

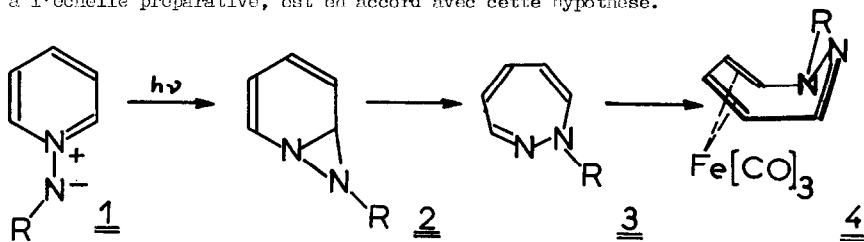
SYNTHÈSE PHOTOCHIMIQUE DE (1-H)-DIAZÉPINES-1,2.II.(1)

par J. Streith<sup>x</sup> et J.M. 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)

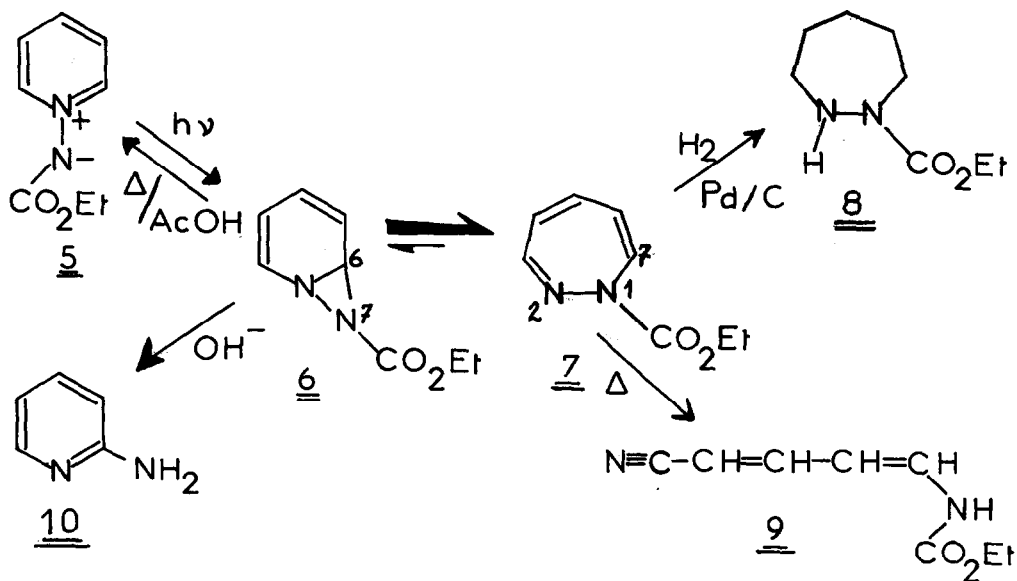
Les Ylides de Pyridinium du type 1 sont des dipôles-1,3 aromatiques (3) qui constituent d'excellents chromophores photoréactifs. Nous avons décrit récemment la photoisomérisation de l'éthoxyamidonate de pyridinium 5 en carbéthoxy-1 (1-H)-Diazépine-1,2 7 (1,2), dont la structure était basée sur des données spectrales, (U.V. RMN) et sur l'obtention du complexe de fertricarbonyle 4 (R = CO<sub>2</sub>Et).

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-dipôlaire intramoléculaire conduisant à des diaza-1,7 bicyclo [4,1,0] heptadiènes-2,4 substitués en 7 2 ; b) tautomérisation 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 5 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'hydrogénation catalytique (Pd/C) du photoisomère de 5 conduit à deux liquides incolores séparés par chromatographie : la carbéthoxy-1-tétrahydro-4,5,6,7 (1-H) diazépine-1,2 [ IR (CHCl<sub>3</sub>)  $\nu$  (C=N) 1640,  $\nu$  (C=O) 1700 cm<sup>-1</sup> ; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4805 ; RHN (CDCl<sub>3</sub>)  $\tau$  2,87 (1H ; t, 4,5 Hz) ; UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  260 nm ( $\epsilon$  : 2350) ], et la perhydro-carbéthoxy-diazépine-1,2 8 [ IR (CHCl<sub>3</sub>)  $\nu$  (N-H) 3410, 3340,  $\nu$  (C=O) 1680 cm<sup>-1</sup> ; RHN (CDCl<sub>3</sub>)  $\tau$  5,45, disparaît par échange avec D<sub>2</sub>O ; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4721 ] (5). La perhydrodiazépine 8 donne avec le chloroformiate d'éthyle la dicarbéthoxy-1,2-perhydrodiazépine-1,2, composé qui est identique (n<sub>D</sub><sup>20</sup> ; IR ; RHN) au produit synthétisé d'après la méthode de Zinner et Deucker par réaction du dibromo-1,5 pentane avec le dianion de la N,N'-dicarbéthoxy-hydrazine (6).



La pyrolyse du photoisomère de 5 à 140°C sous azote donne un mélange complexe dont on isole en particulier deux nitriles isomères cristallisés incolores mais en faibles quantités : le nitrile A [ F 104-105° C ; IR (KBr)  $\nu$  (N-H) 3300,  $\nu$  (C≡N) 2220,  $\nu$  (C=O) 1720 et 1650 cm<sup>-1</sup> ; UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  295 nm ( $\epsilon$  : 37500) ; RHN (CDCl<sub>3</sub>)  $\tau$  5,02 (1H, d, 10,5 Hz), spectre du deuxième ordre entre 2,55 et 3,75 (3 H),  $\tau$  1,96 (1 H, disparaît après addition de D<sub>2</sub>O et de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) ] et le nitrile B [ F 115° C ; IR (KBr)  $\nu$  (N-H) 3320,  $\nu$  (C≡N) 2220,  $\nu$  (C=O) 1720 et 1620 cm<sup>-1</sup> ; UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  295 nm ( $\epsilon$  : 40500) ; RHN (CDCl<sub>3</sub>)  $\tau$  4,89 (1 H ; d : 16 Hz), spectre du 2e ordre entre 2,68 et 4,21 (3H),  $\tau$  2,4 (1 H, disparaît après addition de D<sub>2</sub>O et de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>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 d 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 photoisomérisation 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> R =	U.V. (MeOH) $\lambda_{\text{max}}$ nm ( $\epsilon$ )	Complexes <u>4</u>
-CO <sub>2</sub> -Et	217 (11200) 362 ( 280)	F 115-116° C Cristaux oranges
-CO <sub>2</sub> -Et et CN en 7	230 (11300) 390 ( 240)	F 155-157° C Cristaux rouges
-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	214 (16000) 342 ( 280)	F 139-140° C Cristaux jaunes
-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	223 (16400) 350 ( 290)	F 160° C Cristaux jaunes
-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	224 (13800)	F 169-170° C 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 5 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 tautomérie 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).