 26 et 27, en modifie considérablement le comportement sous irradiation. Le diénamide aromatique 27 a été préparé selon une méthode très élaborée décrite par S.P. Phadnis<sup>22</sup> alors que le composé 26 est directement accessible par condensation directe, en milieu acide, du benzamide sur la phényl-2 cyclohexanone commerciale.

Si le diénamide 26 est photostable quelles que soient les conditions de photolyse, la photolyse du composé 27 donne principalement lieu à une réaction de type photoFries (schéma 9) pour conduire à l'amino-2 (cyclohexèn-yl)-3 benzophénone 28. Aucun produit de photohétérocyclisation ou de photocyclisation<sup>16</sup> n'a pu être détecté dans le mélange photoréactionnel.



**Mécanisme et conclusion**

La formation des oxazines à charpente spiro 12a-g, 13c, 14a, 15, 16 et également 22-25 pourrait s'expliquer par la participation de la forme iminol des diénamides et des monoénamides parents. Comme l'indique le schéma 10 pour les diénamides 1-3, les produits de photohétérocyclisation résulteraient d'une addition photoinduite du groupe hydroxy sur la double liaison en  $\gamma$ ,  $\delta$ . Cette addition s'apparenterait aux photoadditions d'alcools sur des oléfines, réactions classiques se déroulant selon un processus ionique quelle que soit la nature des états excités intervenant lors de ces réactions<sup>17</sup>. L'examen des spectres UV de 1b enregistrés à des concentrations différentes et dans des solvants de polarité diverse n'a pas permis de déceler la présence de cette forme iminol mais ceci n'est pas surprenant puisque les seuls exemples décrits dans la littérature concernant l'existence de la forme pyridol aromatique dans les spectres UV d'une variété de 2(1H) pyridones réalisés en solvant non polaire et à très forte dilution<sup>18</sup>.



Les résultats décrits dans cet article démontrent donc que les énamides et diénamides aromatiques et aliphatiques, une classe de composés jusqu'à présent "ignorés" par les chimistes organiciens, constituent d'excellents précurseurs photochimiques d'oxazines et de dihydrooxazines, une gamme d'hétérocycles d'intérêts très variés<sup>19</sup>. Les photohétérocyclisations observées induisent en outre la création d'un centre carboné spiro en une seule étape. On sait que ce processus est l'un des plus restrictifs de la chimie organique et que les méthodologies pour leur élaboration sont devenues de plus en plus sophistiquées<sup>20</sup>.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés dans  $\text{CDCl}_3$  avec le tétraméthylsilane comme référence interne sur appareils Bruker WP 60 et WP 80. Les spectres de RMN 400 MHz ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AM 400 WB dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Les spectres UV ont été mesurés sur un spectrophotomètre Jobin Yvon JY 201. Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Riber 10-10 et les masses précises déterminées sur l'appareil MAT 311 du Service de Spectrométrie de masse de l'Université de Rennes. Pour la chromatographie préparative sur colonne, l'alumine neutre (Merck  $\text{Al}_2\text{O}_3$  90 ; 70-230 mesh) et la silice (Merck, Kieselgel 60 ; 70-230 mesh) ont été utilisées selon les cas. Les séparations par chromatographie sur couche mince ont été effectuées sur silice (Merck, Kieselgel HF<sub>254-366</sub>, type 60). Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope Reichert-Thermopan et ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer 157 G. Le centre de microanalyse du C.N.R.S. a réalisé les analyses élémentaires des nouveaux composés. Avant utilisation, les solvants ont été purifiés par distillation.

### Synthèse des cétones $\beta, \gamma$ éthyléniques 4, 5, 6, 8 et 10.

Les cétones  $\beta, \gamma$  éthyléniques 4<sup>8</sup>, 5<sup>9,15</sup>, 6<sup>10</sup>, 8<sup>13</sup> ont été préparées suivant diverses méthodes décrites dans la littérature. La (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexanone 4 peut être également préparée par mise à reflux de la cyclohexanone (30 g, 0,3 mol) dans le toluène (150 ml) en présence d'acide p-toluènesulfonique (250 mg) dans un appareil de Dean-Stark pendant 15 h. Après évaporation du solvant, la cétone 4 est distillée sous vide (32,7 g, 60%). Le produit de dimérisation aldolique de la  $\beta$ -tétralone, 10, a été synthétisé selon le mode opératoire décrit pour le dérivé  $\alpha$  correspondant 8<sup>13</sup>.

### Synthèse des diénamides 1a-g, 2c et 1j. Mode opératoire général (méthode A).

Une solution des amides primaires 7a-g (0,05 mol) et des cétones bicycliques 4, 6 et 10 (0,05 mol) dans le toluène (200 ml) est mise à reflux pendant 24 h dans un appareil de Dean Stark en présence d'une quantité catalytique d'acide p-toluènesulfonique. La phase organique est traitée par une solution de bicarbonate de sodium puis séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après évaporation du solvant, le brut réactionnel est traité par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétate d'éthyle-éther de pétrole 1:3). Les produits sont recristallisés dans l'hexane.

#### Acétamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexène : 1a

pf 83-4°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) 1,50-1,70 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ) 1,70-2,10 (6H, m, allyl.) 1,95 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ) 2,50 (2H, m, allyl. en  $\beta$  de NH) 5,50 (1H, m, vinyl.) 6,85 (1H, m, NH). IR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3440 et 1565 ( $\nu_{\text{NH}}$ ) 1680 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Spectre de masse : m/e 219 ( $\text{M}^+$ , 31%) 176 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$ , 100%). UV (hexane,  $\lambda_{\text{max}}$ ) 269 nm ( $\epsilon$  8100). Anal. Calc. pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}$  : C:76,66 ; H:9,65 ; N:6,39 ; O:7,30. Tr. C:76,20 ; H:9,68 ; N:6,27 ; O:7,22.

#### Benzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexène : 1b

pf 81-2°C. RMN ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) 1,40-1,70 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ) 1,70-2,20 (6H, m, allyl.) 2,75 (2H, m, allyl. en  $\beta$  de NH) 5,60 (1H, m, vinyl.) 6,90-7,60 (6H, m, arom. et NH). IR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3420 et 1570 ( $\nu_{\text{NH}}$ ) 1670 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). RMN <sup>13</sup>C ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) 164,6 (C=O). UV (hexane,  $\lambda_{\text{max}}$ ) 270 nm ( $\epsilon$  7900). Spectre de masse : m/e 281 ( $\text{M}^+$ , 13%) 105 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ , 100%) 176 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ , 23%). Anal. Calc. pour  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$  : C:81,10 ; H:8,24 ; N:4,98 ; O:5,69. Tr. C:81,09 ; H:8,09 ; N:4,88 ; O:5,59.

*p*-Méthoxybenzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexène : 1c.

pf 89-90°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,5-1,8 (8H,m,CH<sub>2</sub>) 1,8-2,25 (6H,m,allyl.) 2,75 (2H,m,allyl. en β de NH) 3,85 (3H,s,OCH<sub>3</sub>) 5,60 (1H,m,vinyl.) 6,90 (2H,d,J<sub>AB</sub> = 9,2 Hz, arom.) 7,70 (2H,d,J<sub>AB</sub> = 9,2 Hz, arom.) 7,80 (1H,m,NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3420 et 1565 (ν<sub>NH</sub>) 1670 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 278 nm (ε 8200). Spectre de masse : m/e 311 (M<sup>+</sup>, 16%) 135 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> : C:77,13 ; H:8,09 ; N:4,50 ; O:10,28. Tr. C:77,42 ; H:8,35 ; N:4,22 ; O:10,27.

*m*-Méthoxybenzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexène : 1d

pf 84-50°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,50-1,80 (8H,m,CH<sub>2</sub>) 1,80-2,25 (6H,m,allyl.) 2,75 (2H,m,allyl. en β de NH) 3,85 (3H,s,OCH<sub>3</sub>) 5,60 (1H,m,vinyl.) 7,20-7,30 (4H,m,arom.) 7,90 (1H,m,NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3430 et 1570 (ν<sub>NH</sub>) 1670 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 277 nm (ε 8000). Spectre de masse : m/e 311 (M<sup>+</sup>, 7%) 135 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> : C:77,13 ; H:8,09 ; N:4,50 ; O:10,28. Tr. C:76,83 ; H:8,12 ; N:4,37 ; O:10,52.

*p*-Trifluorométhylbenzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexène : 1e

pf 94-50°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,40-1,80 (8H,m,CH<sub>2</sub>) 1,80-2,20 (6H,m,allyl.) 2,65 (2H,m,allyl. en β de NH) 5,55 (1H,m,vinyl.) 7,60-7,90 (5H,m,arom. et NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3410 et 1575 (ν<sub>NH</sub>) 1660 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 279 nm (ε 10400). Spectre de masse : m/e 349 (M<sup>+</sup>, 11%) 173 (CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NOF<sub>3</sub> : C:68,96 ; H:6,03 ; N:4,02 ; F:16,38. Tr. C:68,44 ; H:6,29 ; N:3,67 ; F:16,05.

*α*-Naphtamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexène : 1f.

pf 124-50°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,40-1,90 (8H,m,CH<sub>2</sub>) 1,90-2,30 (6H,m,allyl.) 2,85 (2H,m,allyl. en β de NH) 5,65 (1H,m,vinyl.) 7,40-8,20 (6H,m,arom. et NH) 8,40 (1H,m,H peri). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3410 et 1575 (ν<sub>NH</sub>) 1650 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 272 nm (ε 8400). Spectre de masse : m/e 331 (M<sup>+</sup>, 23%) 155 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO : C:83,34 ; H:7,60 ; N:4,23 ; O:4,83. Tr. C:83,14 ; H:7,82 ; N:4,01 ; O:4,99.

*p*-Chlorobenzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexène : 1g.

pf 63-40°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,40-1,80 (8H,m,CH<sub>2</sub>) 1,80-2,20 (6H,m,allyl.) 2,75 (2H,m,allyl. en β de NH) 5,60 (1H,m,vinyl.) 7,40 (2H,d,J<sub>AB</sub>=8,6 Hz, arom.) 7,70 (2H,d,J<sub>AB</sub>=8,6 Hz, arom.) 7,80 (1H,m,NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3420 et 1575 (ν<sub>NH</sub>) 1670 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 274 nm (ε 9100). Spectre de masse : m/e 315 (M<sup>+</sup>, 7%) 139 (ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>ONCl : C:72,25 ; H:7,02 ; N:4,43 ; O:5,07 ; Cl:11,22. Tr. C:71,99 ; H:7,32 ; N:4,04 ; O:5,37 ; Cl:10,98.

*p*-Méthoxybenzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cycloheptène : 2c

pf 92-30°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,30-2,30 (16H,m,CH<sub>2</sub>) 2,60 (2H,m,allyl. en β du NH) 3,85 (3H,s,OCH<sub>3</sub>) 5,45 (1H,m,vinyl.) 6,90 (2H,d,J<sub>AB</sub>=8,4 Hz, arom.) 7,60 (1H,m,NH) 7,70 (2H,d,J<sub>AB</sub>=8,4 Hz, arom.). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3420 et 1575 (ν<sub>NH</sub>) 1670 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 277 nm (ε 8300). Spectre de masse : m/e 325 (M<sup>+</sup>, 13%) 135 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> : C:77,50 ; H:8,36 ; N:4,30 ; O:9,83. Tr. C:77,43 ; H:8,27 ; N:4,24 ; O:9,87.

Benzamido-2 tétrahydro-3,3',4,4' binaphtalène-1,2' : 1j

pf 168-170°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 2,00-3,20 (8H,m,CH<sub>2</sub>) 6,50 (1H,s,vinyl.) 7,00-8,05 (9H,m,arom. et NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3420 et 1565 (ν<sub>NH</sub>) 1670 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 276 nm (ε 11500). Spectre de masse : m/e 377 (M<sup>+</sup>, 14%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Détermination de masse précise : Calc. pour C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO : 377,17795. Tr. 377,1779.

Synthèse des diénamides 3a et 9. Mode opératoire général (méthode B).

Les oximes des cétones 5 et 8 ont été préparées de la façon suivante<sup>21</sup>. A un mélange de cétone (0,055 mol.) et de chlorhydrate d'hydroxylamine (0,086 mol.) dans l'éthanol (20 ml) sont ajoutés, par portions, 11 g (0,275 mol.) de soude pilée. L'ensemble est refroidi par un bain d'eau. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, on verse sur 30 ml d'acide chlorhydrique dans 200 ml d'eau glacée. L'oxime qui précipite est alors filtrée, lavée, séchée et recristallisée dans le méthanol.

*(cyclooctène-1 yl)-2 cyclooctanone oxime.*

pf 100-10°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,40-2,30 (22H,m,CH<sub>2</sub>) 2,80-3,10 (3H,m,CH<sub>2</sub> et CH en α de C=N-OH) 5,65 (1H,t,J=7 Hz, vinyl.) 7,40 (1H,s,OH). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3200 (ν<sub>OH</sub>) 930 (ν<sub>NO</sub>) 1680 (ν<sub>C=N</sub>). Anal. Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>NO : C:77,06 ; H:10,91 ; N:5,62 ; O:6,42. Tr. C:76,73 ; H:11,17 ; N:5,77 ; O:6,52.

*Tétrahydro-3,3',4,4' binaphthalène -1',2(2H) one-1 oxime.*

pf 191-20°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,90-2,80 (9H,m,CH<sub>2</sub> et CH en α de C=N-OH) 5,60 (1H,m,vinyl.) 7,10-7,50 (8H,m,arom. et OH) 8,00 (1H,m,H peri). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3150 (ν<sub>OH</sub>) 1640 (ν<sub>CN</sub>) 920 (ν<sub>NO</sub>). Anal. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO : C:83,59 ; H:5,96 ; N:4,88 ; O:5,57. Tr. C:83,35 ; H:6,01 ; N:4,99 ; O:5,63.

Toutes les opérations relatives à la synthèse des diénamides 3a et 9 ont été réalisées sous argon. La préparation de l'acétate de chrome II et l'acylation reductrice ont été réalisées selon les procédés décrits dans la littérature<sup>12</sup>. Après chromatographie des bruts réactionnels sur colonne de silice (éluant : acétate d'éthyle - éther de pétrole 1:3) les diénamides 3a et 9 ont été recristallisés dans un mélange hexane/toluène. Les rendements ont été évalués après recristallisation à 71% pour 3a, 89% pour 9 par rapport à l'oxime.

*Acétamido-1 (cyclooctène-1 yl)-2 cyclooctène : 3a.*

pf 131-20°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,20-1,75 (16H,m,CH<sub>2</sub>) 1,75-2,40 (9H,m,allyl.) 1,90 (3H,s,CH<sub>3</sub>) 2,65 (2H,m,allyl. en β du NH) 5,35 (1H,t,J=7,8 Hz,vinyl.) 7,00 (1H,m,NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3440 et 1565 (ν<sub>NH</sub>) 1680 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 270 nm (ε 8150). Spectre de masse : m/e 275 (M<sup>+</sup>, 19%) 232 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CO, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO : C:78,49 ; H:10,61 ; N:5,09 ; O:5,81. Tr. C:78,69 ; H:10,57 ; N:4,97 ; O:5,90.

*Acétamido-1 tétrahydro -3,3',4,4' binaphthalène -1',2 : 9*

pf 202-40°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,80 (3H,s,CH<sub>3</sub>) 2,20-3,00 (8H,m,CH<sub>2</sub>) 5,90 (1H,m,vinyl.) 6,40 (1H,m,NH) 7,00-7,20 (8H,m,arom.). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3430 et 1570 (ν<sub>NH</sub>) 1670 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 275 nm (ε 15200). Spectre de masse : m/e 315 (M<sup>+</sup>, 8%) 272 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CO, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO : C:83,77 ; H:6,71 ; N:4,44 ; O:5,07. Tr. C:83,45 ; H: 6,78 ; N:4,31 ; O:5,40.

**Photolyses des diénamides. Mode opératoire général.**

La solution à irradier, aux concentrations et dans les solvants indiqués dans le texte et le Tableau, est placée dans un récipient en quartz situé au centre d'un réacteur photochimique de type Rayonet RPR 208 équipé de 8 lampes RUL 2537 et 3000 Å. La solution est maintenue sous agitation constante après avoir été préalablement dégazée par passage d'un courant d'argon (maintenu pendant toute la durée de l'irradiation). Le solvant est alors évaporé sous vide et le brut de réaction chromatographié sur colonne de silice. Les rendements indiqués dans le Tableau ont été évalués après séparation et pesée des différents produits. Les oxazines 12a-g, 13c et 14a ont été recristallisées dans l'hexane.

*Cyclohexane spiro-2 oxa-3 méthyl-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décadiène-1(6),4 : 12a*

pf 99-100°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,10-2,50 (21H,m,CH<sub>2</sub>) 1,90 (3H,s,CH<sub>3</sub>). Spectre de masse : m/e 219 (M<sup>+</sup>, 53%) 176 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CO, 100%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1620 (ν<sub>CN</sub>) 1140, 1095 et 1080. Anal. Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO : C:76,66 ; H:9,65 ; N:6,39 ; O:7,30. Tr. : C:76,51 ; H:9,55 ; N:6,35 ; O:7,22.

*Cyclohexane spiro-2 oxa-3 phényl-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décadiène-1(6),4 : 12b*

pf 97-80°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,05-2,40 (18H,m,CH<sub>2</sub>) 7,20-7,45 (3H,m,arom.) 7,95-8,15 (2H,m,arom.). RMN <sup>13</sup>C (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) 154,30 (O=C=N) 135,98 (C éthylenique en α de N) 120,96 (C éthylenique en β de N) 78,61 (C spiro) et 134,25 ; 130,71 ; 128,29 ; 127,95 ; 32,88 ; 30,10 ; 25,63 ; 23,59 ; 23,11 ; 23,09 et 21,25. Spectre de masse : m/e 281 (M<sup>+</sup>, 20%) 176 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 42%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 94%) 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100%). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 1620 (ν<sub>CN</sub>) 1135, 1090, 1080. Anal. Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO : C:81,10 ; H:8,24 ; N:4,98 ; O:5,69. Tr. : C:80,93 ; H:8,18 ; N:4,85 ; O:5,96.



*Cyclohexane spiro-2 oxa-3 (p-méthoxyphényl)-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décadiène-1(6),4* : 12c  
 pf 101-2°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 0,95-2,40 (18H,m,CH<sub>2</sub>) 3,80 (3H,s,OCH<sub>3</sub>) 6,90 (2H,d,J=8,8 Hz,arom.) 7,75 (2H,d,J=8,8 Hz, arom.). Spectre de masse : m/e 311 (M<sup>+</sup>,24%) 176 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, 34%) 135 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 107 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 63%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1625 (ν<sub>CN</sub>) 1140, 1090 et 1075. Anal. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> : C:77,13 ; H:8,09 ; N:4,50 ; O:10,28. Tr. : C:76,97 ; H:7,98 ; N:4,43 ; O:10,23.

*Cyclohexane spiro-2 oxa-3 (m-méthoxyphényl)-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décadiène-1(6),4* : 12d  
 pf 94-5°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,10-2,40 (18H,m,CH<sub>2</sub>) 3,80 (3H,s,OCH<sub>3</sub>) 6,85-7,65 (4H,m,arom.). Spectre de masse : m/e 311 (M<sup>+</sup>, 14%) 176 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, 41%) 135 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 107 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 45%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1620 (ν<sub>CN</sub>) 1140, 1095 et 1080. Détermination de masse précise ; Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> : 311,18852 ; Tr. : 311,1871.

*Cyclohexane spiro-2 oxa-3 (p-trifluorométhylphényl)-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décadiène-1(6),4*  
 : 12e - pf 160-1°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,00-2,20 (18H,m,CH<sub>2</sub>) 7,60 (2H,d,J=8,5 Hz, arom.) 8,10 (2H,d,J=8,5 Hz, arom.). Spectre de masse : m/e 349 (M<sup>+</sup>, 29%) 176 (M<sup>+</sup>-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, 100%) 173 (CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 17%) 145 (CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 28%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1620 (ν<sub>CN</sub>) 1140, 1090, 1080. Anal. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NOF<sub>3</sub> : C:68,96 ; H:6,03 ; N:4,02 ; F:16,38. Tr. : C:68,48 ; H:6,28 ; N:3,93 ; F:16,18.

*Cyclohexane spiro-2 oxa-3 (α-naphtyl)-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décadiène-1(6),4* : 12f  
 pf 85-6°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,10-2,50 (18H,m,CH<sub>2</sub>) 7,10-8,25 (6H,m,arom.) 9,20 (1H,m,H peri). Spectre de masse : m/e 331 (M<sup>+</sup>, 13%) 176 (M<sup>+</sup>-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CO, 100%) 155 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CO<sup>+</sup>, 93%) 127 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 79%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1610 (ν<sub>CN</sub>) 1145, 1095 et 1085. Détermination de masse précise ; Calc. pour C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>ON : 331,1936 ; Tr. : 331,1921.

*Cyclohexane spiro-2 oxa-3 (p-chlorophényl)-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décadiène-1(6),4* : 12g  
 pf 72-3°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,05-2,50 (18H,m,CH<sub>2</sub>) 7,30 (2H,d,J=10,3 Hz, arom.) 8,00 (2H,d,J=10,3 Hz, arom.). Spectre de masse : m/e 315 (M<sup>+</sup>, 32%) 317 (M<sup>+</sup>, 11%) 176 (M<sup>+</sup>-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, 86%) 139 (ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 141 (ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 34,5%) 111 (ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 22%) 113 (ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 7,5%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1620 (ν<sub>CN</sub>) 1135, 1090 et 1080. Détermination de masse précise ; Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>NOCl : 315,13898 ; Tr. : 315,1387.

*Cyclohexane spiro-2 oxa-3 (p-méthoxyphényl)-4 aza-5 bicyclo [5.4.0] undécadiène-1(6),4* : 13c  
 pf 133-5°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,20-2,50 (20H,m,CH<sub>2</sub>) 3,80 (3H,s,OCH<sub>3</sub>) 6,85 (2H,d,J=8,1 Hz, arom.) 7,70 (2H,d,J=8,1 Hz, arom.). Spectre de masse : m/e 325 (M<sup>+</sup>, 9%) 190 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, 58%) 135 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 107 (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 32%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1620 (ν<sub>CN</sub>) 1140, 1090 et 1075. Détermination de masse précise ; Calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> : 325,20417 ; Tr. : 325,2036.

*Cyclooctane spiro-2 oxa-3 méthyl-4 aza-5 bicyclo [6.4.0] dodécadiène-1(6),4* : 13a  
 pf 103-5°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,10-2,40 (22H,m,CH<sub>2</sub>) 2,10 (3H,s,CH<sub>3</sub>). Spectre de masse : m/e 275 (M<sup>+</sup>, 33%) 232 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CO, 100%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1625 (ν<sub>CN</sub>) 1140, 1090 et 1080. Anal. Calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO : C:78,49 ; H:10,61 ; N:5,09 ; O:5,81. Tr. : C:78,20 ; H:10,50 ; N:4,88 ; O:5,90.

*Tétrahydro-1',2',3',4' naphthalène spiro-2 benzo-7,8 oxa-3 méthyl-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décatriène-1(6),4,7* : 15 - pf 110-1°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,50-2,25 (9H,m,CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>) 2,50-2,90 (4H,m,CH<sub>2</sub> benzyl.) 7,00-7,60 (7H,m,arom.) 7,75 (1H,m,H arom. péri). Spectre de masse : m/e 315 (M<sup>+</sup>, 6%) 272 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CO, 100%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1620 (ν<sub>CN</sub>) 1140, 1090 et 1075. Anal. Calc. pour C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO : C:83,77 ; H:6,71 ; N:4,44 ; O:5,07. Tr. : C:83,92 ; H:6,73 ; N:4,12 ; O:5,20.

*Tétrahydro-1',2',3',4' naphthalène-2' spiro 2 benzo-9,10 oxa-3 phényl-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décatriène-1(6),4,9* : 16. - pf 98-100°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,5-2,00 (4H,m,CH<sub>2</sub>) 2,50-2,90 (6H,m,CH<sub>2</sub> benzyl.) 6,90-7,70 (13H,m,arom.). Spectre de masse : m/e 337 (M<sup>+</sup>, 18%) 272 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 83%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 77%). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1620 (ν<sub>CN</sub>) 1140, 1090 et 1075. Anal. Calc. pour C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO : C:83,77 ; H:6,71 ; N:4,44 ; O:5,07. Tr. : C:83,54 ; H:6,80 ; N:4,30 ; O:5,29.

### Synthèse des monoénamides non conjugués 18-21.

La cétone bicyclique **17** a été préparée par dimérisation aldolique de la cycloheptanone comme décrit dans la littérature<sup>9,15</sup>. La photolyse sensibilisée du mélange des cétones  $\alpha,\beta$  et  $\delta,\delta$  éthyléniques obtenu a été réalisée dans l'acétone à l'aide d'une lampe haute pression 400 W jusqu'à conversion complète (ccm). Les oximes des cétones  $\beta,\delta$  éthyleniques ont été préparées selon le procédé décrit précédemment<sup>21</sup>.

(Cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexanone oxime. pf 168-90°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ppm) 1,40-2,40 (14H,m,CH<sub>2</sub>) 2,60-2,90 (3H,m,CH<sub>2</sub> et CH en  $\alpha$  de C=N-OH) 5,50 (1H,m,vinyl.) 7,50 (1H,m,OH). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3200 ( $\nu_{OH}$ ) 940 ( $\nu_{NO}$ ) 1680 ( $\nu_{CN}$ ). Spectre de masse : m/e 193 (M<sup>+</sup>, 100%) 176 (M<sup>+</sup>-OH, 86%). Détermination de masse précise : Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>NO : 193,28820 ; Tr. 193,2879.

(Cycloheptène-1 yl)-2 cycloheptanone oxime. RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ppm) 1,40-2,50 (18H,m,CH<sub>2</sub>) 2,80-3,10 (3H,m,CH<sub>2</sub> et CH en  $\alpha$  de C=N-OH) 5,50 (1H,m,vinyl.) 7,50 (1H,m,OH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3190 ( $\nu_{OH}$ ) 930 ( $\nu_{NO}$ ) 1680 ( $\nu_{CN}$ ). Spectre de masse : m/e 221 (M<sup>+</sup>, 100%) 204 (M<sup>+</sup>-OH, 73%). Détermination de masse précise : Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO : 221,34180 ; Tr. 221,3416.

(Cyclohexène-1 yl)-2 cycloheptanone oxime. RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ppm) 1,20-2,90 (19H,m,CH<sub>2</sub> et CH en  $\alpha$  de C=N-OH) 5,50 (1H,m,vinyl.) 7,90 (1H,m,OH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3200 ( $\nu_{OH}$ ) 930 ( $\nu_{NO}$ ) 1670 ( $\nu_{CN}$ ). Détermination de masse précise : Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO : 207,315 ; Tr. 207,3146.

La réduction des oximes des cétones **4**, **17** et **6** a été effectuée selon le mode opératoire suivant. A une suspension d'AlLiH<sub>4</sub> (0,5 mole) dans le THF anhydre est ajoutée une solution d'oxime (0,02 mole) dans 20 ml de même solvant. Le mélange est porté à reflux pendant 16h puis refroidi et versé par petites portions sur de la glace pilée sous agitation. Le mélange est filtré sur celite, extrait trois fois à l'éther, séché (MgSO<sub>4</sub>) et concentré. L'acylation ultérieure a été effectuée sur les énamines brutes dans les conditions classiques des réactions de Schotten-Baumann.

#### Benzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexane trans : **18** trans

pf 127-90°C. RMN (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$ ppm) 1,06-2,35 (17H, massifs de 6 multiplets, CH<sub>2</sub> et CH) 3,80 (1H, multiplet sous forme de 10 raies, J<sub>NH</sub>=6,30 Hz, J<sub>a-e</sub>=10,95 Hz J<sub>a-a</sub>=11,13 Hz, J<sub>a-e</sub>=3,96 Hz, CH en  $\alpha$  de NH) 5,47 (1H,m,vinyl.) 5,92 (1H,douplet large, J=6,30 Hz, NH) 7,32-7,40 (3H,m,arom.) 7,58-7,64 (2H,m,arom.). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3420 et 1570 ( $\nu_{NH}$ ) 1650 ( $\nu_{CO}$ ). UV (hexane,  $\lambda_{max}$ ) 264 nm ( $\epsilon$  6400). Spectre de masse : m/e 283 (M<sup>+</sup>, 28%) 178 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 37%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO : C:80,52 ; H:8,89 ; N:4,94 ; O:5,65 ; Tr. : C:80,29 ; H:9,08 ; N:4,84 ; O:5,85.

#### Benzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexane cis : **18** cis.

pf 114-50°C. RMN (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$ ppm) 1,23-2,31 (17H, massif de 6 multiplets, CH<sub>2</sub> et CH) 4,34 (1H, m, J<sub>NH</sub>=5,60 Hz, J<sub>1</sub>=0,93 Hz, J<sub>2</sub>=3,03 Hz, J<sub>3</sub>=6,75 Hz, CH en  $\alpha$  de NH) 5,41 (1H,m,vinyl.) 5,97 (1H,douplet large, J=5,60 Hz, NH) 7,35-7,42 (3H,m,arom.) 7,58-7,66 (2H,m,arom.). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3420 et 1570 ( $\nu_{NH}$ ) 1650 ( $\nu_{CO}$ ). UV (hexane,  $\lambda_{max}$ ) 265 nm ( $\epsilon$  6300). Spectre de masse : m/e 283 (M<sup>+</sup>, 36%) 178 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 25%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO : C:80,52 ; H:8,89 ; N:4,94 ; O:5,65 ; Tr. : C:79,96 ; H:9,02 ; N:4,84 ; O:5,83.

#### Benzamido-1 (cycloheptène-1 yl)-2 cycloheptane trans : **19** trans.

pf 113-40°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ppm) 1,20-2,25 (21H,m,CH<sub>2</sub>) 3,55-4,00 (1H,m,CH en  $\alpha$  de NH) 5,60 (1H,t,J=5,70 Hz) 5,85-6,10 (1H,m,NH) 7,25-7,75 (5H,m,arom.). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3440 et 1565 ( $\nu_{NH}$ ) 1650 ( $\nu_{CO}$ ). UV (hexane,  $\lambda_{max}$ ) 265 nm ( $\epsilon$  6350). Spectre de masse : m/e 311 (M<sup>+</sup>, 9%) 206 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 28%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>NO : C:80,98 ; H:9,30 ; N:4,50 ; O:5,14 ; Tr. : C:80,86 ; H:9,19 ; N:4,63 ; O:5,32.

#### Benzamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cycloheptane trans : **20** trans.

pf 122-40°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ppm) 1,20-2,40 (19H,m,CH<sub>2</sub>) 3,50-3,85 (1H,m,CH en  $\alpha$  de NH) 5,45 (1H,m,vinyl.) 5,90-6,15 (1H,m,NH) 7,20-7,90 (5H,m,arom.). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3430 et 1575 ( $\nu_{NH}$ ) 1650 ( $\nu_{CO}$ ). UV (hexane,  $\lambda_{max}$ ) 265 nm ( $\epsilon$  6500). Spectre de masse : m/e 297 (M<sup>+</sup>, 15%) 192 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 25%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NO : C:80,76 ; H:9,15 ; N:4,71 ; O:5,38. Tr. : C:80,42 ; H:9,20 ; N:4,79 ; O:5,59.

**Acétamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexane trans : 21 trans**

pf 97-80°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,20-2,25 (20H<sub>m</sub>,CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>) 3,60-4,10 (1H<sub>m</sub>,CH en α de NH) 5,45 (1H<sub>m</sub>,vinyl.) 5,65-5,80 (1H<sub>m</sub>,NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3430 et 1570 (ν<sub>NH</sub>) 1660 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ max) 264 nm (ε 6100). Spectre de masse : m/e 221 (M<sup>+</sup>, 8%) 178 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CO, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO : C:75,97 ; H:10,47 ; N:6,33 ; O:7,23 ; Tr. : C:75,95 ; H:10,27 ; N:6,31 ; O:7,76.

**Acétamido-1 (cyclohexène-1 yl)-2 cyclohexane cis : 21 cis**

pf 96-70°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,25-2,20 (20H<sub>m</sub>,CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>) 4,15-4,40 (1H<sub>m</sub>,CH en α de NH) 5,40 (1H<sub>m</sub>,vinyl.) 5,70-5,95 (1H<sub>m</sub>,NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3430 et 1565 (ν<sub>NH</sub>) 1660 (ν<sub>CO</sub>). Détermination de masse précise : Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO : 221,17795 ; Tr. 221,1774.

**Photolyse des monoénamides.** Les conditions dans lesquelles les énamides 18 cis et trans, 19, 20 et 21 trans ont été irradiés sont identiques à celles détaillées précédemment pour les diénamides. Les temps de photolyse, les concentrations initiales en réactifs et les rendements sont indiqués dans le Tableau. Les dihydrooxazines ont été chromatographiées sur silice (éluant : acétate d'éthyle-hexane 15:85) puis recristallisées dans l'hexane à froid.

**Cyclohexane spiro-2 oxa-3 phényl-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décène-4 cis : 22 cis**

pf 136-80°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,15-2,35 (19H<sub>m</sub>,CH<sub>2</sub>) 3,80 (1H<sub>m</sub>,CH en α de N) 7,35-7,60 (3H<sub>m</sub>,arom.) 7,90-8,25 (2H<sub>m</sub>,arom.). RMN (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ppm) 0,90-2,46 (19H, massif de 5 multiplets, CH<sub>2</sub> et CH) 3,75 (1H, multiplet de 4 raies, J=3,90 Hz, CH en α de N) 7,16-7,24 (3H<sub>m</sub>,arom.) 8,35-8,43 (2H<sub>m</sub>,arom.). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) 153,88 (O=C=N) 135,39 ; 130,11 ; 128,08 ; 127,54 (C. arom.) 77,53 (C spirannique) 48,46 (CH en α de N) 38,12 (CH) 21,20-35,50 (7C aliphatiques). Spectre de masse : m/e 283 (M<sup>+</sup>, 8%) 178 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 35%) 164 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CON, 27%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 31%). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 1635 (ν<sub>CN</sub>) 1125, 1100 et 1070. Anal. Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO : C:80,52 ; H:8,89 ; N:4,94 ; O:5,65 ; Tr. C:80,11 ; H:9,00 ; N:4,83 ; O:5,90.

**Cyclohexane spiro-2 oxa-3 phényl-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décène-4 trans : 22 trans.**

pf 148-90°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,00-2,40 (19H<sub>m</sub>,CH<sub>2</sub>) 3,15 (1H<sub>m</sub>,CH en α de N) 7,30-7,65 (3H<sub>m</sub>,arom.) 7,90-8,25 (2H<sub>m</sub>,arom.). RMN (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) 0,70 (19H, massif de 7 multiplets, CH<sub>2</sub> et CH) 3,09 (1H,td, J<sub>aa</sub>=10,88 Hz, J<sub>ab</sub>=3,79 Hz) 7,02-7,10 (3H<sub>m</sub>,arom.) 8,38-8,44 (2H<sub>m</sub>,arom.). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ ppm) 152,89 (O=C=N) 135,74 ; 130,15 ; 128,13 ; 127,67 (C arom.) 77,99 (C spirannique) 57,69 (CH en α de N) 47,97 (CH) 21,70-35,70 (7C aliphatiques). Spectre de masse : m/e 283 (M<sup>+</sup>, 3%) 178 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 43%) 164 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CON, 32%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 25%). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 1635 (ν<sub>CN</sub>) 1125, 1100 et 1070. Anal. Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO : C:80,52 ; H:8,89 ; N:4,94 ; O:5,65 ; Tr. C:80,60 ; H:8,94 ; N:5,05 ; O:5,72.

**Cycloheptane spiro-2 oxa-3 phényl-4 aza-5 bicyclo [5.4.0] undécène-4 trans : 23 trans**

pf 159-160°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,00-2,50 (23H<sub>m</sub>,CH<sub>2</sub>) 3,05 (1H<sub>m</sub>,CH en α de N) 7,20-7,50 (3H<sub>m</sub>,arom.) 7,75-8,10 (2H<sub>m</sub>,arom.). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1635 (ν<sub>CN</sub>) 1130, 1095 et 1080. Spectre de masse : m/e 311 (M<sup>+</sup>, 10%) 206 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 25%) 192 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CON, 29%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 56%). Détermination de masse précise : Calc. pour C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>NO : 311,22491 ; Tr. 311,2235.

**Cyclohexane spiro-2 oxa-3 phényl-4 aza-5 bicyclo [5.4.0] undécène-4 trans : 24 trans.**

pf 152-40°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,00-2,45 (21H<sub>m</sub>,CH<sub>2</sub>) 3,20 (1H<sub>m</sub>,CH en α de N) 7,25-7,60 (3H<sub>m</sub>,arom.) 7,90-8,15 (2H<sub>m</sub>,arom.). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1630 (ν<sub>CN</sub>) 1130, 1095 et 1075. Spectre de masse : m/e 297 (M<sup>+</sup>, 4%) 192 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 12%) 178 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CON, 6%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%) 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 54%). Détermination de masse précise : Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>NO : 297,44431 ; Tr. 297,4437.

**Cyclohexane spiro-2 oxa-3 méthyl-4 aza-5 bicyclo [4.4.0] décène-4 trans : 25 trans.**

pf 146-70°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,00-2,40 (25H<sub>m</sub>,CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>) 3,00 (1H<sub>m</sub>,CH en α de N). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1630 (ν<sub>CN</sub>) 1130, 1095 et 1080. Spectre de masse : m/e 221 (M<sup>+</sup>, 3%) 178 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CO, 13%) 164 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CON, 100%). Anal. Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO : C:75,97 ; H:10,47 ; N:6,33 ; O:7,23 ; Tr. C:74,81 ; H:10,33 ; N:6,09 ; O:7,31.

**Synthèse et photolyse de la N-benzoyl cyclohexenyl-2 aniline : 27**

La N-benzoyl cyclohexenyl-2 aniline 27 a été préparée selon la méthode préconisée par S.P. Phadnis<sup>22</sup>. pf 189-190°C. (Litt.<sup>2</sup> 190°C). RMN (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) 1,50-1,90 (4H<sub>m</sub>,CH<sub>2</sub>) 2,05-2,30 (4H<sub>m</sub>,

allyl.) 5,75 (1H,m,vinyl.) 7,05-7,45 (10H,m,arom. et NH). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3310 et 1570 (ν<sub>NH</sub>) 1690 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 292 nm (ε24300). Spectre de masse : m/e 277 (M<sup>+</sup>, 21%) 172 (M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 33%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%).

L'arylénamide **27** a été irradié dans l'hexane (Rayonet RPR 208 2537 Å et 3000 Å, 5 x 10<sup>-3</sup> M) pendant 2h. Après évaporation du solvant, le brut de photolyse a été chromatographié sur couche mince (éluant : acétate d'éthyle - éther de pétrole 30/70). L'irradiation de 275 mg de l'arylénamide **27** a fourni après chromatographie 225 mg (Rdt 82%) de l'amino-2 (cyclohexène-1 yl)-3 benzophénone **28**. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm) 1,55-1,90 (4H,m,CH<sub>2</sub>) 2,10-2,35 (4H,m,allyl.) 3,35 (2H.s,NH<sub>2</sub>) 5,65 (1H,m,vinyl.) 7,05-7,45 (8H,m,arom.). IR (CDCl<sub>3</sub>, cm<sup>-1</sup>) 3280 et 3160 (ν<sub>NH</sub>) 1660 (ν<sub>CO</sub>). Spectre de masse : m/e 277 (M<sup>+</sup>, 42%) 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, 100%). Détermination de masse précise : Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO : 277,14666 ; Tr. 277,1467.

#### Synthèse du benzamido-1 phényl-2 cyclohexène **26**.

Le diénamide **26** a été synthétisé par condensation du benzamide et de la phényl-2 cyclohexanone selon le procédé décrit précédemment pour les diénamides **1a-g**, **2c** et **11** (Méthode A). pf 103-4°C. RMN (CDCl<sub>3</sub>, δppm) 1,60-1,95 (4H,m,CH<sub>2</sub>) 2,20-2,45 (2H,m,allyl.) 2,70 (2H,m,allyl. en β de N) 7,10-7,65 (11H,m, arom. et NH). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3290 et 1570 (ν<sub>NH</sub>) 1620 (ν<sub>CO</sub>). UV (hexane, λ<sub>max</sub>) 284 nm (ε22000). Anal. Calc. pour C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO : C:82,31 ; H:6,86 ; N:5,05 ; O:5,77 ; Tr. C:82,06 ; H:6,92 ; N:5,06 ; O:6,01.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. I. Ninomiya et T. Naito, *Heterocycles*, **2**, 1433 (1981) ; *Alkaloids* (NY), **22**, 189 (1983).
2. G.R. Lenz, *J. Org. Chem.*, **39**, 2839 et 2846 (1974).
3. J.C. Gramain, Y. Troin et D. Vallee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 832 (1981).
4. A. Couture et P. Grandclaudon, *Synthesis*, 576 (1986)
5. C. Bochu, A. Couture, P. Grandclaudon, A. Lablache-Combler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 839 (1986).
6. L. Berthon et D. Uguen, *Tetrahedron Letters*, **26**, 3975 (1985).
7. M. Petrziika et J.I. Grayson, *Synthesis*, 753 (1981).
8. E. Wenkert, S.K. Bhattacharya et E.M. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 5617 (1964).
9. R.C. Cookson et N.R. Rodgers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1037 (1974).
10. P. Caubere et J.J. Brunet, *Tetrahedron*, **28**, 4835 (1972).
11. M. Mousseron et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 648 (1950).
12. R.B. Boar, J.F. Mc Ghie, M. Robinson, D.H.R. Barton, D.C. Horverell et R.V. Stick, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1237 (1975) ; D.H.R. Barton, N.B. Motherwell, E.S. Simon et S.Z. Zard, *Ibid*, 2243 (1986).
13. A.G. Holba, V. Premasager, B.C. Barot et E.J. Eisenbraun, *Tetrahedron Letters*, **26**, 571 (1985).
14. F. Baert, C. Bochu, A. Couture et B. Mouchel, *Acta Crystallogr.*, soumis pour publication.
15. B.J. Rosenfelder et D. Ginsburg, *J. Chem. Soc.*, 2955 (1954).
16. B.S. Thyagarayan, N. Kharash, H.B. Lewis et N. Wolf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 614 (1967).
17. P.J. Kropp, *Pure Appl. Chem.* **24**, 585 (1970) ; J.A. Marshall, *Science*, **170**, 137 (1970).
18. P.Beak et F.S. Fry, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1700 (1973) ; P. Beak, F.S. Fry, J. Lee et F. Steele, *Ibid* **98**, 171 (1976).
19. Pour une revue sur l'utilisation d'oxazines en synthèse organique voir : R.R. Schmidt, *Synthesis*, 333 (1972) ; P. Le Perchec, *Janssen Chim. Acta* **4**,3 (1986).
20. Pour une revue sur la synthèse de composés à charpente spiro voir : A. Krapcho, *Synthesis*, 77 (1978).
21. A. Lachman, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **2**, 70, J. Wiley and Sons, New York (1961)
22. S.P. Phadnis, *Indian J. Chem.*, **10**, 825 (1972)