

FORMATION D'UNE AZEPINE PAR REACTION PHOTOCHEMIQUE  
D'UN YLURE DE CYCLOIMMONIUM DE TYPE  $N^+ - C^-$

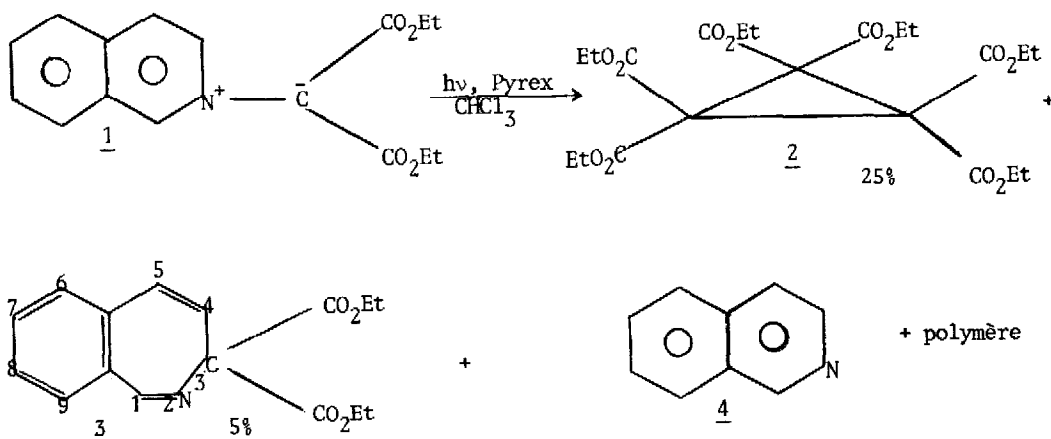
Alain LABLACHE-COMBIER et Georgette SURPATEAU

Laboratoire de Chimie Organique Physique  
Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36  
59650 - VILLENEUVE D'ASCQ (France)

(Received in France 2 June 1976; received in UK for publication 13 July 1976)

Les réactions d'agrandissement de cycle produites par irradiation U.V. des N imino ylures  $(N^+ - C^-)$  des bases aromatiques à six chaînons ou de leurs N-oxyls sont bien connues. Dans le premier cas des diazépines sont obtenus, dans le second ce sont des oxazépines (1). Par contre aucun agrandissement de cycle d'ylure d'immonium  $(N^+ - C^-)$  de bases aromatiques à six chaînons n'a, à notre connaissance, été publié : seules les réactions de coupure de la liaison ylurique accompagnées de régression de cycles ont été décrites dans les cas des bicyanométhylures de pyridinium (2) et de pyridazinium (3).

Nous rapportons dans cet article la formation d'une azepine par irradiation U.V. de di-carboéthoxy-méthylure d'isoquinolinium :



Outre l'isoquinoléine (0,95g), le produit le plus abondant obtenu par irradiation de 1g de l'ylure 1 dans un litre de chloroforme à l'aide d'une lampe Philips HQQ 400 dans une verrerie en pyrex, est l'hexacyclopropane-carboxylate d'éthyle 2 (0,25g), qui a été caractérisé par ses données spectrales (I.R., R.M.N., masse) et par son point d'ébullition (4). Il est probablement formé par la trimérisation du carbène obtenu par coupure de la liaison ylurique ; cette réaction est celle qui est prépondérante. De telles réactions de trimérisation de carbènes ont déjà été décrites (5)(6). L'azépine 3 (0,05g) a été isolée par chromatographie sur silice et caractérisée par ses spectres I.R. ( $1734\text{ cm}^{-1}$  (C=O), 1590, 1205, 1200,  $1162\text{ cm}^{-1}$ ), R.M.N. ( $H_1$ ,  $\delta=6,71$  ppm singulet,  $H_4$ ,  $\delta=6,60$  ppm, doublet,  $J = 5$  cps,  $H_5$ ,  $\delta=7,25$  ppm, doublet,  $J = 5$  cps,  $H_{6,7,8,9}$ ,  $\delta=7,60$  multiplet,  $H_{CH_3}$ ,  $\delta=1,25$  ppm, triplet  $J = 4$  cps,  $H_{CH_2}$ ,  $\delta=4,35$  quartet,  $J = 4$  cps) et par analyse élémentaire et spectre de masse (287). Aucun produit de régression de cycle n'a pu être mis en évidence.

#### Références :

- (1) Pour des revues sur ces sujets voir :
- A. Lablache-Comber dans "Photochemistry of Heterocyclic Compounds", edited by O. Buchardt, John Wiley, New-York, in press.
  - G.G. Spence, E.C. Taylor et O. Buchardt  
Chem. Rev. 70, 231 (1970).
  - J.M. Cassal, A. Frankowsky, J.P. Luttringer, M. Nastasi, J. Streith, G. Taurand et B. Willig  
Lectures in Heterocyclic Chem. Vol. 2, 17 (1974), Orem., Utha., Editor.
- (2) J. Streith, A. Blind, J.M. Cassal et C. Sigwalt  
Bull. Soc. Chim. Fr., 948 (1969).
- (3) H. Arai, H. Igeta et T. Tsuchiya  
Chem. Comm. 521 (1973).
- (4) A. Kötzt et G. Stolmann  
J. Prakt. Chem. (2), 68, 166 (1903).
- (5) I. Zugravescu, E. Rucinschi et G. Surpateanu  
Rev. Roum. Chim. 16, 1099 (1971).
- (6) A. Doropsky  
B. 43, 1121 (1910).