

Photolyse d'oxazirannes V (1) Comparaison entre le réarrangement thermique et photochimique d'oxazirannes à jonction spirannique

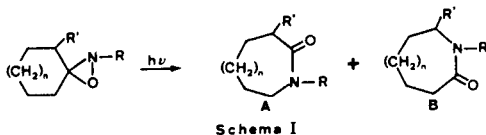
E. Oliveros, H. Antoun, M. Rivière et A. Lattes*

Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, 118, route de Narbonne
31077 Toulouse Cedex E.R.A. C.N.R.S. No 264

Reçu le 28 octobre 1975

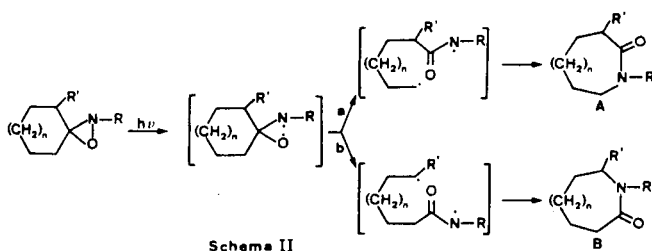
J. Heterocyclic Chem., 13, 623 (1976).

Nous avons montré que l'irradiation des oxazirannes à jonction spirannique conduit à la formation des lactames isomères (1,2). La réaction est régiosélective pour les oxazirannes dissymétriquement substitués en α de la jonction (schéma I).



Cette importante régiosélectivité remet en question le mécanisme du réarrangement photochimique des oxazirannes. En effet l'hypothèse la plus couramment avancée est une rupture homolytique de la liaison N-O (3), bien que certaines réserves aient été formulées pour l'intervention de ce diradical dans le cas où la formation d'oxazirannes est postulée à partir de précurseurs oximes (4,5) ou *N*-oxydes (6).

L'obtention de la lactame substituée en α du carbonyle (A, schéma II), qui suppose le passage par le radical carboné le moins substitué (voie a) semble peu compatible avec la formation d'un diradical, du moins au sens classique du terme.



Deux hypothèses essentielles peuvent expliquer ces faits expérimentaux:

- La première repose sur les récents travaux théoriques de Salem (7,8). Selon cet auteur, certains états décrivant les espèces moléculaires communément désignées comme

des diradicaux peuvent présenter un caractère zwitterionique.

- Une seconde interprétation suppose l'intervention d'un processus concerté. Dans cette éventualité il semblait logique d'espérer obtenir, par thermolyse, des résultats différents de ceux de la photolyse.

La thermolyse d'oxazirannes a été étudiée par Emmons (9). Il a montré qu'à 300° l'isobutyl-2-pentaméthylène-3,3 oxazirane conduit au *N*-isobutyl caprolactame. Le cas d'oxazirannes substitués en α de la jonction spirannique n'a pas été envisagé.

Nous avons donc repris cette réaction afin de déterminer plus précisément le seuil de thermolyse ainsi que l'influence des substituants sur l'azote et sur le cycle.

La thermolyse est effectuée de la manière suivante: sous courant d'azote, l'oxazirane s'écoule goutte à goutte à l'intérieur d'une colonne à remplissage de verre, maintenue à la température désirée à l'aide d'un four vertical. Pour les températures les plus hautes l'oxazirane est utilisé pur; aux températures inférieures une dilution (50/50) dans la décaline a été nécessaire du fait de la trop grande viscosité des produits.

Des résultats obtenus, consignés dans le tableau I, on peut dégager les observations suivantes:

- Le réarrangement en lactame s'effectue jusqu'à des températures relativement faibles. Cependant le rendement diminue avec la température et la réaction est alors concurrencée par une décomposition des oxazirannes conduisant essentiellement à des cyclanones, fait déjà signalé par Emmons (9).

- La régiosélectivité de la réaction est indépendante de la température.

- Les rendements et la régiosélectivité de la thermolyse sont inférieurs à ceux de la photolyse. Néanmoins l'isomère prépondérant est identique à celui obtenu lors du réarrangement photochimique.

La réaction décrite s'effectue donc aussi bien photochimiquement que thermiquement et cela avec la même

Oxaziranes	T°	Rdt.	A/B	Lactames
	320 250 180 120	55 40 30 0		
	330	60		
	375 320 250 180	60 45 30 < 10	65/35 70/30 70/30 -	
	320	50	65/35	
	320 250 180	60 50 45		
	320	60		

Tableau I

régiosélectivité bien que les proportions relatives des produits soient différentes.

Les difficultés rencontrées pour l'analyse théorique du processus de réarrangement ne permettent pas de conclure simplement. Toutefois les résultats expérimentaux nous semblent davantage en faveur d'un mécanisme par intermédiaires réactionnels que d'un mécanisme concerté.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Parite IV: E. Oliveros-Deshceres, M. Rivière, J. Parello et A. Lattes *Tetrahedron Letters*, 851 (1975).
- (2) E. Desherces, M. Rivière, J. Parello et A. Lattes, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 275, 581 (1972).
- (3) D. St. Black et K. G. Watson, *Aust. J. Chem.*, 26, 2505 (1973) et références citées.
- (4) H. Suginome et H. Takahashi, *Tetrahedron Letters*, 5119 (1970).
- (5) M. Cunningham, L. S. Ng. Lim. et G. Just. *Can. J. Chem.*, 49, 2891 (1971).
- (6) O. Buchardt, P. L. Kumler et C. Lohse, *Acta. Chem. Scand.*, 23, 159 (1969).
- (7) L. Salem et C. Rowland, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11, 92 (1972).
- (8) L. Salem, *Pure Appl. Chem.*, 33, 317 (1973).
- (9) W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5739 (1957).

English Summary

Thermolysis and photolysis of spiro-oxaziridines have been compared. These reactions proceed with the same regioselectivity.