

SYNTHÈSE PHOTOCHEMIQUE D'(*1-H*)-DIARYLPIPERIDES-1,2.II.(1)

par J. Streith<sup>X</sup> et J.H. Cassal

Laboratoire de Photochimie Organique

Collège Scientifique Universitaire

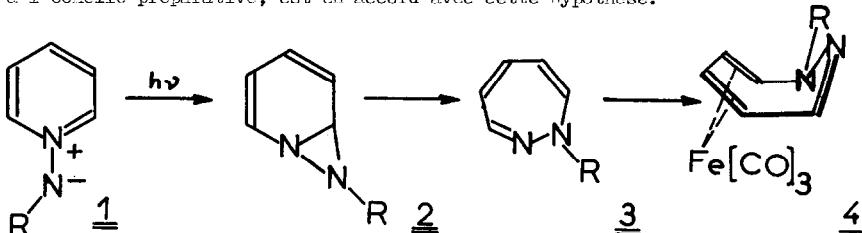
Rue des Frères Lumière

68 - MULHOUSE France

(Received in France 23 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

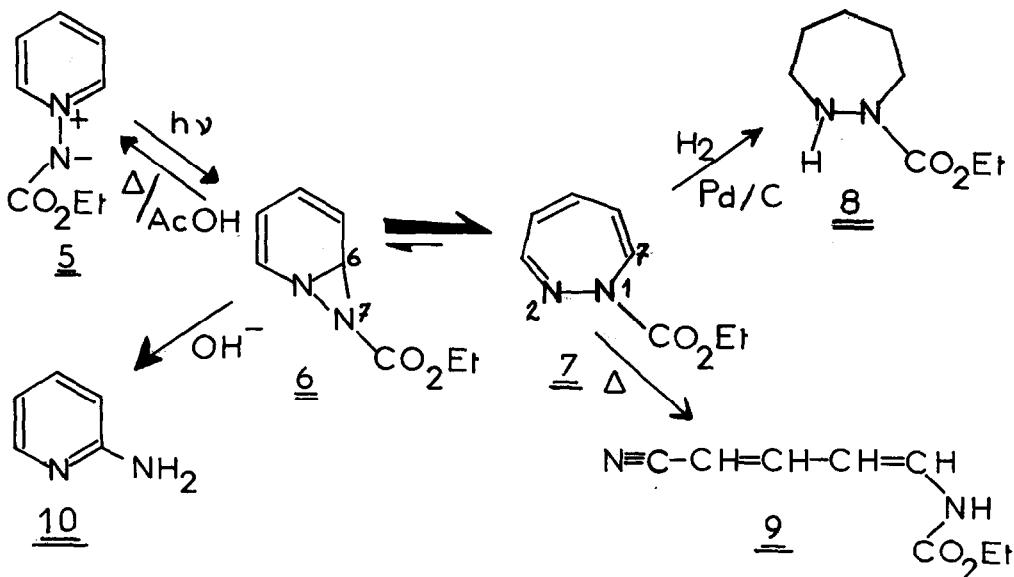
Les Ylides de Pyridinium du type 1 sont des dipôles-1,3 aromatiques (3) qui constituent d'excellents chromophores photoréactifs. Nous avons décrit récemment la photoisomérisation de l'éthoxyamidate de pyridinium 2 en carbéthoxy-1 (*1-H*)-Diazépine-1,2 7 (1,2), dont la structure était basée sur des données spectrales, (U.V. RMN) et sur l'obtention du complexe de fertricarbonyle 4 ( $R = CO_2Et$ ).

La formation de (*1-H*)-diazépines-1,2 s'est avérée tout à fait générale ; nous postulons, pour rendre compte de cette photoisomérisation, un mécanisme en deux étapes : a) photocyclisation-1,3-dipolaire intramoléculaire conduisant à des diaza-1,7 bicyclo [4,1,0] heptadiènes-2,4 substitués en 7 2 ; b) tautométrie de valence à six centres en (*1-H*)-diazépines-1,2 substituées en 1 3 (4). La cinétique d'ordre 1, que nous déterminons à partir de dosages spectrophotométriques en cours d'irradiation à l'échelle préparative, est en accord avec cette hypothèse.



Les données spectrales du photoisomère de l'ylide de pyridinium 2 semblaient indiquer la présence de la seule diazépine 7 mais ne permettaient pas d'exclure la présence de son tautomère de valence 6 à l'état de traces ; on peut s'attendre en effet à l'établissement d'un équilibre entre le carbéthoxy-7 diaza-1,7 bicyclo-heptadiène-2,4 6 et la carbéthoxy-1-(*1-H*)-diazépine-1,2 7. Certaines des réactions que nous décrivons ci-dessous démontrent la structure de la diazépine 7 ; d'autres conduisent à des composés dont la formation est en accord avec le précurseur bicyclique 6.

L'hydrogénéation catalytique (Pd/C) du photoisomère de 5 conduit à deux liquides incolores séparés par chromatographie : la carbéthoxy-1-tétrahydro-4,5,6,7 (1-II) diazépine-1,2 [ $\text{IR}(\text{CHCl}_3)$   $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  1640,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1700  $\text{cm}^{-1}$ ;  $n_D^{20}$  1,4385;  $\text{RMN}(\text{CDCl}_3)$   $\tau$  2,87 (1H; t, 4,5 Hz); UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  260 nm ( $\epsilon$ : 2350)], et la perhydro-carbéthoxy-diazépine-1,2 8 [ $\text{IR}(\text{CHCl}_3)$   $\nu(\text{N-H})$  3410, 3340,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1680  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{RMN}(\text{CDCl}_3)$   $\tau$  5,45, disparaît par échange avec  $\text{D}_2\text{O}$ ;  $n_D^{20}$  1,4721] (5). La perhydrodiazépine 8 donne avec le chloroformate d'éthyle la dicarbéthoxy-1,2-perhydroadiazépine-1,2, composé qui est identique ( $n_D^{20}$ : IR; RMN) au produit synthétisé d'après la méthode de Zinner et Deucker par réaction du dibromo-1,5 pentane avec le dianion de la  $\text{N,N}'$ -dicarbéthoxy-hydrazine (6).



La pyrolyse du photoisomère de 5 à 140°C sous azote donne un mélange complexe dont on isolé en particulier deux nitriles isomères cristallisés incolores mais en faibles quantités : le nitrile A [ $\text{F}$  104-105°C;  $\text{IR}(\text{KBr}) \nu(\text{N-H})$  3300,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2220,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  295 nm ( $\epsilon$ : 37500);  $\text{RMN}(\text{CDCl}_3)$   $\tau$  5,02 (1H, d, 10,5 Hz), spectre du deuxième ordre entre 2,55 et 3,75 (3H),  $\tau$  1,96 (1H, disparait après addition de  $\text{D}_2\text{O}$  et de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ )] et le nitrile B [ $\text{F}$  115°C;  $\text{IR}(\text{KBr}) \nu(\text{N-H})$  3320,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2220,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1720 et 1620  $\text{cm}^{-1}$ ; UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  295 nm ( $\epsilon$ : 40500);  $\text{RMN}(\text{CDCl}_3)$   $\tau$  4,89 (1H; d: 16 Hz), spectre du 2e ordre entre 2,68 et 4,21 (3H),  $\tau$  2,4 (1H, disparait après addition de  $\text{D}_2\text{O}$  et de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ )]. Nous attribuons la structure cyano-1-carbéthoxyamino-4-butadiène 9 à ces deux nitriles, le composé A étant cis et le composé B trans au niveau de la double liaison  $\Delta^1$ . On interprète la formation des nitriles 9 en postulant une coupure radicalaire de la liaison covalente N-N de la diazépine 7 suivie d'un transfert d'hydrogène.

Le chauffage à reflux du photoisomère en solution dans l'acide acétique donne l'ylide de départ 5 (rendement : 60 %) ; cette réaction "rétro" s'explique si on admet une coupure de la liaison 6-7 du carbéthoxy-7 diaza-1,7 bicyclo[4,1,0]heptadiène-2,4 6 (la pyrolyse conduit également à de faibles quantités de 5). Le traitement du photoisomère par la potasse conduit à l'amino-2 pyridine 10 (rendement : 76 %) ; là encore la diaziridine bicyclique 6 semble être le précurseur plutôt que la diazépine 7.

Pour rendre compte de ces résultats nous postulons l'existence d'un équilibre entre le carbéthoxy-7 diaza-1,7 bicyclo[4,1,0]heptadiène-1,2 6 et la carbéthoxy-1 (1-H) diazépine-1,2 7, l'équilibre étant nettement en faveur de ce dernier composé.

La photoisonérisation des ylides de pyridinium 1 en diazépines 3 est une réaction tout à fait générale ; une série de diazépines nouvelles a pu être ainsi synthétisée (tableau 1).

| Diazépines <u>3</u><br>R =                                       | U.V. (MeOH)<br>$\lambda_{\max}$ nm ( $\epsilon$ ) | Complexes <u>4</u>               |
|--|---|----------------------------------|
| -CO <sub>2</sub> -Et   | 217 (11200)<br>362 ( 280)                         | F 115-116° C<br>Cristaux oranges |
| -CO <sub>2</sub> -Et<br>et CN en 7                               | 230 (11300)<br>390 ( 240)                         | F 155-157° C<br>Cristaux rouges  |
| -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | 214 (16000)<br>342 ( 280)                         | F 139-140° C<br>Cristaux jaunes  |
| -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> | 223 (16400)<br>350 ( 290)                         | F 160° C<br>Cristaux jaunes      |
| - CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                               | 224 (13800)                                       | F 169-170° C<br>Cristaux jaunes. |

Tableau 1

REFERENCES

- (1) J. Streith et J.M. Cassal, Angew. Chem., 80, 117 (1968).  
Angew. Chem. Inter. Ed., 7, 129 (1968).
- (2) Le rendement chimique de cette réaction est de 95 %, le rendement quantique de 1 % ; notons que nous isolons aussi en petites quantités, la N-carbéthoxy-azépine et la pyridine quand l'ylide  $\underline{\Sigma}$  est irradié en milieu benzénique. La formation de nitrène est ainsi démontrée.
- (3) R. Huisgen, Proc. chem. Soc., (London) 1961, 257.
- (4) Ce type de tautométrie de valence a été décrit dans le cas des oxépines, des azépines et des norcaradiènes ; voir : G. Maier, Angew. Chem., 79, 447 (1967) et H. Vogel et H. Günther, Angew. Chem., 79, 429 (1967)
- (5) Les analyses élémentaires et les spectres de masse des composés nouveaux sont en accord avec les formules brutes.
- (6) G. Zinner et W. Deucker, Archiv. Pharm., 295, 528 (1962).