50376
1970
45

N° d'ordre

50376
1970
45

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

par

Axel COUTURE

PHOTOCHIMIE DU THIOPHENE

---

soutenue le 1er Juin 1970 devant la Commission d'examen

M. M.	C. GLACET	Président
	J. LEVISALLES	Examinateurs
	M. DELHAYE	
	A. LABLACHE-COMBIER	

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

DOYEN :

Monsieur DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie Animales.

ASSESSEUR :

M. HEUBEL	Professeur de Chimie Minérale I.

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Astronomie, Calcul Numérique.
BEAUFILS	Catalyse.
BONNEMAN	Chimie Analytique Industrielle.
BECART	Spectroscopie Moléculaire.
BLOCH	Psychophysiologie.
BONTE	Géologie Appliquée.
BOUGHON	Mathématiques.
BOUISSET	Physiologie Générale.
BOURIQUET	Physiologie Végétale.
CELET	Géologie Dynamique.
CONSTANT	Hyperfréquences et semi-conducteurs
CORSIN	Palynologie - Paléontologie Végétale
DECUYPER	Mathématiques
DEDECKER	Mathématiques
DEHORS	Automatique et Calcul Analogique
DELATTRE	Géologie Régionale
DELEAU	Sédimentologie
DELHAYE	Spectroscopie Raman
DERCOURT	Géologie Structurale

MM.	DESCOMBES	Mathématiques
	DURCHON	Endocrinologie des Invertébrés
	FOURET	Physique des Solides Rayons X
	GABILLARD	Géopropagation et Résonances Magnétiques
	GLACET	Chimie Organique I
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALSAC	Ecologie des Vertébrés
	HOCQUETTE	Botanique
	LEBRUN	Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques
Mlle	LENOBLE	Optique Atmosphérique
MM.	LINDER	Cytogénétique
	LUCQUIN	Chimie de la Combustion
	MARION	Chimie (Amiens)
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MONTARIOL	Métallurgie
	MONTREUIL	Physico-Chimie Biologique
	MORIAMEZ	Physique des Ultra-Sons (Valenciennes)
	MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Mécanique des Cristaux
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Minéralogie
	SAVARD	Catalyse
	SCHILTZ	Spectroscopie Générale
	SCHALLER	Entomologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée
	VAILLANT	Mathématiques Pures
	VIDAL	E.E.A. Automatique Théorique et Appliquée
	VIVIER	Prostitologie et Microscopie Electronique
	WATERLOT	Géologie Stratigraphique
	WERTHEIMER	Spectroscopie hertzienne et Electronique Quantique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	AUBIN	Mathématiques Pures
	BEGHIN	Mécaniques des Fluides
	BELLET	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Stases Amisotropes
	BOILLET	Spectroscopie Infra-rouge
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CAPURON	Biologie Animale
	CARREZ	Calcul Numérique
	CORTOIS	Physique
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II (Calais)
Mme	DRAN	Chimie Organique II
MM.	GOUDMAND	Photochimie
	GUILBAULT	Physiologie Comparée
	GUILLAUME	Microbiologie
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Endocrinologie des Arthropodes (Amiens)
	LABLACHE COMBIER	Chimie Organique Physique
	LACOSTE	Cryptogamie
	LAMBERT	Physique (Saint-Quentin)
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LAURENT	Mathématiques

MM. LEHMANN	Mathématiques
Mme LEHMANN	Mathématiques
MM. LOUCHEUX	Chimie Macromoléculaire
MAES	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Optique des Rayons X
PANET	Electrotechnique
PARSY	Mathématiques
PONSOLLE	Chimie (Valenciennes)
RACZY	Hyperfréquences et semi-conducteurs (Valenciennes)
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Défauts dans les Cristaux
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Biochimie Cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETAIRE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

-:-:-:-

A Monsieur LABLACHE-COMBIER

C'est à Monsieur LABLACHE-COMBIER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille, que je dois le sujet du travail exposé dans cette thèse. Il en a suivi le développement avec le plus grand intérêt en me guidant par ses conseils éclairés et son soutien sans cesse renouvelé !

Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Monsieur C. GLACET, Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

A Monsieur J. LEVISSALES, Professeur en Sorbonne.

A Monsieur M. DELHAYE, Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE, qui ont accepté de juger ce travail.

A tous mes camarades de laboratoire dont l'amitié m'a été très précieuse tout au long de ce travail.

A la Direction du C. N. R. S. pour l'aide matérielle dont elle m'a fait bénéficier.

A mes parents

A mes amis

En témoignage d'affection et de gratitude.

TABLE DES MATIERES

-=oo O oo=-

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I :

- *INTRODUCTION*
- *RAPPEL DES TRAVAUX DE WYNBERG*

CHAPITRE II :

- *PRODUITS DE DEPART*
- *THIOPHENES UTILISES*

CHAPITRE III :

- *PRODUITS FORMES*

CHAPITRE IV :

- *DISCUSSION DES RESULTATS*

PARTIE EXPERIMENTALE

BIBLIOGRAPHIE

-=oo O oo=-

CHAPITRE I

INTRODUCTION

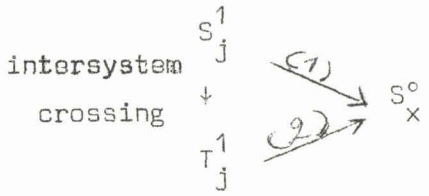
RAPPEL DES TRAVAUX DE WYNBERG

-= oo O oo=-

La façon exacte dont l'énergie électronique d'un système excité se transforme en énergie non radiative est l'un des grands problèmes de la photochimie (1).

Depuis quelques années on s'est aperçu que l'isomérisation photochimique de certains dérivés, principalement de composés aromatiques est une des voies de transitions non radiatives (2).

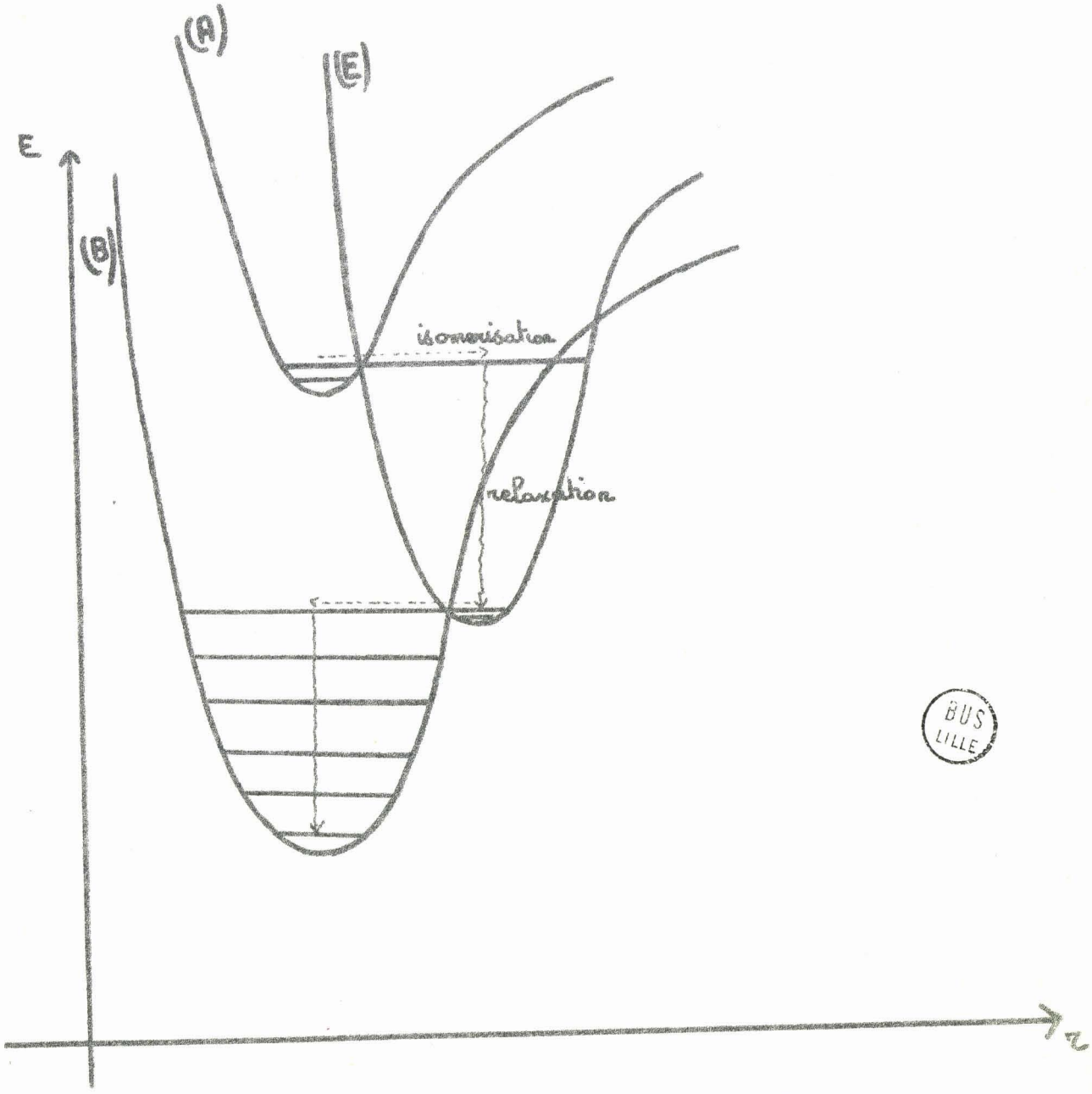
Ces transitions non radiatives correspondant aux passages (1) et (2)



les indices pour S_j^i ou T_j^i se référant, i à l'état électronique, j à son niveau vibrationnel.

La transition est d'autant plus difficile que la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental représentés dans le diagramme I par (A) et (B) est importante (19) ; dans certains dérivés aromatiques, l'état excité conduirait à un isomère (E) non aromatique, non excité mais thermodynamiquement peu stable. E se réaromatiserait en donnant soit le produit de départ, soit un de ses isomères et jouerait en quelque sorte le rôle d'une marche intermédiaire.

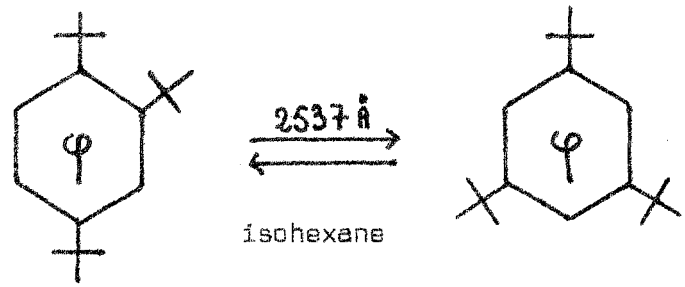
On est d'ailleurs parvenu à mettre en évidence des formes intermédiaires correspondant à l'état (E) dans le réarrangement photochimique du benzène.

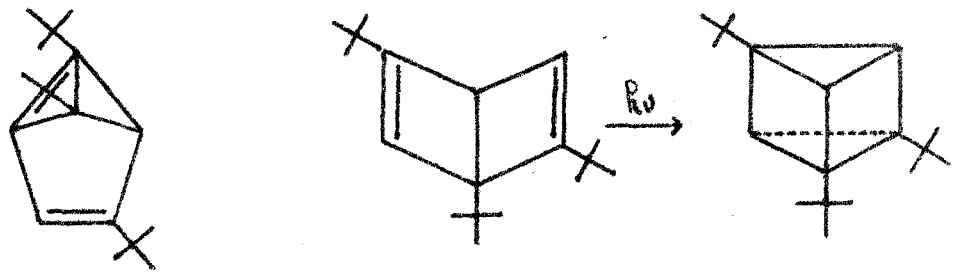


BUS LILLE

Figure I

Dans le cas du tri-ter-bu benzène par exemple (3) on a isolé un benzène de Dewar, un benzvalène, un prismane qui se forme d'ailleurs par irradiation du benzène de Dewar.





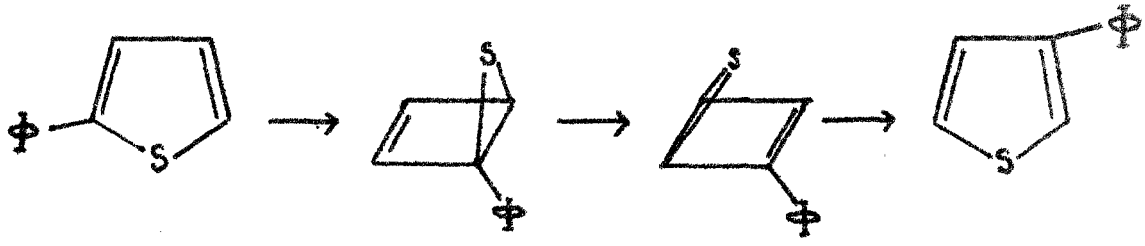
un benzvalène un benzène de Dewar un prismane

Ces composés se réaromatisent en donnant soit le produit symétrique, soit le 1, 2, 4 tri-ter-bu benzène.

Si les mécanismes de photoisomérisation des dérivés du benzène (4) et du furanne (5,6) sont bien connus, la façon dont le thiophène et ses dérivés se réarrangent photochimiquement prête à controverse. (5,7,8).

Wynberg et ses collaborateurs ont étudié le photoréarrangement d'aryl-thiophènes, de diphényl-thiophènes (9) deuteriophényl thiophènes (10) et phényl-méthyl thiophènes (11).

Ils ont en premier lieu pensé à une analogie possible avec le benzène notamment pour expliquer le réarrangement photochimique irréversible du phényl-2-thiophène en phényl-3-thiophène. En imaginant pour le thiophène un intermédiaire analogue au benzène de Dewar ce réarrangement pourrait s'expliquer de la façon suivante:



Cette idée fut très vite abandonnée, ne rendant pas compte d'une part de l'irréversibilité de la réaction et se révélant d'autre part insuffisante pour expliquer l'ensemble des photoréarrangements étudiés par Wynberg et Alii.

L'ensemble de ces résultats les a alors conduit à proposer un mécanisme faisant intervenir un état intermédiaire dans lequel les orbitales 3d du soufre interagissent avec les atomes de carbone 2 et 3.

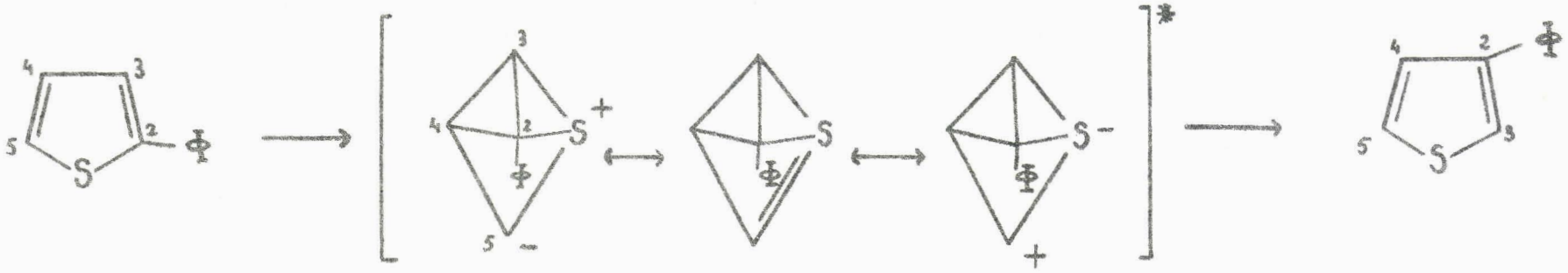
Dans le cas particulier du photoréarrangement du phényl-2-thiophène en phényl-3-thiophène, cet intermédiaire est représenté par I (figure II).

Les auteurs ne pensent pas que le réarrangement se fasse par contraction du cycle, formation du thioaldéhyde II et expansion du cycle. Leur principal argument contre ce mécanisme est que, par ouverture du cycle, on devrait former préférentiellement la thiocétone III et qu'à partir de III le réarrangement n'est pas possible.

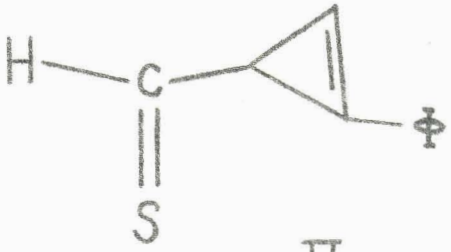
Néanmoins, ces deux schémas réactionnels discutés par Wynberg et ses collaborateurs expliquent la majorité de leurs résultats. Aucun cependant n'en explique la totalité et en particulier aucune explication sérieuse n'est donnée au fait que le phényl-3-thiophène ne se réarrange pas.

L'idée d'un passage par un intermédiaire du type II ou III est suggéré par le comportement photochimique d'autres systèmes aromatiques à cinq chaînons dans lesquels il a été montré de façon formelle que le photoréarrangement se fait pas contraction puis expansion du cycle.

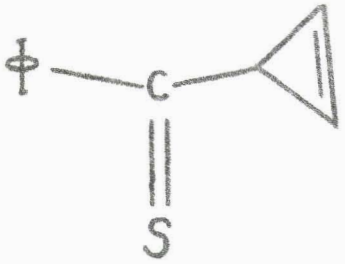
- Ullman et Singh (12) notamment ont isolé des 3 aroyl-2 aryl -1-azirines, produits intermédiaires dans le photoréarrangement de 3,5-diaryl isoxazoles en 2,5-diaryl oxazoles.



I



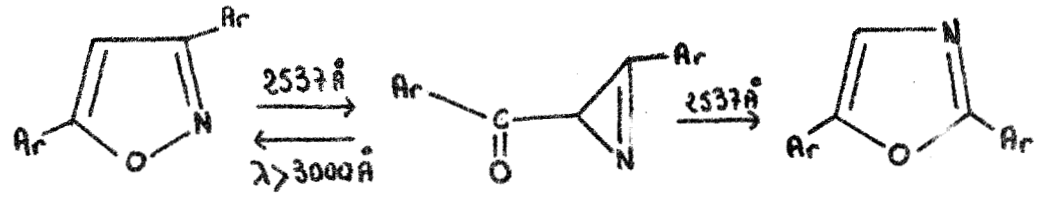
II



III

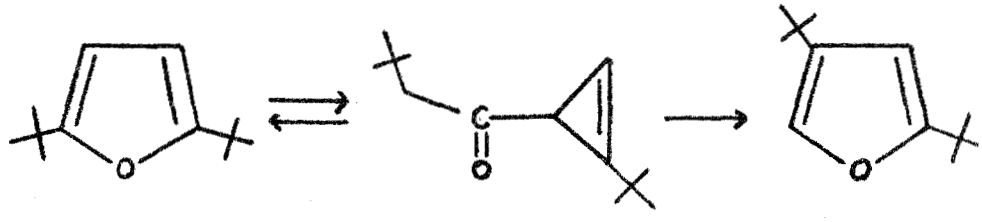
figure II

BIBLIOTHEQUE

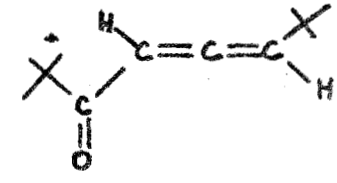


Réaction A

- Van Tamelen et Whitesides (6) ont isolé une cyclopropène cétone comme produit intermédiaire dans le photoréarrangement du 2,5 di-ter-butyl furanne en 2,4 di-ter-butyl furanne.



Réaction B



- L'ensemble des résultats accumulés tant par irradiation directe que par photosensibilisation par le mercure, dans la photochimie du furanne, de ses dérivés mono et di méthylés, du furfuraldéhyde et du vinyl-2-furanne, s'explique par la formation comme composé intermédiaire de cyclopropène cétone ou de cyclopropène carboxaldéhyde (5).

Nous avons étudié les réactions photochimiques du thiophène et de ses dérivés mono et di méthylés en présence d'une amine primaire. A l'aide de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, nous avons cherché à savoir si le comportement photochimique du thiophène s'apparente à celui des furanneset isoxazoles ou s'il faut, comme le préconise Wynberg supposer la formation d'un intermédiaire du type I (figure II) en cours de réaction.

CHAPITRE II

PRODUITS DE DEPART

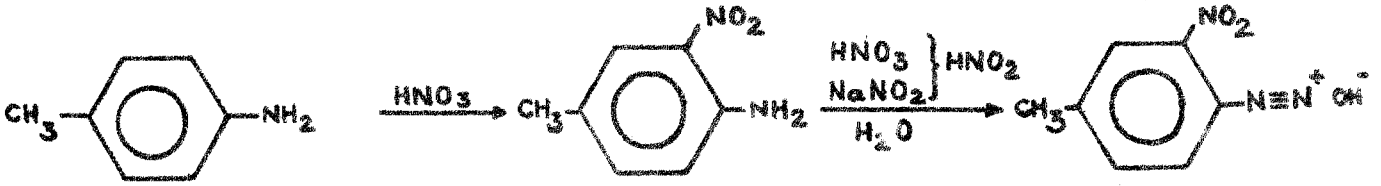
THIOPHENES UTILISES

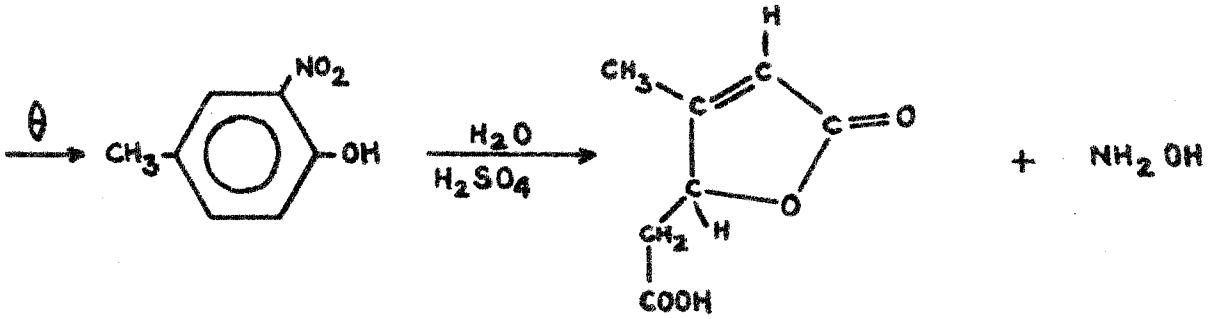
-=oo O oo=-

Parmi les thiophènes mono et diméthyles, seuls sont commercialisés les méthyl-2-, méthyl-3- et diméthyl-2,5- thiophènes ; les autres ont dû être synthétisés. Tous ont été redistillés avant irradiation.

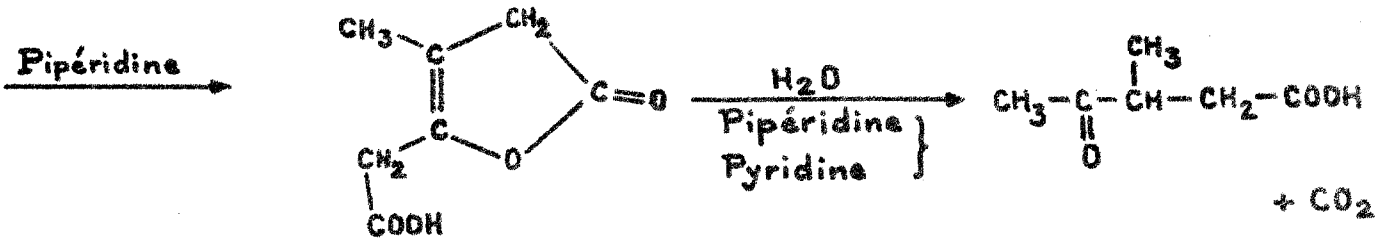
1° - Le diméthyl-3,4- thiophène a été préparé selon la méthode de Shepard et Midgley (13) par pyrolyse du diméthyl-2,3-butadiène-1,3 en présence de soufre à 360° environ.

2° - Le diméthyl-2,3-thiophène a été préparé par Alvin et Shepard (14) par pyrolyse en présence de P_2S_5 de l'acide β-acétyl butanoïque à 250°. Cet acide est obtenu suivant la méthode de Pauly, Gillmour et Will (15) par décomposition et hydrolyse en milieu acide de l'orthonitroparacrésol. Brasch et Freyss (16) l'ont préparé par nitration et diazotation de la paratoluidine.


CH3
NH2
HNO3
NO2
HNO3
NaNO2
HNO2
H2O
N≡N+ OH-

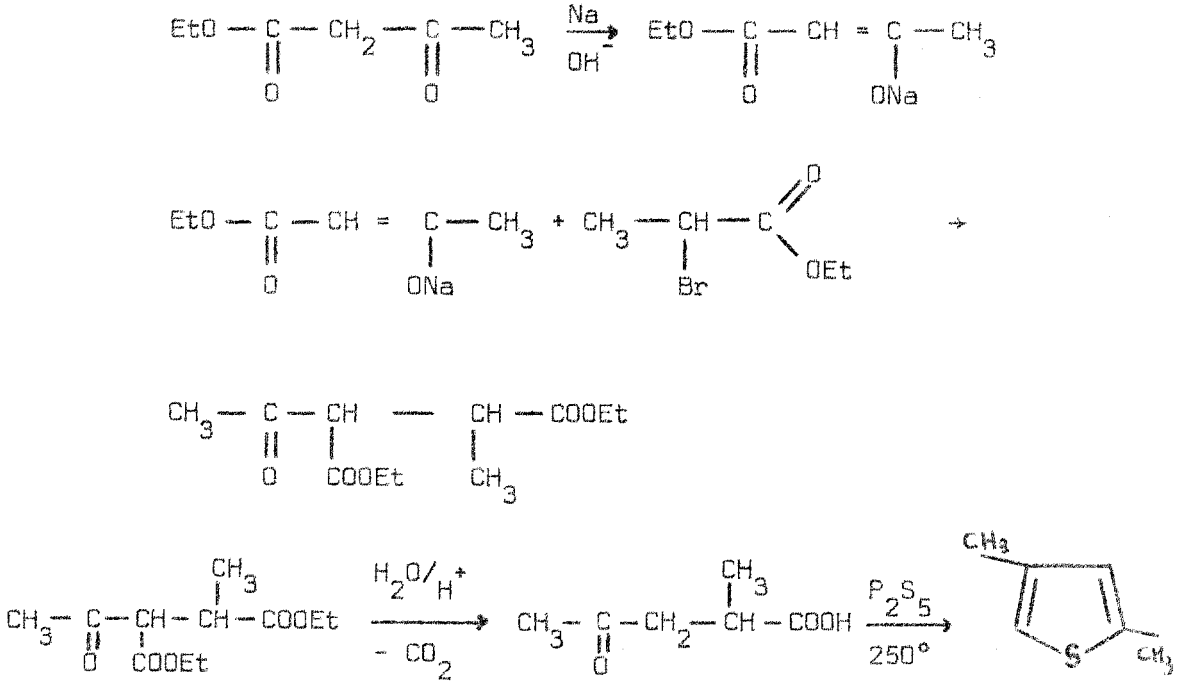

θ
NO2
CH3
OH
H2O
H2SO4
H
CH3
C
C
O
CH2
H
COOH
+ NH2 OH

BUS LILLE


Pipéridine
CH3
CH2
C
C
O
CH2
COOH
H2O
Pipéridine
Pyridine
CH3
CH3-C-CH-CH2-COOH
O
+ CO2

P2S5
250°C
CH3
S
CH3

3° - Le diméthyl-2,4- thiophène est préparé suivant la méthode de Zelinsky (17) par pyrolyse à 250° de l'acide α-méthyl β-acétyl propanoïque en présence de P_2S_5. Bischoff a préparé cet acide (16) à partir d'acéto acétate d'éthyle et d'α-brome propionate d'éthyle (réaction C).



Les thiophènes commercialisés et ceux qui ont dû être préparés ont été identifiés par leurs propriétés physiques.

Le tableau III donne les longueurs d'onde maximales d'absorption ainsi que le coefficient d'extinction molaire.

Le tableau IV donne le détail des spectres R.M.N. des produits de départ. (*)

(*) Les spectres R.M.N. ont été enregistrés à l'aide d'un appareil VARIAN A 60 (référence T.M.S. interne - solvant CCl_4).

Produits de départ	λ_{max} A	Log ε
Thiophène	2310	3,8
2-Méthyl thiophène	2340	3,9
3-Méthyl thiophène	2350	3,7
2,3- diméthyl thiophène	2330	3,8
2,5- diméthyl thiophène	2360	3,9
3,4- diméthyl thiophène	2380	3,8

solvant = isooctane

TABLEAU III

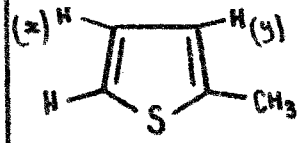
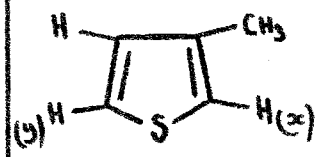
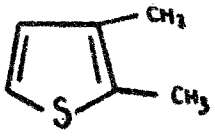
PRODUIT DE DEPART	H en α	H en β	CH_3 en α	CH_3 en β
	massif non résolu à 7,3 p.p.m. $\Delta\nu_{1/2}$ = 0,1 p.p.m.	massif non résolu à 7,10 p.p.m. $\Delta\nu_{1/2}$ = 0,1 p.p. m.		
	massif non résolu à 7,03 p.p.m.	(x) → massif non résolu à 6,87 p.p.m. (y) → massif non résolu à 6,72 p.p.m.	Singulet à 2,48 p.p.m.	
	(x) → massif non résolu à 6,69 p.p.m. (y) → massif non résolu à 7,94 p.p.m.	massif non résolu à 7,69 p.p.m.		Singulet à 2,10 p.p.m.
		Singulet à 6,38 p.p.m.	Singulet à 2,25 p.p.m.	
	Singulet à 6,65 p.p.m.			Singulet à 2 p.p.m.
	doublet à 6,78 p.p.m. J = 0,08 p.p.m.	doublet à 6,65 p.p.m. J = 0,08 p.p.m.	Singulet à 2,2 p.p.m.	Singulet à 2 p.p.m.
	massif non résolu à 6,4 p.p.m. $\Delta\nu_{1/2}$ = 0,11 p.p.m.	massif non résolu à 6,4 p.p.m. $\Delta\nu_{1/2}$ = 0,11 p.p.m.	Singulet à 2,30p.p.m.	Singulet à 2,10 p.p.m.

TABLEAU IV

BUS LILLE

CHAPITRE III

PRODUITS FORMES

-=oo O oo=-

Les thiophènes en solution à 2% dans une amine primaire sont irradiés pendant 8 heures à l'aide de lampes à vapeur de mercure basse pression. Il y a formation d'H_2S au cours de la photoréaction. H_2S est éliminé par barbotage d'azote dans le réacteur. Il se forme environ 5% de pyrroles qui sont isolés de goudrons, après évaporation de l'amine, par chromatographie sur gel de silice et -ou- par chromatographie en phase vapeur.

L'ensemble des résultats obtenus expérimentalement est résumé dans le tableau V.

La structure des produits a été établie d'après les spectres de R.M.N. (tableau VI), I.R., U.V. dans certains cas et les analyses pondérales.

Seuls sont décrits le N-cyclohexyl pyrrole (20) et le N-propyl méthyl-3-pyrrole (21).

REMARQUE : Dans les thiophènes comme dans la majorité des dérivés aromatiques, il existe en I.R. des vibrations de valence C-H vers 3030 cm^{-1} (22). Par contre dans les pyrroles il n'existe pas de bandes de ce type = les bandes de vibration C-H apparaissent aux environs de 2950cm^{-1} (23). On retrouve les bandes à 1490 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} caractéristiques des pyrroles (23).

TABLEAU V

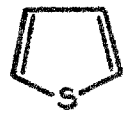
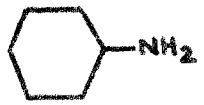
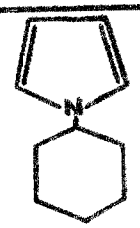
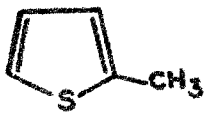
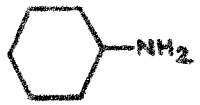
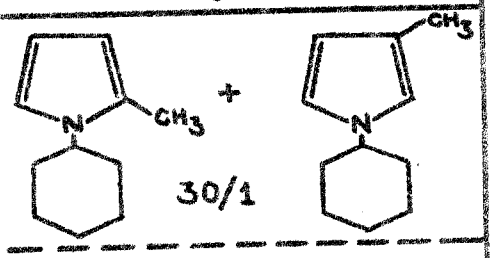
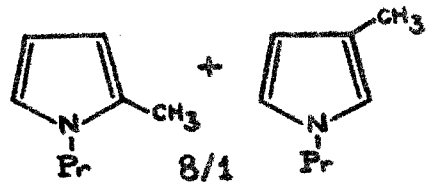
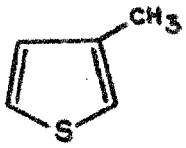
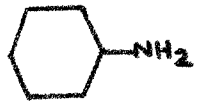
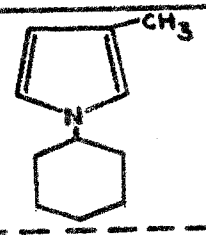
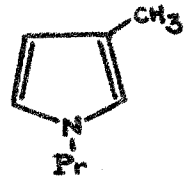
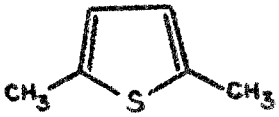
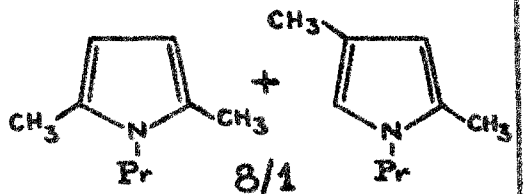
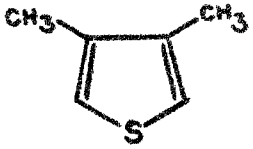
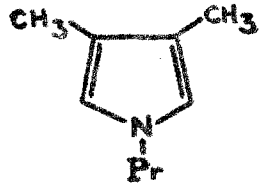
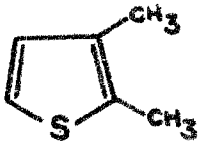
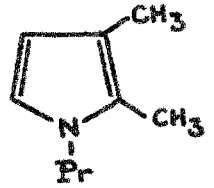
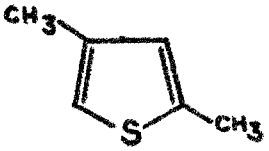
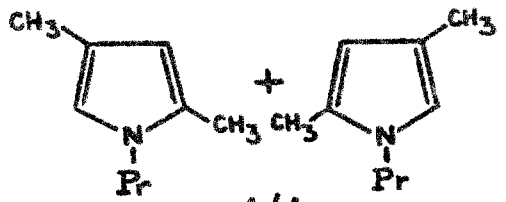
PRODUIT IRRADIE	SOLVANT	PYRROLES OBTENUS
		
		 30/1
	$Pr-NH_2$	 8/1
		
	$Pr-NH_2$	
	$Pr-NH_2$	 8/1
	$Pr-NH_2$	
	$Pr-NH_2$	
	$Pr-NH_2$	 1/1

TABLEAU VI

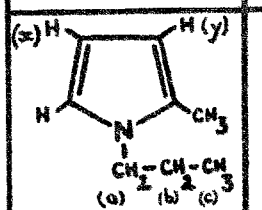
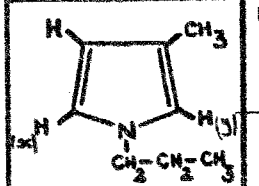
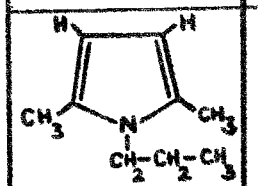
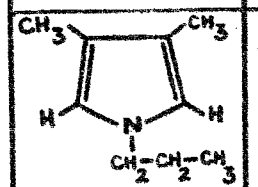
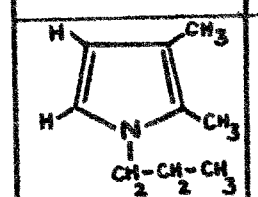
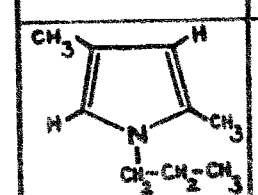
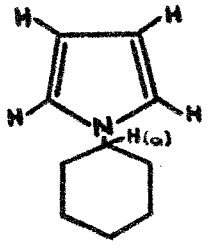
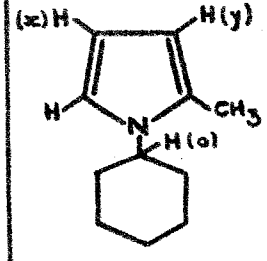
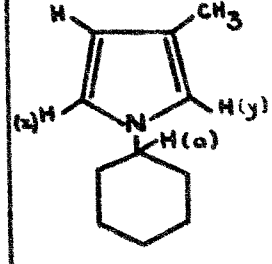
PRODUIT	H en α	H en β	CH_3 en α	CH_3 en β	CHAINE PROPYLIQUE		
					CH_2 (a)	CH_2 (b)	CH_3 (c)
	massif non résolu à 6,38 p.p.m. $\Delta\nu_{1/2}$=0,08 p.p.m.	(x)→triplet à 5,8 p.p.m. J =0,05 p.p.m. (y)→massif non résolu à 5,70p.p.m. $\Delta\nu_{1/2}$= 0,07p.p.m.	Singulet à 2,15p.p.m.		Triplet à 3,58 p.p.m. J = 0,1 p.p.m.	massif non résolu à 1,7 p.p.m.	Triplet à 0,9 p.p.m. J = 0,12 p.p.m.
	(x) triplet à 6,35 p.p.m. J=0,05 p.p.m. (y)→massif non résolu à 6,25 p.p.m.	massif non résolu à 5,73 p.p.m.		singulet à 2,1 p.p.m.	triplet à 3,60 p.p.m. J= 0,1 p.p.m.	massif non résolu à 1,65 p.p.m.	triplet à 0,95 p.p.m. J= 0,12 p.p.m.
		singulet à 5,55 p.p.m.	singulet à 2,15 p.p.m.		triplet à 3,60 p.p.m. J= 0,12 p.p.m.	massif non résolu à 1,6 p.p.m.	triplet à 0,95 p.p.m. J= 0,12 p.p.m.
	Singulet à 6,18 p.p.m.			singulet à 1,90 p.p.m.	triplet à 3,60 p.p.m. J= 0,13 p.p.m.	massif non résolu à 1,6 p.p.m.	triplet à 0,85 p.p.m. J= 0,15 p.p.m.
	doublet à 6,50 p.p.m. J= 0,06 p.p.m.	doublet à 5,90 p.p.m. J= 0,06 p.p.m.	singulet à 2,10.p.p.m.	singulet 2 p.p.m.	triplet à 3,68 p.p.m. J= 0,12 p.p.m.	massif non résolu à 1,65 p.p.m.	triplet à 0,90 p.p.m. J= 0,12 p.p.m.
	singulet à 6,18 p.p.m.	singulet à 5,5 p.p.m.	singulet à 2,10 p.p.m.	singulet à 1,95 p.p.m.	triplet à 3,58 p.p.m. J =0,12 p.p.m.	massif non résolu à 1,60 p.p.m.	triplet à 0,85 p.p.m. J= 0,14 p.p.m.

TABLEAU VI

PRODUIT	H en α	H en β	CH_3 en α	CH_3 en β	CYCLOHEXYL	
					H (a)	Autres Protons
	massif à 6,65 p.p.m.	massif à 6 p.p.m.			massif non résolu à 3,70 p.p.m.	massif non résolu à 1,80 p.p.m.
	massif non résolu à 6,6 p.p.m.	(x) triplet à 5,95 p.p.m. J= 0,06 p.p.m. (y) massif non résolu à 5,75 p.p.m. $\Delta\nu_{1/2}$=0,15 p.p.m.	singulet à 2,1 p.p.m.		massif non résolu à 3,6 p.p.m.	massif non résolu à 1,75 p.p.m.
	(x) doublet non résolu à 6,5 p.p.m. (y) massif non résolu à 6,3 p.p.m. $\Delta\nu_{1/2}$=0,1 p.p.m.	massif non résolu à 5,7 p.p.m.		singulet à 2 p.p.m.	massif non résolu à 3,65 p.p.m.	massif non résolu à 1,75 p.p.m.

BUS LILLE

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

-=oo O oo=-

A - CAS DU THIOPHENE ET DES MONOMETHYLTHIOPHENES -

La formation de pyrroles obtenus par irradiation du thiophène, du méthyl-2-thiophène . et du méthyl-3-thiophène peut s'expliquer de deux façons :

- d'une part en invoquant un "intermédiaire de Wynberg" sur lequel réagirait l'amine selon les schémas VIII et IX. L'attaque par le doublet libre de l'azote pourrait se faire soit en 2 soit en 3 et on devrait obtenir dans les deux cas du N-propyl méthyl-2-pyrrole et du N-propyl méthyl-3-pyrrole.

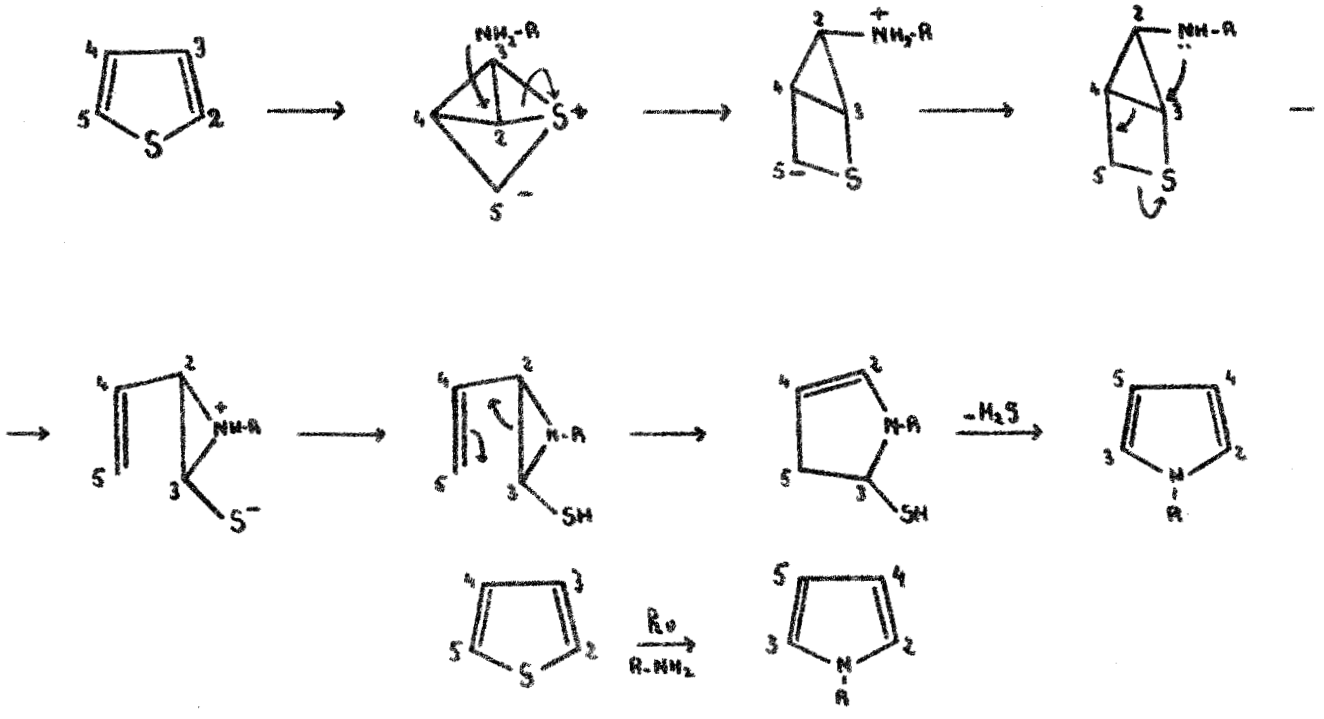
Cependant on n'observe pas expérimentalement la formation de N-propyl-2-méthyl pyrrole à partir de méthyl-3-thiophène.

- d'autre part en supposant une contraction du cycle thiophénique qui conduirait à un thioaldéhyde ou une thiocétone (schéma X). La formation de l'imine, vraisemblablement par un processus thermique, serait suivie d'un agrandissement du cycle. Le passage de l'imine au pyrrole pourrait être une réaction photochimique analogue :

a) à celle de la cyclopropènecétone intermédiaire de la réaction d'isomérisation du ditertiobutyl-2,5-furanne (6) (page 4, réaction B).

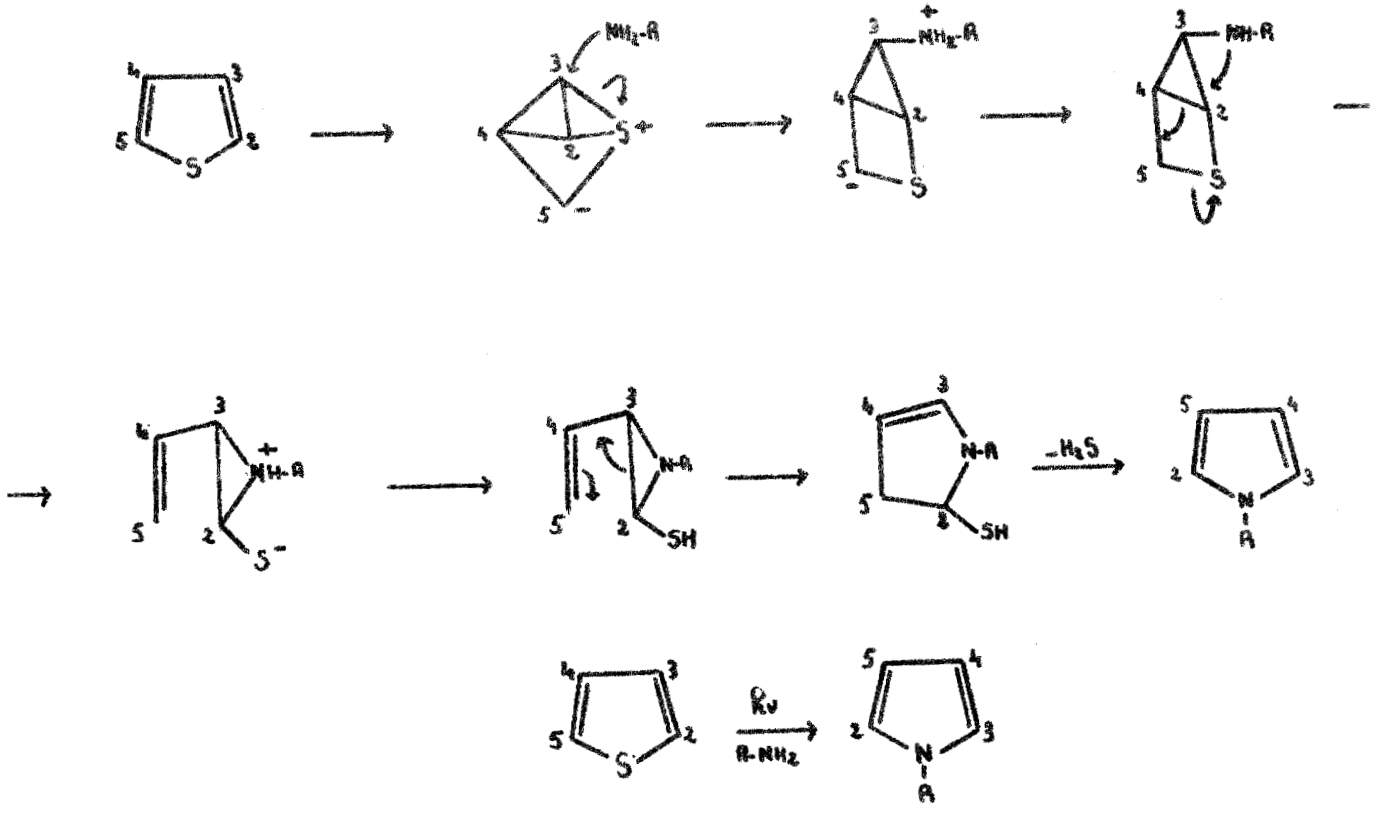
b) à celle des 3-aroyl-2-aryl-1-azirines intermédiaires de la photoisomérisation des diaryl-3,5-isoxazoles en diaryl-2,5-oxazoles (12) (page 4, réaction A).

SCHEMA VIII

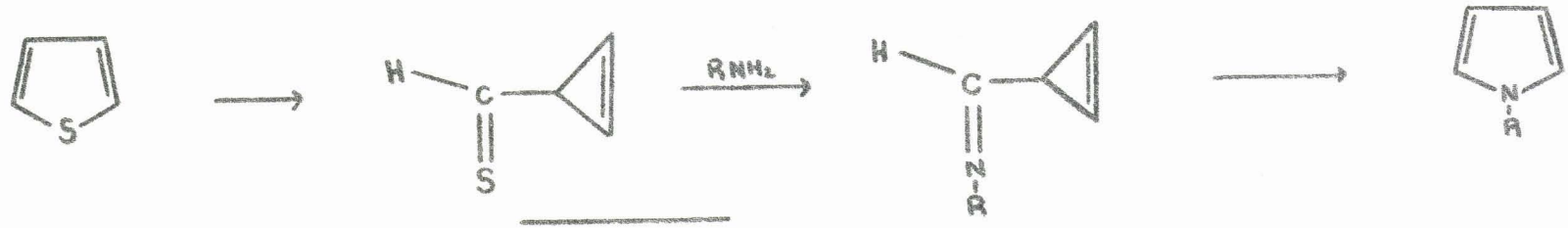


SCHEMA IX

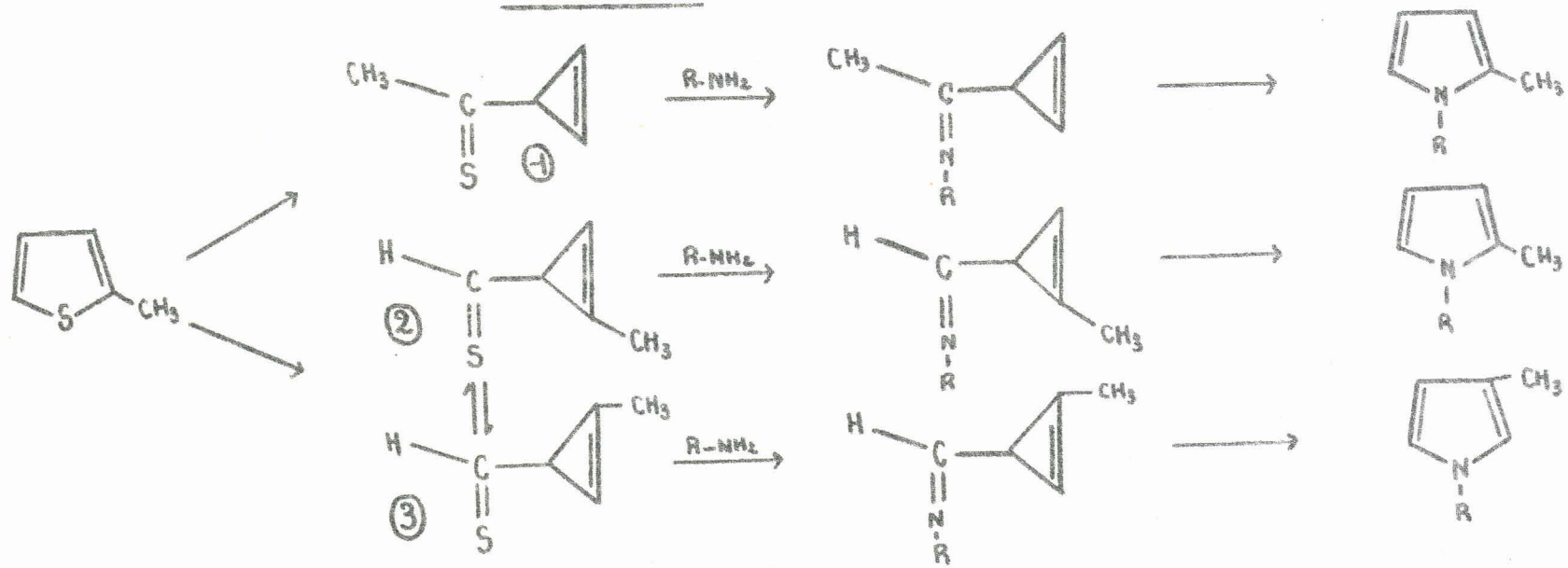
BUS LILLE

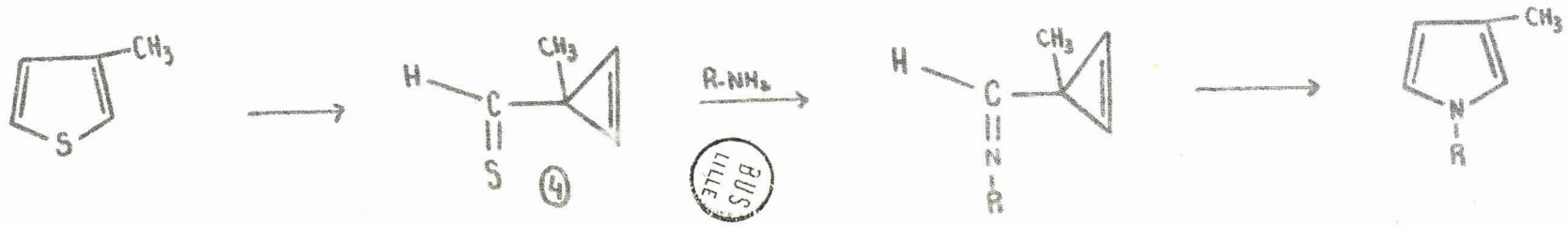


SCHEMA X



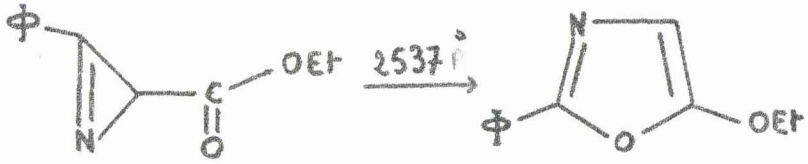
SCHEMA XI



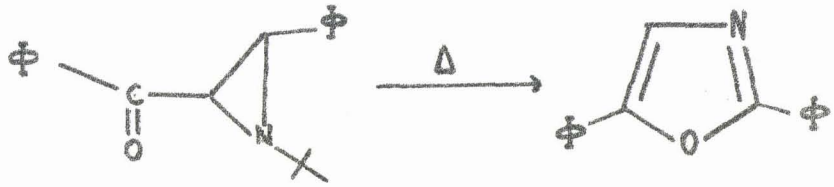


BUS LILLE

c) Au réarrangement du phényl-2-azirine-1-carboxylate d'éthyle-3 en phényl-2-éthoxyoxazoles-5 (28).



Cette étape pourrait aussi être thermique comme le réarrangement du trans-1-terbutyl-3-benzoyl-2-phenylaziridine en diphényl-2,5-isoxazole (24).



ou de cyclopropylimines en Δ-2 pyrrolines (25).

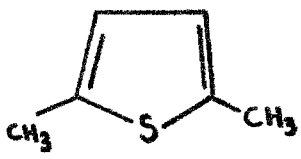
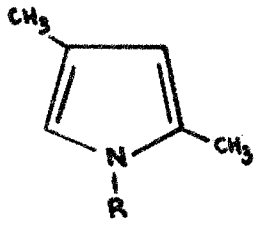
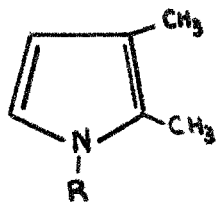
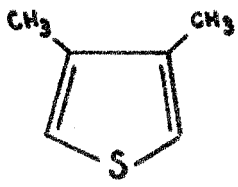
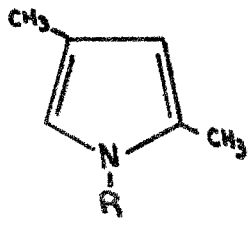
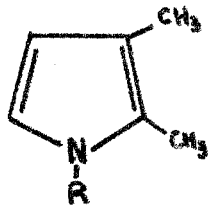
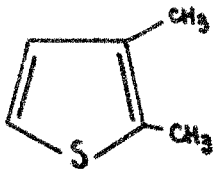
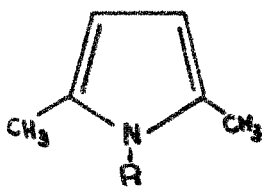
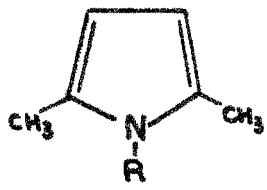
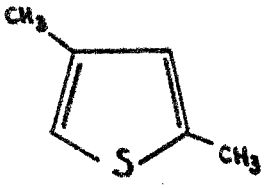
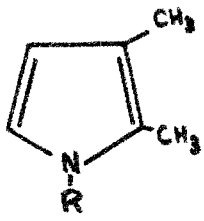
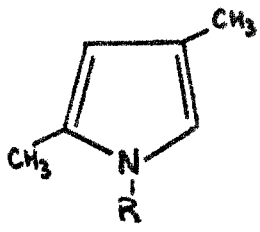
Si l'on admet qu'il y a passage par une thiocétone ou par un thioaldéhyde, la formation du N-propyl méthyl-2-pyrrole et du N-propyl méthyl-3-pyrrole par irradiation du méthyl-2-thiophène dans la propylamine peut s"expliquer par le schéma XI. La proportion prédominante de pyrrole substitué en 2 étant due au fait que la thiocétone (1) plus stable se formerait en plus grande quantité que le thioaldéhyde (2). Il est difficile à priori d'expliquer pourquoi le méthyl-3-thiophène ne se réarrange qu'en le thioaldéhyde (4) et non en le thioaldéhyde (3) (schéma XI).

L'obtention de N-propyl méthyl-3-pyrrole à partir de méthyl-2-thiophène n'est pas due à un photoréarrangement du méthyl-2-thiophène avant réaction avec l'amine. Il n'a pas été trouvé de trace de méthyl-3-thiophène dans le thiophène récupéré après la réaction.

Le méthyl-2-thiophène irradié dans le cyclochexane ne se réarrange pas en méthyl-3-thiophène.

B - CAS DES DIMETHYL THIOPHENES -

Les pyrroles obtenus à partir des diméthyl thiophènes ne peuvent pas se former suivant le mécanisme des schémas VIII et IX. Suivant que l'attaque se fasse sur les carbones 2 et 3 les produits ainsi formés devraient être les suivants :

PRODUIT IRRADIE	ATTAQUE EN 2	ATTAQUE EN 3
		
		
		
		

La comparaison de ce tableau avec le tableau V montre la non concordance des résultats ainsi prévus et des résultats expérimentaux.

Le tableau XII donne les intermédiaires thiocétoniques ou thioaldéhydes permettant d'expliquer la formation des différents pyrroles obtenus expérimentalement.

D - DISCUSSION -

Hiraoka a calculé, selon la méthode de Huckel, les indices de liaison π du furanne, des méthyl- et des diméthyl- furannes, des phényl-2- et 3-thiophènes. Ceci l'a conduit à prévoir l'intermédiaire qui se forme lors des contractions de cycle (5). Les résultats sont résumés dans le tableau XIII.

Ces calculs le conduisent à proposer que le photoréarrangement du phényl-2 en phényl-3 thiophène ait lieu par l'intermédiaire du thioaldéhyde (8) et que le phényl-3-thiophène donne intermédiairement le thioaldéhyde (9) (tableau XIII).

Si l'on étend les résultats de Hiraoka à la réaction photochimique du méthyl-2- thiophène avec la propylamine, le pourcentage relatif des deux pyrroles obtenus laisse supposer que la thiocétone (1) (schéma XI) peut être également un intermédiaire dans la réaction et qu'on ne forme pas exclusivement le thioaldéhyde (2) comme le propose Hiraoka pour le phényl-2-thiophène !

Les résultats d'Hiraoka relatifs au phényl-3-thiophène s'appliquent parfaitement au méthyl-3-thiophène. L'obtention d'un seul pyrrole est un argument pour penser que par irradiation les thiophènes monosubstitués en 3 donnent exclusivement un thioaldéhyde (4) (schéma XI) analogue à (9) (tableau XIII).

(9) se réarrange en donnant le produit de départ et on peut ainsi expliquer l'irréversibilité du photoréarrangement du phényl-2-thiophène.

En ce qui concerne les diméthylthiophènes, les intermédiaires donnés dans le tableau XII sont à une exception près les mêmes que ceux calculés par Hiraoka pour les diméthylfurannes.

L'obtention des N-propyl diméthyl-2,4-pyrrole et N-propyl diméthyl-2,5-pyrrole par irradiation du dimétyl-2,4-thiophène ne peut s'expliquer qu'en supposant le passage par la thiocétone (5) et non pas par le thioaldéhyde (6) (tableau XII). D'après Hiraoka le diméthyl-2,4-furanne ne devrait former intermédiairement que l'aldéhyde (7) (tableau XIII).

TABLEAU XII

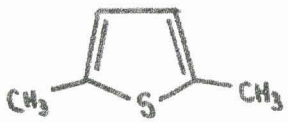
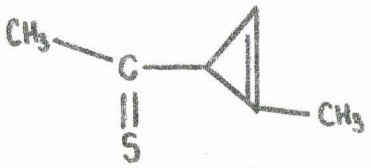
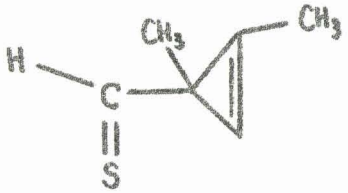
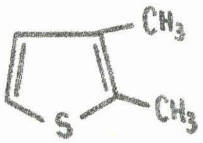
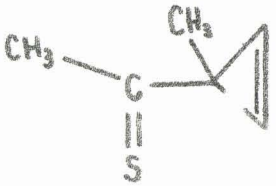
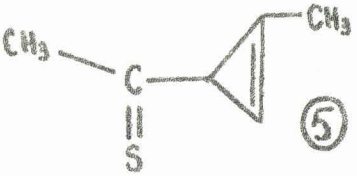
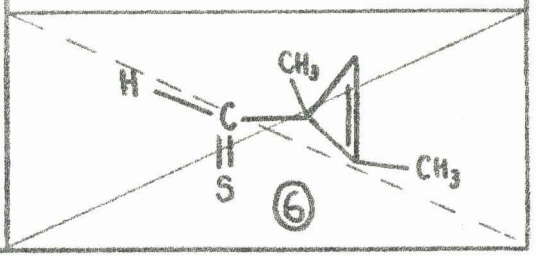
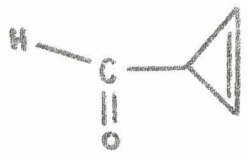
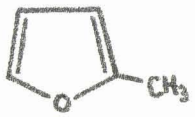
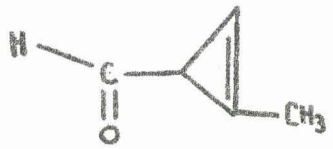
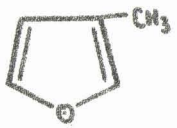
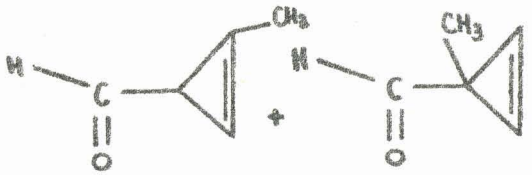
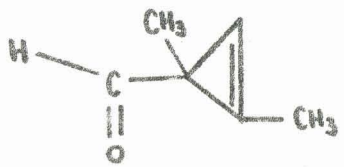
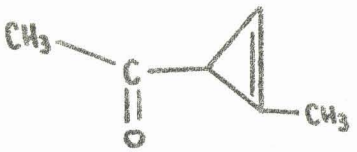
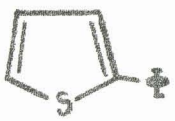
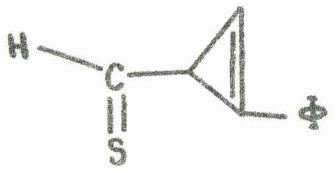
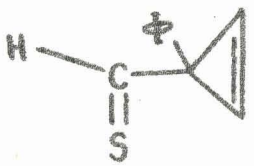
PRODUIT DE DEPART	INTERMEDIAIRE SUPPOSE
	
	
	
	 ⑤  ⑥

TABLEAU XIII

PRODUIT DE DEPART	INTERMEDIAIRE PRINCIPAL DEVANT SE FORMER PAR PHOTOSENSIBILISATION
	
	
	
	 (7)
	
	 (8)
	 (9)

BUS LILLE

Le comportement du diméthyl-2,4-thiophène est en désaccord avec les résultats obtenus à partir du méthyl-3-thiophène et du diméthyl-3,4-thiophène où, lors de la formation du pyrrole aucune migration du groupement méthyl de la position 3 en la position 2 n'est observée.

L'exemple des diméthyl-3,4-thiophène et diméthyl-2,3-thiophène montre qu'aucune migration de groupement méthyl de la position 2 à la position 4 ou vice-versa ne se produit lors de la formation des pyrroles.

Enfin ni le diméthyl-2,5-, ni le diméthyl-2,4-thiophène ne se réarrangent dans les conditions de la réaction : le diméthylthiophène de départ est retrouvé seul dans la fraction thiophénique récupérée après irradiation.

C O N C L U S I O N

-=oo O oo=-

Les résultats obtenus nous conduisent à penser que les thiophènes que nous avons irradiés réagissent avec une amine primaire par l'intermédiaire d'une thiocétone ou d'un thioaldéhyde et non pas par un "intermédiaire de Wynberg" où interviendraient les orbitales 3d d soufre. Le fait de n'avoir pu isoler de thiocétone ou de thioaldéhyde n'a rien d'étonnant étant donné la grande réactivité de ces composés. (26). Il semble alors que le comportement photochimique du thiophène ne soit pas fondamentalement différent de celui du furanne.

Des expériences sont actuellement en cours pour prouver plus avant le mécanisme des schémas VIII et IX que nous pensons corrects.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

-=oo O oo=-

A - THIOPHENES UTILISES -

Le thiophène, le méthyl-3-thiophène et le diméthyl-2,5-thiophène utilisés sont des produits Fluka (purum). Le méthyl-2-thiophène provient des "Produits chimiques auxilaires de synthèse". Tous ont été redistillés avant irradiation.

Le tableau XIV donne les points d'ébullition des thiophènes étudiés.

THIOPHENES	θ° EB.
Thiophène	85°C
Méthyl-2-thiophène	112°C
Méthyl-3-thiophène	115°C
Diméthyl-2,5-thiophène	136-7°C
Diméthyl-3,4-thiophène	145°C
Diméthyl-2,3-thiophène	141°C
Diméthyl-2,4-thiophène	137°-8°C

1° - Synthèse du diméthyl-3,4-thiophène (13) :

On fait tomber goutte à goutte du diméthyl-2,3-butadiène-1,3 sur de la fleur de soufre chauffée à 360° dans un ballon muni d'un agitateur.

Le diméthyl-3,4-thiophène est distillé au fur-et-à-mesure de sa formation. Il est séparé du diméthyl-2,3-butadiène-1,3 qui n'a pas réagi par une distillation soignée.

2° - Synthèse du diméthyl-2,3-thiophène :

a) Préparation de l'orthonitroparacresol (16) : 375g de paratoluidine sont dissous à chaud dans 1900 ml d'eau. 465g de HNO_3 à 52% sont ajoutés à la solution ; on laisse refroidir et on ajoute à nouveau 465g de HNO_3 à 52%. Il se forme une pâte cristalline qui est refroidie à une température inférieure à 0°. Elle contient de l'orthonitreparatoluidine. Cette pâte est versée lentement dans une solution de 243g de $NaNO_2$ dans 500ml d'eau. La température ne doit pas dépasser 10°C au cours de cette opération.

On laisse ensuite reposer la solution pendant deux heures. La solution d'hydroxyde d'orthonitro-paramethyl benzène diazonium est chauffée à reflux. Il se forme de l'orthonitroparacresol qui est séparé par entraînement à la vapeur. On récupère 420g de ce produit, ce qui correspond à 75% du rendement théorique.

b) Préparation de l'acide β-acétyl butanoïque (15) : 200g d'orthonitroparacresol sont ajoutés à 600g d'H_2SO_4 concentré à une température de 100°-115° pendant deux heures. On continue à chauffer pendant vingt minutes après que tout le produit ait été mis en présence d'acide sulfurique. La solution est ensuite versée sur 1kg de glace pilée. Une fois la glace fondue, la solution est agitée pendant deux heures en présence de charbon animal. La solution filtrée est saturée pa NaCl. On extrait à l'éther en continu pendant cinq jours, l'acide butène-2-méthyl-3-olide-4-éthanoïque-4 qui s'est formé au cours de cette réaction. On en obtient 165g par cristallisation dans l'éther soit 80% du rendement théorique.

100g de l'acide butène-2-méthyl-3-olide-4-éthanoïque sont dissouts dans une solution de pipéridine (20ml) pyridine (100ml), eau (200ml). On porte à ébullition pendant 8 heures. L'acide β-acétyl butanoïque qui s'est formé au cours de cette réaction est extrait en continu à l'éther pendant 3 jours.

Il est purifié par distillation sous pression réduite ($T°_{EB.}$ = 139° sous 13mmHg) puis recristallisé dans l'éther (P^t fusion = 31°.2).

90g de cet acide sont obtenus ce qui correspond à 85% du rendement théorique.

c) Préparation du diméthyl-2,3-thiophène (14) : 30g d'acide β-acétyl butanoïque sont mélangés à 35g de P_2S_5. Le tout est chauffé, doucement au début puis à 250° pendant deux heures. Un mélange distille. Il est ensuite chauffé à reflux en présence de poudre de potasse pendant deux heures. On obtient une huile incolore qui est séchée sur $CaCl_2$ puis fractionnée par distillation.

On récupère 6g de diméthyl-2,3-thiophène avec un rendement de 20% par rapport au rendement théorique.

3° - *Synthèse du diméthyl-2,4-thiophène* :

a) Préparation de l'acide α-méthyl β-acétyl propanoïque (18) : 72g d'acéto-acétate d'éthyle sont ajoutés à une solution de 12g de Na dans 140ml d'éthanol. On verse 100g d'α-bromoproponiate d'éthyle et on chauffe à reflux pendant quatre heures.

L'éthanol est distillé sous pression réduite. Le reliquat est lavé à l'eau. La phase non aqueuse est séchée sur $CaCl_2$ puis distillée sous pression réduite.

L'α-acétyl-β-méthyl succinate d'éthyle distille à 225-8°C sous 165mmHg.

Il est ensuite chauffé à reflux avec HCl aqueux tant qu'il y a dégagement de CO_2 (six heures environ). La solution est ensuite distillée.

La fraction passant entre 200° et 250° est lavée à l'eau puis la phase aqueuse est extraite à l'éther. La phase éthérée est séchée sur KOH, puis après filtration l'éther est évaporé. Par distillation du résidu, on obtient l'acide α-méthyl-β-acétyl propanoïque (60g) $T°_{eb.}$ = 206-8°C.

b) Préparation du diméthyl-2,4-thiophène (17) : 20g d'acide α-méthyl-β-acétyl propanoïque sont mélangés à 35g de P_2S_5. Le mélange est chauffé doucement au début puis à 250°C pendant deux heures. Un mélange distille vers 160°C. Il est chauffé à reflux en présence de KOH pendant deux heures = on obtient une huile incolore qui est séchée sur $CaCl_2$ puis fractionnée par distillation.

4g de diméthyl-2,4-thiophène distille ce qui correspond à un rendement d'environ 15% par rapport au rendement théorique.

B - IRRADIATIONS -

Des solutions de 2% de thiophène dans une amine ont été irradiées pendant douze heures avec une lampe plongeante à vapeur de mercure basse pression Hanau N-N-1544 de 15 Watts.

La lampe est séparée de la solution dans laquelle barbotte de l'azote par une gaine de quartz. Le réacteur contient 300ml de solution. Une fois l'irradiation terminée, l'amine est distillée. Le résidu est filtré sur gel de silice. Les différents pyrroles sont ensuite isolés par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un autoprep A 700 et d'une colonne de 3 mètres de long, du type SE 30 pour les produits formés avec la cyclohexylamine et du type SE 52 pour ceux obtenus à partir de la propylamine.

1° - *Irradiation du thiophène dans la cyclohexylamine* :

Formation de N-cyclohexylpyrrole avec un rendement de 8%.

- U.V. : Maximum à 217 nm $\longleftrightarrow$ ε = 5650.

- I.R. : Principales bandes à :

2950 cm^{-1} ; 2870 cm^{-1} ; 1490 cm^{-1} ; 1460 cm^{-1}
1280 cm^{-1} ; 1250 cm^{-1} ; 1090 cm^{-1} ; 960 cm^{-1}
860 cm^{-1} ; 715 cm^{-1}

- Analyse : (*)

	C	H	N
% calculé (27)	80,48	10,13	9,39
% trouvé	80,43	10,22	9,44

2° - *Irradiation du thiophène dans la pipéridine* :

Aucun pyrrole ne peut être mis en évidence.

(*) Les analyses ont été effectuées au service central de microanalyse du C.N.R.S..

3° - *Irradiation du méthyl-2-thiophène dans la cyclohexylamine :*

a) Formation du N-cyclohexyl méthyl-2-pyrrole avec un rendement de 7%.

- I.R. : Principales bandes à :
  2950 cm^{-1} ; 2870 cm^{-1} ; 1490 cm^{-1} ; 1460 cm^{-1}
  1280 cm^{-1} ; 1250 cm^{-1} ; 1080 cm^{-1} ; 860 cm^{-1} ; 700 cm^{-1}

- U.V. : λ = 283 nm } avec ε = 8200
  λ = 314 nm

- Analyse :

	C	H	N
% calculé	80,92	10,50	8,58
% trouvé	81,12	10,42	8,46

b) Par chromatographie en phase vapeur on met en évidence du N-cyclohexyl méthyl-3-pyrrole (3% par rapport au N-cyclohexyl méthyl-2-pyrrole). Il n'a pas été possible d'isoler ce produit dans cette réaction.

4° - *Irradiation du méthyl-3-thiophène dans la cyclohexylamine:*

- Obtention de N cyclohexyl méthyl-3-pyrrole avec un rendement de 7%.

- Analyse :

	C	H	N
% calculé	80,92	10,50	8,58
% trouvé	80,66	10,36	8,67

Aucune présence de N-cyclohexyl méthyl-2-pyrrole n'a pu être mis en évidence par chromatographie en phase vapeur analytique.

5° - *Irradiation du méthyl-2-thiophène dans la propylamine :*

Rendement global 5%.

1)-Par c.p.v.(*) sur colonne S.E. 52, on sépare du N-propyl méthyl-3-pyrrole (dans le rapport 1 à 8 avec le produit suivant) élué en premier caractérisé par l'identité de son spectre de R.M.N. avec le N-propyl méthyl-3-pyrrole préparé à partir du méthyl-3-thiophène et par son temps de retention en c.p.v. analytique.

(*) c.p.v. = chromatographie en phase vapeur.

2)- du N-Propyl méthyl-2-pyrrole (élué en second).

- Analyse :

	C	H	N
% calculé	77,99	10,64	11,37
% trouvé	77,36	11,00	11,34

Par c.p.v. analytique aucune trace de méthyl-3-thiophène n'a pu être décelée : le méthyl-2-thiophène ne s'est donc pas réarrangé !

6° - *Irradiation du méthyl-3-thiophène dans la propylamine* :

Obtention de N-propyl méthyl-3-pyrrole avec un rendement de 7%.

Identifié par R.M.N. (tableau VI).

Aucune présence de N-propyl méthyl-2-pyrrole ne peut être décelée par c.p.v. analytique.

7° - *Irradiation du méthyl-2-thiophène dans le cyclohexane* :

L'irradiation a été faite de la même façon qu'avec les amines. Aucune présence de méthyl-3-thiophène n'a pu être décelée par c.p.v. analytique.

8° - *Irradiation du diméthyl-2,5-thiophène dans la propylamine:*

Par c.p.v. on isole :

a) du N-propyl diméthyl-2,4-pyrrole (1er élué) dans le rapport 1 à 8 avec le produit suivant.

Rendement global 5%.

- Analyse :

% calculé	78,77	11,02	10,21
% trouvé			

b) du N-propyl diméthyl-2,5-pyrrole (2ème élué).

- I.R. : Principales bandes à :

2950 cm^{-1} (massif) ; 1490 cm^{-1} ; 1450 cm^{-1} ; 1280 cm^{-1} ; 1250 cm^{-1} ; 1090 cm^{-1} ; 860 cm^{-1}.

- Aaalyse :

	C	H	N
% calculé	78,77	11,02	10,21
% trouvé	78,55	10,96	10,32

Aucune présence d'un autre diméthylthiophène n'a pu être décelée par c.p.v. analytique dans le diméthyl-2,5-thiophène récupéré.

9° - Irradiation du diméthyl-3,4-thiophène dans la propylamine :

Rendement 6%.

Le seul pyrrole obtenu est le N-propyl diméthyl-3,4-pyrrole.

- Analyse :

	C	H	N
% calculé	78,77	11,02	10,21
% trouvé	78,70	10,97	10,90

10° - Irradiation du diméthyl-2,3-thiophène :

Rendement 6%.

Le seul pyrrole obtenu est le N-propyl diméthyl-3,4-pyrrole.

- Analyse :

	C	H	N
% calculé	78,77	11,02	10,21
% trouvé	78,46	10,98	10,13

11° - Irradiation du diméthyl-2,4-thiophène :

Rendement global 6%.

Par c.p.v. sur colonne S.E. 52 on sépare :

a) du N-propyl diméthyl-2,5-pyrrole (2ème élué) caractérisé par son spectre R.M.N. et son temps de retention en c.p.v. analytique.

b) du N-propyl diméthyl-2,4-pyrrole (en quantité équivalente au produit précédent) caractérisé par son temps de retention en c.p.v. analytique et son spectre R.M.N..

Aucune présence d'un autre diméthylthiophène n'a pu être mise en évidence dans le diméthyl-2,4-thiophène récupéré.

-=oo O oo=-

B I B L I O G R A P H I E

.-=oo O oo=-

(1) J. JORTNER ; S. A. RICE ; R. M. HOCHSTRASSER.
Dans Advances in Photochemistry ; W. A. Noyes j^r ; G. S. Hammond and J. N. Pitts j^r, volume 7, p. 149, Interscience publishers (1969)

(2) D. PHILLIPS ; J. LEMAIRE ; C. BURTON and W.A. NOYES j^r.
Dans Advances in Photochemistry ; W. A. Noyes j^r ; G. S. Hammond and J. N. Pitts j^r, volume 5, p. 329, Interscience publishers (1968).

(3) K. E. WILZBACH and L. KAPLAN.
J. Am. Chem. Soc. 87, 4004, (1965).

(4) I. E. DEN BESTEN ; L. KAPLAN ; K. E. WILZBACH.
J. amer. Chem. Soc. 1968, 90, p. 5868 et références citées.

(5) H. HIRAOKA.
J. Phys. Chem. 1970, 74, p. 574 et références citées.

(6) E. E. VAN TAMELEN et TR. H. WHITESIDES.
J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, p. 6911.

(7) H. WYNBERG ; R. M. KELLOG ; H. VAN DRIEL ; G. E. BEEKHUIS.
J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, p. 3501.

(8) A. COUTURE ; A. LABLACHE-COMBIER.
Chem. Comm. 1969, p. 524.

(9) H. WYNBERG ; H. VAN DRIEL ; R. M. KELLOG et J. BUTER.
J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, 3487.

(10) R.M. KELLOG et H. WYNBERG.
J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, 3495.

(11) H. WYNBERG ; G. E. BEEKHUIS ; H. VAN DRIEL et R. M. KELLOG.
J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, 3498.

(12) E. F. ULLMAN et B. SINGH.
J. Amer. Chem. Soc. 1967, 89, 6911.

(13) A. F. SHEPARD, A. L. HENNE ; Th. MIDGLEY j^r.
J. Amer. Chem. Soc. 1934, 56, p. 1355.
et J. TESTE ; N. LOSACH.
Bull. Soc. Chim. (1954), 492.

(14) A. F. SHEPARD, ALVIN.
J. Amer. Chem. Soc. 1932, 54, p. 2951.

(15) PAULY, GILLMOUR et WILL.
Annalen der Chem. 1914, 403, p. 145.

(16) BRASCH, FREYSS B. 24 (1960)

(17) N. ZELINSKY. B. 20, 2018 (1887)

(18) BISCHOFF
Ann. Chem. Pharm. 206, 319 (1881).

(19) N. J. TURRO,
Molécular photochemistry : W. A. Benjamin 1965, p. 65.

(20) M. P. FEGLEY ; N. M. BORTNICK ; C. H. Mc. KEEVER.
J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 4144.

(21) F. YA. PERVEEV ; V. YA. STATSEVITCH et L. P. GAVRYUCHENKOVA.
Zhur. Org. Khim. 1966, 2, 397.

(22) HILDAGO.
Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 239, 253 (1954).

(23) INFRARED SPECTRA ; A. R. KATRITZKY et A. P. AMBLER.
dans "Physical Methods in Heterocyclic chemistry", édité par
A. R. Katritzky, vol. II, page 200-1, 208 (1963).

(24) A. PADWA et N. EISENHARDT.
Chem. Comm. 1968, p. 380.

(25) a) R. V. STEVENS et M. C. ELLIS
Tetrahedron Letters 1967, p. 5185.
b) R. V. STEVENS et M. P. WENTLAND
Tetrahedron Letters 1968, p. 2613.

(26) E. CAMPAIGNE dans "The Chemistry of the Carbonyl group"
Edité par S. PATAI, p. 917, Interscience Publishers (1966).

(27) "Tables des Compositions centésimales des combinaisons organiques"
H. GYSEL.

(28) T. NISHIWAKI ; T. KITAMURA ; A. NAKANO.
Tetrahedron 26 (2), p. 453 (1970).

-=oo O oo=-