

## ELECTROCYCLISATION THERMIQUE DISROTATOIRE D'ANIONS A SIX ELECTRONS $\pi$ DERIVANT DE DIHYDRO - 4,5 (1-H) - DIAZEPINES - 1,2

Paul GESCHE, François KLINGER, Henri STRUB et Jacques STREITH\*  
Laboratoire de Synthèse et de Photochimie Organiques Associé au CNRS  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie  
Université de Haute-Alsace - F 68093 MULHOUSE Cédex

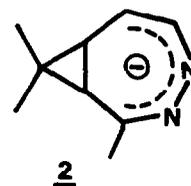
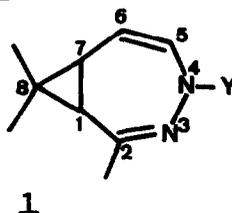
**Summary** Saponification of 1-ethoxycarbonyl and 1-benzoyl-4,5-dihydro (1-H) 1,2-diazepine derivatives leads, inter alia, to delocalized  $6\pi$  electron anions which undergo thermal disrotatory electrocyclization to the corresponding bicyclic  $4\pi$  anions. These latter ones are acetylated whereby stable diaza-2,3 bicyclo [3.2.0] hept-3-ene compounds are obtained.

Au cours de la saponification des homodiazépines N-éthoxycarboxylée 1a et N-benzoylée 1b par le tertiobutanolate de potassium dans le benzène, on observe l'apparition d'une coloration orangée, que nous attribuons à la formation d'espèces anioniques. A titre d'hypothèse de travail il nous paraissait raisonnable de postuler la formation d'anions bis-allyliques du type 2 par saponification des homodiazépines 1.

a)  $Y = CO_2Et$ ;  $R = H$

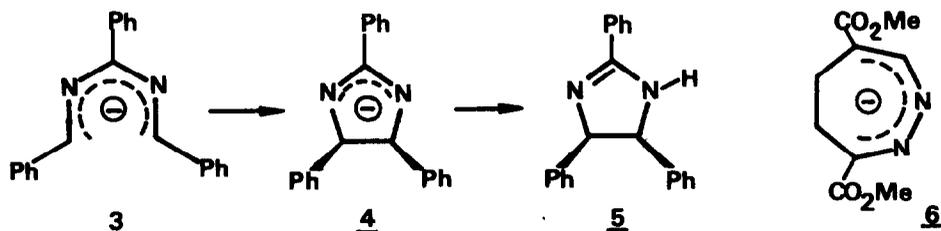
b)  $Y = CPh$ ;  $R = H$

c)  $Y = CPh$ ;  $R = CH_3$



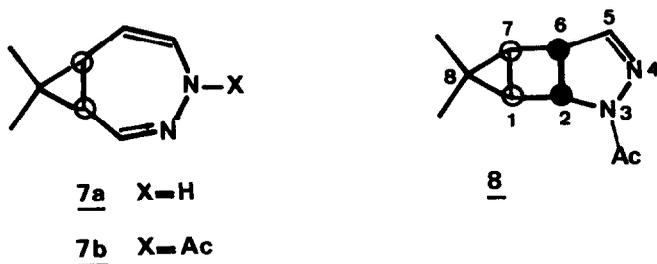
Des anions bis-allyliques comportant deux atomes d'azote ont déjà été décrits, en particulier par Hunter et Sim en série acyclique (1). Ces auteurs ont montré que l'anion 3 conduisait au produit 5 après protonation de l'anion cinétique 4, lequel résulte d'une électrocyclisation thermique disrotatoire de 3. Par ailleurs Prinzbach décrit l'obtention de l'anion fortement coloré 6; ce dernier néanmoins ne donne pas lieu à une électrocyclisation (2).

Il nous paraissait intéressant d'étudier l'évolution structurale éventuelle d'anions du type 2 qui sont voisins de l'anion 6 de Prinzbach mais ne comportent pas de groupe ester aux terminaisons du système conjugué.



Remarquons enfin qu'au départ d'ions carbonium polyinsaturés homonucléaires plusieurs électrocyclisations ont été décrites; par contre on connaît peu de cas d'électrocyclisations d'anions polyinsaturés (3,4).

Les homodiazépines 1a et 1b sont traitées par une suspension de tBuOK dans le benzène anhydre. L'addition de méthanol à ce milieu réactionnel conduit à la formation d'un composé peu stable 7a qui a néanmoins été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  (5). Si par contre la solution benzénique basique est traitée par de l'anhydride acétique, deux produits au moins peuvent être isolés : l'homodiazépine N-acétylée 7b (5) et un composé isomère de 7b. Celui-ci

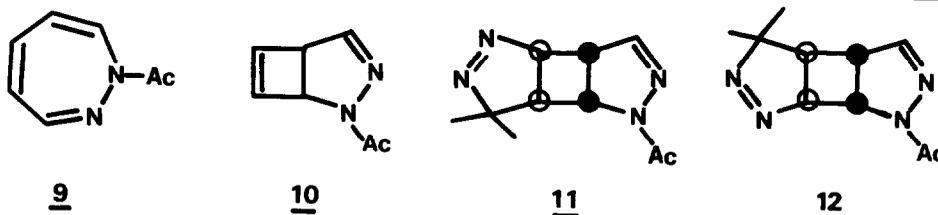


présente les caractéristiques spectrales suivantes qui permettent de lui assigner la structure 8 (6) : IR ( $\text{CHCl}_3$ )  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1645\text{ cm}^{-1}$ ; UV (EtOH)  $\lambda_{\text{max}}$  292 ( $\epsilon$  130) et 244 nm ( $\epsilon$  11000); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,76 (1H; d;  $J=1,5\text{ Hz}$ ;  $\text{H}_5$ ), 4,26 (1H; dd;  $J=4,5$  et  $1,5\text{ Hz}$ ;  $\text{H}_2$ ), 3,25 (1H; m;  $\text{H}_6$ ), 2,2 (3H; s;  $\text{COCH}_3$ ), 1,66 (2H; m;  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_7$ ), 1,30 (3H; s;  $\text{CH}_3$  sur  $\text{C}_8$ ) et 0,96 ppm (3H; s;  $\text{CH}_3$  sur  $\text{C}_8$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (7)  $\delta$  169,04 (Sq;  $\text{C}=\text{O}$ ,  $J=7\text{ Hz}$ ) 148,86 (Ddd;  $\text{C}_5$ ;  $J = 192$ ; 4,5 et 2Hz), 55,85 (Ddd;  $\text{C}_2$ ;  $J = 160$ ; 4 et 2Hz), 49,34 (Ddt;  $\text{C}_6$ ;  $J = 147$ ; 12 et 3Hz) 31,48 (Dm;  $\text{C}_1$ ;  $J = 182\text{ Hz}$ ) 30,03 (Dm;  $\text{C}_7$ ;  $J = 182\text{ Hz}$ ) 23,29 (Qq;  $\text{CH}_3$  sur  $\text{C}_8$ ;  $J = 128$  et  $4\text{ Hz}$ ) 21,69 (Sm;  $\text{C}_8$ ) 21,42 (Qs;  $\text{CH}_3\text{CO}$ ;  $J = 130\text{ Hz}$ ) 13,99 ppm (Qq;  $\text{CH}_3$  sur  $\text{C}_8$ ;  $J = 127$  et  $4\text{ Hz}$ )

Nous remarquerons toutefois que la configuration anti des cycles à 3 et à 5 chaînons, par rapport au cyclobutane, ne peut être démontrée de façon univoque en se basant sur les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les interactions stériques entre atomes non liés, qu'on met en évidence à l'aide de modèles moléculaires, sont néanmoins telles que la formation de l'isomère syn est hautement improbable (6).

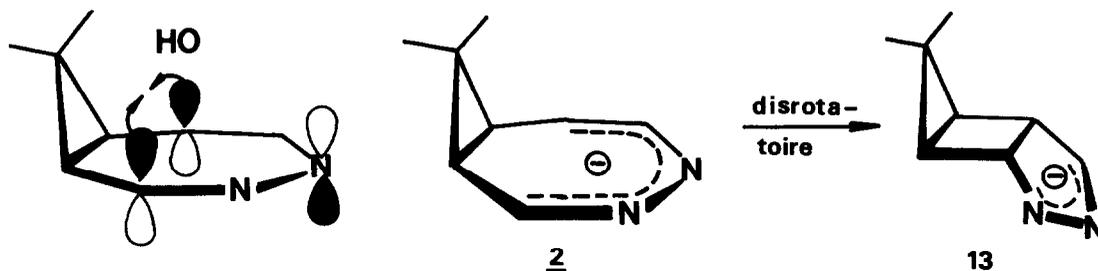
La structure tricyclique de 8b est confirmée par synthèse à partir du composé bicyclique 10, lui-même obtenu par électrocyclisation photoinduite de la diazépine 9 selon une méthode mise au point précédemment (9).

La cycloaddition du diazo-2-propane sur 10 peut en principe conduire à quatre isomères. Deux seulement sont formés; nous leur attribuons les structures 11 et 12 et des configurations anti. Le composé majoritaire 11, F 112°, photolysé en solution acétonique en présence de benzophénone conduit à la formation d'un produit unique (rendement : 86 %) dont toutes les constantes physiques (IR; UV; RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) sont identiques à celles du composé 8b.



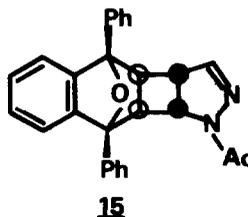
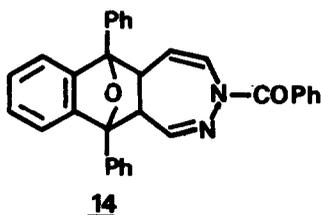
La formation de 8 peut s'expliquer en postulant une électrocyclisation thermique disrotatoire aux extrémités de l'anion bicyclique à six électrons  $\pi$  2 vers l'anion 13 (Schéma 1). Deux modes d'électrocyclisation disrotatoire étant possibles, nous donnons la préférence à celui où les interactions stériques entre atomes non liés sont minimisées; ce qui conduit à la formation de l'anion anti 13. L'orbitale moléculaire frontière HO, dont la symétrie impose l'électrocyclisation de type disrotatoire à l'anion 2, est représentée sur le schéma 1. Par acétylation de l'atome d'azote N-3 de 13 on obtient finalement l'acétyl-3 diaza-3,4 diméthyl-8,8 tricyclo [5.1.0.0<sup>2,6</sup>] octène-4 anti 8.

### SCHEMA 1



Ce type de réaction disrotatoire anionique opère également au départ de la dihydrodiazépine 14 qu'on obtient aisément par cycloaddition du diphenylisobenzofurane sur la benzoyl-1 diazépine-1,2 (10). Le traitement de 14 par tBuOK dans le benzène, suivi d'une acétylation par Ac<sub>2</sub>O, conduit à un composé F : 193 °, auquel nous assignons la structure 15 sur la base de ses données spectrales.

Par ailleurs l'adduit obtenu par réaction du composé 10 avec le diphenylisobenzofurane conduit au même composé 15. En admettant comme plus haut que



Les interactions stériques sont minimisées, nous proposons une configuration anti-anti en "escalier" pour l'adduit 15 (11).

#### BIBLIOGRAPHIE ET NOTES :

- 1 - D.H. Hunter et S.K. Sim, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6202 (1969)
- 2 - H. Prinzbach et H.D. Martin, Chimia, **23**, 37 (1969)
- 3 - Nguyễn Trong Anh, Les Règles de Woodward-Hoffmann, Ediscience, Paris (1970)
- 4 - Ian Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley-Interscience, London, New-York, (1976)
- 5 - G. Kiehl, J. Streith et G. Taurand; Tetrahedron, **30**, 2851 (1974)
- 6 - Les produits nouvellement décrits présentent des analyses centésimales élémentaires, et (ou) des spectres de masse à haute résolution, en accord avec leurs formules brutes.
- 7 - Conventions de notation : les multiplicités des couplages à travers une liaison (<sup>1</sup>J) sont écrites en majuscules; pour les couplages à plus longue distance les multiplicités correspondantes (<sup>2</sup>J et <sup>3</sup>J) sont écrites en minuscules.
- 8 - Dans le même ordre d'idées on peut remarquer que l'homodiazépine 1c, qui est méthylée en C-3, ne conduit pas à la formation du composé acétylé tricyclique correspondant lorsqu'elle est traitée successivement par tBuOK et par Ac<sub>2</sub>O. Les interactions stériques entre groupes méthyle en C-3 et C-8 empêchent vraisemblablement l'électrocyclisation de l'anion obtenu à partir de 1c.
- 9 - J.P. Luttringer, N. Perol et J. Streith, Tetrahedron, **31**, 2435 (1975)
- 10 - G. Taurand, Thèse de docteur ingénieur, Mulhouse-Strasbourg (1972)
- 11 - Nous remercions, le Dr. F. Bellamy, Laboratoire FOURNIER de Dijon, pour d'utiles discussions relatives aux corrélations structurales; le CNRS et la Société SYNTHELABO, Paris, pour l'aide accordée à l'un de nous (F.K.).

(Received in France 9 November 1979)