

50.376  
1971  
76  
N° d'ordre 259

50376  
1971  
76

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur de Troisième Cycle

par

Pierre GRANDCLAUDON



PHOTOCHEMIE DU BENZO |b| THIOPHENE

Membres du Jury : M. A. LABLACHE-COMBIER, Président  
Mme M. EVRARD, Examineur  
MM. M. PECQUE, Examineur  
M. BLANCHARD, Membre invité

Soutenu le 24 Juin 1971



Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M. SAVART Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CAKREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique

M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. PAQUET Jacques	Géotechnique
M. PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique

M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M. TREANTON Jean-René	Psychologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Monsieur A. LABLACHE-COMBIER

C'est Monsieur A. LABLACHE-COMBIER, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, qui a inspiré et dirigé ce travail. Il l'a suivi avec un intérêt constant et en a encouragé le développement par des conseils sans cesse renouvelés.

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

Je tiens à exprimer mes remerciements

à Monsieur le Professeur M. BLANCHARD de l'Université de POITIERS,

à Madame M. EVRARD, Directeur du Département de Chimie Textile de l'I.U.T.  
de LILLE.

à Monsieur M. PECQUE

qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent à tous mes camarades dont l'amitié  
m'a été très précieuse tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur J. GORE,  
de l'Université Claude BERNARD à LYON, d'avoir bien voulu prendre les spectres  
de masse et de m'avoir aidé à les interpréter.

A mes Parents,

En témoignage d'affection.



# TABLE DES MATIERES

--○○○○○○--

## CHAPITRE I : I N T R O D U C T I O N - R A P P E L S

- REACTIONS DE PHOTOREARRANGEMENT
- REACTIONS DE PHOTOADDITION DU BENZO|b|THIOPHENE

## CHAPITRE II : P R O D U I T S D E D E P A R T

- PREPARATION
- IDENTIFICATION

## CHAPITRE III : R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

- PRODUITS FORMES :
  - Essai d'isomérisation des méthylbenzo|b|thiophènes
  - Photoaddition des amines sur le benzo|b|thiophène
  - Irradiation dans les alcools
  - Photoaddition du pyrrole
- IDENTIFICATION DES PRODUITS FORMES :
  - Spectres de R.M.N.
  - Spectres de masse
  - Spectres I.R.

## CHAPITRE IV : D I S C U S S I O N D E S R E S U L T A T S

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

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

CHAPITRE I

INTRODUCTION

--oooOooo--

Ce travail a trait à la photochimie du benzo(b)thiophène. Avant d'exposer nos résultats, nous allons rappeler brièvement les réactions que peut subir le benzo(b)thiophène lorsqu'il est irradié.

- REACTIONS DE PHOTOREARRANGEMENT -

Le photoréarrangement des composés hétérocycliques aromatiques à cinq chaînons est une réaction courante (1).

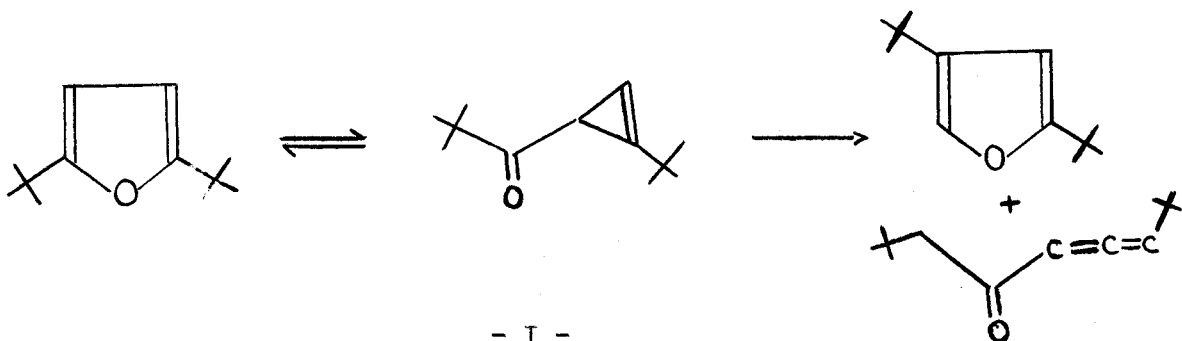
Dans le cas des systèmes à deux hétéroatomes le composé bicyclique benzo(b)- subit quelquefois un photoréarrangement identique à celui du composé monocyclique correspondant.

Aucune étude de photoréarrangement du benzo(b)thiophène n'était décrite lors du commencement de ce travail.

Les exemples suivants montrent le comportement de dérivés hétérocycliques analogues au benzo(b)thiophène.

1° - CAS DES SYSTEMES A UN HETEROATOME -

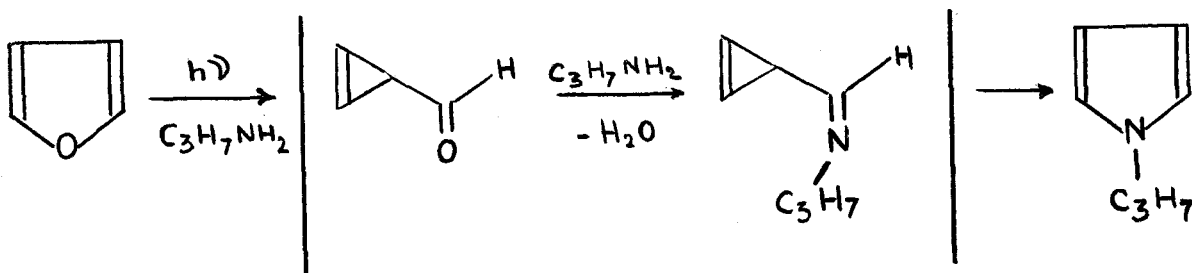
1,1 - VAN TAMELEN et WHITESIDES (2) ont isolé une cyclopropenylcétone I comme produit intermédiaire lors de la photoisomérisation du ditertiobutyl-2,5 furanne en ditertiobutyl-2,4 furanne.



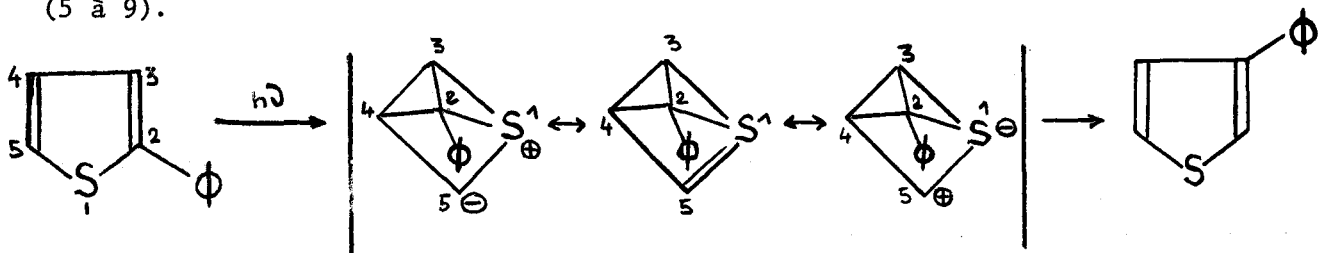
- HIRAOKA a montré que des cyclopropényl cétones ou aldéhydes sont des produits primaires des réactions photochimiques des méthylfurannes.

Par le calcul des indices de liaisons  $\pi$  des furannes il a prédit celles ou ceux qui ont le plus de chance de se former.

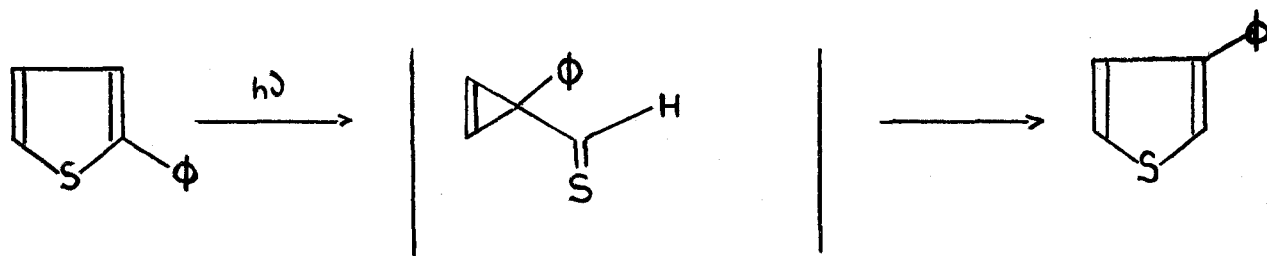
- L'irradiation du furanne et des méthylfurannes en solution dans de la propylamine donne des N-propylpyrroles (4). Les résultats expérimentaux confirment les hypothèses d'HIRAOKA : ce sont les cyclopropényl cétones ou aldéhydes prévues qui sont les intermédiaires les plus probables des réactions observées.



1,2 - WYNBERG pense que le réarrangement des aryl-2 et alkyl-2 thiophènes en aryl-3 et alkyl-3 thiophènes a lieu suivant le schéma 1 plutôt que suivant le schéma 2. Le mécanisme proposé fait intervenir les orbitales d du soufre (5 à 9).



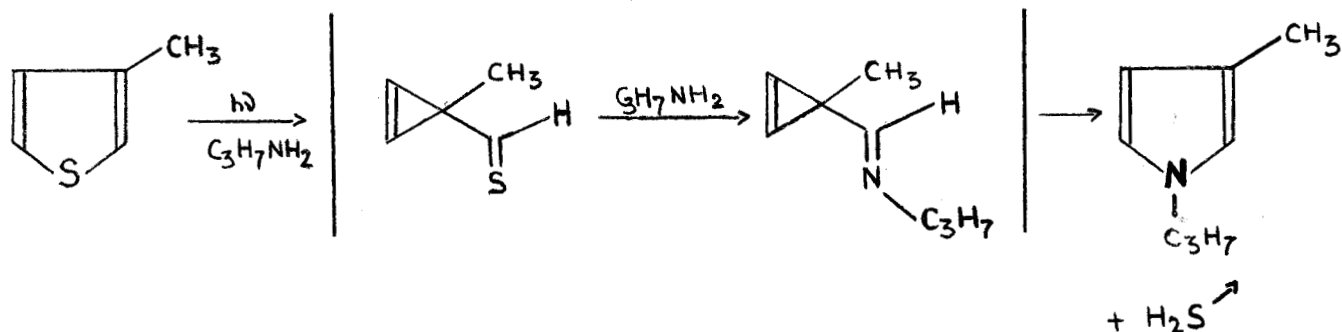
S C H E M A 1



S C H E M A 2

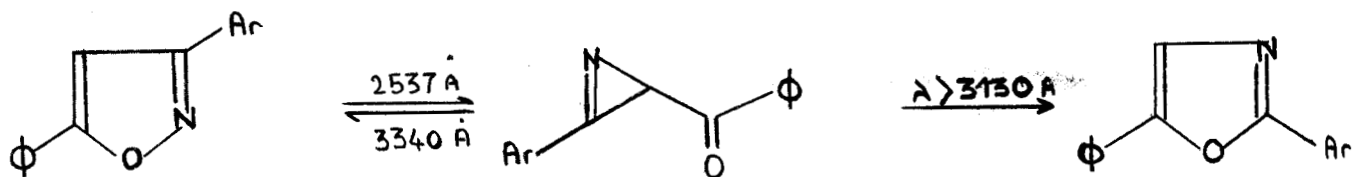
Cependant aucun de ces mécanismes n'explique tous les résultats obtenus et les calculs d'HIRAOKA montrent que le réarrangement peut avoir lieu suivant le schéma 2.

- Des solutions à 1% de thiophène dans une amine primaire irradiées donnent naissance à H<sub>2</sub>S et à des pyrroles (10). La structure des différents pyrroles obtenus à partir des méthyl- et diméthylthiophènes n'est pas compatible avec le mécanisme proposé par WYNBERG mais l'est avec celui du schéma 2 (11). Les thioaldéhydes et thiocétones intermédiaires postulés pour expliquer les résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions faites par HIRAOKA à propos des furannes analogues.

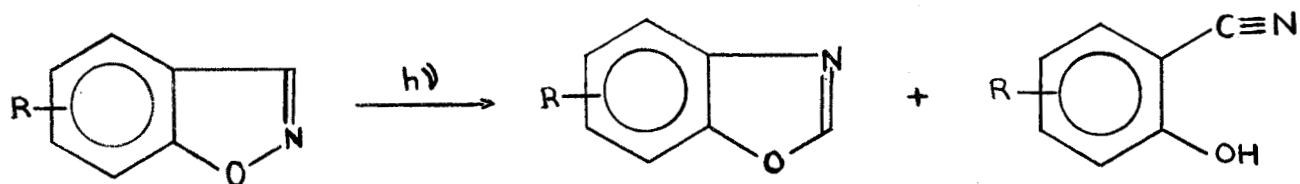


2° - CAS DES SYSTEMES A DEUX HETEROATOMES -

2,1 - L'irradiation des diaryl-3,5 isoxazoles à 2537 Å conduit à la formation de diaryl-2,5 oxazoles. L'intermédiaire dans la photoréaction, une aryl-3 azirine a été isolé (12).



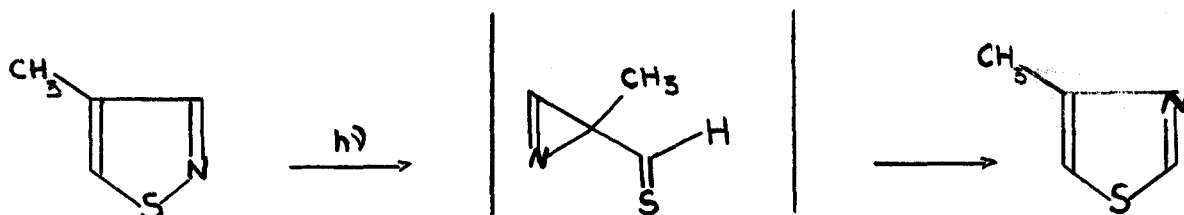
- Les benzisoxazoles (13) s'isomérisent de la même façon suivant le schéma :



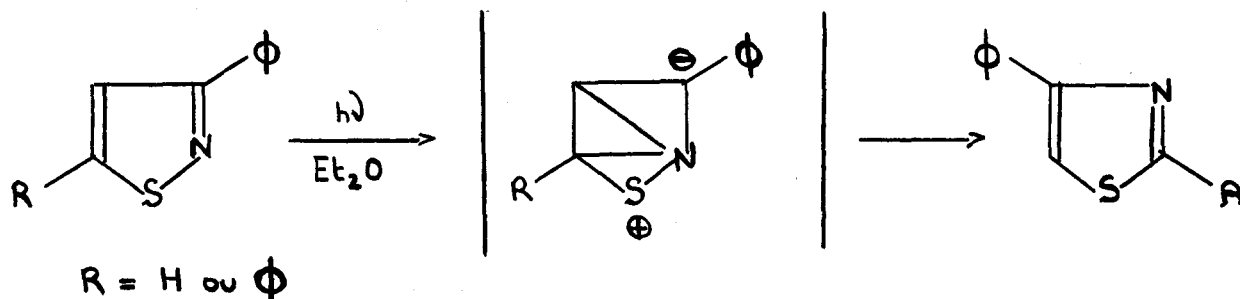
2,2 - Lors de l'isomérisation des pyrazoles II en imidazoles III, des indazoles IV (monosubstitués ou non) en benzimidazoles V, l'intermédiaire proposé est une azirine (figure 1).

Le passage par cette azirine ne rend cependant pas compte de la formation d'alkylaminobenzonitriles VI au cours de cette dernière réaction (14,15).

2,3 - L'irradiation d'isothiazole et des méthylisothiazoles dans la propylamine conduit aux thiazoles correspondants (16,17). Deux mécanismes sont envisagés, l'un analogue à celui proposé pour la photoisomérisation des thiophènes, l'autre, plus satisfaisant, faisant intervenir comme dans les cas précédents une azirine.



- OHASHI (18) propose pour le réarrangement des phénylisothiazoles des intermédiaires semblables à ceux de WYNBERG :



- Par contre l'irradiation des benzisothiazoles ne conduit à aucun produit analogue à ceux des photoréactions des benzisoxazoles et indazoles (13).

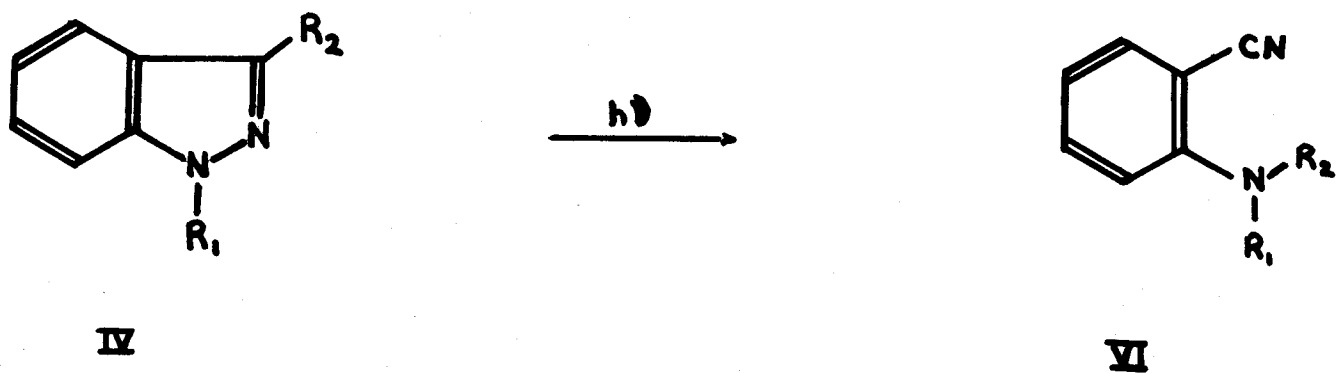
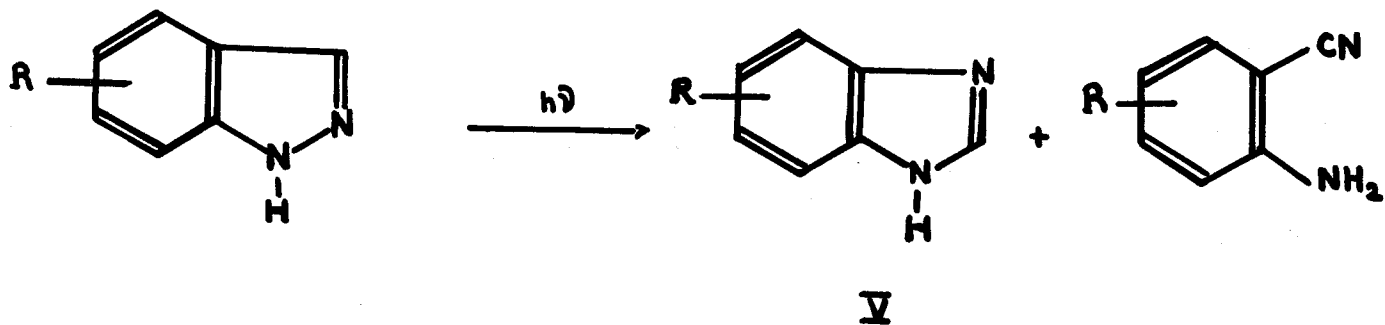
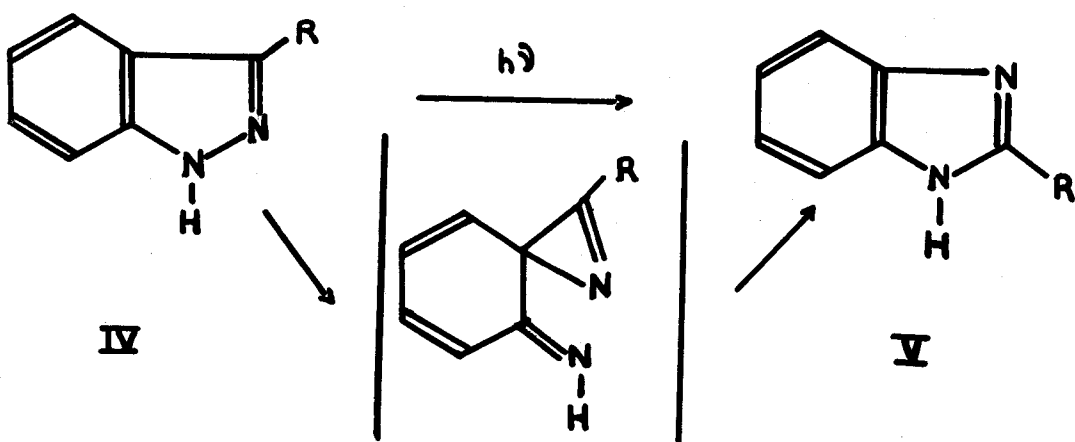
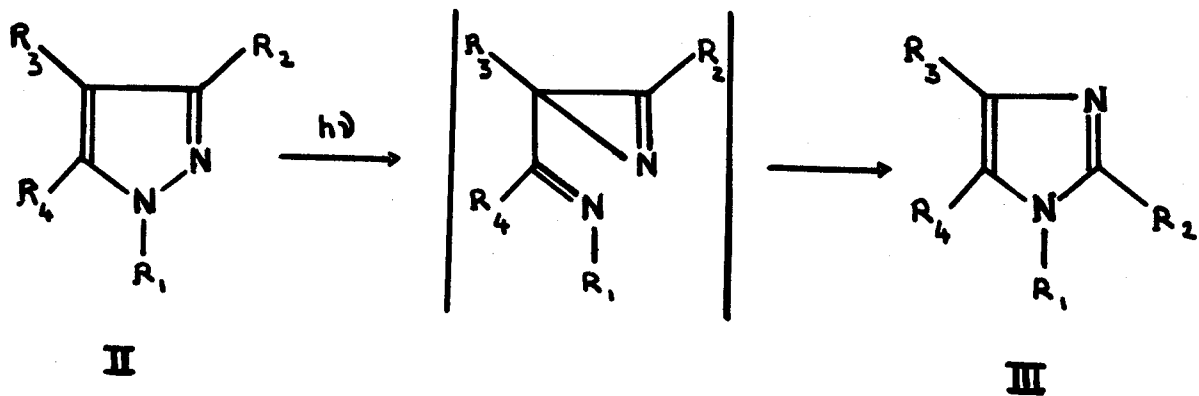
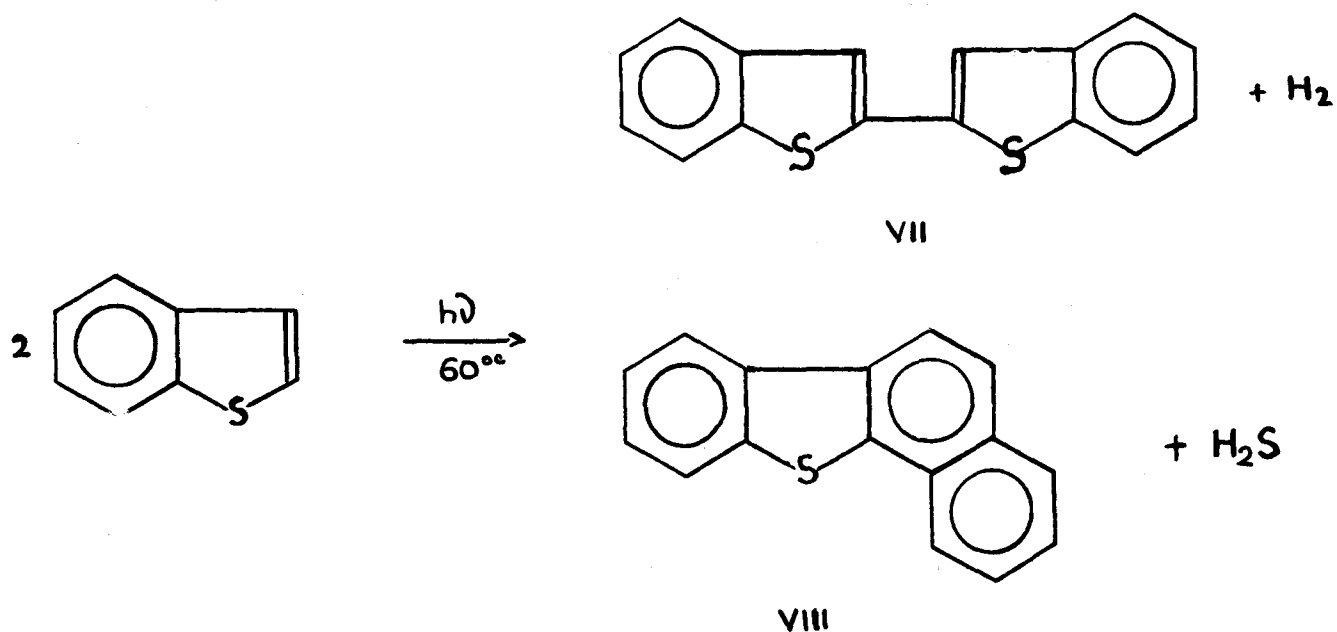


Figure . 1

- REACTIONS DE PHOTOADDITION DU  
BENZ O(b)THIOPHENE -

Les réactions photochimiques du benzo(b)thiophène n'ont été étudiées que récemment.

1 - HAINES et Alii (19,20) ont observé une décomposition photolytique sous vide du benzo(b)thiophène conduisant à la formation d'hydrogène, de H<sub>2</sub>S et des composés VII et VIII.



Aucune preuve de structure n'a été apportée pour VII et VIII.

2 - NECKERS et ses collaborateurs ont étudié l'addition photochimique d'oléfines et d'alcynes sur le benzo(b)thiophène (figures 2 et 2 bis).

2,1 - L'acétylènedicarboxylate de méthyle s'additionne sur les carbones 2 et 3 du cycle à cinq chaînons pour former un cyclobutène IX qui se réarrange en X (21).

2,2 - Le diphenylacétylène donne un mélange du produit d'addition XI et du produit XII provenant du réarrangement de XI (22).

2,3 - Les benzo(b)thiophènes s'additionnent également sur les oléfines halogénées avec formation d'un cyclobutane (23).

-----

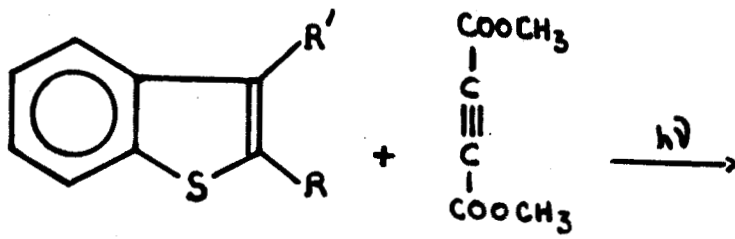
Nous avons cherché au cours de ce travail à savoir si le comportement photochimique du benzo(b)thiophène et du benzo(b)furanne s'apparente ou non à celui du thiophène et du furanne.

Nous avons essayé de mettre en évidence l'isomérisation des méthyl-2 et méthyl-3 benzo(b)thiophène ainsi que la formation d'indoles N-substitués par irradiation des benzo(b)thiophènes et du benzo(b)furanne dans une amine.

Les résultats expérimentaux semblent prouver que le comportement photochimique du benzo(b)thiophène est très différent de celui du thiophène mais est analogue à celui du naphthalène.

--ooo0ooo--





R et R' = H ou CH<sub>3</sub>

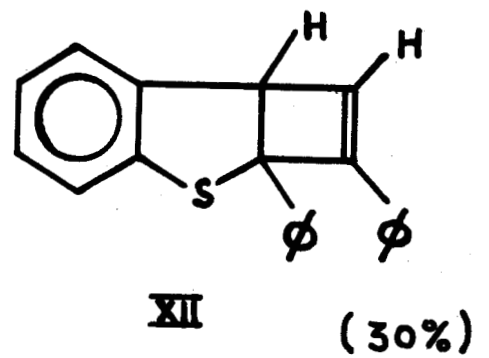
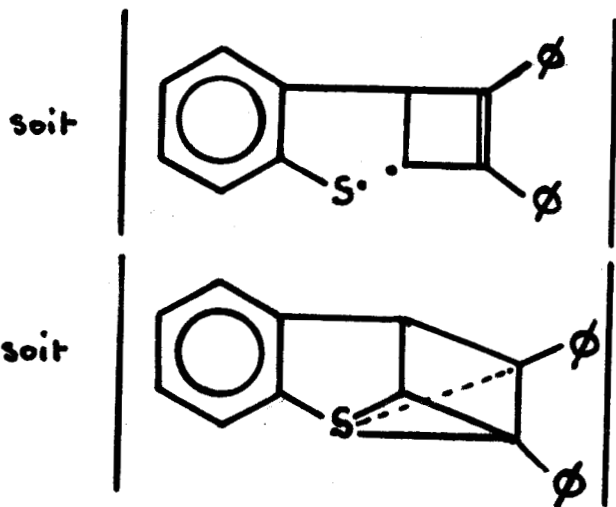
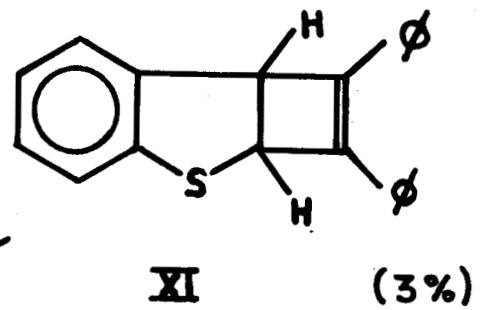
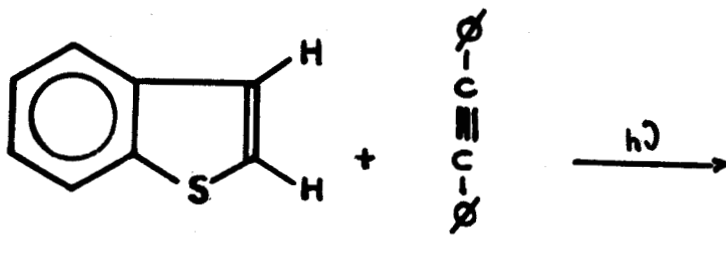
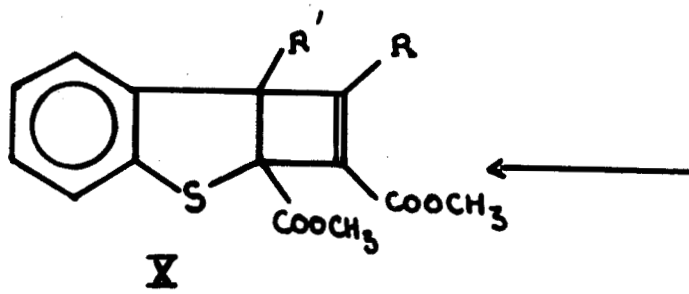
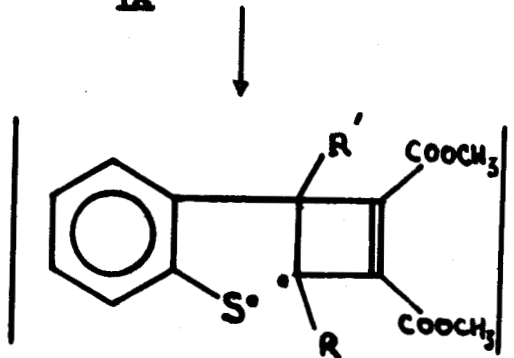
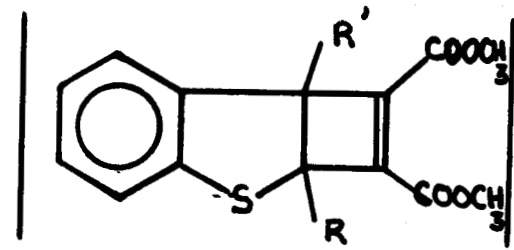
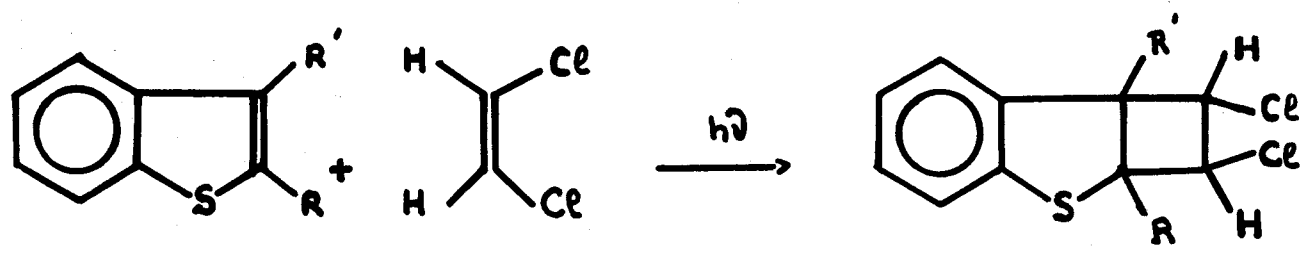


Figure - 2



R = H	R' = H	Olefine = cis ou
D	H	trans
CH <sub>3</sub>	H	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
H	CH <sub>3</sub>	
Cl	Cl	

figure . 2 bis

## CHAPITRE II

### PRODUITS DE DEPART

--○○○○○○○○--

#### - P R E P A R A T I O N -

1 - Le benzo(b)thiophène (ou thionaphtène), le benzo(b)furanne (ou coumarone), l'indole sont des produits commerciaux.

Ils ont été purifiés avant irradiation soit par distillation sous pression réduite, soit par chromatographie sur gel de silice.

2 - Le méthyl-2 et le méthyl-3 benzo(b)thiophène sont préparés suivant la méthode de EGG WERNER (24,25).

La réaction de thiophénate de sodium sur l' $\alpha$  bromopropionaldéhyde et l' $\alpha$  bromoacétone conduit respectivement au (phénylthio-)2 propionaldéhyde et à la (phénylthio-)1 propanone-2.

Leur cyclo-deshydratation en présence d'anhydride phosphorique donne le méthyl-2 ou le méthyl-3 benzo(b) thiophène (figure 3,1).

3 - Le deutéro-2 benzo(b)thiophène a été préparé en hydrolysant par l'eau lourde le benzo(b)thiényllithium (23).

Le benzo(b)thiényllithium a été obtenu par réaction d'une solution étherée de benzo(b)thiophène sur du butyllithium (figure 3,2).

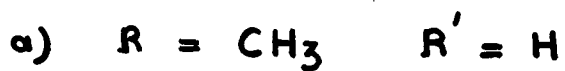
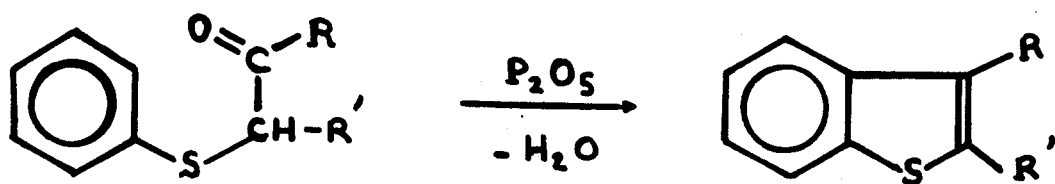
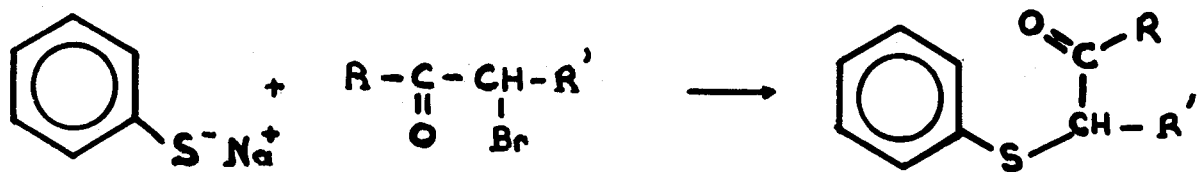
#### - I D E N T I F I C A T I O N -

Les produits commercialisés et les produits synthétisés ont été identifiés à l'aide de leurs propriétés physiques et de leurs spectres de masse et de R.M.N..

1 - Spectres de R.M.N. :

Les glissements chimiques des protons des benzo(b)thiophènes (26) du benzo(b)furanne et de l'indole (27) sont rassemblés dans le tableau de la figure 4.

3.1



3.2

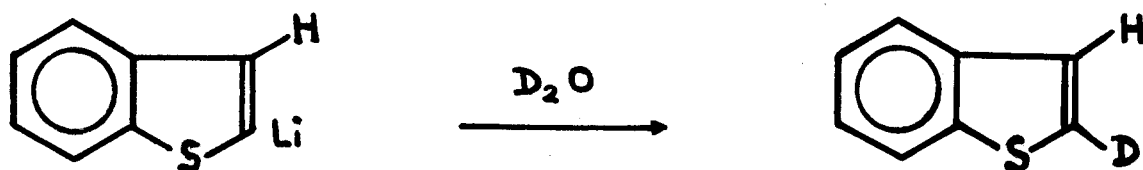
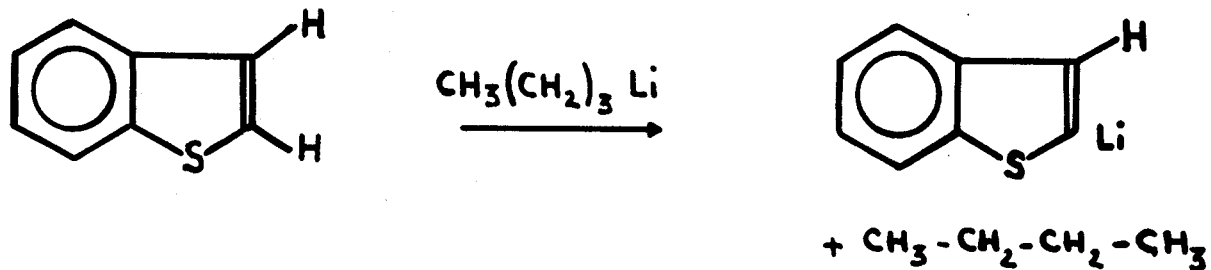


Figure . 3

GLISSEMENT CHIMIQUE DES PROTONS

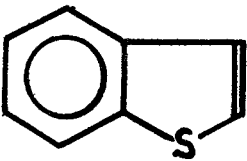
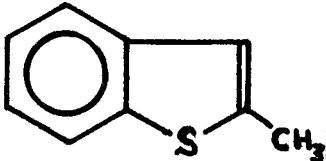
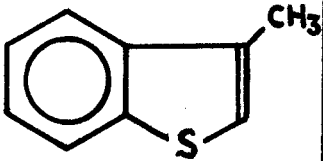
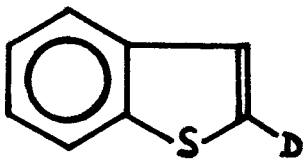
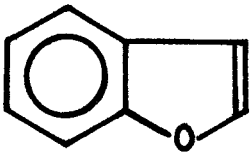
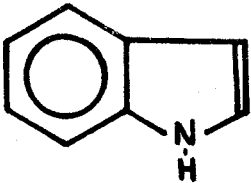
	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
	-	7,29	7,26	7,70	7,26	7,24	7,78	-
	-	-	6,93	7,60	7,20	7,20	7,68	2,57
	-	6,93	-	7,61	7,26	7,24	7,75	2,33
	-	-	7,26	7,70	7,26	7,24	7,78	-
	-	7,52	6,66	7,49	7,13	7,19	7,42	-
	7,00	6,54	6,34					-

FIGURE 4



2 - L'analyse du spectre de masse du deutéro-2 benzo(b)thiophène a permis de vérifier que la deutération était totale.

Tout au long des manipulations effectuées sur ce produit nous avons vérifié par spectroscopie de masse, qu'il n'y avait pas apparition de benzo(b)thiophène non deutéré.

3 - Spectre U.V. :

BADGER et CHRISTIE (28) ont comparé le spectre U.V. de ces différents composés à celui du naphtalène (29). (Figure 5).

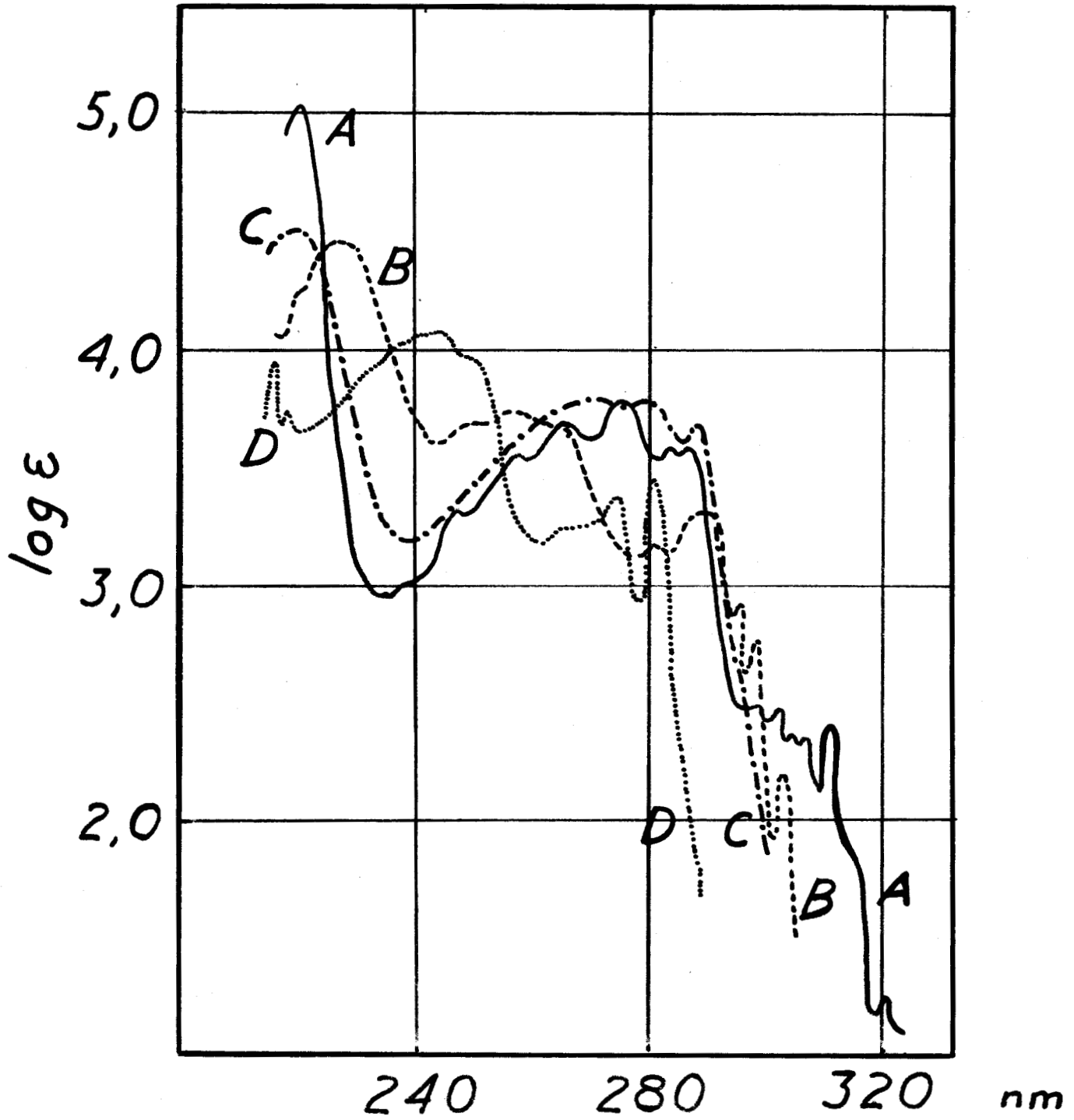
	$\lambda$ (log $\epsilon$ )	$\lambda$ (log $\epsilon$ )	$\lambda$ (log $\epsilon$ )	$\lambda$ (log $\epsilon$ )
Naphtalène	220 (5,0)	275 (3,8)	284 (3,6)	301 (2,5)
Benzo b thiophène	227 (4,4)	257 (3,7)	288 (3,3)	298 (2,2)
Indole	219 (4,5)		288 (3,7)	
Benzo b furanne		244 (4,1)	281 (3,5)	
	Bande I	Bande II	Bande III	

Seul le spectre du benzo|b|thiophène présente trois bandes d'absorption bien définies semblables à celles du naphtalène.

Les spectres du méthyl-2 et du méthyl-3 benzo|b|thiophène sont pratiquement identiques à celui du benzo|b|thiophène.

	$\lambda$ (log $\epsilon$ )	$\lambda$ (log $\epsilon$ )	$\lambda$ (log $\epsilon$ )	$\lambda$ (log $\epsilon$ )
Benzo b thiophène	227 (4,4)	257 (3,7)	288 (3,3)	298 (2,2)
Méthyl-2 Benzo b thiophène	230 (4,5)	260 (3,3)	287 (3,3)	298 (3,4)
Méthyl-3 Benzo b thiophène	230 (4,5)	262 (3,7)	290 (3,5)	299 (3,6)

SPECTRES ULTRA-VIOLET



A = naphtalène

B = benzo|b|thiophène

C = Indole

D = benzo|b|furanne

FIGURE 5



CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

PRODUITS FORMES

--0000000--

- ESSAI D'ISOMERISATION DES  
METHYL-BENZO(b)THIOPHENES -

Nous avons irradié des solutions de méthyl-2 et de méthyl-3 benzo|b|thiophène dans des solvants différents (éther éthylique et propylamine) pour savoir si le méthyl-2 s'isomérisait en méthyl-3 et réciproquement.

Les contrôles ont été effectués par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire (phase stationnaire : polypropylèneglycol).

Nous n'avons pas détecté d'isomérisation de l'un ou de l'autre. (S'il y a isomérisation elle se fait avec un rendement inférieur à 1%).

- PHOTOADDITION DES AMINES SUR LE  
BENZO|b|THIOPHENE -

Des solutions des différents composés hétérocycliques étudiés à  $5 \times 10^{-2}$  M/l dans une amine sont irradiées par une radiation pratiquement monochromatique à 2537 Å pendant 24 heures.

Aucun dégagement de  $H_2S$  n'a été détecté au cours de l'irradiation des benzo|b|thiophènes.

Les produits formés (10 à 14%) par rapport au benzo|b|thiophène de départ) sont isolés par chromatographie sur gel de silice puis purifiés par chromatographie en phase gazeuse.

La structure de ces produits a été établie par comparaison des spectres de masse, de R.M.N. et infra-rouge des produits deutérés et non deutérés.



1 - Le benzo|b|thiophène et le deutéro-2 benzo|b|thiophène donnent avec les amines primaires et secondaires des produits d'addition (figure 6).

- avec la propylamine des N-propylamino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophènes.

- avec la pipéridine des pipéridino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophènes.

2 - Le méthyl-2 et le méthyl-3 benzo|b|thiophène, le benzo|b|furanne et l'indole irradiés dans les mêmes conditions ne réagissent pas.

#### - I R R A D I A T I O N D A N S L E S A L C O O L S -

Des irradiations identiques ont été effectuées dans différents alcools : méthanol, éthanol, isopropanol.

Aucun photoproduit n'a été détecté.

#### - P H O T O A D D I T I O N D E S P Y R R O L E S -

Les conditions de travail sont identiques à celles de la photoaddition des amines. Le benzo|b|thiophène ( $5 \cdot 10^{-2}$  M/l de solution) et le pyrrole (0,15 M/l de solution) sont mis en solution dans de l'alcool éthylique ou dans de l'acétonitrile.

La durée des irradiations a été limitée à 7 ou 8 heures, la formation d'un film de polymères sur les parois du réacteur rendant la prolongation de l'irradiation inefficace.

Les produits formés (15 à 20% par rapport au benzo|b|thiophène de départ) sont isolés par chromatographie sur gel de silice. Leur purification par chromatographie en phase vapeur n'intervient qu'au dernier moment avant utilisation, ces produits ayant tendance à noircir et à se polymériser très rapidement.

Les spectres de masse et de R.M.N. permettent d'identifier des produits d'addition de même type que ceux obtenus avec les amines.

Seuls le benzo|b|thiophène et le deutéro-2 benzo|b|thiophène donnent un (pyrrolyl-2)-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophène. (Figure 7).

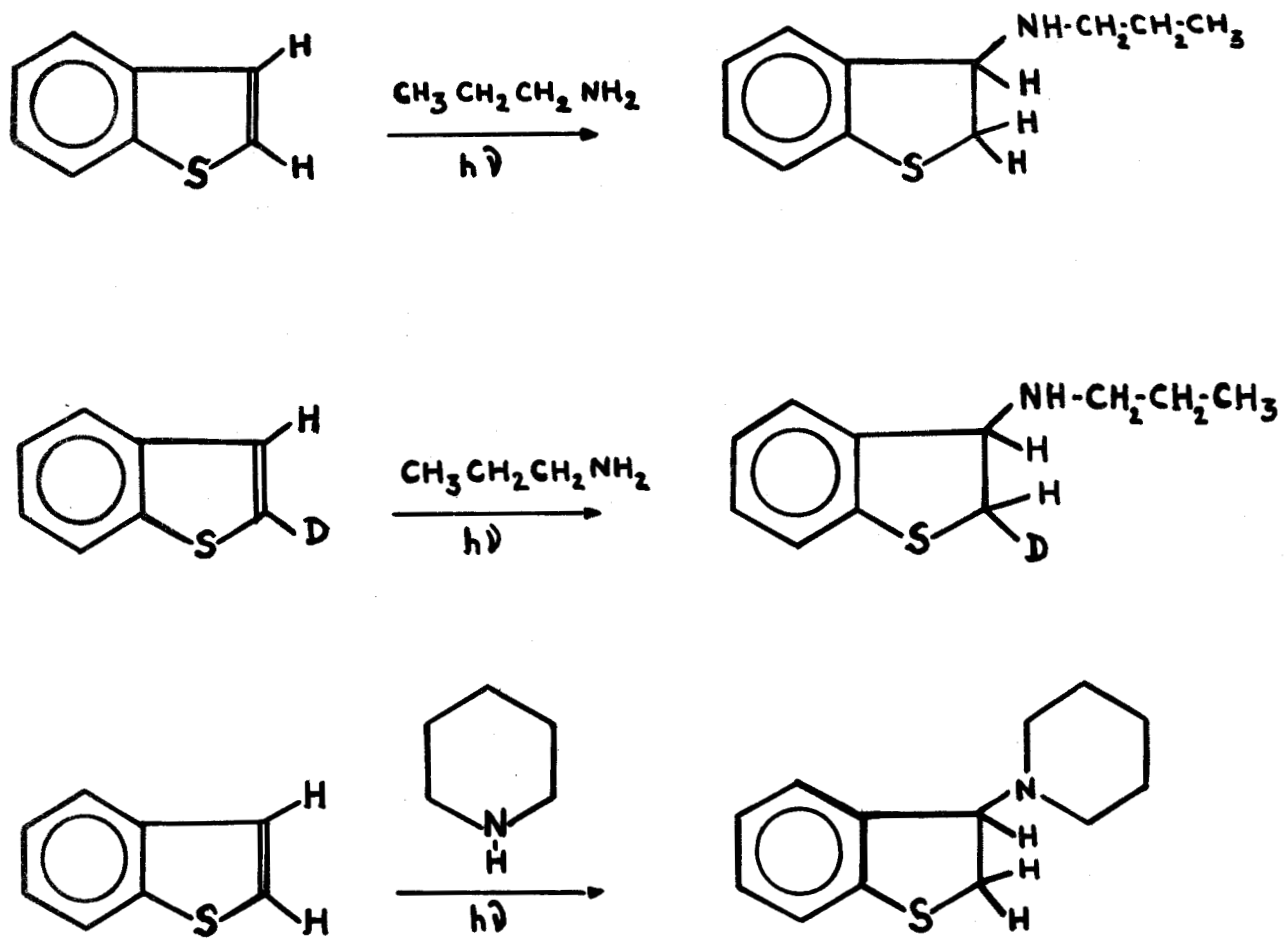


Figure 6

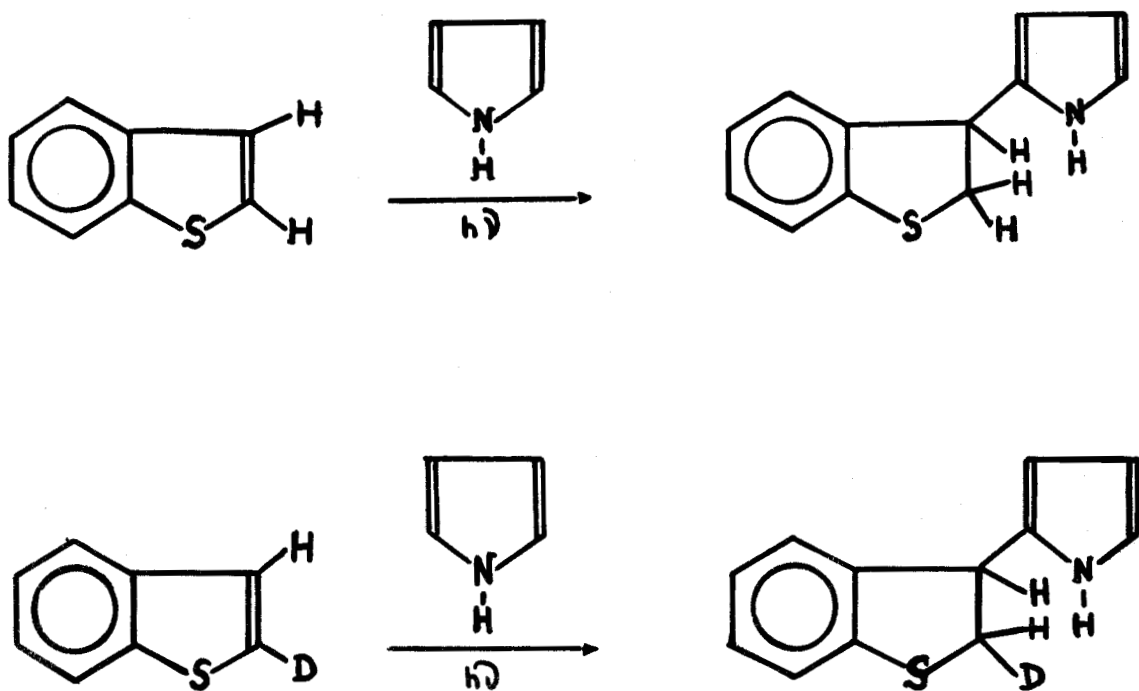


Figure 7

IDENTIFICATION DES PRODUITS FORMES

--00000000--

- S P E C T R E S   D E   R . M . N . -

Les valeurs des glissements chimiques sont rassemblées dans le tableau 8. Dans tous les cas, les spectres de R.M.N. confirment la formation d'un dérivé dihydro-2,3 substitué en 3.

1 - N - alkylamino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophènes.

L'ambiguïté quant à la position du groupement amino-(sur le carbone 2 ou le carbone 3) a été levée par comparaison des spectres des produits non deutérés et deutérés (figure 9).

Le produit non deutéré donne, pour les protons du cycle à 5 chaînons, un spectre ABX :

- le proton X résonnant sous forme d'un triplet
- les protons A et B donnant un massif de 8 raies caractéristique.

Dans le cas du deutéro-2 benzo|b|thiophène, l'addition de l'amine sur le carbone 2 donnerait un produit d'addition possédant deux protons sur le carbone 3. Ces protons résonneraient sous forme d'un spectre AB.

Par contre, pour l'addition de l'amine sur le carbone 3, la présence de deutérium sur le carbone 2 modifie le spectre ABX en spectre AX à deux doublets, ce qui correspond aux résultats expérimentaux.

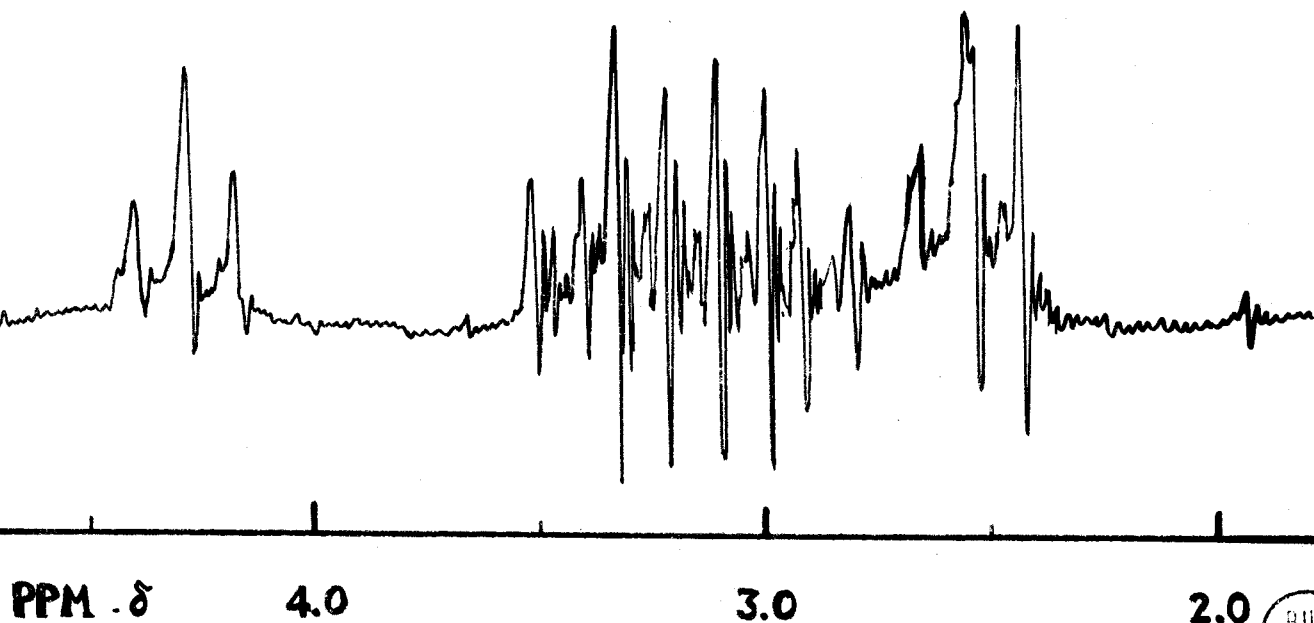
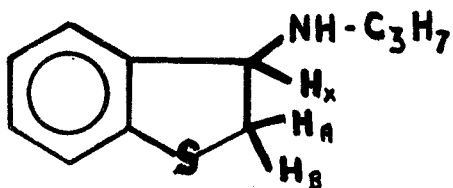
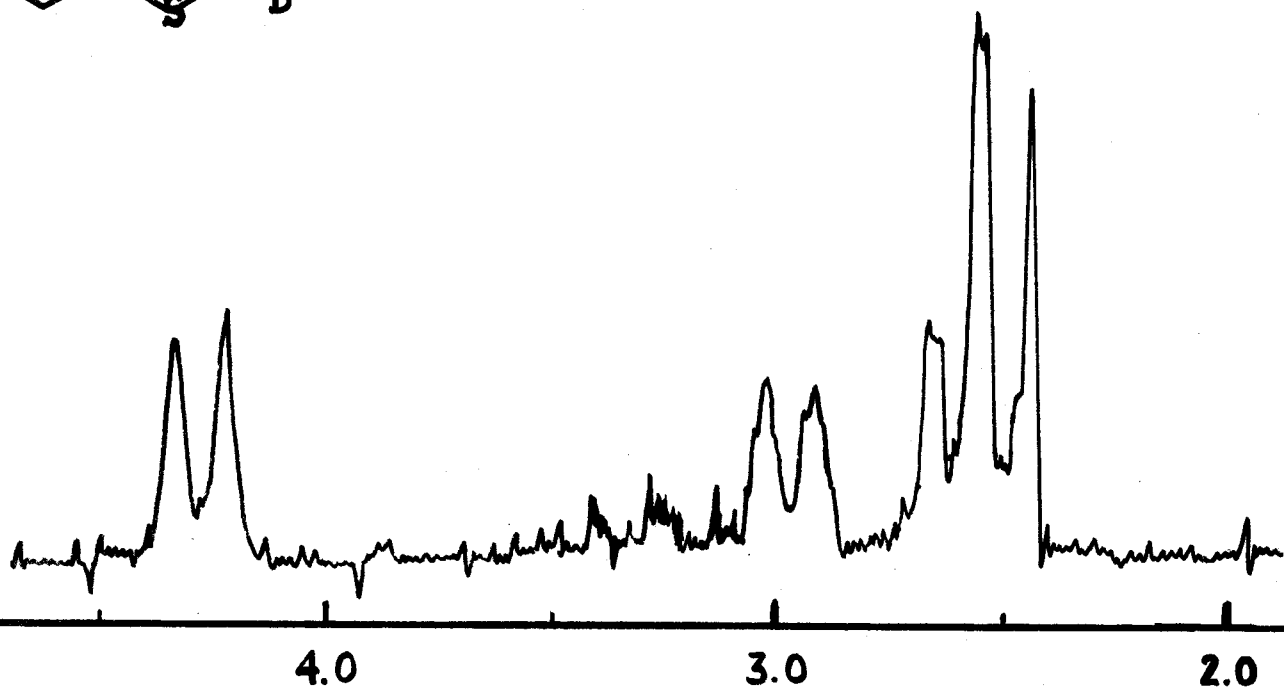
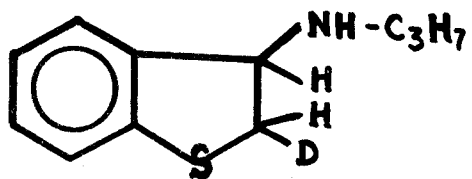
2 - (Pyrrolyl-2)3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophène

Dans ce cas encore un spectre ABX évoluant en spectre AX avec la présence de deutérium en 2 prouve la formation d'un dérivé dihydro et l'addition du groupement pyrrolyle sur le carbone 3.

Le spectre du groupement pyrrolyle indique la formation d'une liaison non pas avec l'atome d'azote, mais avec le carbone en  $\alpha$ . (Figure 10).



FIGURE 9



PPM - δ

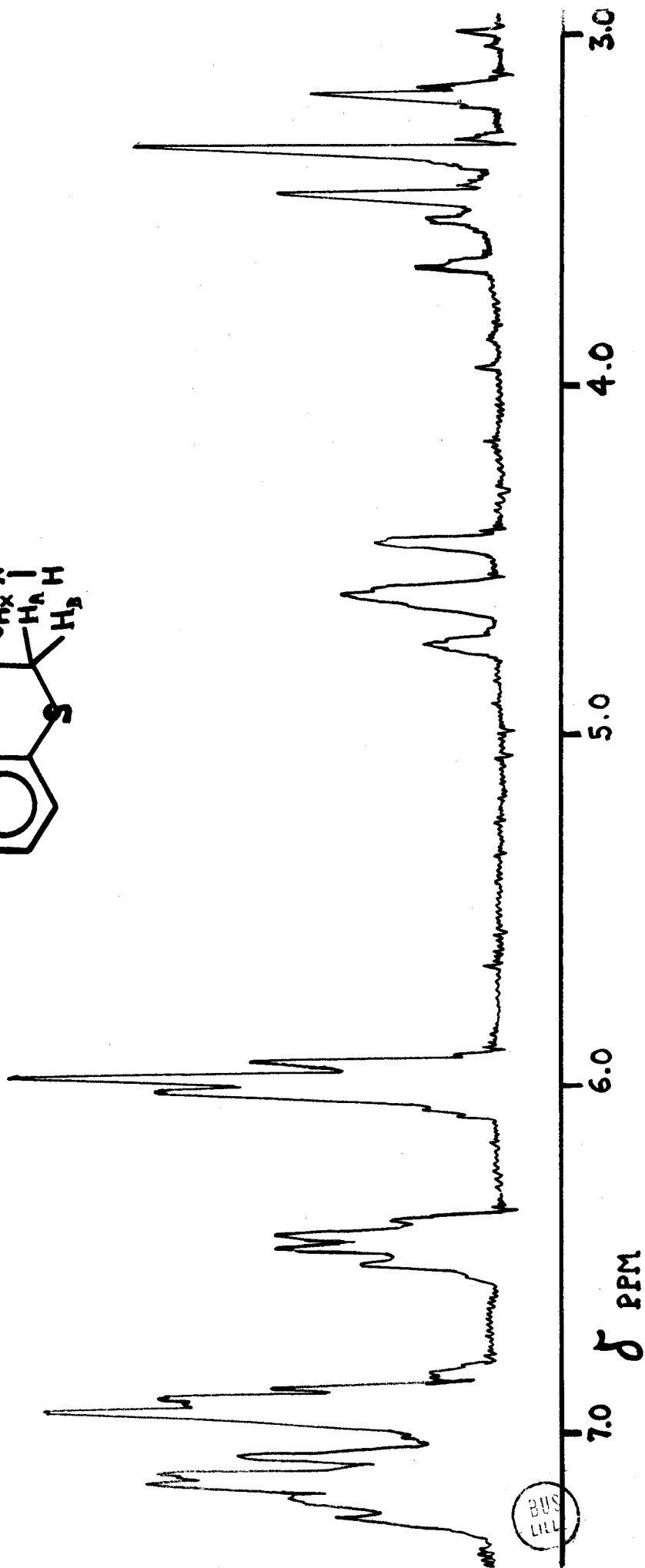
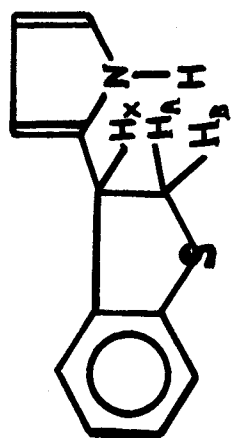
4.0

3.0

2.0



FIGURE 10



- S P E C T R E S D E M A S S E -

Tous les composés obtenus donnent un pic pour l'ion moléculaire. Sa masse confirme la formation d'un composé d'addition 1,1.

L'étude des fragmentations expliquant la présence de différents ions vient confirmer les résultats obtenus par spectroscopie de R.M.N..

1 - N - alkylamino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophènes (Figures 11 et 12)

1-1 La présence dans tous les cas d'un pic à ( $M^+ - 15$ ) pour les produits non deutérés et à ( $M^+ - 16$ ) pour le produit deutéré confirme l'addition du groupe-ment amino sur le carbone 3.

La formation de cet ion peut s'expliquer -s'il y a une liaison  $C_3-N$  et non  $C_2-N$ - par le réarrangement décrit dans les figures 13, 14 et 15 et la perte de  $CH_3^{\cdot}$  ou  $CH_2D^{\cdot}$ .

1-2 Les ions 135 (produit non deutéré) et 136 (produit deutéré) sont les pics de base des spectres étudiés. La présence de ces ions s'explique par la perte de  $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R \end{array}$ . Cette coupure étant peu favorable, il faut que le cation correspondant soit stable. Or la charge positive en 3 peut être délocalisée dans le noyau aromatique adjacent, ce qui ne serait pas le cas pour une charge positive située sur le carbone 2 (figure 16).

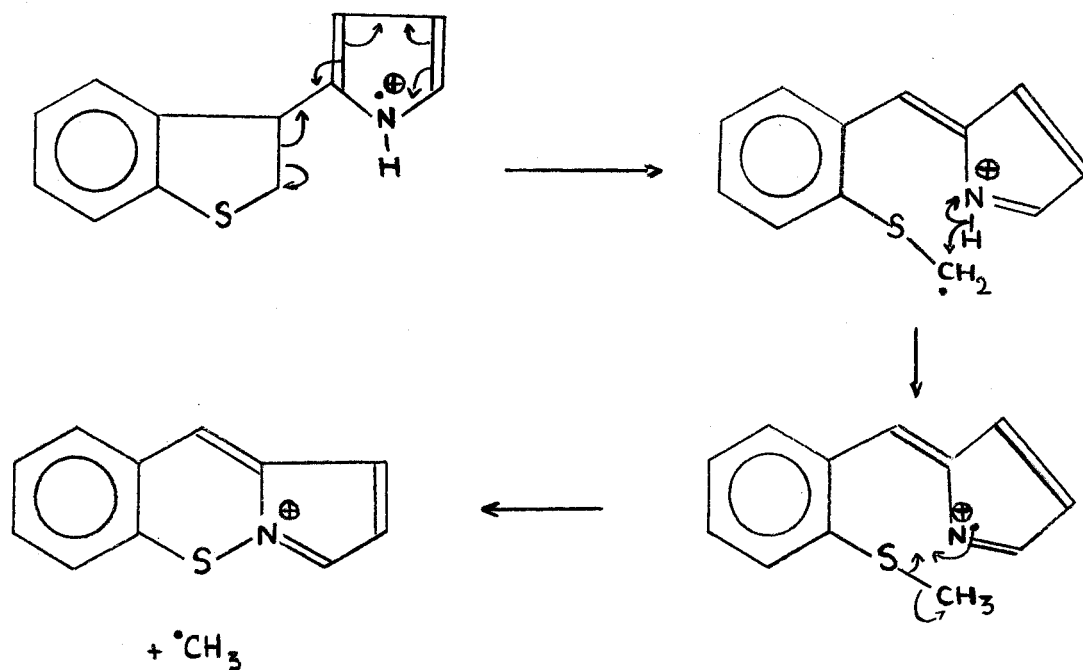
L'abondance des pics 135 ou 136 est donc un argument en faveur de l'addition sur le carbone 3.

1-3 Les pics 134 (produits non deutérés) et les pics 134 et 135 (produits deutérés) peuvent s'expliquer par la formation des radicaux cations décrits dans les figures 13 à 15.

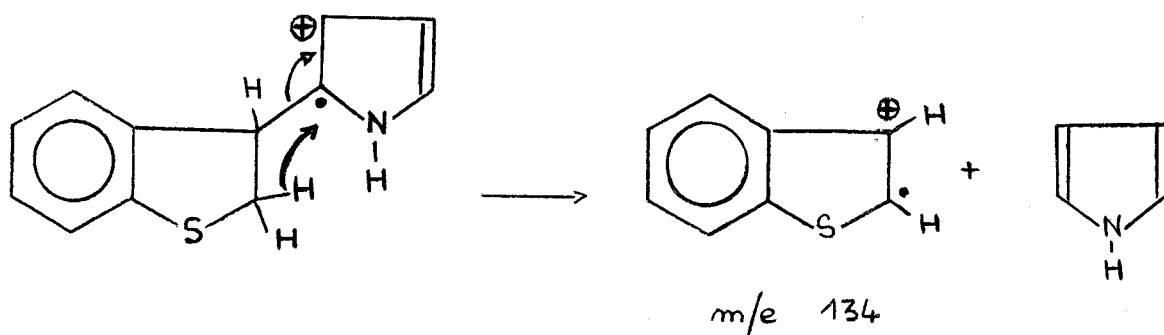
2 - Pipéridino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophènes

Les spectres obtenus sont très proches des précédents.

2-1 La présence du pic  $M^+ - 15$  (ou  $M^+ - 16$ ) semble avoir la même source et peut s'expliquer par la coupure décrite dans le schéma suivant :



2-2 Le pic 134 (ou 134 et 135 dans le cas du produit deutéré) peut s'expliquer par la fragmentation suivante :



- S P E C T R E S I. R. -

Principales bandes communes aux spectres des N-alkylamino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophènes :

- 3060  $\text{cm}^{-1}$  (fine) ; 2960  $\text{cm}^{-1}$  ; 2930  $\text{cm}^{-1}$  ; 2875  $\text{cm}^{-1}$  (massif)
- 1590  $\text{cm}^{-1}$  (fine) ; 1460  $\text{cm}^{-1}$  ; 1450  $\text{cm}^{-1}$  (large)
- 1380  $\text{cm}^{-1}$  (faible intensité) ; 1120  $\text{cm}^{-1}$  (fine) ; 1060  $\text{cm}^{-1}$  (fine)
- 750  $\text{cm}^{-1}$  (large, intense).



La disparition de la bande NH à  $3300\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du pipéridino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophène confirme la formation d'une liaison  $C_3-N$ .

--oooOooo--

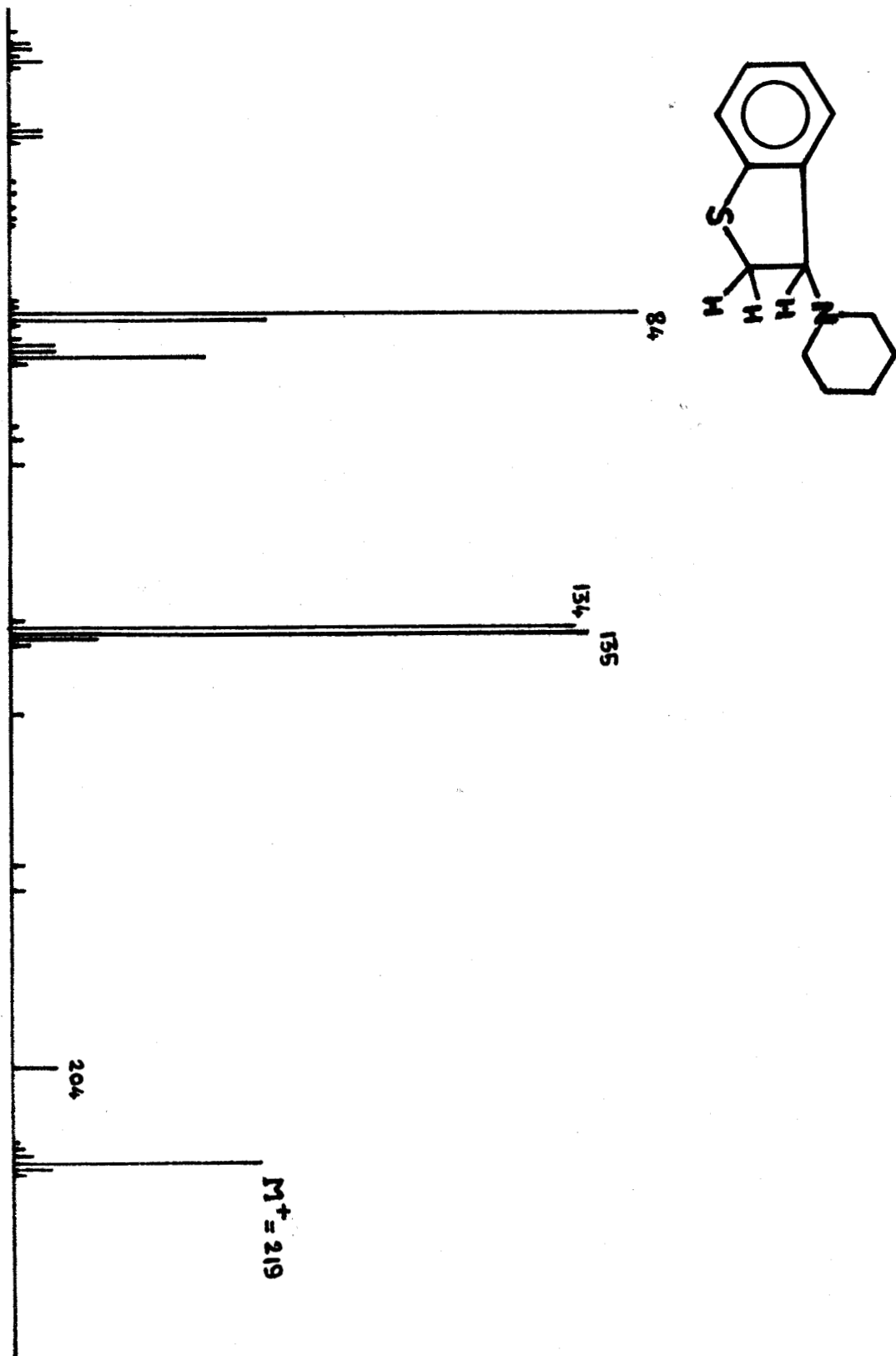


FIGURE 11

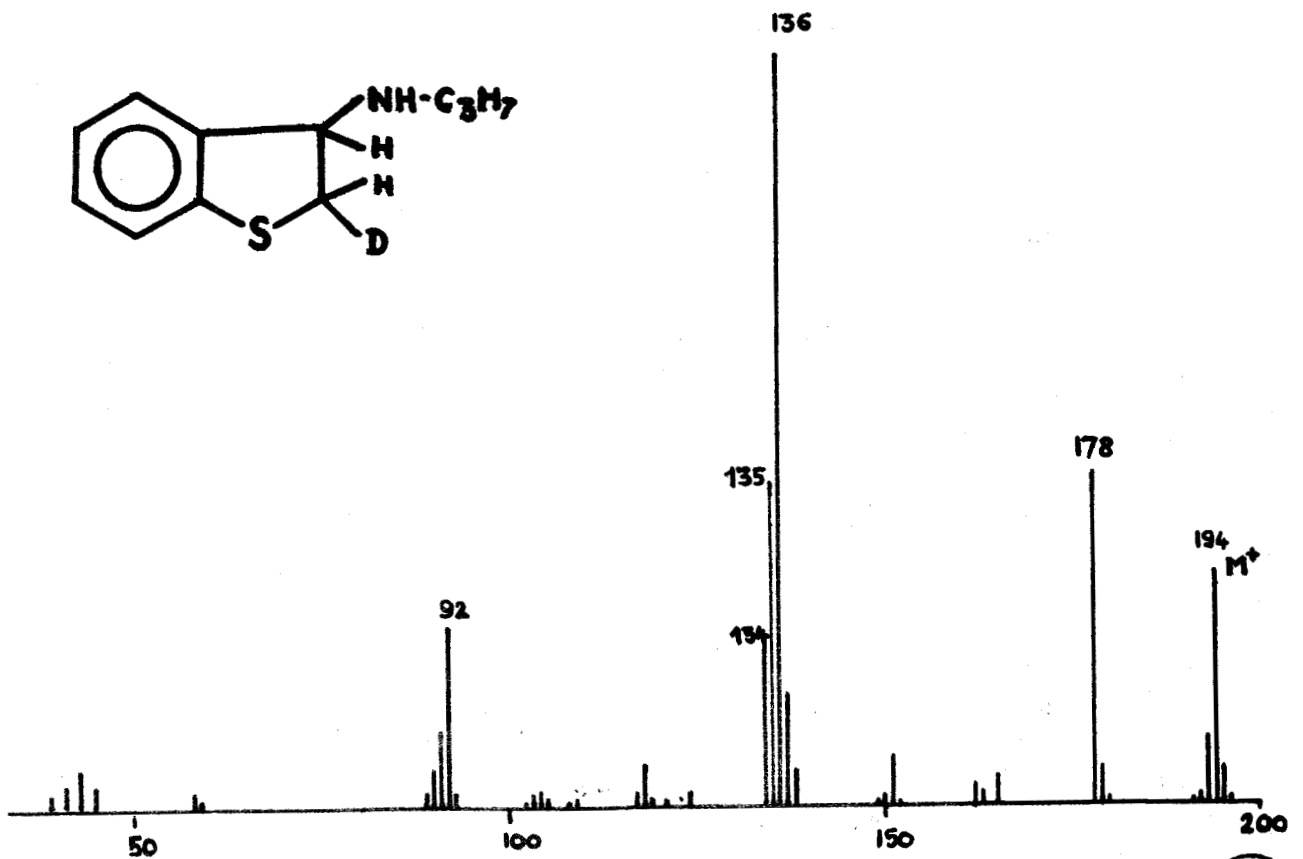
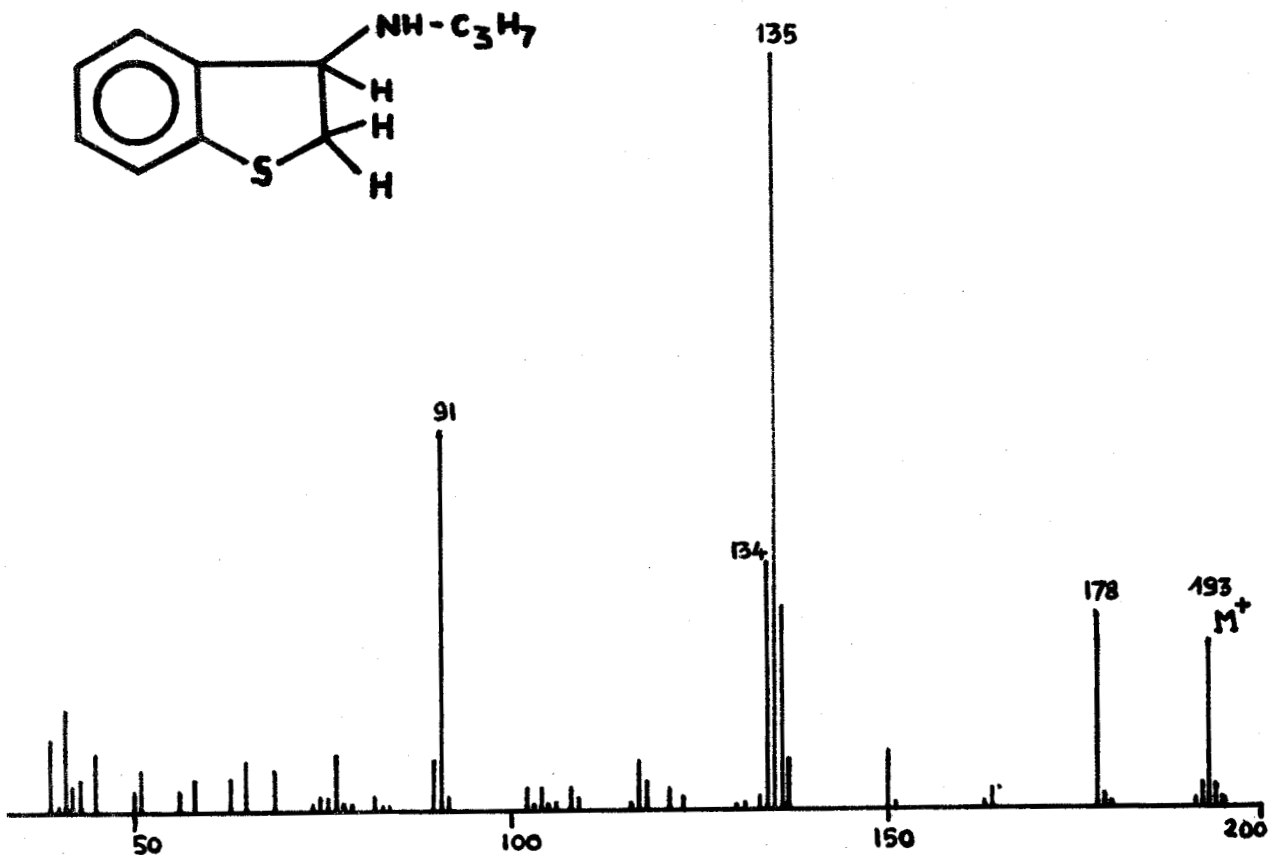


FIGURE 12

FIGURE 13

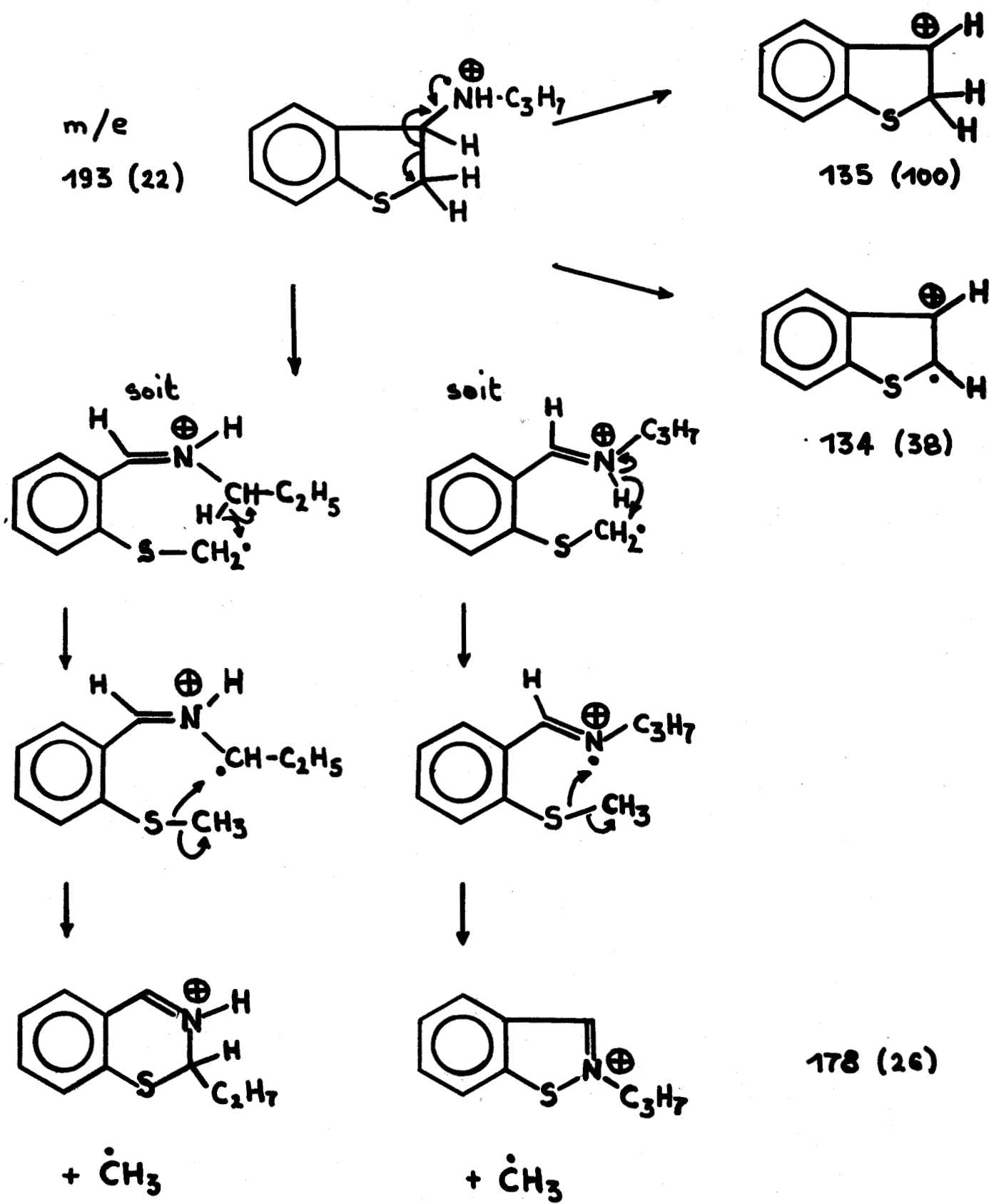
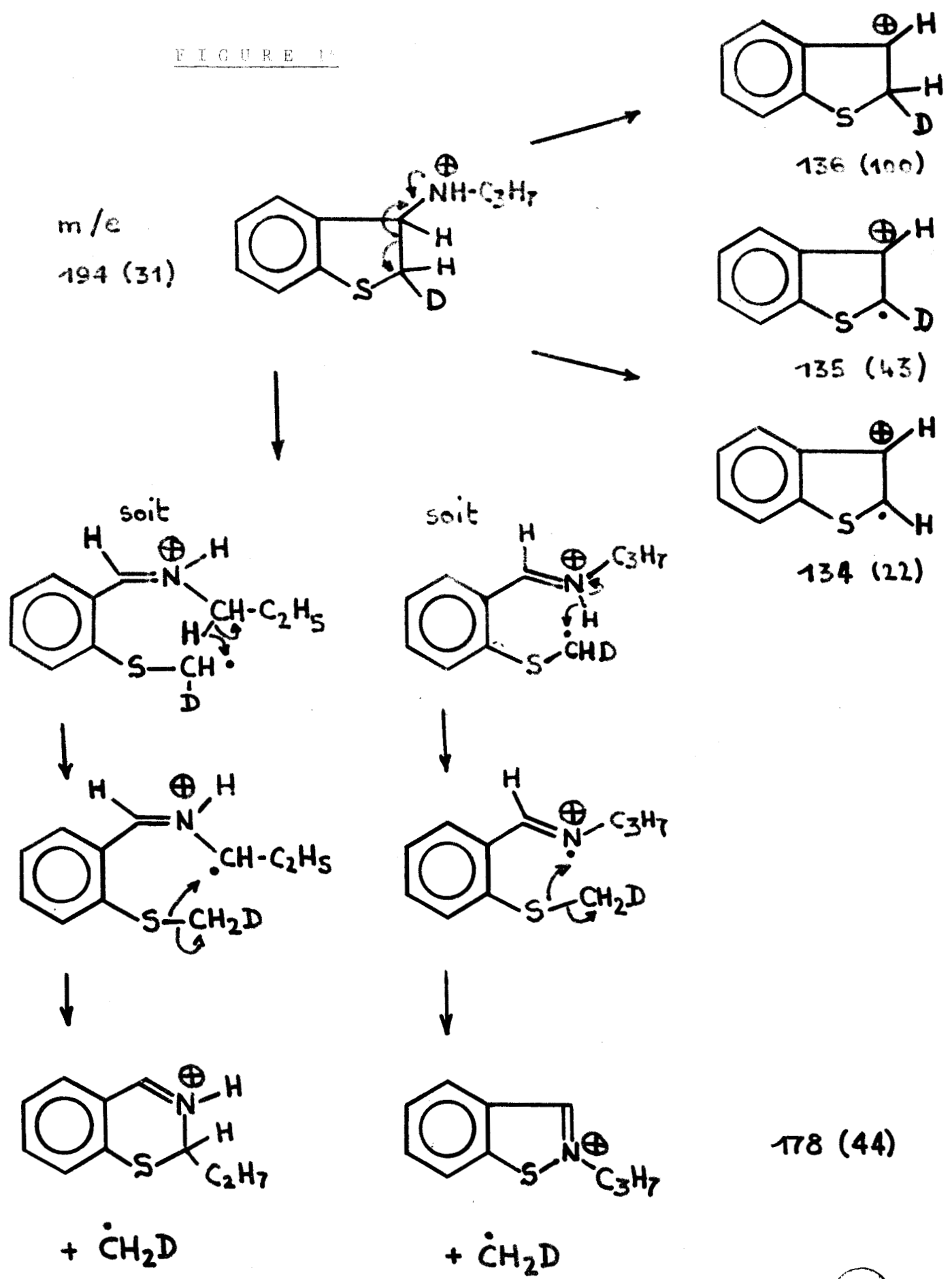
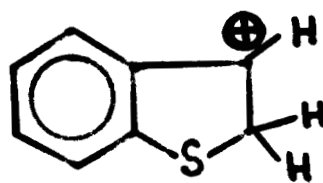
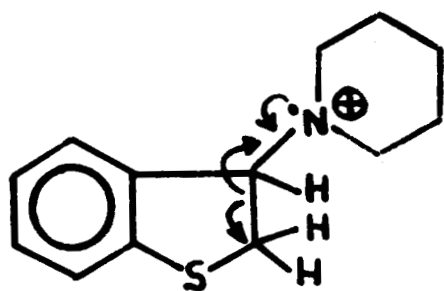


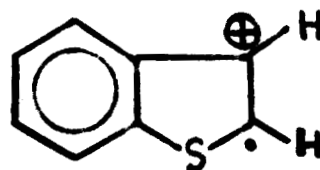
FIGURE 14



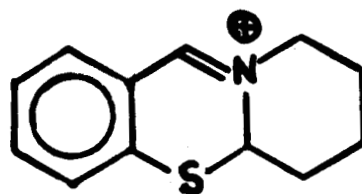
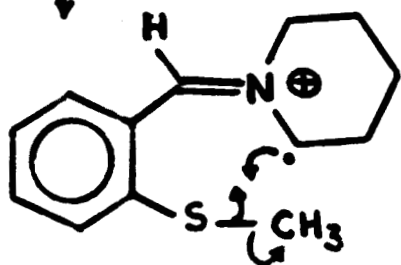
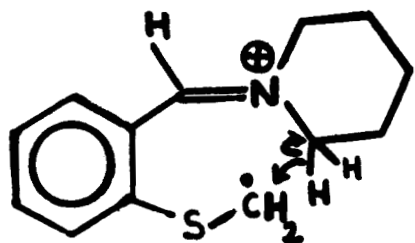
m/e  
219 (40)



135 (92)



134 (90)



+  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  204 (7)

FIGURE 15

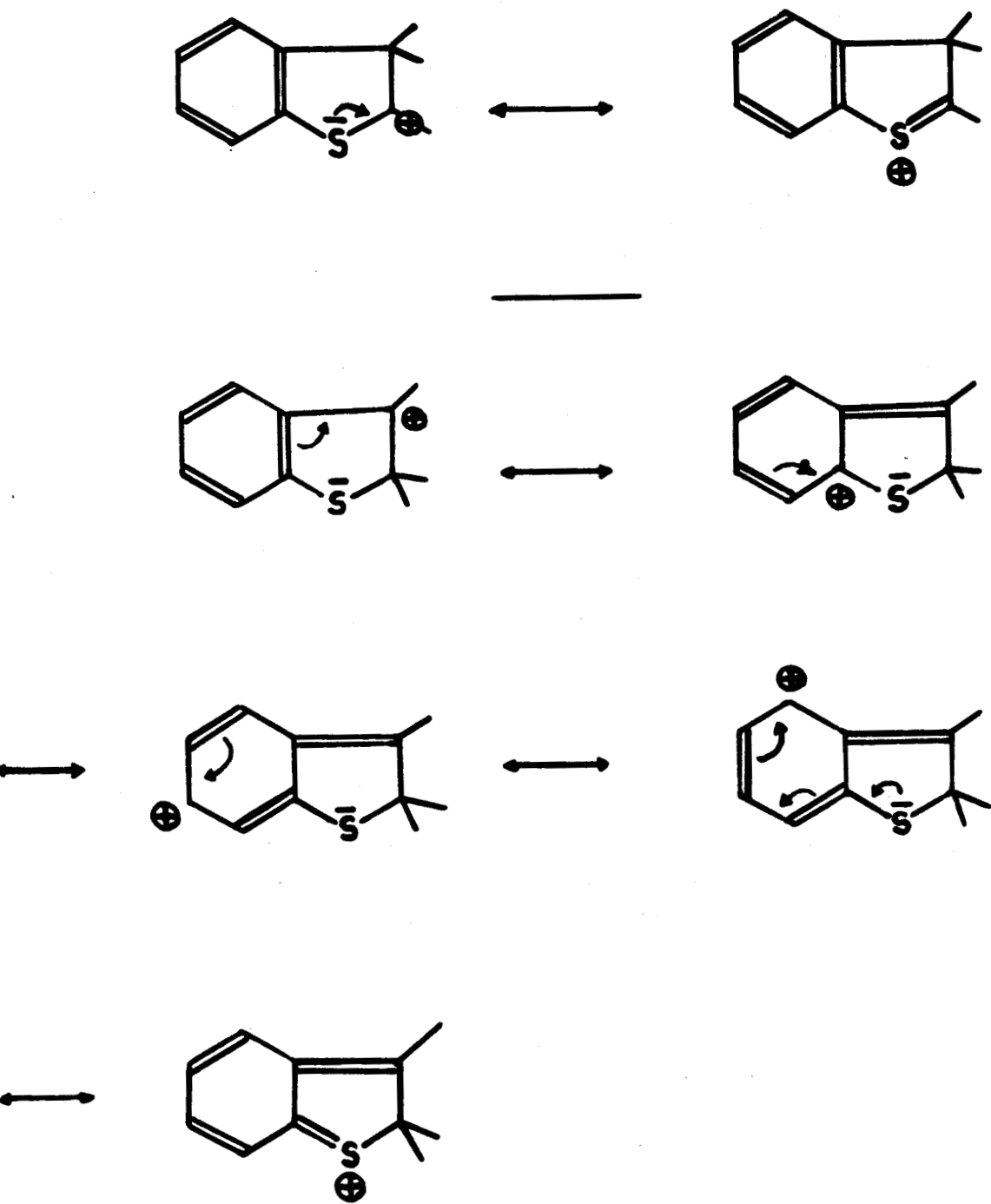


FIGURE 16



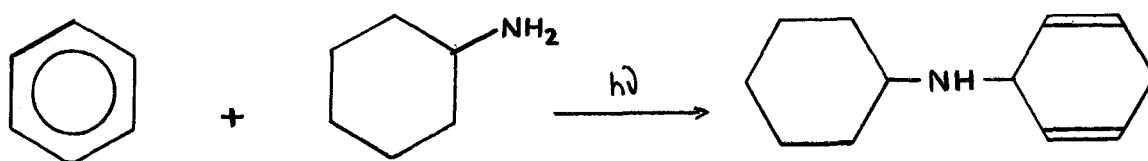
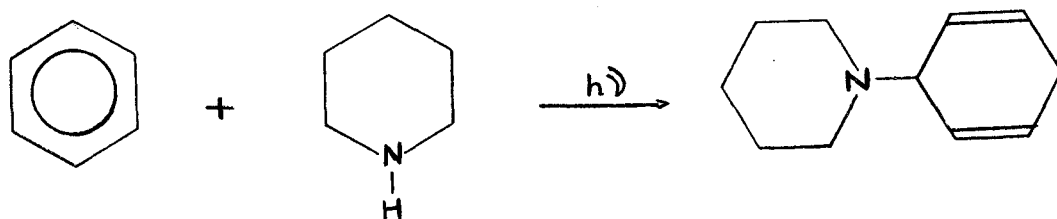
CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

--○○○○○○○○--

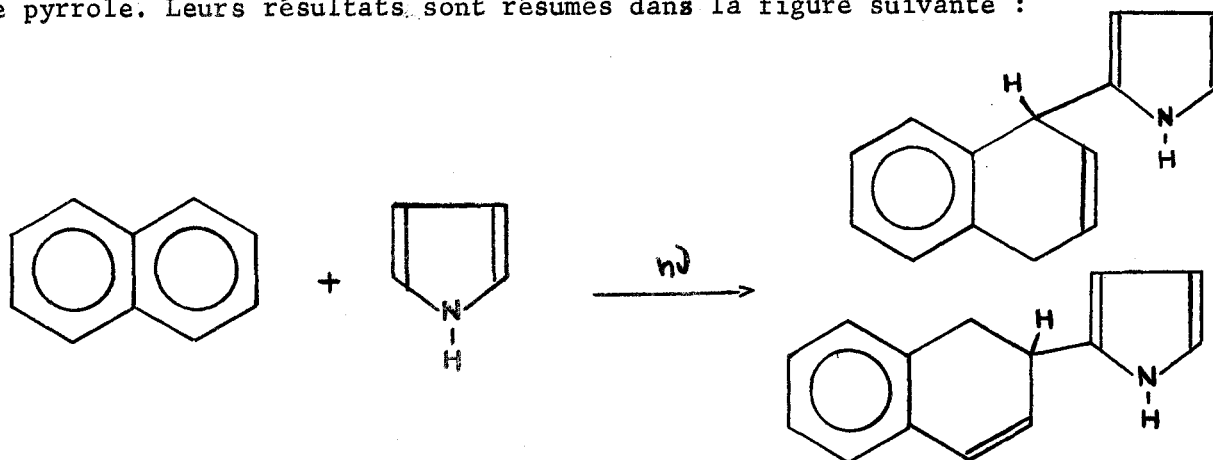
La structure des produits formés par addition d'amines ou de pyrrole sur le benzo|b|thiophène est analogue à celle des composés obtenus par irradiation du naphthalène dans l'un de ces corps.

BELLAS, BRYCE-SMITH et GILBERT (30) ont obtenu, en irradiant le benzène et le naphthalène dans des amines primaires et secondaires, des produits d'addition 1,1.



Ils n'ont pas établi la structure des composés d'addition des amines sur le naphthalène.

Mc. CULLOUGH et Alii (31) ont étudié les photoréactions du naphthalène avec le pyrrole. Leurs résultats sont résumés dans la figure suivante :

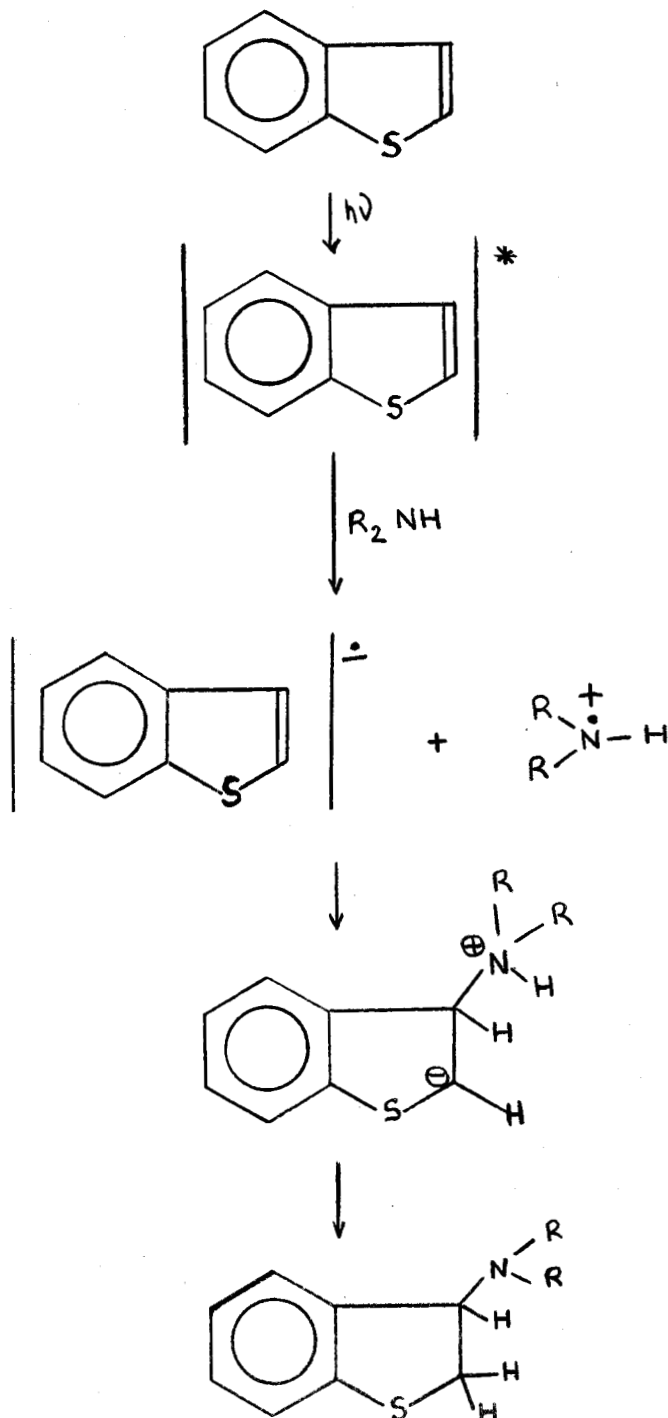




La similitude de structure des produits d'addition formés à partir du benzo|b|thiophène et du naphthalène permet de supposer que le mécanisme réactionnel est le même dans les deux cas.

BARLTROP et OWERS (32) proposent que les produits primaires de la réaction du naphthalène avec la triéthylamine soient le radical cation de l'amine et le radical anion du naphthalène. Ils rationalisent la réaction par le schéma de la figure 18.

On peut envisager que le benzo|b|thiophène réagit avec les amines suivant un mécanisme analogue :



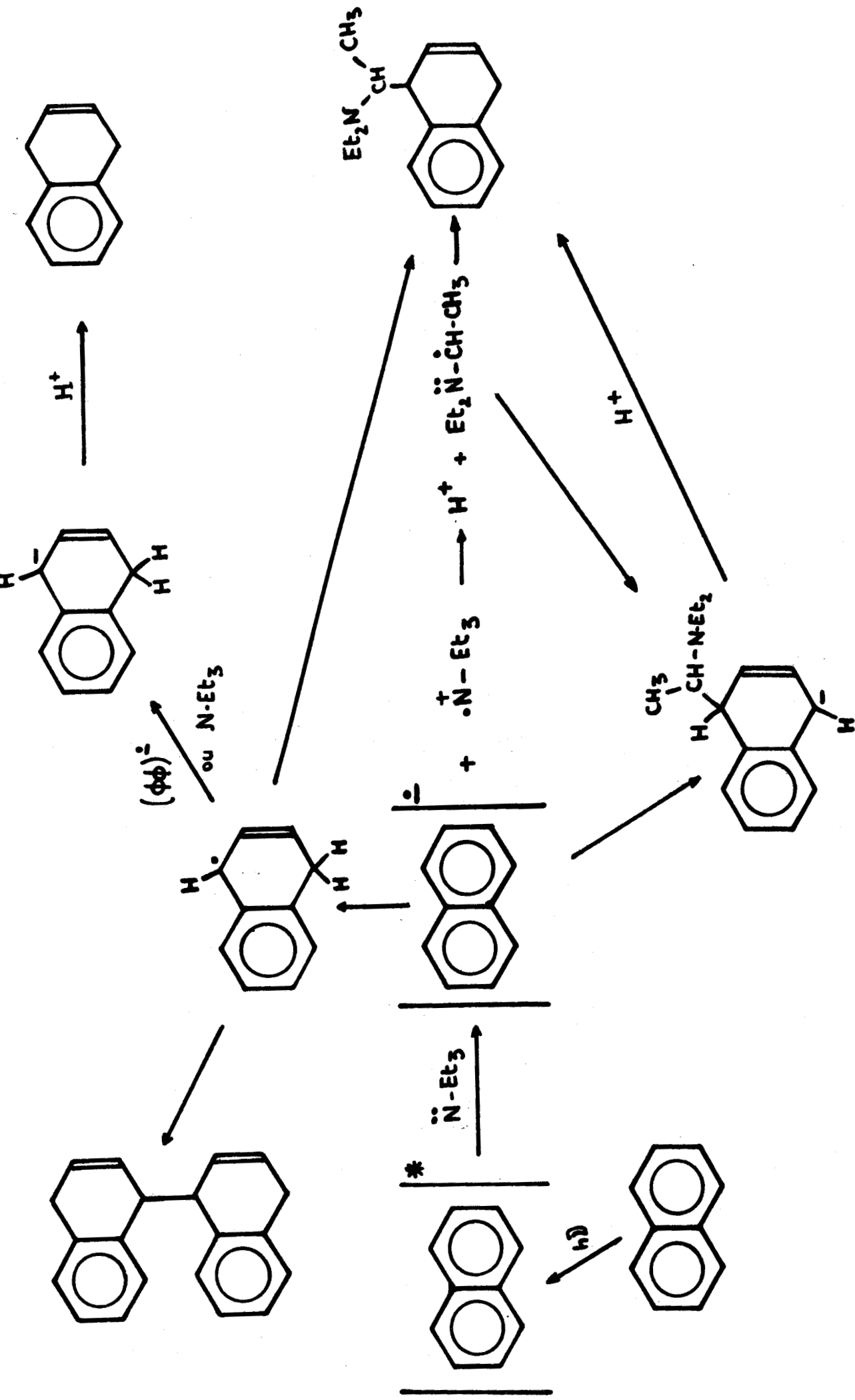
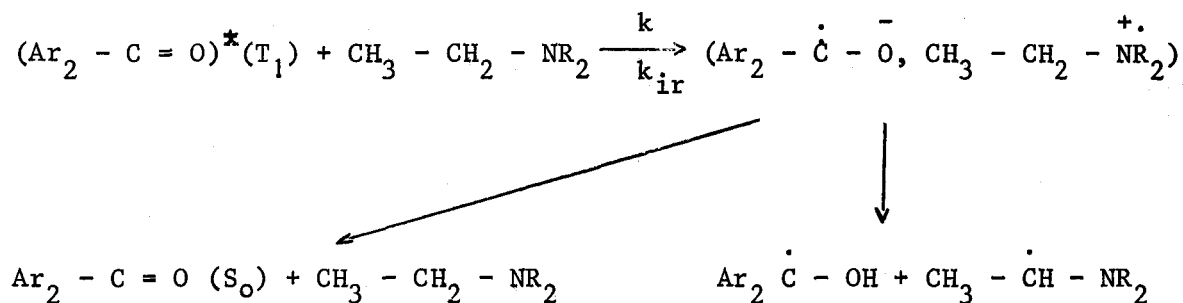


FIGURE 18

Le radical cation des amines est un intermédiaire invoqué également par DAVIDSON dans le cas de photoréduction de l'antracène et de l'acénaphthylène par la triéthylamine (33).

COHEN explique la photoréduction de cétones par une amine par le schéma réactionnel suivant (34) :

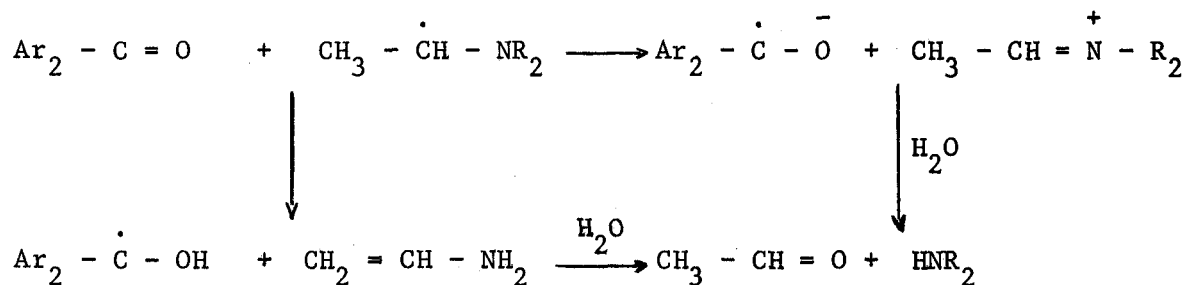


Le fait que la constante de vitesse  $k_{\text{ir}}$  croisse lorsque l'on passe d'une amine primaire à une amine secondaire et à une amine tertiaire est en faveur du mécanisme proposé. En effet cet ordre de réactivité varie en sens inverse du potentiel d'ionisation des amines (35).

Dans l'esprit de COHEN l'intermédiaire serait plus un complexe de transfert de charge qu'une paire d'ions.

Une des façons de vérifier si le radical cation de l'amine intervient dans la réaction est de contrôler si l'addition d'eau au milieu réactionnel conduit à la formation d'un aldéhyde. En effet COHEN a montré que lors de l'irradiation de la benzophénone dans de la triéthylamine, il y a formation d'acétaldéhyde (36).

Le schéma réactionnel qu'il propose est le suivant :



Lorsque la réaction est faite dans le benzène, COHEN a mis en évidence la formation de l'amine secondaire (34).

Par irradiation du benzo|b|thiophène en présence de propylamine et d'eau, il y a formation de méthyl-2 pentène-2 al et disparition du produit d'addition. L'aldéhyde résulte vraisemblablement de la crotonisation dans le milieu réactionnel du propanal.

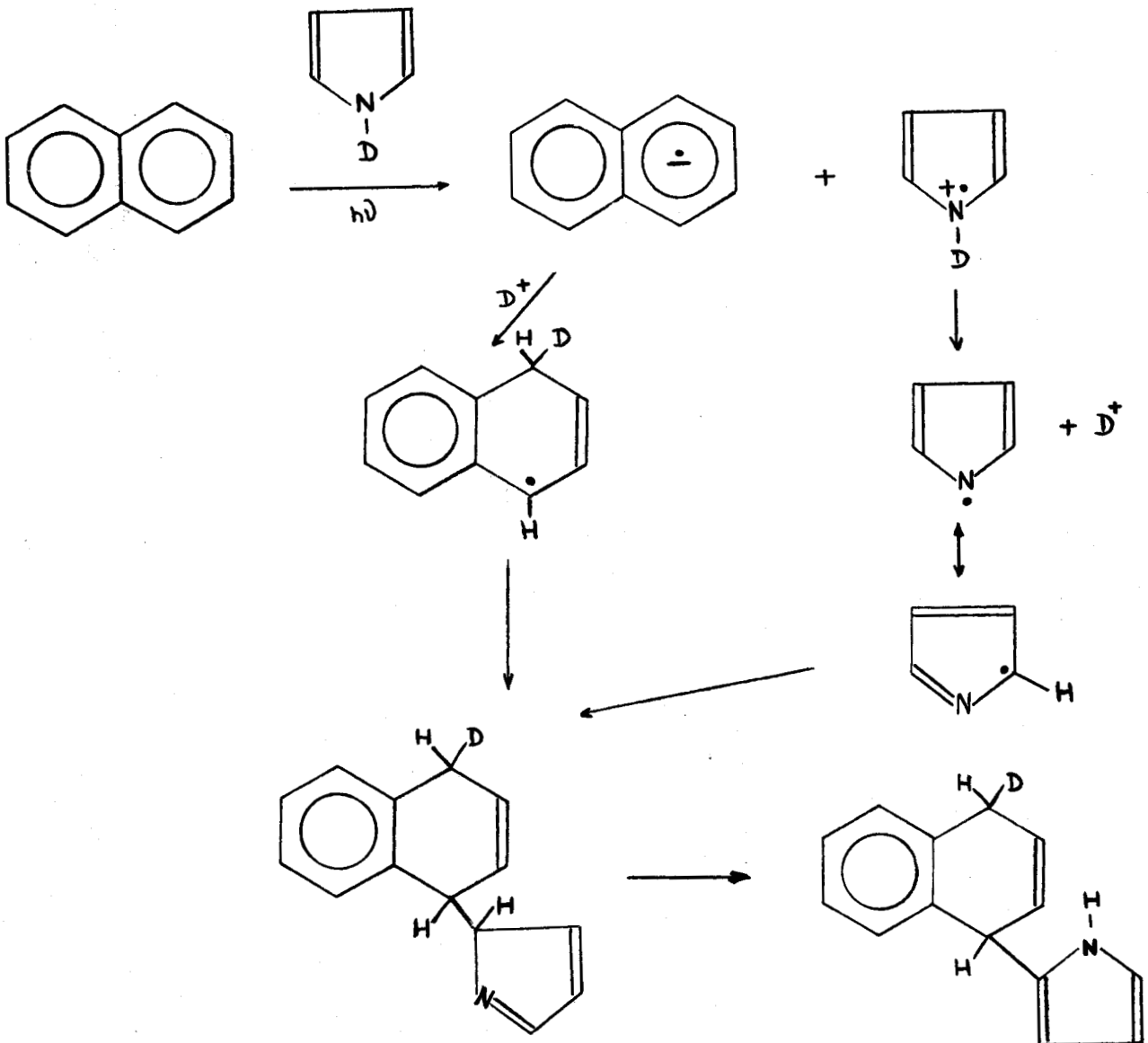
Nous avons vérifié que le naphthalène irradié dans ces conditions conduit également à cet aldéhyde.

Ceci nous conduit à penser que, comme le naphthalène ou la benzophénone, la photoréaction du benzo|b|thiophène avec une amine fait intervenir soit le couple radical cation de l'amine, radical anion du benzo|b|thiophène, soit un complexe de transfert de charge.

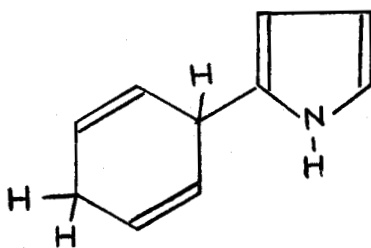
Dans le cas des réactions du benzo|b|thiophène avec les amines, il est probable que la réaction entre le radical anion du benzo|b|thiophène et le radical cation de l'amine a lieu avant que ce radical cation puisse, comme le propose COHEN dans le cas des cétones, évoluer vers un radical. En effet dans tous les produits isolés la liaison du cycle avec le substituant se fait par l'azote et non par le carbone en  $\alpha$  de l'azote.

Ceci serait en faveur d'un complexe de transfert de charge. Le propanal serait formé à partir du radical cation qui s'échapperait de la cage de solvant.

Une explication possible de la structure des produits obtenus en irradiant soit le benzène (37), soit le naphthalène, soit le benzo[b]thiophène en présence de pyrrole est résumée par le schéma suivant :



Le benzène conduit à



Des études ultérieures seront nécessaires pour prouver ce mécanisme.

## C O N C L U S I O N

--ooo0ooo--

Les résultats expérimentaux montrent que le comportement photochimique du benzo|b|thiophène vis-à-vis des amines et du pyrrole diffère de celui du thiophène. Il serait par contre très semblable à celui du benzène et du naphthalène. La première étape serait la formation d'un complexe de transfert de charge dans lequel le dérivé aromatique serait chargé négativement.

Des expériences sont actuellement en cours pour préciser le mécanisme réactionnel, notamment dans le cas de la photoaddition du pyrrole.

--ooo0ooo--

PARTIE EXPERIMENTALE

--oooOooo--

- SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART -

1 - Méthyl-2 benzob|thiophène (24,38) :

1-1 Préparation de l' $\alpha$  bromopropionaldéhyde (39)

150g de brome sont ajoutés sous agitation à un mélange maintenu à 5°C de 54,5g de propionaldéhyde, 54,5g d'acide acétique et 218g d'eau. Après disparition totale du brome, le mélange est distillé sous 65 mm de mercure avec un bain maintenu entre 50° et 60°. 120cm<sup>3</sup> de distillat énergiquement refroidi sont recueillis et traités par du chlorure de calcium pulvérisé. La phase organique qui démixe est décantée, séchée sur Ca Cl<sub>2</sub> puis distillée sous pression réduite :

$E_{60} = 43 - 46^{\circ}\text{C}$  Rendt. 65g (51%)

1-2 Préparation du (phénylthio)-2 propionaldéhyde

137g (IM) d' $\alpha$  bromopropionaldéhyde sont ajoutés sous agitation à un mélange de 110g de thiophénol (IM), 40g de soude (IM) et 133g d'eau. La température est maintenue en-dessous de 25°C. La phase organique extraite à l'éther, lavée à l'eau, séchée sur Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> est distillée sous pression réduite :

$E_{40} = 150^{\circ}\text{C}$  Rendt. 78g (47%)

1-3 Deshydrocyclisation du (phénylthio)-2 propionaldéhyde

un mélange de 39g de (phénylthio)-2 propionaldéhyde et 13g d'anhydride phosphorique est maintenu à 180°C pendant une heure sous agitation. Après hydrolyse à l'eau glacée de l'excès d'anhydride, extraction à l'éther, lavage et séchage sur Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, le méthyl-2 benzo|b|thiophène est distillé sous pression réduite :

$E_{53} = 144 - 148^{\circ}\text{C}$  F = 51°C Rendt. 23g (65%)

1-4 Purification du méthyl-2 benzo|b|thiophène

les traces de méthyl-3 benzo|b|thiophène présentes ont été éliminées par chromatographie sur alumine basique (activité I). Le méthyl-2 benzo|b|thiophène est élué le premier.

Contrôle par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire PPG - 100m - T = 120° - 0,5 bar N<sub>2</sub>.

2 - Méthyl-3 benzo|b|thiophène (25) :

Le mode opératoire est celui indiqué pour la préparation du méthyl-2 benzo|b|thiophène.

2-1 Préparation de la (phénylthio)-1 propanone<sub>2</sub>

la bromacétone a été remplacée par de la chloracétone.

$$E_{32}^{\circ} = 160 - 164^{\circ} \text{C} \quad F = 34 - 35^{\circ} \text{C} \quad \text{Rend. (89\%)}$$

2-2 Préparation du méthyl-3 benzo|b|thiophène

$$E_{35}^{\circ} = 142 - 146^{\circ} \text{C} \quad \text{Rend. 85\%}$$

purification par chromatographie sur alumine basique (act.I).

3 - Deutéro-2 benzo|b|thiophène (26) :

3-1 Préparation d'une solution à 0,25 M de butyllithium dans l'éther anhydre. (40).

3-2 Préparation du benzo|b|thienyllithium

par addition de la solution de butyllithium à une solution de 19g de benzo|b|thiophène sous atmosphère d'azote sec. Le mélange agité pendant une demi-heure prend une coloration rouge orangée.

3-3 Préparation du deutéro-2 benzo|b|thiophène

par hydrolyse de la solution de benzo|b|thienyllithium par 50 cm<sup>3</sup> d'eau lourde. La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>. Le deutéro-2 benzo|b|thiophène est distillé sous pression réduite puis chromatographié sur gel de silice.

$$E_{20} = 103 - 106^{\circ} \text{C} \quad F = 30 - 32^{\circ} \text{C}$$



- I R R A D I A T I O N S -

- Les solutions ( $5.10^{-2}$  M/l de benzo|b|thiophène étudié ) sont irradiées dans un réacteur en quartz de 1,5 litre : (réacteur rayonet R.S. - Lampes pratiquement monochromatiques à 2537 Å).

La durée des irradiations n'excède pas 24 heures.

Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le brut de réaction est chromatographié sur gel de silice (Merck/O,05-0,2mm).

Les produits de réaction séparés sont purifiés par chromatographie préparative en phase vapeur (Autoprep A 700 - colonne 10% Apiezon L sur chromosorb W de 1,5m - T = 200°).

- Chaque irradiation a été doublée d'une réaction thermique de même durée, par mise à reflux de la solution étudiée en absence de lumière.

Tous les tests ont été négatifs.

- Les analyses élémentaires ont été effectuées au service central de microanalyse du C.N.R.S..

Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 (Référence interne TMS, solvant  $CCl_4$ ).

Les spectres de masse ont été pris dans le laboratoire du Professeur J. GORE à la Faculté des Sciences de LYON sur un appareil MAT-CH5.

1 - Irradiations dans la propylamine :

1-1 Benzo|b|thiophène

Formation de N propylamino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophène avec un rendement de 8 à 10%.

Analyse  $C_{11} H_{15} N S$

	C%	H%	N%	S%
calculé	68,35	7,82	7,25	16,56
trouvé	68,72	7,83	7,20	16,94

1-2 Deutéro-2 benzo|b|thiophène

Formation de deutéro-2 N propylamino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophène (Rend. 8 à 10%).

2 - Irradiation dans la pipéridine :

2-1 Benzo|b|thiophène

Formation de pipéridino-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophène

(Rendt. 12 à 14%).

Analyse C<sub>13</sub> H<sub>17</sub> N S

	C%	H%	N%	S%
calculé	71,20	7,82	14,59	6,39
trouvé	70,93	7,63	15,18	6,18

3 - Irradiations dans la propylamine en présence d'eau :

3-1 Naphtalène

Irradiation pendant vingt quatre heures d'un mélange de 3,5g de naphtalène, 35 cm<sup>3</sup> d'eau et 350 cm<sup>3</sup> de propylamine. La majeure partie de la propylamine est distillée. La phase aqueuse décantée contient du méthyl-2 pentène-2 al, caractérisé par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone.

2,4 D.N. P.H. F° = 162 - 163°C

3-2 Benzo|b|thiophène

Le mode opératoire est identique au précédent.

Formation de méthyl-2pentène-2 al.

2,4 D.N.P.H. F = 162 - 163°C

4 - Irradiations en présence de pyrrole :

4-1 Benzo|b|thiophène

Solvant : alcool éthylique ou acétonitrile.

Formation de (pyrrolyl-2)-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophène

(Rendt. 15 à 20%).

Par suite de l'instabilité du composé, l'analyse élémentaire n'a pas donné de résultats satisfaisants.

4-2 Deutéro-2 benzo|b|thiophène

Formation de deutéro-2(pyrrolyl-2)-3 dihydro-2,3 benzo|b|thiophène (Rendement de l'ordre de 15%).

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

--=ooo0ooo--

- (1) A. LABLACHE-COMBIER et M.A. REMY  
Bull. Soc. Chim., 1971, 2, 679.
- (2) E.E. VANTAMELEN et Tr. H. WHITESIDES  
J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 6911.
- (3) H. HIRAOKA  
J. Phys. Chem., 1970, 74, 574.
- (4) A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER  
Chem. Comm., en cours de publication.
- (5) H. WYNBERG et H. VAN DRIEL  
J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 3998.
- (6) H. WYNBERG, R.M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G.E. BEEKHUIS  
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 5047.
- (7) H. WYNBERG, H. VAN DRIEL, R.M. KELLOG et J. BUTER  
J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 3487.
- (8) H. WYNBERG, G.E. BEEKHUIS, H. VAN DRIEL et R.M. KELLOG  
J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 3498.
- (9) H. WYNBERG, R.M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G.E. BEEKHUIS  
J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 3501.
- (10) A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER  
Chem. Comm., 1969, 524.
- (11) A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER  
Tetrahedron, 1971, 5, 1059.
- (12) E.F. ULLMAN et B. SINGH  
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1844.
- (13) H. GOTH et H. SCHMID  
Chimia, 1966, 20, 148.

- (14) H. TIEFENTHALER, W. DORSCHSELN, H. GOTH et H. SCHMID  
Tetrahedron Letters, 1964, 2999.
- (15) H. TIEFENTHALER, W. DORSCHSELN, H. GOTH et H. SCHMID  
Helv. Chim. Acta, 1967, 50, 2244.
- (16) J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET  
Chem. Comm., 1969, 1018.
- (17) A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET  
Travaux non publiés.
- (18) M. OHASHI, A. IIO et T. YONEZAWA  
Chem. Comm., 1970, 1148.
- (19) W.E. HAINES, R.W. HELM, L. COOK et J.S. BALL  
J. Phys. Chem., 1956, 60, 549.
- (20) W.E. HAINES, L. COOK et J.S. BALL  
J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5213.
- (21) D.C. NECKERS, J.H. DOPPER et H. WYNBERG  
Tetrahedron Letters, 1969, 34, 2913.
- (22) W. SASSE, P. COLLINS et D.B. ROBERTS  
Tetrahedron Letters, 1969, 54, 4791.
- (23) D.C. NECKERS, J.H. DOPPER et H. WYNBERG  
J. Org. Chem., 1970, 35, 1582.
- (24) E.G.G. WERNER  
Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 1949, 68, 509.
- (25) L. VIO  
C.R. Acad. Sci., 1963, 257, 459.
- (26) D. CAGNIANT, P. CAGNIANT et J. TRIERWEILER  
Bull. Soc. Chim., 1969, 2, 604.
- (27) L.M. JACKMAN et S. STERNHELL  
Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic  
Chemistry - 2ème Edition.  
Pergamon Press, New-York, 1969, T. 5, p. 209.
- (28) G.M. BADGER et B.J. CHRISTIE  
J. Chem. Soc., 1956, 3438.
- (29) K. HIRAYAMA  
Handbook of U.V. and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds.  
1ère Edition.  
Plenum Press Data Division, New-York, 1967.

- (30) M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH et A. GILBERT  
Chem. Comm., 1967, 862.
- (31) J.J. Mc CULLOUGH, C.W. HUANG et W.S. WU  
Chem. Comm., 1970, 1368.
- (32) J.A. BARLTROP et R.J. OWER  
Chem. Comm., 1970, 1462.
- (33) R.S. DAVIDSON  
Chem. Comm., 1969, 1450.
- (34) S.G. COHEN et N. STEIN  
J. Chem. Soc., 1969, 91, 3690.
- (35) R. KISER  
Tables of Ionization Potentials Atomic Energy Commission (Juin 1960)  
T. 1D, p. 6142.
- (36) S.G. COHEN, N. STEIN et H.M. CHAO  
J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 522.
- (37) M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH et A. GILBERT  
Chem. Comm., 1967, 263.
- (38) L. VIO  
Thèse - Paris 1964.
- (39) J.U. NEF  
Annalen, 1905, 335, 264.
- (40) A.I. VOGEL  
Practical Organic Chemistry, 3ème Edition  
Longmans, Londres, 1956, p. 932.

--oooOooo--