

Réactions de photocycloaddition [2 + 2] intramoléculaire de *N*-alcénoyl- β -énaminones

Aïcha Amougay, Jean-Pierre Pete*, Olivier Piva*

Laboratoire des réarrangements thermiques et photochimiques, associé au CNRS,
Université de Reims-Champagne-Ardenne, UFR Sciences, 51062 Reims cedex, France

(Reçu le 19 mars 1996; accepté le 30 mai 1996)

Summary — Intramolecular [2 + 2] photocycloaddition of *N*-alkenoyl- β -enaminones. The photolysis of cyclic *N*-alkenoyl- β -enaminones is described. In general, a very regio- and stereoselective intramolecular [2 + 2] photocycloaddition was observed. The limitations of the reaction process are discussed. The main competitive reaction, which involves a γ -hydrogen abstraction process, led to rearranged products. Furthermore, the polyfunctional cyclobutyl derivatives, obtained in good yields from the photocycloaddition, can be easily transformed into various polycyclic structures.

intramolecular [2 + 2] photocycloaddition / polycyclic skeleton / cyclobutane / cyclohexenone derivative

Résumé — La photolyse de *N*-alcénoyl- β -énaminones est décrite. En général, on observe une réaction très régio- et stéréosélective de photocycloaddition [2 + 2] intramoléculaire. Les limites de la réaction sont discutées. La principale réaction compétitive qui met en jeu un arrachement d'hydrogène γ fournit des produits réarrangés. Par ailleurs, les dérivés cyclobutaniques polyfonctionnels obtenus dans la réaction de photocycloaddition peuvent être transformés en structures polycycliques variées.

photocycloaddition [2 + 2] intramoléculaire / cyclobutane / cyclohexénone / squelette polycyclique

Introduction

Depuis quelques années, les dérivés cyclobutaniques représentent d'intéressants synthons, fréquemment utilisés pour accéder à de nombreux produits naturels. En effet, leur ouverture dans des conditions variées, leur réarrangement en dérivés cyclopentaniques, permettent de nombreuses applications dans le domaine des squelettes polycycliques, tels qu'on les rencontre dans les guaïanolides [1], les polyquinanes [2] ou taxanes [3]. La réaction de photocycloaddition [2 + 2] constitue la principale voie d'accès aux systèmes cyclobutaniques et plusieurs revues lui ont été récemment consacrées [4].

La photocycloaddition d'une énone cyclique vis-à-vis d'un alcène dissymétrique fournit, le plus souvent, un mélange de composés cyclobutaniques régio- et stéréoisomères comportant jusqu'à quatre centres asymétriques (fig 1).

Les centres asymétriques créés ne se comportent pas tous comme des centres indépendants en raison des contraintes stériques liées aux systèmes cyclobutaniques et tous les isomères ne sont pas isolables. La réaction de photocycloaddition intermoléculaire fournit néanmoins un mélange complexe d'adduits. Lorsque l'alcène et l'énone sont reliés par un bras mobile, la réaction peut se révéler d'une très grande efficacité. En effet, les contraintes stériques et entropiques, rencontrées dans

l'état de transition impliqué dans les processus intramoléculaires de cycloaddition, ont pour résultat d'augmenter considérablement la régio- et la stéréosélectivité. Pour cette raison, le nombre de travaux consacrés à la variante intramoléculaire des cycloadditions [2 + 2] s'est accru de manière considérable, au cours des vingt dernières années [5].

Dans le cadre d'un programme sur l'application des réactions de photocycloaddition [2 + 2] à la synthèse énantiosélective de produits naturels nous avons examiné la photoréactivité de vinylogues d'imides et plus particulièrement celle des *N*-alcénoylaminocyclohexénones et *N*-alcénoylaminocyclopenténones correspondantes.

Aucune étude n'avait été consacrée à la réactivité intramoléculaire de ce type de molécules, avant le début de ce travail. Si la réaction de photocycloaddition est possible a priori [6], le réarrangement de photo-Fries [7], des réactions d'arrachement d'hydrogène [8], et des dérivés issus de réactions de photocyclisations [9-11], ont également été observés à partir de produits de départ analogues. L'introduction d'une fonction amide dans le bras reliant les deux chromophores, étant susceptible d'introduire des contraintes stériques supplémentaires, au niveau de l'état de transition conduisant aux cycloadduits, nous avons cherché à déterminer : si les réactions de photocycloaddition

* Correspondance et tirés à part

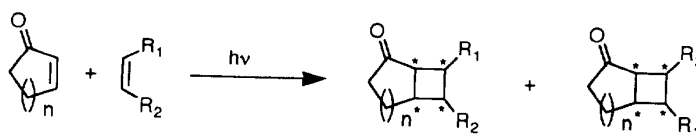
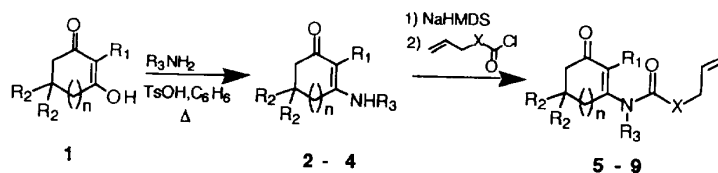


Fig 1



	<i>n</i>	R ₁	R ₂	R ₃
2a	0	H	H	Bn
2b	0	Me	H	Bn
2c	0	Me	H	(CH ₂) ₅ Me
3a	1	H	Me	Bn
3b	1	H	Me	(CH ₂) ₅ Me
3c	1	H	Me	CH(Me)Ph
4	1	H	H	Bn

Fig 2

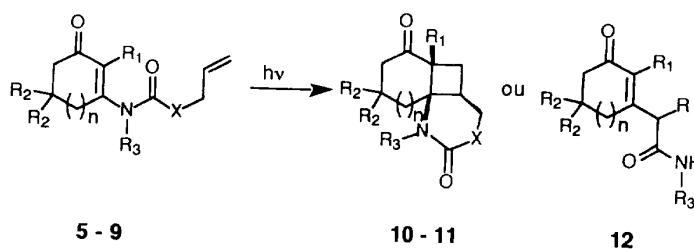


Fig 3

restaient efficaces pour ce type de molécules; quelle serait l'influence de la longueur du bras et de la nature de l'énone sur le processus de formation du dérivé cyclobutanique? Quelles seraient les limites à la réaction recherchée? Quelle pourrait être la réactivité des photoproduits?

Les produits de départ sont aisément accessibles à partir des β -dicétones correspondantes, par action du chlorure d'acide sur l'énaminone, à -78°C selon la figure 2 [12], tableau I.

Les énaminoes 5-9 absorbent fortement la lumière UV et possèdent, aussi bien à 313 qu'à 366 nm, un coefficient d'extinction beaucoup plus élevé que celui des cycloadduits attendus. La dégradation photochimique des photoadduits, s'ils se forment, ne devrait donc pas constituer un problème, avant des taux de conversion très élevés des produits de départ.

Effectivement, lorsque l'on irradie une solution de 6a, dans l'acétonitrile jusqu'à disparition totale, on isole le composé 11a (87 %) comme seul produit de la réaction. Dans les mêmes conditions, les énonés 5-9 conduisent, en général et avec de bons rendements aux cycloadduits attendus possédant de préférence l'enchaînement *cis-syn*. Les résultats des irradiations sont rassemblés dans la figure 3 et le tableau II.

Tableau I.

Produit	<i>n</i>	R ₁	R ₂	R ₃	X	Rdt %
5a	0	H	H	Bn	CH ₂	64
5b	0	Me	H	Bn	CH ₂	60
5c	0	Me	H	(CH ₂) ₅ Me	CH ₂	46
6a	1	H	Me	Bn	CH ₂	84
6b	1	H	Me	Bn	(CH ₂) ₂	76
6c	1	H	Me	Bn	(CH ₂) ₃	63
6d	1	H	Me	Bn	O	87
6e	1	H	Me	Bn	O-CH ₂ -	85
6f	1	H	Me	Bn	(CH ₂) ₇	76
7	1	H	Me	(CH ₂) ₅ Me	CH ₂	75
8	1	H	Me	CH(Me)Ph	CH ₂	47
9	1	H	H	Bn	CH ₂	75

Une étude préliminaire nous ayant indiqué qu'aucune réaction de photocycloaddition n'était observée lorsque l'atome d'azote portait un atome d'hydrogène, nous n'avons étudié que les dérivés *N,N*-disubstitués. Lorsque la chaîne insaturée correspond à celle d'un acide penténoïque ou hexénoïque, la cycloaddition intramoléculaire se révèle très efficace. Cependant, les résultats du tableau indiquent une très forte sensibilité du système aux conformations privilégiées de la

Tableau II.

Produit irradié	n	R ₁	R ₂	R ₃	X	R	Produit de réaction	Rdt (a) %
5a	0	H	H	Bn	CH ₂		10a	60 (77-23)
5b	0	Me	H	Bn	CH ₂		10b	40 (80-20)
5c	0	Me	H	(CH ₂) ₅ Me	CH ₂		10c	55 (88-12)
6a	1	H	Me	Bn	CH ₂		11a	87
6b	1	H	Me	Bn	(CH ₂) ₂		11b	66
6c	1	H	Me	Bn	(CH ₂) ₃	(CH ₂) ₃ CHCH ₂	12a	65
6d	1	H	Me	Bn	O		—	—
6e	1	H	Me	Bn	OCH ₂		—	—
6f	1	H	Me	Bn	(CH ₂) ₇	(CH ₂) ₇ CHCH ₂	12b	68
7	1	H	Me	(CH ₂) ₅ Me	CH ₂		11c	95
8	1	H	Me	CH(Me)Ph	CH ₂		11d	40
9	1	H	H	Bn	CH ₂		11e	60

a) Le photocycloadduit majoritaire isolé possède toujours la stéréochimie *cis-syn*.

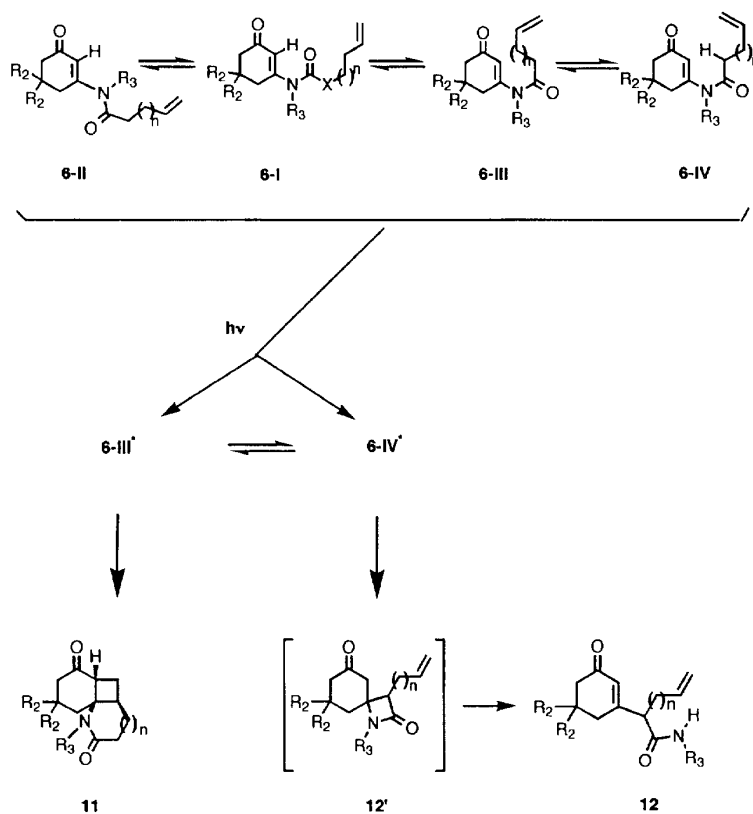


Fig 4

chaîne insaturée, dans la molécule irradiée. On constate tout d'abord une absence de photoréactivité des énonés **6d** et **6e**, dans lesquelles les deux chromophores insaturés sont reliés par un groupe carbamate. L'absence de cycloadduits et de photoréactivité de ces deux molécules peut être attribuée à un effet conformationnel défavorable. En effet en milieu dilué, la conformation privilégiée *s-trans*, autour de la liaison (CO)O de la chaîne carbamate, ne permet ni une approche suffisante de la liaison éthylénique et de l'énone excitée ni un processus de cycloaddition intramoléculaire. Une observation analogue a déjà été décrite dans le cas des carbonates correspondants : alors qu'une photocycloaddition inter-

moléculaire avec l'éthylène est possible, aucune cycloaddition intramoléculaire ne peut être observée [13].

Un allongement du bras reliant les deux groupes insaturés devrait influencer l'efficacité de la photocycloaddition intramoléculaire et autoriser des réactions compétitives. En effet, il a pu être montré dans des systèmes bichromophoriques, que l'éloignement des groupes fonctionnels favorise les réactions intermoléculaires et les réactions d'oligomérisation [14, 15]. Pour cette raison, nous avons examiné la photoréactivité des énonés **6c** et **6f** possédant des chaînes hepténoïque et décénoïque. L'irradiation de ces deux composés, dans les conditions précédentes, ne fournit plus les produits attendus

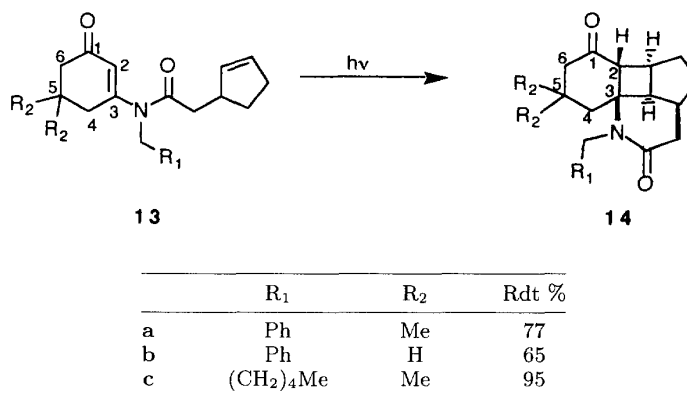


Fig 5

de cycloaddition intramoléculaire et le taux de dérivés de polymérisation reste très faible. Par contre et de manière surprenante, une réaction nouvelle prend place et conduit aux produits réarrangés **12a** et **12b** respectivement. L'origine de cette réaction compétitive est résumée dans la figure 4.

La molécule **6** existe sous forme d'un mélange de conformères **6-I** à **6-IV** en équilibre suffisamment rapide, à température ambiante, pour que les signaux dus aux protons de la chaîne insaturée ne soient pas dédoublés. L'irradiation de **6** est donc susceptible de fournir la molécule excitée correspondante dans l'une ou l'autre, **6-III*** et **6-IV***, de ses conformations. Le chemin réactionnel est déterminé par la distance entre la double liaison terminale et l'énone excitée. Lorsque la longueur de la chaîne est suffisamment courte ($n = 1, 2$) la proximité de la liaison éthylénique et de l'énone excitée est suffisamment grande, dans le conformère **6-III***, pour autoriser le processus de cycloaddition. Par contre et pour des longueurs de chaîne plus longues, la réaction précédente est ralentie, en raison de l'augmentation du nombre de degrés de liberté. D'autres réactions deviennent compétitives. En particulier, un atome d'hydrogène est situé à proximité du chromophore excité à fort caractère biradicalaire, dans la conformation **6-IV*** [16]. L'arrachement intramoléculaire de cet hydrogène, suivi d'une cyclisation, conduit à un β -lactame instable **12'**, décomposé spontanément en **12**, au cours de l'isolement [17].

La grande sélectivité observée dans la réaction intramoléculaire de cycloaddition, nous a incité à examiner la possibilité d'une induction asymétrique en présence d'une copule chirale amovible sur l'atome d'azote. Ainsi l'énone **8** possédant un substituant phénéthyle de configuration *S* irradié fournit le cycloadduit avec un excellent rendement. Malheureusement, le produit **11d** est obtenu sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères non séparables. L'analyse du spectre de RMN ¹H et plus particulièrement du signal du proton fixé sur le centre asymétrique du groupe chiral, permet d'évaluer l'excès diastéréoisomérique à 26 %, que l'irradiation soit conduite à -40 °C ou à température ambiante.

Lorsque le centre asymétrique se trouve en position allylique, sur un groupe cyclopentényle de bonnes diastéréosélectivités sont observées sur les cycloadduits

correspondants [18]. Il en est de même lorsque le noyau cyclopenténique est relié à l'énone par l'intermédiaire d'un groupe amide. En effet, lorsque l'on irradie **13**, dans les conditions précédentes, on observe la formation régio- et stéréospécifique du seul adduit **14** (fig 5).

La structure des produits de cycloaddition résulte de l'examen des propriétés spectroscopiques et plus particulièrement des spectres RMN ¹H et ¹³C. Pour **11** par exemple, ces données ne sont compatibles qu'avec le régioisomère droit. En effet, le signal du proton H_a ($\delta = 2.93$ ppm), qui apparaît sous forme d'un doublet de doublet ($J_1 = 7.4$ Hz et $J_2 = 10.6$ Hz), indique un couplage avec deux protons voisins non équivalents et exclut la structure croisée a priori possible. On note également dans le spectre ¹³C la disparition de deux carbones *sp*² et l'apparition d'un carbone quaternaire substitué par un atome d'azote ($\delta = 67$ ppm), alors qu'un groupe méthylène demeure sur le cyclobutane. L'obtention d'un seul stéréoisomère **11** est, dans tous ces systèmes, compatible avec la jonction *cis* la plus stable de la cyclohexanone et du cyclobutane. La stéréochimie des adduits **14**, est établie par RMN ¹H, sur la base des constantes de couplage entre les protons cyclobutaniques. H_a donne un doublet ($J_{AB} < 5.5$ Hz) caractéristique dans ces systèmes d'une stéréochimie relative *trans* [9c], alors que H_c sort sous forme d'un triplet ($J_{CB} = J_{CD} = 7.8$ Hz) dû à un arrangement *cis* avec les protons H_b et H_d voisins. La stéréochimie des cycloadduits **10** étant nécessairement *cis* à la jonction de cycle entre la cyclopentanone et le cyclobutane, l'attribution de la relation *syn* à l'isomère majoritaire est proposée par analogie avec le résultat de photocycloadditions [2 + 2] intramoléculaires analogues [9].

La réaction de photocycloaddition d'un alcène sur des dérivés de β -dicétones suivie de l'ouverture des composés bicycliques [n.2.0] obtenus, connue sous le nom de réaction de De Mayo [19], permet d'accéder à des squelettes cycloheptaniques et cyclooctaniques. Dans le but d'explorer l'intérêt synthétique des cycloadduits, nous avons entrepris d'examiner leur transformation en milieu acide (fig 6). L'ouverture du noyau cyclobutanique, possédant une structure de β -amidocétone, réalisée par action d'une solution de HCl dans le dioxane à reflux [20], fournit les systèmes ouverts correspondants **15** et **16**, avec de bons rendements, alors que l'ouverture,

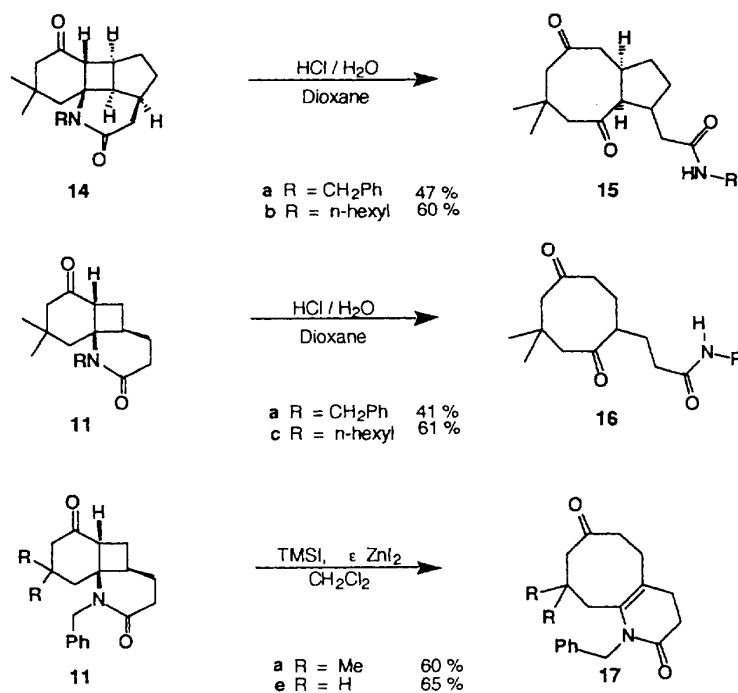


Fig 6

par TMSI en présence d'une trace de ZnI₂ comme catalyseur [21], conduit à l'énamide bicyclique **17**.

En conclusion, ce travail a permis de montrer que la réaction intramoléculaire de photocycloaddition [2 + 2] pouvait être étendue aux énamines insaturées ayant leurs chromophores reliés par une fonction amide. Enfin, les limites de la réaction et son intérêt synthétique ont été précisés.

Partie expérimentale

Généralités

Toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère d'argon (sauf indication contraire), les rendements sont donnés en produits purifiés.

Les spectres de RMN ¹H et RMN ¹³C ont été enregistrés dans CDCl₃ sur un appareil Bruker AC 250 (à respectivement 250,13 et 62,89 MHz) pour les spectres proton et carbone 13. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne. Les constantes de couplage *J* en Hz. La multiplicité des signaux est représentée par : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint (quintuplet), m (multiplet).

Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés dans le chloroforme au moyen d'un appareil spectrale IRTM plus MIDAC. Le solvant utilisé est le chloroforme. Les nombres d'ondes sont donnés en cm⁻¹. Les spectres de masse basse et haute résolution ont été enregistrés sur un appareil JEOL D 300, à 70 eV, à l'UFR Pharmacie de Reims.

Les spectres UV ont été obtenus sur des spectromètres Beckman Acta III et Shimadzu UV 160-A, les longueurs d'onde sont données en nm.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au service de microanalyse de la Faculté des sciences de Reims.

Les points de fusion (non corrigés) ont été déterminés en tube capillaire à l'aide d'un appareil Büchi.

Le THF a été distillé sur sodium/benzophénone. L'acétonitrile, le chlorure de méthylène, les amines utilisées ont été distillés sur hydruure de calcium.

Les analyses CCM ont été réalisées sur alumine (Merck-Aluminiumoxid 60 F₂₅₄). Les purifications par chromatographie ont été faites soit sur alumine (Merck aluminium oxide 90-0,063-0,200 mm), soit sur silice (Merck 0,040-0,063 mm) pour les chromatographies éclair.

Synthèse des énamines secondaires

A une solution de dione-1,3 (10 mmol, 1 équivalent) dans le toluène (70 mL) est ajoutée l'amine primaire (10 mmol, 1 équivalent), en présence d'une quantité catalytique d'acide *para*-toluènesulfonique monohydraté. Le mélange est porté à reflux et l'eau formée est éliminée par entraînement azéotrope pendant une nuit. Le toluène est distillé à pression atmosphérique. L'énaminone est alors purifiée, soit par recristallisation dans le *n*-hexane, soit par chromatographie sur alumine (éluant : AcOEt/ess G = 70:30).

• 3-(Benzylamino)cyclopent-2-én-1-one **2a**

Rdt : 92 %.

F 135 °C.

IR : 1 590, 1 410, 1 340, 1 200, 1 130, 1 070, 1 040.

RMN ¹³C : 6,2, 24,6, 32,8, 47,3, 100,1, 126,8, 127,5, 128,7, 138,1, 173,2, 202,4.

RMN ¹H : 1,62 (s, 3H), 2,25–2,35 (m, 2H), 2,50–2,65 (m, 2H), 4,50 (d, 2H, *J* = 6,25 Hz), 5,90–6,00 (sl, 1H), 7,25–7,40 (m, 5H).

SM : 202 (M⁺+1,10), 201 (M⁺, 40), 91 (100).

Anal C₁₃H₁₅NO calc % : C : 77,58; H : 7,51; N : 6,96.

Tr % : C : 77,46; H : 7,54; N : 6,87.

• 3-(Benzylamino)-2-méthylcyclopent-2-énone **2b**

Rdt : 92 %.

F : 67 °C.

IR : 3 420, 2 950, 2 920, 2 850, 1 580, 1 450–1 400, 1 350, 1 140.

RMN ¹³C : 6,1, 13,8, 22,3, 24,6, 26,2, 30,6, 31,3, 32,8, 45,7, 107,2, 173,3, 201,9.

RMN ¹H : 0,90 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz), 1,25–1,45 (m, 6H), 1,50–1,65 (m, 5H), 2,30–2,40 (m, 2H), 2,55 (d, 2H, *J* = 4,7 Hz), 3,30 (q, 2H, *J* = 6,75 Hz), 5,30–5,40 (sl, 1H).

SM : 196 (M⁺ + 1, 6), 195 (M⁺, 28), 138 (34), 124 (100), 84 (53).

Anal C₁₂H₂₁NO calc % : C : 73,79; H : 10,83; N : 7,17.
Tr % : C : 73,51; H : 10,93; N : 7,31.

• 3-(Hexylamino)-2-méthylcyclopent-2-én-1-one **2c**

Rdt : 90 %.

IR : 3 400, 2 980, 2 920, 1 640, 1 560, 1 430, 1 180.

RMN ¹³C : 28,1, 33,7, 49,2, 100,0, 127,6, 127,9, 128,9, 136,7, 176,2, 204,7.

RMN ¹H : 2,30 (td, 2H, *J* = 5–2 Hz), 2,60 (t, 2H, *J* = 5 Hz), 4,30 (d, 2H, *J* = 5,2 Hz), 5,10 (s, 1H), 5,60 (ma, 1H), 7,20–7,40 (m, 5H).

SM : 188 (M⁺ + 1, < 5), 187 (M⁺, 40), 158 (18), 92 (48), 91 (100).

• 3-(Benzylamino)-5,5-diméthylcyclohex-2-én-1-one **3a**

Rdt : 87 %.

F : 123 °C.

IR : 3 440, 2 980, 3 000, 1 590, 1 515, 1 470, 1 260.

RMN ¹³C : 28,0, 32,5, 42,9, 46,6, 50,0, 95,1, 127,1, 127,3, 128,5, 136,8, 163,9, 196,6.

RMN ¹H : 1,22 (s, 6H), 2,00 (s, 2H), 2,23 (s, 2H), 4,15 (d, 2H, *J* = 5,5 Hz), 5,00 (s, 1H), 6,50 (m, 1H), 7,18–7,30 (m, 5H).

SM : 230 (M⁺ + 1, 3), 229 (M⁺, 12), 144 (57), 91 (100).

Anal C₁₅H₁₉NO calc % : C : 78,56; H : 8,35; N : 6,10.
Tr % : C : 78,78; H : 8,12; N : 6,16.

• 3-(Hexylamino)-5,5-diméthylcyclohex-2-én-1-one **3b**

Rdt : 85 %.

F : 113 °C.

IR : 3 420, 2 960, 2 940, 2 860, 1 580–1 500, 1 470, 1 380, 1 240, 1 140, 900.

RMN ¹³C : 13,8, 22,3, 26,5, 28,1, 28,2, 31,3, 32,6, 42,9, 43,2, 50,2, 94,6, 163,4, 196,3.

RMN ¹H : 0,90 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz), 1,05 (s, 6H), 1,25–1,35 (m, 6H), 1,60 (quint, 2H, *J* = 6,75 Hz), 2,15 (s, 2H), 2,45 (s, 2H), 3,10 (q, 2H, *J* = 6,75 Hz), 5,10 (s, 1H), 5,65–5,75 (ma, 1H).

SM : 224 (M⁺ + 1, 23), 223 (M⁺, 49), 166 (30), 152 (30), 148 (38), 124 (48), 110 (50), 97 (100), 83 (75), 67 (40).

Anal C₁₄H₂₅NO calc % : C : 75,28; H : 11,28; N : 6,27.
Tr % : C : 75,48; H : 11,67; N : 6,16.

• 3-[(1-phényléthyl)amino]-5,5-diméthylcyclohex-2-én-1-one **3c**

Rdt : 99 %.

IR : 3 440, 2 930, 1 580, 1 500, 1 240, 1 200, 1 150, 780–690, 660.

RMN ¹³C : 23,4, 28,1–28,2, 32,7, 43,3, 50,1, 52,7, 96,9, 125,5, 127,2, 128,5, 142,9, 161,6, 196,7.

RMN ¹H : 1,00 (s, 3H), 1,05 (s, 3H), 1,45 (d, 3H, *J* = 6,7 Hz), 2,10 (s, 2H), 2,25 (s, 2H), 4,45 (q, 1H, *J* = 6,7 Hz), 4,95 (s, 1H), 6,00 (ma, 1H), 7,2–7,4 (m, 5H).

SM : 243 (M⁺, 15), 147 (25), 106 (92), 105 (100), 91 (42), 79 (40), 77 (45), 71 (42).

Anal C₁₆H₂₁NO calc % : C : 78,97; H : 8,70; N : 5,60.
Tr % : C : 78,83; H : 8,79; N : 5,73.

[α_D]₂₀ : –17,54° (0,9, CH₂Cl₂).

• 3-(Benzylamino)cyclohex-2-én-1-one **4**

Rdt : 62 %.

IR : 3 430, 3 000, 2 960, 1 585, 1 510, 1 470, 1 360, 1 260, 1 190, 1 140, 800, 720.

RMN ¹³C : 22,0, 29,6, 36,4, 47,1, 97,4, 127,6, 127,8, 128,8, 136,7, 164,4, 197,4.

RMN ¹H : 1,95 (quint, 2H, *J* = 6,3 Hz), 2,25 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz), 2,40 (t, 2H, *J* = 6,3 Hz), 4,20 (d, 2H, *J* = 5,25 Hz), 5,15 (s, 1H), 5,50 (sl, 1H), 7,20–7,40 (m, 5H).

SM : 201 (M⁺, 43), 173 (38), 145 (22), 144 (68), 91 (100).

Anal C₁₃H₁₅NO calc % : C : 77,58; H : 7,51; N : 6,96.
Tr % : C : 77,50; H : 7,66; N : 7,01.

Préparation de vinylogues d'imides

A une solution d'énaminone secondaire (10 mmol) dans le tétrahydrofurane est ajouté, à –78 °C, l'hexaméthylidisilazane de sodium (12 mmol). Après 5 h à une température de –40 °C est ajouté le chlorure d'acide (11 mmol) à –78 °C. Le mélange est agité pendant une nuit en laissant revenir à température ambiante. Il est ensuite hydrolysé par une solution saturée de chlorure de sodium et extrait avec de l'éther, la phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium. Le brut est concentré puis purifié sur colonne d'alumine (éluant AcOEt/Ess G : 30/70).

• N-Benzyl-N-(3-oxocyclopent-1-ényl)pent-4-énamide **5a**

Rdt : 64 %.

IR : 2 960, 2 900, 1 660, 1 555, 1 370, 1 340, 1 290, 1 180, 1 150.

RMN ¹³C : 28,6, 30,6, 34,2, 35,0, 51,4, 115,8, 115,9, 125,3, 127,8, 129,1, 135,20, 136,3, 173,1, 173,4, 206,8.

RMN ¹H : 2,30–2,50 (m, 4H), 2,65 (t, 2H, *J* = 7,5 Hz), 3,15–3,25 (m, 2H), 4,90 (s, 2H), 4,95–5,10 (m, 2H), 5,75 (t, 1H, *J* = 1,15 Hz), 5,75 (ddt, 1H, *J* = 17, 13 et 6,5 Hz), 7,10 (d, 2H, *J* = 7,5 Hz), 7,20–7,40 (m, 3H).

SM : 270 (M⁺ + 1, < 5), 269 (M⁺, 10), 240 (18), 239 (15), 187 (22), 91 (100), 55 (80).

UV : CH₃CN, ε₂₇₃ = 17 400, ε₂₁₅ = 4900.

Anal C₁₇H₁₉NO₂ calc % : C : 75,80; H : 7,11; N : 5,20.
Tr % : C : 75,77; H : 6,89; N : 5,24.

• N-Benzyl-N-(2-méthyl-3-oxocyclopent-1-ényl)pent-4-énamide **5b**

Rdt : 60 %.

RMN ¹³C : 8,7, 28,6, 29,4, 33,4, 34,2, 49,3, 115,7, 126,8, 127,9, 128,0, 136,4, 136,8, 166,7, 170,6, 207,4.

RMN ¹H : 1,39 (t, 3H, *J* = 1,91 Hz), 2,20–2,50 (m, 8H), 4,75 (s, 2H), 4,90–5,10 (m, 10H), 5,72 (ddt, 1H, *J* = 16,8, 9,9 et 6,5 Hz), 7,00–7,30 (m, 5H).

SM : 284 (M⁺ + 1, < 5), 283 (M⁺, < 5), 255 (5), 200 (20), 91 (100), 55 (60).

• *N-Hexyl-N-(2-méthyl-3-oxocyclopent-1-ényl)pent-4-énamide 5c*

Rdt : 46 %.

UV : CH₃CN, $\varepsilon_{264} = 7500$, $\varepsilon_{215} = 6044$.

IR : 3 000, 2 960, 2 920, 2 860, 1 700, 1 660, 1 640, 1 450, 1 400, 1 320, 1 300, 1 260, 1 230–1 200, 1 140, 1 100, 1 000, 910.

RMN ¹³C : 8,8, 13,8, 26,3, 28,2, 28,6, 29,3, 29,3, 31,3, 33,2, 34,0, 46,1, 115,5, 135,5, 136,8, 167,1, 172,0, 204,4.

RMN ¹H : 0,90 (t, 3H, $J = 6,7$ Hz), 1,20–1,40 (m, 6H), 1,40–1,60 (quint, 2H, $J = 6,7$ Hz), 1,65 (t, 3H, $J = 2,2$ Hz), 2,20–2,30 (m, 2H), 2,30–2,40 (m, 2H), 2,50–2,60 (m, 2H), 2,60–2,70 (m, 2H), 3,60 (t, 2H, $J = 7$ Hz), 4,90–5,00 (m, 2H), 5,79 (ddt, 1H, $J = 18, 13$ et 9 Hz).

SM : 278 ($M^{+} + 1$, < 5), 277 (M^{+} , 5), 249 (20), 138 (49), 125 (59), 124 (100), 83 (48), 55 (99).

Anal C₁₇H₂₇NO₂ calc % : C : 73,61; H : 9,81; N : 5,05. Tr % : C : 73,83; H : 10,11; N : 4,98.

• *N-Benzyl-N-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)pent-4-énamide 6a*

Rdt : 84 %.

UV : CH₃CN, $\varepsilon_{278} = 6400$, $\varepsilon_{221} = 5100$.

IR : 3 000, 2 960, 1 640, 1 620, 1 390, 1 370, 1 300, 1 280, 1 230–1 200.

RMN ¹³C : 27,9, 29,3, 33,4, 34,1, 43,6, 50,5, 50,6, 115,6, 123,5, 127,3, 127,7, 128,7, 136,5, 136,7, 159,6, 171,7, 199,1.

RMN ¹H : 1,00 (s, 6H), 2,22 (s, 2H), 2,40 (s, 2H), 2,45 (m, 4H), 4,80 (s, 2H), 4,95–5,10 (m, 2H), 5,75 (s, 1H), 5,85 (ddt, 1H, $J = 12,5, 17$ et 6,6 Hz), 7,15–7,35 (m, 5H).

Anal C₂₀H₂₅NO₂ calc % : C : 77,14; H : 8,09; N : 4,50. Tr % : C : 76,90; H : 8,23; N : 4,46.

• *N-Benzyl-N-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)hex-5-énamide 6b*

Rdt : 63 %.

UV : CH₃CN, $\varepsilon_{278} = 6600$, $\varepsilon_{216} = 5800$.

IR : 3 000, 2 960, 1 630, 1 390, 1 370, 1 230–1 200.

RMN ¹³C : 24,2, 27,7, 32,8, 33,2, 33,7, 43,4, 50,3, 50,5, 115,2, 123,1, 127,1, 127,4, 128,5, 136,4, 137,5, 159,6, 172,1, 198,8.

RMN ¹H : 1,00 (s, 6H), 1,75 (quint, 2H, $J = 7$ Hz), 2,05 (q, 2H, $J = 7$ Hz), 2,20 (s, 2H), 2,40 (s, 2H), 2,40 (t, 2H, $J = 7$ Hz), 4,80 (s, 2H), 4,90–5,10 (m, 2H), 5,70 (ddt, 1H, $J = 18, 10$ et 7 Hz), 5,70 (s, 1H), 7,20–7,30 (m, 5H).

SM : 326 ($M^{+} + 1$, < 5), 325 (M^{+} , < 5), 297 (10), 91 (100), 77 (10).

Anal C₂₁H₂₇NO₂ calc % : C : 77,49; H : 8,37; N : 4,31. Tr % : C : 77,53; H : 8,49; N : 4,37.

• *N-Benzyl-N-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)hept-6-énamide 6c*

Rdt : 76 %.

UV : CH₃CN, $\varepsilon_{278} = 6600$, $\varepsilon_{216} = 5900$.

IR : 3 080, 3 020, 2 960, 2 920, 2 880, 1 660, 1 620, 1 450, 1 380, 1 370.

RMN ¹³C : 24,8, 27,8, 28,2, 34,4, 34,6, 43,5, 50,0, 50,6, 114,6, 123,0, 127,2, 127,5, 128,6, 136,5, 138,1, 159,8, 172,4, 199,0.

RMN ¹H : 1,00 (s, 6H), 1,40 (quint, 2H, $J = 7,6$ Hz), 1,70 (quint, 2H, $J = 7,6$ Hz), 2,05 (q, 2H, $J = 7,6$ Hz), 2,20 (s, 2H), 2,40 (s, 2H), 2,40 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 4,80 (s, 2H),

4,90–5,05 (m, 2H), 5,72 (s, 1H), 5,75 (ddt, 1H, $J = 10, 18$ et 7,6 Hz), 7,20–7,30 (m, 5H).

SM : 340 ($M^{+} + 1$, < 5), 339 (M^{+} , < 5), 311 (40), 214 (22), 201 (20), 91 (100), 77 (5), 54 (40).

Anal C₂₂H₂₉NO₂ calc % : C : 77,84; H : 8,61; N : 4,13. Tr % : C : 77,95; H : 9,01; N : 3,89.

• *N-Benzyl-N-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)carbamate d'allyle 6d*

Rdt : 87 %.

UV : CH₃CN, $\varepsilon_{275} = 15800$, $\varepsilon_{208} = 10700$.

IR : 3 000, 2 960, 1 170, 1 650, 1 600, 1 450, 1 400, 1 370, 1 300, 1 230–1 200, 1 270, 1 130, 980, 940.

RMN ¹³C : 27,8, 33,8, 43,9, 50,3, 52,4, 67,1, 116,8, 118,7, 126,5, 127,3, 128,6, 131,5, 136,5, 153,8, 160,0, 199,2.

RMN ¹H : 0,95 (s, 6H), 2,15 (s, 2H), 2,60 (s, 2H), 4,65 (dt, 2H, $J = 1,3$ –5,7 Hz), 4,90 (s, 2H), 5,20–5,35 (m, 2H), 5,90 (ddt, 1H, $J = 16,21$ –10,50–5,74 Hz), 7,15–7,35 (m, 5H).

SM : 314 ($M^{+} + 1$, < 10), 313 (M^{+} , 20), 272 (100), 228 (45), 92 (50), 91 (99), 84 (50).

Anal C₁₉H₂₃NO₃ calc % : C : 72,82; H : 7,40; N : 4,47. Tr % : C : 72,57; H : 7,50; N : 4,43.

• *N-Benzyl-N-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)carbamate de but-3-ényle 6e*

Rdt : 85 %.

UV : CH₃CN, $\varepsilon_{274} = 14800$, $\varepsilon_{208} = 11900$.

IR : 2 960, 1 715, 1 655, 1 605, 1 205, 1 125, 1 025, 915.

RMN ¹³C : 27,7, 32,9, 32,7, 43,9, 50,3, 52,3, 65,6, 116,5, 117,3, 126,4, 127,2, 128,5, 133,6, 136,5, 153,7, 160,1, 199,2.

RMN ¹H : 1,00 (s, 6H), 2,17 (s, 2H), 2,38 (qt, 2H, $J = 6,6$ et 1,3 Hz), 2,59 (s, 2H), 4,24 (t, 2H, 6,6 Hz), 4,85 (s, 2H), 5,01–5,11 (m, 2H), 5,71 (ddt, 1H, $J = 17,0, 10,3$ et 6,6 Hz), 5,76 (s, 1H), 7,10–7,40 (m, 5H).

SM : 327 (M^{+} , 30), 313 (30), 91 (99), 55 (100).

• *N-Benzyl-N-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)undéc-10-énamide 6f*

Rdt : 76 %.

UV : CH₃CN, $\varepsilon_{280} = 15650$, $\varepsilon_{208} = 2500$.

IR : 3 000, 2 920, 1 650, 1 620, 1 500, 1 390, 1 370, 1 230–1 200, 1 050, 920.

RMN ¹³C : 25,3, 27,8, 28,7, 28,9, 29,1, 33,4, 33,6, 34,7, 43,5, 50,4, 50,6, 113,9, 122,9, 127,1, 127,5, 128,6, 136,5, 138,9, 159,8, 172,6, 198,9.

RMN ¹H : 1,00 (s, 6H), 1,20–1,40 (m, 10H), 1,60 (dt, 2H, $J = 6,9$ et 6,9 Hz), 2,05 (s, 2H), 2,25 (dt, 2H, $J = 7,6$ Hz), 2,38 (t, 2H, $J = 7,6$ Hz), 2,41 (s, 2H), 4,80 (s, 2H), 4,90–5,00 (m, 2H), 5,70 (s, 1H), 5,80 (ddt, 1H, $J = 17, 11,5$ et 6,9 Hz), 7,15–7,35 (m, 5H).

SM : 396 ($M^{+} + 1$, < 5), 395 (M^{+} , < 5), 372 (60), 243 (45), 91 (100), 77 (5).

Anal C₂₆H₃₇NO₂ calc % : C : 78,94; H : 9,43; N : 3,54. Tr % : C : 78,73; H : 9,69; N : 3,51.

• *N-(5,5-Diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)-N-hexylpent-4-énamide 7*

Rdt : 75 %.

UV : CH₃CN, $\varepsilon_{280} = 5200$, $\varepsilon_{217} = 3800$.

IR : 2 980, 2 965, 2 930, 1 620, 1 650, 1 390, 1 370, 1 200, 1 110, 900, 780, 700.

RMN ¹³C : 13,9, 22,4, 26,4, 28,0, 28,5, 29,4, 31,3, 35,4, 34,0, 43,4, 46,6, 50,8, 115,5, 123,8, 136,8, 159,6, 171,2, 199,1.

RMN ¹H : 0,90 (t, 3H, $J = 6,7$ Hz), 1,10 (s, 6H), 1,20–1,35 (m, 6H), 1,45–1,60 (m, 2H), 2,30 (s, 2H), 2,4 (s, 2H), 2,40

(m, 4H), 3,55 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,95–5,10 (m, 2H), 5,75 (ddt, 1H, $J = 17, 11,5, 6,9$ Hz), 5,83 (s, 1H).
 SM : 306 ($M^{++} + 1$, 18), 305 (M^{++} , 45), 277 (20), 248 (20), 222 (12), 208 (22), 166 (45), 152 (28), 83 (32), 55 (100).
 Anal $C_{19}H_{31}NO_2$ calc % : C : 74,71; H : 10,23; N : 4,59.
 Tr % : C : 74,70; H : 10,52; N : 4,65.

• N-(5,5-Diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)-
 N-(1-phényléthyl)pent-4-énamide **8**

Rdt : **8a** (S) : 46 % et **8b** (±) : 47 %.
 UV : CH_3CN , $\varepsilon_{270} = 2400$, $\varepsilon_{220} = 4800$.
 IR : 3 000, 2 960, 1 650, 1 615, 1 390, 1 380, 1 230–1 200, 920.
 RMN ^{13}C : 17,4, 27,5, 28,3, 29,5, 32,8, 34,3, 45,6, 50,6, 53,2, 115,6, 127,8, 128,4, 128,7, 136,8, 139,8, 157,6, 170,3, 199,2.
 RMN 1H : 0,87 (s, 3H), 0,93 (s, 3H), 1,60 (d, 3H, $J = 7,20$ Hz), 2,14 (s, 2H), 2,16 (s, 2H), 2,30–2,50 (m, 4H), 4,90 (m, 2H), 5,75 (s, 1H), 5,75 (ddt, 1H, $J = 10,1, 16,5$ et 5,8 Hz), 6,10 (q, 1H, $J = 7,10$ Hz), 7,20–7,40 (m, 5H).
 SM : 326 ($M^{++} + 1$, 25), 325 (M^{++} , < 5), 297 (37), 242 (42), 206 (75), 105 (99), 77 (37).
 Anal $C_{21}H_{27}NO_2$ calc % : C : 77,50; H : 8,36; N : 4,30.
 Tr % : C : 77,74; H : 8,58; N : 2,39.
 $[\alpha]_D = -0,8^\circ$ ($c = 0,5$, $CHCl_3$).

• N-Benzyl-N-(3-oxocyclohex-1-ényl)pent-
 4-énamide **9**

Rdt : 75 %.
 UV : CH_3CN , $\varepsilon_{276} = 8500$, $\varepsilon_{223} = 5900$.
 IR : 3 000, 1 660, 1 620, 1 390, 1 350, 1 230–1 210, 1 190.
 RMN ^{13}C : 22,2, 29,4, 30,0, 34,2, 36,9, 50,8, 115,7, 124,4, 127,3, 127,7, 128,7, 136,5, 136,7, 162,0, 171,7, 199,0.
 RMN 1H : 1,96 (quint, 2H $J = 6,3$ Hz), 2,35 (t, 2H, $J = 7,40$ Hz), 2,40–2,55 (m, 6H), 4,80 (s, 2H), 4,90–5,10 (m, 2H), 5,70 (t, 1H, $J = 1,2$ Hz), 5,85 (ddt, 1H, $J = 16,5, 10, 6$ Hz), 7,15–7,40 (m, 5H).
 SM : 284 ($M^{++} + 1$, < 5), 283 (M^{++} , < 5), 173 (31), 91 (100), 55 (55).
 Anal $C_{18}H_{21}NO_2$ calc % : C : 76,30; H : 7,47; N : 4,94.
 Tr % : C : 75,92; H : 7,57; N : 4,86.

Photocycloaddition [2 + 2]

Une solution de vinylogue d'imide dans l'acétonitrile à une concentration de 7×10^{-3} mol.L $^{-1}$ préalablement dégazée sous courant d'argon, est irradiée jusqu'à conversion totale à une longueur d'onde de 313 nm au moyen d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression HOQ Philips (400 W). L'acétonitrile est évaporé sous vide, puis le brut est purifié sur plaque préparative d'alumine.

• 2-Benzyl-2-azatricyclo[6.3.0.0 1,6]undécane-
 3,9-dione **10a**

Deux diastéréoisomères : 77:23.
 Rdt : 60 %.
 IR : 2 970, 2 920, 1 720, 1 630, 1 400, 1 240–1 200.
 RMN ^{13}C : majoritaire : 25,4, 27,0, 27,3, 31,3, 32,0, 34,0, 37,5, 38,9, 45,0, 46,5, 65,3, 126,6, 127,1, 128,6, 138,0, 171,7, 217,2; minoritaire : 20,0, 27,3, 29,6, 32,4, 37,5, 42,2, 45,6, 51,4, 65,3, 127,7, 128,2, 138,0, 171,7, 217,2.
 RMN 1H : 1,70–2,80 (m, 24H); 7,10–7,30 (m, 10H); majoritaire : 4,25 (d, 1H_{AB}, $J = 16,5$ Hz), 4,70 (d, 1H_{AB},

$J = 16,5$ Hz); minoritaire : 4,45 (d, 1H_{AB}, $J = 16,5$ Hz), 4,60 (d, 1H_{AB}, $J = 16,5$ Hz).
 SM : 270 ($M^{++} + 1$, < 10), 269 (M^{++} , 25), 214 (15), 91 (100), 83 (32), 55 (20).

• 2-Benzyl-8-méthyl-2-azatricyclo[6.3.0.0 1,6]undécane-
 3,9-dione **10b**

Deux diastéréoisomères : 80:20.
 Rdt : 40 %.
 RMN ^{13}C : majoritaire : 218,5, 172,0, 138,3, 128,5; 126,8; 126,1, 67,4, 51,6, 47,3, 37,1, 36,1, 32,8, 30,6, 30,1, 24,3, 15,7; minoritaire : 218,5, 172,0, 138,3, 128,0; 127,5, 126,1, 67,4, 51,6, 46,1, 40,5, 36,2, 32,8, 29,4, 20,9, 13,7.
 RMN 1H : majoritaire : 1,15 (s, 3H), 3,55 (d, 1H_{AB}, $J = 16,5$ Hz), 5,30 (d, 1H_{AB}, $J = 16,5$ Hz); minoritaire : 1,20 (s, 3H), 4,15 (d, 1H_{AB}, $J = 16,5$ Hz), 4,75 (d, 1H_{AB}, $J = 16,5$ Hz); 1,60–1,80 (m, 18H), 7,10–7,30 (m, 10H).
 SM : 283 ($M^{++} + 1$, < 1), 244 (30), 195 (100), 110 (80).

• 2-Hexyl-8-méthyl-2-azatricyclo[6.3.0.0 1,6]undécane-
 3,9-dione **10c**

Deux diastéréoisomères : 88:12.
 Rdt : 55 %.
 IR : 3 040, 1 730, 1 640, 1 540, 1 520, 1 430, 1 250–1 200.
 RMN ^{13}C : majoritaire : 13,7, 15,5, 22,1, 24,4, 26,6, 28,8, 29,9, 30,4, 30,9, 32,5, 33,7, 36,3, 44,2, 50,7, 66,5, 171,1, 218,1; minoritaire : 12,8, 15,7, 20,6, 28,3, 32,7, 35,6, 36,5, 39,8, 55,6, 63,6, 170,3, 210,0.
 RMN 1H : 0,85 (t, 6H, $J = 6,5$ Hz), 1,10 (s, 6H), 1,20–1,40 (m, 12H), 1,40–1,50 (m, 4H), 1,60–2,90 (m, 22H); majoritaire : 3,05 (dt, 1H, $J = 5,0$ et 11,7 Hz); minoritaire : 3,50 (dt, 1H, $J = 5,0$ et 11,7 Hz).
 SM : 278 ($M^{++} + 1$, 20), 277 (M^{++} , 55), 208 (98), 124 (55), 86 (60), 84 (95), 55 (100).

• 2-Benzyl-11,11-diméthyl-2-azatri-
 cyclo[6.4.0.0 1,6]dodécane-3,9-dione **11a**

Rdt : 87 %.
 IR : 2 950, 1 700, 1 650, 1 400, 1 300, 1 235.
 RMN ^{13}C : 26,3, 27,20 27,9, 30,6, 33,1, 33,9, 37,4, 45,0, 45,9, 46,4, 53,0, 66,95, 126,1 127,0, 128,6, 138,4, 172,9, 211,8.
 RMN 1H : 1,09 (s, 3H), 1,10 (s, 3H), 1,70–1,80 (m, 3H), 2,00–2,20 (m, 2H), 2,25 (s, 2H), 2,30–2,40 (m, 2H), 2,50 (dt, 1H $J = 16$ et 4 Hz), 2,70–2,80 (m, 2H), 4,10 (d, 1H_{AB}, $J = 16$ Hz), 5,05 (d, 1H_{AB}, $J = 16$ Hz), 7,20–7,40 (m, 5H).
 SM : 312 ($M^{++} + 1$, < 5), 311 (M^{++} , 10), 254 (40), 91 (100).
 Anal $C_{20}H_{25}NO_2$ calc % : C : 77,13; H : 8,09; N : 4,49.
 Tr % : C : 76,71; H : 7,95; N : 4,38.

• 2-Benzyl-12,12-diméthyl-2-azatricyclo-
 [7.4.0.0 1,7]tridécane-3,10-dione **11b**

Rdt : 66 %.
 IR : 3 000, 2 960, 1 695, 1 630, 1 450, 1 400, 1 200.
 RMN ^{13}C : 19,8, 25,7, 28,9, 29,2, 31,5, 33,3, 33,5, 41,6, 42,7, 47,5, 49,2, 51,5 64,7, 126,7, 126,8, 128,2, 138,6, 172,8, 211,7.
 RMN 1H : 1,05 (s, 3H), 1,15 (s, 3H), 1,60–2,70 (m, 13H), 3,15 (dd, 1H, $J = 12$ et 7 Hz), 3,85 (d, 1H_{AB}, $J = 15,6$ Hz), 5,10 (d, 1H_{AB}, $J = 15,6$ Hz), 7,15–7,40 (m, 5H).
 SM : 326 ($M^{++} + 1$, < 5), 325 (M^{++} , < 5), 297 (5), 91 (60), 86 (30), 84 (100).
 Anal $C_{21}H_{27}NO_2$ calc % : C : 77,49; H : 8,37; N : 4,31.
 Tr % : C : 77,05; H : 8,44; N : 4,35.

• *2-Hexyl-11,11-diméthyl-2-azatricyclo-[6.4.0.0^{1,6}]dodécane-3,9-dione 11c*

Rdt : 95 %.

IR : 3 050, 2 850, 1 700, 1 625, 1 455, 1 370, 1 340, 1 270, 1 200, 1 160.

RMN ¹³C : 13,8, 22,3, 25,6, 26,8, 27,2, 27,4, 29,3, 30,4, 31,3, 33,1, 38,8, 37,1, 43,9, 45,5, 46,1, 66,5, 172,3, 212,0.

RMN ¹H : 0,90 (t, 3H, *J* = 6,8 Hz), 1,10 (sl, 6H), 1,20–1,40 (m, 6H), 1,50–1,60 (m, 2H), 1,70 (s, 2H), 1,90–2,30 (m, 6H), 2,35–2,50 (m, 2H), 2,60–2,80 (m, 3H), 3,50 (ddd, 1H, *J* = 13,2, 10,8 et 4,8 Hz).

SM : 306 (*M*⁺, < 5), 305 (*M*⁺, < 5), 248 (100), 85 (72), 83 (78), 55 (45).

• *11,11-Diméthyl-2(1-phényléthyl)-2-azatricyclo-[6.4.0.0^{1,6}]dodécane-3,9-dione 11d*

Rdt : (S) : 35 %; (±) : 40 %.

IR : 2 960, 1 700, 1 635, 1 400, 1 210.

RMN ¹³C : majoritaire : 20,6, 24,2, 28,5, 27,1, 33,2, 33,7, 37,7, 45,8, 46,2, 52,7, 55,6, 67,9, 142,1, 171,0, 211,7; minoritaire : 21,4, 26,0, 27,0, 27,5, 31,2, 32,6, 37,5, 44,3, 46,9, 55,7, 68,2, 172,0, 221,9.

RMN ¹H : 0,90 (s, 3H), 1,08 (s, 3H), 1,13 (d, 3H, *J* = 5 Hz), 1,60–2,60 (m, 20 H), 2,75–2,85 (m, 2H), 3,00 (dd, 1H, *J* = 10,3 et 3,4 Hz), 4,30 (q, 1H, *J* = 6,9 Hz), 4,48 (q, 1H, *J* = 6,9 Hz), 7,15–7,35 (m, 10H).

SM : 298 (*M*⁺ + 1, < 5), 297 (*M*⁺, < 5), 164 (20), 105 (100).

• *2-Benzyl-2-azatricyclo[6.4.0.0^{1,6}]dodécane-3,9-dione 11e*

Rdt : 60 %.

IR : 3 020, 2 960, 1 700, 1 640, 1 410, 1 230–1 200.

RMN ¹³C : 19,0, 25,0, 26,0, 31,0, 33,9, 36,7, 38,2, 45,6, 48,3, 63,8, 126,8, 127,7, 128,5, 136,4, 171,6, 210,5.

RMN ¹H : 1,60–2,40 (m, 4H), 2,45–2,70 (m, 9H), 2,93 (dd, 1H, *J* = 7,4 et 10,6 Hz), 4,42 (d, 1H_{AB}, *J* = 15,65 Hz), 4,51 (d, 1H_{AB}, *J* = 15,65 Hz), 7,10–7,30 (m, 5H).

SM : 284 (*M*⁺ + 1, < 5), 283 (*M*⁺, 20), 255 (10), 200 (17), 173 (20).

• *N-Benzyl-2-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)-hept-6-énamide 12a*

Rdt : 65 %.

IR : 3 390, 3 010, 2 935, 1 705, 1 665, 1 605, 1 505, 1 430, 1 230, 1 180, 1 115.

RMN ¹³C : 26,7, 27,6, 28,3, 28,9, 33,4, 34,6, 40,6, 43,8, 51,1, 53,3, 115,1, 126,5, 127,64, 127,8, 128,5, 137,9, 160,7, 170,3, 199,8.

RMN ¹H : 0,90 (s, 3H), 0,95 (s, 3H), 1,25–2,50 (m, 10H), 2,95 (t, 1H, *J* = 7,5 Hz), 4,40 (d, 2H, *J* = 6,0 Hz), 4,90–5,10 (m, 2H), 5,75 (ddt, 1H, *J* = 16,9, 10,2 et 6,7 Hz), 5,90 (s, 1H), 6,00 (t, 1H, *J* = 6,0 Hz), 7,15–7,40 (m, 5H).

SM : 340 (*M*⁺ + 1, 10), 338 (*M*⁺, 20), 220 (20), 106 (60), 91 (99), 83 (100).

• *N-Benzyl-2-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)-undéc-10-énamide 12b*

Rdt : 68 %.

IR : 3 000, 2 920, 1 660, 1 620, 1 230–1 200.

RMN ¹³C : 27,7, 28,8, 27,4, 29,0, 29,2, 29,3, 29,5, 33,4, 33,7, 36,7, 40,6, 43,8, 51,0, 55,5, 114,2, 126,4, 127,5, 127,7, 128,8, 138,0, 139,0, 161,0, 170,5, 199,9.

RMN ¹H : 0,95 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 1,15–1,40 (m, 10 H), 1,60 (m, 2H), 2,00 (dt, 2H, *J* = 7,4–7,4 Hz), 2,17 (s, 2H), 2,20 (s, 2H), 3,00 (t, 1H, *J* = 7,4 Hz), 4,40 (d, 2H, *J* = 5,6 Hz), 4,90–5,10 (m, 2H), 5,80 (ddt, 1H, *J* = 17,1, 10,2 et 6,6 Hz), 5,90 (s, 1H), 6,00 (t, 1H, *J* = 5,3 Hz), 7,15–7,40 (m, 5H).

SM : 396 (*M*⁺ + 1, < 5), 395 (*M*⁺, < 5), 270 (20), 149 (70), 106 (60), 91 (100).

• *N-Benzyl-N-(5,5-diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)-2-(cyclopent-2-ényl)acétamide 13a*

Rdt : 76 %.

UV : CH₃CN, ε₂₇₈ = 6500, ε₂₁₈ = 5260.

IR : 3 000, 2 960, 2 880, 1 660, 1 620, 1 490, 1 450, 1 390, 1 360, 1 280, 1 230–1 200, 1 190, 1 150, 1 120.

RMN ¹³C : 27,8, 27,9, 29,7, 31,6, 33,4, 40,9, 42,3, 43,7, 50,4 et 50,6, 123,3, 127,2, 127,6, 128,6, 131,5, 133,7, 136,5, 159,7, 171,8, 199,1.

RMN ¹H : 1,00 (s, 6H), 2,20 (s, 2H), 2,30–2,40 (m, 4H), 2,40 (s, 2H), 2,40–2,50 (m, 2H), 3,10–3,30 (m, 1H), 4,80 (s, 2H), 5,60–5,80 (m, 2H), 5,70 (s, 1H), 7,10–7,40 (m, 5H).

SM : 338 (*M*⁺ + 1, < 5), 337 (*M*⁺, < 5), 91 (68), 67 (100).

Anal C₂₂H₂₇NO₂ calc % : C : 78,30; H : 8,06; N : 4,15. Tr % : C : 77,93; H : 8,39; N : 4,09.

• *N-Benzyl-N-(3-oxocyclohex-1-ényl)-2-(cyclopent-2-ényl)acétamide 13b*

Rdt : 67 %.

UV : CH₃CN, ε₂₇₆ = 7430, ε₂₁₈ = 5750.

IR : 3 010, 2 960, 1 666, 1 605, 1 455, 1 390, 1 355, 1 215, 1 180.

RMN ¹³C : 22,1, 29,7, 29,9, 31,7, 36,9, 40,8, 42,3, 50,6, 124,1, 127,2, 127,5, 128,6, 131,4, 133,8, 136,7, 162,1, 171,7, 198,9.

RMN ¹H : 1,20 (sext, 1H, *J* = 6,6 Hz), 1,92 (quint, 2H, *J* = 6,3 Hz), 2,00–2,40 (m, 7H), 2,47 (t, 2H, *J* = 5,6 Hz), 3,18 (m, 1H), 4,82 (s, 2H), 5,60–5,80 (m, 2H), 5,72 (s, 1H), 7,10–7,40 (m, 5H).

SM : 310 (*M*⁺ + 1, < 5), 309 (*M*⁺, < 5), 91 (100), 67 (99).

• *N-(5,5-Diméthyl-3-oxocyclohex-1-ényl)-N-hexyl-2-(cyclopent-2-ényl)acétamide 13c*

Rdt : 49 %.

UV : CH₃CN, ε₂₇₆ = 6400, ε₂₁₈ = 3800.

IR : 3 040, 2 960, 1 660, 1 630, 1 330, 1 430, 1 400, 1 400–1 230, 1 160.

RMN ¹³C : 13,9, 22,4, 26,4, 28,0, 28,5, 29,7, 31,3, 31,7, 33,4, 40,8, 42,5, 43,5, 46,6, 50,8, 123,7, 131,3, 133,9, 159,6, 171,2, 199,1.

RMN ¹H : 0,85 (t, 3H, *J* = 7,75 Hz), 1,05 (s, 6H), 1,25–1,40 (m, 6H), 1,67 (quint, 2H, *J* = 7,50 Hz), 2,30 (s, 2H), 2,40 (s, 2H), 2,30–2,50 (m, 6H), 3,20 (m, 1H), 3,55 (t, 2H, *J* = 7,8 Hz), 5,65 (m, 1H), 5,75 (m, 1H), 5,82 (s, 1H).

SM : 332 (*M*⁺ + 1, < 10), 331 (*M*⁺, < 10), 224 (35), 208 (25), 67 (100).

Anal C₂₁H₃₃NO₂ calc % : C : 76,09; H : 10,03; N : 4,23. Tr % : C : 75,93; H : 10,06; N : 4,19.

• *2-Benzyl-12,12-diméthyl-2-azatétracyclo-[6.5.1.0^{1,9}.0^{5,14}]tétradécane-3,10-dione 14a*

Rdt : 77 %.

RMN ¹³C : 27,1, 30,5, 33,2, 33,4, 33,7, 36,7, 40,6, 46,2, 46,9, 48,5, 50,7, 52,2, 53,1, 61,0, 127,1, 127,5, 128,5, 138,93, 170,0, 212,6.

RMN ^1H : 0,95 (s, 3H), 1,10 (s, 3H), 1,50–2,00 (m, 7H), 2,25–2,50 (m, 3H), 2,50–2,65 (m, 3H), 2,83 (t, 1H, $J = 7,8$ Hz), 4,48 (s, 2H), 7,20–7,30 (m, 5H).
SM : 338 ($\text{M}^{++} + 1$, 10), 337 (20), 280 (15), 91 (100).

• 2-Benzyl-2-azatétracyclo[6.5.1.0^{1,9}.0^{5,14}]tétradécane-3,10-dione **14b**

Rdt : 65 %.

IR : 3 000, 2 950, 1 685, 1 630, 1 440, 1 410, 1 360.

RMN ^{13}C : 17,7, 30,1, 33,2, 33,3, 34,3, 36,2, 36,4, 37,4, 44,9, 45,3, 56,8, 59,7, 126,7, 128,4, 138,5, 169,5, 210,6.

RMN ^1H : 1,50–2,20 (m, 9H), 2,35 (d, 1H, $J = 5,4$ Hz), 2,45–2,60 (m, 3H), 2,65 (d, 2H, $J = 3,5$ Hz), 2,78 (t, 1H, $J = 7,5$ Hz), 3,69 (d, 1H_{AB}, $J = 15,90$ Hz), 4,95 (d, 1H_{AB}, $J = 15,90$ Hz), 7,10–7,30 (m, 5H).

SM : 310 ($\text{M}^{++} + 1$, < 5), 309 (20), 281 (20), 91 (100).

• 2-Hexyl-2,12-diméthyl-2-azatétracyclo[6.5.1.0^{1,9}.0^{5,14}]tétradécane-3,10-dione **14c**

Rdt : 95 %.

IR : 2 950, 2 920, 2 860, 1 690, 1 630, 1 460, 1 410, 1 370, 1 350, 1 260.

RMN ^{13}C : 13,8, 22,4, 26,9, 27,2, 28,8, 30,4, 31,2, 33,1, 33,3, 33,7, 36,5, 40,5, 44,6, 47,5, 48,0, 52,0, 53,0, 60,5, 169,7, 212,8.

RMN ^1H : 0,87 (t, 3H, $J = 6,78$ Hz), 1,11 (s, 3H), 1,17 (s, 3H), 1,20–1,40 (m, 6H), 1,60–2,00 (m, 9H), 2,10–2,50 (m, 4H), 2,31 (d, 1H, $J = 4,3$ Hz), 2,55–2,68 (m, 2H), 2,74 (t, 1H, $J = 7,7$ Hz), 3,27 (ddd, 1H, $J = 4,5$ –11,3–13,1 Hz).

SM : 332 ($\text{M}^{++} + 1$, 20), 331 (M^{++} , 45), 316 (80), 274 (100), 247 (50), 234 (49), 55 (50).

MHR : 331,2511 (exp 331,2472).

Ouverture en milieu acide

Une solution d'adduit (3 mmol) dans un mélange HCl/dioxane (2:1, 5 mL) est portée à reflux pendant 2 h. Après neutralisation de l'acide par une solution saturée de NaHCO_3 , le mélange est extrait au chlorure de méthylène puis séché sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, le brut est purifié sur plaques préparatives de silice.

• N-Benzyl-2-(7,7-diméthyl-5,9-dioxo-decahydro-1H-cyclopentacyclooctén-1-yl)acétamide **15a**

Rdt : 47 %.

IR : 3 400, 3 000, 1 630, 1 490, 1 400, 1 200.

RMN ^{13}C : 28,4, 29,3, 31,2, 32,0, 35,7, 40,4, 40,6, 40,9, 43,5, 51,1, 51,3, 51,7, 65,4, 127,4, 128,6, 137,0, 171,2, 210,1, 212,5.

RMN ^1H : 1,00 (s, 3H), 1,05 (3H), 1,10–1,30 (m, 2H), 1,45–2,20 (m, 8H), 2,20–2,35 (m, 5H), 4,20 (d, 2H, $J = 5,7$ Hz), 6,00 (ma, 1H), 7,10–7,20 (m, 5H).

SM : 356 ($\text{M}^{++} + 1$, 5), 355 (M^{++} , 5), 106 (60), 91 (100), 83 (55).

• N-Hexyl-2-(7,7-diméthyl-5,9-dioxo-decahydro-1H-cyclopentacyclooctén-1-yl)acétamide **15b**

Rdt : 60 %.

IR : 3 450, 3 022, 2 947, 2 922, 1 691, 1 666, 1 516, 1 466.

RMN ^{13}C : 13,9, 22,5, 26,6, 28,4, 29,4, 29,5, 31,3, 31,4, 32,1, 35,8, 39,5, 40,6, 40,8, 41,0, 51,2, 51,5, 51,8, 65,5, 171,2, 210,2, 212,5.

RMN ^1H : 0,85 (t, 3H, $J = 6,5$ Hz), 1,08 (s, 3H), 1,12 (s, 3H), 1,20–2,70 (m, 6H), 1,35–1,65 (m, 3H), 1,90–2,30 (m,

8H), 2,40–2,70 (m, 4H), 3,15 (dt, 2H, $J = 7$ Hz), 5,65 (ma, 1H).

SM : 350 ($\text{M}^{++} + 1$, < 10), 349 (M^{++} , 10), 173 (65), 83 (70), 63 (100).

• N-Benzyl-3-(4,4-diméthyl-2,6-dioxocyclooctyl)-propanamide **16a**

Rdt : 41 %.

IR : 3 437, 3 022, 2 961, 1 705, 1 666, 1 516, 1 454, 1 329, 1 229.

RMN ^{13}C : 27,0, 27,3, 33,8, 35,2, 43,4, 44,1, 49,5, 51,2, 28,5, 30,9, 55,6, 127,33, 127,7, 128,5, 136,2, 171,9, 212,0, 210,1.

RMN ^1H : 1,10 (s, 3H), 1,15 (s, 3H), 1,70–2,70 (m, 13H), 4,40 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 6,30 (ma, 1H), 7,20–7,40 (m, 5H).

SM : 330 ($\text{M}^{++} + 1$, 15), 329 (M^{++} , < 10), 167 (95), 149 (99), 106 (70), 91 (70), 57 (100).

• N-Hexyl-3-(4,4-diméthyl-2,6-dioxocyclooctyl)-propanamide **16b**

Rdt : 61 %.

IR : 3 440, 3 380, 3 020, 2 960, 2 940, 2 860, 1 700, 1 660, 1 510, 1 460, 1 220.

RMN ^{13}C : 13,9, 22,4, 27,40, 26,4, 26,9, 27,3, 27,4, 29,3, 35,1, 39,4, 44,2, 49,3, 51,1, 28,3, 31,0, 33,9, 54,6, 171,8, 210,5, 212,9.

RMN ^1H : 0,88 (t, 3H, $J = 6,76$ Hz), 1,11 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 1,20–1,40 (m, 6H), 1,48 (quint, 2H, $J = 6,97$ Hz), 1,75–2,15 (m, 13H), 3,20 (q, 2H, $J = 6,64$ Hz), 5,99 (ma, 1H).

SM : 324 ($\text{M}^{++} + 1$, 20), 323 (M^{++} , 18), 184 (65), 143 (39), 83 (100), 55 (58).

Anal $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NO}_3$ calc % : C : 70,55; H : 10,28; N : 4,33. Tr % : C : 70,48; H : 10,49; N : 4,24.

Ouverture par action de l'iodure de triméthylsilyle

Le chlorure de triméthylsilyle (11 mmol, 1,1 équiv) est ajouté à 0 °C à une suspension de NaI (10 mmol, 1 équiv) dans du chlorure de méthylène (3 mL). Le mélange est agité pendant 15 min puis est ajouté l'adduit (10 mmol, 1 équiv) dans 3 mL de chlorure de méthylène et ZnI_2 en quantité catalytique. Le mélange est agité pendant 3 h, après hydrolyse avec une solution de Na_2SO_3 (5 %), il est extrait avec de l'éther. La phase organique est ensuite lavée avec une solution de NaHCO_3 10 %. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation du solvant, le brut est purifié sur plaques préparatives de silice. Eluant AcOEt/Ess.G (70:30).

• 1-Benzyl-9,9-diméthyl-4,5,6,8,9,10-hexahydro-cycloocta[b]pyridine-2,7(1H,3H)-dione **17a**

Rdt : 60 %.

IR : 3 011, 2 961, 1 780, 1 680, 1 641, 1 504, 1 454, 1 365, 1 340, 1 229, 1 190.

RMN ^{13}C : 24,0, 27,7, 32,1, 35,5, 38,3, 41,2, 46,6, 53,5, 121,9, 126,8, 127,0, 128,5, 134,0, 137,6, 210,9.

RMN ^1H : 0,90 (s, 3H), 2,10–2,60 (m, 14H), 7,10 (d, 2H), 7,15–7,30 (m, 5H).

SM : 312 (M^{++} , < 5), 311 (M^{++} , < 5), 173 (20), 141 (65), 91 (100), 71 (50), 59 (80).

• 1-Benzyl-4,5,6,8,9,10-hexahydro-cycloocta[b]pyridine-2,7(1H,3H)-dione **17b**

Rdt : 65 %.

IR : 3 000, 2 960, 2 940, 1 700, 1 660.

RMN ^{13}C : 23,5, 24,4, 26,8, 27,8, 32,5, 40,4, 44,6, 46,5, 118,1, 126,2, 126,9, 128,6, 134,6, 137,9, 171,1, 213,5.

RMN ^1H : 2,20–2,70 (m, 12H), 4,85 (s, 2H), 7,15–7,40 (m, 5H).

SM : 284 ($\text{M}^+ + 1$, 5), 283 (M^+ , 22), 91 (100).

Références

- 1 a) Vandewalle M, De Clercq P, *Tetrahedron* (1985) 41, 1767
b) Ho TL, *Carbocycle Construction in Terpene Synthesis*, VCH, Weinheim (1988)
- 2 Hudlicky T, Rulin F, Lovelace TC, Reed JW, in *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol 3, Atta-Ur-Rahman Ed, Elsevier (1989), p 3-72
- 3 a) Kojima T, Inouye Y, Kakaizawa H, *Bull Chem Soc Jpn* (1985) 58, 1738
b) Berkowitz WF, Amarasekara AS, Rerumattam JJ, *J Org Chem* (1987) 52, 1119
c) Oishi T, Ohtsuka Y, in *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol 3, Atta-Ur-Rahman Ed, Elsevier (1989), p 73-115
d) Swindell CS, Patel BP, *J Org Chem* (1990) 55, 3
e) Blechert S, Kleine-Klausung A, *Angew Chem Int Ed Engl* (1991) 30, 412
f) Swindell CS, *Org Prep Proc Int* (1991) 4, 465
- 4 a) De Mayo P, *Pure Appl Chem* (1964) 9, 597
b) Weedon AC, *Synth Org Chem*, Horspool WM Ed, Plenum, New York, 1984, 61-143
c) Becker D, Haddad N, *Org Photochem*, Padwa A Ed, Dekker, New York, 1989, Vol 10, 1
d) Cossy J, Carrupt PA, Vogel P, in *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups*, Patai S Ed, Wiley, 1989, 1384
e) Demuth M, Mikhail G, *Synthesis* (1989) 145
f) Crimmins MT, Reinhold TL, in *Organic Reactions*, Paquette LA Ed, Wiley, 1993, Vol 44, 299
- 5 a) Dilling WL, *Chem Rev* (1966) 66, 373
b) Crimmins MT, *Chem Rev* (1988) 88, 1453
c) cf aussi ref 4f
- 6 Pour des photocycloadditions analogues de 3-(*N*-alcénylamino) et 3-(*N*-acyl-, *N*-alcénylamino)cyclohexénones, cf :
a) Tamura Y, Ishibashi H, Hirai M, Kita Y, Ikeda M, *J Org Chem* (1975) 40, 2703
b) Ikeda M, Ohno K, Homma K, Ishibashi H, Tamura Y, *Chem Pharm Bull* (1981) 29, 2062
c) Swindell CS, De Solms J, Springer JP, *Tetrahedron Lett* (1984) 25, 3797
d) Swindell CS, De Solms J, *Tetrahedron Lett* (1984) 25, 3801
e) Swindell CS, Patel BP, De Solms J, Springer JP, *J Org Chem* (1987) 52, 2346
- 7 a) Bellus D, in *Advances in Photochem*, Vol 8, Pitts JN jr, Hammond GS, Noyes WA jr Ed, Wiley, 1971, 109
b) Masilamani D, Hutchins RO, *J Org Chem* (1976) 41, 3687
c) Bochu C, Couture A, Grandclaude P, Lablache-Combiér A, *J Chem Soc, Chem Commun* (1986) 839
- 8 a) Schell FM, Cook PM, *J Org Chem* (1978) 43, 4420
b) Schell FM, Cook PM, *J Org Chem* (1984) 49, 4067
c) Schell FM, Cook PM, Hawkinson SW, Cassidy RE, Thiessen WE, *J Org Chem* (1979) 44, 1380
- 9 Pour des réactions similaires de photocycloaddition de vinylogues d'imines et de dioxénones cf :
a) Winkler JD, *J Am Chem Soc* (1988) 110, 4831
b) Winkler JD, Haddad N, Ogilvie RJ, *Tetrahedron Lett* (1989) 30, 5703
c) Winkler JD, Hershberger PM, *J Am Chem Soc* (1989) 111, 4852
d) Vogler B, Bayer R, Meller M, Kraus W, *J Org Chem* (1989) 54, 416
e) Winkler JD, Scott RD, Williard PG, *J Am Chem Soc* (1990) 112, 8971
- 10 a) Ninomiya I, Naito T, in *The Alkaloids*, Vol XXII, Brossi A, Ed, Academic, 1983, Chap 4, 189-279
b) Ninomiya I, Miyata O, in *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol 3, Atta-Ur-Rahman Ed, Elsevier (1989), part B, 399
c) Ninomiya I, Naito T, *Heterocycles* (1981) 15, 1433
- 11 Dufour M, Gramain JC, Husson HP, Sinebaldi ME, Troin Y, *J Org Chem* (1990) 55, 5483 et références citées
- 12 Chen YL, Mariano PS, Little GM, O'Brien D, Huesmann PL, *J Org Chem* (1981) 46, 4683
- 13 Wartenberg FH, Hellendahl B, Blechert S, *Synlett* (1993) 539
- 14 De Schryver FC, Boens N, Put J, *Advances in Photochem*, Vol 10, Pitts JN jr, Hammond GS, Gollnick K, Ed, Wiley, 1977, 359
- 15 Piva-Le Blanc S, résultats non publiés
- 16 Schuster DI, Lem G, Kaprinidis NA, *Chem Rev* (1993) 93, 3
- 17 a) Amougay A, Piva O, Pete JP, *Tetrahedron Lett* (1993) 34, 5285
b) Amougay A, Letsch O, Pete JP, Piva O, *Tetrahedron* (1996) 52, 2405
- 18 a) Oppolzer W, Godel T, *J Am Chem Soc* (1978) 100, 2583
b) Oppolzer W, Godel T, *Helv Chim Acta* (1984) 67, 1154
c) Pearlman BA, *J Am Chem Soc* (1979) 101, 6398 et 6404
d) Amougay A, Pete JP, Piva O, *Tetrahedron Lett* (1993) 34, 7347
e) Le Blanc S, Pete JP, Piva O, *Tetrahedron Lett* (1993) 34, 635
f) Oppolzer W, Bird TGC, *Helv Chim Acta* (1979) 62, 1199
- 19 De Mayo P, *Acc Chem Res* (1971) 4, 41
- 20 Enamoto M, Ito Y, Katzuki T, Yamaguchi M, *Tetrahedron Lett* (1985) 26, 1343
- 21 a) Kakiuchi K, Fukunaga K, Jimbo M, Yamaguchi B, Tobe Y, *J Org Chem* (1992) 57, 1021
b) Crimmins MT, Mascarella SW, *J Am Chem Soc* (1986) 108, 3435
c) Crimmins MT, Mascarella SW, *Tetrahedron Lett* (1987) 28, 5063