

ACTION DE L'ANION SUPEROXYDE SUR LES FLUOSULFONATES DE N-METHYL BENZO-PYRIDINIUM
ET LES N-OXYDES DE BENZO-PYRIDINE

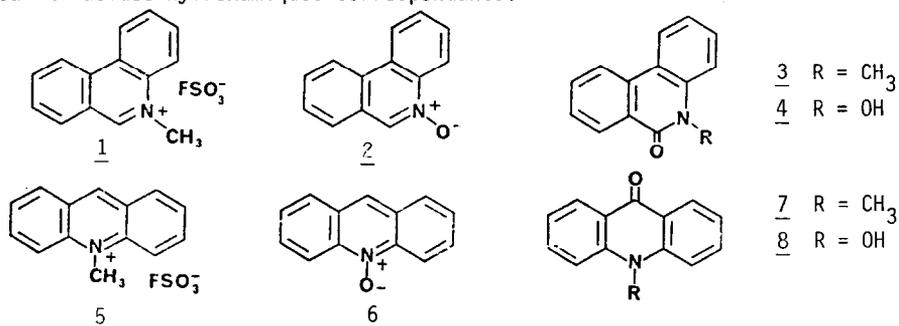
A. PICOT, P. MILLIET, M. CHEREST et X. LUSINCHI

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 - Gif/Yvette (France)

(Received in France 6 July 1977; received in UK for publication 12 September 1977)

Le caractère nucléophile de l'anion superoxyde (1,2) permet d'envisager une addition de ce réactif sur un substrat électrophile tel qu'un sel d'immonium ou une nitrone.

Ces fonctions, incluses dans une structure hétérocyclique aromatique telle que les fluosulfonates de N-méthyl phénanthridinium 1 et de N-méthyl acridinium 5 ou les N-oxydes de phénanthridine 2 et d'acridine 6, sont oxydées effectivement par le superoxyde de potassium en amides ou en acides hydroxamiques correspondants.



Produit de départ (F)	Temps de réaction	Produit formé (F)	Rendement brut (%)	Rendement cristallisé (%)
$\underline{1}$ (265°) (3)	8 h.	$\underline{3}$ (110°) (4)	Quant.	91
$\underline{5}$ (226°) (3)	18 h.	$\underline{7}$ (204°) (5)	Quant.	80
$\underline{2}$ (220-222°) (6)	5 h.	$\underline{4}$ (258°) (7)	74	64
$\underline{6}$ (169-170°) (8)	18 h.	$\underline{8}$ (258°) (9)	70	61

Le procédé général est le suivant : à 15ml de DMSO anhydre sont ajoutés, sous azote, 15 mmoles de superoxyde de potassium (10) broyé sous solvant. On ajoute à la température ambiante 5 mmoles de substrat sec. Après agitation pendant plusieurs heures, l'excès de réactif est détruit par de la glace (dégagement gazeux). Le milieu est acidifié par de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit est essoré, lavé jusqu'à neutralité et séché.

Cette réaction présente les caractéristiques suivantes : un seul produit est formé ; un équivalent de réactif est consommé (11) ; aucun dégagement gazeux n'est observé avec les sels d'immonium et un faible dégagement avec les N-oxydes ; un signal en RPE est observé avec les N-oxydes lequel correspond à un radical couplé à l'azote (12).

Ces observations sont compatibles avec le mécanisme proposé dans le schéma 1 dont les dernières étapes $c \rightarrow d$ et $d \rightarrow e$ correspondent à des propriétés connues du radical aminium (13) et du radical alcôylhydroperoxyde (14). Le transfert d'un électron de l'azote sur le radical peroxyde $b \rightarrow c$ peut être facilité par la conjugaison du radical aminium avec un système aromatique.

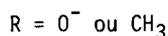
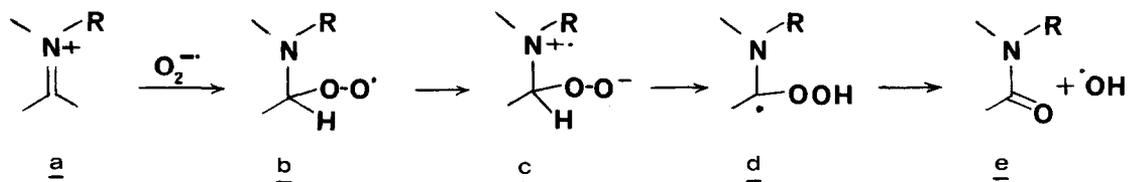


Schéma 1

La réduction généralement observée (1) du radical peroxyde par l'anion superoxyde (15) n'a donc pas lieu avec les substrats étudiés (absence de dégagement gazeux). Une étude en cours a établi qu'une nitronite et un sel d'immonium alicycliques sont également oxydés. Dans le dernier cas un dégagement gazeux accompagne la réaction. Il est donc probable que le mécanisme de l'oxydation varie selon le substrat oxydé, la mobilité des électrons du doublet de l'azote jouant un rôle déterminant.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1.- a) A. Le Berre et Y. Berguer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2368 (1966).- b) M.J. Gibian et T. Ungermann, *J. Org. Chem.*, 41, 2500 (1976) et références citées.- c) W.C. Danen et R.J. Warner, *Tetrahedron Letters*, 989 (1977).
- 2.- a) R.A. Johnson, *Tetrahedron Letters*, 331 (1976).- b) J. San Filippo, L.J. Romano, C.I. Chern et J.S. Valentine, *J. Org. Chem.*, 41, 586 (1976).
- 3.- Les dérivés 1 et 5 sont préparés par addition de 1,5 moles de fluosulfonate de méthyle à une mole de phénanthridine ou d'acridine dans le benzène anhydre.
- 4.- Litt. F 108-109°, R.A. Heacock et D.H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1058 (1952).
- 5.- Litt. F 198°, A. Albert, *The Acridines*, IIE Ed., E. Arnold, London, 1966, p. 399.
- 6.- Préparé par action de 1,5 éq. d'acide m-chloroperbenzoïque dans le chlorure de méthylène sur la phénanthridine (Rdt 82%). E. Hayashi et Y. Hotta, *Yakugata Zasshi*, 88, 834 (1960)
- 7.- Litt. F 257-258°, E.J. Moriconi et F.A. Spano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 38 (1964).
- 8.- Préparé par action de 1,4 éq. d'acide m-chloroperbenzoïque dans le chloroforme sur l'acridine. Le produit brut après élimination d'un insoluble dans le méthanol à l'ébullition, est chromatographié sur alumine (Rdt 28%). Litt. F 169°, A. Kliegl et A. Brösamle, *Ber.*, 69, 197 (1936).
- 9.- Litt. F 256-257°, Réf. 7.
- 10.- Provenance Alfa-Ventron (98%).
- 11.- Dans un essai effectué avec 0,47 mmole de N-oxyde 6 et 1,79 mmole de K₂O₂, il se dégage 1,6ml d'oxygène (équivalent à 0,07 mmole de K₂O₂). Après acidification, il se dégage 12,4ml d'oxygène (équivalent à 1,10 mmole de K₂O₂). Le substrat a donc consommé : 0,62 mmole de K₂O₂. On isole le composé 8 avec 73% de rendement brut.
- 12.- Avec une solution du N-oxyde d'acridine 6 dans le DMSO à 15° en présence d'un excès de K₂O₂ on observe en RPE un signal large, triplet (g = 2,0056, aN = 10,7 G. Le N-oxyde de phénanthridine donne également, dans les mêmes conditions, un signal triplet, mais plus fugace.
- 13.- R.F. Bartholomew, D.R.G. Brimage, R.S. Davidson, *J. Chem. Soc. (C)*, 3482 (1971) ; W.F. Smith Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 186 (1972) ; J. Cymerman Craig, F.P. Dwyer, A.N. Glazer, E.C. Horning, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1871 (1961) ; C.A. Audeh, J.R. Lindsay Smith, *J. Chem. Soc. (B)*, 1280 (1970).
- 14.- D. Swern, *Organic Peroxides*, Wiley, Tome 1, 1971, p. 146.
- 15.-

