

## ETUDE DE LA REACTIVITE DE L'ION AZOTURE VIS À VIS DE CATIONS HETEROCYCLIQUES—I

### INHIBITION DE LA FORMATION D'AZIDES COVALENTS PAR UN COMPLEXE PYRYLIUM-AZOTURE CONSTITUANT UN "CUL DE SAC" REACTIONNEL. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE

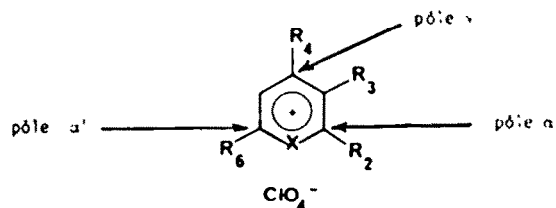
P.-L. DESBENE,\* J.-C. CHERTON, J.-P. LE ROUX et J.-J. BASSELIER  
Laboratoire de Chimie Organique Structurale, ERA 557, Université Pierre et Marie Curie,  
Bât. F, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 8 April 1983)

**Résumé**—La réactivité de l'anion azoture vis à vis de cations pyrylium et thiopyrylium diversement substitués apparait fonction du degré de substitution du cation hétérocyclique. Seuls les cations pyrylium ou thiopyrylium stériquement encombrés conduisent à la formation d'azides covalents. Avec les cations pyrylium ou thiopyrylium présentant un faible degré d'encombrement il se forme par contre un complexe de type donneur-accepteur. Ce complexe azoture-pyrylium ou azoture-thiopyrylium se trouve hors du chemin réactionnel conduisant aux azides covalents et constitue ainsi une impasse réactionnelle. Un tel comportement, apparemment anormal, ne peut être rationalisé à l'aide de concepts simples (densité de charge ou coefficients des orbitales frontières).

**Abstract**—The reactivity of azide anion with pyrylium and thiopyrylium substituted cations depends on the substitution of the heterocyclic cation. Only sterically hindered pyrylium or thiopyrylium cations lead to the formation of covalent azides. On the other hand, pyrylium or thiopyrylium cations which are not sterically hindered give a donor acceptor complex. The formation of this complex constitutes a dead-end reaction on the normal pathway to covalent azides. This apparently unusual behaviour cannot be rationalized with simple concepts such as charge density or frontier orbital coefficients.

La littérature abonde de résultats concernant la réactivité de cations pyrylium et apparentés vis à vis de divers nucléophiles.<sup>1-3</sup> Toutefois, jusqu'à ce que nous entreprenions l'étude en 1975,<sup>4</sup> ne figurait pas dans la liste l'anion  $N_3^-$ , nucléophile particulier puisqu'il n'est ni une base dure ni une base molle dans le concept HSAB de Pearson.<sup>7</sup> Nous présentons ici quelques résultats faisant apparaître l'influence de la densité de charge et de l'encombrement stérique du cation hétérocyclique sur sa réactivité vis à vis de l'ion azoture. De plus le cas d'hétérocations dissymétriques est envisagé. Alors trois pôles d'attaque peuvent être distingués: le pôle  $\gamma$  correspond à une attaque sur le sommet 4 et les pôles  $\alpha$  et  $\alpha'$  correspondant respectivement à une attaque sur les sommets 2 et 6. Par convention,  $\alpha$  désigne le pôle d'attaque le plus encombré stériquement.



#### 1. Cas des cations thiopyrylium

(A) Thiopyryliums conduisant à des azides par attaque de l'ion azoture. Si on soumet, à 25°, une solution saturée de sel de thiopyrylium I dans l'acétonitrile à l'action d'une solution saturée

d'azoture de sodium dans le même solvant, il n'y a formation d'azides covalents que pour les sels de thiopyrylium hautement substitués, c'est à dire les thiopyryliums 1a à 1c (cf Fig. 1).

On isole alors des azido 2H-thiopyrannes 2, dont la structure 2H-thiopyrannique a été attribuée par spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet les spectres UV-visibles des composés 2a et 2b présentent respectivement un maximum d'absorption à 320 et 365 nm, caractéristique d'une structure 2H-thiopyrannique comme le montre la comparaison du spectre d'absorption UV-visible du produit de réduction, de structure 4H-thiopyrannique, du perchlorate de tétraphénylthiopyrylium 1b ( $\lambda_{max} = 265$  nm, cf Partie Expérimentale) avec celui du méthyl-4 2H-thiopyranne rapporté par Degani<sup>8</sup> ( $\lambda_{max} = 320$  nm).

Malheureusement dans le cas présent les autres techniques spectroscopiques, en particulier la RMN, ne sont d'aucun secours pour confirmer cette structure 2H-thiopyrannique attribuée aux azides 2. En effet le spectre RMN  $^1H$  de ces azides 2a et 2b se présente sous l'aspect d'un massif complexe, tandis que les spectres  $^{13}C$  correspondants n'ont pu être enregistrés par suite de la faible solubilité des produits 2a et 2b. De plus, dans le cas du thiopyrylium dissymétrique 1c, la structure des produits de réarrangement thermique,<sup>9</sup> montre que  $N_3^-$  attaque vraisemblablement la position  $\alpha$ , c'est à dire la plus encombrée.

(B) Thiopyryliums conduisant à des complexes de type donneur-accepteur par l'action de l'ion azoture. De façon suprenante, lorsqu'on oppose certains cations thiopyrylium à l'ion azoture, la réaction s'arrête

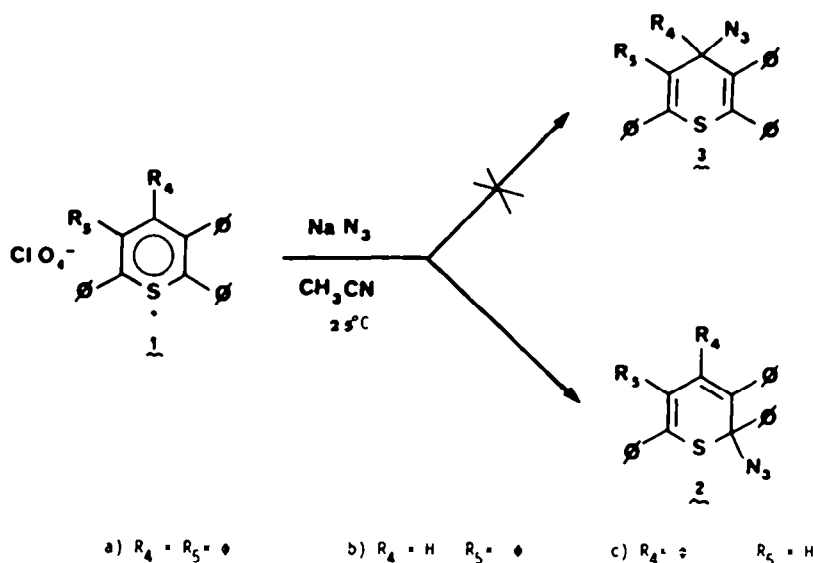


Fig. 1. Schéma réactionnel représentant l'attaque par  $\text{NaN}_3$ , à  $25^\circ$  dans l'acétonitrile, sur divers perchlorates de thiopyrylium.

à la formation de complexes donneur-accepteur. Des complexes de ce type ont été mis en évidence entre les cations pyrylium et les halogénures  $\text{I}^-$  et  $\text{Br}^-$ <sup>10</sup> et les pseudohalogénures  $\text{SCN}^-$ <sup>11</sup> et  $\text{SeCN}^-$ <sup>12</sup>.

Pour notre part, nous avons observé la formation d'un complexe de type donneur-accepteur entre l'ion azoture et les cations thiopyrylium mentionnés dans le Tableau 1.

En effet si l'on enregistre le spectre UV-visible, par exemple du méthyl-3 triphényl-2,4,6 thiopyrylium **If**,

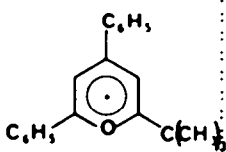
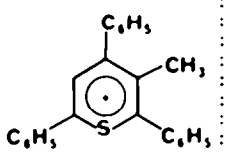
en solution dans l'acétonitrile, en présence d'une quantité équimoléculaire d'azoture de sodium, une nouvelle bande d'absorption à grande longueur d'onde apparaît. Le type donneur-accepteur attribué à ce complexe est fondé sur la variation de la longueur d'onde du maximum en fonction du solvant. Les résultats expérimentaux concernant le sel **If** sont rassemblés dans le Tableau 2.

Il est à noter que dans le cas présent nous obtenons une corrélation linéaire entre l'énergie de la bande de

Tableau 1. Cations thiopyrylium et pyrylium formant avec  $\text{NaN}_3$ , à température ambiante, un complexe de type donneur-accepteur

	$R_2$	$R_3$	$R_4$	$R_5$	$R_6$	
$x=S$	<b>1d</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>1e</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>1f</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>1g</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$
$x=O$	<b>4h</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4i</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4j</b>	$\text{pBrC}_6\text{H}_4$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4k</b>	$\text{pClC}_6\text{H}_4$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4l</b>	$\text{pNO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4m</b>	$\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4n</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4o</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4p</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4q</b>	$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{CH}_3$
	<b>4r</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
	<b>4s</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$

Tableau 2. Variation de  $\lambda_{DA}$  (nm) en fonction de la nature du solvant pour les complexes par transfert de charge cation thiopyrylium-ion  $N_3^-$  et cation pyrylium-ion  $N_3^-$ 

Cation	Solvant	dichloro-1,2 éthane	$CH_2Cl_2$	$CHCl_3$	$CH_3CN$	DMF
		610	600	570	535	470
			560	570	545	550

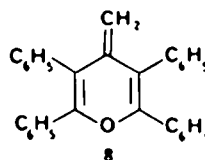
transfert de charge et le paramètre  $E_T$ ,<sup>13</sup> caractérisant le solvant (coefficient de corrélation = 0.99).

## II. Cas des cations pyrylium

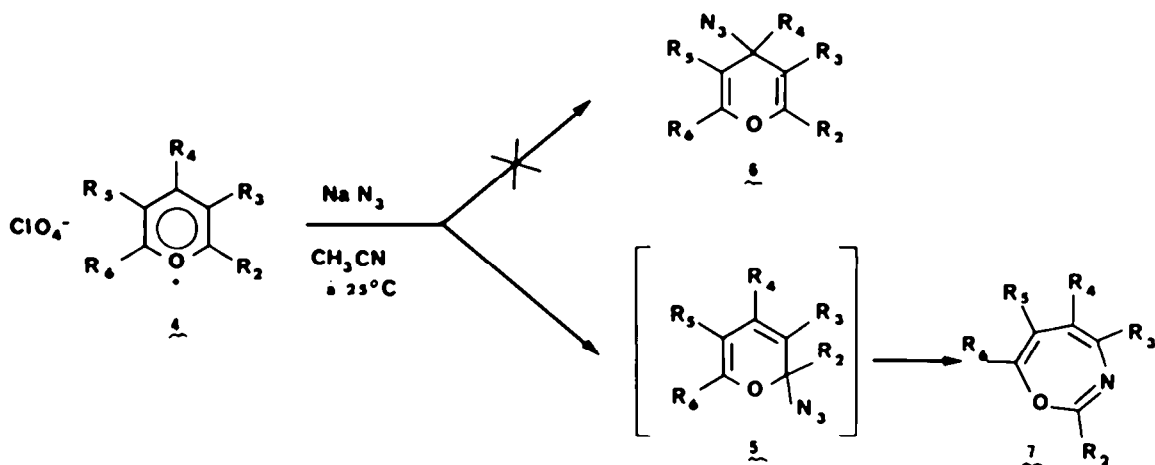
(A) *Pyryliums conduisant à des azides par attaque de l'ion azoture.* En solution dans l'acétonitrile, les pyryliums **4a** à **4f** (cf Fig. 2) réagissent à la température ambiante sur l'azoture de sodium.

On obtient ainsi quantitativement les oxazépines **7**, sauf dans le cas des sels **4e** et **4f** pour lesquels les rendements sont de l'ordre de 10%. Ces oxazépines **7** résultent du réarrangement thermique des azido 2H-pyranes **5**, correspondants intermédiairement formés,<sup>9</sup> ce qui correspond à une attaque sur le pôle  $\alpha$ , sous réserve bien sûr que la réaction soit sous contrôle cinétique. Le perchlorate de méthyl-4 tétraphényl-2.3.5.6 pyrylium **4g** présente quant à lui

un comportement particulier vis à vis de l'ion azoture. Il conduit, sous les conditions précédemment mentionnées, à la formation de méthylène  $\gamma$  pyranne **8**, identifié par comparaison de ses propriétés physiques avec celles d'un échantillon authentique.<sup>14</sup>



Deux mécanismes peuvent être retenus pour expliquer la formation de ce composé à partir de **4g**. Soit l'ion azoture, dont le  $pK_a = 4.7$ ,<sup>15</sup> donc voisin de celui de l'ion acétate, agissant comme une base, provoque



- a)  $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$       b)  $R_2 = R_3 = R_5 = R_6 = H$       c)  $R_2 = R_3 = R_4 = R_6 = H$        $R_5 = H$   
 d)  $R_2 = R_3 = R_4 = H$        $R_5 = H$        $R_6 = pBrC_6H_4$       e)  $R_2 = R_4 = R_6 = H$        $R_3 = iPr$        $R_5 = H$   
 f)  $R_2 = pCH_3C_6H_4$        $R_4 = R_6 = H$        $R_3 = iPr$        $R_5 = H$

Fig. 2. Schéma réactionnel représentant l'attaque par  $NaN_3$ , à 25° dans l'acétonitrile, sur divers perchlorates de pyrylium.

l'élimination d'un proton du groupe méthyl. Soit le méthylène-pyranne **8**, résulte d'une réaction E2C, identique à celle que Parker a pu mettre en évidence entre l'ion azoture et le bromure ou l'iodure de cyclohexyle.

Deux points importants sont à noter:

En premier lieu, s'il est impossible, d'isoler à température ordinaire, comme dans le cas des thiopyryliums **1**, les azides intermédiaires (*cf* Fig. 2), on peut néanmoins prouver leur intervention en opérant à basse température.

C'est ainsi que l'action de l'azoture de sodium à  $-35^\circ$  dans l'acétonitrile sur le pentaphényl-2,3,4,5,6 pyrylium **4a** ou sur le tétraphényl-2.3.5.6 pyrylium **4b** permet d'obtenir un intermédiaire azido (bande d'absorption IR à  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) difficilement cristallisable (Rdt = 20%) qui se réarrange en solution à  $25^\circ$  quantitativement en oxazépine **7**. Toutefois il est impossible de préciser s'il s'agit d'un  $\alpha$  ou d'un  $\gamma$  pyranne, par suite de l'instabilité de cet intermédiaire azido et partant des difficultés à le manipuler.

Par ailleurs, dans le cas des cations pyrylium dissymétriques **4c** à **4f** (*cf* Fig. 2), la structure des oxazépines **7** formées,<sup>9</sup> indique que ces dernières résultent du réarrangement d'azidopyranes **5**, transitoirement formés, correspondant à une attaque de l'ion azoture sur le pôle  $\alpha$  du cation pyrylium, pôle le plus encombré stériquement. Bien sûr se pose le problème du contrôle cinétique de la réaction. Encore une fois l'instabilité thermique des composés ne permet pas de répondre avec certitude.

(B) *Pyryliums conduisant à des complexes de type donneur-accepteur par action de l'ion azoture.* Comme pour le cas des sels de thiopyrylium, de façon surprenante, la réaction entre l'ion azoture et certains cations pyrylium, ceux mentionnés dans le Tableau 1, s'arrête à la formation de complexe donneur-accepteur. En effet, si l'on enregistre le spectre UV-visible, par exemple, du perchlorate de triphényl-2,4,6 pyrylium **4i** ou du perchlorate de tertiobutyl-2 diphenyl-4,6 pyrylium **4r** dans l'acétonitrile, en présence d'une quantité équimoléculaire d'azoture de sodium, une nouvelle bande d'absorption à grande longueur d'onde apparaît. Le type donneur-accepteur attribué à ce complexe est fondé sur les résultats expérimentaux suivants.

(a) La variation de la longueur d'onde du maximum de cette bande en fonction du solvant: Les résultats expérimentaux concernant le perchlorate de tertiobutyl-2 diphenyl-4,6 pyrylium **4r** sont rassemblés dans le Tableau 2. Il est à noter que dans le cas présent, nous n'obtenons pas une corrélation linéaire satisfaisante entre l'énergie de la bande de transfert de charge et les valeurs des paramètres caractérisant le solvant  $E_T$ <sup>13</sup> ou  $II^*$ <sup>17</sup> (coefficient de corrélation 0.6).

(b) Le calcul de l'énergie d'ionisation de l'ion  $N_3^-$  en solution: Il est possible de calculer cette énergie à

partir de celle correspondant à la bande de transfert de charge du complexe cation triphényl-2,4,6 pyrylium-ion azoture ( $\lambda_{max} = 570\text{ nm}$  dans le dichlorométhane) au moyen de la formule suivante:<sup>18</sup>

$$h\nu_{CT} = I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1}$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des paramètres qui ne dépendent que de l'accepteur et peuvent être déterminés à partir:

—des bandes de transfert de charge des complexes existant d'une part entre le cation triphényl-2,4,6 pyrylium et l'ion  $I^-$  ( $\lambda_{CT} = 564\text{ nm}$  dans  $CH_2Cl_2$ )<sup>12</sup> et d'autre part le cation triphényl-2,4,6 pyrylium et l'ion  $Br^-$  ( $\lambda_{CT} = 458\text{ nm}$  dans  $CH_2Cl_2$ ).<sup>12</sup>

—des énergies d'ionisation des anions  $Br^-$  ( $I_D = 11.84\text{ eV}$ ) et  $I^-$  ( $I_D = 10.45\text{ eV}$ ).<sup>19</sup>

Dans ces conditions on trouve une énergie d'ionisation pour  $N_3^-$  de  $10.7 \pm 0.3\text{ eV}$ . Afin de vérifier la validité de cette valeur nous avons calculé l'énergie d'ionisation de  $N_3^-$  à partir de l'énergie de la bande du complexe par transfert de charge existant entre le cation dichloro-2,6 benzyl N-quinolinium et l'anion  $N_3^-$ , Briegleb<sup>20</sup> ayant également déterminé la position des bandes de transfert de charge des complexes existant entre ce cation et les anions  $Br^-$  et  $I^-$ . La valeur de l'énergie d'ionisation déterminée dans ces conditions est de  $10.6 \pm 0.3\text{ eV}$ . Une valeur de  $10.7\text{ eV}$  peut donc être retenue pour l'énergie d'ionisation de  $N_3^-$ . La valeur ainsi calculée est assez éloignée de celle de  $2.4\text{ eV}$  déterminée par Buchner,<sup>21</sup> à l'occasion de son travail d'investigation sur la position de l'ion  $N_3^-$  dans les séries lyotropiques des anions univalents. Toutefois la valeur de  $10.7\text{ eV}$  semble plus vraisemblable quand on la compare aux énergies d'ionisation des ions  $SCN^-$  et  $SeCN^-$ <sup>12</sup> d'une part, à celles des ions  $I^-$  et  $Br^-$ <sup>19</sup> d'autre part (*cf* Tableau 3).

L'appellation de "pseudohalogénure" de  $N_3^-$ <sup>22</sup> semble donc tout à fait justifiée sur le plan de l'énergie d'ionisation.

III. *Réactivité des complexes de type donneur-accepteur existant entre les cations pyrylium ou thiopyrylium et l'anion azoture*

Il était important, comme on le verra dans la discussion, de savoir si la formation des complexes donneur-accepteur  $N_3^-$ -pyrylium constituait une étape sur le chemin réactionnel pyrylium +  $N_3^- \rightarrow$  azidopyranne, ou bien si la formation de ces complexes constituait une "impasse" pour la réaction.

Aussi avons-nous tenté de faire évoluer les complexes en jouant sur les paramètres expérimentaux dont nous disposions.

(A) *Le solvant.* Dans la réaction étudiée ici, la séparation des charges étant plus importante dans l'état initial que dans l'état de transition, l'emploi de solvants moins polaires que l'acétonitrile ( $E_T = 46$ )

Tableau 3. Energie d'ionisation des halogénures et pseudohalogénures

ion	$Br^-$	$SCN^-$	$SeCN^-$	$N_3^-$	$I^-$
énergie d'ionisation	11,8	11,3	10,9	10,7	10,4
e v					

doit favoriser la formation d'azides covalents en déstabilisant l'état initial. C'est pourquoi nous avons essayé l'attaque de l'ion  $N_3^-$  dans des solvants tels que le dichlorométhane ( $E_T = 41.1$ ), le chloroforme ( $E_T = 39.1$ ) ou le dichloro-1,2 éthane ( $E_T = 41.9$ ). Les indices de polarité correspondent aux paramètres empiriques  $E_T$  de Dimroth.<sup>13</sup> Dans ces trois solvants, seul le complexe par transfert de charge a pu être décelé. Des solvants moins polaires que les trois nommés ci-dessus n'ont pu être utilisés par suite de la faible solubilité des réactifs dans ces milieux.

(B) *La température.* Si une réaction équilibrée entre le complexe par transfert de charge et l'azidopyrane 5 existe, alors toute transformation irréversible de ce dernier doit déplacer l'équilibre en faveur de sa formation. Ainsi selon cette hypothèse une élévation de la température du milieu réactionnel, en provoquant le réarrangement non réversible de l'azidopyrane 5 en oxazépine-1,3 7,<sup>9</sup> doit entraîner la disparition totale du complexe par transfert de charge au profit de l'oxazépine 7 ou de ses produits de réarrangement ou d'hydrolyse. En réalité lorsqu'on porte les complexes pyrylium- $N_3^-$ , soit à la température de reflux de l'acétonitrile, soit à 100° dans le DMF ou le HMPT l'analyse par chromatographie en couche mince ( $SiO_2$ ) montre qu'aucun produit autre que ceux résultant de l'hydrolyse des cations pyrylium ne peut être détecté.

(C) *Irradiation du mélange réactionnel.* Comme dans le cas de l'élévation de la température, l'irradiation du mélange réactionnel doit déplacer l'équilibre en faveur de la formation de l'azidopyrane puisque ce dernier est soustrait du milieu au fur et à mesure de sa formation.<sup>9</sup> Si on irradie par exemple une solution de perchlorate de triphénylpyrylium 4i dans l'acétonitrile, en présence d'azoture de sodium, avec un rayonnement de longueur d'onde supérieure ou égale à 280 nm, aucun produit de réarrangement de l'azidopyrane ne peut être détecté.

(D) *Irradiation dans la bande de transfert de charge du complexe.* Il est connu que l'irradiation à la

longueur d'onde correspondant à la bande de transfert de charge provoque un transfert d'électrons vers l'accepteur.<sup>23</sup> Dans notre cas, un tel transfert favoriserait la formation de l'azide covalent. L'irradiation dans la bande de transfert de charge des complexes de type donneur-accepteur existant entre l'ion azoture et les cations thiopyrylium ou pyrylium peu encombrés (1d à 1g et 4a à 4c respectivement) ne permet pas de mettre en évidence la présence dans le milieu réactionnel d'azides covalents ou de leurs produits de réarrangement.

(E) *Réaction en présence de cryptates.* Afin d'augmenter la nucléophilie de l'ion azoture nous avons effectué la réaction en présence de Kriptofix 221 Merck dont la cavité présente un rayon de 1.15 Å et par suite forme des cryptates stables avec le cation  $Na^+$ . Lorsqu'on opère dans ces conditions, la réaction sur les sels de pyrylium ou de thiopyrylium peu encombrés ne donne aucun azide covalent ou produit provenant de leur réarrangement thermique.

#### IV. Discussion

De cet ensemble de résultats, il ressort que, lors de la réaction du nucléophile  $N_3^-$  sur les cations thiopyrylium 1 ou pyrylium 4, le chemin réactionnel emprunté dépend du degré d'encombrement du cation hétérocyclique. En effet, les cations très encombrés tétra ou pentaphénylés, conduisent à la formation d'azides covalents (cf Fig. 3 chemin 1) tandis que ceux plus dégagés, di ou triarylés, forment seulement avec l'ion  $N_3^-$  un complexe de type donneur-accepteur (cf Fig. 3 chemin 2). Manifestement le complexe donneur-accepteur se trouve sur un autre chemin réactionnel que celui conduisant aux 2H-pyranes ou thiopyranes. Et même ce chemin débouche sur une impasse réactionnelle puisque toutes les tentatives que nous avons effectuées pour faire évoluer ce complexe se sont révélées vaines. L'interprétation de ce comportement à l'aide de concepts simples apparaît difficile. En effet l'ion  $N_3^-$  se trouve, dans le classement de Pearson,<sup>7</sup> à la frontière entre les bases dures et les bases molles. Ceci

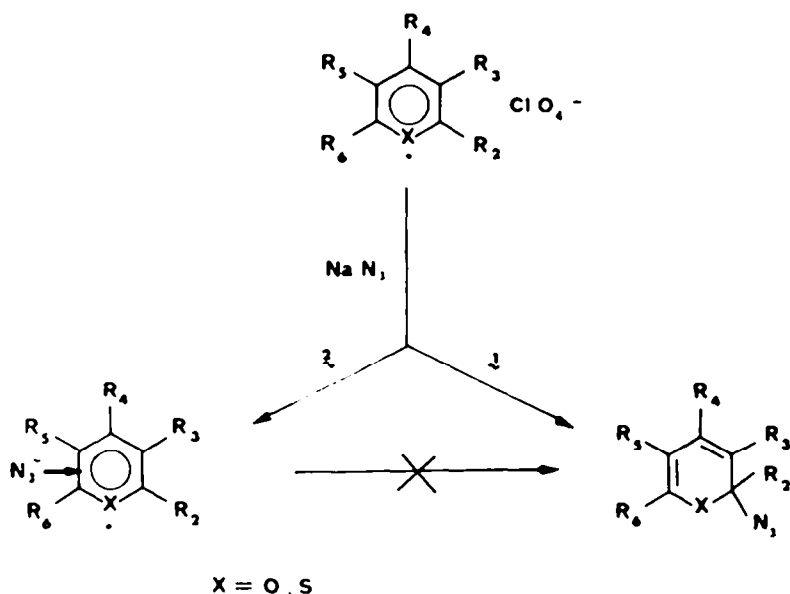


Fig. 3. Schéma résumant les deux types d'évolution possibles des cations pyrylium et thiopyrylium en présence du nucléophile  $N_3^-$ .

signifie que le comportement de ce nucléophile peut être régi par les charges ou/et par les orbitales frontières.<sup>24</sup> Aussi un raisonnement qualitatif à l'aide de ces concepts est-il, comme nous le démontrons maintenant, insuffisant:

● Examinons tout d'abord si la réaction entre l'ion  $N_3^-$  et les cations hétérocycliques est régie par les charges:

Comme nous l'avons montré,<sup>25</sup> il existe dans le cas des sels de pyrylium ou de thiopyrylium une relation linéaire entre le déplacement chimique  $^{13}C$  et la charge  $II$  HMO. Bien que la validité de telles relations soit contestée par certains auteurs on peut espérer obtenir une estimation qualitative des charges  $II$  des différents carbones des cations hétérocycliques à partir des déplacements chimiques de ces carbones. Si l'estimation ainsi obtenue est correcte l'examen des Tableaux 4 et 5 (*cf* Partie Expérimentale) montre que l'attaque de ces cations par  $N_3^-$  sur le pôle  $\alpha$  plutôt que sur le pôle  $\gamma$  est justifiée par les valeurs des densités de charge respectives de ces deux pôles: le pôle  $\alpha$  présentant une charge positive plus importante que le pôle  $\gamma$ , ce qui se traduit par un  $\delta^{13}C$  plus important. En revanche de telles considérations ne permettent pas de rationaliser le comportement de  $N_3^-$  suivant le degré de substitution du cation hétérocyclique. Par exemple, le seul examen des densités de charge ne peut expliquer la différence de comportement du perchlorate de tétraphénylpyrylium **4c** par rapport aux sels de diphenylpyrylium **4h** et benzoyltriphenylpyrylium **4o**. En effet le carbone  $C_2$  dans le cas du pyrylium tétraphénylé **4c** présente une charge  $II$  intermédiaire entre celles des carbones correspondants des sels de pyrylium diphenylé **4h** et benzoyltriphenylé **4o**, comme le révèlent les valeurs respectives des  $\delta^{13}C$  (*cf* Partie Expérimentale Tableau 5). Un examen identique dans le cas des sels de thiopyrylium (*cf* Partie Expérimentale Tableau 4) conduit aux mêmes conclusions.

● Seconde possibilité, l'attaque des cations pyrylium et thiopyrylium est gouvernée par les orbitales frontières:

On s'aperçoit très rapidement, en examinant la différence de comportement que présentent les sels de méthyl-3 triphényl-2,4,6 pyrylium **4a** et d'isopropyl-3 triphényl-2,4,6 pyrylium **4e** (*cf* Partie Expérimentale Tableau 5) qu'une interprétation basée sur un concept aussi simple n'est pas suffisante. En effet ces deux cations hétérocycliques doivent présenter des orbitales moléculaires voisines et en particulier l'orbitale cruciale qu'est la plus basse vacante (BV) doit être peu différente si ce n'est identique pour ces deux cations.

## V. Conclusion

Les résultats présentés nous ont permis de mettre en évidence, lors du développement d'une voie originale d'accès aux hétéroazépines, un comportement apparemment paradoxal du nucléophile azoture. En effet lorsque l'on oppose l'ion  $N_3^-$  à des thiopyryliums ou pyryliums encombrés il y a réaction et formation d'azides covalents. Au contraire dans le cas des sels de thiopyrylium ou de pyrylium peu encombrés, il y a seulement formation de complexes de type donneur-accepteur. De plus, ces complexes par transfert de charge, qui se trouvent hors du chemin réactionnel menant aux azides covalents, sont

stables. Ces complexes conduisent donc à un "cul de sac" réactionnel. La rationalisation de ce comportement ne peut être réalisée à l'aide de concepts simples et elle a donc nécessité une étude théorique plus approfondie qui est détaillée dans un deuxième mémoire.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée soit au banc de Köfler soit au banc de Maquenne. Les spectres d'absorption infra-rouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer, modèle 357G, les spectres d'absorption UV-visible soit sur un appareil Varian Techtron 635 soit sur un appareil Hewlett-Packard 8450, les spectres de RMN  $^1H$  soit sur un spectrographe Varian EM360 soit sur un spectrographe Brüker WP60. Quant aux spectres de RMN  $^{13}C$  ils ont été effectués au Centre de Spectrochimie de Paris soit sur un spectrographe Varian XL100 soit sur un spectrographe Brüker WP80. Pour ce qui est des spectres de masse ils ont été effectués au Centre de Spectrochimie sur un spectrographe AEI MS30. Enfin les analyses élémentaires ont été effectuées, soit par le Laboratoire de Microanalyse de l'Université Pierre et Marie Curie, soit par le Centre de Microanalyse du C.N.R.S.

### Synthèse des perchlorates de thiopyrylium 1

Les perchlorates de thiopyrylium ont été préparés selon trois méthodes:

(a) Wizinger et coll.<sup>26</sup> pour **1d**

(b) Kharchenko et coll.<sup>27</sup> pour **1g**

(c) Wizinger<sup>28</sup> pour **1a**, **1b**, **1c**, **1e** et **1f**. Le sel **1f** était connu mais préparé par une autre méthode.<sup>27</sup> Le perchlorate **1b**, préparé par Kharchenko<sup>27</sup> présente un point de fusion inférieur à celui que nous avons déterminé pour notre sel. Quant aux perchlorates **1a** et **1c** ils étaient inconnus.

### Rendements et propriétés des perchlorates **1a**, **1b** et **1c**

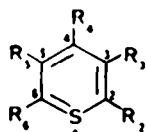
(a) Perchlorate de pentaphényl-2,3,4,5,6 thiopyrylium **1a**. Rendement: 70% (recristallisation:  $CH_3CO_2H-CH_3CN$  90-10)  $F = 309^\circ$ . Analyse élémentaire: Il n'a pas été possible d'obtenir une analyse élémentaire satisfaisante pour ce sel, par contre nous avons pu en obtenir une correcte pour son produit de réduction (*cf* ci-dessous).  $\lambda_{max}$  ( $CH_3CN$ ) 392 (3.83); 290 (3.91); 252 (4.28) et 213 nm (4.29).  $\nu_{max}$  (KBr) 3060-3040, 1600, 1490, 1440 et 1090  $cm^{-1}$ .

(b) Perchlorate de tétraphényl-2,3,4,5,6 thiopyrylium **1b**. Rendement: 50% (recristallisation:  $CH_3CO_2H-CH_3CN$  80-20).  $F = 330-334^\circ$ . Calc pour  $C_{25}H_{21}ClO_4S$ : C, 69.52; H, 4.23; Cl, 7.09. Trouvé: C, 69.74; H, 4.19; Cl, 6.95.  $\lambda_{max}$  ( $CH_3CN$ ) 412 (4.10); 290 (4.19); 245 (4.31) et 225 nm (4.29).  $\nu_{max}$  (KBr) 3060-3040, 1600, 1480, 1450 et 1090  $cm^{-1}$ .

(c) Perchlorate de tétraphényl-2,3,4,6 thiopyrylium **1c**. Rendement: 40% (recristallisation  $CH_3CO_2H$ ).  $F = 266^\circ$ . Calc pour  $C_{25}H_{21}ClO_4S$ : C, 69.52; H, 4.23; Cl, 7.09. Trouvé: C, 69.71; H, 4.31; Cl, 7.15.  $\lambda_{max}$  ( $CH_3CN$ ) 385 (4.18); 293 (3.99); 243 (4.20) et 215 nm (4.11).  $\nu_{max}$  (KBr) 3060-3040, 1600, 1500, 1490 et 1090  $cm^{-1}$ .

### Synthèse du pentaphényl-2,3,4,5,6 4H-thiopyranne par réduction du perchlorate de thiopyrylium pentaphénylé **1a**

A une solution de 120 mg de perchlorate **1a** dans 10 ml de THF sec, on additionne, sous agitation un excès de borohydrure de lithium. La décoloration de la solution est immédiate. On détruit l'excès de  $BH_4Li$  à l'eau, on extrait à l'éther puis on lave à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de magnésium sec, concentration et purification sur couche mince, il cristallise de l'éther 30 mg de pentaphényl-2,3,4,5,6 4H-thiopyranne (Rdt: 30%).  $F = 178-180^\circ$ . Calc pour  $C_{25}H_{24}S$ : C, 87.84; H, 5.48; S, 6.69. Trouvé: C, 87.62; H, 5.61; S, 6.58.  $\lambda_{max}$  (éther) 325 (ep., 3.8); 260 (ep., 4.13) et 230 nm (4.39).  $\nu_{max}$  (KBr) 3080-3020, 2920, 1600, 1490 et 1450  $cm^{-1}$ .  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) 7.5 (25H, m) et 5 (1H,

Tableau 4. Déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$  de divers cations thiopyrylium (solvant: acide trifluoroacétique, référence: TMS)

Cations	$\delta C_2$ ppm	$\delta C_4$ ppm	$\delta C_6$ ppm	Comportement de l'ion $\text{N}_3^-$
1c $R_2=R_3=R_4=R_6=C_6H_5$ $R_5=H$	171,8	167,5	171,8	attaque sur le pôle 2
1f $R_2=R_4=R_6=C_6H_5$ $R_3=Cl_3$ $R_5=H$	171,9*	169,1	171,2*	pas d'attaque formation d'un CTC
1e $R_2=R_4=R_6=C_6H_5$ $R_3=R_5=H$	172,3	165	172,3	pas d'attaque formation d'un CTC
1b $R_2=R_3=R_5=R_6=C_6H_5$ $R_4=H$	172,4	156,6	172,4	attaque sur le pôle 2
1d $R_2=R_6=C_6H_5$ $R_3=R_4=R_5=H$	174,3	152	174,3	pas d'attaque formation d'un CTC

\* Attribution ambiguë

s).  $m/e$  480 (11), 479 (39); 478 (100), 446 (4), 401 (90), 369 (14), 323 (15), 300 (2), 178 (17), 121 (39) et 77 (11).

#### Synthèse du chlorure de tétraphényl-2,3,5,6 thiopyrylium

2.17 g de chlorure de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium<sup>14</sup> en suspension dans 48 ml d'acétone, sont traités sous agitation par 5 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  en suspension dans 16 ml d'eau. Il y a solubilisation immédiate et apparition d'une coloration rouge foncé. On laisse agir pendant 45 min., puis on introduit  $\text{HCl}$  gazeux sec, à 0°, pendant 20 à 25 min. La solution se décolore tandis qu'apparaît un important précipité jaune. Le précipité est essoré et séché au dessiccateur. On obtient ainsi 2.5 g de cristaux jaunes. Après recristallisation dans un mélange acide acétique-acétonitrile (60-40) on isole 1.5 g de chlorure de tétraphényl-2,3,5,6 thiopyrylium (Rdt = 60%).  $F = 285^\circ$ . Calc pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{ClS}$ : C, 79.73; H, 4.81; Cl, 7.33; S, 8.13. Trouvé: C, 79.49; H, 4.78; Cl, 7.61; S, 8.09  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3060 3020, 1600, 1590, 1560 et 1495  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/e$  403 (10), 402 (35), 401 (100), 400 (58), 369 (62), 325 (65), 223 (5), 178 (13), 121 (23), 105 (28), 91 (23) et 77 (20).

#### Passage du chlorure de tétraphényl-2,3,5,6 thiopyrylium au perchlorate correspondant 1b

100 mg de chlorure de tétraphényl-2,3,5,6 thiopyrylium

en suspension dans un mélange composé de 3.2 ml d'acide acétique et de 3.2 ml d'anhydride acétique, sont traités par 0.12 ml d' $\text{HClO}_4$  à 70%. On laisse agir, sous agitation, pendant 12 h, puis on centrifuge les cristaux jaunes ainsi obtenus. Après lavage à l'acide acétique on obtient 75 mg de perchlorate de thiopyrylium 1b (Rdt = 65%) identifié par son spectre IR à un échantillon préparé selon le mode opératoire ci-dessus.

#### Synthèse du tétraphényl-2,3,5,6 4H-thiopyranne par réduction du perchlorate 1b

A une suspension de 200 mg d' $\text{AlLiH}_4$  dans 40 ml d'éther éthylique sec, on ajoute sous agitation 200 mg de perchlorate de thiopyrylium 1b. La décoloration est pratiquement immédiate, on hydrolyse sur glace le milieu réactionnel, 45 min après décoloration. On détruit l'alumine par une solution d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 10%. Le mélange réactionnel est dilué avec de l'éther, lavé jusqu'à neutralité, séché sur sulfate de magnésium anhydre, et concentré. Après chromatographie sur couche mince de silice (éluant benzène-cyclohexane: 20-80) on isole 140 mg de cristaux incolores de tétraphényl-2,3,5,6 4H-thiopyranne (Rdt = 87%).  $F = 208-210^\circ$ . Calc pour  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}$ : C, 86.57; H, 5.47; S, 7.96. Trouvé: C, 86.28; H, 5.41; S, 8.19.  $\lambda_{\text{max}}$  (éther) 265 (4.4) et

225 nm (4.7).  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3080–3020, 2920, 2850, 2810, 1620, 1600, 1580, 1490 et 1440  $\text{cm}^{-1}$   $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.1 à 7.4 (20H, m) et 3.8 (2H, s). *m/e* 404 (9), 403 (34), 402 (100), 401 (27), 370 (18), 325 (55), 293 (9), 281 (2), 224 (2), 178 (27), 125 (23), 121 (18), 105 (9), 91 (11) et 77 (14).

*Action de l'azoture de sodium sur les perchlorates de thiopyrylium 1a à 1c*

A une suspension de 750 mg de perchlorate de thiopyrylium 1a ou 1b dans 10 ml d'acétonitrile sec, on ajoute, sous agitation et sous atmosphère d'azote, à température ambiante, 300 mg de  $\text{NaN}_3$ . Après une douzaine d'heures d'agitation à l'abri de la lumière on additionne au milieu réactionnel 75 ml d'eau. Un important précipité jaune clair apparaît. Après essorage ce précipité est repris à l'éther. La solution organique est lavée plusieurs fois, puis séchée sur sulfate de magnésium sec. Après évaporation à froid, il cristallise de l'éther, l'azido 2H-thiopyranne correspondant 2a ou 2b avec un rendement de l'ordre de 90%.

Pour ce qui est du sel 1c, l'attaque par le nucléophile  $\text{N}_3^-$  est beaucoup plus lente. De ce fait l'azido 2H-thiopyranne 2c n'est pas isolé mais on peut mettre en évidence ses produits de réarrangement thermique.<sup>9</sup>

*Propriétés physiques des azido 2H-thiopyranes 2a et 2b*

$F_{\text{dec}} = 194\text{--}196^\circ$ . Calc pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ : C, 80.93; H, 4.82; N, 8.09. Trouvé: C, 81.17; H, 4.81; N, 7.81.  $\lambda_{\text{max}}$  (éther) 320 (3.68) et 230 nm (4.24).  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3080–3020, 2090, 1600, 1490 et 1450  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7 à 7.5 (m).

$F_{\text{dec}} = 168\text{--}170^\circ$ . Calc pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S}$ : C, 78.56; H, 4.74; N, 9.48. Trouvé: C, 78.85; H, 4.61; N, 9.31.  $\lambda_{\text{max}}$  (éther) 365 (3.60); 260 (4.34) et 225 nm (4.50).  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3080–3020, 2090, 1600, 1490 et 1450  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7 à 7.6 (m).

*Préparation des perchlorates de pyrylium 4*

La quasi totalité des perchlorates de pyrylium 4 étudiés avait déjà été synthétisée: 4a,<sup>10</sup> 4b,<sup>11</sup> 4c,<sup>12</sup> 4d,<sup>13</sup> 4e,<sup>14</sup> 4f,<sup>15</sup> 4g,<sup>16</sup> 4h,<sup>17</sup> 4i,<sup>18</sup> 4j,<sup>19</sup> 4k,<sup>20</sup> 4l,<sup>21</sup> 4m,<sup>22</sup> 4n,<sup>23</sup> 4o,<sup>24</sup> 4p,<sup>25</sup> 4q,<sup>26</sup> 4r,<sup>27</sup> et 4s.<sup>28</sup>

Seuls les perchlorates 4e et 4f étaient inconnus. Ils ont été synthétisés selon un procédé calqué sur celui de Simalty,<sup>12</sup> et que nous décrivons ci-dessous dans le cas de la synthèse du perchlorate 4e.

Un mélange composé de 10 mmoles de benzalacétophénone, de 20 mmoles d'isovalérophénone et de 10 mmoles de perchlorate de trityle dans 10 ml d'acide acétique est porté au reflux de ce dernier pendant 10 minutes. Après refroidissement, on sépare le précipité jaune qui est purifié par lavage à l'éther anhydre puis recristallisé dans l'acide acétique (Rdt  $\approx$  10%).

*Propriétés physiques de 4e et 4f*

$F_{\text{decomp}} = 248^\circ$ . Calc pour  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ClO}_4$ : C, 69.25; H, 5.14; Cl, 7.86. Trouvé: C, 69.27; H, 5.30; Cl, 8.02.  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) 364 (4.44) et 273 nm (4.21).  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3060, 2975, 2950, 1620, 1580 et 1080  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) 7.5 à 8.8 (16H, m), 3.5 (1H, sep., J = 7 Hz) et 1.2 (6H, d, J = 7 Hz).

$F_{\text{decomp}} = 150^\circ$ . Calc pour  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{O}_4$ : C, 71.70; H, 5.53; F, 16.82. Trouvé: C, 71.98; H, 5.41; F, 16.61.  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) 380 (4.28) et 265 nm (4.11).  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3060, 2980, 2940, 1620, 1590 et 1060  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) 7.8 à 8.3 (5H, m), 7.2 à 7.7 (10H, m), 3.3 (1H, sep., J = 7 Hz), 2.25 (3H, s) et 0.9 (6H, d, J = 7 Hz).

*Action de l'azoture de sodium sur les sels de pyrylium 4a à 4l à température ordinaire*

1.5 mmoles de perchlorate de pyrylium 4a à 4l en suspension dans 10 ml d'acétonitrile sec, sont traitées par 6 mmoles de  $\text{NaN}_3$ , sous agitation jusqu'à décoloration. L'acétonitrile est alors évaporé à froid et les résines ainsi obtenues reprises à l'éther. La solution étherée est centrifugée, puis évaporée à froid. Cette opération est effectuée deux fois, afin d'éliminer l'excès d'azoture de sodium. Dans ces conditions on isole le produit de réarrangement thermi-

que des azido 2H-pyranes, soit la cétoazirine<sup>9</sup> cas du sel 4b (Rdt = 80%), soit les oxazépines-1,3<sup>9</sup> cas des sels 4a, 4c, 4d, 4e et 4f en rendement variable (Rdt = 10% pour 4e et 4f, Rdt = 80% pour 4a et 4c et Rdt = 60% pour 4d).

*Action de l'azoture de sodium sur les perchlorates de pentaphényl-2,3,4,5,6 pyrylium 4a et de tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 4a à -35°*

Une suspension de 1 mmole de perchlorate 4a, par exemple, dans 10 ml d'acétonitrile sec est soumise à l'action de 4 mmoles de  $\text{NaN}_3$ , sous agitation et sous atmosphère d'azote sec à  $-35^\circ$ . Après décoloration, l'acétonitrile est évaporé à froid. Les résines ainsi obtenues sont reprises à l'éther. La solution étherée est centrifugée, puis l'éther évaporé à basse température. Afin d'éliminer tout l'azoture de sodium en excès cette dernière opération est effectuée trois fois. Après plusieurs lavages à l'éther isopropylique on obtient ainsi 70 mg de cristaux pratiquement incolores (Rdt = 20%).  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) 3050, 3020, 2100 (intense), 1660 (faible), 1630 (faible), 1600, 1580, 1490 et 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Ces cristaux mis en solution dans l'acétonitrile se réarrangent spontanément, à température ambiante, en la cétoazirine précurseur de l'oxazépine 7b (60 mg, Rdt = 90%).

*Action de l'azoture de sodium sur le perchlorate de méthyl-4 tétraphényl-2,3,5,6 pyrylium 4g*

190 mg (0.4 mmole) de perchlorate 4g en suspension dans 7 ml d'acétonitrile sec sont traités, sous agitation et sous atmosphère d'azote sec, à  $25^\circ$ , par 100 mg (1.6 mmoles) de  $\text{NaN}_3$ . Après 10 min d'agitation un important précipité apparaît. On laisse réagir quelques temps encore, puis on reprend à l'éther, on lave à l'eau, on sèche sur sulfate de magnésium sec. On cristallise de l'éther 132 mg (Rdt = 85%) de cristaux incolores identifiés au méthylène tétraphényl  $\gamma$ -pyranne par comparaison de leur spectre IR et de leur point de fusion avec ceux d'un échantillon authentique.<sup>14</sup>

*Mise en évidence de complexes de type donneur-accepteur entre l'ion azoture et les cations thiopyrylium 1d à 1g*

Lorsque l'on broie, par exemple, 10 mg de perchlorate de méthyl-3 triphényl-2,4,6 thiopyrylium 1f, sous atmosphère d'argon, en présence de  $\text{NaN}_3$  pendant 5 minutes, une importante coloration orange se développe. Ce mélange est ensuite malaxé avec 4 ml de solvant anhydre. La solution ainsi obtenue, est filtrée et le spectre UV-visible enregistré.

*Mise en évidence de complexes de type donneur-accepteur entre l'ion azoture et les cations pyrylium 4i, 4a, 4r et 4s*

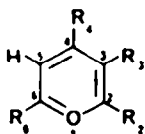
0.023 mmole de perchlorate de pyrylium 4i, 4a, 4r ou 4s est broyée sous atmosphère d'argon en présence de 0.46 mmole d'azoture de sodium pendant 5 min. A ce mélange sont ajoutés 4 ml de solvant anhydre. Après broyage, la solution ainsi obtenue est filtrée et le spectre d'absorption UV-visible enregistré.

*Réactivité des complexes de type donneur-accepteur existant entre les cations pyrylium ou thiopyrylium et l'ion azoture*

(a) *Irradiation du milieu réactionnel.* 100 mg (0.24 mmole) de perchlorate de triphényl-2,4,6 pyrylium 4i, en solution dans 40 ml d'acétonitrile sec sont irradiés, sous atmosphère d'azote, en présence de 40 mg (0.6 mmole) de  $\text{NaN}_3$ , à température ambiante, à l'aide d'une lampe Philips SP500 équipée d'une fenêtre en vycor. L'évolution du milieu réactionnel est suivie par chromatographie sur couche mince. Après 6 h d'irradiation aucune évolution ne peut être décelée.

(b) *Irradiation à grande longueur d'onde du complexe de type donneur-accepteur existant entre le perchlorate de tertio-butyl-2 diphenyl-4,6 pyrylium 4r et  $\text{N}_3^-$ .* 40 mg de sel 4r en suspension dans 8 ml de dichlorométhane sec sont irradiés après dégazage à l'argon, en présence de 80 mg de  $\text{NaN}_3$ , à l'aide d'une lampe à arc de mercure haute pression de type SP500 avec interposition de solutions de  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , constituant un filtre passe-bande entre 546 et



Tableau 5. Déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$  de divers cations pyrylium (solvant: trifluoroacétique, référence interne: TMS)

Cations	$\delta \text{C}_2$ ppm	$\delta \text{C}_4$ ppm	$\delta \text{C}_6$ ppm	Comportement de l'ion $\text{N}_3^-$
4k $\text{R}_4=\text{R}_6=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_2=\text{pCl C}_6\text{H}_4$ $\text{R}_3=\text{H}$	171,8*	168,3	173,3*	} pas d'attaque formation d'un CTC
4l $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{R}_6=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_3=\text{H}$	172,7	168,3	172,7	
4h $\text{R}_2=\text{R}_6=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_3=\text{R}_4=\text{H}$	173,9	158,3	173,9	
4n $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{R}_6=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_3=\text{CH}_3$	174,3*	172,8	174,2*	
4c $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4=\text{R}_6=\text{C}_6\text{H}_5$	174,5*	172,9	174,3*	attaque sur le pôle 2
4o $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{R}_6=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_3=-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	175,0*	170,9	172,8*	pas d'attaque formation d'un CTC
4w $\text{R}_2=\text{R}_4=\text{R}_6=\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}_3=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	175,8*	172,5	175,5*	attaque sur le pôle 2

\* attribution ambiguë faite par analogie avec les déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$  des sels de chromylum 4l.

650 nm.<sup>39</sup> L'évolution de la réaction est suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible. Après 1 h 30 d'irradiation le maximum correspondant au complexe par transfert de charge semble s'être déplacé. La chromatographie en couche mince de la solution nous indique que le seul produit défini qui puisse être isolé est la pseudo base du sel 4r résultant de l'hydrolyse de ce dernier.

#### Synthèse de la pseudo-base du sel 4r

On opère selon le mode opératoire de Lombard et Stephan.<sup>40</sup>

A une solution de 1 g de tétrachloroferrate de tertiobutyl-2 diphenyl-4,6 pyrylium dans l'acétone, on additionne, à chaud et sous atmosphère d'argon, du bicarbonate de sodium. Un abondant précipité d'hydroxyde ferrique apparaît. On filtre alors la solution, on extrait à l'éther, on lave à l'eau puis on sèche sur sulfate de sodium anhydre et on concentre. On obtient ainsi 370 mg. de cristaux incolores (Rdt = 60%).

F = 110–112°. Calc pour  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_7$ : C, 82,22; H, 7,24. Trouvé: C, 82,30; H, 7,24.  $\lambda_{\text{max}}$  (éther) 286 nm (4.16). v

(KBr) 3080–3020, 2980–2870, 1685, 1670, 1600 et 1490  $\text{cm}^{-1}$   $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.9 (2H, m), 6.9 à 7.5 (9H, m), 4.7 (2H, s) et 1.2 (9H, s). Par action de  $\text{HClO}_4$  à 70% cette pseudo-base fournit quantitativement le perchlorate de pyrylium 4r.

(c) Action de  $\text{NaN}_3$  en présence de cryptates. Cette action a été effectuée sur les perchlorates 4a, 4i, 4j, 4k, 4l, 4m, 4n, 4o, 4p dans les conditions suivantes: une suspension de 0.2 mmole de sel dans 100 ml d'acétonitrile sec est agitée sous atmosphère d'azote, à température ambiante en présence de 0.3 mmole de Kryptofix (2.2.1) Merck et de 0.3 mmole de  $\text{NaN}_3$ . Après 11 jours d'agitation, la solution n'est plus fluorescente. Dans la plupart des cas elle est fortement colorée, mais dans aucun cas un azide covalent ou un de ses produits de thermolyse n'a pu être mis en évidence.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>S. V. Krivun, O. F. Alferova et S. V. Sayapina, *Russ. Chem. Rev.* **43**, 835 (1974).  
<sup>2</sup>K. Dimroth et K. H. Wolf, *New Methods of Preparative Organic Chemistry* (Edited by W. Foerst), Vol. III, pp. 357–423. Springer-Verlag, New York (1964).

- <sup>1</sup>A. T. Balaban, W. Schroth et G. Fischer, *Adv. Heterocycl. Chem.* **10**, 241 (1969).
- <sup>4</sup>A. T. Balaban, *New Trends in Heterocyclic Chemistry* (Edited by R. B. Mitra, N. R. Ayyangar, V. N. Gogte, R. M. Acheson et N. Cromwell), pp. 79-111. Elsevier, New York (1979).
- <sup>5</sup>H. C. Van der Plas, *Ring Transformation of Heterocycles*, Vol. II, pp. 17-33. Academic Press, London (1973).
- <sup>6</sup>J. P. Le Roux, J.-C. Cherton et P.-L. Desbène, *C. R. Acad. Sci.* **280**, 37 (1975).
- <sup>7</sup>R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson et Ross, Pennsylvania (1973).
- <sup>8</sup>I. Degani, R. Fochi et C. Vincenzi, *Gazz. Chim. Ital.* **97**, 397 (1967).
- <sup>9</sup>P.-L. Desbène et J.-C. Cherton, *Tetrahedron* **40**, 3559-3565 (1984).
- <sup>10</sup>A. T. Balaban, M. Mocanu et Z. Simon, *Tetrahedron* **20**, 119 (1964).
- <sup>11</sup>A. T. Balaban et M. Paraschiv, *Rev. Roumaine Chim.* **19**, 1731 (1974).
- <sup>12</sup>S. Badilescu et A. T. Balaban, *Spectrochim. Acta* **32A**, 1311 (1976).
- <sup>13</sup>C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **18**, 98 (1979).
- <sup>14</sup>J. J. Basselier, Thèse Doctorat d'Etat, Paris (1962).
- <sup>15</sup>U. Belluco, L. Cattalini, F. Basolo, R. Pearson et A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 241 (1965).
- <sup>16</sup>A. J. Parker, *Chem. Rev.* **69**, 1 (1969).
- <sup>17</sup>M. J. Kamlet, J. L. Abboud et R. W. Taft, *Prog. Physical Org. Chem.* **13**, 485 (1981).
- <sup>18</sup>R. Foster, *Organic Transfer Complexes*. Academic Press, London (1969).
- <sup>19</sup>V. I. Vedenev, L. V. Gurvich, V. N. Kondratiev, V. A. Medvedev et E. L. Frankevich, *Energii Razrya Khimicheskikh Svjazi Potentsialy Ionizatsii i Srodstvak Elektronu*, p. 164. Izd. Akad. Nauk., Moscou (1962).
- <sup>20</sup>G. Briegleb, G. Betz et W. Herre, *Z. Phys. Chem. neue Folge* **64**, 85 (1969).
- <sup>21</sup>E. H. Buchner, *Rec. Trav. Chim. des Pays Bas* **69**, 329 (1950).
- <sup>22</sup>A. Treinin, *Azido Group* (Edited by S. Patai), p. 2. Interscience, New York (1970).
- <sup>23</sup>A. Lablache-Combiere, *Bull. Soc. Chim. France* **4791** (1972).
- <sup>24</sup>G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley, New York (1974).
- <sup>25</sup>P.-L. Desbène, Thèse Doctorat d'Etat, Paris (1979).
- <sup>26</sup>R. Wizinger et H. J. Angliker, *Helv. Chim. Acta* **49**, 2046 (1976).
- <sup>27</sup>V. G. Kharchenko, V. I. Kleimenova et A. R. Yakoreva, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **900** (1970).
- <sup>28</sup>R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta* **39**, 207 (1956).
- <sup>29</sup>V. G. Kharchenko et V. I. Kleimenova, *J. Org. Chem. USSR* **7**, 618 (1971).
- <sup>30</sup>W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.* **104**, 33 (1922).
- <sup>31</sup>M. Simalty et J. Carreto, *Bull. Soc. Chim. France* **2959** (1966).
- <sup>32</sup>M. Simalty-Siemiatiky, *Bull. Soc. Chim. France* **1944** (1965).
- <sup>33</sup>W. Dilthey, *J. Prakt. Chem.* **104**, 33 (1922).
- <sup>34</sup>G. Letertre, Thèse d'Université, Paris (1970).
- <sup>35</sup>K. Dimroth, C. Reichardt, J. Siepmann et F. Bohlmann, *Ann. Chem.* **661**, 1 (1963).
- <sup>36</sup>A. Baeyer et J. Piccard, *Ann. Chem.* **384**, 208 (1911).
- <sup>37</sup>K. Dimroth, G. Arnoldy, S. Von Eicken et G. Schiffer, *Ann. Chem.* **604**, 221 (1957).
- <sup>38</sup>W. Rundel, *Chem. Ber.* **102**, 374 (1969).
- <sup>39</sup>J. G. Calvert et J. N. Pitts, *Photochemistry*, p. 40. Wiley, New York (1966).
- <sup>40</sup>R. Lombard et J. P. Stephan, *Bull. Soc. Chim. France* **1458** (1958).
- <sup>41</sup>P.-L. Desbène et J.-C. Cherton, *Tetrahedron* **40**, 3567-3577 (1984).