

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

### REARRANGEMENTS THERMIQUES ET PHOTOCHEMIQUES DES AZIDES COVALENTS RESULTANT DE L'ATTAQUE DE L'ION AZOTURE SUR DES CATIONS PYRYLIUM ET THIOPYRYLIUM DIVERSEMMENT SUBSTITUES. NOUVEL ACCES À DES HETEROAZEPINES

P.-L. DESBENE\* et J.-C. CHERTON

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**—Les azidopyrannes, instables, se réarrangent spontanément à température ambiante en oxazépines-1,3 offrant ainsi une nouvelle voie d'accès à ces composés. Par contre les azidothiopyrannes, stables à 25°C, donnent lieu par chauffage à la formation transitoire de thiazépines instables dans ces conditions et qui conduisent par extrusion du soufre aux pyridines correspondantes et par élimination d'une molécule de benzonitrile aux thiophènes correspondants. L'activation photochimique de ces azidothiopyrannes ne permet pas davantage l'isolement des thiazépines.

**Abstract**—Azidopyrans rearrange at room temperature to 1,3-oxazepins but azidothiopyrans need heating to form unstable thiazepins. These intermediate thiazepins give the competitive formation of the corresponding pyridines after sulphur extrusion or of the corresponding thiophens after elimination of benzonitrile.

Photochemical attempts to obtain thiazepins from azidothiopyrans were unsuccessful.

De nombreux travaux ont été consacrés, durant ces 20 dernières années, aux réarrangements tant thermiques que photochimiques d'azides aryl-alkylés<sup>1-6</sup> afin d'élucider le mécanisme de cette variante du réarrangement de Stieglitz.<sup>7</sup> En ce qui concerne les réarrangements d'azides hétérocycliques, seules deux études ont été effectuées, sur le réarrangement thermique des azido-9 phényl-9 xanthène et thioxanthène,<sup>8,9</sup> avant que nous entreprenions, en 1974, de développer une nouvelle voie d'accès aux hétéroazépines, fondée sur les réarrangements thermiques et photochimiques de tels azides.<sup>10-14</sup> Nous rapportons ici l'ensemble des résultats obtenus lors des réarrangements thermiques et photochimiques d'azides 2H-pyranniques et 2H-thiopyranniques diversement substitués, résultant de l'action de l'azoture de sodium sur les sels hétérocycliques correspondants.<sup>15</sup>

#### I. Réarrangement thermique des azido 2H-pyrannes

(A) **Résultats.** Comme nous l'avons mentionné<sup>15</sup> les azido  $\alpha$ -pyrannes 2 sont très instables et se réarrangent dès la température ordinaire en les oxazépines-1,3 3.

Aussi lorsqu'on effectue l'attaque des sels de pyrylium à température ambiante, dans la majorité des cas seule l'oxazépine-1,3 3, produit de réarrangement thermique de l'azido 2H-pyranne 2 transitoirement formé, est-elle obtenue. Ce n'est qu'en opérant à basse température, -35°, qu'il est possible d'isoler, comme nous l'avons montré dans le

cas du pentaphényl ou du tétraphényl pyrylium 1a ou 1b, un azide hétérocyclique sans toutefois pouvoir préciser s'il s'agissait d'un 2H- ou d'un 4H-pyranne.<sup>15</sup> Cet azide se réarrange quantitativement à 25° en l'oxazépine-1,3 3 (cf Partie Expérimentale).

L'ensemble des oxazépines-1,3 3 diversement substituées obtenues directement à partir des sels de pyrylium correspondants est reporté dans le Tableau 1.

Parmi les oxazépines ainsi obtenues la p-bromo-7 triphényl-2,4,5 oxazépine-1,3 3d, l'isopropyl-4 triphényl-2,5,7 oxazépine-1,3 3e et l'isopropyl-4 p-tolyl-2 diphenyl-5,7 oxazépine-1,3 3f étaient inconnues. Les trois autres oxazépines (3a-3c), déjà connues, ont pu être identifiées par comparaison à des échantillons authentiques, préparés par photoisomérisation des N-oxydes de pyridine correspondants, selon Buchardt et coll.<sup>16</sup>

La structure d'oxazépine-1,3 a été attribuée aux trois composés nouveaux, 3d-3f, au vu de leurs propriétés analytiques et spectroscopiques (cf Partie Expérimentale), en particulier en comparant leur Fragmentation sous impact électronique à celle des trois oxazépines-1,3 (3a-3c) déjà connues.

L'examen du Tableau 1 appelle quelques commentaires. Dans le cas du sel de pyrylium tétraphénylé 1b, l'azido 2H-pyranne, formé transitoirement, ne conduit pas à l'oxazépine-1,3 3b attendue, mais à un intermédiaire auquel on a attribué au vu de ses propriétés analytiques et spectroscopiques la structure de diphenyl-2,3 (diphényl-2,3 oxo-3 propényl-1)-2-2H-azirine 5b.



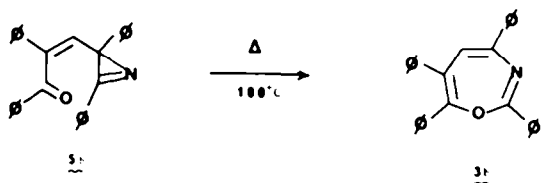


Fig. 2.

On doit noter que cette cétoazirine conduit, par chauffage à 100°, à la tétraphényl-2,4,6,7 oxazépine-1,3 **3b** (cf Fig. 2) avec un excellent rendement (90%).

Un intermédiaire de même nature avait déjà été postulé par Mukai<sup>17</sup> lors de la synthèse de l'oxazépine **3g** à partir du phényl-4 oxaza-2,3 bicyclo [3.2.0] heptadiène-3,6 (cf Fig. 3).

Pour tous les sels de pyrylium **1** cités dans le Tableau 1, seules les oxazépines **3** ou leurs précurseurs, les cétoazirines **5** sont obtenues. En aucun cas nous n'avons pu déceler la présence d'aniles **4** ou de leurs produits d'hydrolyse, les coumarones **8** (cf Fig. 1).

Aucun produit de réarrangement provenant d'une attaque par l'ion  $N_3^-$  sur le pôle  $\gamma$  du sel n'a pu être mis en évidence. En effet ni les aniles des 4H-chromones **9**, ni les oxazépines-1,4 **10** ou les produits d'hydrolyse respectifs n'ont pu être décelés (cf Fig. 1).

Pour les sels de pyrylium présentant une substitution dissymétrique **1c-1f**, seule est formée l'oxazépine-1,3 provenant du réarrangement de l'azido 2H-pyranne résultant d'une attaque de l'ion  $N_3^-$  sur le pôle  $\alpha$  le plus encombré du sel de pyrylium. Les rendements en oxazépine-1,3 sont élevés, excepté pour les sels **1c** et **1f**. Pour ces deux sels, par suite de la lenteur de l'attaque par le nucléophile  $N_3^-$ , la réaction d'hydrolyse du sel prend place de façon non

négligeable et la pseudo base **11** (cf Fig. 4) devient le produit majoritaire.

Enfin le fait que la cétoazirine **5b** ait pu être isolée, démontre que le réarrangement des azidopyranes **2** en les oxazépines-1,3 **3** correspondantes fait intervenir cet intermédiaire. Ce dernier par addition dipolaire 1,3 du motif azirinique sur le système énoïque conduit aux oxazépines **3**.

(B) *Discussion.* La haute sélectivité observée lors de ces réarrangements thermiques ne peut s'expliquer par un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire tel qu'un nitrène qui conduirait, comme c'est le cas pour les azido-9 phényl-9 xanthène, thioxanthène, sélénoxanthène ou anthrone,<sup>12</sup> à un mélange d'anile et d'oxazépine. Aussi, par suite de l'isolement de la cétoazirine **5b**, préférons-nous proposer le mécanisme suivant (cf Fig. 5) pour expliquer cette haute sélectivité.

Ce mécanisme fait intervenir les quatre étapes suivantes.

La première étape constituée par un équilibre 2H-pyranne 2-pentadiénone **12** est classique pour ce type de composé.<sup>18,19</sup>

La seconde étape correspondant au réarrangement de l'azidopentadiénone **12** en la cétoazirine **3** serait concertée avec le départ d'azote<sup>20</sup> expliquant la haute sélectivité observée.

La troisième étape correspondant à l'ouverture du cycle azirinique conduit au dipôle 1,3 **18**.

Enfin la quatrième étape serait l'électrocyclisation de ce dipôle 1,3 **18**.

## II. Réarrangements thermiques et photochimiques d'azido 2H-thiopyranes

Les azido 2H-thiopyranes, obtenus par action de l'ion  $N_3^-$  sur les sels de thiopyrylium correspondants,<sup>15</sup> s'avèrent plus stables thermiquement que leurs homologues oxygénés. En effet il est nécessaire de porter certains d'entre eux à une température supé-

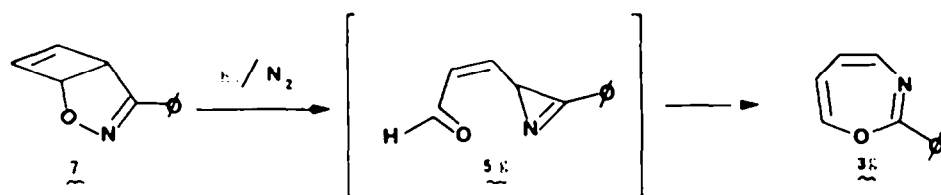
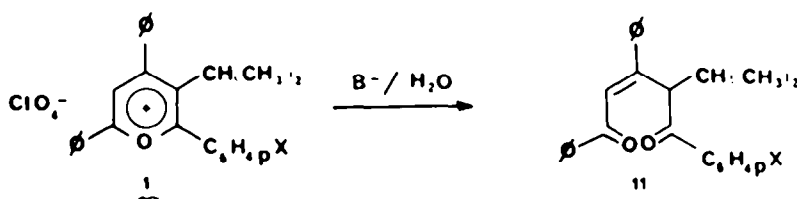


Fig. 3.



e) X=H

f) X=CH<sub>3</sub>

Fig. 4.

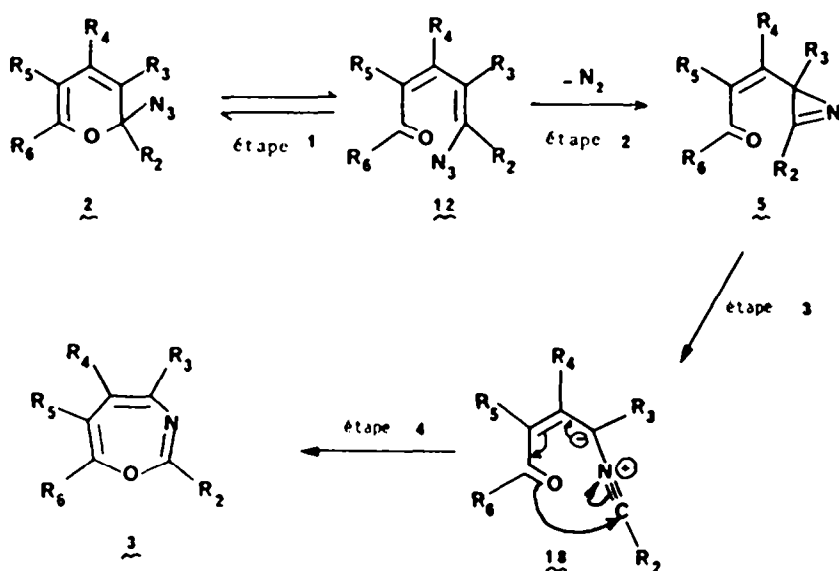


Fig. 5.

rieure à 90° pour que soit observée leur décomposition.

(a) *Réarrangements thermiques.* Les résultats expérimentaux relatifs à la décomposition des azido 2H-thiopyranes sont rassemblés dans le Tableau 2.

Nous avons vérifié que les différents composés sont stables dans les conditions de chauffage utilisées et que ni H<sub>2</sub>S, ni SO<sub>2</sub> ne se dégagent au cours de ces réactions.

L'examen du Tableau 2 appelle les commentaires suivants. Nous n'avons pas pu isoler les thiazépines 14 ou 15 instables dans les conditions opératoires. Elles conduisent (cf Fig. 6) par extrusion du soufre, aux diverses pyridines 16 ce comportement s'avérant tout à fait classique.<sup>9</sup>

L'absence de tétraphényl-2,3,4,5 pyridine lors du réarrangement des azides 13b and 13c, obtenus à partir des sels de thiopyrylium tétraphénylés symétrique et dissymétrique, indique de façon nette

l'absence d'attaque de l'ion N<sub>3</sub><sup>-</sup>, d'une part sur le pôle γ des sels de thiopyrylium, d'autre part sur le pôle α le moins encombré dans le cas du sel dissymétrique.

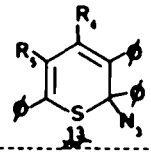
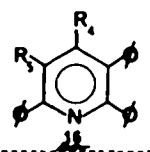
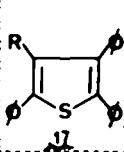
Enfin, comme dans le cas des azidopyranes, lors des réarrangements de ces azides thiopyraniques 13, nous n'avons pas pu déceler de traces d'aniles de thiopyrones ou de thiopyrones provenant de l'hydrolyse de ces derniers.

Cette dernière remarque ajoutée à la première nous conduit à proposer deux processus de décomposition pour les azides thiopyraniques 13.

Le premier (voie A Fig. 7), calqué sur celui que nous avons formulé ci-dessus dans le cas des azidopyranes 2, conduit aux thiazépines-1,3 14, qui dans les conditions où elles sont produites, peuvent se scinder en soufre et pyridine 16 d'une part, en benzonitrile et thiophène 17 d'autre part.

Le second (voie B Fig. 7) procédant par une

Tableau 2. Décompositions thermiques d'azidothiopyranes 13

	Solvant de décomposition	Température de décomposition	N <sub>2</sub>	S <sub>B</sub>		
a R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = φ	o-dichlorobenzène ou décaline	130° C	100 %	51 %	a R <sub>4</sub> = R <sub>5</sub> = φ 37 %	a R = φ 12 %
b R <sub>4</sub> = H R <sub>5</sub> = φ	o-dichlorobenzène ou décaline	130° C	100 %	46 %	b R <sub>4</sub> = H R <sub>5</sub> = φ 34 % c R <sub>4</sub> = φ R <sub>5</sub> = H 20 %	b R = H 8 %
c R <sub>4</sub> = φ R <sub>5</sub> = H	acétonitrile	25° C	non déterminé	5 %	b R <sub>4</sub> = H R <sub>5</sub> = φ 3 % c R <sub>4</sub> = φ R <sub>5</sub> = H 5 %	b R = H 4 %

\* Azide non isolé car l'attaque du thiopyrylium correspondant par N<sub>3</sub><sup>-</sup> est très lente et donc l'azide se détruit plus vite qu'il ne se forme.

\*\* Faible rendement parce que calculé sur le sel de départ, l'azide ne pouvant être isolé, et qu'il y a compétition entre l'attaque du sel par N<sub>3</sub><sup>-</sup> et son hydrolyse.

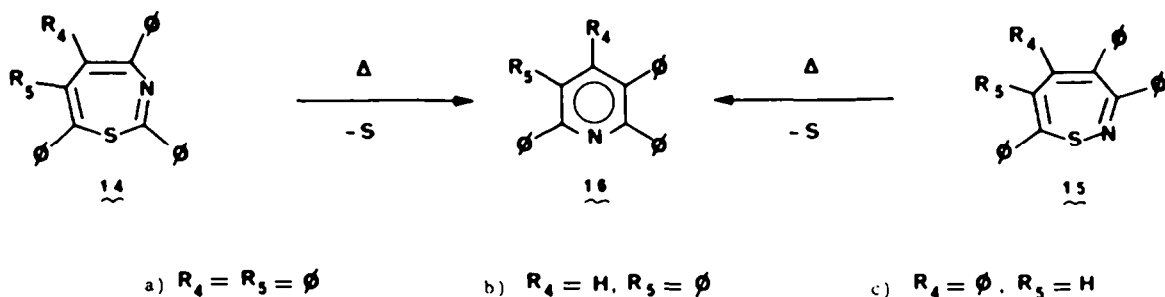


Fig. 6.

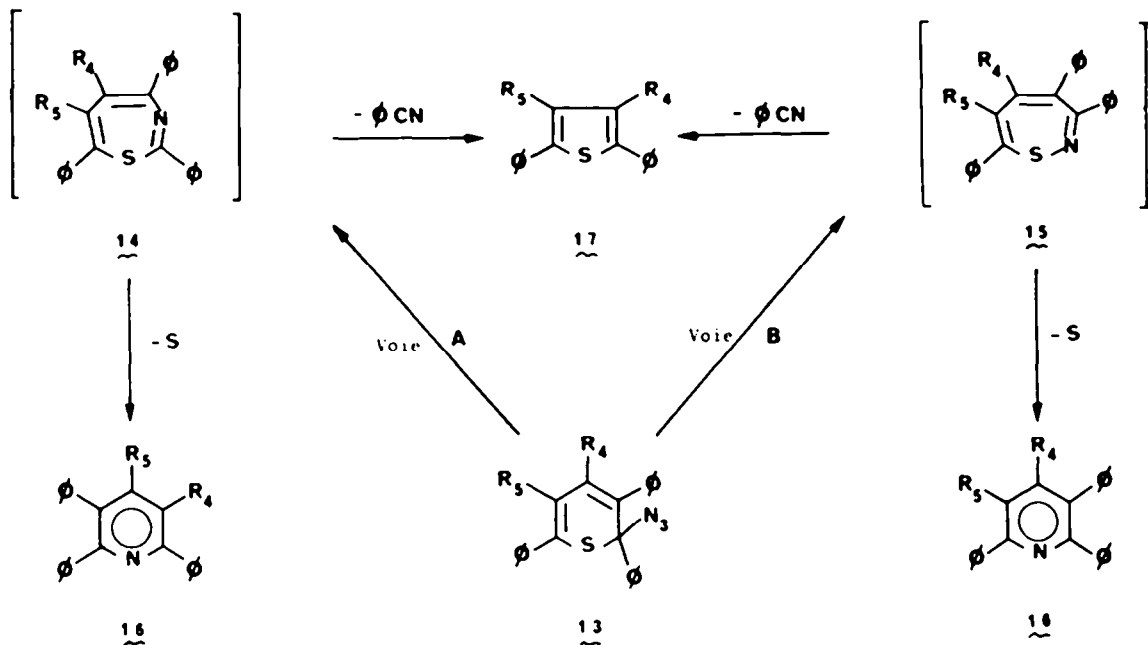


Fig. 7.

attaque du soufre<sup>21</sup> concertée avec le départ d'azote conduit aux thiazépines-1,2 15 qui, par perte de soufre ou de benzonitrile mènent aux pyridines 16 et thiophène 17.

Nous avons tenté d'étayer ces hypothèses en décomposant photochimiquement les azides 13, à 10° sous atmosphère d'azote, dans l'espoir d'isoler les thiazépines devant se former intermédiairement.

(b) *Réarrangements photochimiques.* De fait l'irradiation a conduit dans le cas de l'azidothiopyranne tétraphénylé 13b au mélange constitué des pyridines 16c (3%) et 16b (47%), du thiophène 17b (3%) et du soufre  $\beta$  (49%). Pour l'azidothiopyranne pentaphénylé 13a, l'irradiation effectuée dans les mêmes conditions fournit un mélange de tétraphénylthiophène 17a (21%) et de pentaphénylpyridine 16a (5%). Dans aucun des deux cas, l'irradiation des azidothiopyranes 13 n'a permis de mettre en évidence la présence de thiazépine-1,3 14 ou -1,2 15. On doit toutefois noter que les proportions de tétraphénylpyridines symétrique 16b et dissymétrique 16c obtenues à partir de l'azidotétraphénylthiopyranne symétrique 13b sont différentes selon que le réarrangement est thermique ou photochimique. Nous avons bien entendu, vérifié que les

diverses pyridines sont stables dans les conditions où elles sont produites. Il en résulte deux hypothèses quant au mécanisme du photoréarrangement de ces azides thiopyraniques:

—soit par irradiation ces azides conduisent à la même thiazépine que celle postulée dans le cas du réarrangement thermique. Mais la dégradation de ces dernières à l'état excité est différente de celle qui a lieu à l'état fondamental.

—soit le mécanisme de ce photoréarrangement est différent de celui du réarrangement thermique, mettant en jeu des thiazépines de nature différente, à l'état excité et à l'état fondamental.

L'établissement de ce mécanisme du photoréarrangement des azides non seulement thiopyraniques mais également pyraniques, n'a pas été abordé par suite de l'extrême difficulté qu'il y a à manipuler les azides pyraniques.

### III. Conclusion

Il se dégage de cette étude un certain nombre de points positifs:

• Sur le plan synthétique, le réarrangement thermique des azides d'alkyles tertiaires en série oxygénée (pyrylium) se présente comme une voie de choix pour

la synthèse des oxazépines-1,3 polyarylées par suite des hauts rendements obtenus et de la simplicité de la mise en oeuvre de la réaction. En effet cette nouvelle voie de synthèse présente l'avantage par rapport à celle développée précédemment à partir des mêmes matières premières (les sels de pyrylium)<sup>16</sup> de s'effectuer en une seule étape, sans avoir recours aux photoréarrangements et tout en présentant des rendements plus élevés. Par contre pour ce qui est des azides d'alkyles tertiaires en série soufrée (thio-pyrylium) les réarrangements thermique et photochimique s'avèrent moins intéressants, par suite de l'impossibilité d'isoler dans les conditions opératoires, les thiazépines correspondantes.

Sur le plan mécanistique, il apparaît que les azides pyraniques se différencient considérablement des azides xanthyliques, seuls azides hétérocycliques étudiés jusqu'à présent. Le réarrangement de type "pyranique" se caractérise par l'absence totale d'anile et l'intervention d'un intermédiaire cétoazirinique, déjà postulé dans la synthèse d'oxazépine à partir du phényl-4 oxaza-2,3 bicyclo [3.2.0] heptadiène-3,6,<sup>17</sup> mais isolé ici pour la première fois.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au banc de Köffer. Les spectres d'absorption infra rouge et ceux d'absorption ultra violet-visible ont été enregistrés respectivement sur des appareils Perkin-Elmer modèle 357G et Varian-Techtron modèle 635. Pour ce qui est des spectres de RMN<sup>1</sup>H ils ont été enregistrés soit sur un spectrographe Varian modèle EM 360 soit sur un spectrographe Brüker modèle WP 60. Quant aux spectres de RMN<sup>13</sup>C et de masse, ils ont été enregistrés au Centre de Spectrochimie de Paris respectivement sur un spectrographe Varian XL 100 et sur un spectromètre de masse AEI MS 50. Enfin les analyses élémentaires ont été effectuées soit par le Laboratoire de Micro analyse du Centre de Mesures Physiques de Paris soit par celui du CNRS.

#### Obtention des oxazépines-1,3, 3 par réarrangement thermique des azido 2H-pyranes

1.5 mmole de perchlorate de pyrylium Ia-Ig en suspension dans 10 ml d'acétonitrile sec, sont traitées par 6 mmoles de NaN<sub>3</sub>, sous agitation, à température ambiante, jusqu'à décoloration. L'acétonitrile est alors évaporé à froid et les résines ainsi obtenues reprises à l'éther sec. La phase étherée est évaporée à froid après avoir été centrifugée. Cette opération est effectuée trois fois afin d'éliminer l'excès d'azoture de sodium. Dans ces conditions, il est impossible d'isoler les azido 2H-pyranes. On isole directement leur produit de thermolyse, à savoir soit la cétoazirine 5b dans le cas du sel Ib (Rdt = 80%), soit des oxazépines-1,3 3 dans le cas des sels Ia, Ic, Id, Ie et Ig en rendement variable (Rdt = 10 à 15% pour 3e et 3f, Rdt = 60% pour 3d, Rdt = 70% pour 3c et Rdt = 80% pour 3a). Toutes ces oxazépines-1,3 3a-3f se présentent sous forme de cristaux jaune pâle.

Parmi les produits ainsi obtenus seules les oxazépines-1,3 3d, 3e et 3f et la cétoazirine 5b étaient inconnues. Nous décrivons ci-après leurs propriétés physiques.

*p. Bromo-7 triphényl-2,4,5 oxazépine-1,3 3d.* F<sub>max</sub> = 218-219°. Calc. pour C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>Br NO: C, 72.81; H, 4.21; Br, 16.71; N, 2.93; O, 3.34. Trouvé: C, 72.91; H, 4.31; Br, 16.58; N, 3.12; O, 3.08. λ<sub>max</sub> (éther) 375(4.18) et 273 nm (4.58). ν<sub>max</sub> (KBr) 3080-3020, 1625 et 1595 cm<sup>-1</sup>. δ(CDCl<sub>3</sub>) 8.1 à 8.35 (m, 2H); 7.1 à 7.8 (m, 17H) et 6.5 (s, 1H). m/e 479(100), 477(100), 463(5), 461(5), 462(11), 460(11), 376(39), 374(38), 322(68), 293(16), 265(9), 192(5), 191(23), 189(23), 165(7), 105(13), 103(5), 89(2) et 77(11).

*Isopropyl-4 triphényl-2,5,7 oxazépine-1,3 3e.* F = 132°. Calc. pour C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>NO: C, 85.45; H, 6.34; N, 3.83. Trouvé: C, 85.28; H, 6.33; N, 3.92. λ<sub>max</sub> (éther) 350(3.86) et 263 nm (4.40). ν<sub>max</sub> (KBr) 3070-3020, 2960, 2940, 2860, 1635 et 1600 cm<sup>-1</sup>. δ(CCl<sub>4</sub>) 8 à 8.3 (m, 2H); 7.65 à 7.9 (m, 2H); 7.2 à 7.5 (m, 11H); 6.2(s, 1H); 2.8 (sept., 1H) et 1.25 (d, 6H). m/e 365(43), 348(20), 336(11), 322(5), 262(31), 247(42), 191(3), 190(1), 185(5), 165(6), 105(100), 103(3), 91(5), 89(1) et 77(31).

*Isopropyl-4 p. tolyl-2 diphenyl-5,7 oxazépine-1,3 3f.* F = 114-115°. Calc. pour C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO = 379, 1936. Trouvé M<sup>+</sup> = 379.1961. λ<sub>max</sub> (éther) 352(3.41) et 264 nm (4.06). ν<sub>max</sub> (KBr) 3070 3020, 2960, 2940, 1630 et 1600 cm<sup>-1</sup>. m/e 379(79), 364(69), 350(2), 336(2), 247(48), 191(13), 190(5), 189(10), 165(2), 119(5), 117(1), 105(100), 91(9), 89(2), et 77(58).

*Diphényl-2,3 (diphényl-2,3 oxo-3 propényl-1)-2 2H-azirine 5b.* F = 150-152°. Calc. pour C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO: C, 87.19; H, 5.30; N, 3.51. Trouvé C, 86.87; H, 5.48; N, 3.59. ν(KBr) 3060-3020, 1740, 1660, 1600 et 1580 cm<sup>-1</sup>. δ(CCl<sub>4</sub>) 7.1 à 7.8 (m, 20H) et 6.75 (s, 1H). δ<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) 197 (C=O); 165.8 (C-N, azirine); 131.6 (C=C); 123.6 (C=C) et 41.6 (C-azirine).

#### Réarrangement thermique de la cétoazirine 5b en la tétraphényl-2,4,6,7 oxazépine-1,3 3b

110 mg (0.28 mmole) de cétoazirine 5b en solution dans 1 ml de xylène sec sont chauffés pendant 1 h à 135°. Après évaporation du xylène, il cristallise de l'éther, 100 mg (0.25 mmole) de tétraphényl-2,4,6,7 oxazépine-1,3 3b (Rdt = 90%) identifiée par comparaison de son spectre IR et de son point de fusion avec ceux d'un échantillon authentique préparé selon Buchardt<sup>16</sup> (F<sub>obs</sub> = 138°, F<sub>lit</sub> = 136-139°).

#### Réarrangement thermique de l'azidopentaphénylpyranne 2a isolé à basse température

65 mg (0.13 mmole) d'azidopentaphénylpyranne 2a, sont mis en solution à 25°, dans l'acétonitrile, sous agitation. Après avoir agité une heure, la solution organique est extraite à l'éther et lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité. La phase étherée est alors séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis concentrée. Il cristallise de l'éther 47 mg (0.1 mmole) de cristaux jaune pâle (Rdt = 80%) identifiés, par comparaison de leur spectre IR et leur point de fusion, à ceux d'un échantillon authentique de pentaphényl-oxazépine 3a préparé selon Buchardt<sup>16</sup> (F<sub>obs</sub> = 246°, F<sub>lit</sub> = 245-246°).

#### Réarrangement thermique des azido 2H-thiopyranes 13

(a) Cas de l'azido-2 pentaphényl-2,3,4,5,6 2H-thiopyranne 13a. Sous atmosphère d'azote. Une suspension de 108 mg (0.21 mmole) d'azido 2H-thiopyranne 13a dans 1 ml de xylène sec, est chauffée à 130° sous courant d'azote. A la sortie du réacteur, l'azote barbote à travers 25 ml d'une solution aqueuse de soude 0.1 N. Après avoir chauffé le milieu réactionnel pendant 1 h 45, celui-ci est traité puis chromatographié sur couche mince de silice (C.C.M.), tandis que la solution aqueuse de soude est dosée par une solution aqueuse d'HCl 0.05 N.

Du milieu réactionnel on isole:

10 mg (0.025 mmole) de tétraphénylthiophène 17a (Rdt = 12%) identifié par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon authentique.<sup>22</sup>

35 mg (0.077 mmole) de pentaphénylpyridine (Rdt = 37%) identifiée par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon authentique.<sup>23</sup>

3.4 mg de soufre β (Rdt = 50%) identifié par comparaison de son spectre IR et de son point de fusion instantané avec ceux d'un échantillon authentique.

Le dosage acido-basique indique l'absence d'anhydride sulfureux.

Dans une expérience indépendante nous avons vérifié, que dans les mêmes conditions, le volume d'azote dégagé corres-

pondait à un rendement de 100% et que H<sub>2</sub>S ne se formait pas au cours de cette réaction.

Sous atmosphère d'oxygène. Dans une thermolyse effectuée sous atmosphère d'oxygène, à la même température nous avons isolé: 8 mg (0.02 mmole) de tétraphénylthiophène 17a (Rdt = 10%), 28.5 mg (0.062 mmole) de pentaphénylpyridine 16a (Rdt = 30%), 4 mg de soufre β (Rdt = 60%).

Nous n'avons pu décèler, au cours de cette réaction, ni présence de SO<sub>2</sub> ni celle d'H<sub>2</sub>S.

(b) *Cas de l'azido-2 tétraphényl-2,3,5,6 2H-thiopyranne 13b*. Sous atmosphère d'azote. En suivant un protocole opératoire identique à celui utilisé pour l'azide 13a et en opérant sur 180 mg (0.04 mmole) d'azido tétraphénylthiopyranne 13b on isole par C.C.M. (éluant: benzène/cyclohexane (15/85): 31 mg (0.08 mmole) de tétraphényl-2,3,4,6 pyridine 16c (Rdt = 20%), 53 mg (0.13 mmole) de tétraphényl-2,3,5,6 pyridine 16b (Rdt = 34%), 10 mg (0.032 mmole) de triphényl-2,3,5 thiophène 17b (Rdt = 8%), 6 mg de soufre β (Rdt = 46%).

Les composés 16c,<sup>24</sup> 16b,<sup>25</sup> 17b<sup>26</sup> et le soufre β ont été identifiés par comparaison de leur spectre IR et de leur point de fusion avec ceux d'un échantillon authentique.

Au cours de cette thermolyse, ni la présence de SO<sub>2</sub> ni celle d'H<sub>2</sub>S n'ont pu être décelées.

Sous atmosphère d'oxygène. En suivant le protocole opératoire décrit pour l'azide 13a mais en opérant sur 120 mg (0.27 mmole) d'azidothiopyranne tétraphénylé 13b, nous avons pu isoler du milieu réactionnel par C.C.M. (éluant: benzène/cyclohexane 15/85): 10 mg (0.026 mmole) de tétraphényl-2,3,4,6 pyridine 16c (Rdt = 10%), 34 mg (0.09 mmole) de tétraphényl-2,3,5,6 pyridine 16b (Rdt = 34%), 12 mg (0.039 mmole) de triphényl-2,3,5 thiophène 17b (Rdt = 15%), 3.5 mg de soufre β (Rdt = 40%).

De nouveau, il nous a été impossible de mettre en évidence au cours de cette thermolyse, la présence de SO<sub>2</sub> ou celle d'H<sub>2</sub>S.

(c) *Cas de l'azido-2 tétraphényl-2,3,4,6 2H-thiopyranne 13c*. Par suite de la très faible vitesse d'attaque du nucléophile N<sub>3</sub> sur le perchlorate de tétraphényl-2,3,4,6 thiopyrylium, à température ambiante, il est impossible d'isoler l'azide 13c, ce dernier se réarrangeant plus vite qu'il se forme. Aussi observe-t-on directement au cours de cette attaque, les produits d'évolution thermique de cet azide 13c transitoirement formé. Ainsi après plusieurs semaines on isole du milieu réactionnel: 3% de tétraphényl-2,3,5,6 pyridine 16b, 5% de tétraphényl-2,3,4,6 pyridine 16c, 4% de triphényl-2,3,5 thiophène 17b, 5% de soufre β.

#### Etude de la thermostabilité des tétraphénylpyridines 16b et 16c

20 mg (0.052 mmole) de pyridine 16b et 28 mg (0.073 mmole) de pyridine 16c sont chauffés pendant 1h 30 à 130° dans 1 ml de xylène sec. Après C.C.M. de silice on isole: 18 mg (0.047 mmole) de pyridine 16b (Rdt = 90%), 24 mg (0.063 mmole) de pyridine 16c (Rdt = 87%).

#### Photolyse des azido 2H-thiopyranes 13a et 13b:

L'azidothiopyranne pentaphénylé 13a et l'azidothiopyranne tétraphénylé 13b ont été soumis à la photolyse dans les conditions suivantes.

Une solution dégazée de 140 mg d'azide dans 50 ml de benzène sec est irradiée à 25°, à l'aide d'une lampe à arc de mercure haute pression de type Philips SP500, dont les radiations inférieures à 350 nm sont éliminées par l'emploi d'un filtre Sovirel AUV2, pendant 30 min. Après traitement et C.C.M. dans les conditions mentionnées ci-dessus on isole. Dans le cas de l'azide pentaphénylé (0.25 mmole) 13a, 23 mg (0.05 mmole) de tétraphénylthiophène 17a (Rdt = 21%), 6 mg (0.013 mmole) de pentaphénylpyridine 16a (Rdt = 5%), 4 mg de soufre β (Rdt = 50%): Dans le cas de l'azide tétraphénylé symétrique (0.31 mmole) 13b, 57 mg (0.149 mmole) de tétraphényl-2,3,5,6 pyridine 16b (Rdt = 47%), 3.5 mg (0.009 mmole) de tétraphényl-2,3,4,6 pyridine 16c (Rdt = 3%), 3 mg (0.009 mmole) de triphényl-2,3,5 thiophène 17b (Rdt = 3%), 5 mg de soufre β (Rdt = 50%).

#### BIBLIOGRAPHIE

- W. H. Saunders Jr et J. C. Ware, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3328 (1958).
- R. M. Moriarty et R. C. Reardon, *Tetrahedron* **26**, 1379 (1970).
- R. A. Abramovitch et E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 480 (1974).
- R. A. Abramovitch et E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1537 (1971).
- S. Patai, *Azido Group*, Interscience, New York (1971).
- W. Lwowski, *Nitrenes* Interscience, New York (1970).
- J. Stieglitz, *J. Am. Chem. Soc.* **18**, 751 (1896).
- R. H. B. Galt, J. D. Loudon et A. D. B. Sloan, *J. Chem. Soc.* 1588 (1958).
- M. M. Coombs, *J. Chem. Soc.* 4200 (1958).
- J. P. Le Roux, J.-C. Cherton et P.-L. Desbène, *C. R. Acad. Sci.* **280**, 37 (1975).
- J. P. Le Roux, J.-C. Cherton et P.-L. Desbène, *C. R. Acad. Sci.* **278**, 1389 (1974).
- J. P. Le Roux, P.-L. Desbène et M. Seguin, *Tetrahedron Letters* 3141 (1976).
- P.-L. Desbène, Thèse d'Etat, Paris (1979).
- J. P. Le Roux, P.-L. Desbène et J.-C. Cherton, *J. Heter. Chem.* **18**, 847 (1981).
- P.-L. Desbène, J. P. Le Roux, J.-C. Cherton et J. J. Basselier, *Tetrahedron* **40**, 3539-3548 (1984).
- O. Buchardt, C. L. Pederson et N. Harrit, *J. Org. Chem.* **37**, 3592 (1972).
- T. Mukai et H. Sukawa, *Tetrahedron Letters* 1835 (1973).
- J. P. Le Roux, G. Letertre, P.-L. Desbène et J. J. Basselier, *Bull. Soc. Chim.* 4059 (1971).
- E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink et G. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 619 (1966).
- G. Smolinsky et C. A. Pryde, *Azido Group* (Edited by S. Patai), p. 555, Interscience, New York (1971).
- P. A. S. Smith et D. H. Kenny, *J. Org. Chem.* **26**, 3580 (1961).
- H. Ziegler, *Chem. Ber.* **23**, 2473 (1890).
- M. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 200 (1952).
- W. Dilthey et T. Bottler, *Chem. Ber.* **52**, 2048 (1919).
- H. Carpenter, *Ann. Chem.* **302**, 233 (1898).
- J. Smith, *J. Chem. Soc.* **57**, 643 (1890).