

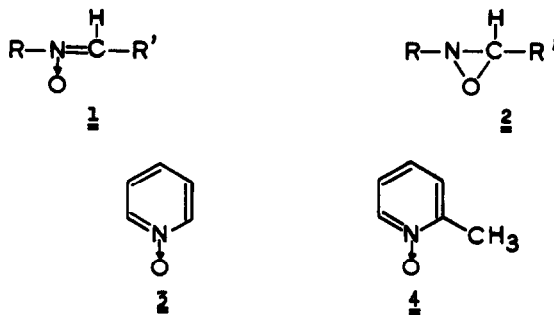
CONTRACTION D'HÉTÉROCYCLES AROMATIQUES
PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE

J. Streith et C. Sigwalt

Université de Strasbourg, Faculté des Sciences
Collège Scientifique Universitaire, rue des Frères Lumière
68 - Mulhouse . France

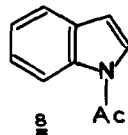
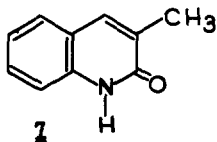
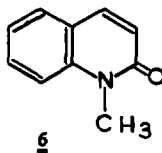
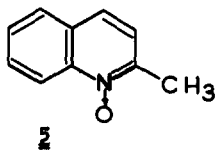
(Received 28 January 1966)

Les nitrones 1 représentent une classe de corps hautement réactifs vis à vis de la lumière ultra-violette qui peut les isomériser en oxaziranes 2 (oxaziridines) dont la stabilité thermique dépend de la nature des substituants R et R' (1). Il était tentant d'étudier le comportement à la lumière ultra-violette de N-oxydes aromatiques, tels que ceux de la pyridine et de dérivés de substitution sur le noyau de celle-ci. D'un point de vue formel on peut en effet considérer les N-oxydes d'hétérocycles pyridinés comme des analogues aromatiques des nitrones (2).



Le comportement photochimique de la pyridine N-oxyde 3 et de la picoline-2 N-oxyde 4 a été étudié en lumière monochromatique et en phase vapeur par Norisuke Hata et Kouzo Tanaka (3) à des températures supérieures à 60° ; les transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$, induites respectivement par des rayonnements de 3261 et 2537 Å ont conduit essentiellement aux composés désoxygénés : pyridine et picoline-2. Plus récemment deux groupes de chercheurs, l'un à Copenhague (4) le second à Tokyo (5), ont étudié les réactions en lumière ultra-violette de la quinoléine N-oxyde en solution alcoolique ou aqueuse ; le produit principal

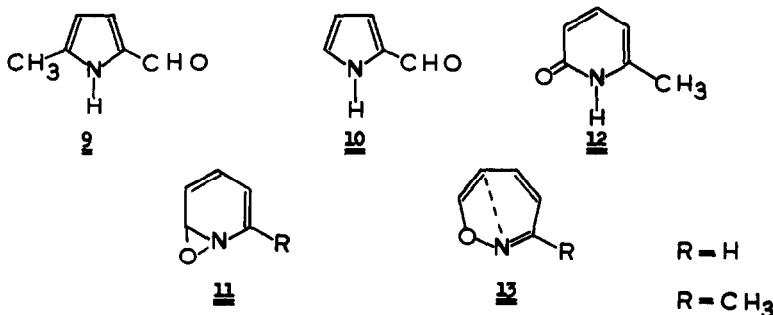
est dans tous les cas le carbostyryl. Un résultat intéressant a été obtenu par Ishikawa et ses collaborateurs (5), qui, partant de la quinaldine N-oxyde 5, ont pu isoler les deux produits attendus 6 et 7, mais aussi le N-acétyl indole 8 résultant d'une contraction de cycle.



Nous avons soumis la picoline N-oxyde à l'irradiation ultra-violette (lampe Philips HPQ 125 W) dans un solvant inerte à 15°C, en induisant la transition $n-\pi^*$, et avons isolé, entre autres produits de réaction, un composé isomère du produit de départ (rendement : 8 %) F = 69-70° ; infra-rouge : 3450, 2800, 1635 cm^{-1} ; U.V. (CH_2OH) 248 mμ (ϵ : 3100) et 298 mμ (ϵ : 17000) ; r.m.n. (CDCl_3) 0,62 τ (1H) S ; 3,12 τ (1H) T ($J_1 = 3$ cps) ; 3,97 τ (1H) T ($J_2 = 3$ cps) ; 7,65 τ (3H) S. Les deux triplets sont modifiés instantanément par addition de quelques gouttes de D_2O en un spectre AB ($J_1 = 4$ cps ; $J_2 = 4$ cps). Le fait que le spectre de r.m.n ne présente que deux protons situés sur doubles liaisons et que les autres pics étaient des singulets, nous amena à postuler la structure 9 pour le photo-isomère F : 69° (*). Cette structure est confirmée par identification de 9 avec le formyl-2, méthyl-5 pyrrole synthétisé par Gronowitz (6).

(*) Nous adressons nos plus vifs remerciements au Dr. J.M. Lehn pour la discussion des spectres de r.m.n.

L'irradiation du N-oxyde de pyridine dans les mêmes conditions conduit de façon analogue au formyl-2 pyrrole 10 (rendement : 10 %) F : 43-45° identifié avec un échantillon commercial. Il est raisonnable de postuler avec Ishikawa (5), et par analogie avec la photochimie des nitrones, un intermédiaire oxaziranique 11, composé probablement très instable et qui pourrait conduire à plusieurs produits plus stables. On peut s'attendre à un réarrangement de 11 en pyridone, et de fait nous isolons, par irradiation du N-oxyde 4 une méthyl-pyridone dont le point de fusion F : 159° est en accord avec celui décrit pour 1'oxo-6 méthyl-2 pyridine 12 (7) ; infra-rouge : 1650, 1630 cm^{-1} ; r.m.n. : 2,6 T (1H) Q ($J_1=9$ cps ; $J_2=6$ cps) ; 3,6 T (1H) D ($J=9$ cps) ; 3,94 T (1H) D ($J=6$ cps) et 7,65 T (3H) S.



Pour expliquer la formation des formyl-2 pyrroles, on peut postuler une tautomérie de valence pour 12 aboutissant à une "oxazépine" 13, par analogie avec les tautoméries de valence des couples norcaradiène-cycloheptatriène (8) et époxybenzène-oxépine (9) ; remarquons enfin que des études récentes de Günther (10) en r.m.n. démontrent que les azépines ne sont pas en équilibre tautomère avec leurs isomères aziridines bicycliques, lesquels seraient beaucoup moins stables. Pour rendre compte des composés 9 et 10 nous formulons l'hypothèse d'une deuxième tautomérie de valence de l'"oxazépine" 13 (R=H et R=CH₃) aboutissant à un cycle à cinq chaînons, suivie d'une prototrope.

Nous poursuivons l'étude de la photochimie des N-oxydes de pyridines substituées et des autres composés isolés au cours des réactions décrites plus haut et de leur mécanisme de formation.

R E F E R E N C E S

- (1) J. S. Splitter et M. Calvin, *J. Org. Chem.*, **30**, 3427 (1965) et références citées dans cet article
- (2) M. Colonna, *Gazz. chim. ital.*, **82**, 503 (1952)
- (3) Norisuke Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1440 et 1444 (1961)
Norisuke Hata et Ikuzo Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2072 (1962)
- (4) O. Buchardt, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1461 (1963)
O. Buchardt, J. Becher et Chr. Lohse, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1120 (1965)
- (5) Masajuki Iahikawa, Saohiko Yamada et Chikara Kaneko, *Pharm. Chem. Bull. (Japan)*, **13**, 747 (1965)
- (6) S. Gronowitz, A.B. Hürfeldt, B. Gestblom et Ragnar A. Hoffman, *Arkiv för Kemi*, **18**, 133 (1961)
Nous remercions le Dr. Gronowitz pour l'envoi d'un échantillon de formyl-2, méthyl-5 pyrrole
- (7) Tschitschibabin, D.R.P. 406 208 ; *Chem. Zentralblatt*, **1**, 1536 (1925)
- (8) E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1149 (1965)
- (9) E. Vogel, W.A. Bell et H. Günther, *Tetrahedron Letters*, **10**, 609 (1965)
- (10) H. Günther, travaux non publiés.