

FORMATION D'UN NITRENE TRIPLET PAR PHOTOLYSE D'UN YLURE DE
N-AMINOPYRIDINIUM.

M. Nastasi, H. Strub et J. Streith*

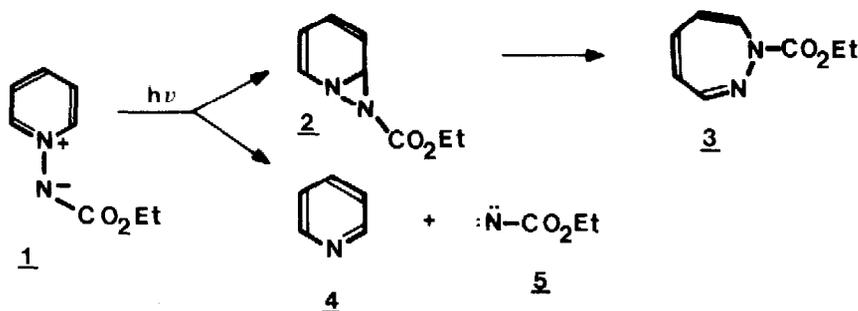
UNIVERSITE DU HAUT-RHIN - ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE

68093 MULHOUSE CEDEX France

(Received in France 7 September 1976; received in UK for publication 25 October 1976)

L'irradiation ultraviolette directe de l'ylure de N-aminopyridinium 1 conduit à deux types de réactions concurrentes:

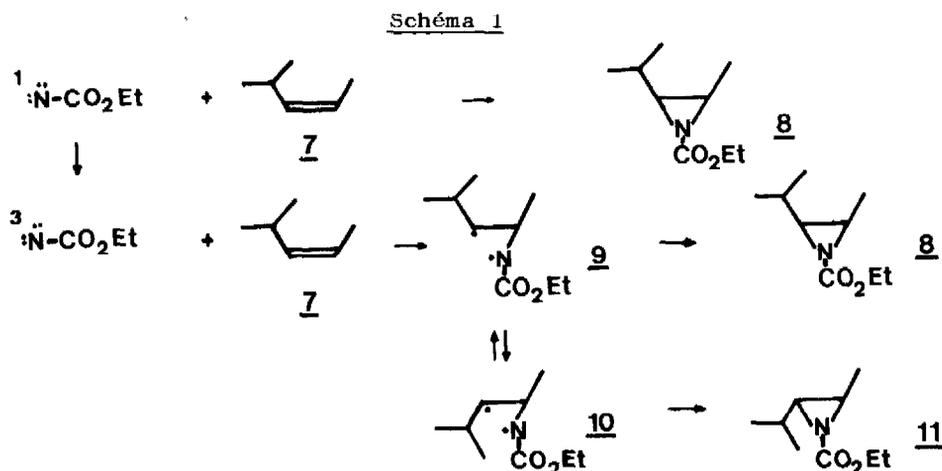
i) une expansion de cycle isomérisante vers une diazépine-1,2 3, sans doute via un intermédiaire du type 2; ii) une coupure de la liaison azote-azote avec formation de pyridine 4 et d'éthoxycarbonylnitrène 5 qui est piégé par des molécules de solvant (1). En présence de sensibilisateurs d'état triplet et dans des conditions expérimentales adéquates, on observe seulement la coupure photolytique; ce résultat nous avait amenés à postuler qu'un état excité triplet était à l'origine du processus de coupure, un état excité singulet de l'isomérisation (2).



La fragmentation photoinduite de 1 se faisant conformément à la règle de la conservation du spin total, la multiplicité du nitrène doit correspondre à celle de son précurseur excité immédiat qui, dans notre hypothèse, est l'ylure 1 à l'état triplet (3). Dans le but de déterminer la multiplicité de spin du nitrène 5 au moment de sa formation, nous avons procédé à des réactions de photolyse de l'ylure 1 en présence d'oléfines dissymétriques, les méthyl-4-pentène-2 cis et trans; le nitrène généré in situ devant conduire à des aziridines cis et (ou) trans.

A l'instar des carbènes (4), les nitrènes présentent des réactivités différenciées selon la multiplicité de leurs spins (5,6): les réactions d'addition sur des oléfines ou d'insertion dans les liaisons C-H sont en effet ou stéréospécifiques ou non stéréospécifiques selon que les nitrènes sont dans un état singulet ou triplet respectivement. Lorsque le nitrène 5 est formé par thermolyse ou

par photolyse de l'azidoformiate d'éthyle 6, la stéréospécificité de son addition sur une oléfine diminue avec la concentration de celle-ci (5,7). L'effet de la concentration est interprété comme suit: le nitrène étant formé à l'état singulet, il y a compétition entre le piégeage bimoléculaire et la désactivation monomoléculaire vers l'état fondamental triplet (7,8). Une diminution de la concentration en oléfine conduit à augmenter la population de l'état triplet et par conséquent à favoriser la réaction non stéréospécifique (Schéma 1).



L'irradiation de l'ylure 1 en présence d'oléfine 7 à différentes concentrations dans le chlorure de méthylène conduit aux résultats qui sont rassemblés dans le Tableau 1 (9). On constate, aux erreurs expérimentales près, que la concentration en oléfine n'a pas d'influence sur le degré de stéréospécificité des réactions d'addition. Par ailleurs, nous avons reproduit les expériences de Lwowski concernant la photolyse de l'azidoformiate d'éthyle (5), ce qui nous a permis de confirmer la validité de notre méthode expérimentale. Sur la figure 1 sont indiquées les variations du degré de stéréospécificité observées par Lwowski, dans le cas de la thermolyse de l'azidoformiate d'éthyle (5) et par nous, dans le cas de la photolyse de l'ylure 1, les domaines de concentration étant identiques. De ces résultats nous pouvons conclure à la formation très majoritaire de nitrène triplet lors de la photolyse de l'ylure 1. (10)

Par ailleurs, l'irradiation d'une solution d'ylure 1 (0,15M) dans CH_2Cl_2 en présence de méthyl-4-pentène-2 cis (26% M) et d' α -méthylstyrène (1,7 M) ne conduit pas à la formation d'aziridines, bien que le rendement de la coupure, mesuré par dosage de la pyridine, demeure inchangé. L' α -méthylstyrène étant connu pour piéger sélectivement l'éthoxycarbonylnitrène à l'état triplet (5,7), nous déduisons que le nitrène ne semble pas se former de façon significative à l'état singulet excité.

Tableau 1: Proportion d'aziridine cis 8¹⁾ obtenue en fonction de la concentration de méthyl-4-pentène-2 cis et trans²⁾

Concentration en oléfine (%molaire)	33	15	10	5	1
% d'aziridine <u>cis</u> ¹⁾ au départ d'oléfine <u>cis</u>	39,0	38,5	38,3	38,0	35,0
% d'aziridine <u>cis</u> ¹⁾ au départ d'oléfine <u>trans</u>	19,4	21,0	19,0	19,6	19,1

1) (aziridine cis + aziridine trans) = 100%

2) concentration en ylure 1 = 0,15 M

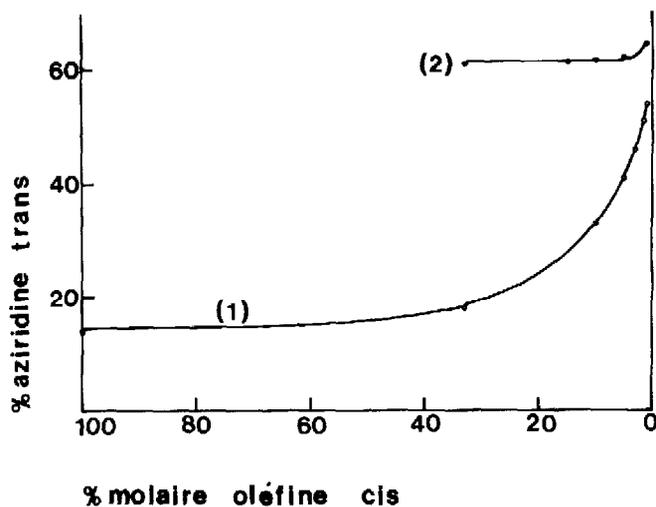
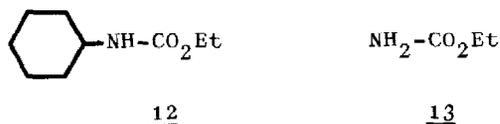


Figure 1: Variation du pourcentage en aziridine trans en fonction de la concentration en oléfine cis. (1) Courbe obtenue à partir du nitrène singulet généré par thermolyse d'azidoformiate d'éthyle; (2) courbe obtenue dans ce travail après photolyse de l'ylure 1.

Enfin, on sait que le nitrène 5 singulet réagit avec le cyclohexane pour donner le cyclohexyl-uréthane 12 tandis que, dans les mêmes conditions, l'espèce triplet conduit à l'uréthane 13 (5). L'irradiation d'une solution 0,15 M



d'ylure 1 dans un mélange 1/1 de CH_2Cl_2 et de cyclohexane conduit à la formation de 70% d'uréthane 13 et 3,5% de cyclohexyl-uréthane 12 (11). En estimant

à 75% le rendement en insertion par rapport au nitrène singulet formé (d'après des expériences de photolyses de l'azidoformiate d'éthyle en présence de cyclohexane) il semble qu'environ 5% du nitrène formé au cours de la photolyse de 1 soit à l'état singulet (12).

Des résultats expérimentaux qui précèdent, nous tirons les conclusions suivantes: la photolyse de l'ylure 1 a lieu quasi exclusivement au départ de l'état photoexcité triplet avec formation d'éthoxycarbonylnitrène également à l'état triplet, conformément à la règle de conservation du spin total. Nous pensons que l'ylure 1 dans son état excité singulet conduit à une électrocyclisation vers le diazanorcaradiène 2 avec une constante de vitesse plus élevée que celle requise pour la coupure vers un nitrène singulet. Parallèlement, une partie de l'ylure subit une inversion de spin vers l'état triplet qui, lui, conduit à la coupure de la liaison N-N, l'électrocyclisation intramoléculaire étant interdite.

REFERENCES ET NOTES

- (1) J.Streith et J.M.Cassal, Bull.Soc.Chim.France, 6, 2175 (1969)
- (2) J.Streith, J.P.Luttringer et M.Nastasi, J.Org.Chem., 36, 2962 (1971)
- (3) A.G.Anastassiou, H.E.Simmons and F.D.Marsh, dans "Nitrenes", W.Lwowski, Ed., Interscience, New York 1970, p.321
- (4) R.C.Woodworth and P.S.Skell, J.Amer.Chem.Soc., 81, 3383 (1959)
- (5) J.S.McConaghy, Jr., and W.Lwowski, ibid., 89, 4450 (1967) et références y figurant.
- (6) A.G.Anastassiou, ibid., 89, 3184 (1967)
- (7) J.S.McConaghy, Jr., and W.Lwowski, ibid., 89, 2357 (1967)
- (8) J.F.Harrison and G.Shalhoub, ibid., 97, 4172 (1975)
- (9) Les aziridines 8 et 11 ont été dosées par CPV et identifiées à des échantillons authentiques par RMN et par IR
- (10) Il est a priori surprenant que le rapport (aziridine cis) (aziridine trans) soit différent selon qu'on parte de l'oléfine cis ou de l'oléfine trans (tableau 1). Ceci est cependant en accord avec des observations antérieures (7) selon lesquelles dans l'équilibre conformationnel entre les deux biradicaux 9 et 10, la forme transoïde 10 est favorisée (c.f. discussion de Lwowski dans réf.7).
- (11) Ces rendements sont calculés par rapport à la quantité de pyridine formée.
- (12) Notons cependant que d'après les études antérieures, on ne peut pas affirmer avec certitude que l'éthoxycarbonylnitrène triplet ne s'insère pas du tout dans les liaisons C-H du cyclohexane (c.f.réf.5).