

## 164. Etude en série triazénique. IV<sup>1)</sup>2). Synthèse et réactivité d'aryl-3-(diméthyl-3,4-isoxazolyl-5)-1-triazènes et d'arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5

par Chhan Siv, Gaston Vernin<sup>3)</sup> et Jacques Metzger

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Associé au C.N.R.S., L.A. 126, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cédex 4

(23.XII.78)

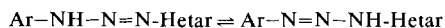
### Synthesis and reactivity of 3-aryl-1-(3,4-dimethyl-5-isoxazolyl)-triazenes and 4-arylozo-3,4-dimethyl-isoxazol-5-ones

#### Summary

According to the experimental conditions and the nature of the substituents on the aromatic ring, aryldiazonium salts react with 5-amino-3,4-dimethylisoxazole (3) leading to either 3-aryl-1-(3,4-dimethyl-5-isoxazolyl)-triazenes (1A) or 4-arylozo-3,4-dimethylisoxazol-5-ones (4). Analyses of the products resulting from thermal decomposition of these triazenes in aromatic substrates and in DMSO and their behaviour in acidic medium show that it is essentially the arylozo form 1B which is reactive.

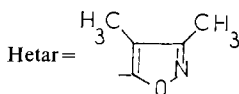
**Introduction.** - Afin d'étudier l'influence d'un hétérocycle sur la réactivité, la protomérie et la polarisation nucléaire induite chimiquement (P.(A).N.I.C.) dans les triazènes dissymétriques 1, nous avons synthétisé les triazènes 1 dans lesquels l'hétérocycle aromatique (Hetar) est un groupement diméthyl-3,4-isoxazole-5, la réactivité du radical correspondant [2] ayant été étudiée.

#### Schéma 1



1A

1B



Outre ces triazènes, l'action de certains sels d'aryldiazonium 2 sur l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (3) donne les arylozo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 4. Nous décrirons la synthèse de ces nouveaux composés puis nous étudierons leur com-

<sup>1)</sup> Partie III: [1].

<sup>2)</sup> Extrait de la thèse de doctorat d'Etat de C. Siv (en cours): ce travail a été en partie présenté aux Journées de Chimie Organique d'Orsay en Septembre 1977.

<sup>3)</sup> Auteur auquel on adressera une éventuelle correspondance.

portement thermique (dans différents solvants aromatiques et le DMSO) et en milieu acide, ainsi que l'alkylation des triazènes. Nous discuterons enfin du mécanisme de ces réactions.

**1. Synthèse des triazènes 1 et des arylazo-4-isoxazolones-5 4.** - Les triazènes dissymétriques sont habituellement préparés en milieu tamponné, par action des sels d'aryldiazonium sur une amine aliphatique, aromatique ou hétéroaromatique [3]. Dans le cas de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (3) en solution hydroalcoolique, deux types de produits se forment suivant la nature des substituants sur le sel d'aryldiazonium et les conditions expérimentales (*cf. Schéma 2*).

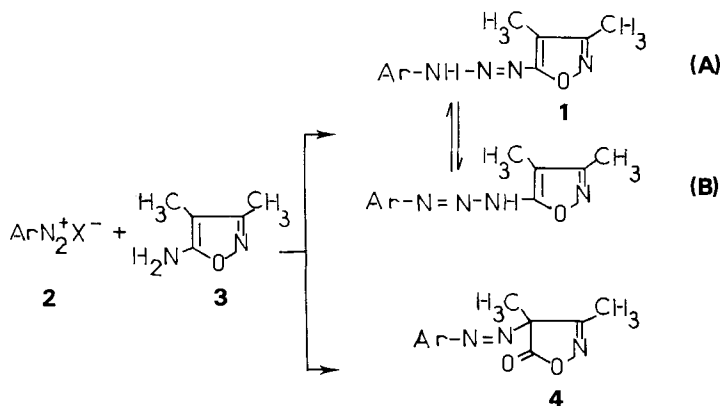
Avec les sels d'aryldiazonium substitués par des groupements donneurs ou faiblement électro-attracteurs, on obtient les triazènes **1a-1e** avec des rendements assez faibles par suite de l'instabilité de ces sels et la faible nucléophilie de l'amine. Les triazènes **1f** et **1g** ont également été isolés si l'on tamponne rapidement le milieu.

Avec des substituants électro-attracteurs (di- et trihalogéno, EtCO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) et les sels de diazonium de l'amino-3-pyridine et de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (3), la réaction évolue vers la formation d'isoxazolones-5 **4f-4m** avec des rendements de 60 à 80% (*cf. Tabl. 2*).

La structure des triazènes **1** a été établie d'après les caractéristiques spectroscopiques (UV., IR., <sup>1</sup>H-RMN.<sup>4</sup>). Les spectres UV. de **1** (*cf. Tabl. 3*) présentent les bandes d'absorption caractéristiques: 370 (arylazo ou hétéroarylazo), 300 et 230-240 nm (groupement arylamino) [4]. Les spectres IR. présentent 3 bandes caractéristiques:  $\bar{\nu}$  (N-H) entre 3310 et 3330 cm<sup>-1</sup> identique à la bande NH des diaminobenzènes [5] et des alkyl-3-aryl-1-triazènes [6]. Les bandes observées entre

Schéma 2. Action des sels d'aryldiazonium sur l'amino-5 diméthyl-3,4 isoxazole.

Dans **1** et **2** (Ar: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(a), *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(b), *p*-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(c), *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(d), *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(e), *p*-EtCO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(f), *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(g)) et dans **2** et **4** (Ar: *p*-EtCO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(f), *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(g), diCl-2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(h), diCl-3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(i), triCl-2,3,4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(j), triCl-2,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(k), pyridyl-3 (l) et diméthyl-3,4-isoxazolyl-5).



<sup>4</sup> Les spectres <sup>13</sup>C-RMN. sont discutés dans le cadre de la tautomérie de ces triazènes (publication acceptée à *Org. Magn. Reson.*).

Tableau I. *Aryl-3-(diméthyl-3,4-isoxazolyl-5)-1-triazènes (I)*

Composés	F <sup>a)</sup>	Rt. (%)	Formule brute	Analyses Calc./Tr. %				CCM IR. (cm <sup>-1</sup> ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sup>b)</sup>		ν <sub>s</sub> (N=N)	<sup>1</sup> H-RMN. (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>	
				C	H	N	N	Rf	ν <sub>a</sub> (N=N)			
<b>1a</b>	160-162	20	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O (203,2)	61,1	5,5	25,9	25,9	0,55	3310	1407	1230	7,40-7,20 (m, 5 H); 2,22 (s, 3 H); 2,06 (s, 3 H)
<b>1b</b>	158-160	20	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O (229,3)	61,0	5,8	25,7	24,3	0,57	3310	1412	1225	7,15 (s, 4 H); 2,31 (s, 3 H); 2,21 (s, 3 H); 2,05 (s, 3 H)
<b>1c</b>	156-158	35	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> FN <sub>4</sub> O (233,2)	56,4	4,7	23,9	23,7	0,50	3310	1410	1220	7,39-6,94 (m, 4 H); 2,22 (s, 3 H); 2,04 (s, 3 H)
<b>1d</b>	165-167	35	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>4</sub> O (249,7)	52,8	4,4	22,4	22,1	0,53	3310	1410	1232	7,20 (d, J=9, 2 H); 7,34 (d, J=9, 2 H); 2,23 (s, 3 H); 2,06 (s, 3 H)
<b>1e</b>	170-172	35	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>4</sub> O (291,1)	44,7	3,7	19,0	19,3	0,55	3310	1410	1225	7,46 (d, J=9, 2 H); 7,14 (d, J=9, 2 H); 2,22 (s, 3 H); 2,05 (s, 3 H)
<b>1f)</b>	180-182	15	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (287,3)	58,3	5,5	19,4	19,2	0,45	3318	1417	1242	7,96 (d, J=8,3); 7,38 (d, J=8,3, 2 H); 4,28 (q, J=7, 2 H); 1,30 (t, J=7, 3 H); 2,18 (s, 3 H); 2,04 (s, 3 H)
<b>1g)</b>	210-212	40	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (260,2)	50,6	4,2	26,8	26,5	0,47	ε			8,26 (d, J=8, 2 H); 7,46 (d, J=8, 2 H); 2,21 (s, 3 H); 2,07 (s, 3 H)

a) Après recristallisation dans l'éthanol, coloration jaune ou jaune-orangé, fusion avec explosion.

b) Sur silice Merck HF 254 + 366 éluee avec le mélange benzène/acétonitrile 8:1.

c) Perkin Elmer modèle 257.

d) Appareil R 32 ou HA 100; δ ppm, J Hz. Les abréviations données sont les suivantes: massif (m), doublet (d), doublet dédoublé (d×d), doublet détriplé (d×t), triplet (t), etc.

e) Spectre non enregistré car le produit est insoluble dans les solvants ordinaires.

f) Dans le DMSO(D<sub>6</sub>).

Tableau 2. *Aryl-(ou hétéroaryl)azo-4-diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (4)*

Composés	F <sup>a)</sup>	Rt (%)	Formule brute	Analyses Calc./Tr. %			CCM IR. (cm <sup>-1</sup> ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sup>b)</sup>			̄ν <sub>s</sub> (N=N)	̄ν <sub>s</sub> (N=N)	1H-RMN. (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>d)</sup>
				C	H	N	Rf	̄ν(C=O)	̄ν <sub>a</sub> (N=N)			
<b>4h</b>	90-92	60	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (286,1)	46,1	3,1	14,7	0,50 <sup>i)</sup>	1818	1440		7,32 (m, 3 H); 2,04 (s, 3 H); 1,78 (s, 3 H)	
<b>4i</b>	94-96	90	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (286,1)	45,8	2,9	14,5	0,32 <sup>i)</sup>	1810	1400	1200	7,67 (d, J=2, 2 H); 7,52 (t, J=2, 1 H); 2,12 (s, 3 H); 1,91 (s, 3 H)	
<b>4j</b>	134-136	25	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (321,5)	41,2	2,5	13,1	0,47 <sup>i)</sup>	1810	1440		7,41 (d, J=9, 1 H); 7,25 (d, J=9, 1 H); 2,10 (s, 3 H); 1,86 (s, 3 H)	
<b>4k</b>	114-116	20	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (321,5)	41,2	2,5	13,1	0,57 <sup>i)</sup>	1818	1440	1196	7,58 (d, J=2, 1 H); 7,30 (d, J=2, 1 H); 2,13 (s, 3 H); 1,89 (s, 3 H)	
<b>4f</b>	74-76	45	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (289,3)	58,2	5,2	14,5	0,80 <sup>ii)</sup>	1815	1450		8,04 (d, J=8, 2 H); 7,70 (d, J=8, 2 H); 4,31 (q, J=7, 2 H); 2,02 (s, 3 H); 1,83 (s, 3 H); 1,38 (t, J=7, 3 H)	
<b>4g</b>	108-110	60	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (230,2)	50,4	3,8	21,4	0,80 <sup>iii)</sup>	1815	1430	1195	8,40 (d, J=8, 2 H); 7,93 (d, J=8, 2 H); 2,16 (s, 3 H); 1,96 (s, 3 H)	
<b>4l</b>	88-90	65	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (218,2)	55,0	4,5	25,7	0,15 <sup>iii)</sup>	1815	1430	1195	9,05 (d, J=2, 1 H); 8,75 (d×d, J <sub>1,2</sub> =2, J <sub>1,3</sub> =5, 1 H); 7,97 (d×t, J <sub>1,2</sub> =2, J <sub>1,3</sub> =8, 1 H); 7,43 (d×d, J <sub>1,2</sub> =5, J <sub>1,3</sub> =8, 1 H); 2,10 (s, 3 H); 1,89 (s, 3 H)	
<b>4m<sup>e)</sup></b>	80-82	60	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (236,2)	50,8	5,1	23,7	0,55 <sup>iii)</sup>	1810	1435	1190	2,31 (s, 3 H); 2,25 (s, 3 H); 2,13 (s, 3 H); 1,91 (s, 3 H)	

a) Recristallisation dans l'éthanol, coloration jaune vif ou foncé.

b) Sur silice Merck HF 254 + 366 éluée avec i) hexane/benzène (6:4); ii) benzène/acétate d'éthyle (8:1); iii) benzène, les Rf des composés **4h**, **4i**, **4j** et **4k** sont 0,72, 0,46, 0,75 et 0,80. Dans ce dernier cas, les Rf du mélange test *Desaga* sont 0,08, 0,15 et 0,51.

c) cf. *Tableau I*.

d) cf. *Tableau I*.

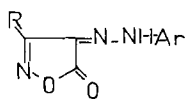
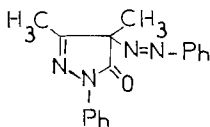
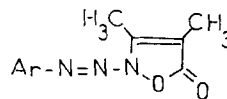
e) 13C-RMN. de **4m** (DMSO-D<sub>6</sub>) δ ppm/TMS; 166,73 (C(3)isoxazole); 161,86 (C(2)isoxazole); 162,18 (C(5)isoxazolone-5); 160,36 (C(3')isoxazolone-5); 84,64 (C(4)isoxazolone-5); 10,09 (CH<sub>3</sub>-C(4)isoxazole); 6,5 (CH<sub>3</sub>-C(3)isoxazolone-5 + CH<sub>3</sub>-C(3)isoxazole); 5,65 (CH<sub>3</sub>-C(4)isoxazolone-5).

Tableau 3. Spectres UV. de triazènes 1 et arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 4<sup>a)</sup>

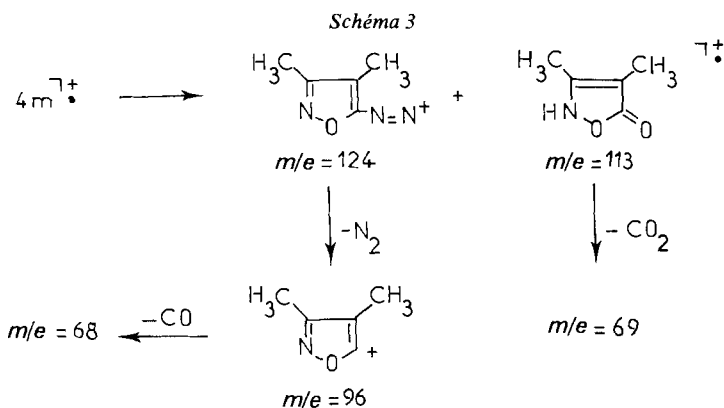
Triazènes 1		Isoxazolones-5 4	
<b>1a</b>	237 (1,2), 297 (0,54), 369 (2,7)	<b>4f</b>	219 (1,06), 282 (1,55)
<b>1b</b>	236 (1,9), 300 (0,93), 375 (4,1)	<b>4g</b>	283 (1,6)
<b>1c</b>	230 (0,96), 299 (0,63), 367 (1,6)	<b>4h</b>	233 (1,01), 291 (1,24)
<b>1d</b>	238 (0,87), 302 (0,52), 372 (1,76)	<b>4i</b>	<sup>c)</sup>
<b>1e</b>	236 (0,76), 303 (0,48), 373 (1,7)	<b>4j</b>	236 (1,5), 295 (1,1)
<b>1f<sup>b)</sup></b>	240, 265, 375	<b>4k</b>	226 (2,2), 285 (0,85)
<b>1g<sup>b)</sup></b>	400	<b>4m</b>	297 (1,6)

<sup>a)</sup> Enregistrés sur un appareil Cary 14 dans le méthanol  $\lambda_{\text{nm}}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-4}$ ). <sup>b)</sup> Spectres qualitatifs.  
<sup>c)</sup> Spectre non enregistré.

1407 et 1415  $\text{cm}^{-1}$ , 1200 et 1240  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux fréquences de vibration asymétriques ( $\nu_a$ ) et symétriques ( $\nu_s$ ) du groupement azo (N=N) en configuration *trans* [5]. L'étude du déplacement de ces bandes en fonction des substituants permet d'obtenir des informations sur le déplacement de l'équilibre tautomère. Deux autres bandes entre 1610 et 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) et entre 1510 et 1530  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) sont attribuées au cycle isoxazolyle [7] [8]. En <sup>1</sup>H-RMN. les déplacements chimiques des groupes méthyle en position 4 ( $2,06 \pm 0,1$  ppm/TMS) et en position 3 ( $2,2 \pm 0,2$ ) correspondent sensiblement à ceux observés dans les aryl-5 et hétéroaryl-5-diméthyl-3,4-isoxazoles [2].

**5****6****7**

La structure des arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 (**4**) a été établie par comparaison de leurs caractéristiques spectroscopiques (UV., IR., <sup>1</sup>H-RMN.) avec celles de composés de structure voisine tels que les alkyl-3-arylhydrazo-4-isoxazolones-5 **5** [9] et la diméthyl-3,4-phényl-1-phénylazo-4-pyrazolone-5 (**6**) [10]. Les spectres UV. présentent deux bandes d'absorption d'intensités voisines: entre 280 et 300 nm (groupement arylazo) [11] et entre 220-225 nm (fonction carbonyle de l'isoxazolone-5). En IR., la bande  $\bar{\nu}$  (C=O) entre 1810 et 1818  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique du carbonyle et la forme C-4 H des isoxazolones-5 [7] [8]. Une autre bande entre 1430 et 1440  $\text{cm}^{-1}$  correspond à  $\bar{\nu}_a$  (N=N) non conjugué [12] et la bande entre 1580-1585  $\text{cm}^{-1}$  est vraisemblablement une vibration du groupe C=C du cycle aromatique. En <sup>1</sup>H-RMN. le déplacement chimique des protons CH<sub>3</sub>-C(4) (1,78-1,96 ppm) conforme à celui observé dans la diméthyl-3,4-phényl-1-phénylazo-4-pyrazolone-5 (**6**) (1,85 ppm) permet d'éliminer une structure telle que **7**. Les protons CH<sub>3</sub>-C(3) résonnent entre 2,02 et 2,16 ppm (2,13 pour le composé **6**). Ces deux groupes méthyle sont normalement plus blindés que ceux du cycle isoxazolyle dans les triazènes, comme le montre le spectre <sup>1</sup>H-RMN. de **4m** (CH<sub>3</sub>-C(3) 2,31 et CH<sub>3</sub>-C(4) 2,25 ppm). Le spectre de masse de **4m** malgré l'absence de pic moléculaire confirme également cette structure (cf. Schéma 3).



**2. Décomposition thermique des triazènes 1 et des arylazodiméthyl-3,4-isoxazolones-5 4; comportement en milieu acide.** - 2.1. Dans les substrats aromatiques et dans la diméthyl-3,5-pyridine. Les triazènes 1 décomposés à 80° dans le benzène, le *p*-xylène, le *p*-isopropyltoluène, l'*o*-dichlorobenzène et la diméthyl-3,5-pyridine conduisent à l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole 3 et aux biaryles 8a-8d (ou aux aryl-2- et -4-diméthyl-3,5-pyridines 8e dans le cas de la diméthyl-3,5-pyridine).

Avec le benzène et le *p*-xylène, on obtient un seul produit 8a resp. 8b, provenant de la substitution homolytique des radicaux aryle sur le substrat alors qu'avec le *p*-isopropyltoluène, l'*o*-dichlorobenzène et la diméthyl-3,5-pyridine, on obtient dans chaque cas deux isomères (indiqués par 8c, 8d et 8e resp.) dans des proportions sensiblement identiques quelle que soit la nature du radical aryle.

Schéma 4. Décomposition des triazènes 1 et des arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 4 dans les substrats aromatiques, le DMSO et l'acide trifluoroacétique

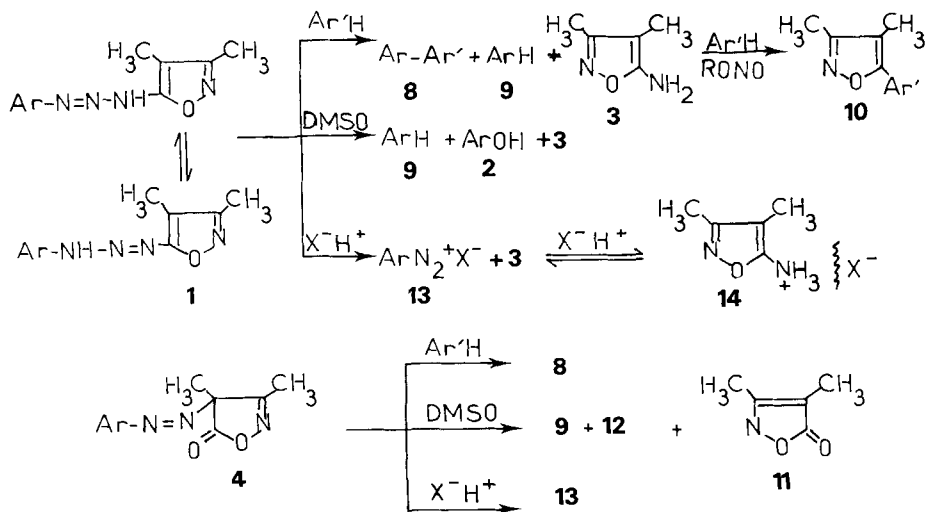
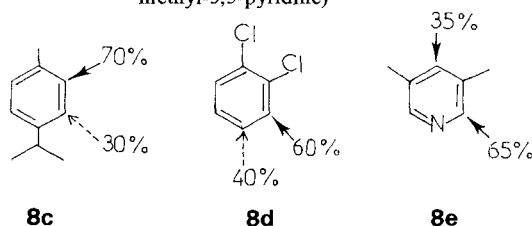


Schéma 5. Pourcentages de substitution ( $\pm 3\%$ ) obtenus par action des radicaux aryle (libérés par décomposition thermique des triazènes **1**, dans le *p*-isopropyltoluène, l'*o*-dichlorobenzène et la diméthyl-3,5-pyridine)



Les hydrocarbures aromatiques **9** provenant de l'abstraction d'hydrogène de ces substrats par les radicaux aryle libérés dans le milieu ont également été observés, en faible quantité.

Si l'on effectue cette décomposition en présence de nitrite d'isopentyle, les aryl-5-diméthyl-3,4-isoxazoles **10** [2] se forment ( $\approx 25\%$  par rapport aux biaryles **8**), ce qui confirme la formation de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) dans le traitement thermique.

La décomposition thermique des arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 **4** dans les mêmes substrats en l'absence de nitrite conduit aux biaryles **8** et vraisemblablement à la diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**11**) instable [6]. La présence en  $^1\text{H-RMN}$ . de nombreux signaux entre 1,50 et 2,50 ppm ne permet pas d'identifier **11** avec certitude. Néanmoins, ce produit a été trouvé parmi les produits de décomposition en milieu acide des arylazoisoxazolones-5 **4** (cf. *Tabl. 4*) et d'après le *Schéma 4*, on voit que les produits qui dérivent de la partie hétérocyclique de **1** et **4** sont les mêmes quel que soit le milieu. Ces résultats ne sont pas modifiés en présence de nitrite d'isopentyle.

2.2. *Dans le diméthylsulfoxyde.* A  $120^\circ$  dans le DMSO, les triazènes **1** donnent essentiellement les hydrocarbures aromatiques **9**, les phénols **12** et l'amine **3**. La formation des phénols **12** et des hydrocarbures **9** a été signalée par *Hirose et al.* [13] lors de la décomposition du tétrafluoroborate de *p*-nitrobenzènediazonium dans le DMSO à  $50^\circ$ . Les mêmes produits ont été obtenus avec les arylazo-4-isoxazolones-5 **4**, la diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**11**) remplaçant l'amine **3**. Ces réactions suivies en  $^1\text{H-RMN}$ . dynamique entre  $80$  et  $120^\circ$  donnent lieu à des effets P.(A).N.I.C. très caractéristiques [14].

2.3. *En milieu acide.* Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide trifluoroacétique à la solution deutérochloroformique des triazènes **1**, on observe en  $^1\text{H-RMN}$ . un mélange des sels d'aryldiazonium **13** déjà identifiés [1] et d'amine **3** (en équilibre avec le sel d'ammonium **14**). Les arylazo-4-isoxazolones-5 **4** ont un comportement analogue et conduisent aux sels d'aryldiazonium **13** et à la diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**11**). Les valeurs  $^1\text{H-RMN}$ . des produits obtenus sont consignés dans le *Tableau 4*.

3. *Alkylation des triazènes 1.* - Dans les conditions de la catalyse par transfert de phase [15], les triazènes **1** s'alkylent exclusivement en alkyl-3-aryl-3-(diméthyl-3,4-isoxazolyl-5)-1-triazènes **15** dont les structures ont été établies (cf. *Tabl. 5*) à l'aide des spectres  $^1\text{H}$ - et  $^{13}\text{C}$ -RMN.<sup>3</sup>).

Tableau 4. Déplacements chimiques<sup>a)</sup> des protons des principaux produits résultant de la décomposition en milieu acide du triazène **1f** et des arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-**5 4f** et **4i**

Produits <sup>b)</sup>	Solvants	 (a) (b)		 (d) (c)	 (e) (f)	 (g) (h)					
		a'(d)	b'(f)				a(d)	b(d)	c(q)	d(t)	e(s)
<b>1f</b>	CDCl <sub>3</sub>	-	-	7,96	7,38	4,27	1,30	2,18	2,04	-	-
<b>13f</b>	CDCl <sub>3</sub> +CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D	-	-	8,67	8,48	4,50	1,42	-	-	-	-
<b>3</b>	CDCl <sub>3</sub> +CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D	-	-	-	-	-	-	2,14	1,70	-	-
<b>14</b>	CDCl <sub>3</sub> +CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D	-	-	-	-	-	-	2,38	1,93	-	-
<b>4f</b>	CDCl <sub>3</sub>	-	-	8,18	7,79	4,43	1,42	-	-	2,12	1,93
<b>11</b>	CDCl <sub>3</sub> +CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D	-	-	-	-	-	-	-	-	2,20 <sup>c)</sup>	1,76 <sup>c)</sup>
<b>4i</b>	CDCl <sub>3</sub>	7,68	7,52	-	-	-	-	-	-	2,10	1,90
<b>13i</b>	CDCl <sub>3</sub> +CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D	8,48	8,18	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a)</sup> cf. Tableau 1.

<sup>b)</sup> Correspondant aux réactions: **1f**  $\xrightarrow{H^+}$  **13f**+**3** = **14** et **4f** (ou **4i**)  $\rightarrow$  **13f** (ou **13i**)+**11**.

<sup>c)</sup> Les légères différences observées entre ces valeurs et celles données par Verducci & Jacquier [8] pour la diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (CH<sub>3</sub>-C(3) 2,17, CH<sub>3</sub>-C(4) 1,7 ppm dans CDCl<sub>3</sub>) peuvent être dues soit à un effet de solvant, soit à un décalage du TMS.

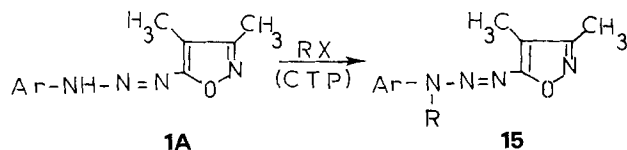
<sup>d)</sup> Les constantes de couplage sont:  $J_{a,b'}$  = 1,9 et  $J_{d,c}$  = 7 Hz.

 Tableau 5. Alkyl-3-aryl-3-(diméthyl-3,4-isoxazolyl-5)-1-triazènes **15**

Composés	Rt(%)	F°	Formule brute <sup>a)</sup>	CCM. <sup>b)</sup> Rf	<sup>1</sup> H-RMN. (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>c)</sup>
<b>15a</b> R = CH <sub>3</sub> , Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85	117-118	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O (230,3)	0,23	7,57-7,1 (m, 5 H); 3,65 (s, 3 H); 2,20 (s, 3 H); 2,05 (s, 3 H)
<b>15b</b> R = CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> , Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	104-106	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O (244,3)	0,25	7,7-7,0 (m, 5 H); 4,3 (q, J = 7, 2 H); 4,24 (s, 3 H); 2,08 (s, 3 H); 2,08 (s, 3 H); 1,3 (t, J = 7, 3 H)
<b>15c</b> R = CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> , Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	88-89	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O (256,3)	0,27	7,7-6,9 (m, 5 H); 2,27 (s, 3 H); 2,1 (s, 3 H)
<b>15d</b> R = n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75	62-63	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O (272,3)	0,30	7,7-7,0 (m, 5 H); 4,3 (t, J = 7, 2 H); 2,24 (s, 3 H); 2,1 (s, 3 H); 2,0-1,3 (m, 4 H); 0,96 (t, J = 7, 3 H)
<b>15e</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> , Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	120-122	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O (306,4)	0,31	7,7-7,0 (m, 10 H); 5,47 (s, 2 H); 2,2 (s, 3 H); 2,02 (s, 3 H)
<b>15f</b> R = CH <sub>3</sub> , Ar = p-EtCO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	98-100	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (304,3)	0,10	8,1 (d, J = 8, 2 H); 7,5 (d, J = 8, 2 H); 4,38 (q, J = 7, 2 H); 3,72 (s, 3 H); 2,28 (s, 3 H); 2,12 (s, 3 H); 1,43 (t, J = 7, 3 H)

<sup>a)</sup> Microanalyses: C ± 0,3, H ± 0,15, N ± 0,2%. <sup>b)</sup> Sur plaques de silice HF 254 + 366 Merck, éluées avec benzène/acétate d'éthyle 9:1. <sup>c)</sup> cf. Tableau 1, d).





**4. Réactions secondaires.** - 3.1. *Avec les substrats aromatiques et la diméthyl-3,5-pyridine.* Les principales réactions secondaires observées avec le *p*-isopropyltoluène et la diméthyl-3,5-pyridine sont des abstractions d'hydrogène sur les chaînes latérales de ces substrats conduisant à des radicaux benzyliques stabilisés par résonance. Ceux-ci réagissent ensuite par dimérisation et recombinaison en cage (*cf. Schéma 6*). Ces réactions bien connues dans le cas des peroxydes [16] sont observées non seulement avec les triazènes **1** mais aussi avec les arylazoisoxazolones-5 **4**; les radicaux aryle libérés au cours de ces réactions semblent donc responsables de l'abstraction d'hydrogène, comme le montre d'ailleurs la formation des hydrocarbures aromatiques correspondants **9**.

Lors de la décomposition du triazène **1f** dans le *p*-isopropyltoluène, nous avons isolé le dimère **16** ( $\approx 12\%$  par rapport aux biaryles **8c**) identifié à l'aide d'un échantillon témoin obtenu par décomposition thermique du peroxyde de *t*-butyle dans le même substrat. Il est accompagné, en faibles quantités, de deux produits de même masse moléculaire auxquels nous avons attribué les structures **17** et **18**. Avec la diméthyl-3,5-pyridine, nous avons également caractérisé un produit de dimérisation, le bis(méthyl-5-pyridyl-3)-1,2-éthane (**19**). Un échantillon témoin a été obtenu par décomposition thermique du peroxyde de *t*-butyle dans le substrat.

Enfin, la décomposition thermique de la dichloro-2,4-phénylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**4h**) dans le DMSO donne un produit de masse  $M^+ = 210$  (33%)

Schéma 6. Réaction de dimérisation et de recombinaison des radicaux libérés par abstraction d'hydrogène des chaînes latérales du *p*-isopropyltoluène

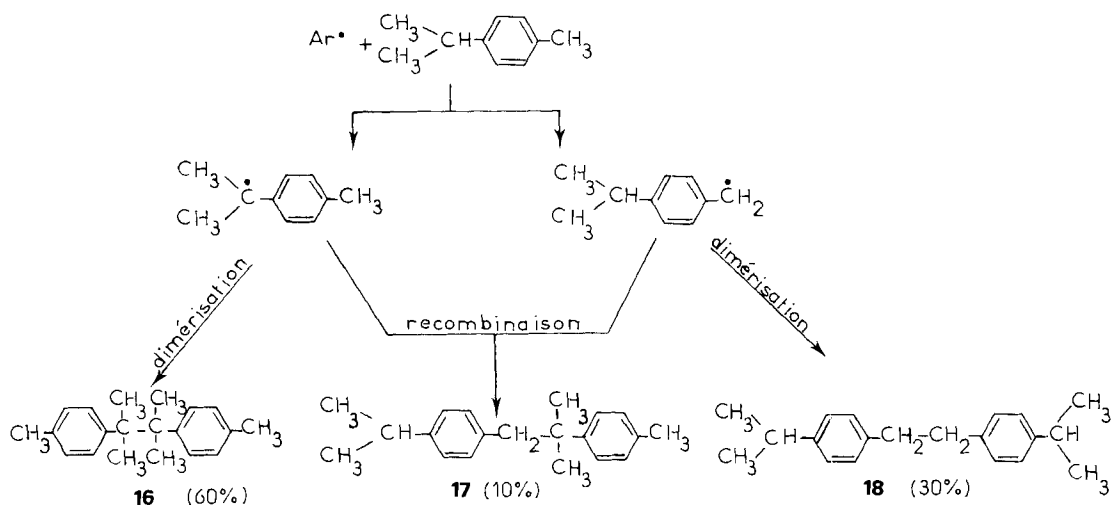
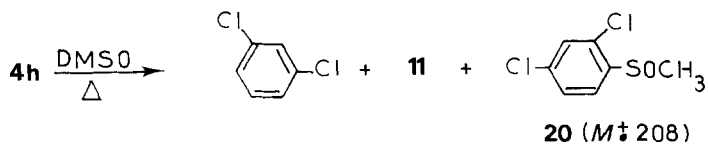


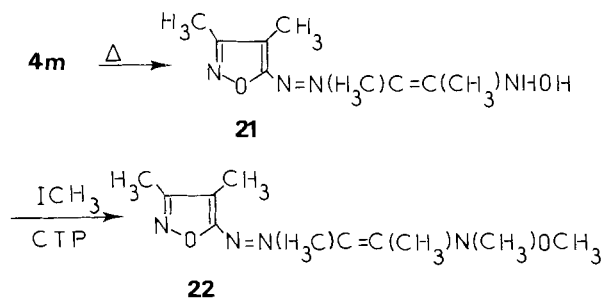
Schéma 7



et 208 (50%) avec pic de base  $M^+ - CH_3 = 195$  (69%) et 193 (100%) auquel nous avons attribué la structure **20** par analogie avec les produits observés par Hirose *et al.* [13] dans la décomposition des tétrafluoroborates d'aryldiazonium dans le DMSO.

3.2. Avec l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) et le nitrite de sodium. Au cours de la diazotation par le nitrite de sodium (ou d'isopentyle) de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) en milieu acétique, deux produits différents sont obtenus suivant la température de la réaction. Entre 0 et 5°, on obtient la (diméthyl-3,4-isoxazolyl-5)-azo-4-diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**4m**) (cf. paragraphe suivant). Entre 25 et 30°, avec des quantités plus importantes d'amine ( $\approx 0,15$  mmol), la réaction est fortement exothermique et un autre produit est obtenu. La comparaison des déplacements chimiques en  $^{13}C$ -RMN. avec ceux des arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 **4**, indique la présence d'un cycle diméthyl-3,4-isoxazolone-5 ou diméthyl-3,4-isoxazolylimino-5. Les spectres  $^1H$ - et  $^{13}C$ -RMN. indiquent, de plus, la présence de deux autres groupements méthyle dans un environnement très semblable. En IR. l'absence de la bande  $\bar{\nu}$  (C=O) à  $1815\text{ cm}^{-1}$  élimine la structure isoxazolone-5, par contre, la bande à  $3335\text{ cm}^{-1}$  et le déplacement chimique à 10,1 ppm en  $^1H$ -RMN. sont compatibles avec la présence de la fonction hydroxylamine. Le spectre IR. présente des bandes à  $3195\text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{\nu}$  (O-H)),  $1645\text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{\nu}$  (-C=N-)),  $1530\text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{\nu}$  (C-N) et  $\delta$  (N-H)),  $1140\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  (C-O) et  $935\text{ cm}^{-1}$  ( $\bar{\nu}$  (N-O)). L'ensemble de ces données, l'examen du spectre de masse et l'analyse permettent de proposer pour ce produit la structure de l'hydroxylamine **21**. En spectrométrie de masse, les fragments de faible abondance à  $m/z = 178$  ( $M - NHOH$ ) $^+$ , 124 (cation diméthyl-3,4-isoxazolyl-5-azo) et 96 (cation diméthyl-3,4-isoxazole-5) semblent confirmer cette structure. La méthylation de **21** dans les conditions de la catalyse par transfert de phase conduit au dérivé diméthylé **22** ( $^1H$ -RMN.: 3,95 (N-OCH<sub>3</sub>) et 3,20 (N-CH<sub>3</sub>)).

Schéma 8



La structure des produits **4m** et **21** est donc très différente de celle proposée [17] pour les produits de dégradation et de dimérisation obtenus par diazotation par l'acide nitreux de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) en milieu chlorhydrique. Le composé **21** proviendrait de la décomposition thermique en milieu acide de l'isoxazolone-5 **4m** puisque par recristallisation de celle-ci dans un mélange heptane/chloroforme (mais non dans benzène/éthanol par exemple), nous avons obtenu le même produit. Le cycle de l'isoxazolone **4m** s'ouvrirait avec fixation d'une molécule d'eau et élimination de gaz carbonique.

### 5. Mécanisme de formation des triazènes **1** et des arylazo-4-isoxazolones-5 **4**.

Si le mécanisme de formation des triazènes **1** est classique (attaque du doublet de l'atome d'azote de l'amine sur le cation diazonium et élimination d'une molécule d'acide), il n'en est pas de même pour la formation des arylazo-4-isoxazolones-5 **4**. Certaines hypothèses ont été éliminées: i) hydrolyse en milieu acide d'une nitrosamine [18] ou de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) [19] en diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**11**); cela n'expliquerait pas l'influence des substituants sur les sels d'aryldiazonium; ii) attaque d'une deuxième molécule de sel d'aryldiazonium sur les triazènes **1A**. En effet, les triazènes que nous avons isolés **1a-e**, **1f**, **1g**, se trouvent essentiellement (90-95%) sous la forme **A**<sup>3</sup>, sous l'action des sels d'aryldiazonium ils ne conduisent pas aux isoxazolones-5 **4** en quantité appréciable. Nous proposons donc deux mécanismes (Schéma 9).

1) Les sels d'aryldiazonium **2h-k** (diCl-2,4-, diCl-3,5-, triCl-2,3,4-, triCl-2,3,5-) et les sels d'hétéroaryldiazonium **2l, m** (pyridyl-3 et diméthyl-3,4-isoxazolyl-5) forment transitoirement avec l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) les triazènes sous la forme **1B**. Celle-ci évolue ensuite vers les formes **C** ou **D** plus stables car plus conjuguées. Dans le cas des sels **2** avec des substituants donneurs, l'évolution des triazènes se ferait vers la forme **1A**, mais les rendements sont faibles par suite de l'instabilité des sels d'aryldiazonium et des formes **B** correspondantes.

L'attaque d'une deuxième molécule de sel d'aryldiazonium **2** sur la forme **C** conduit ensuite à l'intermédiaire **E** puis après hydrolyse acide, aux arylazo-4-

Schéma 9. Mécanisme de formation des arylazo-4 isoxazolones-5 **4**.

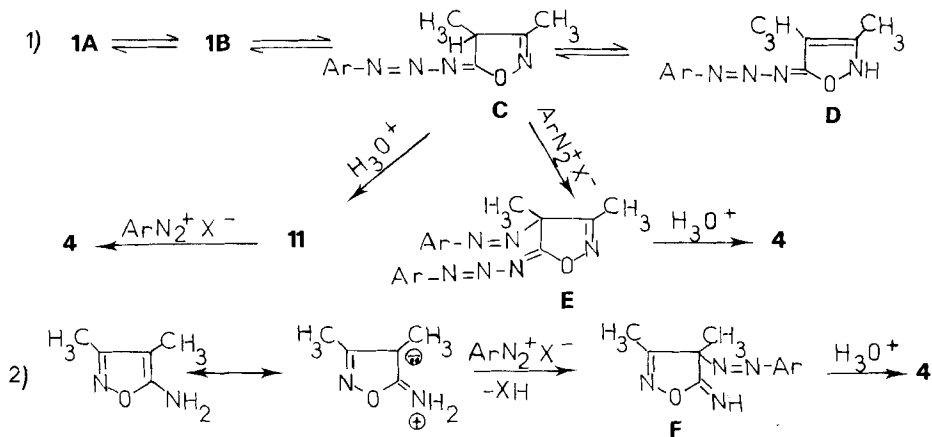


Schéma 10

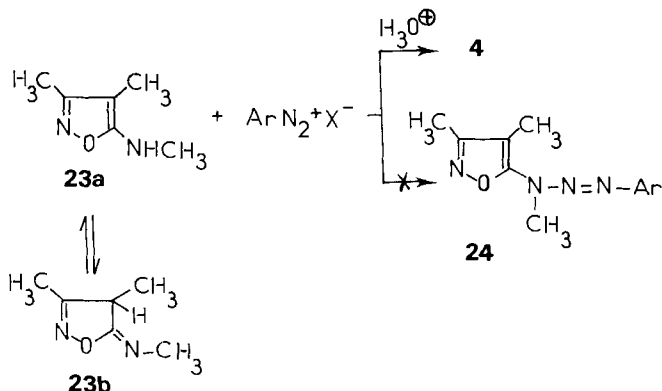
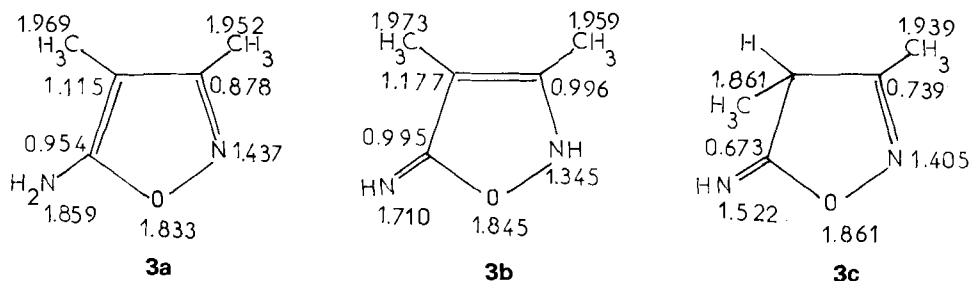


Schéma 11. Densités de charge dans l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole et ses formes protomères



isoxazolones-5 **4**. L'hydrolyse de **C** ou **D** peut aussi conduire à la diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**11**), avec attaque d'une deuxième molécule de sel d'aryldiazonium **2** pour donner les isoxazolones **4**.

2) Les sels d'aryldiazonium fortement électrophiles peuvent attaquer sur le C(4) du cycle isoxazole et non sur la fonction amine. L'hydrolyse acide de l'intermédiaire **F** ainsi obtenu conduit également aux isoxazolones-5 **4**. Cette deuxième possibilité repose sur la formation des isoxazolones-5 **4** par action des sels d'aryldiazonium sur les dérivés *N*-mono- **23** et *N*-diméthylés de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole. Avec le dérivé monométhylé **23**, nous n'avons pas obtenu les triazènes **24**.

Cette hypothèse est corroborée par la forte densité de charge portée par le C(4), comme le montrent les calculs théoriques effectués par la méthode HMO [20]<sup>5)</sup> (cf. Schéma 11).

**Conclusion.** - L'action des sels d'aryldiazonium **2** sur l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) conduit soit à des triazènes **1**, soit à des arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 **4**, suivant que l'attaque se fait sur la fonction amine en 5 ou sur C(4). Cette réaction constitue une méthode originale de synthèse d'isoxazolones-5 qui auraient des propriétés fongicides [21]. Les données spectroscopiques et les calculs

<sup>5)</sup> Ces calculs ont été effectués avec un ordinateur IBM 1130 et IBM 360/65.

théoriques montrent que la forme stable des triazènes dissymétriques **1** est **1A** où l'hétérocycle est conjugué avec le chromophore azo. Les anions dérivés de ces triazènes sont alkylés principalement sur l'azote adjacent au groupement aryle. En milieu acide ou sous l'action de la chaleur, la forme réactive de ces triazènes est la forme protomère **1B**.

### Partie expérimentale

**Généralités.** Les produits suivants: (*Fluka*), amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**), nitrite d'isopentyle, *p*-fluoroaniline, *p*-chloroaniline, *p*-bromoaniline, benzocaïne, *p*-aminoacétophénone, amino-3-pyridine (*Prolabo*), aniline, *p*-anisidine, *m*-nitraniline (*Carlo Erba*), *p*-nitraniline ont été utilisés tels quels. Les dichloro-2,4-, -3,5-, trichloro-2,3,4- et trichloro-2,3,5-anilines nous ont été aimablement fournies par la Société *Rhône-Poulenc*. Les tétrafluoroborates d'aryldiazonium ont été préparés selon [22].

Les analyses chromatographiques: CCM. (silice *Merck* HF 254 + 366, benzène ou benzène/méthanol 9:1), CG. colonnes Apiézon L (A), OV 1 (B), OV 225 (C) et silicone SE 30 (D) et les analyses spectroscopiques: UV. ( $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ ), méthanol), IR. ( $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $^1\text{H}$ -RMN. ( $\delta$  ppm/TMS),  $^{13}\text{C}$ -RMN. ( $\delta$  ppm/TMS, DMSO( $D_6$ )) et CG./SM. ont été réalisées avec les appareils décrits dans [23].

**1. Synthèses.** - *Triazènes 1a-1g.* 20 mmol d'arylamine sont diazotées de la façon habituelle dans acide chlorhydrique concentré (5 ml) par une quantité équimolaire de  $\text{NaNO}_2$  en solution aqueuse saturée. La solution de sel d'aryldiazonium est ensuite versée goutte à goutte sous agitation dans une solution de 20 mmol d'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) dans l'éthanol (5 ml) et l'eau (10 ml). Après 20 min, le mélange réactionnel est versé sur de la glace et le milieu est tamponné par une solution aqueuse saturée d'acétate de sodium. Après 24 h sous agitation, le précipité formé est essoré, lavé à l'eau puis à l'éthanol et séché. Les produits obtenus sont suffisamment purs ou recristallisés dans l'éthanol. Ils sont colorés en jaune ou jaune-orangé et fondent avec explosion entre 160 et 210°. Rt. 15 à 20%. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans les *Tableaux 1* et *3*.

*Arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 4f-4m.* Selon le mode opératoire ci-dessus, la précipitation des isoxazolones **5 4** est immédiate en milieu tamponné. Les produits recristallisés dans l'éthanol sont jaunes et fondent avec explosion. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans les *Tableaux 2* et *3*.

(*Diméthyl-3,4-isoxazolyl-5*)-azo-4-diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**4m**). a) A 20 mmol (2,2 g) d'amine **3** dans 5 ml d'acide acétique et 5 ml d'eau à 0°, on ajoute goutte à goutte sous agitation 20 mmol (2,35 g) de nitrite d'isopentyle. La formation de **4m** suivie en CCM. (Rf 0,35,  $\text{CHCl}_3$ ) est très rapide. Après 10 min, le mélange réactionnel traité comme précédemment donne un précipité jaune lavé à l'éther de pétrole, séché et recristallisé dans un mélange benzène/éther de pétrole. Rt. 85%, paillettes jaunes, F. 80-82°. - UV. (méthanol): 297 ( $1,06 \cdot 10^4$ ). - IR.: 2920<sub>w</sub>, 1814<sub>s</sub>, 1480, 1450, 1435, 1390, 1190, 1130, 1095<sub>s</sub>, 1000, 873. -  $^1\text{H}$ -RMN. (R-32,  $\text{CDCl}_3$ ): 2,35 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$  isoxazolyle-5); 2,22 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$  isoxazolyle-5); 2,1 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$  isoxazolone-5); 1,9 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$  isoxazolone-5). -  $^{13}\text{C}$ -RMN. (CFT-20): 166,73 (C(3) isoxazolyle-5); 162,18 (C(5) isoxazolone-5); 161,86 (C(4) isoxazolyle-5); 160,36 (C(3) isoxazolone-5); 108,32 (C(5) isoxazolyle-5); 84,64 (C(4) isoxazolone-5); 10,09 ( $\text{CH}_3-\text{C}(4)$  isoxazolyle-5); 6,5 ( $\text{CH}_3-\text{C}(3)$  isoxazolyle-5 et isoxazolone-5); 5,65 ( $\text{CH}_3-\text{C}(4)$  isoxazolone-5). - SM. (MS 9, 70 eV): 236 ( $M^+$  absent), 124 (45), 113 (4), 96 (6), 85 (8), 80 (6,5), 68 (21), 56 (6), 55 (22,5), 54 (14), 53 (22,5), 52 (8), 44 (14), 43 (9), 42 (100), 41 (30), 39 (18).

Analyse: cf. *Tableau 2*.

b) En traitant 20 mmol (2,2 g) d'amine **3** en solution dans acide chlorhydrique concentré (5 ml) par 20 mmol (1,38 g) de  $\text{NaNO}_2$  entre 0 et 5°, **4m** a été obtenu avec un rendement de 80%.

*Hydroxylamine 21.* A 0,15 mol (16,6 g) d'amine **3** dans 50 ml d'acide acétique, on ajoute goutte à goutte à température ordinaire 0,1 mol (6,9 g) de  $\text{NaNO}_2$  en solution aqueuse saturée. La température de la réaction s'élève à 60-70° et on laisse la réaction s'entretenir d'elle-même. Après traitement habituel et recristallisation (éthanol/eau 1:1 ou benzène/éthanol 10:1), on obtient **21**, jaune, Rt. 43%, F. 218-220°. CCM.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ /acétone 9:1, Rf 0,10, coloration bleue à l'acide phosphomolybdique. - IR. (KBr): 3335 (N-H), 3195 (OH), 1645 (C=N). -  $^1\text{H}$ -RMN. ( $\text{CDCl}_3$ ): 11,30 et 10,10 (2s,  $2 \times 1\text{H}$ , NHOH); 2,08 (s, 3 H); 2,06 (s, 3 H); 2,0 (s, 6 H). -  $^{13}\text{C}$ -RMN. (CFT-20): 162,90 (C(5)); 161,25 (C(3)); 89,72 (C(4)); 11,0 ( $\text{CH}_3\text{C}(3)$ ); 10,0 et 9,30 ( $2 \times \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$ ); 6,80 ( $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ ). - SM. (MS 9, 70 eV): 210 (24),

193 (10), 178, 151, 124 (8,5), 111 (7), 100 (14), 98 (14), 96, 84 (6,5), 81 (9), 80 (11), 69 (12,5), 68 (47,5), 58 (13), 57 (8), 55 (8), 54 (13), 53 (13), 43 (44), 42 (100), 41 (29), 40 (8,5), 39 (14).

$C_9H_{14}N_4O_2$  (210,2) Calc. C 51,4 H 6,7 N 26,7% Tr. C 51,5 H 6,8 N 26,35%

*Alkyl-3-aryl-3-(diméthyl-3,4-isoxazolyl-5)-1-triazènes 15.* Un mélange constitué de 5 mmol de triazène **1a** ou **1f**, 10 mmol d'halogénure d'alkyle, 0,3 à 0,5 mmol de chlorure de triéthylbenzylammonium, 15 ml d'une solution de  $Na_2CO_3$  à 50% et 25 ml de benzène sont chauffés à 50° pendant environ 1 h sous agitation énergique. Après refroidissement, la couche organique est décantée, lavée 3 fois à l'eau pour éliminer le catalyseur et séchée ( $MgSO_4$ ). Après évaporation du benzène à l'évaporateur rotatif, le résidu est lavé à l'éther de pétrole et précipité à froid. Les triazènes *N*-alkylés **15** (75 à 90%) sont recristallisés dans l'éthanol. Les caractéristiques sont rassemblées dans le *Tableau 5*.

## 2. Décomposition thermique des triazènes **1** et des arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 **4**.



*2.1. Dans les substrats aromatiques et hétéroaromatiques. Biaryles 8a-8d et arylpyridines 8e.* On chauffe 5 mmol de triazènes **1** pendant 3 à 4 h entre 70 et 80° dans 0,2 mol de substrat (benzène, *p*-xylène, *p*-isopropyltoluène, *o*-dichlorobenzène ou diméthyl-3,5-pyridine). Après élimination sous pression réduite du substrat en excès, le résidu est analysé par CCM. pour mettre en évidence l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) (Rf 0,40, benzène/méthanol 10:1, coloration bleue caractéristique des amines avec l'acide phosphomolybdique). Le mélange est ensuite analysé en CG.

Avec le benzène et le *p*-xylène, les produits majeurs de la réaction sont respectivement les arylbenzènes **8a** et les diméthyl-2,5-aryl-1-benzènes **8b**. Avec le *p*-isopropyltoluène, l'*o*-dichlorobenzène et la diméthyl-3,5-pyridine, il se forme 2 isomères dont les proportions relatives (à  $\pm 2\%$ ) et les temps de rétention (s) sont rassemblés dans le *Tableau 6*. Les échantillons témoins sont obtenus par décomposition aprotique des arylamines correspondantes en présence de nitrite d'isopentyle dans les substrats précédents.

La décomposition de 10 mmol de **1** dans 0,5 mol (68,5 g) de diméthyl-3,5-pyridine en présence de 15 mmol (1,76 g) de nitrite d'isopentyle donne les isoxazolyl-5-pyridines **10** et les arylpyridines **8e** dans les proportions relatives (CG.) de 30% avec **1e**, 24,7% avec **1f** et 17,5% avec **1g**.

La décomposition thermique des arylazo-4-isoxazolones-5 **4** a été effectuée en l'absence de nitrite, selon le mode opératoire et dans les substrats utilisés avec les triazènes **1**. Les biaryles **8** sont

Tableau 6. Proportions relatives ( $\% \pm 2$ ) et temps de rétention (s) des biaryles isomères **8** obtenus par décomposition thermique des triazènes **1** ou des arylazoisoxazolones-5 **4** dans le *p*-isopropyltoluène et la diméthyl-3,5-pyridine<sup>a</sup>

Substrats (Ar'H) Radicaux Ar				
			2+6	3+5
<b>a</b> $C_6H_5$	71 (240)	29 (204)	65 (253)	35 (201)
<b>b</b> $p-CH_3C_6H_4$	73 (410)	27 (340)	67 (230) <sup>ii</sup>	35 (190) <sup>ii</sup>
	73 (160) <sup>i</sup>	27 (140) <sup>i</sup>		
<b>e</b> $p-BrC_6H_4$	68 (510)	32 (425)	63 (360) <sup>i</sup>	37 (320)
<b>f</b> $p-EtCO_2C_6H_4$	66 (830) <sup>ii</sup>	34 (660) <sup>ii</sup>	62,5 (480) <sup>i</sup>	37,5 (370) <sup>i</sup>
	66 (250) <sup>iii</sup>	34 (217) <sup>iii</sup>		
<b>g</b> $p-NO_2C_6H_4$	68 (860) <sup>ii</sup>	32 (700) <sup>ii</sup>	63 (670) <sup>ii</sup>	37 (542) <sup>ii</sup>
<b>h</b> $diCl-2,4 C_6H_3$	68,5 (315) <sup>ii</sup>	31,5 (280) <sup>ii</sup>	58,5 (310) <sup>ii</sup>	41,5 (280) <sup>ii</sup>
<b>i</b> $diCl-3,5 C_6H_3$	66 (312)	44 (225)	70 (325)	30 (235)
<b>k</b> $triCl-2,3,5 C_6H_2$	70 (385) <sup>i</sup>	30 (335)	70 (323) <sup>i</sup>	30 (235) <sup>i</sup>
<b>l</b> (Pyridyl-3) $C_5H_4N-3$	70 (449)	30 (372)	66 (472)	34 (345)

<sup>a</sup>) Les temps de rétention en secondes donnés entre parenthèses ont été mesurés sur une colonne d'Apiézon L à 5%, KOH 5% (A), sur Chromosorb W AW HMDS, 80-100 mesh, à 200° (débit 20 ml) et à 250°; sur des colonnes OV 1 à 180° (B)<sup>ii</sup> et OV 225 (C)<sup>iii</sup> à 220°.

les principaux produits de la réaction. Les produits résultant de la dégradation de la diméthyl-3,4-isoxazolone 5 (**11**) n'ont pas été identifiés.

*Diméthyl-2,3-bis(p-tolyl-2,3)-butane (16)*. La décomposition thermique de 5 mmol (1,14 g) de triazène **1b** dans 0,2 mol (26,8 g) de *p*-isopropyltoluène dans les conditions précisées ci-dessus donne (CG. A, 200°) les biaryles isomères **8c** (40%) et 3 autres produits (60%) dont les proportions relatives déterminées à partir de la surface des pics et les temps de rétention (s) sont respectivement: 30% (1050), 60% (1270) et 10% (1390). Le produit le plus abondant a été identifié (CG./SM.) avec un échantillon témoin **16** obtenu en portant 4 h à reflux le *p*-isopropyltoluène en présence de peroxyde de *t*-butyle. Il est purifié par chromatographie sur colonne de silice *Merck* 60 éluée à l'éther de pétrole. F. 157° (éther de pétrole), CG. (C, 220°)  $a_T=2,2$  (par rapport au diphenyle). - <sup>1</sup>H-RMN. (R-32, CCl<sub>4</sub>): 6,93 (s, 8 H); 2,31 (s, 6 H); 1,29 (s, 12 H). - CG./SM. (80 eV): 266 (traces), 134 (18), 133 (100), 132 (18), 117 (11,5), 115 (15), 105 (28), 93 (10), 91 (8), 41 (10). Les 2 autres produits **17** et **18** sont des isomères du précédent. CG./SM. 266 (traces) et 133 (100%).

La décomposition thermique (conditions 2.1) de **1f** dans le *p*-isopropyltoluène conduit (CG. C, 200°) aux biaryles **8f** (-3=34%,  $a_T=2,4$  et -2=66%,  $a_T=3,0$ ), à **16** (18% par rapport à **8f**) et au *p*-aminobenzoate d'éthyle (5% par rapport à **8f**,  $a_T=1,65$ ).

*Bis(méthyl-5-pyridyl-3)-1,2-éthane (19)*. La décomposition de 1 mmol (0,23 g) de triazène **1b** dans 20 mmol (2,14 g) de diméthyl-3,5-pyridine 1 h à reflux donne (CG., A, 200°) les *p*-tolylpyridines isomères (-2=67%, -4=33%) et **19** (6% par rapport aux *p*-tolylpyridines), identique (CG./SM.) à un échantillon témoin obtenu en portant 4 h à reflux la diméthyl-3,5-pyridine (0,1 mol) en présence de peroxyde de *t*-butyle (0,01 mol): (80%), F. 80°. - IR.: 3600-3040 (bande large), 3000*m*, 2960*m*, 2830*m*, 1580*m*, 1560*m*, 1480*s*, 1260*w*, 1160*m*, 1150*m*, 1110*m*, 1040*m*, 1015*m*, 865*s*, 730*s*, 700*s*. - <sup>1</sup>H-RMN. (R-32, CDCl<sub>3</sub>): 8,19 (s, 2 H); 8,13 (s, 2 H); 7,15 (s, 2 H); 2,77 (s, 4 H); 2,19 (s, 6 H). - <sup>13</sup>C-RMN. (NV 14): 147,69 (C(6) pyr.); 146,88 (C(2) pyr.); 136,42 (C(4) pyr.); 135,94 (C(5) pyr.); 132,47 (C(3) pyr.); 33,45 (CH<sub>3</sub>); 17,83 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (222,2) Calc. C 79,2 H 7,54 N 13,2% Tr. C 78,84 H 7,32 N 12,98%

2.2. *Dans le DMSO*. Après décomposition thermique de 1 mmol de triazène **1** ou d'arylazo-4-isoxazolones-5 **4** dans 10 ml de DMSO pendant 15 min à reflux, le mélange est versé dans l'eau et extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther, le résidu analysé avec des échantillons témoins en CCM. (silice, benzène/acétate d'éthyle 9:1) montre la présence de l'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**) (cf. 2.1.), des phénols **12** en faible quantité < 5% et l'absence des arylamines. D'autres produits n'ont pu être identifiés. Les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, chlorobenzène, bromobenzène, nitrobenzène, benzoate d'éthyle, les di- et trichlorobenzènes et la pyridine sont identifiés par comparaison (CG., SM.) avec des échantillons témoins.

La décomposition de la (dichloro-2,4-phénylazo)-4-diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**4h**) dans le DMSO, donne en outre, le dichloro-2,4-phénylméthylsulfoxyde (**20**). - CG./SM.: 212 (6), 210 (33), 208 (50), 197 (11,5), 195 (69), 193 (100), 173 (19), 167 (8), 165 (15), 163 (8), 161 (19), 142 (8), 109 (11,5), 75 (11,5), 74 (8).

2.3. *En milieu acide*. 0,1 mmol de triazène **1** ou d'arylazoisoxazolone-5 **4** sont placés dans un tube de RMN. en solution dans 0,5 ml de DMSO(D<sub>6</sub>). A cette solution, on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide trifluoroacétique deutérié et on analyse immédiatement le mélange en <sup>1</sup>H-RMN. Avec le triazène **1f**, on observe la formation de sel d'aryldiazonium **13f** (identifié avec un échantillon de tétrafluoroborate d'aryldiazonium) et d'amino-5-diméthyl-3,4-isoxazole (**3**), en équilibre avec le sel d'ammonium correspondant **14**.

Les arylazo-4-diméthyl-3,4-isoxazolones-5 **4f** et **4i** conduisent également aux sels d'aryldiazonium **13f** et **13i** et à la diméthyl-3,4-isoxazolone-5 (**11**). Ces résultats sont consignés dans le *Tableau 4*.

Les auteurs remercient le Dr. L. Bouscasse (Marseille) et le Pr. C. Párkányi (El Paso) pour les calculs théoriques, le Pr. M. Chanon et le Dr. J. Elguero (Marseille) pour d'utiles suggestions.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *G. Vernin, C. Siv, J. Metzger, J. Elguero & A. Archavlis*, *Helv.* 60, 495 (1977).  
[2] *G. Vernin, C. Siv, S. Treppendahl & J. Metzger*, *Helv.* 59, 1705 (1976).  
[3] *A. E. Chichibabin & R. L. Persitz*, *J. Russ. phys. chem. Soc.* 57, 301 (1925); *P. Grammaticakis*, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 129; *W. W. Hartman & J. B. Dickey*, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, J. Wiley and Sons, New York 163 (1943); *V. O. Lukashevich & E. S. Lisitsyna*, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 160, 129 (1965).  
[4] *B. F. Day, T. W. Campbell & G. M. Coppinger*, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4687 (1951).  
[5] *S. Weckherlin & W. Lüttke*, *Tetrahedron Letters* 1964, 1711; *S. Weckherlin & W. Lüttke*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 700, 59 (1966); *R. Kuebler & W. Lüttke*, *Chem. Abstr.* 58, 13.317c (1963).  
[6] *D. Hadzi & J. Jan*, *Spectroscopy Letters* 1, 139 (1968).  
[7] *A. J. Boulton & A. R. Katritzky*, *Tetrahedron* 12, 41 (1961); *A. R. Katritzky, S. Øksne & A. J. Boulton*, *Tetrahedron* 18, 777 (1962).  
[8] *R. Jacquier, C. Petrus, F. Petrus & J. Verducci*, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 2690.  
[9] *L. A. Summers, P. F. H. Freeman & D. J. Shields*, *J. chem. Soc.* 1965, 3312.  
[10] *J. Elguero, R. Jacquier & G. Tarrago*, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 2990.  
[11] *A. Burawoy*, *J. chem. Soc.* 1937, 1805.  
[12] *W. L. Bowden, W. F. Little & T. J. Meyer*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 5084 (1973).  
[13] *Y. Hirose, G. H. Wahl & H. Zollinger*, *Helv.* 59, 1427 (1976).  
[14] *G. Vernin, C. Siv, J. Metzger, M. Chanon & A. Archavlis*, *Nouv. J. Chimie* 2, 625 (1978).  
[15] *G. Vernin & J. Metzger*, *Synthesis* 1978, 921.  
[16] *G. H. Williams*, 'Homolytic Aromatic Substitution', Pergamon Press, London 1960.  
[17] *N. Saito, T. Kurihara, S. Yasuda & M. Akagi*, *Yakugaku Zasshi* 90, 20 (1970), *Chem. Abstr.* 72, 90.353f (1970).  
[18] *H. Gelen & E. Giachetti*, *Z. Chem.* 8, 221 (1968).  
[19] *G. Speroni & E. Giachetti*, *Gazz. chim. Ital.* 83, 192 (1953).  
[20] *R. Zahradník, I. Tesarova & J. Pančir*, *Coll. Czech. chem. Commun.* 36, 2867 (1971); *C. Párkányi, A. Lablache-Combiér, I. Marko & H. Ofenberg*, *J. org. Chemistry* 41, 151 (1976).  
[21] *M. J. Geoghegan, J. A. Silk & L. A. Summers*, *Ann. appl. Biol.* 52, 33 (1963).  
[22] *M. F. W. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins*, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 2308 (1936).  
[23] *G. Vernin, J. Kister & J. Metzger*, *Helv.* 62, 21 (1979).