

PHOTOCHEMIE DE N-OXYDES D'HETEROCYCLES AROMATIQUES (1)
 LA PHOTOISOMERISATION DU METHYL-5 PYRIMIDINE -N-OXYDE.

J. STREITH et P. MARTZ

Laboratoire de Photochimie Organique

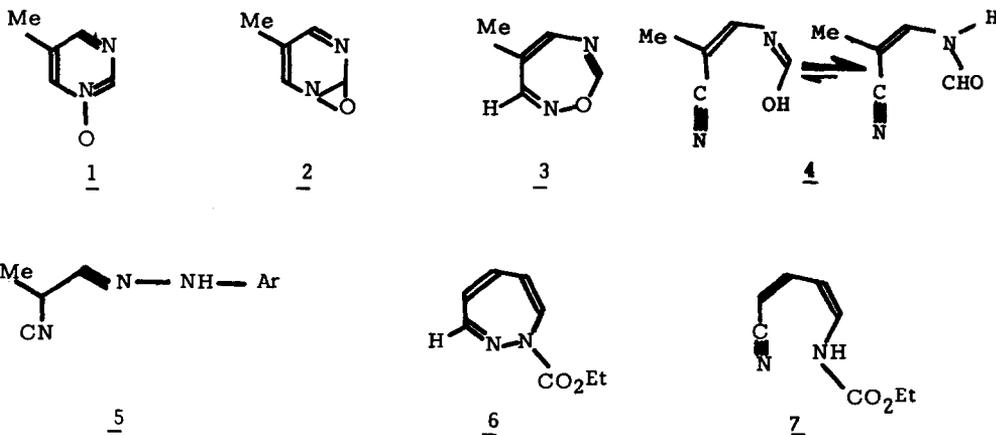
Ecole Supérieure de Chimie et Collège Scientifique Universitaire

68 - MULHOUSE France

Received in France 14 October 1969; received in the UK for publication 1 November 1969

Dans un mémoire précédent (1) nous avons décrit le comportement photochimique d'une série de pyridine-N-oxydes ; ceux-ci subissent deux réactions concurrentes : la photoisomérisation en pyrroles carbonylés en α et la coupure photolytique de la liaison hétéropolaire avec transfert concomitant d'oxygène sur les molécules de solvant. Il nous a paru intéressant d'étudier les pyrimidines-mono-N-oxydes sous le même angle et décrivons dans cet article préliminaire la réactivité photochimique du méthyl-5 pyrimidine-N-oxyde 1 préparé selon Wiley (2).

L'irradiation de 1 (UV : λ_{\max} 280 nm ; ϵ : 10.500) en solution benzénique $10^{-2}M$, au moyen d'une lampe à vapeur de mercure haute pression à travers du verre PYREX et sous atmosphère d'azote, conduit à l'apparition de plusieurs produits qu'on sépare par chromatographie ; on isole ainsi la méthyl-5 pyrimidine, du phénol et un photo-isomère F= 106-108°C (rendement : 22 %). L'obtention de Phénol et de méthyl-5 pyrimidine est le résultat du transfert photochimique d'oxygène au départ de 1, une réaction qui semble générale avec les N-oxydes de bases hétéroaromatiques (3).



Les caractéristiques spectrales infra-rouges et de masse du photoisomère sont en accord avec un nitrile conjugué de formule 4 ; I.R. (CHCl_3) $\nu(\text{C}=\text{N})$ à 2220 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1700 et 1630 cm^{-1} ; $\nu(\text{N}-\text{H})$ à 3300 cm^{-1} ; spectre de masse : $110 \text{ U.m. (M}^+)$, 82 , 81 et 54 u.m. . Le spectre ultra-violet (EtOH) indique une conjugaison importante $\lambda_{\text{max}} 255 \text{ nm}$ (ϵ : 16.600) ; enfin le spectre de RMN est en accord avec la formule 4 : N-H à $\tau 1,8$ disparaissant après addition de D_2O ; 1 H à $\tau 1,8$ (s) ; 1 H vinylique apparaissant comme un doublet de quadruplets à $2,7$ ($J_1 = 12 \text{ Hz}$, $J_2 = 1,4 \text{ Hz}$) ; 1 méthyl dédoublé à $\tau 8,1$ ($J = 1,4 \text{ Hz}$). Le photoisomère 4 est instable en milieu acide et doit conduire, après hydrolyse, à l' α -cyano propanal, lui-même instable. En faisant agir la dinitrophénylhydrazine, dans les conditions acides habituelles, directement sur 4 on isole effectivement la DNPH de l'aldéhyde précité $F = 148-149^\circ \text{ C}$, identique avec un échantillon authentique 5 préparé selon Borsche et Manteuffel (4). Cette corrélation démontre, à la stéréochimie de la double-liaison près, la structure 4 du photoisomère. (Formamide sous forme céto).

Nous interprétons la formation du nitrile 4 en postulant successivement une photocyclisation-1,3 du N-oxyde 1 en oxaziridine 2, une tautomérie de valence en oxo-1 diazépine-2,6 3, une coupure de la liaison N-O concomitante avec un déplacement de l'atome d'hydrogène en C-3 vers l'atome d'oxygène, et enfin une tautomérie céto-énolique conduisant à la fonction formamide. Si ce mécanisme est concerté jusqu'au stade énol, nous avons à faire à un déplacement sigmatropique [1,3]. L'analogie avec la coupure thermique de la diazépine 6 conduisant à des nitriles 7 (5) nous paraît évidente. La diazépine 6 est d'ailleurs parfaitement stable à la lumière visible et ultra-violette ce qui laisse supposer que des règles de sélection interviennent et que la coupure thermique de 3 est une réaction concertée.

REFERENCES

- (1) J. STREITH et C. SIGWALT, Bull. Soc. chim., sous presse
- (2) R.H. WILEY et S.C. SLAYMAKER, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, 223
- (3) J. STREITH, B. DANNER et C. SIGWALT, Chem. Commun., 1967, 979 ;
A. ALKAITIS et M. CALVIN, Chem. Commun., 1968, 292 ;
T. TSUCHIYA, H. ARAI et H. IGETA, Tetrahedron Letters, 1969, 2747
- (4) W. BORSCHÉ et R. MANTEUFFEL, Ann., 1934, **512**, 97
- (5) J. STREITH et J.M. CASSAL, Bull. Soc. chim., 1969, 2175