

Synthèse de nouveaux composés hétérocycliques:
les diaza-4,5 pyrène, diaza-4,5 pyrène-4 *N*-oxyde et diaza-4,9 pyrène-4,9 di *N*-oxyde

Y. Mugnier et E. Laviron

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences,
6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France

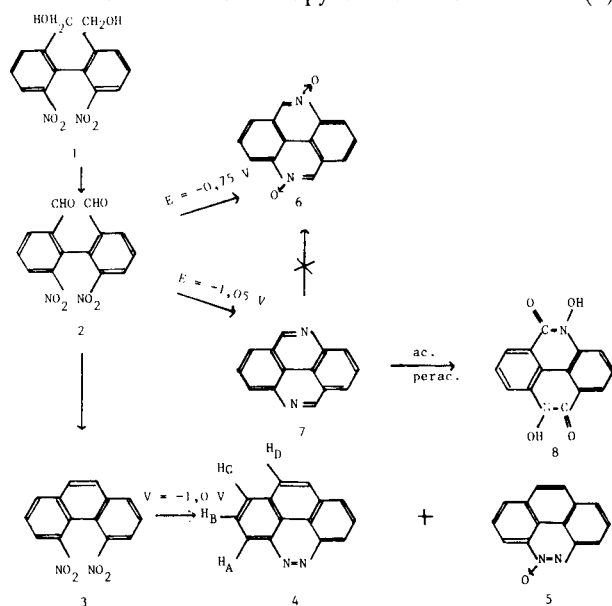
Reçu le 14 Septembre 1976

Le diaza-4,5 pyrène a été obtenu par cyclisation électrochimique à partir du dinitro-4,5 phénanthrène, lui-même préparé par cyclisation du dinitro-2,2' diformyl-6,6' biphenyle. La cyclisation électrochimique de ce dernier composé conduit au diaza-4,9 pyrène-4,9 di *N*-oxyde.

J. Heterocyclic Chem., 14, 351 (1977).

Monsieur:

La synthèse de dérivés hétérocycliques azotés à cycles condensés se heurte souvent à des difficultés. Ainsi, deux essais de préparation du diaza-4,5 pyrène (**4**) par cyclisation de la dihydroxyméthyl-1,10 benzo(c)cinoline(1) et par action de l'acide nitreux sur l'hydroxy-5 borazaro-5,4 pyrène (**2**) se sont avérés infructueux (le faible rendement (2%) de la seconde réaction n'a pas permis de caractériser le produit obtenu). De même, le diaza-4,9 pyrène-4,9 dioxyde (**6**) n'a pu être obtenu jusqu'ici, bien que le diaza-4,9 pyrène (**7**) lui-même soit connu (3): l'action de l'acide peracétique sur **7** conduit non pas à **6** mais à la dihydroxy-4,9 diaza-4,9 pyrène-5,10 dione (**8**) (3) (4). Les *N*-oxydes ne peuvent être obtenus que lorsque les positions 5 et 10 du diazapyrène sont substituées (3).



Nous avons réussi à synthétiser **4** et **6** par la suite de réactions indiquées dans le schéma. Les composés **2** à **6** n'étaient pas connus.

Le dinitro-2,2' dihydroxyméthyl-6,6' biphenyle (**1**) préparé par la méthode de Newman (5), a été oxydé par le bioxyde de manganèse, avec un rendement de 30%, en dialdéhyde correspondant **2** (p.f. 188°), qui a été identifié par ses spectres de masse (pic parent m/e 300) et rmn [deuteriochloroforme, H, s, 9,2 ppm (CHO)]. *Anal.* Calculé pour $C_{14}H_8N_2O_6$: C, 56,0; H, 2,7; N, 9,3. Trouvé: C, 56,0; H, 2,6; N, 9,5. L'aldéhyde a été cyclisé suivant la méthode de Bacon et Lindsay (6), avec un rendement de 38%, en dinitro-4,5 phénanthrène (**3**). Par suite de son insolubilité dans divers solvants, ce composé, qui fond à plus de 350°, n'a pas été recristallisé et a été utilisé à l'état brut. Il a été réduit électrochimiquement sur cathode de mercure en dihydroxylamine ($E = -1V/E.C.S.$; diméthylformamide 5%, éthanol 45%, eau 50%; tampon Britton-Robinson pH 6,8; sel de fond nitrate de potassium 0,1 M). La dihydroxylamine a été oxydée *in situ* par l'air pour donner un mélange de diaza-4,5 pyrène (**4**) (rendement 16%) et de diaza-4,5 pyrène-4 *N*-oxyde (**5**) (rendement 12%). Le composé **4** (p.f.: 150°) présente les caractéristiques suivantes: spectre de masse, pic moléculaire m/e 204, pic de base m/e 176; spectre rmn dans le deuteriochloroforme: H_A , dd, δ 9 ppm, $J = 7$ et 2 Hz; H_B et H_C , m 8,2 à 8,4 ppm; H_D , s, δ 8 ppm. *Anal.* Calculé pour $C_{14}H_8N_2$: C, 82,3; H, 3,9; N, 13,7. Trouvé: C, 82,2; H, 3,9; N, 13,8. Spectre de masse de **5** (p.f. 237°): m/e 220, 204, 190, 176. *Anal.* Calculé pour $C_{14}H_8N_2O$: C, 76,3. Trouvé: C, 76,3. Les courbes de voltammétrie cyclique de **4** et **5** présentent les caractéristiques attendues pour ces composés.

L'électrolyse du dialdéhyde **2** sur électrode de mercure ($E = -0,75$ V/E.C.S.; diméthylformamide 25%, éthanol 25%, eau 50%; tampon Britton-Robinson pH 6,8; sel de fondnitrato de potassium 0,1 *M*) conduit avec un rendement brut de 100% au diaza-4,9 pyrène-4,9 dioxyde (**6**) (p.f. $> 350^\circ$). Spectre de masse: m/e 236, 220, 204, 192. L'insolubilité de ce produit n'a pas permis de le recristalliser. Une électrolyse de **2** dans les mêmes conditions, mais au potentiel de -1,05 V permet d'obtenir directement le diaza-4,9 pyrène (**7**) avec un rendement de 26%.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. F. Holt et A. N. Hughes, *J. Chem. Soc.*, 3216 (1960).

(2) M. J. S. Dewar et W. H. Poesche, *J. Org. Chem.*, **29**, 1757 (1964).

(3) R. F. Robbins, *J. Chem. Soc.*, 2553 (1960).

(4) M. Bawlak et R. F. Robbins, *ibid.*, 5135 (1964).

(5) P. Newman, P. Rutkin et K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 465 (1958).

(6) R. G. R. Baxon et W. S. Lindsay, *J. Chem. Soc.*, 1375 (1958).

English Summary.

4,5-Diazapyrene is prepared by electrochemical cyclization of 4,5-dinitrophenanthrene, which was obtained by cyclization of 2,2'-dinitrobiphenyl-6,6'-dicarboxaldehyde. The electrochemical cyclization of the latter compound leads to 4,9-diazapyrene 4,9-dioxide.