

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

COMPORTEMENT VIS À VIS DE CATIONS CHROMYLIUM DIVERSEMENT SUBSTITUES. REARRANGEMENT THERMIQUE DES AZIDES COVALENTS OBTENUS. VOIE ORIGINALE D'ACCES AUX BENZ(f) 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—L'étude du comportement du nucléophile azoture vis à vis de sels de chromylium diversement substitués est ici rapportée. Les azido 2H-chromènes et azido 4H-chromènes ainsi obtenus, conduisent par réarrangement thermique, avec d'excellents rendements, aux benz(f) oxazépines-1,3, offrant ainsi une voie d'accès de choix à ces composés, par suite de la simplicité de la mise en oeuvre de la réaction.

Abstract—The study of the azide nucleophile reaction with substituted chromylium salts is presented. When heated, the azido 2H- and azido 4H-chromenes obtained give benz(f)oxazepines in very good yields. This is an easy preparation of these compounds.

De nombreux travaux ont été consacrés ces vingt dernières années, à l'étude du comportement des sels de chromylium vis à vis de nucléophiles aussi divers que l'ion hydrure,^{1,2} l'eau,³⁻⁵ les amines,^{6,7} les organolithiens⁸ ou les bases.⁹⁻¹¹ Le comportement des sels de chromylium vis à vis du nucléophile particulier qu'est l'ion azoture n'avait pas été envisagé jusqu'à ce que nous entreprenions une telle étude en 1974.¹² Nous l'appliquons ici en série chroménique et montrons qu'il est possible d'effectuer, avec les azides d'alkyles tertiaires de type 2H- ou 4H-chroméniques ainsi obtenus, la réaction de Stieglitz¹³ en vue de synthétiser avec d'excellents rendements des benz(f) oxazépines. Cette étude du comportement thermique des azides 2H- et 4H-chroméniques vient compléter l'étude que nous avons entreprise sur le com-

portement tant thermique que photochimique des azides d'alkyles tertiaires.^{14,17}

(1) *Etude du comportement du nucléophile N₃⁻ vis à vis des sels de chromylium diversement substitués*

Un nucléophile peut attaquer les sels de chromylium 1 soit en α (carbone C₂) soit en γ (carbone C₄)

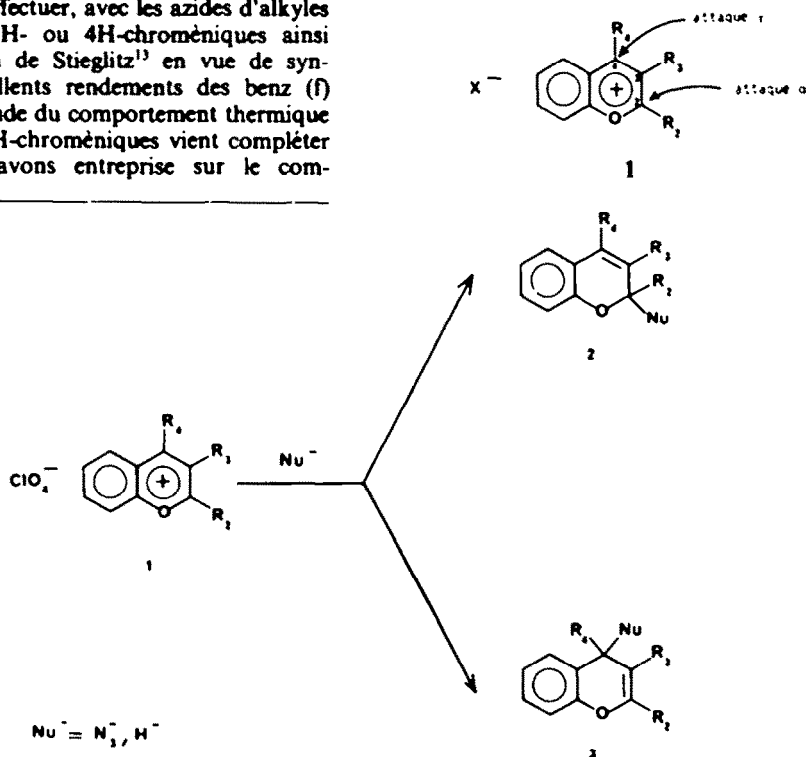
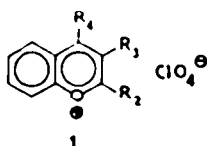


Tableau 1. Action de l'azoture de sodium à 0° dans CH₃CN sur les perchlorates de chromylium.

Sel 1	γ-azidochromène 3			γ-azidochromène ?	
	R ₂	R ₃	R ₄	(Nu = N ₃)	(Nu = N ₃)
a	◊	H	H	•	
b	p-ClC ₆ H ₄	H	H	•	
c	p-NC ₂ C ₆ H ₄	H	H	•	
d	◊	CH ₃	H		•
e	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	H		•
f	◊	◊	H		•
g	◊	H	◊		•
h	tBu	H	H		•

◊ = C₆H₅tBu = -C(CH₃)₃

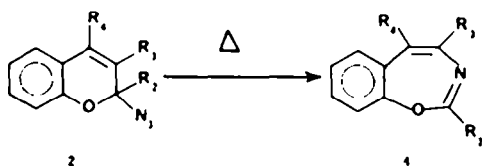
C'est effectivement ce que nous observons lors de la réaction de l'azoture de sodium sur les perchlorates de chromylium 1, à 0° dans l'acétonitrile. L'attaque en α conduit aux azido 2H-chromènes 2 (Nu = N₃), celle en γ conduit aux azido 4H-chromènes 3 (Nu = N₃) avec une régiosélectivité qui dépend de la nature des substituants R₂, R₃ et R₄ (voir Tableau 1).

L'attribution de la structure 2H-azidochromène 2 (Nu = N₃) ou 4H-azidochromène 3 (Nu = N₃) est fondée sur la comparaison des propriétés spectrales de ces composés (voir Tableau 2) avec celles des 2H-chromènes 2 (Nu = H) ou 4H-chromènes 3 (Nu = H) (voir Tableau 3), obtenus par action du borohydrure de potassium dans le THF sur les perchlorates de chromylium correspondants.

Une interprétation cohérente de ces résultats s'avère particulièrement délicate. En effet l'exploitation du concept HSAB de Pearson¹⁸ est impossible, le nucléophile N₃ se trouvant, dans ce classement, à la frontière entre les bases dures et molles.¹⁹ De même, une simple étude soit des coefficients des orbitales frontières (interaction acide mou—base molle)²⁰ soit des densités de charges (interaction acide dur base dure)²⁰ s'avère infructueuse. En revanche, un calcul des profils réactionnels utilisant une méthode de calcul déjà élaborée, la méthode d'Hoffman (méthode de Hückel généralisée),²¹ comme nous l'avons montré lors de l'étude de la réactivité de l'ion azoture vis à vis des cations pyrylium et thiopyrylium,²² permettrait sans doute de rationaliser le comportement observé. Le coût de l'opération nous a amenés à différer cette étude.

(2) *Rearrangement thermique des azido 2H-chromènes 2 et 4H-chromènes 3: obtention de Benz(f)-oxazepines-1,3*

(a) *Résultats expérimentaux.* Dans une étude préliminaire¹² nous avons montré que les azido 2H-chromènes 2d, f-g se réarrangent, en haut rendement, sous l'action de la chaleur en les benz(f)oxazépines-1,3 4d, f-g.



d R₂ = C₆H₅, R₃ = CH₃, R₄ = H f R₂ = R₃ = C₆H₅, R₄ = H

g R₂ = R₃ = C₆H₅, R₄ = H

Nous avons généralisé ce résultat à d'autres azido-2H-chromènes 2 mais également à des azido-4H-chromènes 3. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau 4.

La structure de benz(f) oxazépine 4 attribuée au produit de réarrangement thermique des azido 2H-chromènes 2 et 4H-chromènes 3 est en accord avec leurs propriétés analytiques et spectroscopiques (voir Partie Expérimentale Tableau 7). De plus dans le cas des benz(f)oxazépines-1,3 4a-4d, déjà connues, cette structure est confirmée par comparaison avec un

Tableau 2. Propriétés physiques et rendements des azidochromènes 2 et 3 (Nu = N₃)

Sel	azidochromène	Rdt	Finst.	Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃ /HMDS)	Spectre IR (KBr ou CCl ₄)	Spectre U.V. (éther) λ _{max} nm (log ε _{max})
1a 	3a 	85 %	non cristallisé	¹ H δ _{H(3)} = 5,7 ppm (d) ¹ H δ _{H(4)} = 5,3 ppm (d) J ₃₄ = 5Hz	2095 cm ⁻¹ ν de N ₃ 1660 cm ⁻¹ ν éther d'énol- α -chromène	
1b 	3b 	90 %	76 - 78° C	¹ H δ _{H(3)} = 5,8 ppm (d) ¹ H δ _{H(4)} = 5,25 ppm (d) J ₃₄ = 5Hz	2090 cm ⁻¹ ν de N ₃ 1665 cm ⁻¹ ν éther d'énol- α -chromène	265° ; 240°
1c 	3c 	90 %	108° C	¹ H δ _{H(3)} = 5,95 ppm (d) ¹ H δ _{H(4)} = 5,4 ppm (s) (Signal large) J ₃₄ = 5Hz	2100 cm ⁻¹ ν de N ₃ 1660 cm ⁻¹ ν éther d'énol- α -chromène	330° ; 265°
1d 	2d 	97 %	39° C	³ H δ _{CH₃} = 1,66 ppm (d serré) ¹ H δ _{H(4)} = 6,4 ppm (s large) J = 1,5 Hz	2100 cm ⁻¹ ν de N ₃ 1610 cm ⁻¹ ν éther d'énol- α -chromène	300 (3,52); 260 (3,95)
1e 	2e 	90 %	58° C	³ H δ _{CH₃} = 1,6 ppm (d serré) ³ H δ _{OCH₃} = 3,85 ppm (s) ¹ H δ _{H(4)} = 6,3 ppm (s large) J = 1 Hz	2100 cm ⁻¹ ν de N ₃ 1620 cm ⁻¹ ν éther d'énol- α -chromène	300 (3,50); 262 (3,98)
1f 	2f 	97 %	95° C	⁵ H de 6,9 à 7,7 ppm(m)	2100 cm ⁻¹ ν de N ₃ 1625 cm ⁻¹ ν éther d'énol- α -chromène	312 (3,9); 285 (4,09)
1g 	2g 	92 %	non cristallisé	¹ H δ _{H(3)} = 5,85 ppm (s)	2100 cm ⁻¹ ν de N ₃ 1625 cm ⁻¹ ν éther d'énol- α -chromène	300° ; 265°
1h 	2h 	80 %	non cristallisé	⁹ H δ _{CH₃} = 1,1 ppm (s) ¹ H δ _{H(3)} = 5,8 ppm (d) ¹ H δ _{H(4)} = 6,6 ppm (d) J ₃₄ = 9 Hz	2100 cm ⁻¹ ν de N ₃ 1640 cm ⁻¹ ν éther d'énol- α -chromène	303° ; 261°

s = singulet

d = doublet

m = multiplet

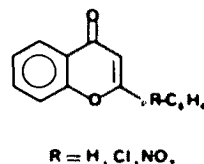
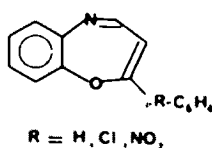
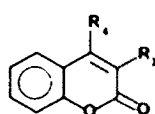
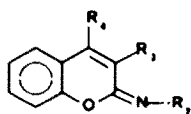
* spectre U.V. qualitatif par suite de la difficulté à purifier l'azidochromène correspondant

échantillon authentique préparé à partir des N-oxides de quinoléine 9 selon Buchardt.²³

A partir du Tableau 4 on constate que:

Lors des réarrangements des azido 2H-chromènes 2d-2h, seules les benzoxazépines 4 sont obtenues, à l'exclusion de toute trace d'aniles 5 ou de leurs produits d'hydrolyse, les α chromones 6.

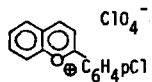
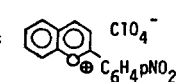
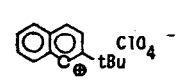
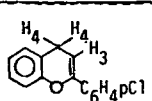
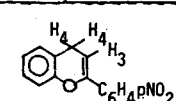
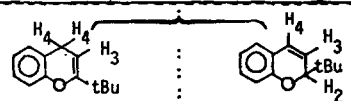
De plus lors de la thermolyse des azido-4 flavènes 3a-3c, seules les benz(f)oxazépines-1,3 4 sont isolées à l'exclusion de toutes benzoxazépines-1,5 7 ou des aniles des flavones correspondantes 8 ou de leurs produits d'hydrolyse.



R = H, Cl, NO₂

R = H, Cl, NO₂

Tableau 3. Propriétés physiques des produits de réduction de certains perchlorates de chromylum 1

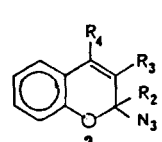
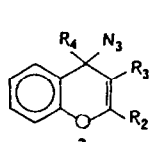
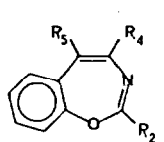
SeI	1b 	1c 	1h 	
produit de réduction				
Finst.	95 - 96° C	110° C	non cristallisé	non cristallisé
Spectre IR $\bar{\nu}$ (KBr ou CCl_4)	1670 cm^{-1} (éther d'eno1 4H- chromène)	1650 cm^{-1} (éther d'eno1 4H- chromène)	1680 cm^{-1} (éther d'eno1 4H- chromène)	1640 cm^{-1} (éther d'eno1 2H- chromène)
Spectre U.V. (éther) λ_{max} nm (log. ϵ max)	280 (3,76) ; 244 (4,05)	335 (3,86) ; 275 (4,07)	300 (épaulement)* ; 255*	312* ; 265*
Spectre RMN ¹ H ($CDCl_3/TMS$)	1H δ_{H_3} = 5,4 ppm (t) 2H δ_{H_4} = 3,5 ppm (d) J_{34} = 4 Hz	1H δ_{H_3} = 5,85 ppm (t) 2H δ_{H_4} = 3,75 ppm (d) J_{34} = 4 Hz	1H δ_{H_3} = 4,75 ppm (t) 2H δ_{H_4} = 3,4 ppm (d) J_{34} = 4 Hz	1H δ_{H_2} = 4,6 ppm (t) 1H δ_{H_3} = 5,7 ppm (dd) 1H δ_{H_4} = 6,5 ppm (dd) J_{23} = J_{24} = 2Hz J_{34} = 10 Hz
Analyse élémentaire ou masse exacte	C : H : Cl	C : H : N	masse exacte	masse exacte
Calculé	74,23 : 4,57 : 14,61	71,14 : 4,37 : 5,53	188,2247	188,2247
Trouvé	74,00 : 4,35 : 14,32	71,28 : 4,42 : 5,63	188,2249	188,2250

d = doublet

t = triplet

* spectre U.V. qualitatif par suite de la difficulté à purifier les 2H- et 4H- chromènes

Tableau 4. Réarrangements thermiques des azidochromènes effectués en solution dans le xylène à 130°

												Rdt
azidochromènes soumis au réarrangement						Produit obtenu						
	R ₂	R ₃	R ₄	R ₂	R ₃	R ₄	R ₂	R ₄	R ₅	%		
a				C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	H	70		
b				p-ClC ₆ H ₄	H	H	p-ClC ₆ H ₄	H	H	85		
c				p-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	p-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	70		
d	C ₆ H ₅	CH ₃	H				C ₆ H ₅	CH ₃	H	80		
e	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	H				p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	H	70		
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H				C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	80		
g	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅				C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	70		
h	tBu	H	H				tBu*	H*	H*	30*		

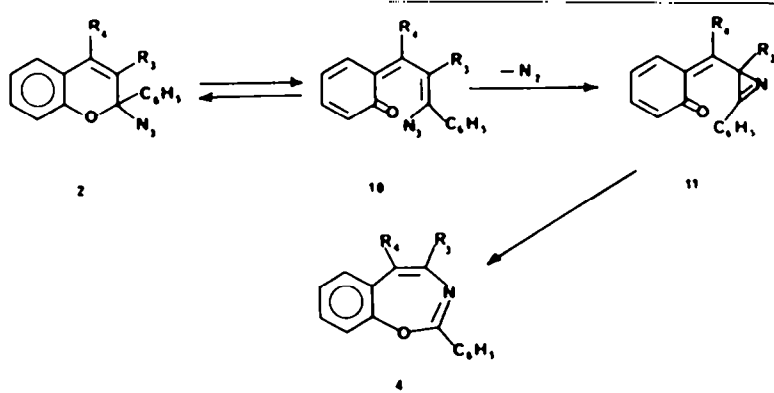
tBu = -C(CH₃)₃

* isolé sous forme de produit d'hydrolyse

Ces deux observations révèlent un comportement "anormal" des azides chroméniques par rapport à celui des autres azides d'alkyles tertiaires hétérocycliques à noyaux condensés que nous avons déjà étudiés, les azido xanthènes et analogues soufrés et séléniés^{15,17} et les azido isochromènes.¹⁶

(b) *Discussion.* On peut rendre compte d'un tel comportement de la manière suivante:

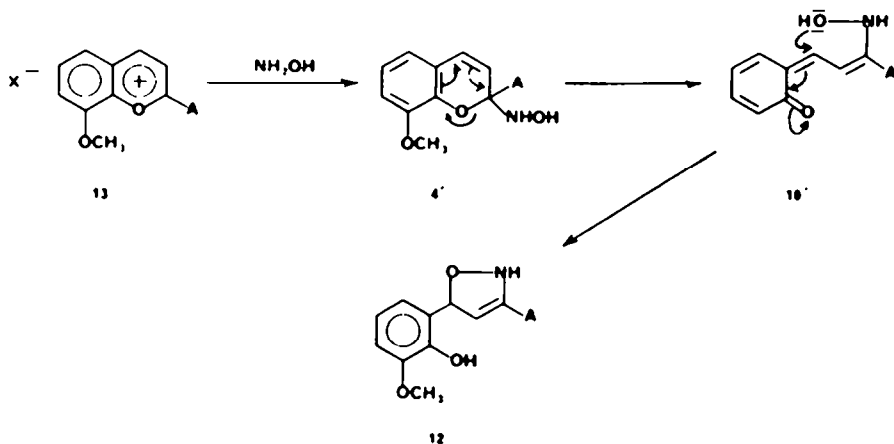
(a) Le fait que les azido 2H-chromènes 2a-2h ne conduisent, par thermolyse, qu'aux benzoxazépines-1,3 4, peut s'expliquer par le mécanisme suivant:



La première étape consiste en une isomérisation des azido 2H-chromènes 2 en leur forme diénonique 10, déjà postulée²⁴ pour expliquer la formation de la Δ^3 isoxazoline 12 par oximation du sel de flavylum 13.

L'étude de la variation du rendement en benz(f)oxazépine-1,3 4 en fonction de la concentration en azido-4 4H-chromène 3 vient étayer un tel mécanisme (voir Tableau 5).

On remarque en effet qu'aux fortes concentrations



Les azides vinyliques 10 ainsi obtenus, se réarrangent dans une seconde étape, selon le mécanisme généralement admis pour ce type d'azide,²⁵ c'est à dire participation de la double liaison avec perte concertée d'azote, en la cétoazirine 11.

Enfin les dipôles 1,3, que sont les azirines s'additionnent aux doubles liaisons. Dans le cas présent une addition 1-3 dipolaire de l'azirine sur le système énonique conduit aux benz(f)oxazépines-1,3 4.

(b) Le fait que les azido 4H-chromènes 3a-3c, par

(300 $\times 10^{-3}$ M), le réarrangement thermique ne conduit qu'à des hauts polymères. De plus le rendement en benz(f)oxazépine-1,3 croît régulièrement lorsque la concentration en azide décroît. Pour étayer cette hypothèse mécanistique nous avons tenté d'intercepter les radicaux chromyles en effectuant la thermolyse dans le cumène connu pour être un bon donneur d'hydrogène par voie radicalaire. Malheureusement nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence, dans le milieu réactionnel, de 2H-chromène 17 ou de 4H-chromène 18.

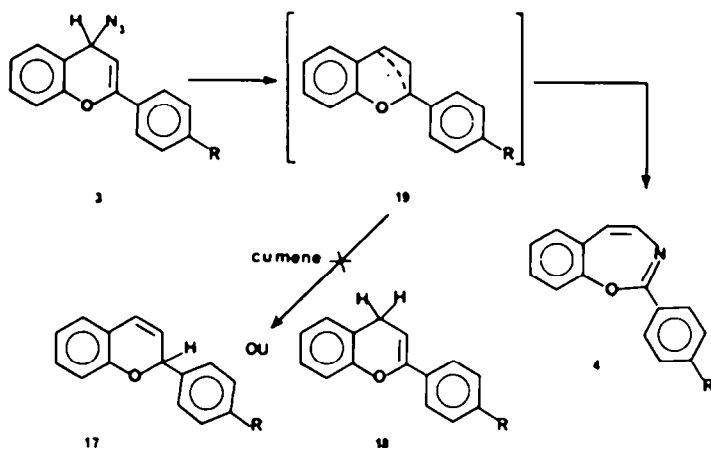
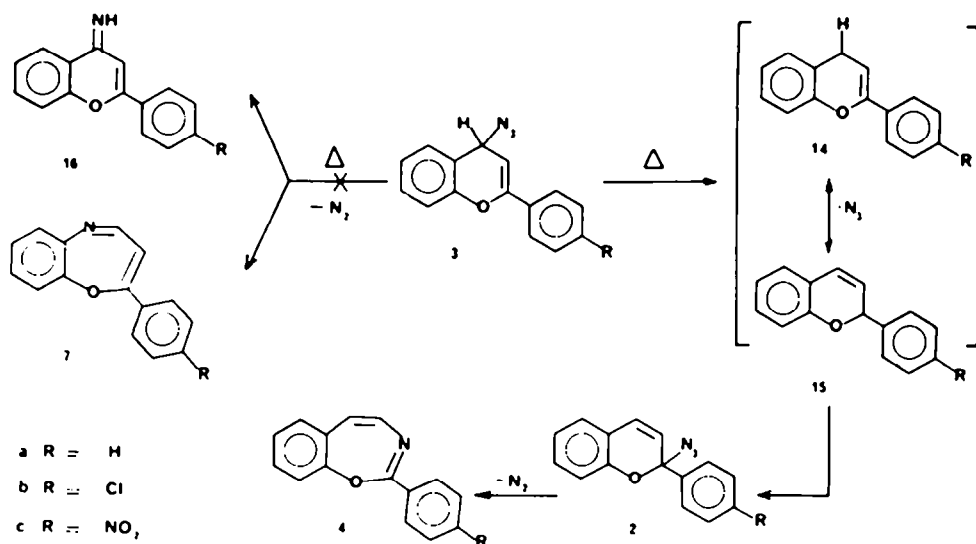


Tableau 5. Etude de la variation du rendement en benz(f)oxazépine-1,3 4 en fonction de la concentration en azide lors de la thermolyse des azido-4-flavènes 3 à 130° dans le xylène

	Concentration en azide	Rendement en benz (f) oxazépine-1,3
	 3	 4
R = NO ₂	125 x 10 ⁻³ M	27 %
	68 x 10 ⁻³ M	44 %
	3,3 x 10 ⁻³ M	67 %
R = Cl	300 x 10 ⁻³ M	0 %
	106 x 10 ⁻³ M	20 %
	3,6 x 10 ⁻³ M	85 %

(3) Conclusion

De cet ensemble de résultats les points suivants doivent être retenus:

(a) En ce qui concerne le comportement du nucléophile azoture vis à vis des sels de chromylium, aucune interprétation cohérente à l'aide de concepts simples, n'est possible. Il apparaît de nouveau que l'ion N_3^- ne se comporte ni comme une base dure ni comme une base molle. Une rationalisation d'un tel comportement n'est réalisable, qu'en développant un calcul complet sur la super molécule ion azoture—cation chromylium permettant de tracer et de comparer les divers profils réactionnels. Nous avons effectué une telle étude dans le cas des sels de pyrylium,²² compte tenu des résultats obtenus très satisfaisants, une extension au cas des sels de chromylium étudiés ici est envisagée.

(b) Pour ce qui est du comportement thermique des azides d'alkyles tertiaires hétérocycliques ainsi obtenus, les azido-2 2H-chromènes et azido-4 4H-chromènes, ces derniers s'isomérisant vraisemblablement en les premiers au chauffage, il s'apparente à celui des azido 2H-pyranes.¹⁴ Les azides d'alkyles tertiaires hétérocycliques se divisent donc, du point de vue de leur comportement thermique, en deux groupes, ceux de type "xanthilyque" et ceux de type "pyrannique".

Le groupe "xanthilyque", qui est constitué, outre les azides xanthilyques et leurs homologues soufrés et sélénés, par les azido-isochromènes, se caractérise par la migration compétitive des différents restes portés par le carbone tertiaire conduisant ainsi à un mélange d'anile et d'hétéroazépine. Toutefois bien que ce comportement soit identique à celui des azides d'alkyles tertiaires non hétérocycliques les mécanismes proposés couramment pour ces derniers²⁷ sont comme nous l'avons montré,^{15,17} caduques. Le groupe "pyrannique", qui comprend, outre les azido 2H-pyranes et leurs homologues soufrés, tous les azidochromènes, se caractérise par l'absence totale d'anile au chauffage. Un tel comportement ne peut être, bien entendu, expliqué à l'aide des mécanismes couramment retenus pour les azides d'alkyles tertiaires.²⁷ On peut considérer que le chauffage des azides de ce type, provoque l'ouverture de l'hétérocycle conduisant à l'azidodiène correspondant. Cette dernière se réarrange, comme beaucoup d'azides vinyliques en azirine, ici une cétoazirine, qui par addition du dipôle-1,3 azirine sur le système énonique conduit à l'oxazépine (ou benzoxazépine)-1,3 attendue.

(c) Enfin d'un point de vue synthétique le réarrangement thermique des azidochromènes, s'ouvre une voie d'accès de choix aux benz(fo)xazépines-1,3 par suite des hauts rendements obtenus et de la simplicité de la mise en oeuvre de la réaction.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres d'absorption ultraviolet-visible et infra-rouge ont été respectivement enregistrés sur des appareils Varian Tecktron 635 et Perkin-Elmer 357G. Les spectres RMN¹H et ¹³C ont été enregistrés respectivement sur appareils Brüker WP80 et SY80. Quant aux spectres de masse, ils ont été effectués au Centre de Mesures Physiques de Paris sur un spectromètre AEI MS50. Enfin les analyses élémentaires ont été effectuées par le Centre de Microanalyse du CNRS tandis que les points de fusion ont été déterminés de façon instantanée au banc de Köfler.

Synthese des sels de chromylium I

Tous les sels exceptés 1e et 1h avaient déjà été synthétisés. Ils ont été préparés suivant les procédés décrits ci-dessous pour le perchlorate de phényl-2 chromylium 1a selon Le Fevre,²⁸ pour le perchlorate de p. chlorophényl-2 chromylium 1b selon Le Fevre,²⁹ pour le perchlorate de p. nitrophényl-2 chromylium 1c selon Le Fevre,²⁹ pour le perchlorate de méthyl-3 phényl-2 chromylium 1d selon Le Fevre,³⁰ pour le perchlorate de diphenyl-2,3 chromylium 1f selon Dilthey,³¹ pour le perchlorate de diphenyl-2,4 chromylium 1g selon Lowenbein.³²

Les perchlorates de méthyl-3 p.méthoxyphényl-2 chromylium 1e et de tertiobutyl-2 chromylium 1h ont été synthétisés par condensation de l'aldéhyde salicylique (19.5 mmoles) sur la cétone correspondante (19.5 mmoles) en présence de 10 ml d' $HClO_4$ à 70% dans 40 ml d'éther sec, à 0°, et bullage d' HCl sec pendant 1h, avec un rendement de 80% et de 90% respectivement.

Les déplacements chimiques ¹³C des sels de chromylium 1a-1h sont rassemblés dans le Tableau 6.

Pour ce qui est des autres propriétés physiques des deux sels nouvellement synthétisés 1e, 1h, elles sont les suivantes:

(a) *Perchlorate de méthyl-3 p.méthoxyphényl-2 chromylium 1e.* F = 190-192°. Calc. pour $C_{11}H_{13}ClO_4$: C, 58.38; H, 4.32; Cl, 9.85; O, 27.45. Trouvé: C, 58.22; H, 4.35; Cl, 10.03; O, 27.40. ν_{max} (K Br) 3060, 2880, 1620, 1600, 1580 et 1080 cm^{-1} ; δ (CF_3CO_2H) 8.8 (s, 1H); 8.1 (d, 2H, J = 10Hz); 7 (d, 2H, J = 10 Hz); 3.65 (s, 3H) et 2.5 (s, 3H).

(b) *Perchlorate de tertiobutyl-2 chromylium 1h.* F = 160°. Calc. pour $C_{11}H_{13}ClO_4$: C, 62.90; H, 5.28; Cl, 9.77. Trouvé: C, 63.10; H, 5.40; Cl, 9.85. ν_{max} (K Br) 3100-3050, 2980, 2880, 1620, 1580 et 1080 cm^{-1} . δ (CF_3CO_2H) 9 (d, 1H, J = 10 Hz); 7.4 à 8 (m, 5H) et 1.3 (s, 9H).

Preparation des azidochromènes 2 et 3

Tous les azidochromènes ont été préparés selon le même mode opératoire. Certains azidochromènes ne supportant pas une chromatographie rapide sur alumine neutre n'ont pas pu être purifiés et ont donc été isolés sous forme de résines. Pour d'autres, difficilement purifiables, le spectre d'absorption UV-visible n'a pas été enregistré.

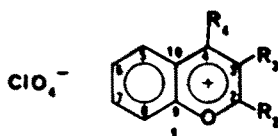
Une suspension de 3.5 mmoles de perchlorate de chromylium I dans l'acétonitrile, est traitée, à 0° C, sous agitation par un excès de NaN_3 (14 mmoles). Après décoloration, l'acétonitrile est évaporé à froid. Les résines ainsi obtenues sont reprises à l'éther et centrifugées. L'éther est alors évaporé à froid et les résines reprises de nouveau à l'éther et centrifugées. L'éther est de nouveau évaporé à froid et les résines sont suivant le cas soit chromatographiées rapidement sur alumine neutre en se servant du cyclohexane sec comme éluant, soit séchées à poids constant si l'azidochromène n'est pas stable sur alumine neutre.

L'ensemble des propriétés physiques des azidochromènes 2 et 3 obtenus ainsi que leurs rendements sont rassemblés dans le Tableau 2 (voir partie théorique).

Reduction des sels de chromylium I

Cette réduction a été effectuée sur les perchlorates 1b, 1c et 1h dans les conditions suivantes.

0,7 mmole de sel en solution dans 10 ml de THF sec, est traitée sous agitation à 0° C par 1,4 mmole de KBH_4 . Après décoloration la solution est reprise à l'éther, lavée à l'eau jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium sec. L'éther est alors évaporé. A partir des résines ainsi obtenues un produit incolore cristallise avec un rendement de 83% pour 1b et de 60% pour 1c. Dans le cas du sel 1h après chromatographie sur couche mince de silice on obtient deux produits sous forme de résines: le 4H-chromène Rdt = 17%; le 2H-chromène Rdt = 33%; dont les propriétés spectrales, ainsi que celles des produits de

Tableau 6. Déplacements chimiques ^{13}C des perchlorates de chromylium I dans l'acide trifluoroacétique avec comme référence interne le TMS

Sel	δC_2 ppm	δC_3 ppm	δC_4 ppm	δC_9 ppm	δC_{10} ppm
<u>1a</u> $R_2 = \phi$ $R_3 = R_4 = \text{H}$	178,2	118,8	159,3	158,5	126,3
<u>1b</u> $R_2 = \text{p-Cl } \text{C}_6\text{H}_4$ $R_3 = R_4 = \text{H}$	177,5	119,0	159,8	159,0	126,8
<u>1c</u> $R_2 = \text{p-NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4$ $R_3 = R_4 = \text{H}$	175,2	120,0	161,8	159,7	127,6
<u>1d</u> $R_2 = \phi$ $R_3 = \text{CH}_3$ $R_4 = \text{H}$	178,8	131,1*	161,3	158,6	126,3
<u>1e</u> $R_2 = \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ $R_3 = \text{CH}_3$ $R_4 = \text{H}$	177,6 176,7**	131,6 pas attribué	160,0 158,7**	157,6 156,7**	125,5 pas attribué
<u>1f</u> $R_2 = R_3 = \phi$ $R_4 = \text{H}$	178,6	pas attribué	160,3	158,9	126,5
<u>1g</u> $R_2 = R_4 = \phi$ $R_3 = \text{H}$	175,7	118,3*	172,4	159,0	124,9
<u>1h</u> $R_2 = \text{tBu}$ $R_3 = R_4 = \text{H}$	174,4	pas attribué	160,2	pas attribué	pas attribué

* $\phi = \text{C}_6\text{H}_5$ tBu = -C(CH₃)₃

* attribution ambiguë

** solvant acétonitrile

réduction des sels 1b et 1c, sont décrites dans le Tableau 3 (voir partie théorique).

Rearrangement thermique des azido-2 2H-chromènes 2 et des azido-4 4H-chromènes 3

Les azido 2H-chromènes 2a-2b et les azido 4H-chromènes 3a-3c ont été réarrangés thermiquement dans les mêmes conditions. Nous décrivons ici le mode opératoire dans le cas de l'azido-2 p-méthoxyphényl-2 méthyl-3 2H-chromène 2e.

810 mg (3.2 mmoles) d'azide 2e en suspension dans 5 ml de xylène sec sont chauffés à 130° pendant 1 h. L'évolution de la réaction est suivie en mesurant le dégagement d'azote. Après chromatographie rapide sur alumine on isole sous forme de cristaux jaunes 517 mg de méthyl-4 p-méthoxyphényl-2 benz(f)oxazépine-1,3 4e.

L'ensemble des propriétés physiques des benz(f)oxazépines 1,3 4 est rassemblé dans les Tableaux 7 et 8.

Les rendements en benz(f)oxazépine-1,3 4 varient entre 70 et 85%. Seule la tertio-butyl-2 benz(f)oxazépine-1,3 4b n'a pu être isolée que sous la forme de son produit d'hydrolyse, l'amidophénol (Rdt = 30%) dont les caractéristiques physiques sont les suivantes.

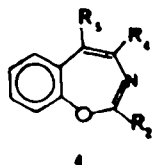
F = 134-136°. Calc. pour C₁₇H₁₇NO₂: C, 71.20; H, 7.82; N, 6.39. Trouvé: C, 71.41; H, 7.88; N, 6.53. ν_{max} (K Br) 3300 (fin), 3100 (large), 2970, 1665, 1630 et 1600 cm⁻¹. δ (CDCl₃) 9.1 (1 H); 7.8 (s, 1 H); 6.8-7.3 (m, 5 H); 5.8 (d, 1 H, J = 10 Hz) et 1.2 (s, 9 H).

Hydrolyse des benz(f)oxazépines-1,3 4

Elles ont toutes été effectuées dans les mêmes conditions. Nous décrivons ces conditions d'hydrolyse dans le cas de la méthyl-4 phényl-2 benz(f)oxazépine-1,3 4d.

100 mg de méthyl-4 phényl-2 benz(f)oxazépine-1,3 4d en solution dans 3 ml d'acétone sont traités sous agitation par 0,5 ml d'HCl 1N. Après quelques minutes d'agitation, la solution est reprise à l'éther, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium et concentrée. On isole ainsi 64 mg d'amidophénol (Rdt = 60%). F = 175-176°. Calc. pour C₁₄H₁₁NO₂: C, 75.87; H, 5.97; N, 5.53. Trouvé: C, 75.62; H, 6.01; N, 5.70. ν_{max} (K Br) 3300, 3200-3000, 1640 et 1600 cm⁻¹. δ (DMSO) 9.8 (large, 1 H, échangeable à D₂O); 7.8 à 8.1 (m, 2 H); 6.7 à 7.7 (m, 9H); 6.2 (s, 1H); 3.5 (large, 1H, échangeable à D₂O) et 2.3 (d, 3H, J = 1 Hz), m/e 253 (1), 251 (2), 235 (1), 194 (1), 148 (4), 132 (100), 131 (50), 121 (2), 105 (74), 103 (17), 91 (2), 90 (1), 89 (2) et 77 (67).

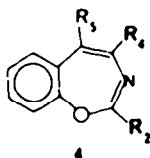
Tableau 7. Propriétés analytiques et spectroscopiques des benz(f)oxazépines-1,3 4



benzoxazépine 4			F. inst °C	IR(KBr) cm^{-1}	UV(ethanol)		δ_{PM} (CDCl_3/TMS) δ ppm	
R_2	R_4	R_5			λ_{max}	log ϵ		
a	C_6H_5	H	H	56-57	3030-3060 1630 1595	334 3,83	2H(m) de 8,1 à 8,35 7H(m) de 7,1 à 7,6 1H(d) à 6,95 (J=8Hz) 1H(d) à 6,45 (J=8Hz)	
b	p ClC_6H_4	H	H	134-135	3020-3060 1630 1600	333 280(ep.) 246	3,84 3,86 4,24	2H(d) à 8,2 (J=10Hz) 2H(d) à 7,4 (J=10Hz) 4H(m) à 7,2 1H(d) à 7 (J=8Hz) 1H(d) à 6,5 (J=8Hz)
c	p $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	H	H	184-185	3020-3080 1635 1600	370 270 222	3,82 4,13 4,15	4H(s) à 8,4 4H(m) à 7,3 1H(d) à 7 (J=8Hz) 1H(d) à 6,5 (J=8Hz)
d	C_6H_5	CH_3	H	78	3020-3080 2940 1630 1600	337 242	3,83 4,32	2H(m) de 8,25 à 8,45 7H(m) de 7,15 à 7,8 1H(q) à 6,35 3H(d) à 2,2 (J=1Hz)
e	p $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3	H	102-104	3020-3080 2940-2980 2840 1635 1605 1600	333 280 254	3,95 4,00 4,24	2H(m) de 8 à 8,3 6H(m) de 6,8 à 7,3 1H(q) à 6,2 3H(s) à 3,75 3H(d) à 2,1 (J=1H)
f	C_6H_5	C_6H_5	H	98	3020-3080 1635 1595	346 260	3,89 4,49	2H(m) de 8,2 à 8,5 2H(m) de 7,9 à 8,1 10H(m) de 7 à 7,8 1H(s) à 6,85
g	C_6H_5	H	C_6H_5	120	3020-3060 1625 1600	342 240	4,05 4,35	2H(m) de 8,6 à 8,8 13H(m) de 7 à 7,7

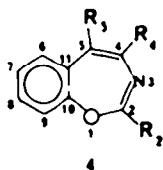
m = multiplet q = quadruplet d = doublet s = singlet

Tableau 7 (Cont)



	benzoxazépine 4			Analyse Élémentaire						Spectre de Masse			
	R ₂	R ₄	R ₅	C % calculés			H % trouvés			N	m/e(%)	m/e(%)	m/e(%)
23,33													
a	C ₆ H ₅	H	H	-	-	-	-	-	-	-	221(21)	165(1)	103(11)
											205(3)	118(100)	90(76)
											194(1)	105(6)	89(63)
											257(9)	228(1)	137(2)
b	pClC ₆ H ₄	H	H	70,46	3,94	5,48	70,60	4,04	5,50		255(36)	205(3)	118(100)
											243(1)	165(1)	90(30)
											241(4)	139(2)	89(26)
											266(30)	118(100)	77(3)
											165(1)	89(23)	72(6)
c	pNO ₂ C ₆ H ₄	H	H	67,66	3,79	10,52	67,50	3,83	10,63		266(30)	118(100)	77(3)
											165(1)	90(30)	90(30)
											235(73)	132(100)	103(8)
d	C ₆ H ₅	CH ₃	H	-	-	-	-	-	-		194(15)	131(92)	77(3)
e	pCH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	H	76,96	5,70	5,28	77,13	5,69	5,40		265(74)	133(15)	131(90)
											224(24)	132(100)	77(14)
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	84,82	5,09	4,71	84,72	5,15	4,61		297(25)	165(42)	89(2)
											194(100)	103(5)	77(4)
g	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	84,82	5,09	4,71	84,96	4,98	4,74		297(39)	165(61)	90(5)
											194(100)	103(11)	89(2)
													77(11)

Tableau 8. Spectre RMN ¹³C de quelques benzoxazépines 1,3 4 (CDCl₃/TMS). L'attribution partielle des signaux de résonance ¹³C des composés 4 a été réalisée en utilisant les données de la littérature, en procédant à l'enregistrement "hors résonance", et, pour ce qui est du composé 4d en irradiant sélectivement le proton situé en 5



Benzoxazépine-1,3 4

	R ₂	R ₄	R ₅	δC ₂ (ppm)	δC ₄ (ppm)	δC ₅ (ppm)	δC ₇ (ppm)	δC ₉ (ppm)	δC ₁₀ (ppm)	δC ₁₁ (ppm)
d	C ₆ H ₅	CH ₃	H	150,70	146,06	116,27	125,05	120,44	151,73	130,51
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	151,12	146,48	115,81	125,20	120,57	151,48	130,50
g	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	152,94	135,47	127,56	124,92	120,94	153,08	131,45

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. W. Clark-Lewis et M. I. Baig, *Aust. J. Chem.* **24**, 2581 (1971).
²J. Andrieux, I. Aknin, B. Bodo, C. Deschamps-Vallet, M. Meyer-Dayan et D. Molho, *Bull. Soc. Chim. France* 1967 (1976).
³J. Degani, R. Fochi et G. Spunta, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **23**, 151 (1965).

- ⁴G. Dorofeenko, V. Tkachenko et V. Mezheritskii, *Zh. Org. Khim.* **12**, 432 (1976).
⁵G. Dorofeenko, V. Tkachenko, V. Yakovenko, V. Mezheritskii et E. Oganessian, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* 187 (1977).
⁶E. Kuznetsov et G. Dorofeenko, *Ibid.* 437 (1971).
⁷G. Dorofeenko, V. Tkachenko et V. Mezheritskii, *Ibid.* 463 (1975).

- ⁸D. J. Goldsmith et C. T. Helmes Jr, *Syn. Commun.* **3**, 231 (1973).
- ⁹M. Miyano, S. Muraki, T. Kusunoki, T. Morita et M. Matsui, *Nippon Nogeikagaku Kaishi* **34**, 683 (1960).
- ¹⁰H. Meerwein, W. Florian, N. Schön et G. Stopp, *Annalen der Chemie* **641**, 1 (1961).
- ¹¹A. Schönberg et G. Schütz, *Chem. Ber.* **93**, 1466 (1960).
- ¹²J. P. Le Roux, J.-C. Cherton et P.-L. Desbène, *C. R. Acad. Sc.* **278**, 1389 (1974).
- ¹³J. Stieglitz, *J. Am. Chem.* **18**, 751 (1896).
- ¹⁴P.-L. Desbène et J.-C. Cherton, *Tetrahedron* **40**, 3559-3565 (1984).
- ¹⁵J. P. Le Roux, P.-L. Desbène et M. Seguin, *Tetrahedron Letters* **3141** (1976).
- ¹⁶J. P. Le Roux, P.-L. Desbène et J.-C. Cherton, *J. Heterocyclic Chem.* **18**, 847 (1981).
- ¹⁷P.-L. Desbène et N. Jehanno, résultats non publiés.
- ¹⁸R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*. Hutchinson & Ross, Pennsylvania (1973).
- ¹⁹J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. France*, 3871 (1968).
- ²⁰G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 233 (1968).
- ²¹R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- ²²P.-L. Desbène, D. Richard, J.-C. Cherton et P. Chaquin, Etude de la réactivité de l'ion azoture vis à vis de cations hétérocycliques II. *Tetrahedron* **40**, 3549-3558 (1984).
- ²³O. Simonsen, C. Lohse et O. Buchardt, *Acta. Chem. Scand.* **24**, 268 (1970).
- ²⁴H. C. Van Der Plas, *Ring Transformation of Heterocycles*, Vol. 2, p. 4. Academic Press, New York (1973).
- ²⁵G. Smolinsky et C. A. Pryde, *Azido Group* (Edited by S. Patai), p. 555. Interscience, New York (1971).
- ²⁶R. A. Abramovitch et E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 480 (1974).
- ²⁷R. A. Abramovitch et E. P. Kyba, *Azido Group* (Edited by S. Patai), p. 245. Interscience, New York (1971).
- ²⁸R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.* 2771 (1929).
- ²⁹C. G. Le Fevre et R. J. W. Le Fevre, *Ibid.* 1988 (1932).
- ³⁰C. G. Le Fevre, R. J. W. Le Fevre et J. Pearson, *Ibid.* 37 (1934).
- ³¹W. Diltthey et H. Giebert, *Chem. Ber.* **75**, 211 (1942).
- ³²A. Lowenbein, *Ibid.* **57**, 1517 (1924).
- ³³O. Buchardt, C. Lohse, A. M. Duffield et C. Djerassi, *Tetrahedron Letters* 2741 (1967).