

REARRANGEMENTS THERMIQUES ET PHOTOCIMIQUES D'AZIDES D'ALKYLES TERTIAIRES
 SYNTHÈSE DE DIBENZO (b,f) HETEROAZEPINES-1,4 ET DE 11H-DIBENZO (b,e) AZEPINONE-11.

J.-P. LE ROUX, P.-L. DESBENE et M. SEGUIN.

Equipe de Recherche Associée au CNRS, Chimie Structurale et Photochimie Organique.
 Université P. et M. CURIE, Bâtiment F, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

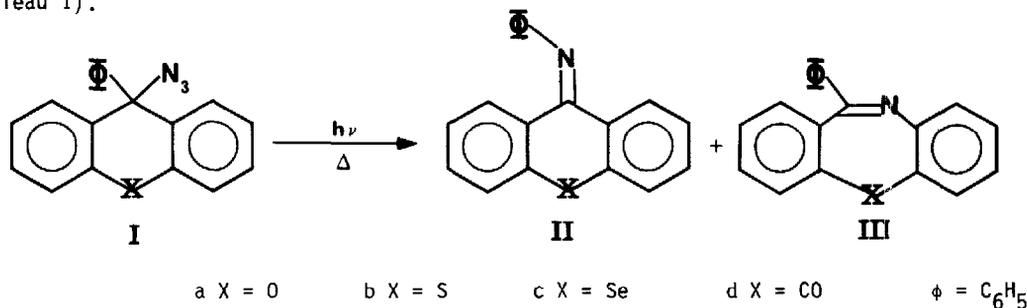
(Received in France 18 July 1976; received in UK for publication 13 July 1976)

La thermolyse ou la photolyse des azides d'alkyles, provoque, entre autres réactions, l'élimination d'azote moléculaire et la formation d'imines (1). Nous nous sommes par le passé, intéressés à la décomposition d'azides tertiaires hétérocycliques et avons mis à profit cette réaction dans la synthèse d'oxazépines-1,3 et de benzo(f) oxazépines-1,3 (2).

Nous présentons aujourd'hui les premiers résultats concernant la décomposition photochimique et thermique des azides xanthylique Ia, thioxanthylique Ib, sélénoxanthylique Ic et anthronique Id, en rappelant que l'action de la chaleur sur les azides Ia et Ib avait déjà été étudiée (3,4).

I. Résultats.

Le chauffage ou l'irradiation des azides I provoque l'élimination d'azote moléculaire et conduit aux mélanges d'aniles II et de dibenzo(b,f) azépines III (tableau I).



Les décompositions thermiques ont été effectuées en solution 0,5M dans l'o-dichlorobenzène à 190°C. Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (Hanovia 450W, pyrex) sur des solutions 5×10^{-3} M dans le benzène.

Le déroulement des réactions est contrôlé par mesure du volume d'azote dégagé. Les composants des mélanges sont séparés par C.C.M. (Al_2O_3). Dans le cas de l'azide soufré la séparation a été effectuée en laissant séjourner le mélange IIb + IIIb sur silice. Le composé IIb s'hydrolyse en thioxanthone aisément séparable de IIIb.

Les résultats du tableau I sont une moyenne sur quatre expériences, les écarts par rapport à cette moyenne étant inférieurs à 5%.

X	Δ		Δ		$h\nu$		$h\nu$	
	Rdt(II + III) (%)	II (%)	III (%)	Rdt(II + III) (%)	II (%)	III (%)		
O	90	25	75	90	25	75		
S	90	85	15	80	30	70		
Se	75	90	10	70	40	60		
C=O	80	35	65	85	15	85		

- Tableau I -

II. Préparation et structure des composés nouveaux (5).

Les azides I(a,b,c) ont été préparés respectivement par action de l'azoture de sodium sur les perchlorates de xanthylium (6), de thioxanthylium (7), de sélénoxanthylium (8) substitués par un groupement phényle en 9, en solution dans l'acétonitrile. L'azide Id a été obtenu par substitution de la chloro-10 phényl-10 anthrone (9) par l'azoture de sodium dans le DMF. Les azides Ic (F=124°C) et Id (F=150°C) étaient nouveaux. Ils ont été caractérisés par leur spectre de vibration (ν_{N_3} asym. = 2100cm⁻¹ pour I(a,b,c,d), ν_{N_3} sym.=1260cm⁻¹ pour I(a,b,c), 1270cm⁻¹ pour Id, $\nu_{C=O}$ = 1650cm⁻¹ pour Id).

	IIa(3)	IIb(3)	IIc	IIId(11)	IIIa(3)	IIIb(3)	IIIc	IIId
IR(KBr)								
$\nu_{C=N}$	1620	1620	1620	1630	1620	1620	1620	1630
$\nu_{C=O}$				1665				1670
Masse(%)								
M ⁺	271(100)	287(95)	335(100)	283(100)	271(81)	287(91)	335(31)	283(79)
(M-H) ⁺	270(95)	286(100)	334(88)	282(83)	270(100)	286(100)	334(22)	282(68)
(M-XH) ⁺	-	254(6)	254(22)	254(21)	-	254(18)	254(100)	254(100)
(M-XH ₂) ⁺	-	253(6)	253(12)	253(13)	-	253(13)	253(13)	253(14)
(M-X- ϕ CN) ⁺	-	152(8)	152(26)	152(73)	-	152(7)	152(19)	152(16)
(M-XH) ⁺⁺	-	127(8)	127(37)	127(17)	-	127(7)	127(22)	127(36)

- Tableau II -

Parmi les aniles II, seul l'anile sélénié IIc (F=150°C) était inconnu. Sa structure a été établie par comparaison de ses propriétés spectroscopiques et chimiques avec celles des aniles déjà connus (tableau II). Nous avons vérifié par ailleurs que les aniles II sont hydrolysés en milieu acide en les cétones correspondantes.

Les dibenzazépines IIIc (F=130°C) et IIIId (F=116°C) étaient inconnues. Leurs propriétés spectroscopiques et chimiques sont en accord avec les structures proposées (10) (Tableau II).

La structure de la dibenzazépine séléniée IIIc a été confirmée par le fait que le chauffage (260°C) la décompose en sélénium et phényl-9 phénantridine (3).

III. *Discussion.*

Les données de la littérature concernant les mécanismes des types de réaction envisagés ici sont extrêmement confuses et parfois même contradictoires (1,12, 13 par exemple). Il semble s'être dégagé récemment l'hypothèse selon laquelle l'étape première de la décomposition au chauffage des azides d'alkyles tertiaires serait la formation d'un nitrène, tandis que les réarrangements photochimiques procèderaient d'un mécanisme concerté (14).

Dans cette hypothèse, l'aptitude migratrice des restes aryles portés sur le carbone méthénique des azides I dépendrait essentiellement :

- Des effets électroniques induits par le groupement X pour ce qui est des réarrangements thermiques des azides (14, 15).

- De la conformation de l'état fondamental des azides I dans les réarrangements photochimiques si on admet que la transition est verticale (13, 14).

En fait, la lecture du tableau I montre que les effets électroniques des groupements X sont sans rapport avec les proportions d'aniles II et d'azépines III obtenus par chauffage des azides I. Il semble donc que dans le cas d'azides tels que I ce soit la stéréochimie (N_3 en axiale ou en équatoriale) qui joue un rôle prépondérant dans la migration des restes aryles à l'azote.

Nous n'avons pu tester la validité du mécanisme proposé (14) pour les réarrangements photochimiques étant donné l'ignorance où nous sommes pour l'instant de la distribution conformationnelle du groupement N_3 autour de la liaison C-N dans les azides. Nous avons simplement pu montrer que l'état S_1 des azides I est vraisemblablement responsable des réarrangements photochimiques observés. En effet l'irradiation des azides I ($5 \times 10^{-3} M$) en présence de méthyl-1 naphthalène ($2 \times 10^{-2} M$), dans des conditions où ce dernier fonctionne comme sensibilisateur de singulet ($E_S = 90 \text{Kcal.mole}^{-1}$) et comme désactiveur de triplet ($E_T = 60 \text{Kcal.mole}^{-1}$) conduit aux mêmes proportions de II et de III que l'irradiation directe. De plus la présence de méthyl-1 naphthalène provoque dans le cas de Ia, Ib, Ic une accélération (environ trois fois) de la réaction. Dans le cas de Id la vitesse est inchangée, phénomène qu'il convient sans doute d'attribuer au fait qu'alors le chromophore carbonyle joue lui-même le rôle de sensibilisateur.

En conclusion nous dirons que les mécanismes des réarrangements thermiques et photochimiques des azides I restent à élucider.

Nous nous bornerons pour l'instant à souligner l'intérêt que présente la photochimie d'azides tels que I pour la synthèse de dibenzazépines dont certaines (Ia, Ib et Id) appartiennent à des familles d'intérêt pharmacologique éprouvé (16).

- REFERENCES -

- 1) - Voir par exemple : a/ R.A.ABRAMOVITCH et E.P.KYBA dans "The Chemistry of Azido Group", S.PATAI editor, 1er edition, Interscience Publishers, New-York, 1971, chapitre 5;
b/ A.REISER et H.M.WAGNER, *ibid*, chapitre 8;
c/ F.D.LEWIS et W.H.SAUNDERS Jr dans "Nitrenes", W.LOWSKI editor, 1er edition, Interscience Publishers, New-York, 1970, chapitre 3.
- 2) - J-P. LE ROUX, J.C.CHERTON et P-L.DESBENE, C.R.Acad.Sci., 278,1389,(1974) et 280,37,(1975).
- 3) - R.H.B.GALT, J.D.LOUDON et A.D.B.SLOAN, J.Chem.Soc., 1588,(1958).
- 4) - M.M.COOMBS, J.Chem.Soc.,4200,(1958).
- 5) - Les composés nouveaux ont satisfait à l'analyse centésimale (écart<0,3%).
- 6) - O.W. LE FEVRE et S.PEARSON, J.Chem.Soc.,482, (1933).
- 7) - C.C.PRICE, M.HORI, T.PARASARAN et M.POLK, J.Amer.Chem.Soc.,85, 2278, (1963).
- 8) - M.RENSON et L.CHRISTIAENS, Bull.Soc.Chim.Belges, 79, 511, (1970).
- 9) - R.BRISSON, Ann.Chim., 311, (1952).
- 10) - R.G.COOKE et I.M.RUSSELL, Austral.J.Chem.,25, 2421, (1972).
- 11) - G.CAUQUIS, Ann.Chim., 1161, (1961).
- 12) - R.M.MORIARTY et R.C.REARDON, Tetrahedron, 26, 1379, (1970).
- 13) - R.A.ABRAMOVITCH et E.P.KYBA, J.Amer.Chem.Soc., 93, 1537, (1971).
- 14) - R.A.ABRAMOVITCH et E.P.KYBA, *ibid*, 96, 480, (1974).
- 15) - W.H.SAUNDERS Jr et J.C.WARE, J.Amer.Chem.Soc., 80, 3328, (1958).
- 16) - C.KAISER et C.L.ZIRKLE dans "Medicinal Chemistry", A.BURGER editor, 3e edition, Wiley Interscience, New-York, 1970, 2, chapitre 55.