

PHOTOCONVERSION DE [1-H] DIAZEPINES-1,2 SUBSTITUEES.

Michelle MARTIGNEAUX, Christiane STREHLER et Jacques STREITH \*  
Laboratoire de Synthèse et de Photochimie Organiques ( CNRS LA 135 ).  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie  
Université de Haute-Alsace F-68093 MULHOUSE Cedex

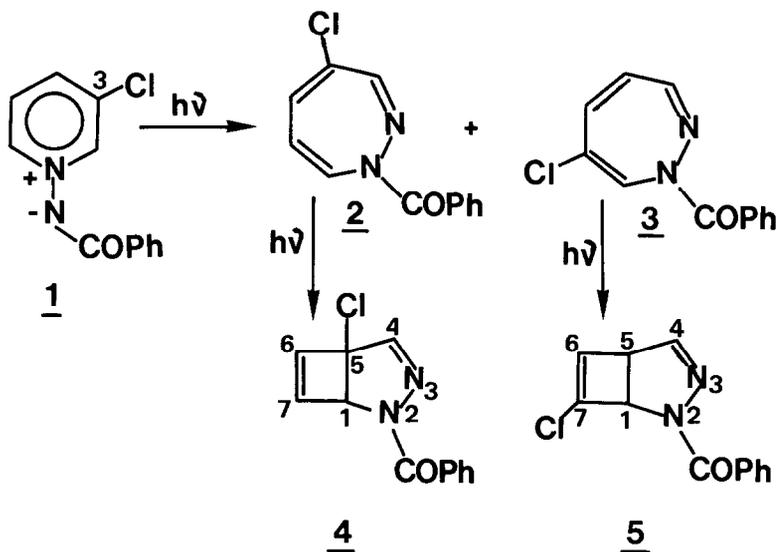
Abstract. Experimental evidence is given which shows that the two chlorodiazepines 2 and 3 are formed simultaneously by a photoinduced ring-enlargement of the parent N-iminopyridinium ylide 1, and that the ensuing [1,7] sigmatropic shift of the benzoyl group of 2 and 3 is but a minor process; the major process of the second photochemical step being the formation of the bicyclic isomers 4 and 5.

Dans le cadre d'un mémoire antérieur nous avons décrit la transposition photoinduite non-régiospécifique d'ylures de N-iminopyridinium substitués en C-3 qui avait conduit à des paires de diazépines-1,2 substituées respectivement en C-4 et en C-6 (1). Cette absence de régiospécificité était observée au départ d'ylures de N-iminopyridinium comportant en C-3 des substituants faiblement électro-donneurs par effet mésomère ou par hyperconjugaison. A l'inverse les ylures de N-iminopyridinium substitués en C-3 par des groupes électro-attracteurs par effet mésomère conduisent, après excitation photonique, exclusivement à des diazépines-1,2 substituées en C-4 (1,2).

Ces deux types d'agrandissement de cycle photoinduit se déroulent avec de bons rendements chimiques. Nous citerons, pour illustrer une réaction non-régiospécifique, la formation simultanée et dans des proportions voisines des deux diazépines chlorées 2 et 3 ( rendement global: 75% ) à partir de l'ylure de N-iminopyridinium correspondant 1 (1).

Une interprétation mécanistique, basée sur un modèle quanta-mécanique, avait été avancée pour rendre compte de ces deux types de réactions, les unes régiospécifiques, les secondes non-régiospécifiques (1). Pour tenter d'expliquer ces dernières une interprétation différente nous avait été suggérée (3); elle consiste à postuler, à titre d'hypothèse de travail, un équilibre photoinduit entre les deux diazépines 2 et 3, équilibre qui serait provoqué par une sigmatropie-[1,7] photochimique du groupe benzoyle (4).

La présente communication a pour objet de décrire des résultats expérimentaux qui permettent d'infirmier cette seconde hypothèse mécanistique.



Aussi avons-nous reproduit la synthèse photoinduite des deux diazépines 2,  $F = 120^\circ\text{C}$  et 3  $F = 110^\circ\text{C}$ , au départ de l'ylure de N-iminopyridinium 1. Chacune des deux diazépines a ensuite été soumise à une irradiation dans des conditions expérimentales sensiblement identiques à celles mises en oeuvre pour la photo-conversion de 1 (5). La composition du milieu réactionnel a été déterminée à intervalles réguliers au cours de l'irradiation par H.P.L.C (6) (Tableaux 1 et 2). On constate d'emblée que la vitesse de photoconversion des deux diazépines est très lente comparée à celle de la photoisomérisation de leur précurseur 1. Le produit principal fourni au cours de l'irradiation de 2 n'est pas l'autre diazépine 3, mais son isomère bicyclique 4; de façon analogue il apparait que 5 est le photoproduit principal de 3. Les structures de ces nouveaux produits bicycliques ont pu être déterminées après séparation par chromatographie à moyenne pression (9), par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 1) (Constantes de couplage pour 4 :  $J_{6,7} = 2,8 \text{ Hz}$ ;  $J_{6,1} = 1,4 \text{ Hz}$ ;  $J_{1,5} = 4 \text{ Hz}$ ;  $J_{1,7} = 0 \text{ Hz}$ ; constantes de couplage pour 5 :  $J_{4,5} = 1,5 \text{ Hz}$ ;  $J_{5,6} = 0,8 \text{ Hz}$ ;  $J_{1,6} = 1,6 \text{ Hz}$ ); également par comparaison avec des composés analogues déjà décrits par ailleurs (7,8).

Les tableaux 1 et 2 montrent que la conversion photochimique a lieu très lentement comparée à la vitesse de la phototransposition de l'ylure 1 en diazépines 2 et 3. Par ailleurs la sigmatropie- $[\text{1},7]$  postulée initialement entre les deux diazépines 2 et 3, semble bien avoir lieu mais elle constitue un phénomène négligeable face à l'isomérisation de chacune des diazépines en son photoproduit pyrazolinique bicyclique correspondant 4 et 5 (10). Les diazépines 2 et 3 sont donc formées directement au cours de l'irradiation ultra-violette de l'ylure 1, leur interconversion photochimique par sigmatropie- $[\text{1},7]$  représentant un phénomène négligeable.

Figure 1 : Spectres de RMN  $^1\text{H}$  des composés bicycliques 4 et 5 ( $\text{CDCl}_3$ )

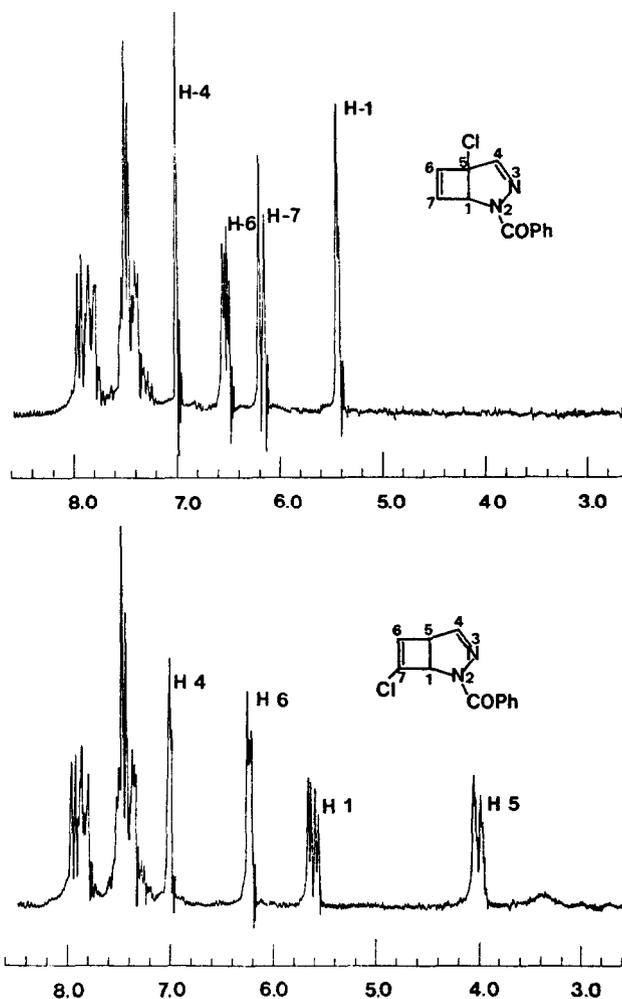


Tableau 1. Composition du mélange réactionnel en fonction du temps au cours de l'irradiation de la diazépine 2 (en %)

	0 m	30 m	1 h	2 h	5 h	8 h	12 h
DIAZEPINE <u>2</u>	100	94,27	88,28	78,64	58,20	48,01	37,53
PYRAZOLINE <u>4</u>	0	5,38	11,26	20,54	40,21	49,54	59,63
DIAZEPINE <u>3</u>	0	0,35	0,45	0,82	1,32	1,96	2,03
PYRAZOLINE <u>5</u>	0	0	0	0	0,26	0,48	0,80

**Tableau 2.** Composition du mélange réactionnel en fonction du temps au cours de l'irradiation de la diazépine 3

	0 m	30 m	1 h	2 h	5 h	8 h	12 h
DIAZEPINE <u>3</u>	100	94,42	89,55	80,78	54,55	42,58	33,44
PYRAZOLINE <u>5</u>	0	5,32	10,04	18,28	43,07	53,56	63,58
DIAZEPINE <u>2</u>	0	0,26	0,38	0,69	1,40	1,36	1,45
PYRAZOLINE <u>4</u>	0	0	0,07	0,24	0,98	1,50	1,52

**REFERENCES ET NOTES**

- 1) H. Fritz, R. Gleiter, M. Nastasi, J.L. Schuppiser et J. Streith, Helv. chim. Acta, **61**, 2887 (1978)
- 2) V. Snieckus et J. Streith, Acc. Chem. Res., **14**, 348 (1981)
- 3) Deuxième Symposium Suisse de Photochimie "2-EPA-CH" Zürich, Ecole Polytechnique Fédérale, 25 juin 1982
- 4) R.B. Woodward et R. Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, Verlag Chemie, Weinheim, 1970
- 5) Conditions expérimentales : chacune des deux diazépines (350 mg) est irradiée sous azote en solution dans le toluène (175 ml) dans un réacteur à manchon plongeant en PYREX, au moyen d'une lampe à vapeur de mercure PHILIPS HPK 125 W. A la fin de la réaction le solvant est évaporé sous vide et le résidu chromatographié sur acide silicique (MERCK 60 H) sous moyenne pression (9); éluant: acétate d'éthyle/cyclohexane 3/7. Au départ de la diazépine 2 on recueille ainsi l'isomère bicyclique 4 comme produit majeur (115 mg), à côté d'un reste de produit de départ (6 mg) et de traces de 3 (2 mg) et de 5 (10 mg). Au départ de la diazépine 3 on obtient les mêmes quatre composés, le produit bicyclique 5 (107 mg) étant cette fois dominant; 3 (43 mg), 2 (2 mg) et 4 (8 mg).
- 6) Appareil SPECTRAPHYSICS 3500 muni d'un intégrateur-calculateur SP 4100; colonne LICHROSORB SI 60 (10  $\mu$ ) de 25 cm; diamètre: 3 mm; éluant : acétate d'éthyle/n-hexane 1/9
- 7) Y.L. Chow, J. Streith et G. Taurand, Org. Magn. Resonance, **5** 155 (1973)
- 8) J.P. Luttringer, N. Pérol et J. Streith, Tetrahedron, **31**, 2435 (1975)
- 9) Appareil JOBIN-YVON CHROMATOSPAC PREP, colonne de 50 cm
- 10) Composé bicyclique 4, F = 84°C; MS; calc: 232,040336; trouvé: 232,0400.  
Composé bicyclique 5, F = 112°C; MS calc: 232,040336; trouvé: 232,0400

(Received in France 8 May 1983)