

PHOTOCHEMIE DES o-NITROPHENYL-1 PYRAZOLES : FORMATION DE BENZOTRIAZOLES 1-OXYDE (*).

P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier

Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 MONTPELLIER-CEDEX.

(Received in France 1 February 1973; received in UK for publication 5 February 1973)

En 1966 nous avons signalé (1) que les spectres UV (EtOH 95) de certains DNPP et TNPP (**) (mais non ceux des p-NPP) variaient avec le temps quand ils étaient exposés à la lumière. En irradiant en milieu alcoolique des o-NPP et DNPP 1 (X = H ou NO₂), nous avons pu accélérer cette évolution et la rendre préparative : le produit principal que nous avons isolé (Rdt : 50 à 80 %) est un mélange de deux benzotriazoles 1-oxyde isomères 2Z et 2E.

Ainsi par exemple, 2 g de diméthyl-3,5 o-NPP 1a (X = H, R₃ = R₅ = CH₃, R₄ = H) dissous dans 1,5 litres d'alcool 95 sont irradiés pendant 10 h [soit avec des lampes basse pression à mercure (2537 Å), à phosphore "sunlight phosphor" (~3000 Å) ou "black light phosphor" (~3550 Å), soit avec une lampe haute pression à mercure]. Après évaporation du solvant sous vide à température ambiante, les photoproduits sont isolés par chromatographie sur colonne de silice (éluant : mélange éther-benzène) : 30 % 2Za et 40 % 2Ea.

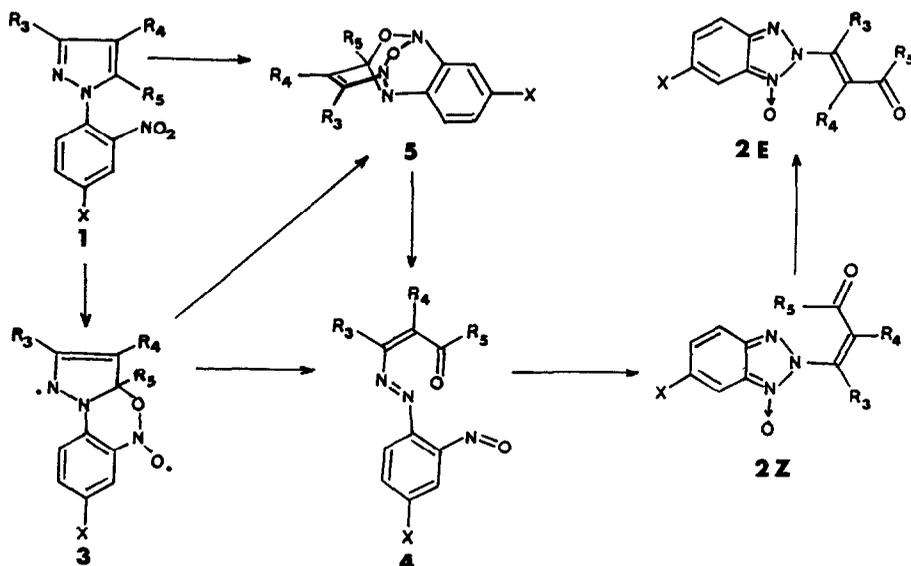
2Za : F = 86-88°, C₁₁H₁₁O₂N₃(***); $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CHCl}_3}$: 1709 cm⁻¹; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 305 (7200), 342 nm (ép) (4200); RMN (CDCl₃) : R₃ : 2,40(d), R₄ : 6,53(q), J₃₄ = 165 Hz, R₅ : 2,21; protons aromatiques (système ABCD) : 7,25-7,85 ppm.

2Ea : F = 123-124°, C₁₁H₁₁O₂N₃; $\nu_{\text{C=O}}^{\text{CHCl}_3}$: 1692 cm⁻¹; $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 275 (ép) (9600), 319 (14700) et 360 nm (ép) (4500); RMN (CDCl₃) : R₃ : 2,83(d), R₄ : 8,00(q), J₃₄ = 1,5 Hz, R₅ : 2,40; protons aromatiques (système ABCD) : 7,33-7,87 ppm.

(*) Ce travail a été effectué dans le cadre de la RCP n° 138 "Structure et réactivité d'hétérocycles azotés et soufrés", grâce en particulier à l'amicale collaboration de M. le Professeur Jousset-Dubien de l'Université de Bordeaux.

(**) Nous utiliserons les abréviations suivantes : o-NPP, p-NPP, DNPP, TNPP : o-nitrophényl-1, p-nitrophényl-1, (dinitro-2', 4' phényl)-1, (trinitro-2', 4', 6' phényl)-1 pyrazole.

(***) Tous les produits décrits dans la présente publication donnent des analyses centésimales et des pics moléculaires en spectrométrie de masse corrects.



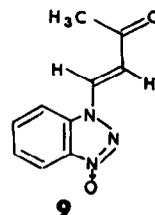
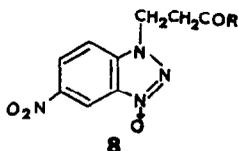
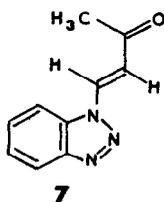
Démonstration de la structure des produits 2.

a.) Présence d'un noyau benzotriazole N-oxyde.

Un reflux dans l'alcool en milieu acide du photoproduit 2Ea coupe la molécule au niveau de la substitution en position 2 et permet d'isoler le benzotriazole 1-oxyde 6, identifié par comparaison avec un échantillon authentique (2).

b.) Position du substituant sur l'azote.

L'addition du benzotriazole sur les cétones acétyléniques vraies conduit à des produits 1-substitués 7 (3), celle des benzotriazoles 1-oxyde sur les cétones vinyliques à des produits 3-substitués 8 (4) ; par analogie nous avons étudié la réaction du benzotriazole 1-oxyde sur les cétones acétyléniques et obtenu des produits de structure 9, isomères de position des dérivés 2. Cependant la réaction n'ayant lieu qu'avec les acétyléniques vrais, il ne nous a pas été possible de préparer l'isomère de 2a.



Les produits 7, 8 et 9, présentent en UV deux maxima distincts comme les alkyl-1 benzotriazoles, tandis que les produits 2 (aussi bien E que Z) ne présentent qu'un sommet comme les alkyl-2 benzotriazoles, fait déjà utilisé par Shine (4) pour établir la position de la chaîne dans le produit 8.

c) Isomérisie E/Z

L'isomérisie par rapport à la double liaison C=C a été déterminée par la méthode de TIMMONS (5) qui utilise l'effet produit sur les déplacements chimiques en remplaçant le CCl_4 par le benzène comme solvant en RMN (6).

Il est à signaler que l'emplacement de la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ en IR, celui du sommet principal en UV et ceux des protons de la chaîne en RMN montrent tous que l'isomère de configuration E est plan et conjugué, tandis que celui de configuration Z est déformé par suite d'interactions de non-liaison.

Mécanisme de la réaction.

a) Formation d'un intermédiaire o-nitroso-azo 4.

Des intermédiaires du type o-nitroso-azo n'ont jamais été mis en évidence, mais ils sont fréquemment proposés comme précurseurs des benzotriazoles 1-oxyde. Ainsi lors de la synthèse des aryl-2 benzotriazoles 1-oxyde par réduction des o-nitro-azoxybenzènes (7) ou par action de H_2O_2 sur les o-amino-azobenzènes (8,9), l'intermédiaire nitroso-azo est invoqué. Ces derniers sont également proposés lors de l'addition dipolaire-1,3 des groupes nitro sur les azométhines-imines (10).

Nous-mêmes (11) avons postulé un tel mécanisme pour expliquer la formation de benzotriazoles 1-oxyde par action du fluoro-1 dinitro-2,4 benzène et du chlorure de picryle sur les indazoles.

Cet intermédiaire 4 est de très courte durée de vie et seules des expériences de photolyse éclair pourraient le mettre en évidence (12). Quant à son origine, il ne nous est pas possible de trancher entre :

1) Une cycloaddition dipolaire-1,3 du groupement nitro en ortho sur les positions 3 et 5 du pyrazole (cycloaddition concertée [4+4] permise photochimiquement par un processus supra-supra) pour donner l'adduct 5 (*), suivie d'une cycloreversion [2+2+2] (permise thermiquement par un processus supra-supra-supra) conduisant au dérivé 4.

2) Le même intermédiaire 5 peut provenir d'une réaction en deux étapes [surtout si l'on admet que le groupement nitro à l'état excité est un diradical (13)], passant par un intermédiaire diradicalaire 3 [mécanisme du type Firestone (14)];

3) A partir de l'intermédiaire diradicalaire 3 on peut obtenir directement le dérivé o-nitroso-azo 4.

b) Cyclisation de l'intermédiaire o-nitroso-azo.

La dernière étape est une réaction électrocyclique à 6 électrons π , le doublet de l'azote du groupement nitroso intervenant lors de la cyclisation : une telle réaction électrocyclique peut se faire par un processus disrotatoire thermiquement ou conrotatoire photochimiquement. Quoiqu'il en soit, le produit cinétique est l'isomère de configuration Z, comme normalement attendu d'après le schéma réactionnel.

(*) C'est un intermédiaire analogue que nous avons proposé dans le cas de l'indazole (11).

c) Isomérisation 2Z → 2E.

L'isomère 2Z défavorisé stériquement s'isomérisé dans les conditions de la réaction en isomère 2E ; nous avons vérifié que le produit 2Zg par irradiation à 2537 Å ou par chauffage en milieu acide se transforme en produit 2Eg.

Tableau des produits étudiés

Bien que dans tous les cas étudiés on observe une modification de l'absorption UV indiquant par là qu'une réaction photochimique a lieu, nous n'avons pas toujours isolé des benzotriazoles 1-oxyde 2 ; parfois nous n'avons pu isoler aucun produit défini (RI).

Série	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>n</u>	<u>o</u>	<u>p</u>	<u>q</u>
X	H	H	H	NO ₂													
R ₃	Me	Me	Me	H	H	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph
R ₄	H	H	Br	H	H	Me	Me	Ph	Ph	H	H	Me	Me	H	H	Me	H
R ₅	Me	Ph	Me	H	Me	Me	Ph	H	Me	H	Me	H	Me	OMe	Me	H	Ph
Produits isolés	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	RI	RI	<u>2</u>	<u>2</u>	RI	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	RI	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	RI	<u>2</u>

Points de fusion des isomères purs : 2Za, 86-88° ; 2Ea, 123-124° ; 2Zb, 145-147° ; 2Zf, 174-176° ; 2Ef, 170-172° ; 2Zg, 168-170° ; 2Eg, 202-204° ; 2Ej, 165-168° ; 2Zk, 175-178° ; 2Zm, 100-103° ; 2Zn, 114-116° ; 2Zo, 128-130° ; 2Zq, 168-170°.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) J. ELGUERO, R. JACQUIER et H.C.N. TIEN DUC, Bull. Soc. Chim. Fr., 3744 (1966).
- (2) A.K. MACBETH et J.R. PRICE, J. Chem. Soc., 111 (1936).
- (3) S. HOFFMANN et E. MUHLE, Z. Chem., 8, 419 (1968).
- (4) H.J. SHINE, LITZU FANG, H.E. MALLORY, N.F. CHAMBERLAIN et F. STEHLING, J. Org. Chem., 28, 2326 (1963).
- (5) F.H. COTTEE et C.J. TIMMONS, J. Chem. Soc., B, 326 (1968).
- (6) P. BOUCHET, C. COQUELET, J. ELGUERO et R. JACQUIER, Résultats non publiés.
- (7) K. ELBS, J. Prakt. Chem., 108, 209 (1924).
- (8) G. CHARRIER et G.B. GRIPPA, Gazz. Chim. Ital., 53, 462 (1923).
- (9) G. CHARRIER et G.B. GRIPPA, Gazz. Chim. Ital., 56, 207 (1926).
- (10) R. GRASHEY, Angew. Chem., 74, 155 (1962)
- (11) J. ELGUERO, A. FRUCHIER et R. JACQUIER, Bull. Soc. Chim. Fr., 3331 (1968)
- (12) Ces expériences sont actuellement en cours dans le Laboratoire de M. le Professeur Jousot-Dubien à l'Université de Bordeaux.
- (13) H. FEUER, "The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups" Interscience, New-York, pp. 170, 192, 199 (1969).
- (14) R.A. FIRESTONE, J. Org. Chem., 37, 2181 (1972).