

Mir Hedayatullah* [a], Alain Guy [b] et Jean Claude Hugueny [a]

[a] Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Laboratoire de Chimie Organique Physique
de l'Université Paris 7, associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse,
75005 Paris, France

[b] Laboratoire de Chimie Organique du C.N.A.M., 292, rue Saint Martin,
75003 Paris, France
Reçu le 26 octobre 1983

L'action des azidosulfates d'aryle sur le norbornadiène fournit sélectivement et avec de hauts rendements, les *N*-(aroxysulfonyl) aza-2 bicyclo[3.2.1]octadiènes-3,6 résultant de l'insertion de l'azote dans le cycle. La structure des nouveaux produits d'expansion du cycle ainsi formés a été établie par dégradation hydrolytique, synthèse indépendante et données spectrales (ir, rmn).

J. Heterocyclic Chem., **21**, 1385 (1984).

L'intérêt des azidosulfates dont nous avons mis au point les synthèses récemment [1,2], a été confirmé par des travaux variés notamment dans l'élaboration des sulfamates [3] doués d'importantes propriétés biologiques [4-6], et dans la synthèse de nouvelles structures résultant de leur action sur les composés du phosphore trivalent [7], sur les énamines [7], sur des systèmes insaturés [7,8] ainsi que dans les réactions de transfert diazoïque sur le dibenzoylméthane [7] et les naphhtols [9].

Dans cet article nous présentons un nouvel aspect de leur réactivité, à savoir, leur addition sur un système bicyclique renfermant deux doubles liaisons, en l'occurrence, le norbornadiène (**1**).

D'une façon générale, l'addition du groupement azido sur le norbornadiène conduit, suivant la nature du groupement hydrocarboné auquel il est lié, soit à la formation d'une aziridine soit au produit d'insertion de l'azote dans le cycle [10].

Dans le cas des azidosulfates **2a-c** qui constituent une classe originale d'azotures, nous avons observé que leur action sur le norbornadiène, en solution dans l'acétoni-

trile à la température ambiante, fournit sélectivement les composés d'insertion de l'azote dans le cycle correspondant à la structure **3** mais pour lesquels, à priori, on peut aussi envisager la structure **3-bis**.

Dans un cas comme dans l'autre, le mécanisme réactionnel comporte fort probablement, dans un premier temps, une cycloaddition avec formation intermédiaire d'un hétérocycle à six chaînons qui, après perte d'une molécule d'azote fournirait un azaquadricyclane instable conduisant dans un deuxième temps, au produit d'insertion de l'azote dans le cycle selon le schéma 1.

Les méthodes spectrographiques (ir, rmn) à elles seules n'ayant pas permis de lever l'ambiguïté entre les deux structures **3** et **3-bis**, nous avons utilisé la voie chimique, en l'occurrence la dégradation hydrolytique et la synthèse univoque pour établir la structure exacte de ces nouveaux composés.

a) Dégradation par hydrolyse:

Le schéma d'hydrolyse des composés **3** et **3-bis** se présente de la manière suivante.

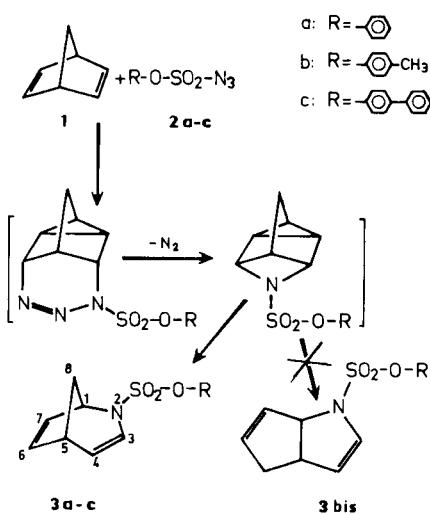


Schéma 1

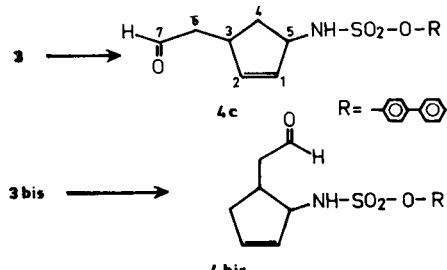


Schéma 2

En fait, nous avons constaté, notamment d'après les spectres de rmn, que le produit d'hydrolyse correspond à un cyclopentadiène disubstitué en positions 3,5 (structure **4c**).

b) Synthèse univoque.

Dans un premier temps, nous avons réduit le produit dont nous avions à établir la structure par l'hydrogène

en présence de palladium sur charbon et recueilli le composé **5c** qui s'est révélé identique à celui que nous avons préparé par synthèse indépendante en faisant réagir un fluorosulfate (**7**) sur l'aza-2 bicyclo[3,2,1]octane (**6**) obtenu selon [11] à partir de l'oxime de la norbornanone.

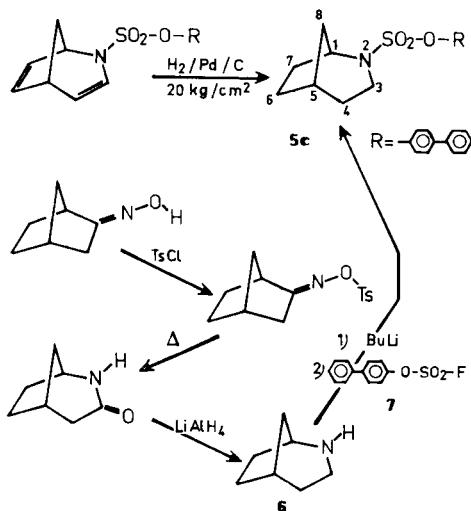


Schéma 3

En conclusion, nous avons observé que contrairement à leur addition sur le norbornène qui conduit à des composés tricycliques aziridiniques [8], les azidosulfates aromatiques réagissent avec le norbornadiène pour fournir sélectivement des produits d'expansion du cycle, à savoir des *N*(aroxy sulfonyl) aza-2 bicyclo[3,2,1]octadiènes-3,6 dont nous avons établi la structure par voies chimique et spectrale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été mesurés sur banc Kofler, les spectres ir ont été enregistrés au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 225. Les spectres de rmn ont été déterminés à l'aide d'un appareil Varian A 100 avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

N(Aroxy sulfonyl) aza-2 bicyclo[3,2,1]octadiènes-3,6 (3a-c). Mode opératoire général.

A une solution de 10 mmol d'azidosulfates d'aryle **2a-c** obtenus selon [1 et 2], dans 15 ml d'acetonitrile on ajoute à 0°, goutte à goutte et en agitant, une solution de 40 mmol de norbornadiène fraîchement distillé dans 15 ml d'acetonitrile. On laisse revenir à la température ambiante à laquelle on maintient l'agitation pendant 6 heures. Une chromatographie sur couche mince (éluant, éther de pétrole:éther éthylique 9:1) montre alors la disparition totale de l'azidosulfate de départ. On évacue le solvant sous vide, extrait le résidu à l'éther de pétrole, évapore ce dernier et purifie le résidu soit par recristallisation soit par chromatographie sur colonne de silice (éluant, chloroforme:heptane 4:6).

N(Phenoxy sulfonyl) aza-2 bicyclo[3,2,1]octadiène-3,6 (3a).

Purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant; chloroforme:heptane 4:6), ce composé a été obtenu avec un rendement de 80%, il s'agit d'une huile homogène en c.c.m.; $n_d^{20} = 1,550$; ir (tétrachlorure de

carbone): ν cm⁻¹ 1185 et 1395 (SO₂), 1615 (C=C), 2980 (CH aromatiques); rmn (deutériochloroforme): δ 7,15 (5H, protons aromatiques), 6,05 (2H, H-3 et H-4), 5,30 (2H, H-6 et H-7), 4,72 (1H, H-1), 2,70 (1H, H-5), 1,80 (2H, H-8).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₂NO₃S: C, 59,30; H, 4,98; N, 5,32. Trouvé: C, 59,43; H, 5,06; N, 5,60.

N(Méthyl-4 phenoxy sulfonyl) aza-2 bicyclo[3,2,1]octadiène-3,6 (3b).

Purifié par chromatographie sur colonne de silice comme (3a), ce composé a été obtenu avec un rendement de 78%. Il s'agit d'une huile homogène en c.c.m.; $n_d^{20} = 1,5475$; ir (tétrachlorure de carbone): ν cm⁻¹ 1185 et 1390 (SO₂), 1610 (C=C), 2980 (CH aromatiques); rmn (deutériochloroforme): δ 6,98 (4H, protons aromatiques), 2,28 (3H, CH₃), 6,0 (2H, H-3 et H-4), 5,25 (2H, H-6 et H-7), 4,72 (1H, H-1), 2,65 (1H, H-5), 1,75 (2H, H-8).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₅NO₃S: C, 60,63; H, 5,45; N, 5,05. Trouvé: C, 60,83; H, 5,30; N, 5,29.

N(Phénol-4 phenoxy sulfonyl) aza-2 bicyclo[3,2,1]octadiène-3,6 (3c).

Ce composé a été obtenu avec un rendement de 76%. Il est recristallisé dans le tétrachlorure de carbone, F = 66°; ir (tétrachlorure de carbone): ν cm⁻¹ 1190 et 1390 (SO₂), 1620 (C=C), 3020 et 3050 (CH aromatiques); rmn (deutériochloroforme): δ 7,4 (9H, protons aromatiques), 6,17 (2H, H-3 et H-4), 5,43 (2H, H-6 et H-7), 4,87 (1H, H-1), 2,8 (1H, H-5), 1,9 (2H, H-8).

Anal. Calculé pour C₁₅H₁₇NO₃S: C, 67,24; H, 5,05; N, 4,13. Trouvé: C, 66,99; H, 5,04; N, 4,20.

Hydrolyse de **3c** en **4c**.

On chauffe à 60°, pendant 24 heures, sous atmosphère d'azote, un mélange de 1,02 g (3 mmol) de **3c** et 5 ml d'acide chlorhydrique 1N. Après extraction et lavage à l'eau, le produit brut est purifié par chromatographie préparative sur plaque de silice (éluant: chloroforme). Le rendement en **4c** est de 50%, produit visqueux; ir (film): ν cm⁻¹ 1175 et 1365 (SO₂), 1730 (CO), 3280 (NH); rmn (deutériochloroforme): δ 9,62 (1H, H-7), 7,40 (9H, protons aromatiques), 5,78 (2H, H-1 et H-2), 5,56 (1H, N-H), 4,59 (1H, H-5), 2,99 (1H, H-3), 2,67 (1H, H-4), 1,34 (1H, H-4), 2,50 (2H, H-6).

Anal. Calculé pour C₁₅H₁₉NO₄S: C, 63,87; H, 5,32; N, 3,90. Trouvé: C, 63,90; H, 5,40; N, 4,01.

Hydrogénéation catalytique de **3c** en **5c**.

On dissout 0,34 g (1 mmol) de **3c** dans 300 ml d'éthanol et on y ajoute 0,35 g de palladium sur charbon. Ce mélange est hydrogéné à 100° pendant 3 heures sous une pression de 20 kg/cm². On filtre, évacue le solvant sous vide et purifie le résidu par chromatographie sur couche épaisse d'alumine (éluant: chloroforme: éther de pétrole 6:4). Le rendement est de 100%, F = 62° (hexane); ir (tétrachlorure de carbone): ν cm⁻¹ 1175 et 1375 (SO₂), 3020 et 3050 (CH aromatiques); rmn (deutériochloroforme): δ 7,45 (9H, protons aromatiques), 4,42 (1H, H-1), 3,69 (1H, H-3), 3,29 (1H, H-3), 2,38 (1H, H-5), 1 à 2 (8H, massif étalé, H-4, H-6, H-7, H-8).

Anal. Calculé pour C₁₅H₂₁NO₃S: C, 66,45; H, 6,16; N, 4,08. Trouvé: C, 66,75; H, 6,34; N, 3,76.

Synthèse indépendante de **5c**.

On dissout 0,33 g (3 mmol) de **6** obtenu selon [11], dans 10 ml de tétrahydrofurane anhydre. On y ajoute sous azote et à 0°, 3,3 mmol de butyllithium en solution dans l'hexane, puis 0,76 g (3 mmol) de fluorosulfate de phénol-4 phénol (**7**) préparé selon [12], en solution dans 5 ml de tétrahydrofurane. On laisse réagir pendant 1 heure à 5-10° puis on évacue le solvant sous vide et purifie le résidu par chromatographie sur couche épaisse d'alumine (éluant, chloroforme: éther de pétrole 6:4), F = 62° (hexane). Les spectres ir et de rmn de ce produit sont identiques à ceux du même composé obtenu dans l'opération précédente.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] M. Hedayatullah et A. Guy, *Tetrahedron Letters*, 2455 (1975).

- [2] M. Hedayatullah et J. C. Hugueny, *Synth. Commun.*, **11** (8), 643 (1981).
[3] M. Hedayatullah et A. Guy, *Synthesis*, 357 (1978).
[4] D. A. Shuman, M. J. Robins et R. K. Robins, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3391 (1969); et **92**, 3434 (1970).
[5] S. Schwarz et G. Weber, *Z. Chem.*, **14**, 15 (1974).
[6] A. Fisher et W. Rohr, German Patent (DOS) 2219723 (1973), B. A. S. F.; *Chem. Abstr.*, **80**, 27127 (1974).
[7] M. Nojima, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1811 (1979).
[8] M. Hedayatullah et A. Guy, *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 201 (1979).
[9] M. Hedayatullah et A. Guy, travaux non publiés.
[10] W. Lwowsky, "Nitrenes", Interscience, 1970, p 284.
[11] R. C. Elderfield et E. T. Losin, *J. Org. Chem.*, **26**, 1703 (1961).
[12] M. Hedayatullah, A. Guy et L. Denivelle, *C. R. Acad. Sci., série C*, **278**, 57 (1974).

English Summary.

The addition of aryl azidosulfates to norbornadiene gives in high yields and selectively, the *N*(aroxy sulfonyl)-2-azabicyclo[3.2.1]-3,6-octadienes resulting from ring enlargement by insertion of nitrogen. The structure of the new ring-expanded products is established by hydrolysis, independent synthesis and spectral data (ir, nmr).