

50376
1974
134

N° d'ordre : 309

50376
1974
134

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Axel COUTURE

**PHOTORÉACTIVITÉ D'HÉTÉROCYCLES
AROMATIQUES A CINQ CHAINONS
EN PRÉSENCE D'AMINES PRIMAIRES**



Soutenue le 10 Juillet 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury : MM.

C. LOUCHEUX
A. LABLACHE-COMBIER
C. PÁRKÁNYI
J. P. PETE
H. OFENBERG

Président
Directeur du Travail

Examineurs

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres-

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. RACZY Ladislas	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Remi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gerard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

M. LOUCHET Pierre
M. MAHIEU Jean-Marie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine
M. MAIZIERES Christian
M. MALAUSSENA Jean-Louis
M. MESSELYN Jean
M. MOTZKIN Joseph
M. MONTUELLE Bernard
M. NICOLE Jacques
M. PAQUET Jacques
M. PARSY Fernand
M. PECQUE Marcel
M. PERROT Pierre
M. PERTUZON Emile
M. PONSOLLE Louis
M. POVY Jean-Claude
M. ROGALSKI Marc
M. ROY Jean-Claude
M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SOMME Jean
Mlle SPIK Geneviève
M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WERNER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

I.U.T. Lille
Physique (I.U.T. Lille)
Géographie et Aménagement Spatial
I.E.E.A.
Sciences Economiques et Sociales
Physique
Mathématiques
I.U.T. Lille
Chimie (E.N.S.C.L.)
Sciences Appliquées
Mathématiques
Chimie (Béthune)
Chimie
Biologie
Chimie (Valenciennes)
Sciences Appliquées
Mathématiques
Biologie
Psychologie
Chimie
Géographie
Chimie Biologique
Calais
Sciences Appliquées
Sciences Economiques et Sociales
Chimie Physique
Génie Mécanique (Béthune)
Informatique (I.U.T. Lille)
Géologie
Mathématiques

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique Physique, sous la direction de Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER. Qu'il trouve ici le témoignage de la respectueuse admiration qu'il m'a toujours inspirée, ainsi que l'expression de ma reconnaissance tant pour les conseils et les encouragements précieux qu'il m'a prodigués durant ce travail que pour m'en avoir fourni l'objet.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs les Professeurs C. PÁRKÁNYI et J.P. PETE qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi au Docteur H. OFENBERG dont l'amicale collaboration m'a été bénéfique et qui a bien voulu faire partie de ce jury.

A mes Parents.

A ma Femme.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE I :</u>	 3
INTRODUCTION	4
I - REACTIONS DE PHOTOISOMERISATION DANS LESQUELLES LES INTERMEDIAIRES SONT CONNUS -	5
A) LES ISOXAZOLES	5
B) LES OXAZOLES	7
C) LES FURANNES	7
D) LES PYRROLES	9
II - REACTIONS DE PHOTOISOMERISATION DANS LESQUELLES LES INTERMEDIAIRES NE SONT QUES POSTULES -	9
A) LES ZWITTERIONS	9
B) LES INTERMEDIAIRES BICYCLIQUES	10
C) LES INTERMEDIAIRES ISSUS D'UNE CONTRACTION DE CYCLE	11
III - LE CAS PARTICULIER DU THIOPHENE -	12
A) MECANISME PAR CONTRACTION-EXPANSION DE CYCLE	12
B) MECANISME PAR ZWITTERION	13
C) MECANISME PAR TORSION DE CYCLE	13
D) MECANISME PAR ISOMERIE DE VALENCE	14
E) MECANISME DE VAN TAMELEN	14

CONCLUSION	16
BIBLIOGRAPHIE	
<u>CHAPITRE II :</u>	17
INTRODUCTION	19
I - CONDITIONS EXPERIMENTALES -	20
A) CONDITIONS DE L'IRRADIATION	20
B) PRODUITS DE DEPART	20
- Thiophènes	20
- Solvant	20
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -	21
III - MECANISMES DE FORMATION D'UN PYRROLE PAR IRRADIATION DU THIOPHENE DANS UNE AMINE PRIMAIRE -	21
A) MECANISME PAR CONTRACTION-EXPANSION DE CYCLE	22
B) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN COMPOSE BICYCLIQUE	22
C) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN ZWITTERION	24
D) MECANISME FAISANT INTERVENIR UNE TORSION DE CYCLE	25
CONCLUSION	26
IV - MECANISMES DE FORMATION D'UN OU DE DEUX PYRROLES A PARTIR DES METHYL-3 et METHYL-2 THIOPHENE -	26
V - MECANISMES DE FORMATION D'UN OU DE DEUX PYRROLES A PARTIR DES QUATRE DIMETHYLTHIOPHENES -	30
CONCLUSION	33
PARTIE EXPERIMENTALE	34
BIBLIOGRAPHIE	

<u>CHAPITRE III :</u>	42
I - LA SERIE FURANNIQUE -	43
A) RESULTATS EXPERIMENTAUX	43
B) MECANISME DE FORMATION DE PYRROLES A PARTIR DE FURANNES	43
C) DISCUSSION DES RESULTATS - ETUDE COMPARATIVE	44
a) Les pyrroles ne se forment qu'à partir d'un intermédiaire cyclopropénique	44
b) Les pyrroles ne se forment pas uniquement à partir d'un intermédiaire	45
c) Les pyrroles se photoréarrangent au cours de la photolyse	48
C _b) ETUDE DES PROCESSUS CONCURRENTIELS a et b DU SCHEMA 3 -	48a
II - LE CAS PARTICULIER DES DIPHENYL-2,5 OXAZOLE et 3,5 ISOXAZOLE -	49
A) INTRODUCTION	49
B) DETAILS EXPERIMENTAUX	49
C) LES RESULTATS	50
D) DISCUSSION DES RESULTATS	50
CONCLUSION	52
PARTIE EXPERIMENTALE	54
BIBLIOGRAPHIE	

<u>CHAPITRE IV :</u>	66
INTRODUCTION	67
I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES -	67
II - LA METHODE -	68
III - RESULTATS DE FONCTIONNEMENT -	69
IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION -	70
A) RESULTATS SPECTROSCOPIQUES	70
B) INTERPRETATION DES RESULTATS	70
CONCLUSION	72
BIBLIOGRAPHIE	72

<u>CHAPITRE V :</u>	72
INTRODUCTION	73
I - PHOTOLYSE DANS DES SOLVANTS NEUTRES -	75
II - PHOTOLYSE DANS LA PROPYLAMINE -	75
III - PHOTOLYSE DANS UNE AMINE II ^{re} et III ^{re} -	76
IV - ETUDE DU PROCESSUS DE FORMATION DU PRODUIT DIHYDRO -	76
V - DETERMINATION DE LA PROVENANCE DES HYDROGENES EN 1 et 4 DU PRODUIT DIHYDRO -	77
VI - MECANISME -	78
- COMPORTEMENT DE LA PROPYLAMINE -	81
CONCLUSION	83
PARTIE EXPERIMENTALE	83
BIBLIOGRAPHIE	83

I N T R O D U C T I O N

Le travail que nous avons effectué s'insère dans le cadre général des études en cours au Laboratoire sur les réactions photochimiques des hétérocycles aromatiques à cinq et six chaînons.

Les hétérocycles aromatiques hexagonaux peuvent être le siège de réaction d'isomérisation. C'est le cas par exemple des diazines (1), de la pyridine (2) et des sels de pyrilium (3). La plupart des composés azaaromatiques à six chaînons (pyridine, quinoléine, isoquinoléine, quinoxaline, acridine, etc...) peuvent également donner lieu à des réactions de photoaddition-photosubstitution (4). Ces molécules irradiées dans des solvants tels qu'un hydrocarbure saturé, un alcool ou un éther voient certains de leurs hydrogènes, portés par le cycle, être substitués par des radicaux dérivant du solvant (5,6,7,8).

Par opposition, les hétérocycles monocycliques aromatiques à cinq chaînons sont beaucoup plus souvent le siège de réaction de photoisomérisation que de photosubstitution. On peut citer, à titre d'exemple, l'isomérisation de l'isoxazole en oxazole (9) et des isothiazoles en thiazoles (10). Des réactions de photoaddition ont été observées dans des systèmes bicycliques tels que le benzo(b)thiophène (11).

La première partie de notre travail a consisté en une tentative de mise en évidence par voie chimique des espèces intermédiaires se produisant lors de l'irradiation d'un hétérocycle à cinq chaînons, qui a fait par ailleurs l'objet de très nombreux travaux : LE THIOPHENE.

Les résultats que nous avons acquis nous ont amenés à prolonger cette étude d'abord au cas du Furanne et de l'isoxazole , qui sont des hétérocycles voisins, puis à celui du diphényl-2,3 benzo(b)furanne.

L'essentiel de nos travaux dans ce domaine sera résumé en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre nous exposerons les principaux résultats des études antérieures se rapportant à la photochimie de composés aromatiques pentagonaux. Nous en retiendrons surtout les différents types de mécanisme proposés pour rendre compte de leurs photoisomérisations.

Dans le second chapitre nous exposerons nos résultats sur le Thiophène et ses dérivés mono et diméthylés. Sans aborder véritablement la discussion, nous tenterons d'expliquer ces résultats en invoquant différentes formes intermédiaires possibles pour n'en retenir que les plus probables.

Le troisième chapitre contiendra les résultats expérimentaux obtenus avec d'autres systèmes hétérocycliques voisins : Furanne et Isoxazole. Une étude comparative fixera les limites des intermédiaires postulés dans le second chapitre et permettra l'émission d'une hypothèse de mécanisme plus générale.

Le quatrième chapitre sera consacré à une tentative de caractérisation spectroscopique des entités intermédiaires suggérées.

Le cinquième chapitre relatera un effet de solvant original dans le photoréarrangement du diphenyl-2,3 benzo(b)furanne.

Chacun de ces chapitres sera suivi d'une partie expérimentale qui rassemblera d'une part les différentes méthodes de synthèse que nous avons utilisées pour la préparation des produits de départ et des composés témoins et d'autre part les résultats analytiques obtenus au cours de l'étude.

--ooo0ooo--

INTRODUCTION

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

-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-

- (1) F. LAHMANI, N. IVANOFF et M. MAGAT
C.R. Acad. Sci. 263, 1005 (1966).
- (2) S. CAPLAIN et A. LABLACHE-COMBIER
Chem. Comm. 1247 (1970).
- (3) J.A. BARLTROP, K. DAWES, A.C. DAY et A.J.H. SUMMERS
Chem. Comm. 1240 (1972).
- (4) Pour une revue sur ce sujet voir :
A. LABLACHE-COMBIER dans "Eléments de photochimie avancée"
P. Courtot Editeur Hermann, Paris, 289 (1972).
- (5) S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tétrahédron 27, 3541 (1971).
- (6) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tétrahédron 27, 4687 (1971).
- (7) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER
et B. PLANCKAERT
Tétrahédron 28, 3511 (1972).
- (8) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
soumis pour publication à Can. J. Chem.
- (9) E.F. ULLMANN et B. SINGH
J. Amer. Chem. Soc. 89, 6911 (1967).
- (10) J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET
Chem. Comm. 1018 (1969).
- (11) P. GRANDCLAUDON et A. LABLACHE-COMBIER
Chem. Comm. 893 (1971).
P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI
Tétrahédron 29, 651 (1973).

C H A P I T R E I

PHOTOCHIMIE DES HETEROCYCLES AROMATIQUES A CINQ CHAINONS

INTRODUCTION

I - REACTIONS DE PHOTOISOMERISATION DANS LESQUELLES LES INTERMEDIAIRES SONT CONNUS -

- A) LES ISOXAZOLES
- B) LES OXAZOLES
- C) LES FURANNES
- D) LES PYRROLES

II - REACTIONS DE PHOTOISOMERISATION DANS LESQUELLES LES INTERMEDIAIRES NE SONT QUE POSTULES -

- A) LES ZWITTERIONS
- B) LES INTERMEDIAIRES BICYCLIQUES
- C) LES INTERMEDIAIRES ISSUS D'UNE CONTRACTION DE CYCLE

III - LE CAS PARTICULIER DU THIOPHENE -

- A) MECANISME PAR CONTRACTION-EXPANSION DE CYCLE
- B) MECANISME PAR ZWITTERION
- C) MECANISME PAR TORSION DE CYCLE
- D) MECANISME PAR ISOMERIE DE VALENCE
- E) MECANISME DE VAN TAMELEN

CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

On sait depuis longtemps que les composés aromatiques à cinq chaînons sont le siège de réactions de photoisomérisation (1). Le but des recherches qui ont été effectuées jusqu'à présent dans ce domaine est de déterminer la structure des produits de réaction ainsi que la nature des intermédiaires réactionnels. Or, si les exemples de photoisomérisation sont très nombreux, rares sont les cas où la structure de ces intermédiaires a pu être prouvée de façon certaine.

L'objet de ce chapitre est de dégager, à travers la photochimie des composés aromatiques à cinq chaînons, les grands types d'intermédiaires postulés dans la littérature.

La première partie sera consacrée à la description des réactions pour lesquelles les intermédiaires ont été isolés ou piégés ; la seconde à celle des réactions où les intermédiaires n'ont été que postulés. Les structures retenues sont celles qui fournissent une explication valable aux photoisomères obtenus expérimentalement.

Le comportement photochimique du Thiophène fera l'objet d'un examen particulier.

--ooo0ooo--

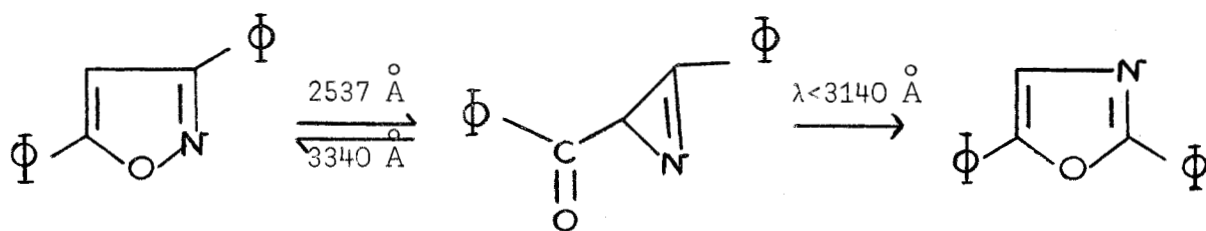
I - RÉACTIONS DE PHOTOISOMÉRIISATION DANS LESQUELLES LES INTERMÉDIAIRES SONT CONNUS -

Les seuls composés pour lesquels la structure des intermédiaires des réactions de photoisomérisation a été prouvée de façon certaine se limitent à des isoxazoles, des oxazoles, des furannes et des pyrroles.

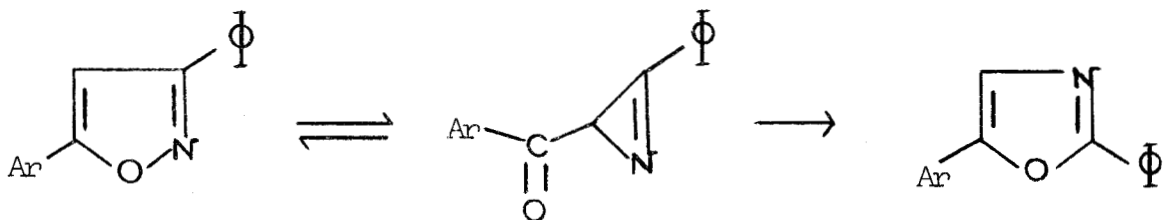
A) LES ISOXAZOLES :

Si le benzène est le produit auquel on se réfère lorsqu'on discute de la photoisomérisation des dérivés aromatiques à six chaînons, l'hétérocycle qui sert de modèle à l'étude du photoréarrangement des composés aromatiques à cinq chaînons est le diphényl-3,5 isoxazole.

Le photoréarrangement fait intervenir dans ce cas une contraction du cycle aromatique, l'intermédiaire réactionnel est stable et a pu être isolé. Ainsi, Singh et Ullmann (2) ont montré que le diphényl-3,5 isoxazole s'isomérisait en une azirine qui peut à son tour se cycliser en oxazole ou en isoxazole suivant la longueur d'onde employée.



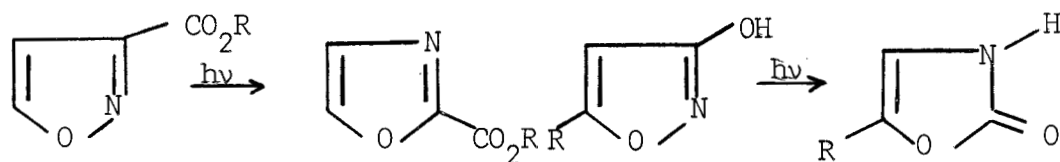
D'autres composés de la même famille sont le siège de réaction du même type, par exemple (3) :



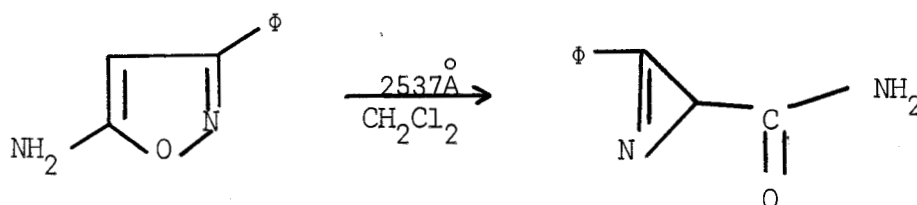
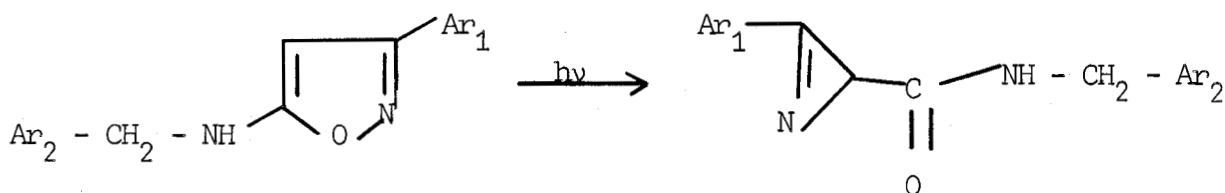
Ar = naphtyl

L'étude spectroscopique de cette réaction a permis de montrer que l'isomérisation de l'isoxazole en azirine est une réaction de singulet, alors que le passage inverse se fait par le triplet de l'azirine.

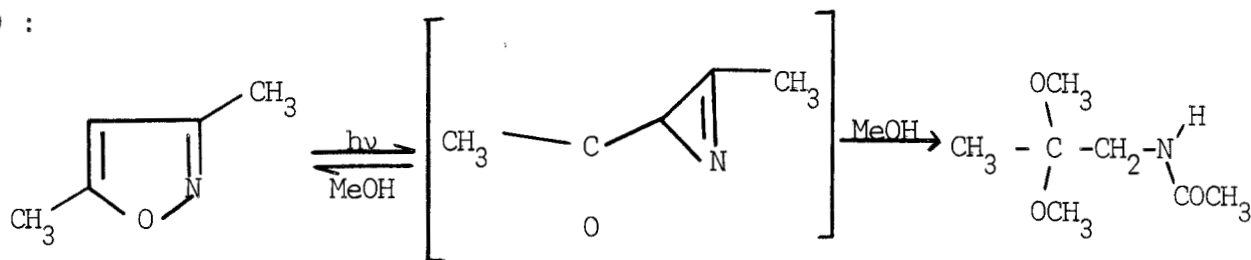
Ces réactions d'isomérisation d'isoxazoles en oxazoles sont généralisables à d'autres dérivés et si dans certains cas aucune azirine n'a pu être isolée, comme par exemple dans les deux isomérisations suivantes, (4,5) :



dans beaucoup d'autres elle constitue un des produits principaux de la réaction. C'est le cas notamment des réactions suivantes :

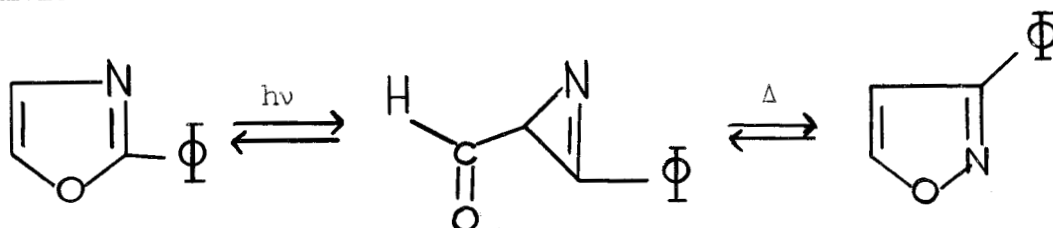


Enfin, dans quelques cas assez rares, ni l'azirine, ni l'oxazole n'ont pu être isolés. Il se forme des produits provenant d'une réaction du solvant sur l'azirine intermédiaire. C'est notamment le cas dans l'exemple suivant (8) :



B) LES OXAZOLES :

La photochimie des oxazoles est moins bien connue que celles des isoxazoles et dans cette série, seuls Kojima et Maeda (9) sont parvenus à isoler une azirine, la formyl-3 phényl-2 azirine, lors de la photoisomérisation du phényl-2 oxazole en phényl-3 isoxazole.



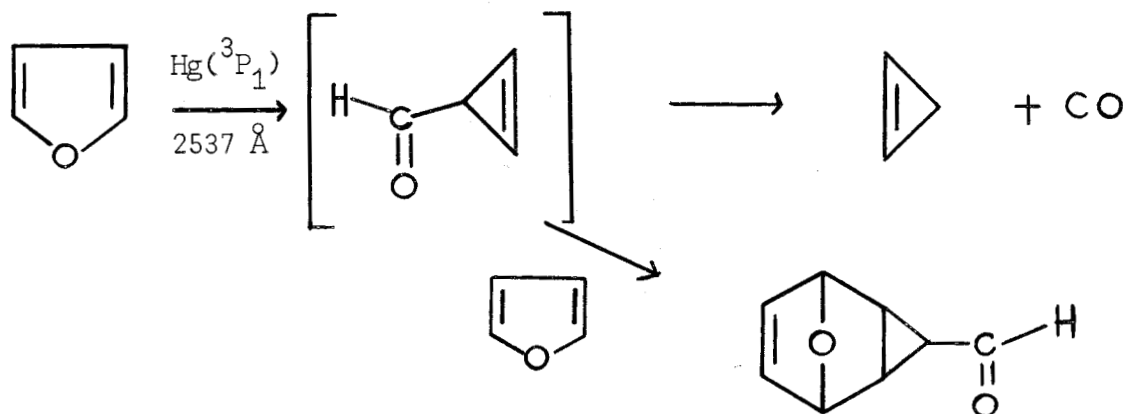
C) LES FURANNES :

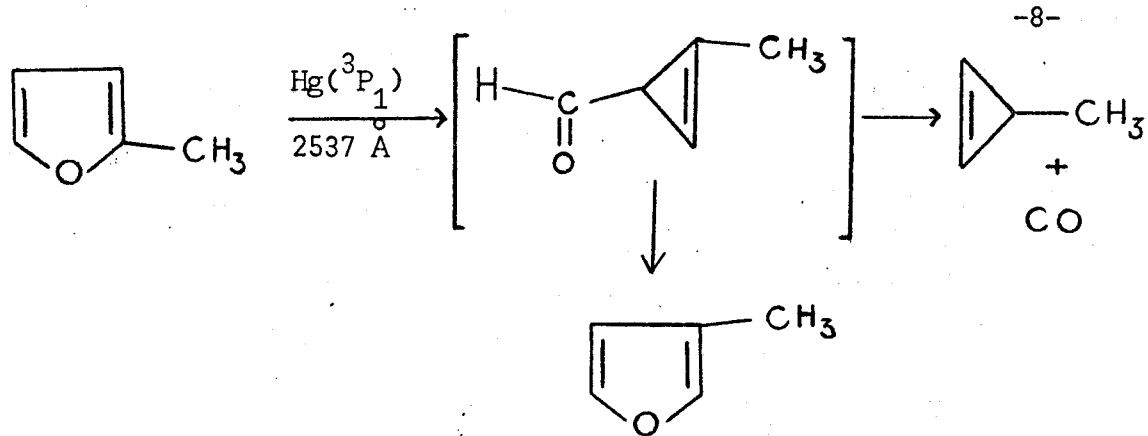
Les photoisomérisations du furanne et de ses dérivés se déroulent suivant un mécanisme si ilaire à celui décrit précédemment.

La première étape correspond à une contraction du cycle furannique : elle est suivie par une expansion de l'intermédiaire cyclopropénique formé avec une nouvelle répartition des atomes de carbone.

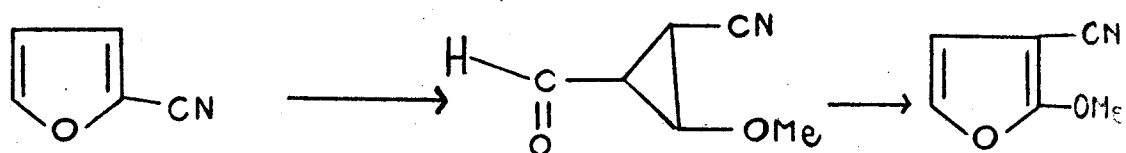
Les cyclopropényl cétones ou aldéhydes obtenus après contraction ont pu être isolés dans quelques cas très simples = diméthyl-2,5 (10) et diterbutyl-2,5 furanne (11).

Si l'acte primaire de la réaction semble être chaque fois une contraction de cycle, les cyclopropénylcétones formées conduisent très vite, surtout lorsque la réaction a lieu en phase vapeur, à des produits de fragmentation, d'isomérisation et même d'addition. C'est le cas notamment du furanne et de son dérivés méthylé en 2 (12) :

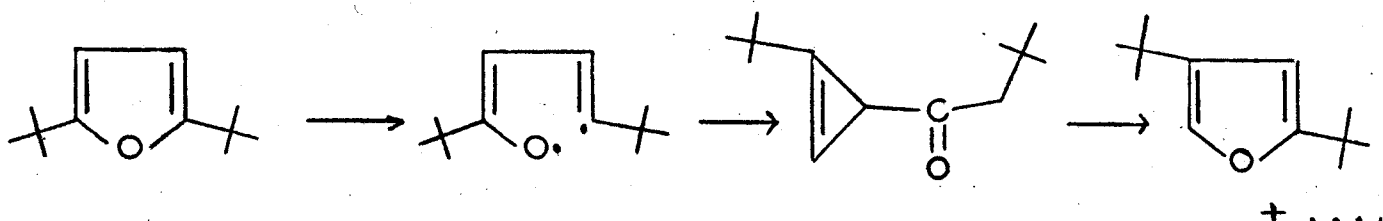




L'introduction de groupements cyano stabilise remarquablement l'espèce intermédiaire qui peut ainsi être piégée par le méthanol (13) :



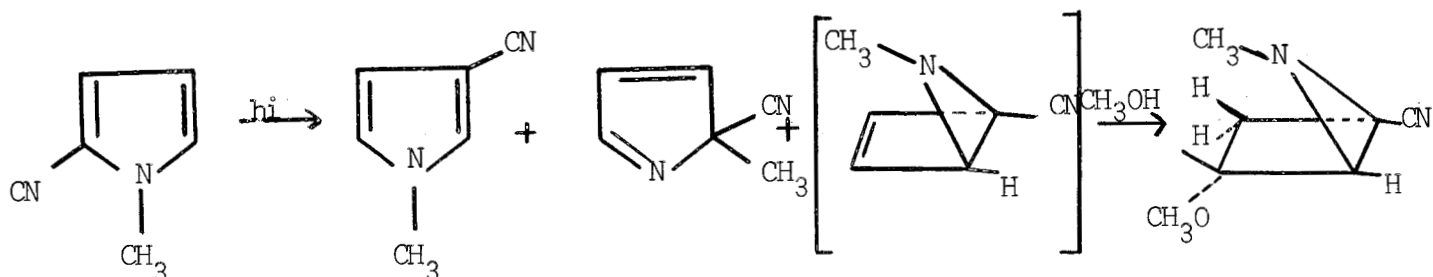
Van Tamelen fait remarquer que la formation de ces cyclopropényl cétones peut être due à une coupure homolytique de la liaison O-C substitué du furanne. Dans le cas du diterbutyl-2,5 furanne où la cyclopropénylcétone a été isolée, la réaction peut s'écrire (11) :



Les exemples qui viennent d'être examinés sont les mieux connus. Même si dans certains cas le mécanisme de contraction-expansion de cycle ne permet pas de rendre compte de la structure de tous les produits obtenus, ce mécanisme est celui par lequel se réarrangent principalement les furannes et les isoxazoles.

D) LES PYRROLES :

Hiraoka a piégé un intermédiaire bicyclique en irradiant le N-méthyl cyano-2 pyrrole dans le méthanol (13) :



S'il y a tout lieu de penser que l'isomérisation du cyano-2 pyrrole en cyano-3 passe également par un intermédiaire bicyclique, bien qu'il n'ait pu être piégé par le méthanol (14), les isomérisations de dérivés du pyrrole ne se font pas toutes suivant le schéma simple précédent. Des intermédiaires ioniques (15) ou radicalaires (16) doivent être également invoqués dans certains cas pour rendre compte des résultats expérimentaux.

L'étude du comportement photochimique des autres systèmes aromatiques à cinq chaînons fait apparaître une plus grande complexité des phénomènes. Dans la majorité des cas les intermédiaires des réactions de photoréarrangement ne peuvent être que déduits de la structure des photoproduits obtenus.

II - RÉACTIONS DE PHOTOISOMÉRIISATION DANS LESQUELLES LES INTERMÉDIAIRES NE SONT QUE POSTULÉS -

A) LES ZWITTERIONS :

Ce type d'intermédiaire préconisé par Wynberg pour expliquer les photoisomérisations dans la série Thiophénique (17) peut permettre également de rendre compte des photoréarrangements de certains thiazoles et isothiazoles.

Le mécanisme proposé dans ces trois cas fait intervenir un état intermédiaire tricyclique dans lequel les orbitales 3d du soufre interagissent avec les atomes de carbone en position 2 et 3.

Ohashi et ses collaborateurs évoquent aussi la possibilité d'un tel intermédiaire lors des photoisomérisations décrites dans le schéma 1 (18).

D'après Pollet et Lablache-Combiér (19), la photoisomérisation des méthylisothiazoles se déroule probablement par un mécanisme similaire (19)(schéma 2).

Metzger et Riou (20,21), par contre, n'ont pas retenu l'éventualité de tels intermédiaires ioniques dans le cas des phénylthiazoles et isothiazoles. Beaucoup en effet de leurs photoisomères obtenus expérimentalement ne peuvent s'expliquer par un tel mécanisme. De plus, contrairement à Pollet et Lablache-Combiér, ils n'ont constaté aucune influence de la polarité des solvants sur la nature et les proportions relatives des photoisomères obtenus (22).

Pratiquement, aucun intermédiaire zwitterionique n'est invoqué dans la photochimie d'autres systèmes aromatiques à cinq chaînons. Par contre un mécanisme par une isomérisation de valence, analogue à celle observée dans la Photochimie du benzène et de ses dérivés, a souvent été proposé.

B) LES INTERMÉDIAIRES BICYCLIQUES :

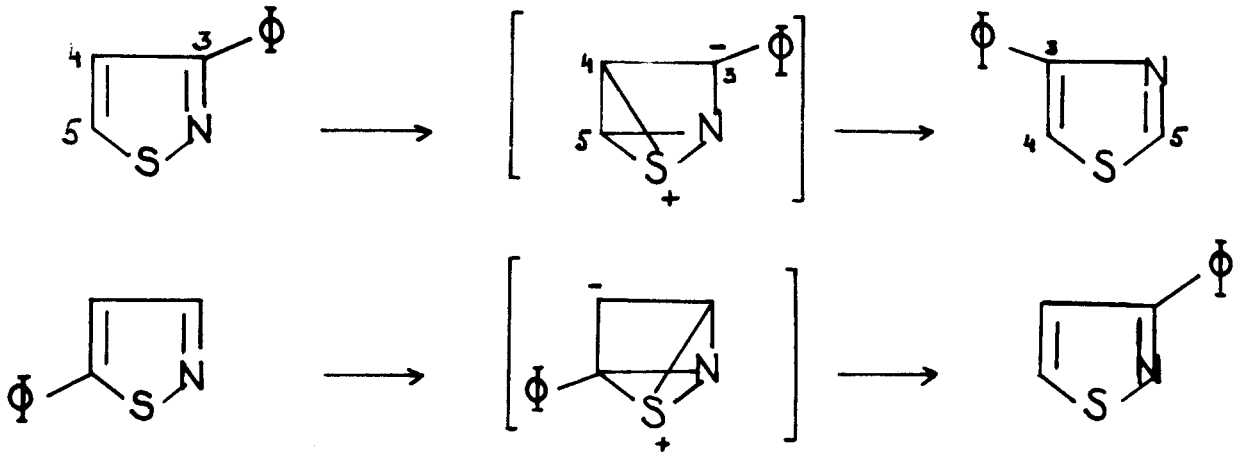
Il semble que le photoréarrangement de nombreux hétérocycles aromatiques pentagonaux passe par l'intermédiaire de composés bicycliques, instables, non aromatiques. Ces composés, qui peuvent être comparés au benzène de Dewar, se réaromatisent ensuite et conduisent ainsi aux photoisomères.

1° - Vermin, Metzger et Riou sont parvenus à expliquer la plupart des résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus lors des photoisomérisations des phénylthiazoles et isothiazoles grâce à des intermédiaires bicycliques. Des calculs effectués selon la méthode de Hückel leur ont permis de prévoir la liaison qui a le plus de chance de se rompre dans l'état excité et la façon dont le diradical ainsi formé va se recombiner pour conduire à un intermédiaire bicyclique. Celui-ci peut ensuite se réaromatiser ou s'ioniser à son tour par un mécanisme analogue au précédent (20).

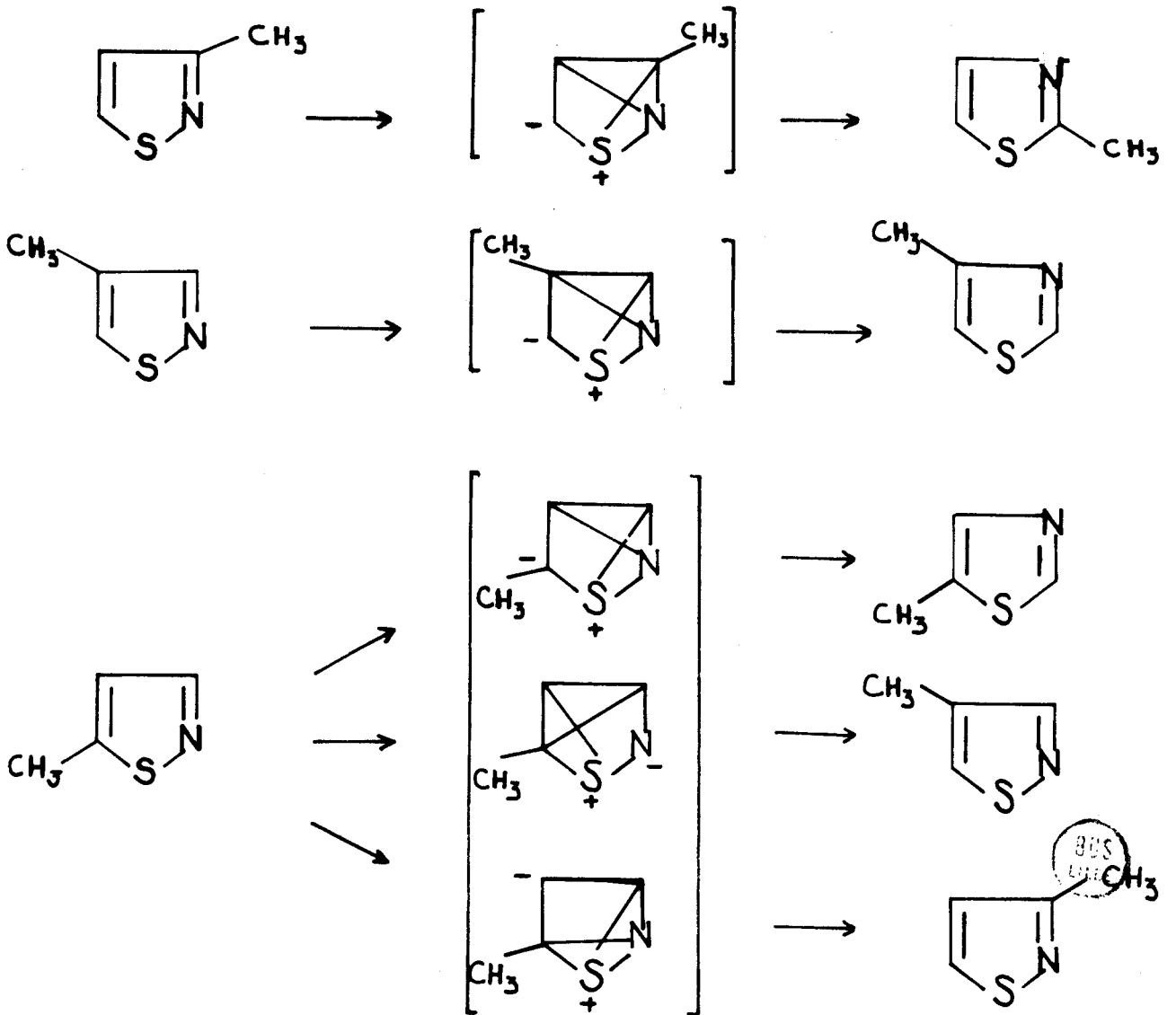
Le schéma 3 illustre les calculs effectués dans le cas du phényl-2 thiazole.

L'examen de ce schéma montre que les produits principaux obtenus lors des photoréarrangements des phénylthiazoles et isothiazoles proviennent d'un intermédiaire bicyclique dans lequel le phényl est conjugué avec la double liaison. Cette constatation peut apporter une explication à la différence de comportement observé entre les phényl et les méthylisothiazoles.

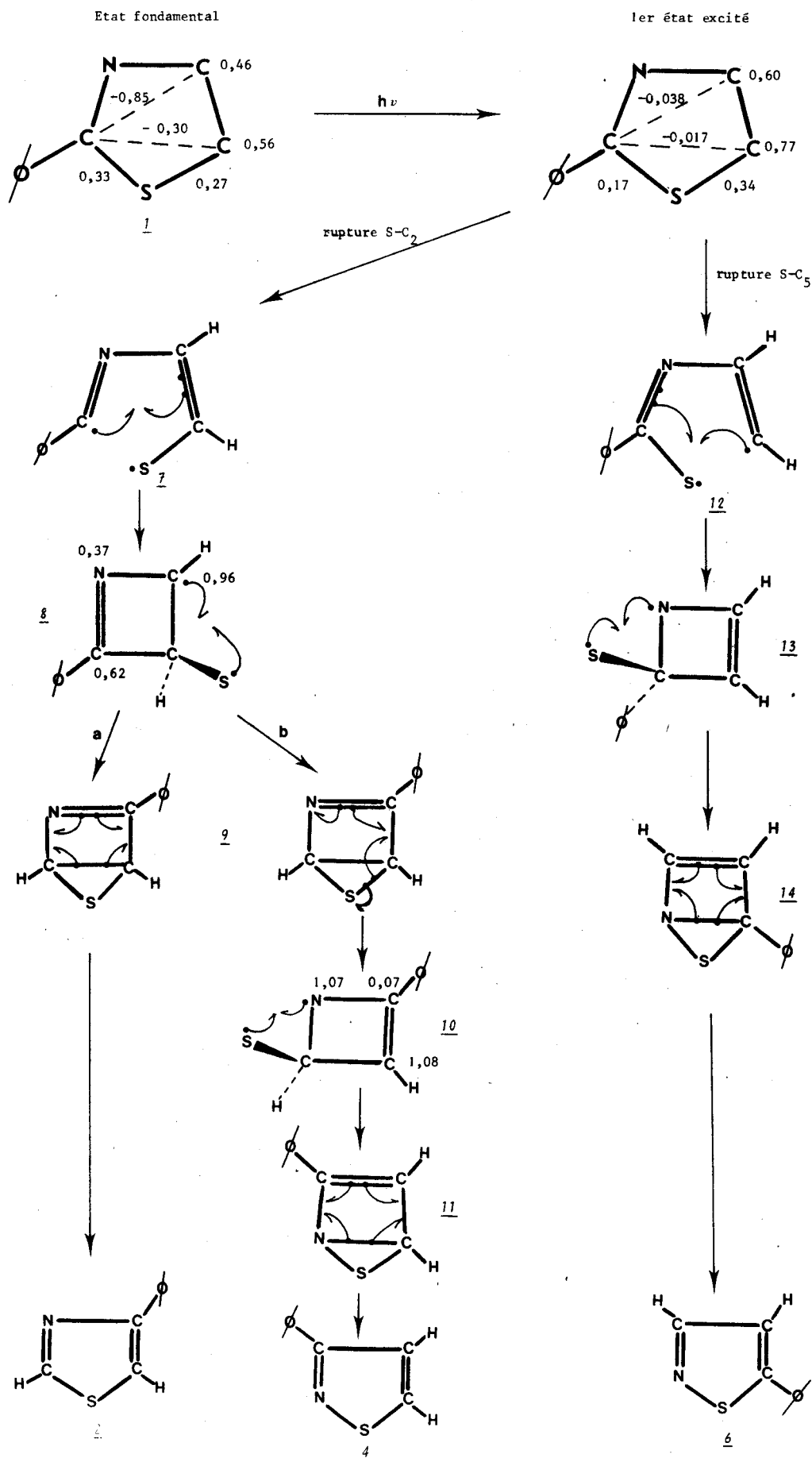
SCHEMA 1



SCHEMA 2



SCHEMA 3

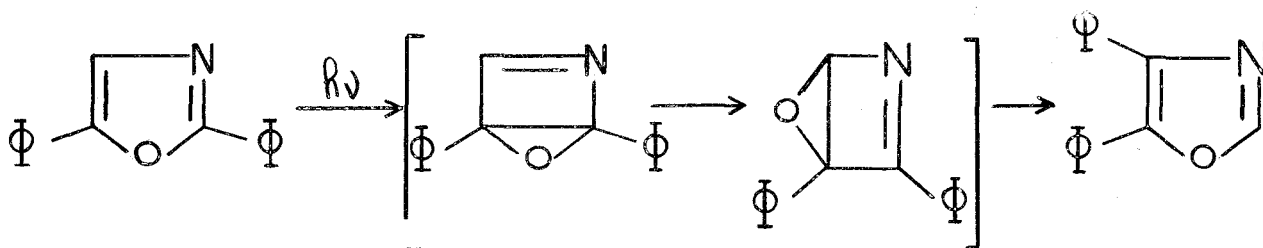


SCHEMA 3 Photoisomérisation du phényl-2 thiazole selon le mécanisme par isomérisation de valence.

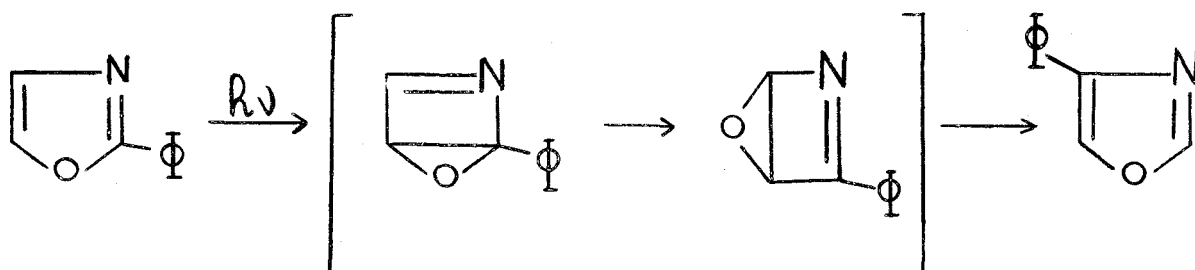


2° - Des intermédiaires bicycliques ont également été invoqués lors des isomérisations de pyrazoles et d'imidazoles (23) et dans la photochimie d'oxazoles.

Kojima et Maeda expliquent ainsi le photoréarrangement du diphényl-2,5 oxazole en diphényl-4,5 oxazole (24)



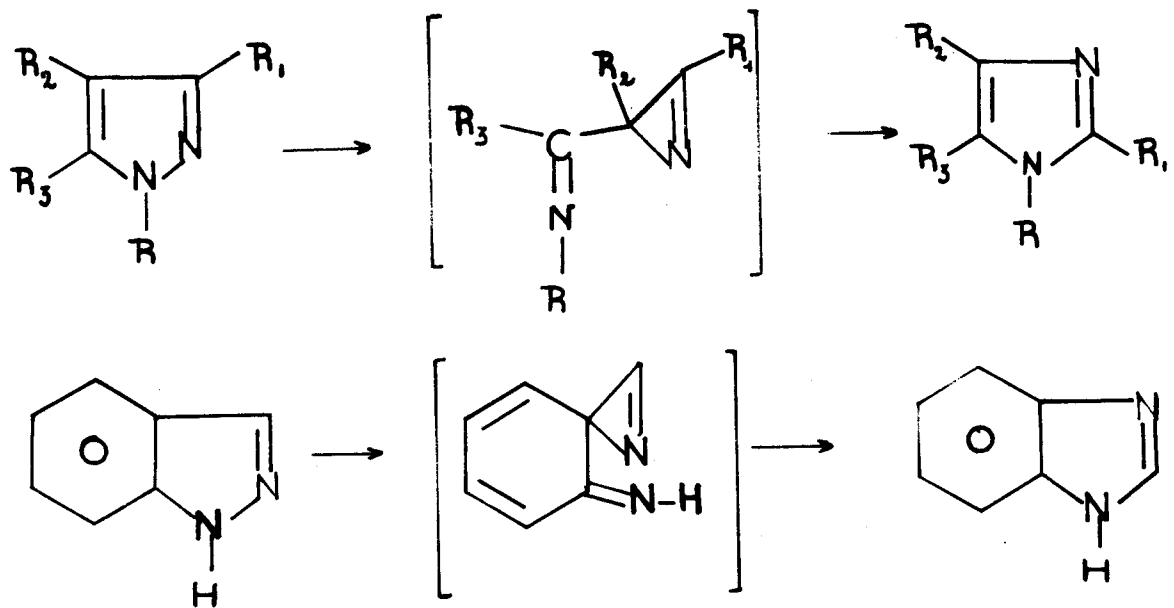
et celui du phényl-2 en phényl-4 oxazole (9) :



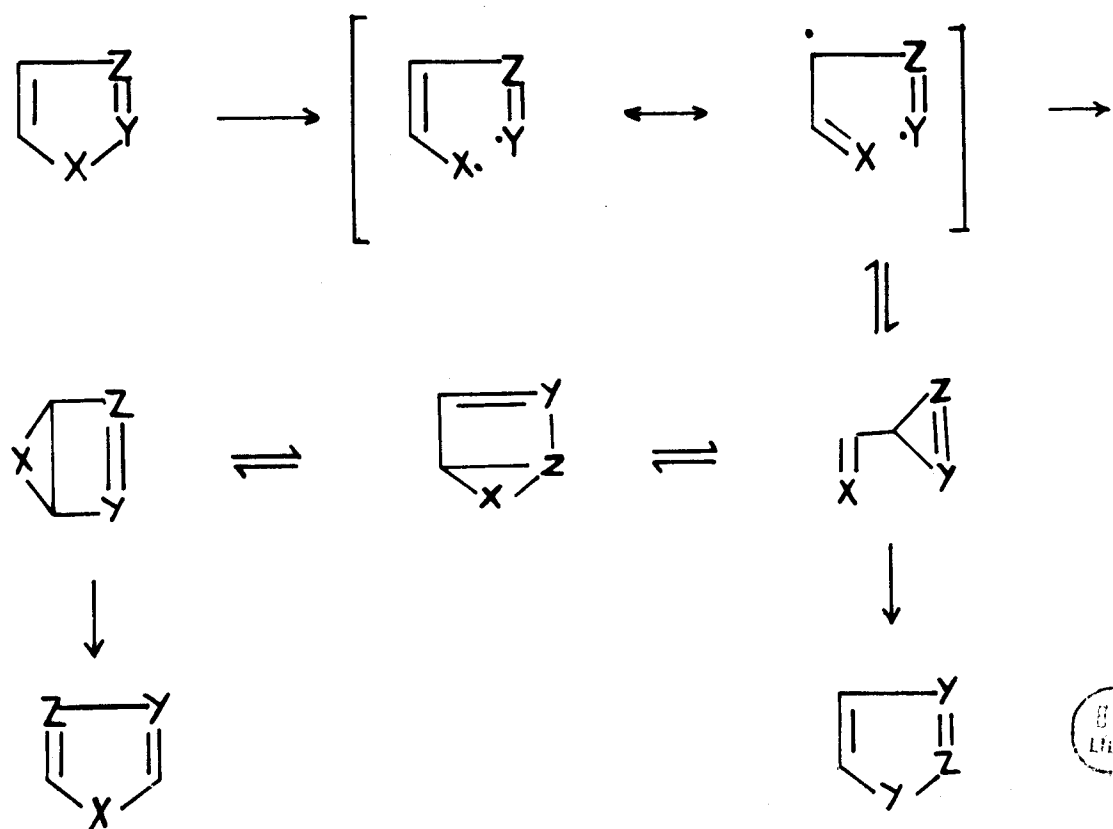
C) LES INTERMÉDIAIRES ISSUS D'UNE CONTRACTION DE CYCLE :

Si, comme on l'a vu dans la première partie du chapitre, les intermédiaires issus de la contraction du cycle aromatique ont quelquefois été isolés ou piégés, dans certains cas seul l'examen des photoisomères obtenus expérimentalement permet d'en supposer l'existence. Ainsi, Tiefenthaler et Schmid pensent que les réactions d'isomérisation de pyrazole en imidazole (25) et d'indazole en benzimidazole (26) font intervenir des azirines, comme l'indique le schéma 4.

SCHEMA 4



SCHEMA 5



BUS
LIFE

III - MÉCANISME GÉNÉRAL DE VAN TAMELEN -

Les mécanismes qui ont été proposés précédemment ne l'ont été que pour un petit nombre d'exemples. Considérant qu'il n'existe aucune preuve formelle de l'intervention de zwitterions, Van Tamelen et Whitesides proposent un mécanisme général qui rend compte de la majorité des réactions de photoisomérisation des composés aromatiques hétérocycliques à cinq chaînons et qui ne prend en considération que les espèces intermédiaires dont l'existence a été prouvée de façon formelle (11).

Ce mécanisme général est représenté par le schéma 5.

IV - LE CAS PARTICULIER DU THIOPHÈNE -

Le cycle thiophénique est vraisemblablement, des hétérocycles à cinq chaînons, celui qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux. Ce sont Wynberg, Kellog et leurs collaborateurs qui ont étudié la plupart des réactions de photoisomérisation des composés de cette série (27 à 35) et leurs résultats les ont amenés à envisager certaines hypothèses de mécanisme. Il existe en effet plusieurs explications possibles aux réactions d'isomérisation observées.

A) MÉCANISME PAR CONTRACTION-EXPANSION :

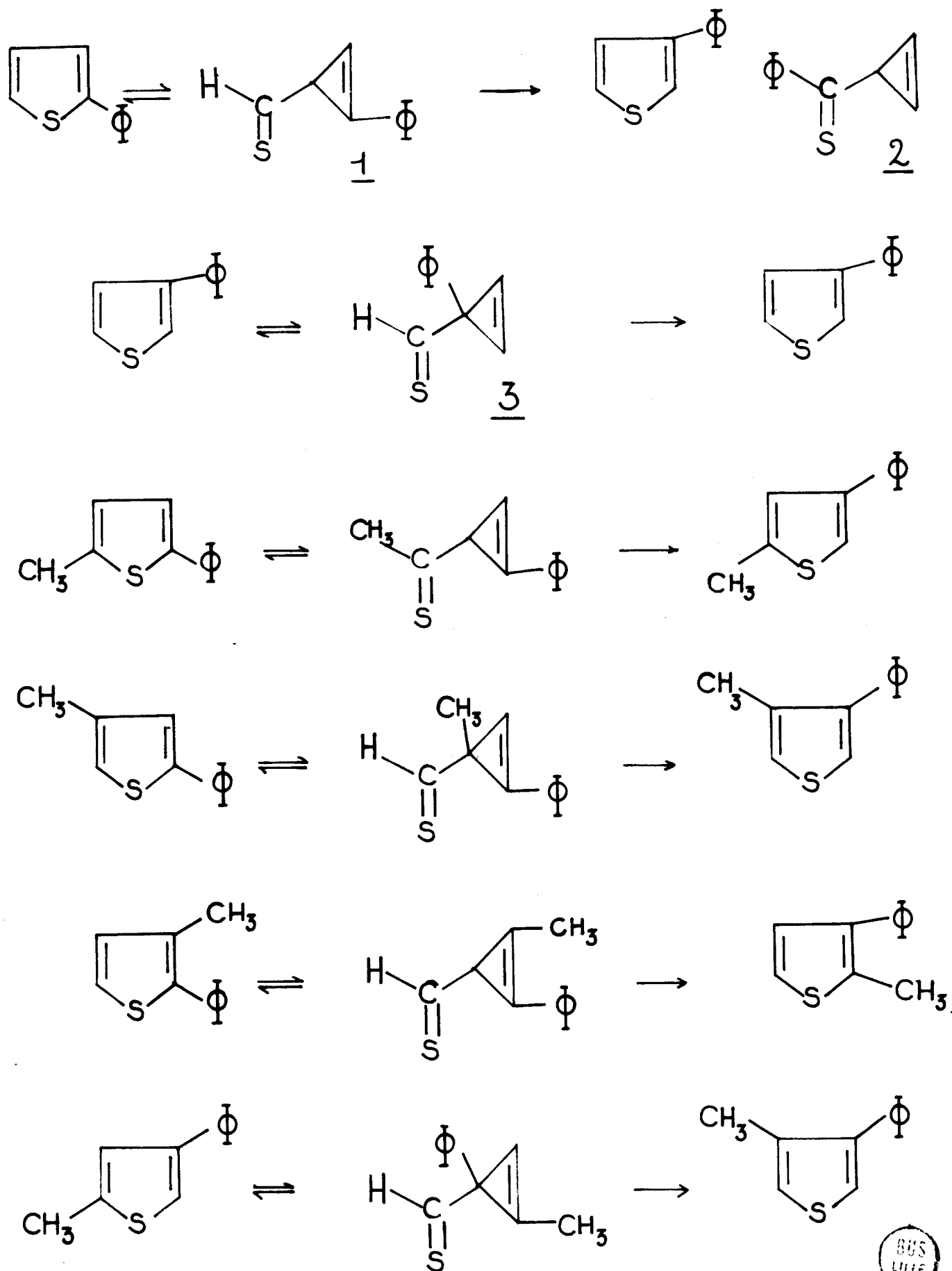
Le schéma 6 donne, pour quelques cas, la structure des intermédiaires thiocétoniques ou thioaldéhydiques issus dans une première étape d'une contraction du cycle thiophénique et qui permettent d'expliquer la formation des photoisomères obtenus.

Le principal argument fourni par Wynberg contre le mécanisme de contraction expansion de cycle (34) est que les intermédiaires issus de la contraction qu'il faut invoquer pour expliquer les résultats expérimentaux, ne sont pas toujours les plus stables thermodynamiquement.

Ainsi, le phényl-2 thiophène devrait, a priori, conduire à la thiocétone 2 (schéma 6) de préférence au thioaldéhyde 1. Or, cette thiocétone ne peut être transformée en le phényl-3 thiophène.

De même, c'est le thioaldéhyde 1, plus stable que 3, qui devrait, a priori, se former intermédiairement à partir du phényl-3 thiophène. Or, si c'est 1 qui

SCHEMA 6

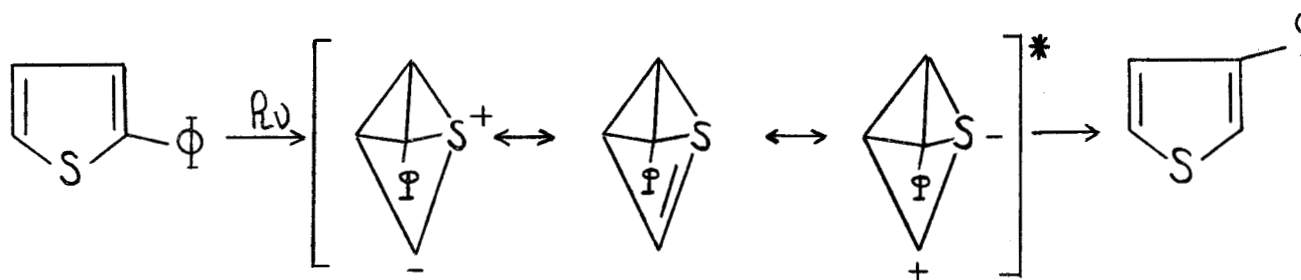


se forme, on ne peut expliquer l'irréversibilité du photoréarrangement du phényl-2 en phényl-3 thiophène.

Hiraoka a "calculé", selon la méthode de Hückel, les intermédiaires devant se former lors des contractions de cycle des phényl-2 et phényl-3 thiophène (36). Ses calculs montrent que, contrairement à l'hypothèse intuitive de Wynberg, ce sont respectivement les thioaldéhydes 1 et 3 qui doivent se former. L'objection émise par Wynberg n'est donc pas fondée.

B) MECANISME PAR ZWITTERION :

Ayant rejeté l'hypothèse d'une thiocétone ou d'un thioaldéhyde intermédiaire, Wynberg a proposé un mécanisme faisant intervenir comme intermédiaire un cation sulfonium tricyclique dans lequel il existe une interaction entre les orbitales 3d du soufre et les atomes de carbone 2 et 3. Par exemple (34) :



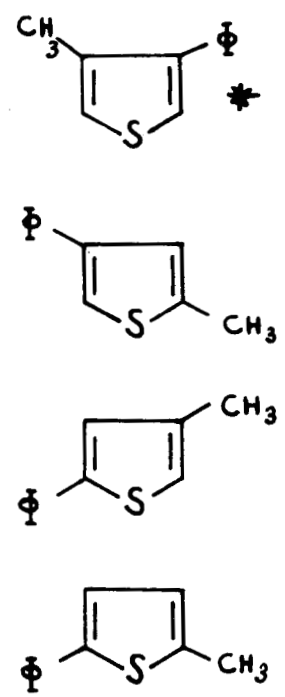
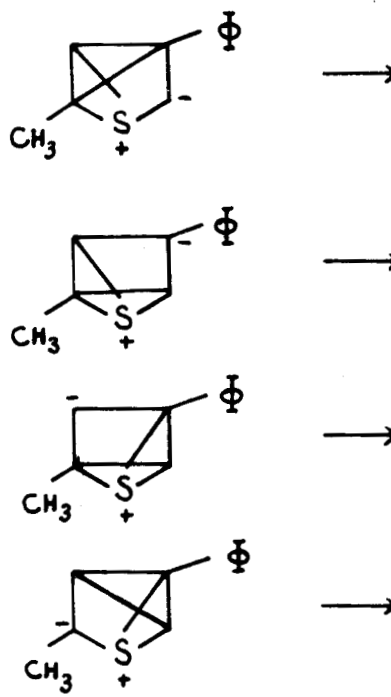
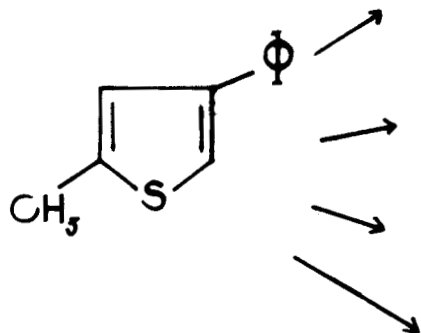
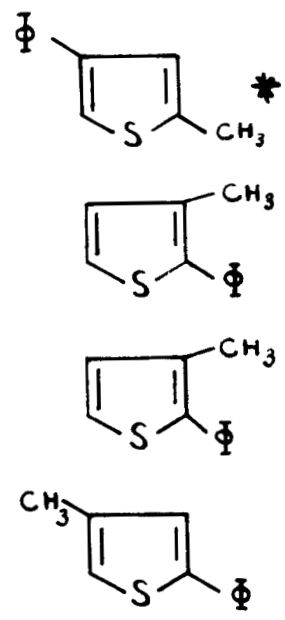
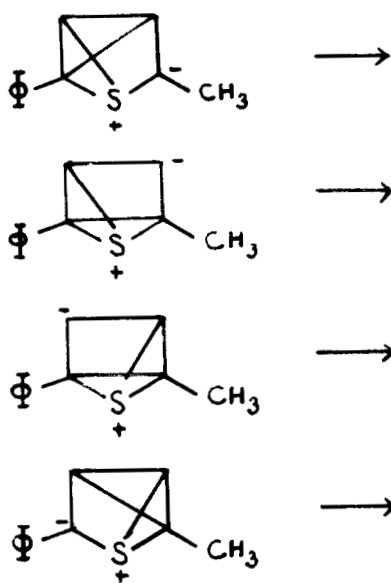
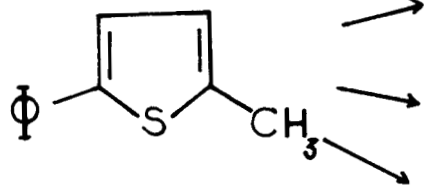
Ce mécanisme présente effectivement l'avantage de rendre compte d'un grand nombre de photoisomérisations observées (schéma 7). Il ne permet pas cependant de les expliquer toutes et notamment d'interpréter la formation de certains isomères obtenus par photolyse de phényl-3 thiophènes substitués en 2,4 ou 5 par un groupement méthyl (32).

De même, ni la formation de méthyl-2 phényl-4 thiophène à partir du méthyl-1 phényl-3 thiophène (32) (schéma 8), ni l'irréversibilité du photoréarrangement du phényl-2 en phényl-3 thiophène ne peuvent s'expliquer de cette façon (27).

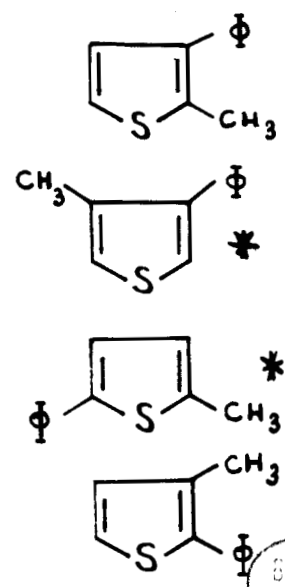
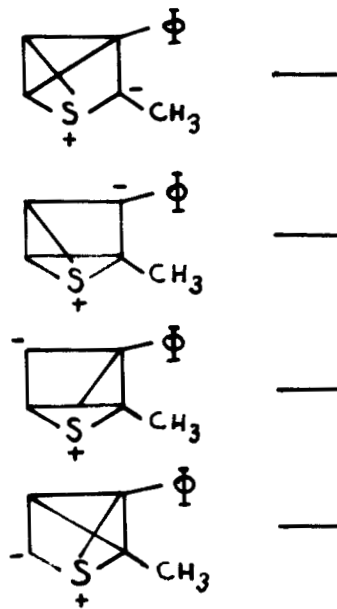
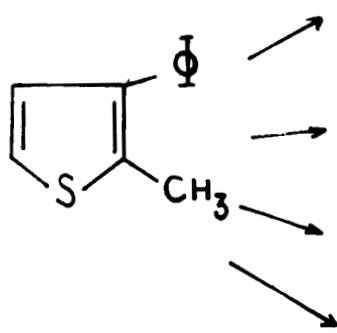
C) MECANISME PAR TORSION DE CYCLE :

Un mécanisme plus général a été proposé récemment par Kellog pour expliquer certains photoisomères qui ne peuvent l'être en supposant un intermédiaire zwitterionique (37).

SCHEMA 7



SCHEMA 8



* Photoisomères principaux obtenus expérimentalement



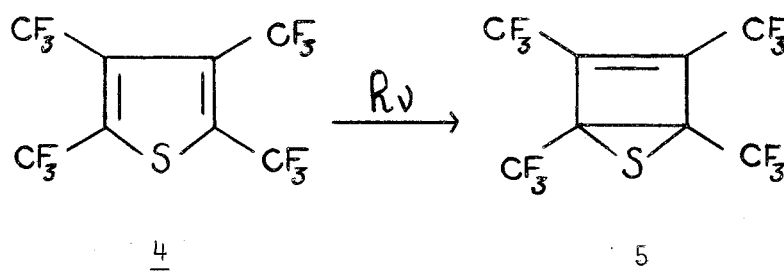
Dans ce mécanisme on considère que dans chaque état de transition (formé à partir du premier état excité), une liaison du cycle fait un angle de 90° avec le plan formé par les trois atomes de carbone restants. Une nouvelle rotation de 90° conduit à un photoisomère du produit de départ.

Pour un thiophène, il y a cinq formes "tordues" possibles. Quatre correspondent aux quatre formes zwitterioniques précédemment évoquées.

Le schéma 9 fournit une explication valable de l'obtention de méthyl-2 phényl-4 thiophène à partir du méthyl-2 phényl-3 thiophène, réarrangement impossible, comme on l'a vu, en invoquant un intermédiaire zwitterionique (schéma 8).

D) MECANISME PAR ISOMERIE DE VALENCE :

D'après Heicklen, le tétraperfluorométhyl thiophène 4 s'isomérisé, après irradiation, en le composé bicyclique 5 (38) :



Cependant, la formation de tels composés n'est que très rarement invoquée pour expliquer les réactions de photoisomérisation de la série thiophénique.

E) MECANISME DE VAN TAMELEN :

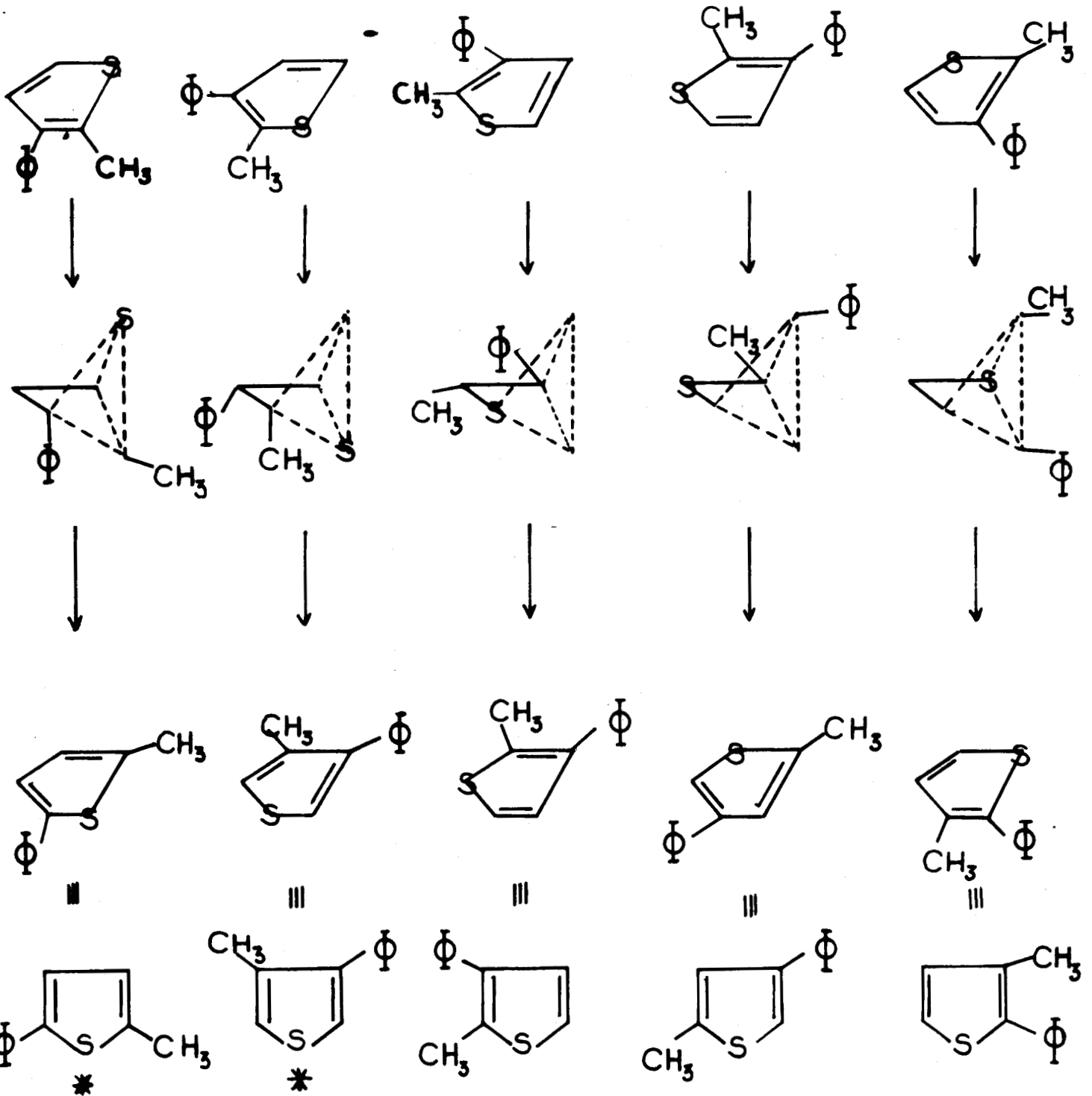
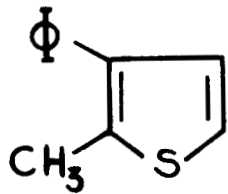
Le mécanisme proposé par Van Tamelen et Whitesides englobe le mécanisme par contraction-expansion de cycle et celui qui fait intervenir des intermédiaires bicycliques (schéma 10) (11b).

Il suppose que les bicycles de Dewar et les composés cyclopropénylthiocarbonylés sont en équilibre.

Pour rendre compte de la structure des produits principaux obtenus lors de l'irradiation de phénylthiophènes, ces auteurs indiquent que la contraction de cycle doit avoir lieu de telle façon que le groupement phényl soit porté par la double liaison du cycle cyclopropénique.

Le schéma 11 illustre ce mécanisme, mais fait également apparaître ses limites. En effet, les thiocétones formées à partir de 6 et 7, conformément aux conditions posées par Van Tamelen, sont identiques et devraient conduire aux

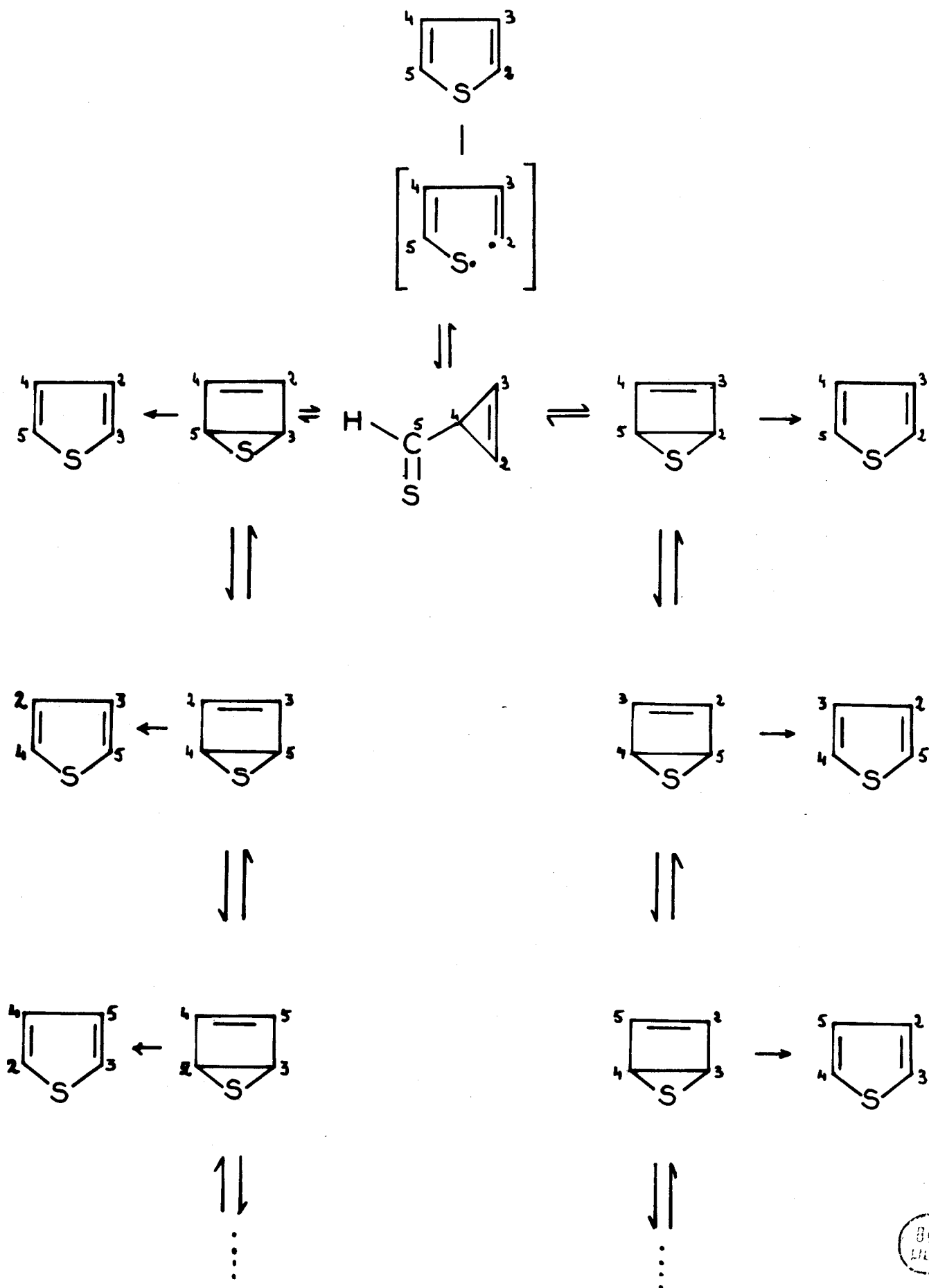
SCHEMA 9



* Photoisomères principaux obtenus expérimentalement.

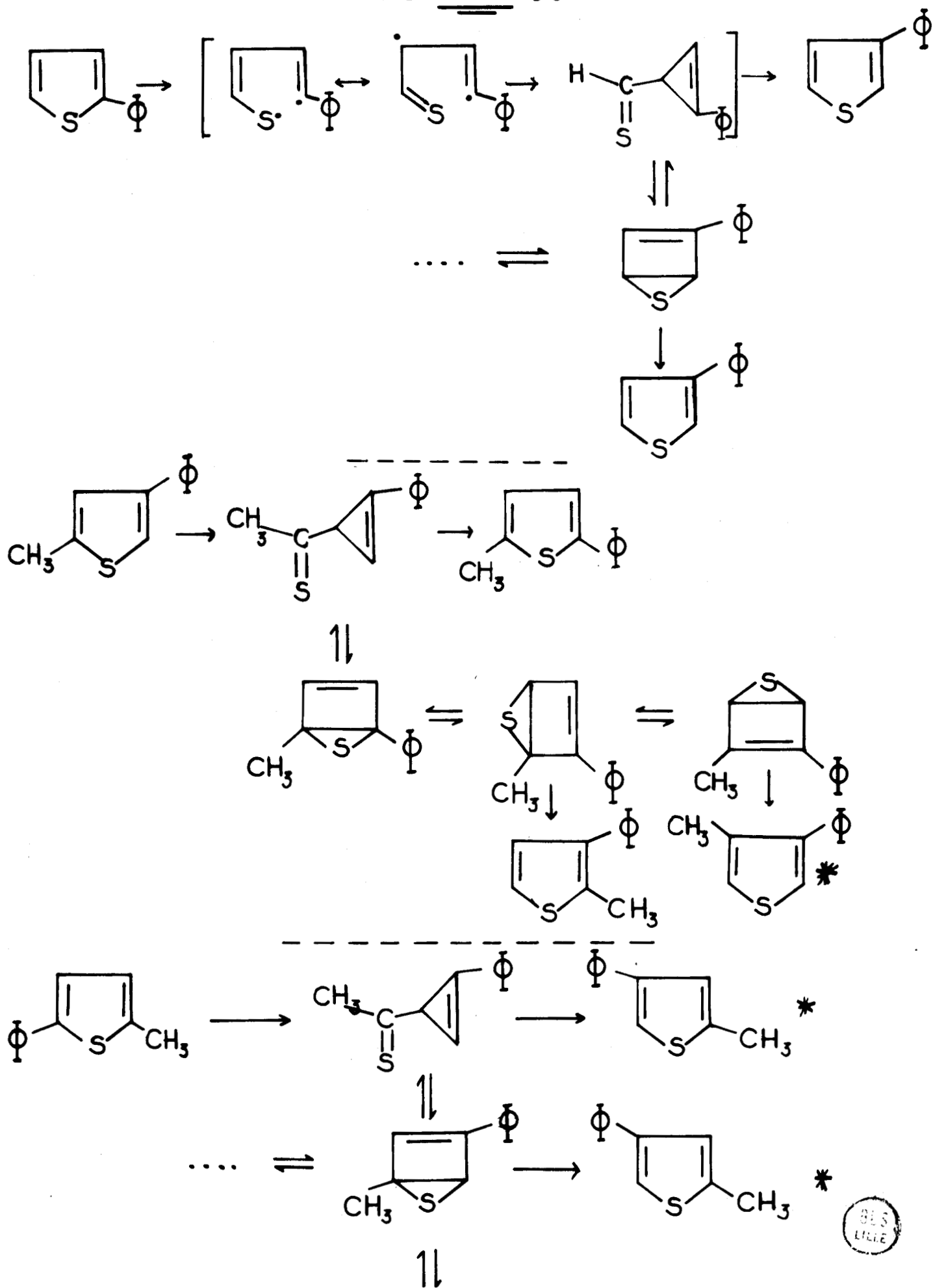


SCHEMA 10



BUS
LILLE

SCHEMA 11



* Photoisomères principaux obtenus expérimentalement



mêmes photoisomères, ce qui n'est pas le cas.

De la même façon, c'est le thioaldéhyde 1 (schéma 6) et non 3 qui serait normalement issu du phényl-3 thiophène et on explique mal alors la quasi irréversibilité du passage du phényl-2 en phényl-3 thiophène, sauf si l'on suppose qu'un thioaldéhyde tel que 1 se réaromatise en donnant préférentiellement un thiophène phénylé en 3.

Enfin, on ne peut expliquer, comme l'a fait remarquer Kellog (37), la formation de méthyl-2 phényl-4 thiophène à partir du méthyl-2 phényl-3 thiophène sur la base d'un tel mécanisme.

C O N C L U S I O N

Il ressort de cette étude bibliographique et en particulier de l'examen du comportement photochimique du thiophène, qu'il n'existe en fait aucun mécanisme satisfaisant pour expliquer l'ensemble des résultats. De plus, tant que les espèces intermédiaires n'auront pas été identifiées de façon formelle, les hypothèses les plus farfelues pourront être émises.

Or les techniques physicochimiques employées avec succès dans certains domaines de la photochimie sont ici peu indicatives étant donné la très courte durée de vie des intermédiaires réactionnels.

Les tentatives de piégeage par voie chimique de ces intermédiaires, notamment de la photochimie du thiophène, sont restées très rares. C'est dans ce but que nous avons irradié le thiophène et ses dérivés méthylés et diméthylés dans une amine primaire. Afin de préciser les hypothèses mécanistiques que nous avons formulées pour expliquer la structure des pyrroles obtenus au cours de ces expériences, nous avons comparé ces réactions avec celles que donnent, en présence des mêmes amines, d'autres composés aromatiques pentagonaux dont le comportement photochimique est mieux établi.

-oocOOOoo-

CHAPITRE I

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

- (1) Pour une revue sur ce sujet voir :
A. LABLACHE-COMBIER et M.A. REMY
Bull. Soc. Chim. France 679 (1971).
- (2) E.F. ULLMAN et B. SINGH
J. Amer. Chem. Soc. 89, 6911 (1967).
- (3) B. SINGH, A. ZWEIG et J.B. GALLIVAN
J. Amer. Chem. Soc., 94, 1199 (1972).
- (4) R.H. GOOD et G. JONES
J. Chem. Soc., C, 1196 (1971).
- (5) H. GOTH, A.R. GAGNEUX, C.H. EUGSTER et H. SCHMID
Helv. Chem. Act., 50, 137 (1967).
- (6) T. NISHIWAKI et F. FUJIYAMA
J. Chem. Soc. Perkin, 1, 1456 (1972).
- (7) T. NISHIWAKI, A. NAKANO et H. MATSUOKA
J. Chem. Soc., C, 1825 (1970).
- (8) T. SATO, K. YAMAMOTO et K. FUKUI
Chem. Lett., 111 (1973).
- (9) M. MAEDA et M. KOJIMA
Chem. Comm. 539 (1973).
- (10) S. BOUE et R. SRINIVASAN
J. Amer. Chem. Soc., 92, 1824 (1970).
- (11) a) E.E. VAN TAMELEN et T.H. WHITESIDES
J. Amer. Chem. Soc., 90, 3894 (1968)
b) *Ibid*, 93 (1971).
- (12) R. SRINIVASAN
J. Amer. Chem. Soc., 89, 1758, 4812 (1967).
- (13) H. HIRAOKA
Chem. Comm., 1610 (1971).

- (14) H. HIRAOKA
Chem. Comm., 1306 (1970).
- (15) H. SHIZUKA, S. ONO, T. MORITA et I. TANAKA
Mol. Photochem., 3, 203, (1971).
- (16) A. PADWA, R. GRUBER, D. PASHAYAN, M. BURSEY et L. DUSOLD
Tetrahedron Letters, 3659 (1968).
- (17) H. WYNBERG, R.M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G.E. BEEKHUIS
J. Amer. Chem. Soc., 89, 3501 (1967).
- (18) M. OHASHI, A. LIO et T. YONEZAWA
Chem. Comm., 1148, (1970).
- (19) A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET
Tetrahedron, 28, 3141 (1972).
- (20) G. VERNIN, C. RIOU, H.J.M. DOU, L. BOUSCASSE, J. METZGER et G. LORIDAN
Bull. Soc. Chim., 1743 (1973).
- (21) C. RIOU, J.C. POITE, G. VERNIN et J. METZGER
Tetrahedron, sous presse.
- (22) C. RIOU
Thèse de 3ème Cycle, Marseille, 28 mars 1973.
- (23) P. BAEK et W.R. MESSER
Tetrahedron, 25, 3287 (1969).
- (24) K. KOJIMA et M. MAEDA
Tetrahedron Letters, 2379 (1969).
- (25) H. TIEFENTHALER, W. DORSCHL, H. GOTH et H. SCHMID
Helv. Chem. Acta, 50, 2244 (1967).
- (26) H. TIEFENTHALER, W. DORSCHL, H. GOTH et H. SCHMID
Tetrahedron Letters, 2999 (1964).
- (27) H. WYNBERG
J. Amer. Chem. Soc., 87, 3998 (1965).
- (28) H. WYNBERG, H. VAN DRIEL, R.M. KELLOG et J. BUTER
J. Amer. Chem. Soc., 89, 3487 (1967).
- (29) H. WYNBERG et R.M. KELLOG
Abstr. Pap. 152nd National meeting of the American Chemical Society, New-York, S. 035 (1966).
- (30) R.M. KELLOG et H. WYNBERG
J. Amer. Chem. Soc., 89, 3495 (1967).

- (31) H. WYNBERG et H. VAN DRIEL
Chem. Commun., 203, (1966).
- (32) H. WYNBERG, G.E. BEEKHUIS, H. VAN DRIEL et R.M. KELLOG
J. Amer. Chem. Soc., 89, 3498 (1967).
- (33) H. WYNBERG, R.M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G.E. BEEKHUIS
J. Amer. Chem. Soc., 88, 5047 (1966).
- (34) H. WYNBERG, R.M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G.E. BEEKHUIS
J. Amer. Chem. Soc., 89, 3501 (1967).
- (35) R.M. KELLOG et H. WYNBERG
Tetrahedron Letters, 5895 (1968).
- (36) H. HIRAOKA
J. Phys. Chem., 74, 574 (1970).
- (37) R.M. KELLOG
Tetrahedron Letters, 1429 (1972).
- (38) J. HEICKLEN, H.A. WIEBE et S. BRASLAVASKY
Résultats non publiés.

C H A P I T R E II

ETUDE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX
OBTENUS AU COURS DE LA PHOTOLYSE DANS UNE AMINE PRIMAIRE
DU THIOPHENE ET DE SES DERIVES MONO ET DIMETHYLES

INTRODUCTION

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES -

A) CONDITIONS DE L'IRRADIATION

B) PRODUITS DE DEPART :

- Thiophènes
- Solvant

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

III - MECANISMES DE FORMATION D'UN PYRROLE PAR IRRADIATION DU THIOPHENE DANS UNE AMINE PRIMAIRE -

- A) MECANISME PAR CONTRACTION-EXPANSION DE CYCLE
- B) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN COMPOSE BICYCLIQUE
- C) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN ZWITTERION
- D) MECANISME FAISANT INTERVENIR UNE TORSION DE CYCLE

CONCLUSION

.../...

IV - MECANISMES DE FORMATION D'UN OU DE DEUX PYRROLES A PARTIR
DES METHYL-3 et METHYL-2 THIOPHENE -

V - MECANISMES DE FORMATION D'UN OU DE DEUX PYRROLES A PARTIR
DES QUATRE DIMETHYLTHIOPHENES -

CONCLUSION

PARTIE EXPERIMENTALE

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

Ce chapitre est consacré à l'étude des résultats expérimentaux obtenus par irradiation du thiophène et de ses dérivés mono et diméthylés en présence d'une amine primaire.

Nous tenterons d'expliquer ces résultats en invoquant pour chaque thiophène les différents types d'intermédiaires postulés dans le chapitre I. Nous essaierons d'en dégager le ou les plus probables, ceux qui, par une chimie cohérente, conduisent, après réaction avec l'amine, à la formation des différents pyrroles observée expérimentalement.

==ooo0ooo==

I - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES -

A) CONDITIONS DE L'IRRADIATION :

L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe HANAU N.N d'une puissance de 15 W. C'est une lampe basse pression à vapeur de mercure. Cette lampe est plongée dans un tube de quartz qui est lui-même immergé dans la solution à irradier ; durant toute l'irradiation (12 heures environ), un léger courant d'azote est maintenu à travers la solution.

L'examen du spectre d'émission de cette lampe montre la présence d'une bande intense entre 2580 et 2480 Å et plusieurs bandes monochromatiques à 2652 Å, 2894 Å, 2967 Å, 3162 Å d'intensité beaucoup plus faible.

B) PRODUITS DE DEPART :

a) Thiophènes :

Si le thiophène et ses deux dérivés monométhylés sont commercialisés, les quatre dérivés diméthylés ont dû être synthétisés.

Le tableau I donne les longueurs d'onde d'absorption des thiophènes irradiés.

b) Le solvant :

L'irradiation est effectuée sur des solutions à 2% environ de thiophènes dans l'amine.

Le solvant qui a été choisi pour effectuer cette étude a d'abord été la cyclohexylamine. Mais, pour des raisons de commodité expérimentale et pour éviter lors de la discussion des résultats les considérations d'ordre stérique, le choix d'une amine moins encombrante et plus légère, la propylamine s'est révélé plus judicieux.

II - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX -

A) Les produits finaux de la réaction sont obtenus après distillation de l'amine sous pression réduite. Le brut, qui contient une quantité importante de résines, est filtré sur colonne de silice ou d'alumine et les fractions les moins polaires (éluant : éther de pétrole), où se trouvent les produits les plus intéressants de la réaction, sont ensuite étudiées de deux façons :

- par chromatographie préparative sur couche mince ou sur colonne de silice (éluant : éther éthylique - éther de pétrole, 30%).
- par chromatographie préparative en phase vapeur sur un Autoprep A 700 équipé d'une colonne S.E. 30.

Une étude qualitative des produits isolés selon ces deux méthodes a été effectuée par chromatographie analytique sur un F. et M. modèle 810.

Le détail des différentes méthodes de séparation est donné dans la partie expérimentale, à la fin de ce chapitre.

B) Le tableau II donne la nature des pyrroles formés par irradiation dans la propylamine du thiophène et de ses dérivés mono et diméthyles, ainsi que la nature de ceux qui sont obtenus par irradiation dans la cyclohexylamine du thiophène, des méthyl-2 et -3 thiophène.

La structure de ces différents pyrroles a été principalement établie à partir de leur spectre de R.M.N.. Les tableaux III et III' fournissent le détail de ces spectres en indiquant en particulier les glissements chimiques caractéristiques des hydrogènes portés par les atomes de carbone formant le cycle pyrrolique.

III - MÉCANISMES DE FORMATION D'UN PYRROLE PAR IRRADIATION DU THIOPHÈNE

DANS UNE AMINE PRIMAIRE -

Le thiophène irradié dans la cyclohexylamine et la propylamine conduit respectivement au N-cyclohexylpyrrole et au N-propylpyrrole.

Au cours de la photolyse, un léger dégagement d' H_2S , mis en évidence par précipitation du sulfure de plomb, a été observé.

Plusieurs mécanismes fournissent une explication satisfaisante à la formation de ces pyrroles.


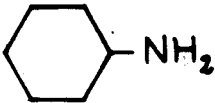
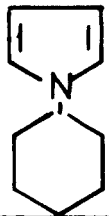
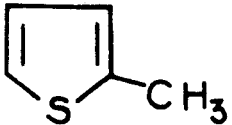
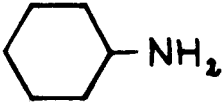
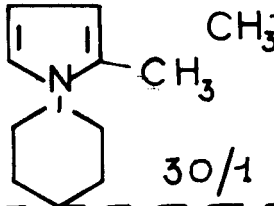
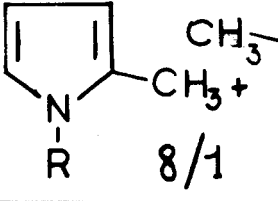
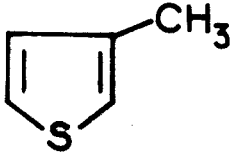
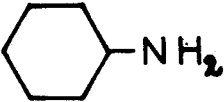
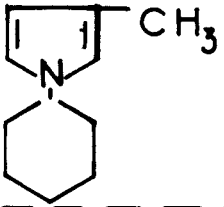
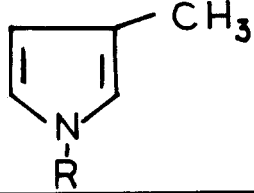
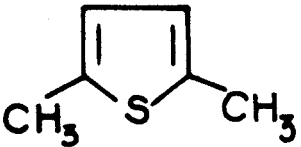
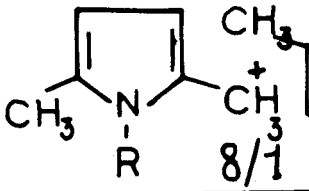
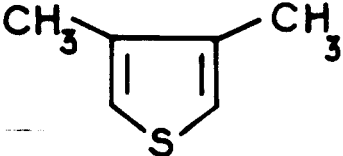
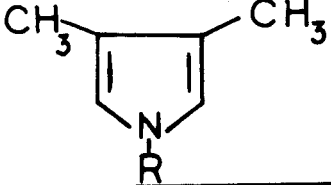
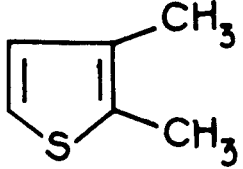
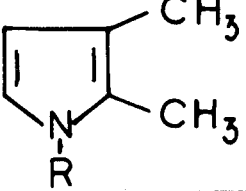
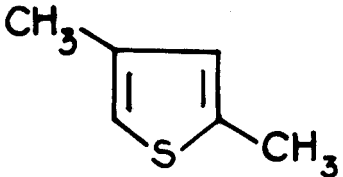
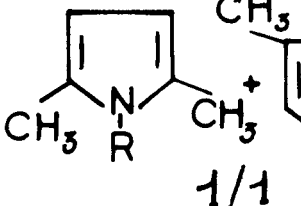
PRODUITS DE DEPART	λ_{max} A	Log ϵ
Thiophène	2310	3,8
Méthyl-2 thiophène	2340	3,9
Méthyl-3 thiophène	2350	3,7
Diméthyl-2,3 thiophène	2330	3,8
Diméthyl-2,5 thiophène	2360	3,9
Diméthyl-3,4 thiophène	2380	3,8
Diméthyl-2,4 thiophène	2370	3,8

solvant = isoctane

TABLEAU I



TABLEAU II

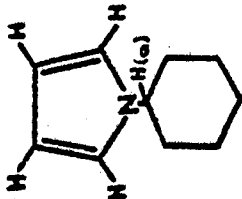
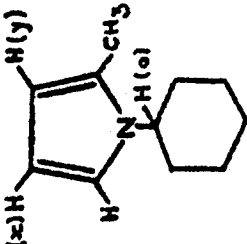
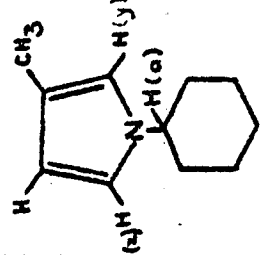
Thiophène irradié	Solvant	Pyrroles obtenus R = Pr
		
		 30/1
	Pr-NH ₂	 8/1
		
	Pr-NH ₂	
	Pr-NH ₂	 8/1
	Pr-NH ₂	
	Pr-NH ₂	
	Pr-NH ₂	 1/1

BUS
LINE

TABLEAU III

PRODUIT	H en α	H en β	CH ₃ en α	CH ₃ en β	CHAÎNE 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 5,70 p.p.m. $\Delta\nu_{1/2} = 0,07$ p.p.m.	Singulet à 2,15 p.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 0,65 p.p.m. $J = 0,14$ p.p.m.

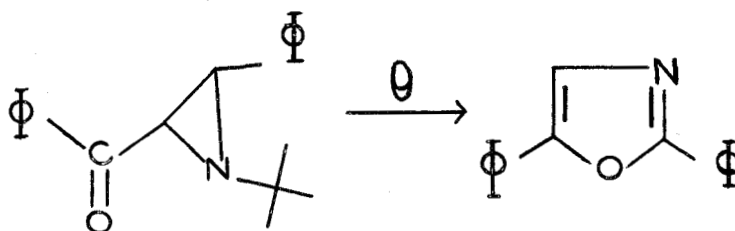
TABLEAU III

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.

A) MECANISME FAISANT INTERVENIR UNE CONTRACTION-EXPANSION DE CYCLE :

La contraction du cycle thiophénique conduit dans ce cas (schéma 1) à la formation d'un cyclopropénylthioaldéhyde qui réagit avec l'amine primaire pour donner une cyclopropénylN-alkylimine. Cette imine, instable, peut ensuite se recycliser pour conduire au N-alkylpyrrole.

Dans ce processus, si la première étape est photochimique, la formation d'imine est probablement thermique. Le passage de l'imine au pyrrole peut être photochimique comme le passage des aroyl-3 aryl-2 azirine en diaryl-2,5 oxazoles (1). Mais il peut également s'agir d'une réaction thermique analogue à celle qui a été observée lors du passage du trans-1 terbutyl-3 benzoyl-2 phényl-aziridine en diphényl-2,5 oxazole (2),



ou lors du passage de cyclopropylimines en Δ -2 pyrrolines (3).

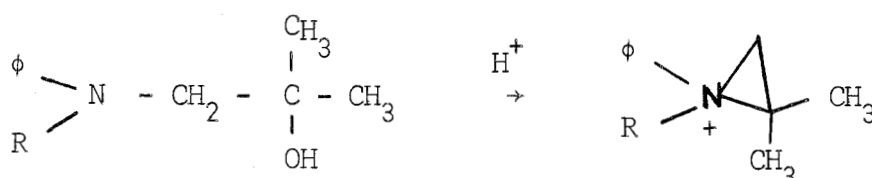
B) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN COMPOSE BICYCLIQUE :

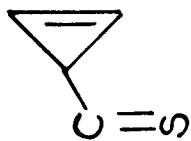
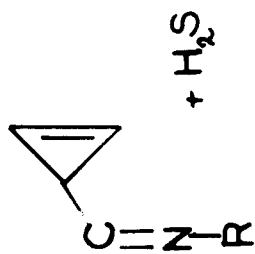
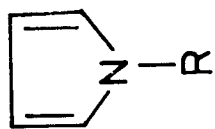
Un processus réactionnel conduisant à la formation d'un N-alkylpyrrole par réaction de l'amine primaire avec un intermédiaire bicyclique analogue au benzène de Dewar est décrit dans le schéma 2.

L'attaque nucléophile par le doublet libre de l'azote sur le thioépoxyde ainsi obtenu doit conduire vraisemblablement à un β -aminothiols, par analogie avec la réaction de certains époxydes en présence d'amines primaires et secondaires (12).

* Le comportement de ce β -aminothiols peut être voisin de celui des β -aminoalcools qui ont été étudiés par Lattes et Brois :

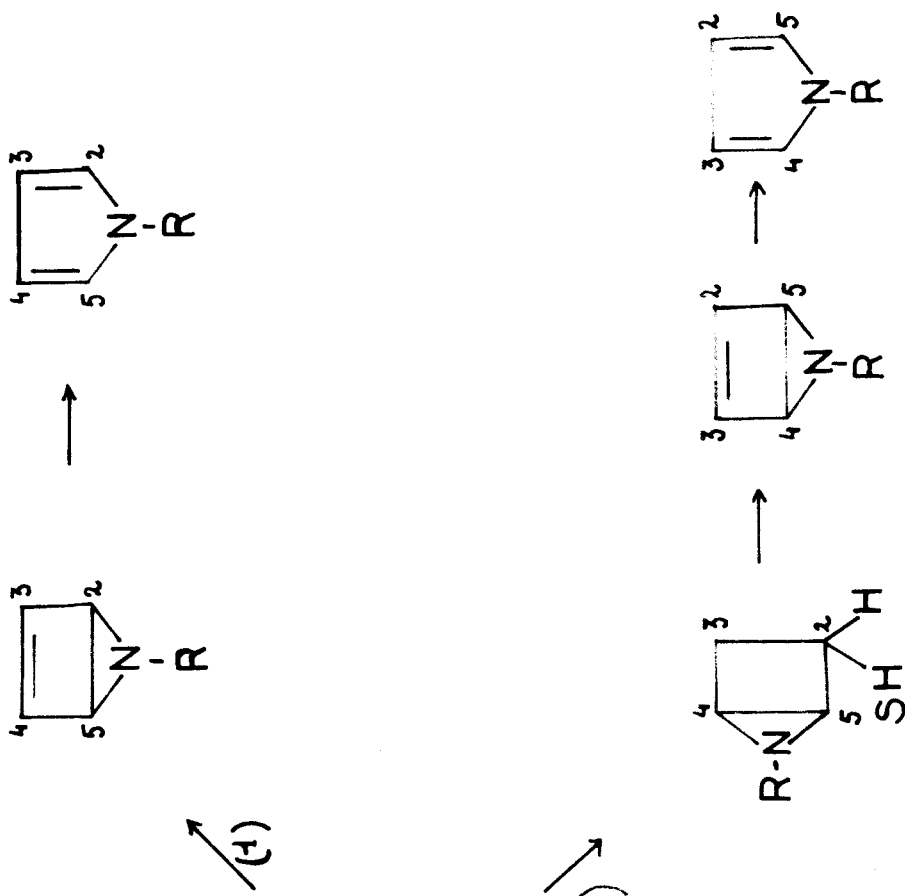
Lattes (4), en préparant des N-(méthyl-2 allyl) amine par deshydratation catalytique d'aminoalcools, a mis en évidence le passage par une forme aziridinium



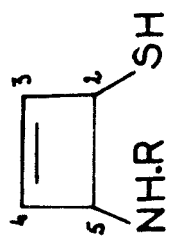


SCHEMA 1



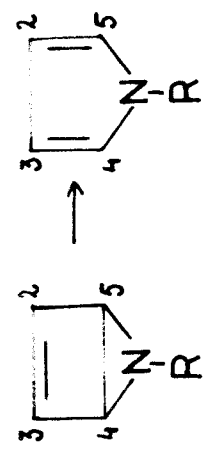
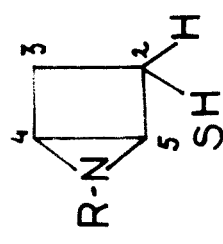


(1)



R-NH₂

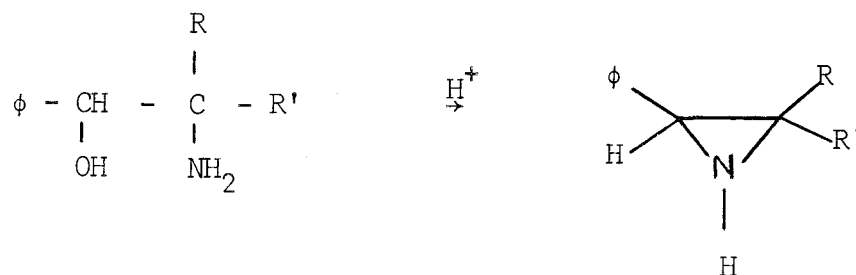
(2)



SCHEMA 2



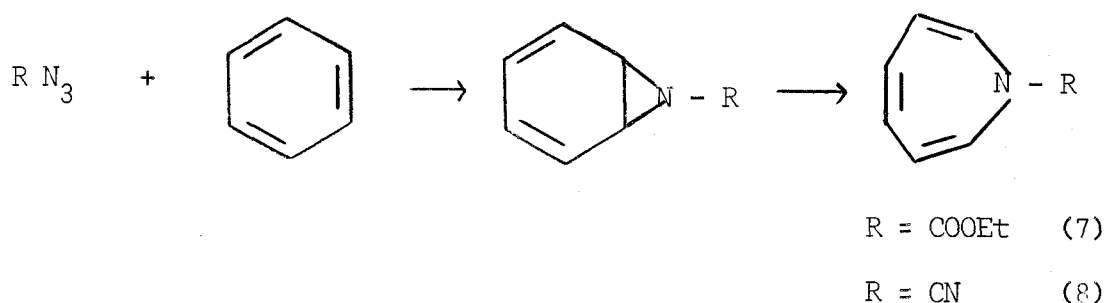
Brois (5) a, pour sa part, synthétisé des arylaziridines en traitant certains β -aminoalcools en milieu acide :



* On peut également envisager, même si ce processus est moins probable, une attaque nucléophile par le doublet libre de l'azote sur la double liaison du cycle cyclobutéinique. Le composé bicyclique obtenu ne diffère du précédent (schéma 2, chemin (1)) que par la nouvelle position des atomes de carbone.

La dernière étape est une expansion de l'aziridine bicyclique obtenue dans les deux cas (6).

Cotter et Beach (7), Marsch et Simmons (8) ont observé des phénomènes analogues en étudiant des réactions de substitution aromatiques par des nitrènes :



L'un des pyrroles obtenu suivant un tel mécanisme a le même squelette carboné que le thiophène dont il est issu.

Remarque : Le mécanisme général proposé par Van Tamelen pour expliquer l'ensemble des réactions de photoisomérisation dans la série des hétérocycles à cinq chaînons préconise, dans une première étape, une contraction du cycle aromatique (9).

Le thioaldéhyde issu de la contraction du thiophène doit être selon ces auteurs en équilibre permanent avec l'intermédiaire bicyclique (voir chapitre I)

Si ce thioaldéhyde est piégé par réaction avec l'amine I^{aire}, l'équilibre sera déplacé dans le sens de sa formation et aucun intermédiaire bicyclique ne pourra ni réagir avec l'amine, ni conduire à un photoisomère du produit de départ (dans le cas d'un thiophène mono ou disubstitué).

C) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN ZWITTERION :

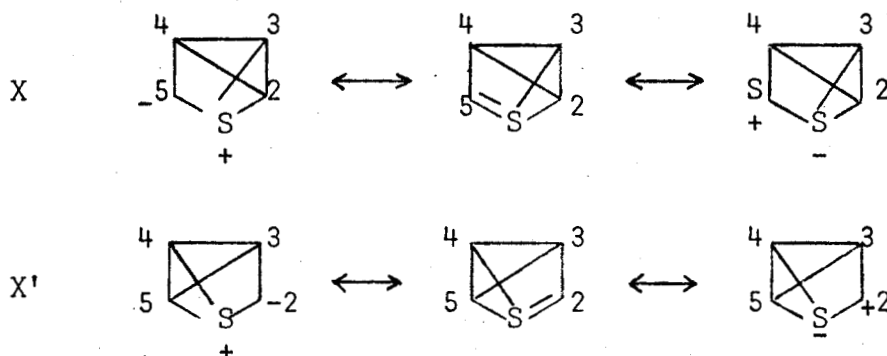
Le mécanisme proposé par Wynberg, pour rendre compte des réactions de photoisomérisation, suppose dans une première étape la formation d'un cation sulfonium tricyclique (10).

Dans le cas du thiophène il y a deux types de zwitterion possibles : X et Y :



Le doublet libre de l'azote peut, a priori, réagir sur chacun des quatre atomes de carbone de X et de Y. Les pyrroles obtenus à partir du thiophène ne diffèrent entre eux que par la répartition des atomes de carbone.

1° - Réaction de l'amine avec un zwitterion du type X :



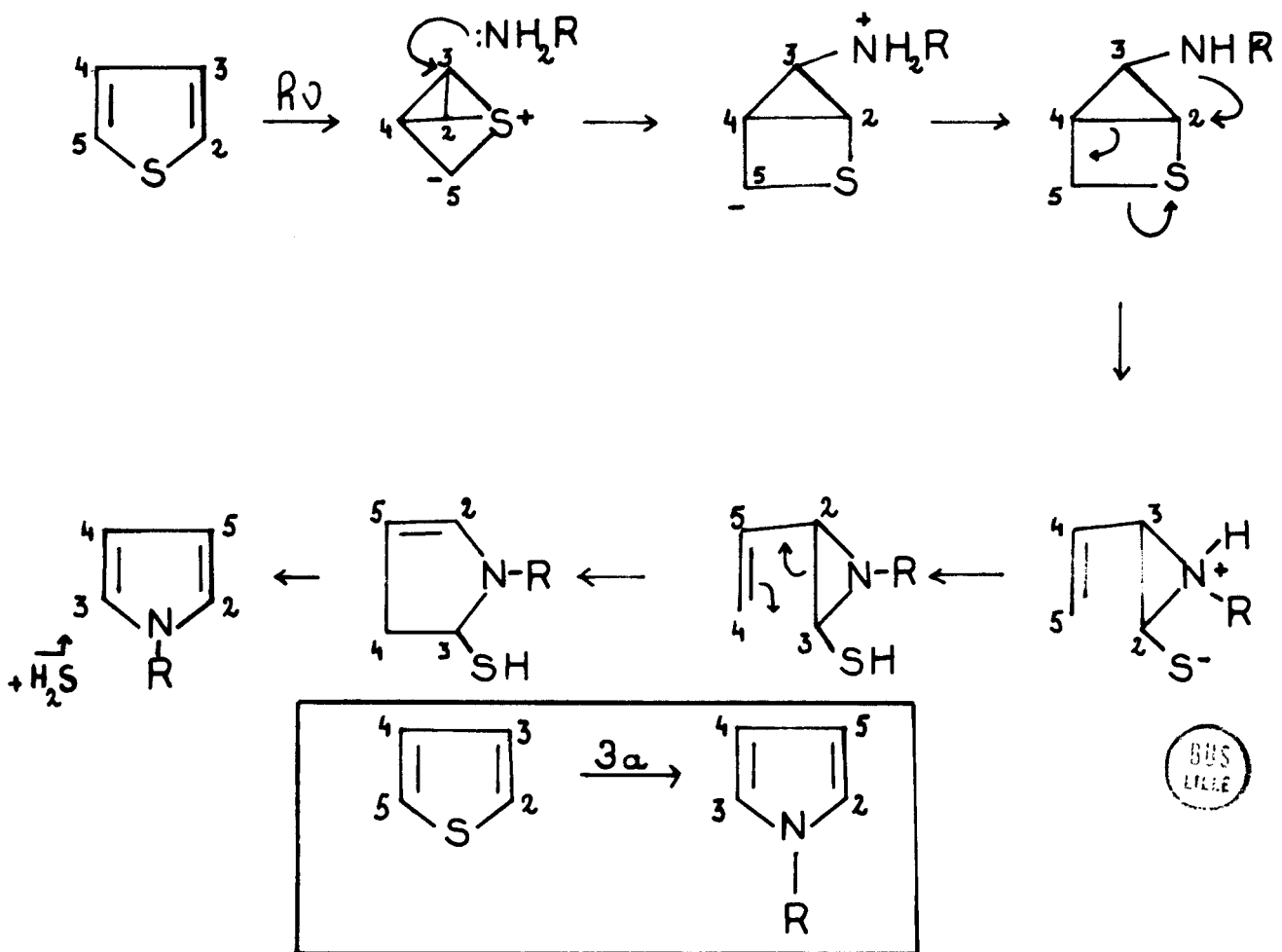
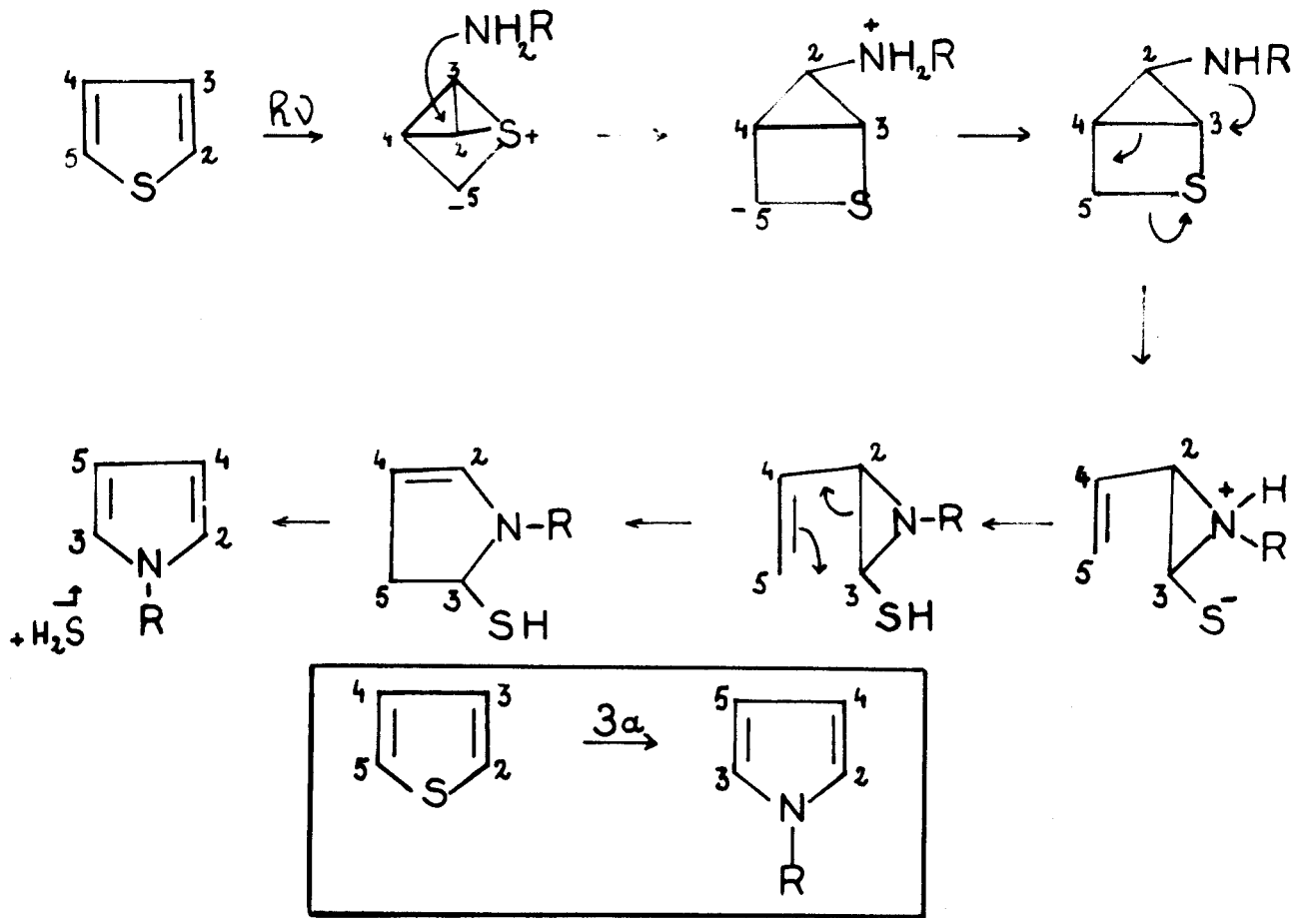
C'est vraisemblablement le plus stable des deux zwitterions, celui où l'une des charges est portée par le soufre et l'autre par le carbone en α .

Il se présente sous deux formes X et X' qui sont évidemment équivalentes pour le thiophène non substitué.

Le schéma 3a montre deux possibilités d'approche sur les atomes de carbone 2 et 3 pour le doublet libre de l'azote et un processus réactionnel aboutissant à la formation du pyrrole.

L'hypothèse de la fixation de ce doublet libre sur le carbone en 4 a été rejetée car elle ne fournit pas une explication cohérente à l'obtention d'un pyrrole. Cette attaque nucléophile sur un carbone en β du soufre est d'ailleurs peu probable, les charges positives étant plus importantes sur les atomes de C en α de l'hétéroatome.

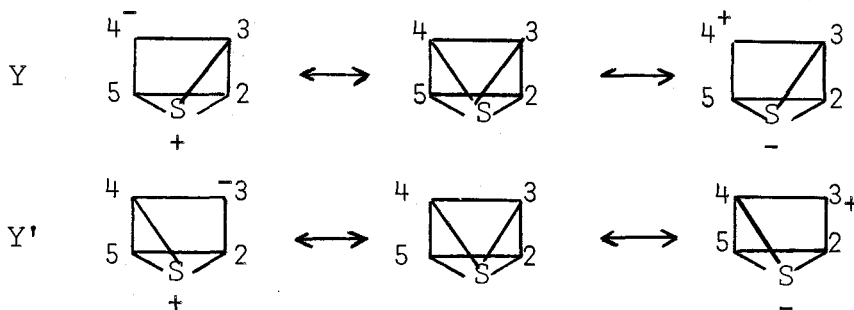
SCHEMA 3a



BUS
LILLE

Le schéma 3b illustre le processus le plus probable d'une attaque du doublet libre de l'azote sur le carbocation secondaire C₅. Le mécanisme proposé est différent des deux précédents (fixation du doublet de l'azote en 2 ou en 3), mais présente l'avantage de rendre compte de l'obtention, à partir d'un seul zwitterion, de deux pyrroles ayant une distribution des atomes de carbone différente. Le passage par une imine cyclopropénique comme précurseur de ces deux pyrroles lui confère, dans sa dernière phase, une certaine analogie avec le mécanisme de contraction-expansion de cycle.

2° - Réaction de l'amine avec un zwitterion du type Y :



Seule une attaque en 3 ou en 5, par le doublet libre de l'azote, sur cette forme zwitterionique peut conduire de façon simple à un pyrrole (schéma 4a et 4b). Y' réagira avec l'amine par ses positions 2 et 4.

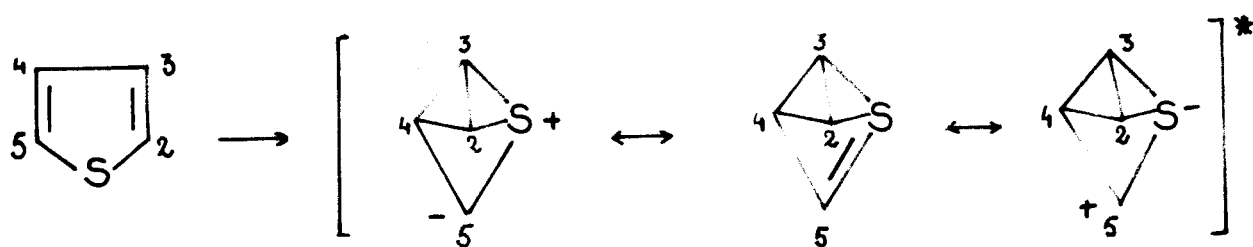
D) MECANISME FAISANT INTERVENIR UNE TORSION DE CYCLE :

Les formes tordues du thiophène ont été proposées par Kellog (11) pour expliquer un certain nombre de photoisomérisations qui ne peuvent l'être par le mécanisme zwitterionique préconisé par Wynberg. Elles sont obtenues par rotation successive de toutes les liaisons du cycle dans une position perpendiculaire au plan formé par les trois atomes de carbone restants.

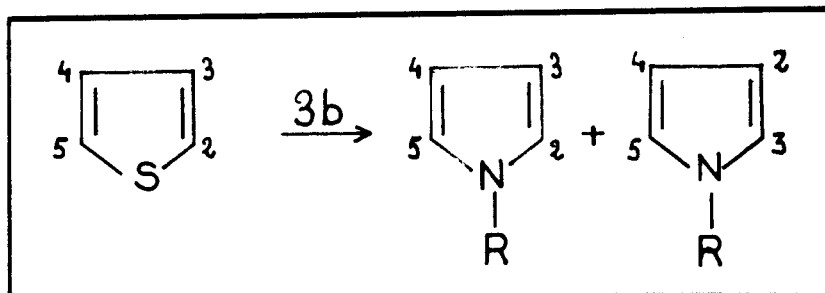
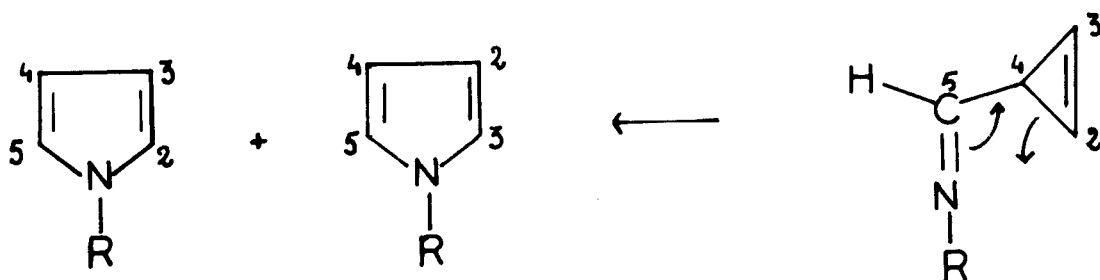
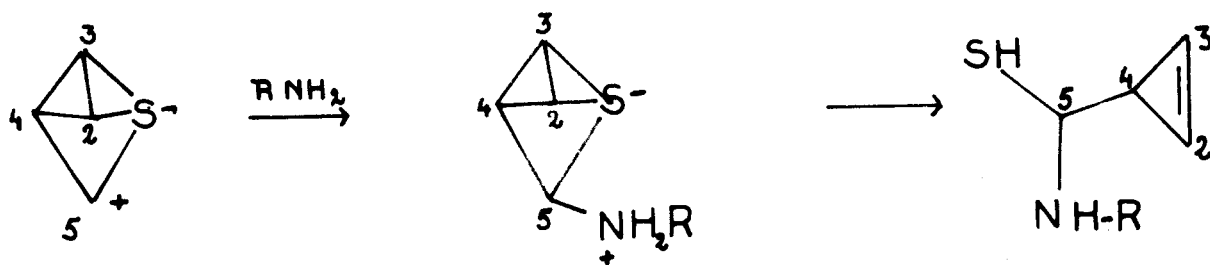
Il y a trois formes intermédiaires "tordues" possibles dans le cas du thiophène non substitué. Deux d'entre-elles sont identiques à des zwitterions et de ce fait la fixation du doublet libre de l'azote conduit aux mêmes produits qu'à partir des zwitterions équivalents (tableau IV).

Le schéma 5 illustre la formation de deux pyrroles par une attaque en 3 et 4 du doublet de l'azote sur la forme tordue non zwitterionique imaginée par Kellog. Cependant, étant donné la forte électronégativité du soufre, la charge positive sera vraisemblablement localisée sur les atomes de carbone 2 et 5. Les attaques nucléophiles par le doublet libre de l'azote se feront donc préférentiellement sur ces atomes. Une fixation en 3 et 4 est de ce fait difficilement envisageable et ce processus ne sera plus considéré par la suite.

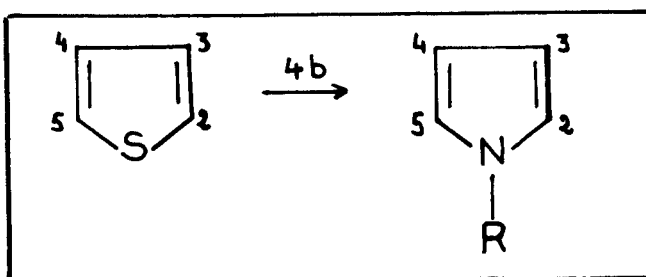
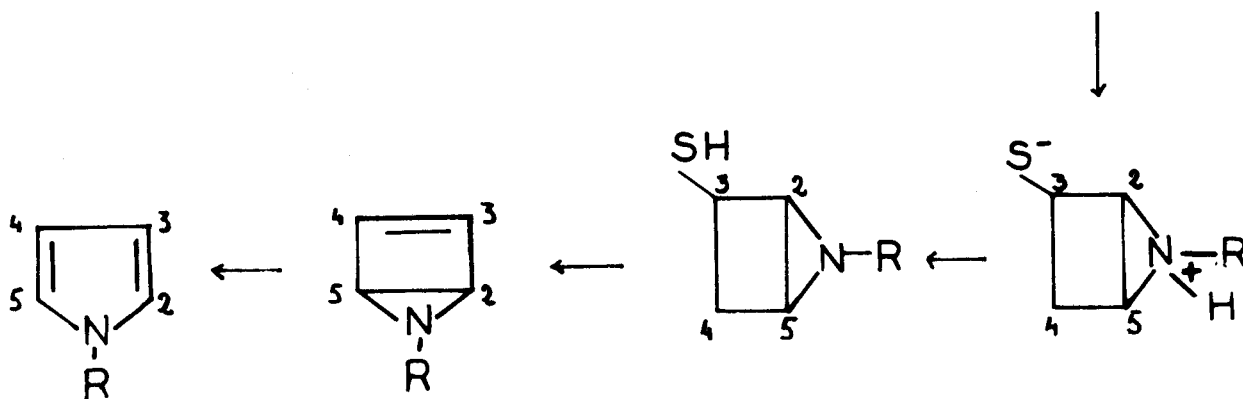
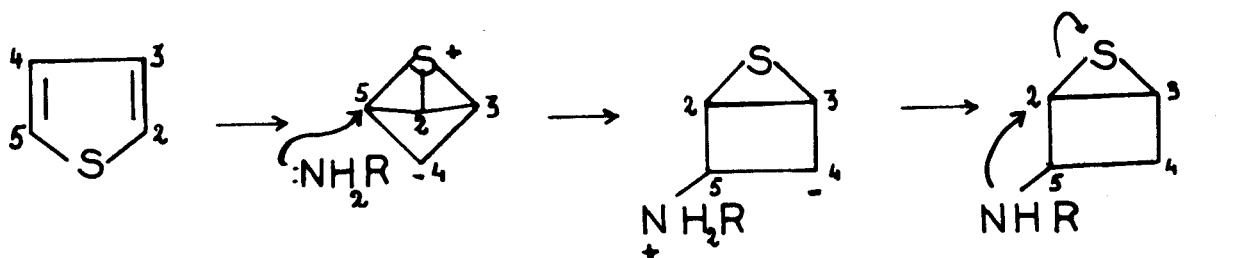
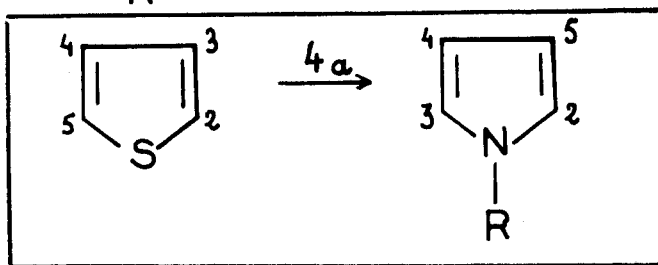
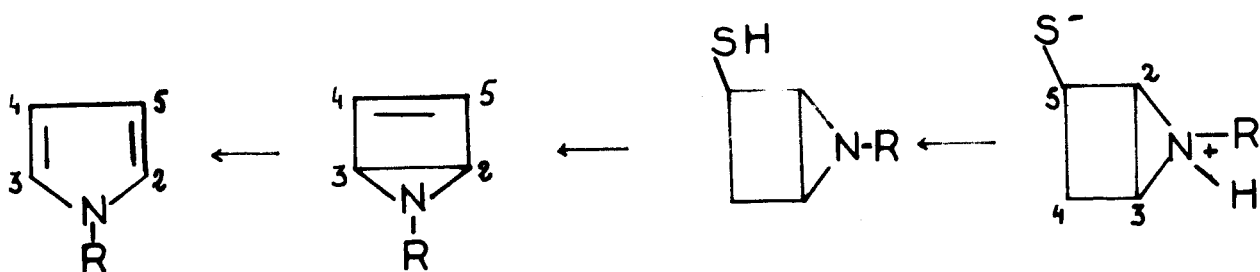
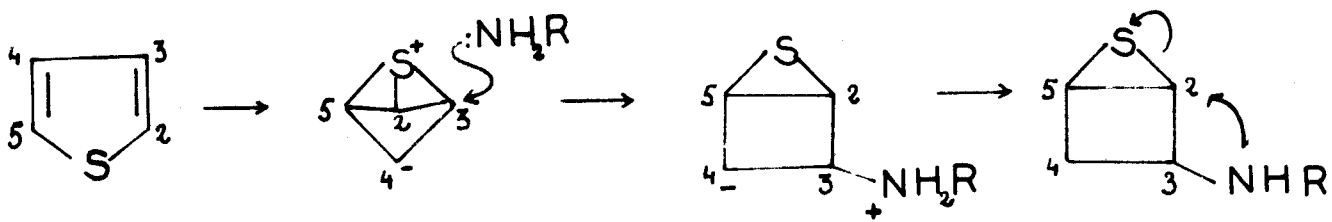
SCHEMA 3b

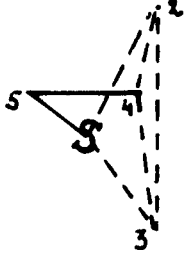
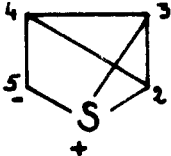
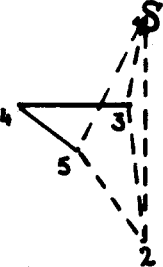
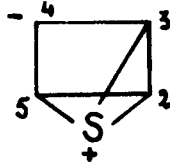
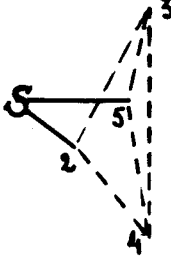
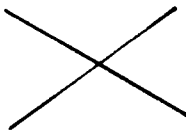


R₂N



SCHEMAS 4a, 4b



FORME TORDUE	ZWITTERION EQUIVALENT	PYRROLES OBTENUS
		<p>Voir schémas 3a et 3b</p>
		<p>voir schémas 4a et 4b</p>
		<p>voir schéma 5</p>

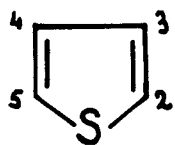
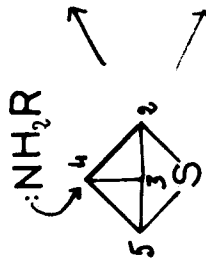
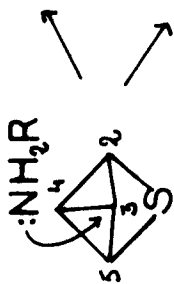
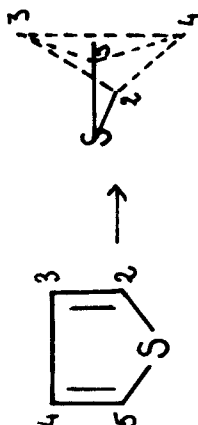


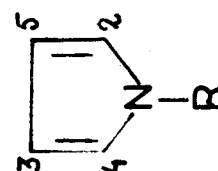
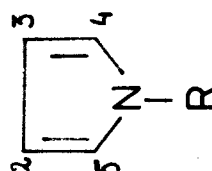
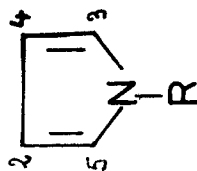
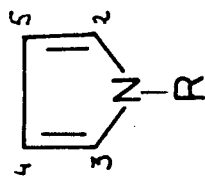
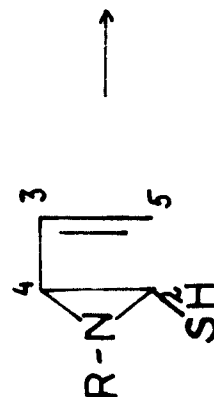
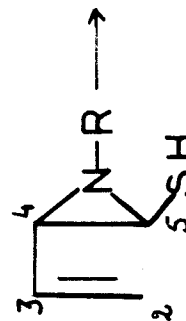
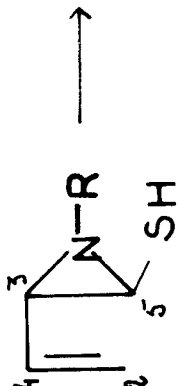
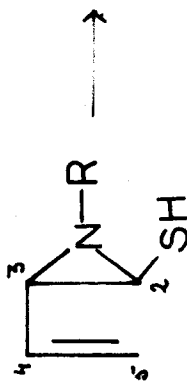
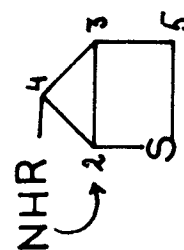
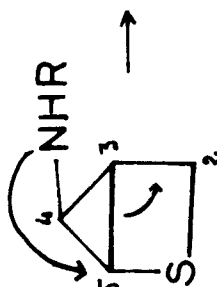
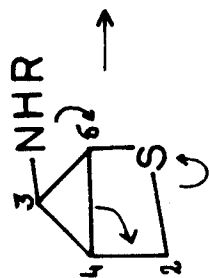
TABLEAU IV

SCHEMA 5



≡

≡



Le tableau V donne la répartition des atomes de carbone de chaque pyrrole obtenu en supposant, comme Wynberg, le passage par un intermédiaire zwitterionique ou comme Kellog par un intermédiaire "tordu", ce qui dans quatre cas sur cinq est identique. Il tient compte des différentes possibilités de fixation du doublet libre de l'azote sur tous les intermédiaires envisagés.

Ce tableau nous servira de référence dans la suite de cette étude.

CONCLUSION :

Plusieurs processus photochimiques permettent donc d'expliquer la formation, dans une amine primaire, d'un N-alkylpyrrole à partir du thiophène. Mais suivant l'intermédiaire postulé et la réaction de l'amine avec cet intermédiaire le pyrrole obtenu a une répartition des atomes de carbone différente. L'introduction d'un élément de dissymétrie dans le noyau thiophénique devait permettre, a priori, d'exclure certains des mécanismes envisagés.

IV - MÉCANISMES DE FORMATION D'UN OU DE DEUX PYRROLES À PARTIR DU MÉTHYL-3 OU MÉTHYL-2 THIOPHÈNE -

Le méthyl-2 thiophène irradié dans une amine primaire conduit à la formation de deux N-alkylpyrroles.

Le méthyl-3 thiophène irradié dans les mêmes conditions ne donne naissance qu'à un seul N-alkylpyrrole.

La formation de ces produits peut s'expliquer à partir des mêmes mécanismes que ceux qui ont été décrits dans le cas du thiophène non substitué. La différence de comportement observée suivant la position du substituant dans le noyau thiophénique ne constitue pas un élément déterminant dans le choix du processus mécanistique.

ZWITTERION	FORME TORDUE	PYRROLES en 2	OBTENUS en 3	PAR en 4	en 5

TABLEAU V

805
LILLE

A) MECANISME FAISANT INTERVENIR UNE CONTRACTION-EXPANSION DE CYCLE :

La formation des différents pyrroles peut s'expliquer aisément à partir d'un thioaldéhyde (schéma 6).

La contraction du cycle thiophénique peut conduire dans chacun des cas à la formation de deux composés thiocarbonylés 1 et 2 pour le méthyl-2 thiophène, 2 et 3 pour le méthyl-3 thiophène.

Parkányi a calculé, selon la méthode de Hückel, les indices de liaison π du thiophène et de ses dérivés mono méthylés dans l'état fondamental et le premier état excité. Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

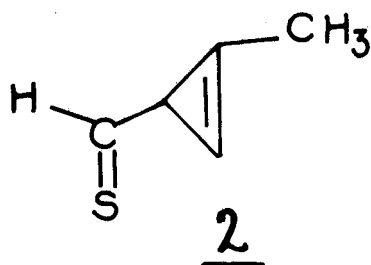
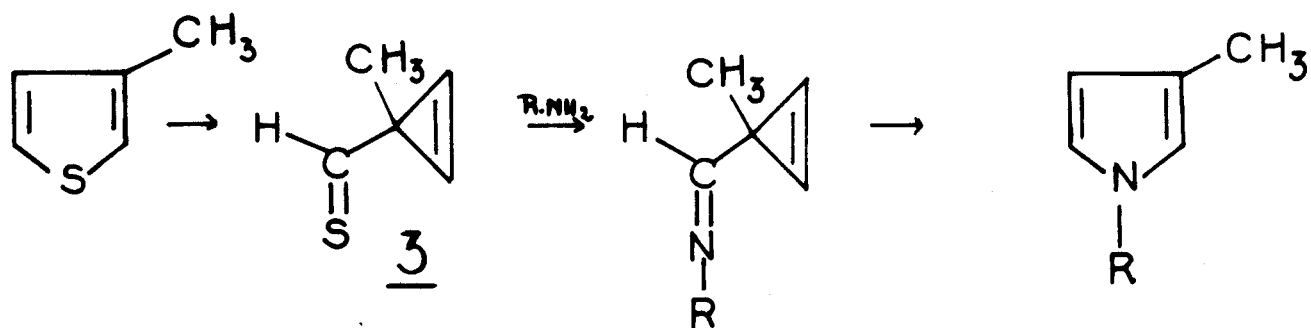
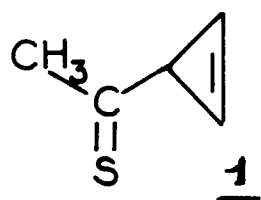
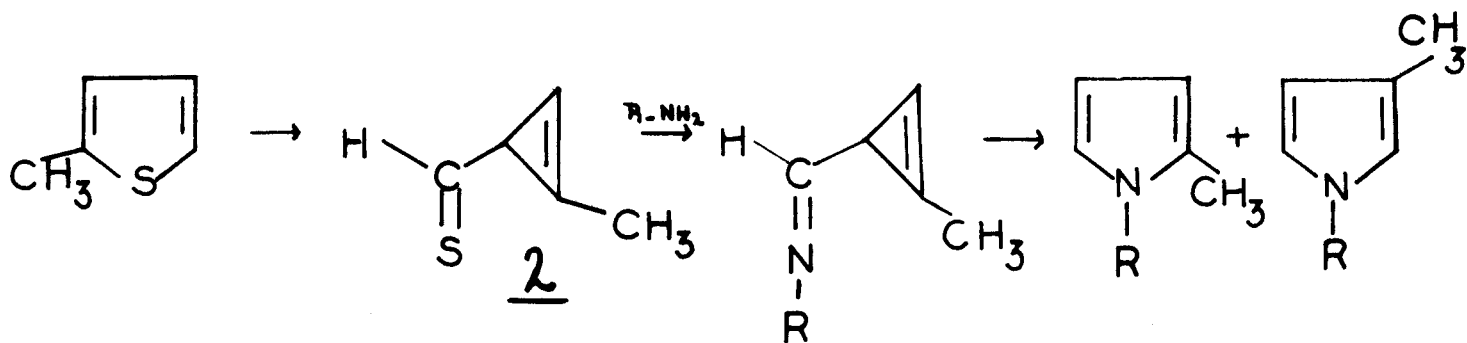
	Etat	Indice de liaison π pour les liaisons				
		S-C ₂	S-C ₅	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₅
THIOPHENE	F	0,469	0,469	0,782	0,556	0,782
	E	0,234	0,234	0,391	0,778	0,391
METHYL-2 THIOPHENE	F	0,456	0,467	0,763	0,559	0,780
	E	<u>0,211</u>	0,251	0,376	0,775	0,420
METHYL-3 THIOPHENE	F	0,469	0,467	0,766	0,543	0,785
	E	0,261	<u>0,209</u>	0,357	0,749	0,441

L'évolution des indices de liaison π depuis l'état fondamental jusqu'au premier état excité montre que ce sont les liaisons adjacentes au soufre qui possèdent le plus faible indice dans l'état excité (S-C₂ pour le méthyl-2 et S-C₅ pour le méthyl-3 thiophène) : ce sont celles qui doivent se rompre le plus facilement.

Dans l'hypothèse de la formation d'intermédiaires thiocarbonylés, c'est donc le thioaldéhyde 2 qui doit être issu d'une contraction de cycle du méthyl-2 thiophène et 3 pour le méthyl-3 thiophène.

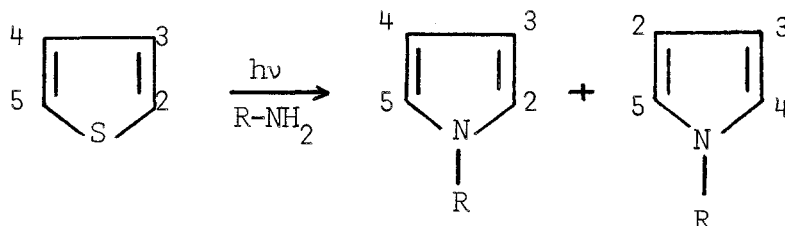
Ces thioaldéhydes justifient (schéma 6) la formation du ou des pyrroles observée expérimentalement.

SCHEMA 6



B) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN INTERMEDIAIRE BICYCLIQUE :

Dans ce mécanisme, qui a été décrit pour le thiophène non substitué (schéma 2) et où la première étape est la formation d'un composé bicyclique analogue au benzène de Dewar, découlent deux pyrroles différents par la distribution des atomes de carbone :



Suivant ce schéma simple un thiophène monométhylé en 2 (ou en 5) doit conduire à un mélange de deux pyrroles substitués en α et en β de l'azote avec prépondérance de la forme substituée en α . Cette règle est conforme aux résultats de l'expérience.

Un raisonnement analogue à partir du méthyl-3 (ou 4) thiophène devrait normalement aboutir à la formation des mêmes pyrroles mais en proportion inverse. Cette condition n'étant pas vérifiée expérimentalement, la validité d'un tel mécanisme est discutable.

C) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN ZWITTERION :

Pour chaque thiophène monosubstitué, il existe quatre formes zwitterioniques possibles auxquelles correspondent les diverses attaques par le doublet libre de l'azote.

Les tableaux VI et VII donnent tous les pyrroles résultants de ces différentes possibilités. Ils sont établis par référence au tableau V.

Un examen précis de ces deux tableaux indique, pour chaque thiophène considéré, l'existence d'un zwitterion au moins qui, suivant la fixation du doublet libre de l'azote, conduit à la formation du ou des pyrroles obtenus expérimentalement.

a) Dans le cas du méthyl-2 thiophène, seul le zwitterion Y_1 (tableau VI) ne répond pas à cette condition. Les autres formes telles que X_1 , X_2 , Y_2 peuvent conduire, après réaction avec l'amine primaire, à un mélange

ZWITTERION	en 2	OBTENUS en 3	PAR en 4	ATTAQUE en 5
<p>X_1</p>				
<p>X_2</p>				
<p>Y_1</p>				
<p>Y_2</p>				

TABLEAU VI

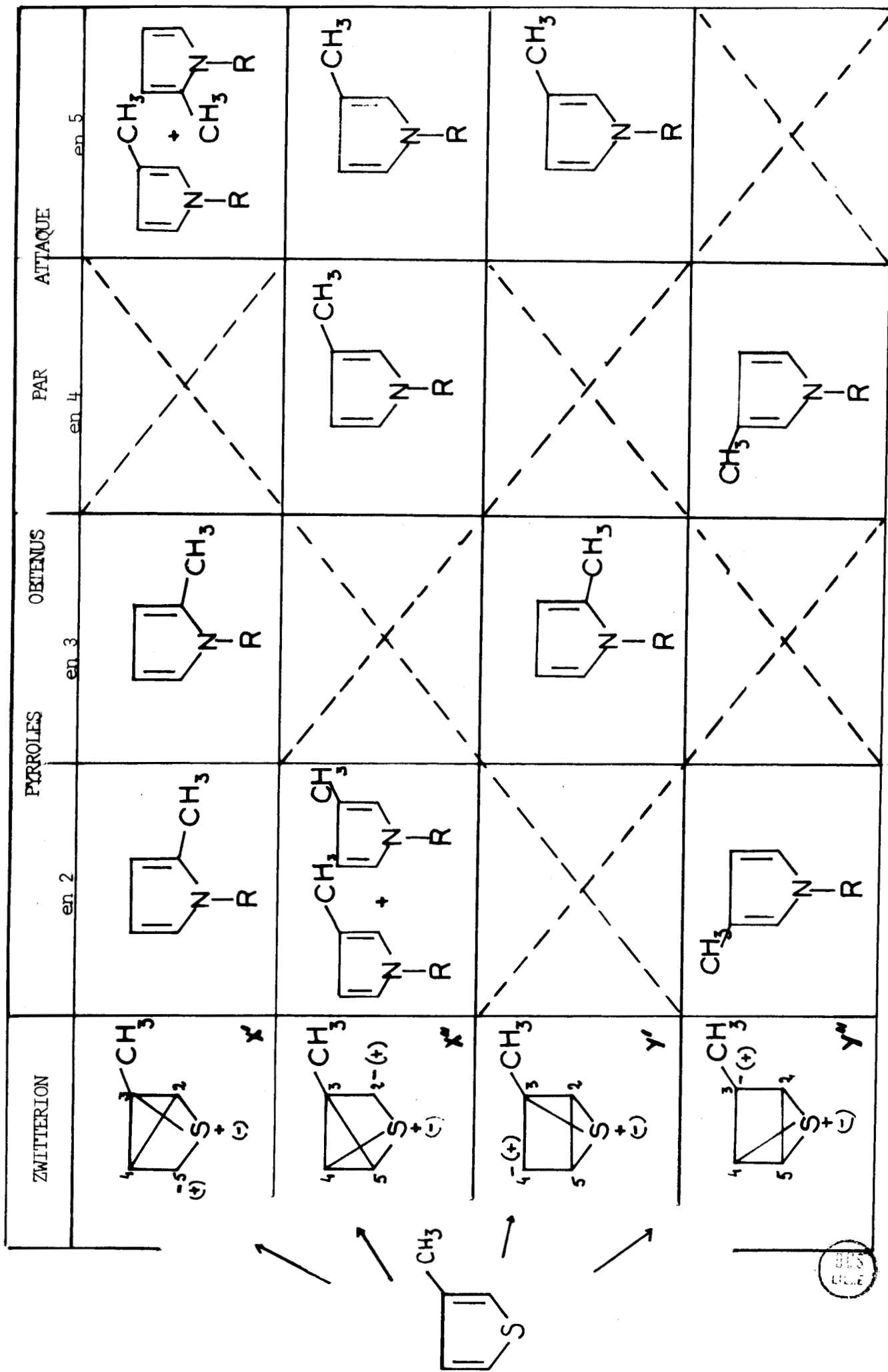


TABLEAU VII

de méthyl-2 et méthyl-3 N-alkylpyrrole. La seule réserve à faire concerne le zwitterion Y₂ où une attaque du doublet de l'azote en 4 est plus probable que sur le carbone en 2 déjà substitué. Contrairement à ce qui est observé expérimentalement, c'est un pyrrole méthylé en 3 qui devrait être formé préférentiellement.

b) Pour le méthyl-3 thiophène, seuls les zwitterions X'' et Y'' (tableau VII) conduisent uniquement, en présence d'amine, au méthyl-3 N-alkylpyrrole.

La généralisation d'un tel mécanisme est cependant difficilement possible car ni la structure du zwitterion, ni la nature de l'attaque par le doublet libre de l'azote, qui rendent compte des résultats expérimentaux, n'ont de propriété particulière et ne sont de ce fait prévisibles.

Remarque : Le tableau VIII donne la structure des pyrroles qui découlent d'une attaque en β du soufre des électrons libres de l'azote sur les formes "tordues" non zwitterioniques des méthyl-2 et méthyl-3 thiophène .

Une attaque sur ces positions est, on l'a vu, peu probable mais une fixation du doublet en 4 peut à la limite rendre compte des pyrroles obtenus au cours de la photoréaction.

CONCLUSION :

L'introduction dans le cycle thiophénique d'un seul substituant et l'étude de la structure des pyrroles qui en sont issus ne permettent pas de définir le ou les intermédiaires qui se forment au cours de la photolyse, ni la nature de leur réaction avec l'amine primaire.

La confrontation des résultats acquis à partir des diméthylthiophènes avec les différents mécanismes décrits dans cette première partie fait par contre ressortir l'improbabilité de certains processus. Ces résultats sont rappelés dans le tableau IX.

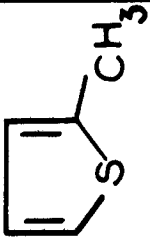
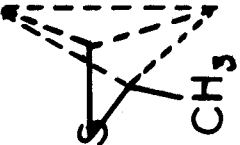
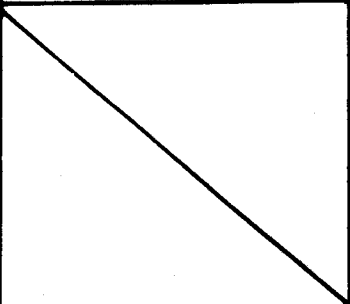
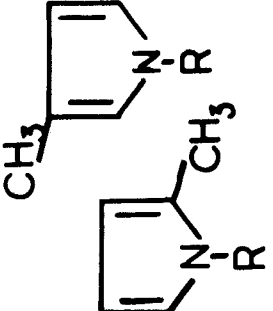
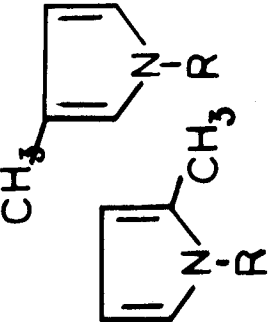
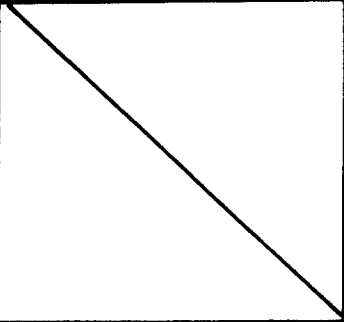

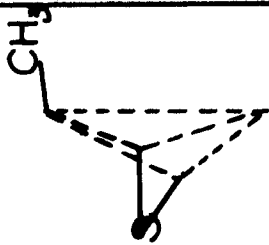
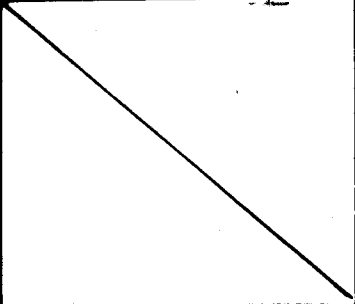
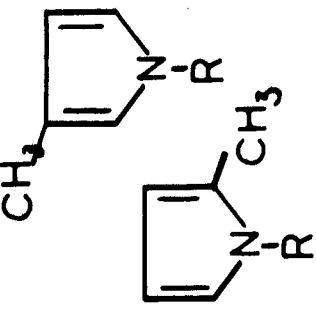
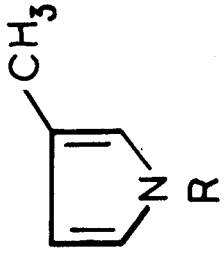
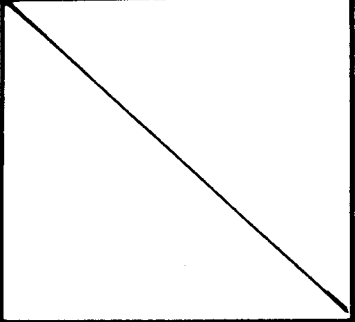
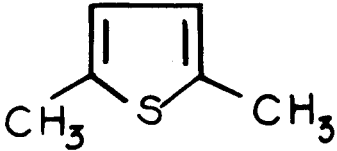
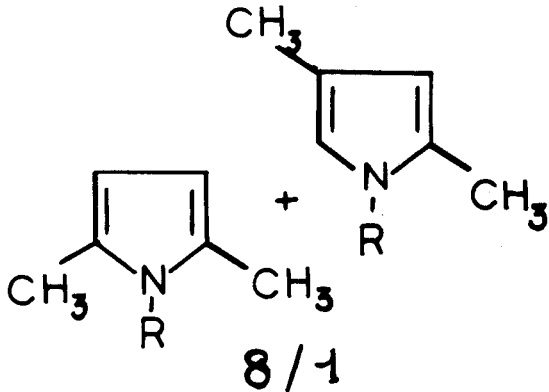
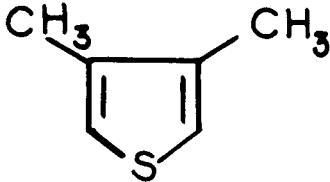
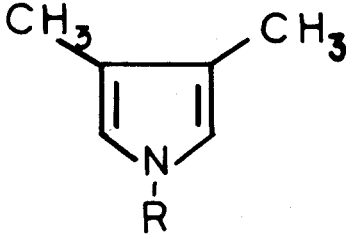
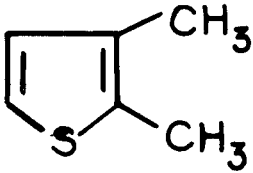
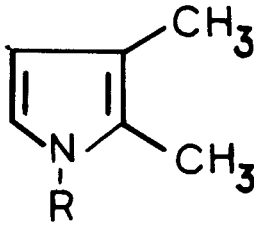
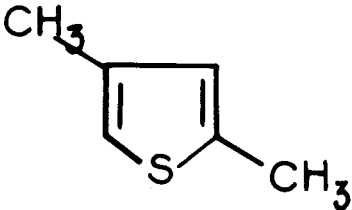
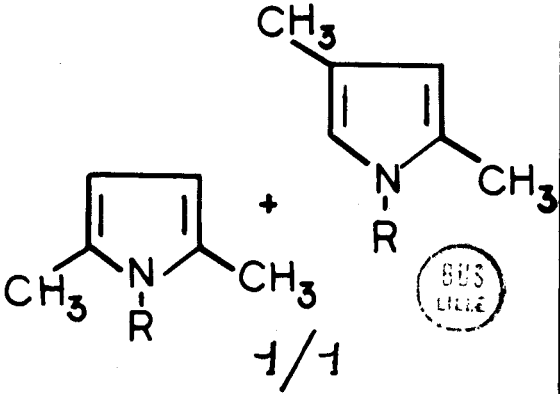
THIOPHENE IRRADIE	FORME TORDUE	PYRROLES en 2	OBTENUS en 3	PAR en 4	ATTAQUE en 5
					
					

TABLEAU VIII



TABLEAU IX

THIOPHENE IRRADIE	SOLVANT	PYRROLES OBTENUS R = Pr
	Pr-NH_2	 <p style="text-align: center;">8/1</p>
	Pr-NH_2	
	Pr-NH_2	
	Pr-NH_2	 <p style="text-align: center;">1/1</p>

BUS
LILLE

V - MÉCANISME DE FORMATION D'UN OU DE DEUX PYRROLES À PARTIR DES QUATRE DIMETHYLTHIOPHENES -

Aucun isomère du produit de départ n'est obtenu au cours de la photolyse.

A) MÉCANISME FAISANT INTERVENIR UNE CONTRACTION-EXPANSION DE CYCLE :

Les intermédiaires thiocétoniques ou thioaldéhydiques, qui seraient théoriquement issus d'une contraction de cycle des quatre diméthylthiophènes, ont été "calculés" par Párkányi. Ces intermédiaires sont, à une exception près, les mêmes (tableau X) que ceux que nous avons postulés pour rendre compte de la formation du ou des diméthylpyrroles obtenus expérimentalement.

Cette exception est relative au diméthyl-2,4 thiophène dont la contraction de cycle devrait, d'après les calculs de Párkányi, conduire au même thioaldéhyde qu'à partir du diméthyl-3,4 thiophène. L'obtention de pyrroles totalement différents dans ces deux cas nous oblige à supposer que, si les pyrroles sont formés uniquement à partir de composés thiocarbonylés, c'est la thiocétone 4 (tableau X) qui est l'intermédiaire réactionnel et qui, comme pour le diméthyl-2,5 thiophène, permet de justifier l'obtention de deux pyrroles diméthyles en 2,4 et 2,5.

Il faut cependant constater que les pourcentages relatifs de pyrroles diméthyles en 2,4 et 2,5 obtenus à partir des diméthyl-2,4 et 2,5 thiophène ne sont pas identiques, ce qui devrait, a priori, être le cas si l'intermédiaire réactionnel était le même.

B) MÉCANISME FAISANT INTERVENIR UN INTERMÉDIAIRE BICYCLIQUE :

Les résultats obtenus à partir des diméthyl-2,5 et diméthyl-3,4 thiophène suffisent à montrer qu'un tel mécanisme intervenant seul est peu probable. En effet, selon le schéma général établi pour le thiophène :

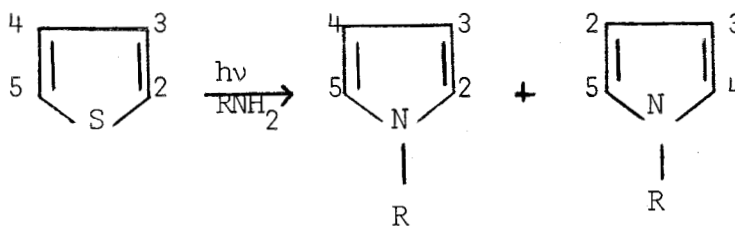
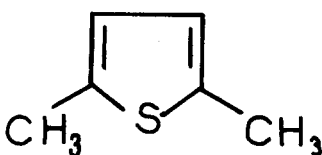
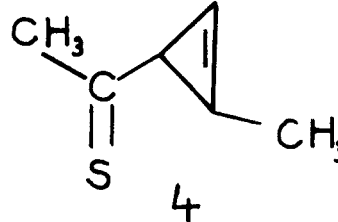
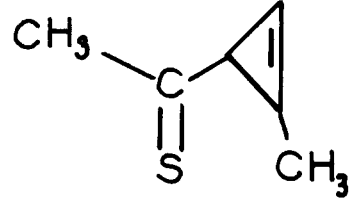
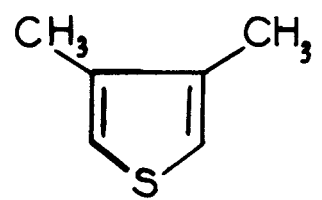
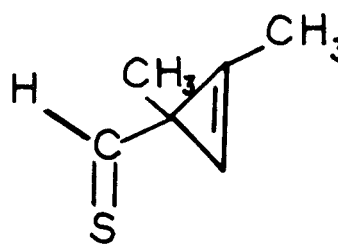
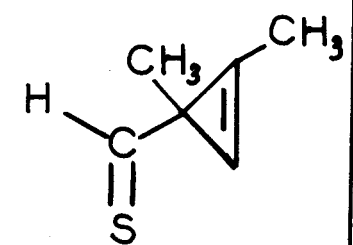
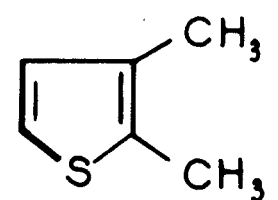
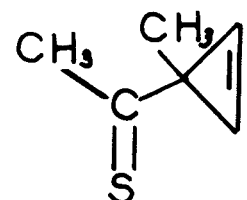
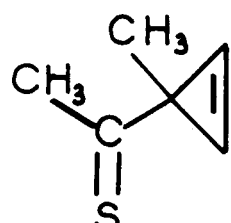
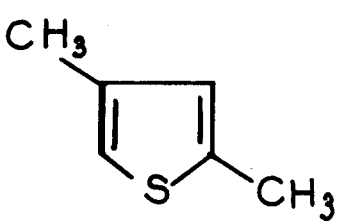
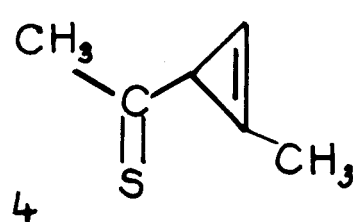
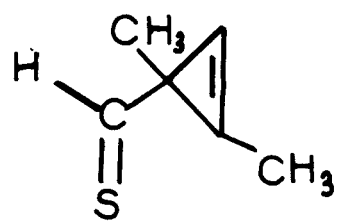


TABLEAU X

THIOPHENE IRRADIE	INTERMEDIAIRE POSTULE	INTERMEDIAIRE CALCULE
		
		
		
		

ils devraient conduire respectivement aux diméthyl-2,5 et 2,3 N-alkylpyrroles, aux diméthyl-3,4 et 2,4 N-alkylpyrroles.

Deux d'entre eux ne correspondent pas (tableau IX) aux produits formés par la photoréaction.

C) MECANISME FAISANT INTERVENIR UN ZWITTERION :

Les différentes possibilités d'approche du doublet de l'azote sur chaque forme zwitterionique issue des quatre diméthylthiophènes sont répertoriées dans les tableaux XI et XII. La structure des pyrroles qui découleraient théoriquement d'un tel mécanisme y est signifiée par la position des deux groupes méthyl sur le cycle pyrrolique.

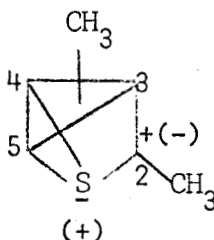
La comparaison de ces deux tableaux avec les résultats expérimentaux (tableau IX) montre qu'aucune règle générale ne peut être formulée ni quant à la nature du zwitterion qui réagit, ni quant au comportement de l'amine vis-à-vis de ce zwitterion.

a) Un intermédiaire du type X ne peut rendre compte de la structure des pyrroles isolés que dans trois cas sur quatre (exception : X_B - tableau XI)

Un zwitterion du type Y n'est satisfaisant que dans deux cas sur quatre : Y_B (tableau XI) et Y_C (tableau XII).

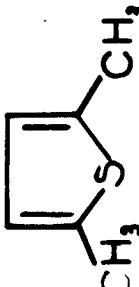
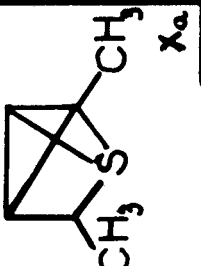
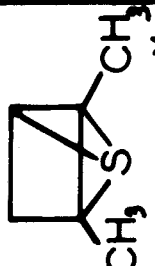
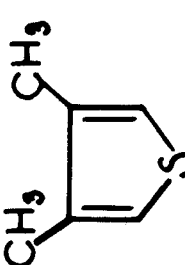
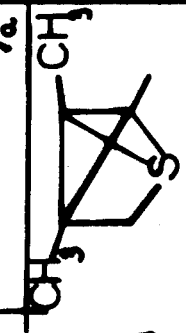
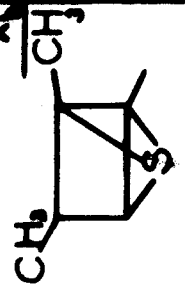
b) Si l'on considère les formes X satisfaisantes pour expliquer les résultats expérimentaux, les attaques par le doublet libre de l'azote doivent avoir lieu suivant les cas en 2 ou en 5 sans qu'aucune raison évidente de la localisation de l'attaque puisse être formulée.

Néanmoins, on peut constater qu'un zwitterion tel que



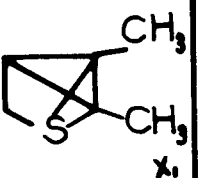
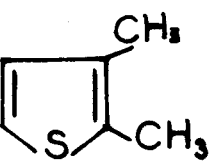
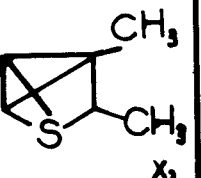
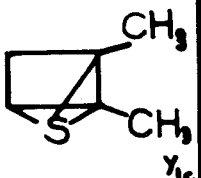
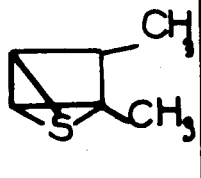
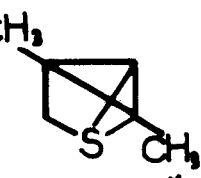
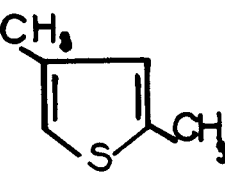
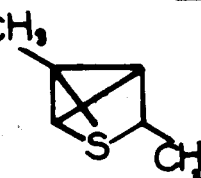
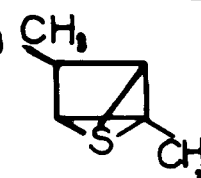
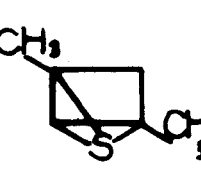
obtenu à partir des diméthylthiophènes dissymétriques, attaqué en 2, conduit effectivement aux produits isolés dans les deux cas.

TABLEAU XI

THIOPHENE IRRADIE	ZWITTERION	PYRROLES			OBTENUS		PAR		ATTAQUE
		en 2	en 3	en 4	en 5	en 4	en 5		
		2,4	2,3						2,5 + 2,4 *
			2,3						2,5
		2,4	2,3						3,4 + 2,4
			2,3						3,4 *

* Pyrroles obtenus expérimentalement

TABLEAU XII

THIOPHENE IRRADIE	ZWITTERION	PYRROLES OBTENUS PAR ATTAQUE			
		en 2	en 3	en 4	en 5
	 X_{1c}	2,5	2,5	/	2,3 *
	 X_{2c}	2,3 *	/	3,4	3,4
	 Y_{1c}	/	2,5	/	2,3 *
	 X_{3c}	2,3 *	/	3,4	/
	 X_{4d}	2,3	2,4	/	2,4 + 3,4
	 X_{5d}	2,4 + 2,5 *	/	2,4	2,3
	 Y_{2d}	/	2,4	/	2,4
	 Y_{3d}	2,4	/	2,4	/

* Pyrroles obtenus expérimentalement

BIS
LIRE

Pour des raisons de symétrie, il n'y a qu'une forme zwitterionique possible pour X (X_a et X_b) dans le cas des diméthyl-2,5 et 3,4 thiophène. Une attaque nucléophile en α du soufre conduit également aux pyrroles isolés dans le cas du diméthyl-2,5 thiophène.

Remarque : Les formes tordues de structure non zwitterionique obtenues à partir des diméthylthiophènes ne permettent pas de rendre compte des résultats expérimentaux (Cf. tableaux V et IX).

C O N C L U S I O N

La formation de N-alkylpyrroles par photolyse du thiophène et de ses dérivés mono et diméthyles en présence d'une amine primaire peut donc être rationalisée principalement à partir de deux des intermédiaires qui ont été postulés dans la littérature pour expliquer les réactions de photoisomérisation de cette série :

- Les intermédiaires cyclopropénylthiocarbonyles, issus dans une première étape d'une contraction du cycle thiophénique, qui fournissent en première analyse une explication logique à la sélectivité des pyrroles obtenus.

- Les intermédiaires zwitterioniques préconisés par Wynberg, à condition toutefois que chaque cas fasse l'objet d'un examen particulier.

Conformément à la première hypothèse, le thiophène et ses dérivés auraient donc un comportement photochimique analogue à celui d'autres systèmes hétérocycliques aromatiques à cinq chaînons dont on est sûr que le photoréarrangement fasse intervenir une contraction-expansion de cycle.

C'est le cas notamment du furanne et des isoxazoles.

L'étude comparative de la photoréaction de ces deux composés en présence d'une amine primaire se justifiait donc.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - SYNTHÈSES DES PRODUITS DE DÉPART -

Le thiophène, ses dérivés monométhylés et le diméthyl-2,5 thiophène sont commercialisés (Fluka et Produits Chimiques Auxiliaires et de Synthèse).

Les autres diméthylthiophènes ont été synthétisés au laboratoire.

A) DIMETHYL-3,4 THIOPHENE (Schéma 1) :

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

B) DIMETHYL-2,3 THIOPHENE (Schéma 2) :

Il a été synthétisé par Alvin et Shepard (14) par pyrolyse en présence de P_2S_5 de l'acide β -acétylbutanoïque 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 préparé par Brasch et Freyss par nitration et diazotation de la paratoluidine (16).

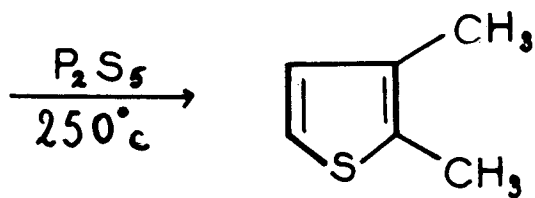
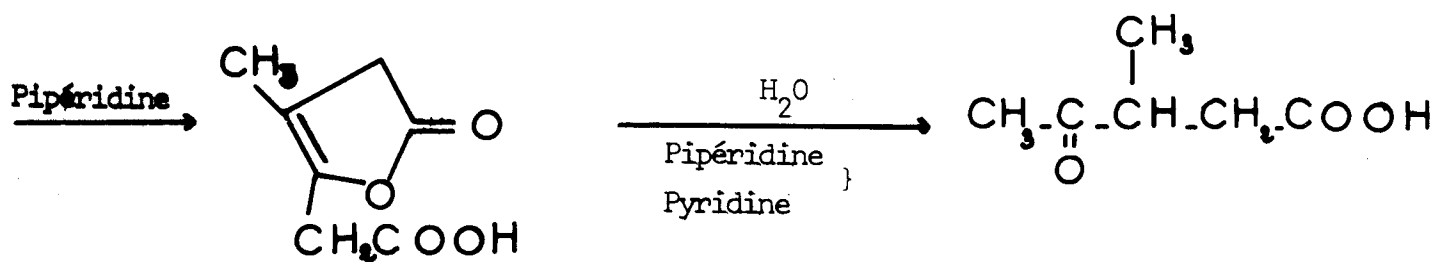
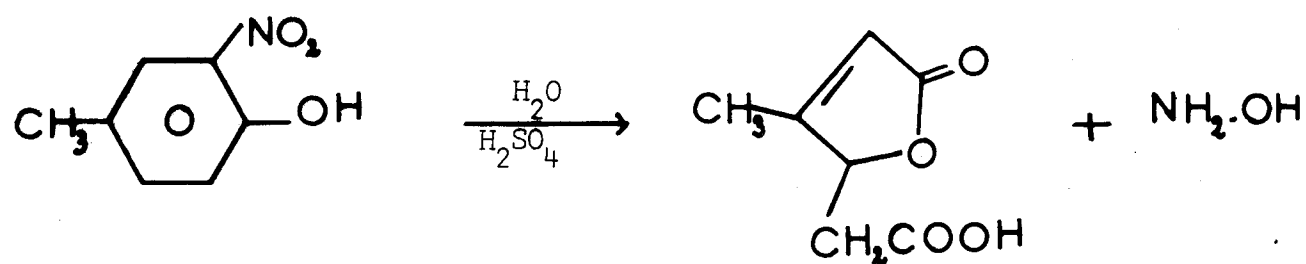
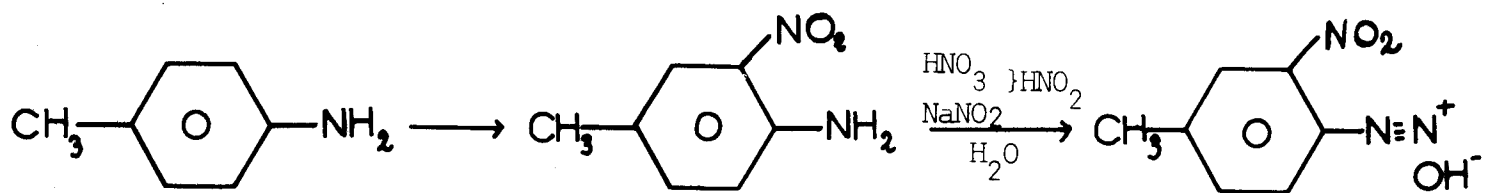
a) Préparation de l'orthonitroparacrésol :

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'orthonitroparatoluidine. Cette pâte est versée lentement dans une solution de 243g de $NaNO_2$ dans 500 ml d'eau. La température ne doit pas dépasser 10°C au cours de cette opération.



SCHEMA 1





SCHEMA 2

On laisse ensuite reposer la solution pendant deux heures. La solution d'hydroxyde d'orthonitro-paraméthyl benzène diazonium est chauffée à reflux. Il se forme de l'orthonitroparacrésol 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 :

200g d'orthonitroparacrésol sont ajoutés à 600g d' H_2SO_4 concentré à une température de $100^\circ-115^\circ$ 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 par 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 dans l'éther soit 80% du rendement théorique.

100g de l'acide butène-2-méthyl-3-olide-4-éthanoïque-4 sont dissous dans une solution de pipéridine (20 ml), pyridine (100 ml), eau (200 ml). 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 trois jours.

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

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

c) Préparation du diméthyl-2,3 thiophène :

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.

C) DIMETHYL-2,4 THIOPHENE (Schéma 3) :

Le diméthyl-2,4 thiophène est préparé suivant la méthode de Zlinsky (17), par pyrolyse à 250° de l'acide α -méthyl β -acétyl propanoïque en présence de P_2S_5 . Bischoff a préparé cet acide à partir d'acéto acétate d'éthyle et d' α -brome propionate d'éthyle (18).

a) Préparation de l'acide α -méthyl β -acétyl propanoïque :

72g d'acéto-acétate d'éthyle sont ajoutés à une solution de 12g de Na dans 140 ml d'éthanol. On verse 100g d' α -bromopropionate 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.

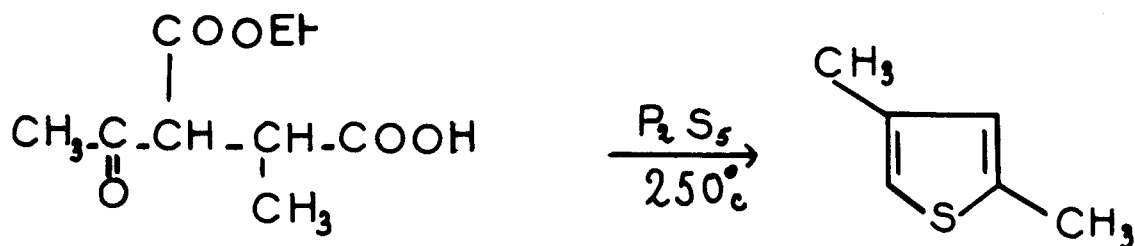
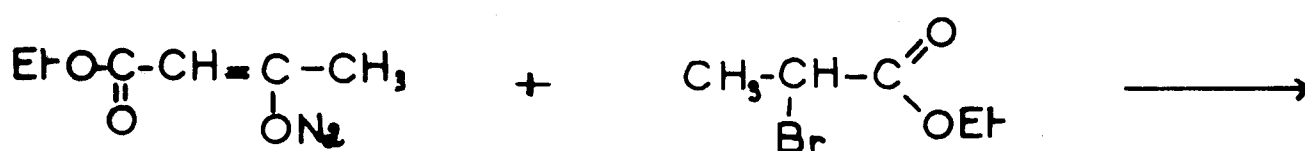
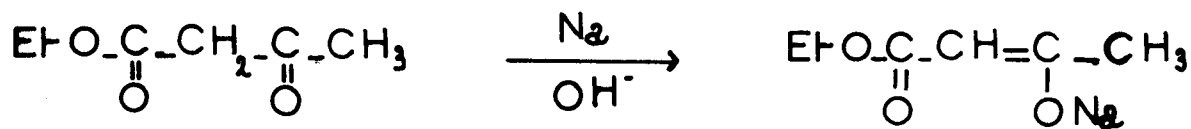
L' α -acétyl- β -méthyl succinate d'éthyle distille à 225-8°C sous 165 mmHg.

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 étherée 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) $T'_{eb.} = 206-8^\circ C$.

b) Préparation du diméthyl-2,4 thiophène :

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.



SCHEMA 3



II - SÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES PYRROLES FORMÉS AU COURS DE LA PHOTOLYSE -

Après distillation de l'amine, le brut de la photoréaction des thiophènes dans la propylamine ou la cyclohexylamine est filtré sur une colonne d'alumine = une grande partie des résines et des polymères y est retenue.

L'étude analytique du filtrat est effectuée par chromatographie en phase vapeur (c.p.v.) sur un chromatographe F. et M. modèle 810, équipé d'une colonne S.E. 30.

Deux techniques ont été utilisées pour isoler les pyrroles obtenus expérimentalement :

- la chromatographie préparative sur colonne de silice (Kieselgel 0,05 - 0,1 mm, 70 - 325 mesh). L'éluant qui a permis la meilleure séparation est le mélange éther éthylique-éther de pétrole, utilisé en gradient.

- la chromatographie préparative en phase vapeur à l'aide d'un Autoprep. A 700, équipé d'une colonne S.E. 52.

Cette technique a été plus particulièrement employée lors de l'obtention de mélange.

Les pyrroles isolés ont été principalement caractérisés par leur spectre de R.M.N. (qui sont reportés au début de ce chapitre, tableaux III et III'), par leur analyse et leur spectre I.R..

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} (21). Par contre dans les pyrroles il n'existe pas de bandes de ce type : les bandes de vibration C-H apparaissent aux environs de 2950 cm^{-1} (22). On retrouve les bandes à 1490 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} , caractéristiques des pyrroles (22).

La chromatographie sur colonne de silice a permis de séparer les pyrroles formés lors des irradiations suivantes :

1° - Irradiation du thiophène dans la cyclohexylamine :

Le produit principal de la photoréaction est le N-cyclohexylpyrrole (19), qui est obtenu avec un rendement de 8%. Il est caractérisé par ses spectres R.M.N., U.V. et I.R. et son analyse.

- U.V. : maximum à $\lambda = 217 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5650$)

- I.R. : Principales bandes à :

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

	C	H	N
- ANALYSE : % calculé	: 80,48	10,13	9,39
+ trouvé	: 80,43	10,22	9,44

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

a) Formation du méthyl-2 N cyclohexylpyrrole 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. : $\lambda = 283 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8200$)
 $\lambda = 314 \text{ nm}$

	C	H	N
- ANALYSE : % 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 méthyl-3 N-cyclohexylpyrrole (3% par rapport au méthyl-2 N-cyclohexylpyrrole).

Il n'a pas été possible d'isoler ce produit dans cette réaction.

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

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

- ANALYSE :	C	H	N
% calculé :	80,92	10,50	8,58
% trouvé :	80,66	10,36	8,57

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

4° - Irradiation du méthyl-3 thiophène dans la propylamine :

On obtient principalement le méthyl-3 N-propylpyrrole avec un rendement de 7%, qui est identifié par son spectre de R.M.N. et son analyse (20).

- ANALYSE :	C	H	N
% calculé :	77,99	10,64	11,37
% trouvé :	77,55	11,00	10,97

Aucune trace de méthyl-2 N-propylpyrrole ne peut être décelée par c.p.v.* analytique.

La méthode de séparation par chromatographie préparative en phase vapeur a permis d'isoler les pyrroles issus des irradiations suivantes :

1° - Irradiation du méthyl-2 thiophène dans la propylamine :

Rendement global 5%.

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

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

a) le méthyl-3 N-propylpyrrole (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 méthyl-3 N-propylpyrrole, préparé à partir du méthyl-3 thiophène, et par son temps de rétention en c.p.v. analytique.

b) le méthyl-2 N-propylpyrrole, 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 pas réarrangé au cours de la photolyse.

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

Par c.p.v. on isole :

a) le diméthyl-2,4 N-propylpyrrole, premier élué, dans le rapport 1 à 8 avec le produit suivant. Il est caractérisé par son spectre de R.M.N. (tableau III).

- ANALYSE :	C	H	N
% calculé	78,77	11,02	10,21
% trouvé	78,58	10,94	10,31

b) le diméthyl-2,5 N-propylpyrrole, deuxième élué, qui est également identifié par son spectre de R.M.N..

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

Ces deux pyrroles sont formés avec un rendement global de 6%.

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

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

Rendement 6%.

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

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

4° - Irradiation du diméthyl-2,3 thiophène :

Rendement 6%.

Le seul pyrrole obtenu est le diméthyl-2,3 N-propylpyrrole.

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

5° - Irradiation du diméthyl-2,4 thiophène :

Rendement global 6%.

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

a) du diméthyl-2,5 N-propylpyrrole, deuxième élué, caractérisé par son spectre R.M.N. et son temps de rétention en c.p.v. analytique.

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

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

CHAPITRE II

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

-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-

- (1) E.F. ULLMAN et B. SINGH
J. Amer. Chem. Soc. 89, 6911 (1967).
- (2) A. PADWA et N. EISENHARDT
Chem. Comm. 380 (1968).
- (3) a) R.V. STEVENS et M.C. ELLIS
Tetrahedron Letters 5185 (1967).

b) R.V. STEVENS et M.P. WENTLAND
Tetrahedron Letters 2613 (1968).
- (4) DAO HUY GIAO, A. VERDIER, A. LATTES
Bull. Soc. Chim. Fr. 2337 (1969).
- (5) S.J. BROIS
J. Org. Chem. 27, 3532 (1962).
- (6) Pour une revue sur ce sujet voir :
Ethylenimine et autres aziridines
par O.C. DERMER et G.E. HAM
Acad. Press, New-York et Londres.
- (7) R.J. COTTER et R.F. BEACH
J. Org. Chem. 29, 751 (1964).
- (8) F.O. MARSH et H.E. SIMMONS
J. Amer. Chem. Soc. 87, 3529 (1965).
- (9) E.E. VAN TAMELEN et T.H. WHITESIDES
J. Amer. Chem. Soc., 93, 6130 (1971).
- (10) H. WYNBERG, R.M. KELLOG, H. VAN DRIEL et G.E. BEEKHUIS
J. Amer. Chem. Soc. 88, 5047 (1966).
- (11) R.M. KELLOG
Tetrahedron Letters 1429 (1972).
- (12) A. RASOWSKI
Chem. Het. Compounds 19, Part. 1, 316 (1964).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

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

--o--

- (13) a) A.F. SHEPARD, A.L. HENNE et TH. MIDGLEY Jr.
J. Amer. Chem. Soc., 56, 1355 (1934).
b) J. TESTE, N. LOZACH
Bull. Soc. Chim. Fr. 492 (1954).
- (14) A.F. SHEPARD et G. ALVIN
J. Amer. Chem. Soc., 54, 2951 (1932).
- (15) R. PAULY, C. GILLMOUR et P. WILL
Annalen der Chem., 403, 145 (1914).
- (16) BRASCH et B. FREYSS
Ber. 24 (1960).
- (17) N. ZELINSKY
Ber. 20, 2018 (1887).
- (18) A. BISCHOFF
Ann. Chem. Pharm., 206, 319 (1881).
- (19) M.P. FEGLEY, N.M. BORTNICK et C.H. Mc. KEEVER
J. Amer. Chem. Soc., 79, 4144 (1957).
- (20) F. Ya PERVEEV, V. Ya STATSEVITCH et L.P. GAVRYUCHENKOVA
Zhur. Org. Khim., 2, 397 (1966).
- (21) A. HILDAGO
Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 239, 253 (1954).
- (22) INFRARED SPECTRA ; A.R. KATRITZKY et A.P. AMBLER
dans "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" édité par
A.R. Katritzky, vol. II, page 200, 208 (1963).

C H A P I T R E III

ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE COMPORTEMENT PHOTOCHEMIQUE
DE DERIVES DU FURANNE ET DE L'ISOXAZOLE
EN PRESENCE D'UNE AMINE PRIMAIRE ET CELUI DU THIOPHENE

I - LA SERIE FURANNIQUE -

- A) RESULTATS EXPERIMENTAUX
- B) MECANISME DE FORMATION DE PYRROLES A PARTIR DE FURANNES
IRRADIES DANS UNE AMINE PRIMAIRE
- C) DISCUSSION DES RESULTATS - ETUDE COMPARATIVE

II - LE CAS PARTICULIER DES DIPHENYL-2,5 OXAZOLE ET 3,5 ISOXAZOLE -

- A) INTRODUCTION
- B) DETAILS EXPERIMENTAUX
- C) LES RESULTATS
- D) DISCUSSION DES RESULTATS

CONCLUSION

PARTIE EXPERIMENTALE

BIBLIOGRAPHIE

I - LA SÉRIE FURANNIQUE -

A) RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Le furanne, ses dérivés mono méthylés et les diméthyl-2,4 et 2,5 furanne ont été irradiés dans la propylamine. Les conditions expérimentales sont identiques à celles qui ont été décrites pour la série thiophénique.

Comme dans le cas du thiophène et de ses dérivés, les produits principaux formés au cours de la photolyse sont des N-alkylpyrroles.

Le tableau I donne la structure des différents pyrroles obtenus à partir du furanne et de ses dérivés ainsi que celles des pyrroles formés à partir des thiophènes correspondants. Les différences notables concernent principalement les proportions relatives observées lors de l'obtention de mélange.

B) MECANISME DE FORMATION DE PYRROLES A PARTIR DE FURANNES IRRADIES DANS UNE AMINE PRIMAIRE :

Le mécanisme le plus fréquemment admis pour expliquer les photoréarrangements en série furannique est un mécanisme de contraction-expansion de cycle (chapitre I). Les cyclopropénylcétones ou aldéhydes qui en résultent permettent, par un mécanisme analogue à celui qui a été décrit pour les thiophènes, de rendre compte de la formation de différents pyrroles (schéma 1).

Hiraoka a calculé (1), par la méthode de Hückel, les indices de liaison π des différents furannes que nous avons irradiés.

Ses calculs lui ont permis de prévoir les intermédiaires cyclopropéniques dont la formation au cours de la photolyse est la plus probable. Ils sont identiques à ceux que nous avons postulés pour rendre compte des résultats expérimentaux. Ces intermédiaires, ainsi que ceux qui ont été "calculés" par Parkányi pour les thiophènes correspondants, sont reportés dans les tableaux II et III.

PRODUIT DE DEPART	PYRROLES OBTENUS POUR	
	X = S	X = O

BUS LILLE

TABLEAU I

TABLEAU II

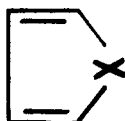
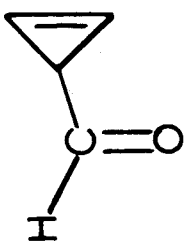
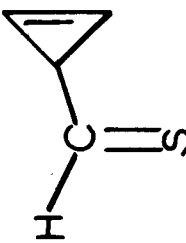
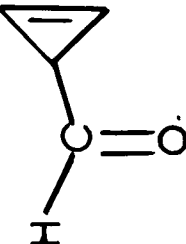
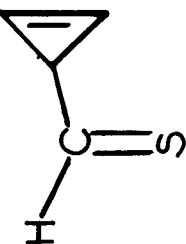
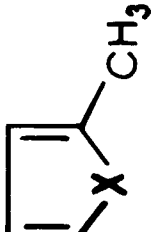
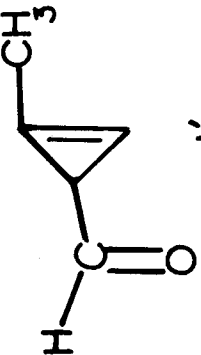
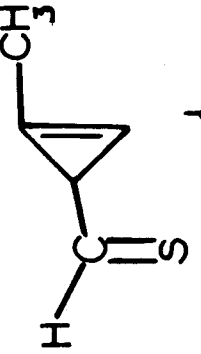
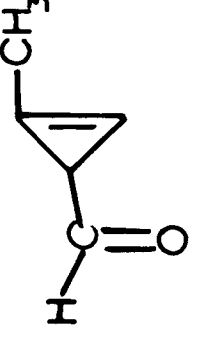
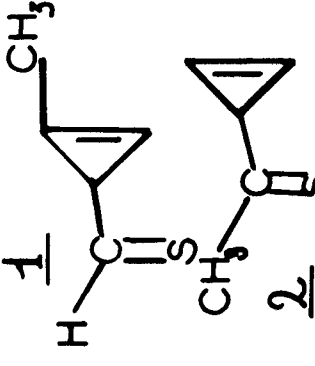
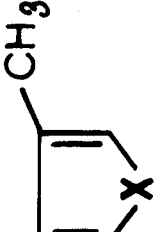
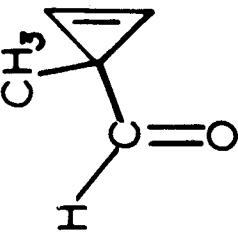
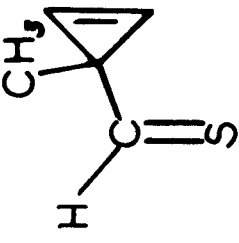
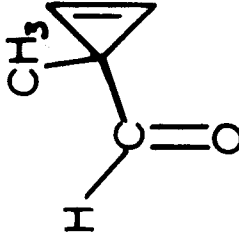
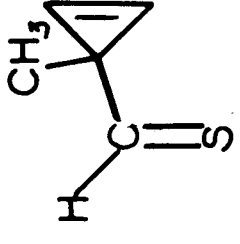
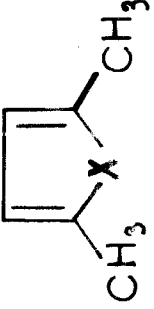
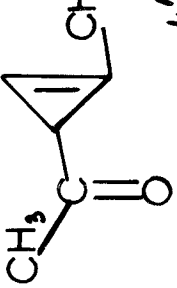
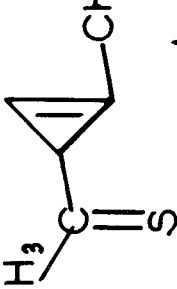
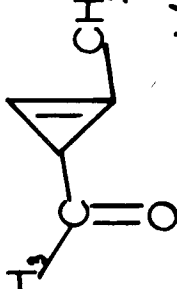
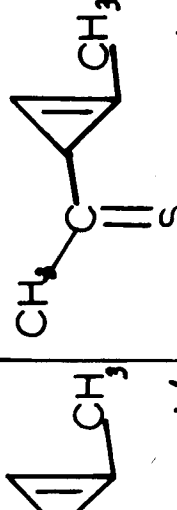
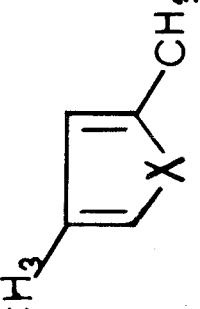
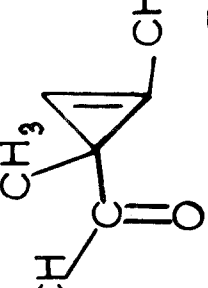
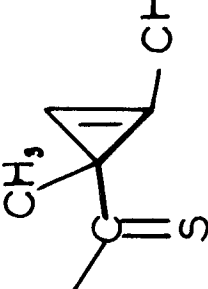
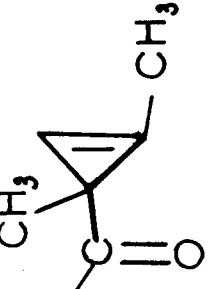
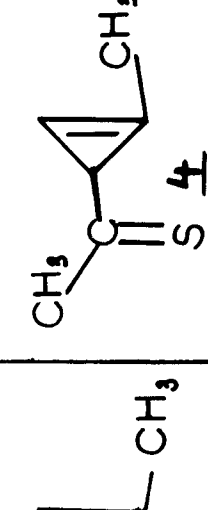
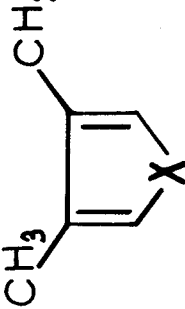
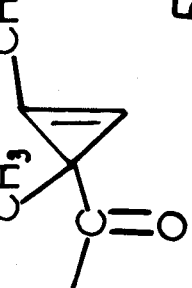
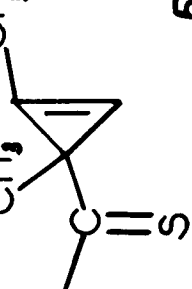
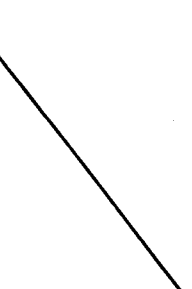
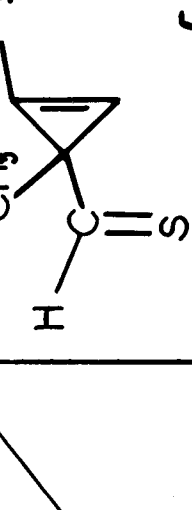
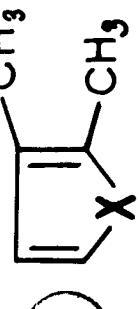
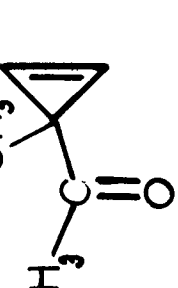
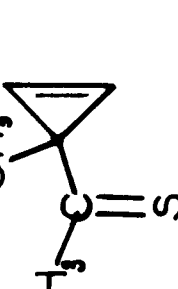
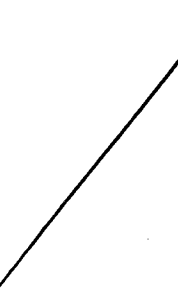
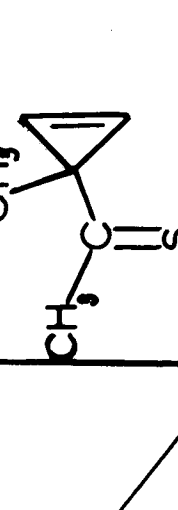
PRODUIT DE DEPART	X=O	X=S	X=O	POSTULE X=S
				
				
				

TABLEAU III

PRODUIT DE DEPART	X=O	X=S	X=O	X=S
				
				
				
				

C) DISCUSSION DES RESULTATS - ETUDE COMPARATIVE :

a) Les pyrroles ne se forment qu'à partir d'un intermédiaire cyclopropénique :

Cette hypothèse n'est envisageable que pour le furanne et le thiophène, leurs dérivés méthylés en 3 et diméthylés en 2,5, les diméthyl-2,3 et 3,4 thiophène.

Pour ces composés en effet, les pyrroles obtenus à partir des furanes et des thiophènes correspondants sont identiques (tableau I) et les intermédiaires que nous avons postulés pour expliquer leur formation correspondent à leurs homologues calculés (tableaux II et III).

Seuls les dérivés monométhylés en 2 et diméthylés en 2,4 ne permettent de généraliser ce seul processus.

1° - Selon Parkanyi et Hiraoka, les méthyl-2 thiophène et furanne conduisent, par contraction de cycle, à des composés cyclopropéniques semblables 1 et 1' respectivement (tableau II). La formation d'une plus grande quantité de pyrrole méthyle en 2 dans le premier cas (tableau I) pourrait s'expliquer en considérant que la contraction de cycle du méthyl-2 thiophène conduit non seulement à 1, qui serait le produit principal, mais également à la thiocétone 2 (tableau II), dont la réaction avec l'amine ne peut donner naissance qu'à un pyrrole méthylé en 2. Les indices de liaison π dans le premier état excité étant très voisins (0,211 pour S-C₂ et 0,251 pour S-C₅), la rupture simultanée de ces deux liaisons est plausible et on peut envisager la formation de 1 et de 2.

Mais ce raisonnement est également possible à partir du méthyl-2 furanne où les indices de liaison π (0,417 pour O-C₂ et 0,152 pour O-C₅) sont très voisins et ne permet donc pas de rendre compte de l'inversion des pourcentages relatifs des pyrroles formés à partir du méthyl-2 thiophène et à partir du méthyl-2 furanne.

Le cas des dérivés diméthylés en 2 et 4 se pose également.

2° - Le diméthyl-2,4 thiophène conduit, par irradiation dans la propylamine, à la formation des mêmes pyrroles que le diméthyl-2,5 thiophène, mais dans des proportions différentes (1/1 au lieu de 1/8). L'hypothèse d'un seul intermédiaire et commun est donc peu probable. L'obtention exclusive d'autre part du diméthyl-2,4 N-propylpyrrole à partir du diméthyl-2,4 furanne, c'est-à-dire de l'aldéhyde 5' (calculé et postulé - tableau III), semble indiquer que le thioaldéhyde équivalent à 5 ne peut justifier la formation d'un mélange équimoléculaire de diméthyl-2,5 et -2,4 N-propylpyrrole à partir du diméthyl-2,4 thiophène.

On pourrait donc supposer, dans ce cas précis, la formation simultanée de 5 et 4, 4 conduisant à un mélange de diméthyl-2,4 et 2,5 N-propylpyrrole, en proportion 1/8, comme pour le diméthyl-2,5 thiophène, et 5 au pyrrole diméthylé en 2,4.

L'argument majeur contre cette hypothèse est que ce thioaldéhyde 5 est le seul qui puisse se former par contraction de cycle du diméthyl-3,4 thiophène et que le pyrrole obtenu dans ce cas est le diméthyl-3,4 N-propylpyrrole.

Il ressort de cette discussion, que le mécanisme de contraction-expansion de cycle ne permet pas à lui seul de rendre compte de la totalité des résultats expérimentaux observés.

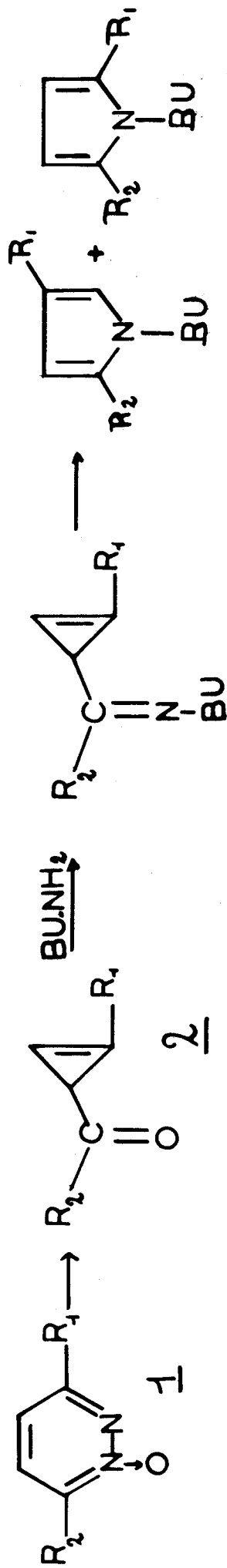
b) Les pyrroles ne se forment pas uniquement à partir d'un intermédiaire cyclopropénique :

Cette hypothèse repose sur deux considérations :

- le pyrrole formé principalement au cours de la photolyse a, dans la plupart des cas, une structure analogue à celle du thiophène dont il est issu.
- les travaux effectués par Arai et Igeta qui ont mis en évidence des cyclopropénylcétones en les piégeant par une amine primaire.

Arai, Tsuchiya et Igeta ont étudié récemment la photolyse de pyridazines N-oxides (2). Ils pensent que le photoréarrangement de ces composés font intervenir des cyclopropénylcétones ou aldéhydes. En raison de la difficulté d'isoler de tels intermédiaires, ils ont tenté de les piéger en irradiant ces pyridazines N-oxides en présence de n-butylamine. La formation des pyrroles qu'ils ont obtenus s'explique par le schéma 2.

SCHEMA 2



cod a: 1/2

a $R_1=R_2=CH_3$

b $R_1=H$ $R_2=CH_3$

c $R_1=R_2=H$



Seule la cyclopropénylcétone 2a a été isolée. En présence de n-butylamine 2a conduit thermiquement à un mélange de 2 pyrroles : les diméthyl-2,4 et 2,5 N-butylpyrrole dans les proportions 1/2.

La formation d'un intermédiaire semblable ou équivalent à 2a, à partir respectivement des diméthyl-2,5 furanne ou thiophène, devrait théoriquement, dans la propylamine, conduire à la formation des mêmes pyrroles et dans les mêmes proportions. Ceci n'est pas vérifié expérimentalement (1/8 au lieu de 1/2) (tableau I) et on peut donc admettre que, dans notre cas, le diméthyl-2,5 N-propylpyrrole est également obtenu par un mécanisme différent de celui qui préconise une contraction du cycle thiophénique ou furannique.

Cette idée d'un processus parallèle à celui décrit précédemment et où les intermédiaires conservent une certaine "mémoire" du produit de départ, ce qui se traduit par la formation prépondérante du pyrrole correspondant, peut être également retenue pour expliquer les autres résultats expérimentaux.

En effet, les pyrroles issus de l'irradiation, dans la propylamine, du thiophène, du furanne, de leurs dérivés méthyles en 3, des diméthyl-2,3 et 3,4 thiophène s'expliquent sans équivoque à partir d'un intermédiaire cyclopropénique (page 44). Comme la structure de ces pyrroles correspond à celle des produits de départ (tableau I), l'hypothèse de leur formation par une réaction parallèle est également envisageable.

Les résultats obtenus à partir du diméthyl-2,4 thiophène sont également un argument en faveur de cette hypothèse :

La formation d'un intermédiaire thiocétonique commun (4 - tableau III) aux diméthyl-2,4 et 2,5 thiophène semble probable étant donné la nature des pyrroles obtenus dans ces deux cas. Cet intermédiaire seul, conformément aux résultats de Arai et Igeta, doit donner naissance aux diméthyl-2,4 et 2,5 N-alkylpyrroles en proportion 1/2.

Les différences de proportion relative observées expérimentalement entre ces deux pyrroles (1/8 pour le diméthyl-2,5 thiophène, 1/1 pour le diméthyl-2,4 thiophène) se justifient s'il existe un mécanisme qui permette à chaque thiophène irradié dans l'amine de conduire au pyrrole de même structure que lui.

Le seul mécanisme, par lequel la disposition relative des atomes de carbone du pyrrole obtenu reste inchangée, est celui qui prévoit la formation intermédiaire d'un composé bicyclique analogue au benzène de Dewar. Un tel intermédiaire a d'ailleurs été récemment isolé par Heicklen (3) au cours de la photolyse du tétratrifluorométhylthiophène.

Le schéma général 3 est celui qui rend le mieux compte de toutes les considérations expérimentales :

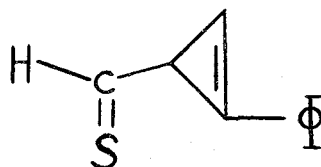
- pas de photoisomérisation des méthyl et diméthylthiophènes au cours de la photolyse
- impossibilité d'expliquer l'ensemble des résultats sur la base d'un seul mécanisme
- mise en évidence par Heicklen d'un composé bicyclique
- dégagement d' H_2S au cours de la réaction.

Les processus a et b sont concurrentiels et, suivant les cas, l'un ou l'autre peut être prépondérant.

Cette hypothèse de deux processus parallèles fournit également une explication satisfaisante à la formation prépondérante de phényl-2 N-propylpyrrole par photolyse du phényl-2 thiophène dans la propylamine.

Le photoréarrangement du phényl-2 thiophène, décrit dans le chapitre I, conduit quantitativement au phényl-3 thiophène (4).

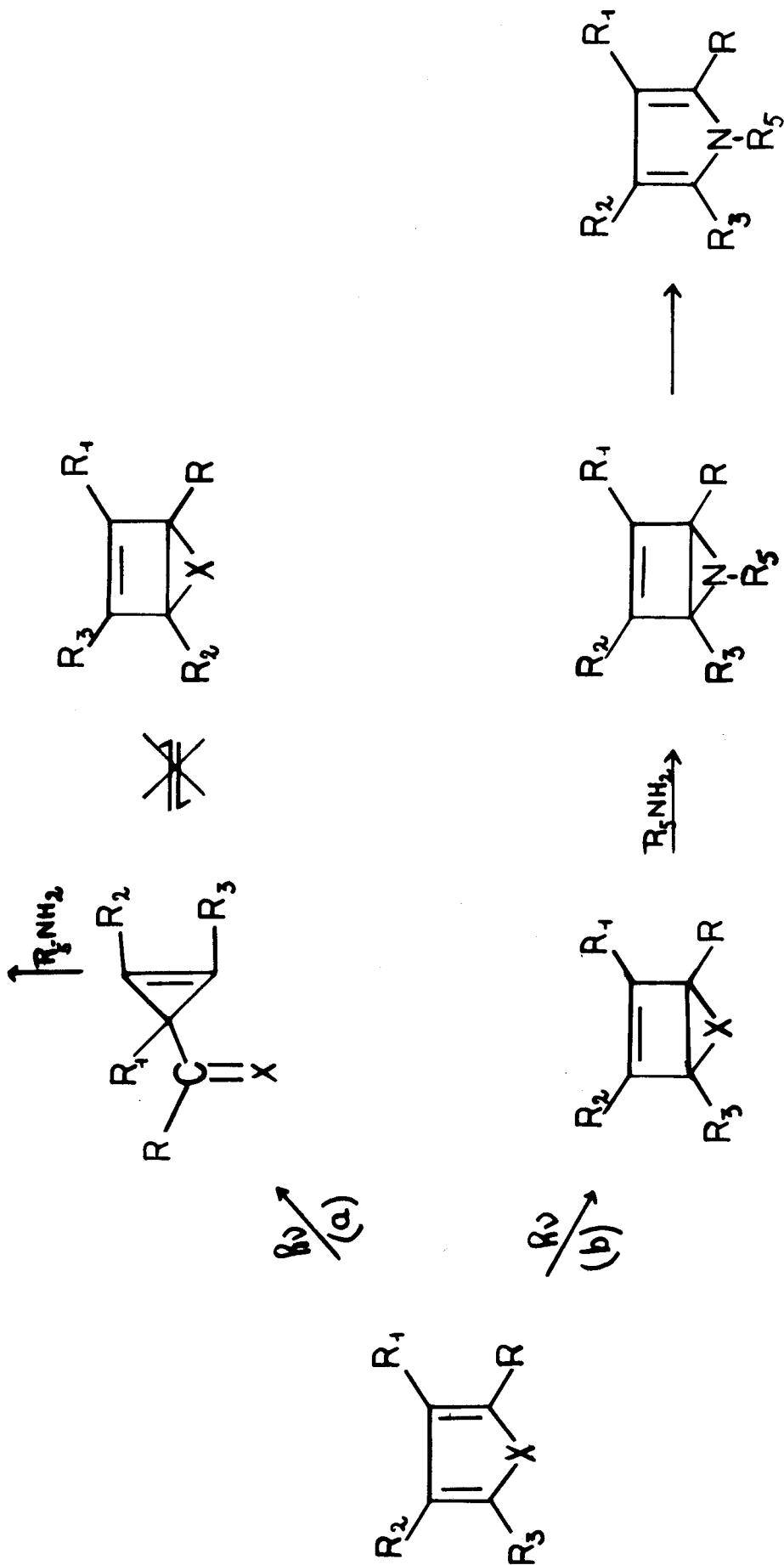
Si l'on retient l'hypothèse d'un mécanisme de contraction et expansion de cycle, c'est le thioaldéhyde



qui peut seul rendre compte de cette photoisomérisation.

Il est logique de considérer que l'imine formée par réaction de ce thioaldéhyde avec la propylamine conduira préférentiellement à un pyrrole phénylé en 3. Ceci n'est pas observé expérimentalement et la formation d'une quantité non négligeable de phényl-2 N-propylpyrrole peut s'expliquer si le phényl-2 thiophène photoréagit également, avec la propylamine, par l'intermédiaire d'un composé bicyclique.

PYRROLES



SCHEMA 3



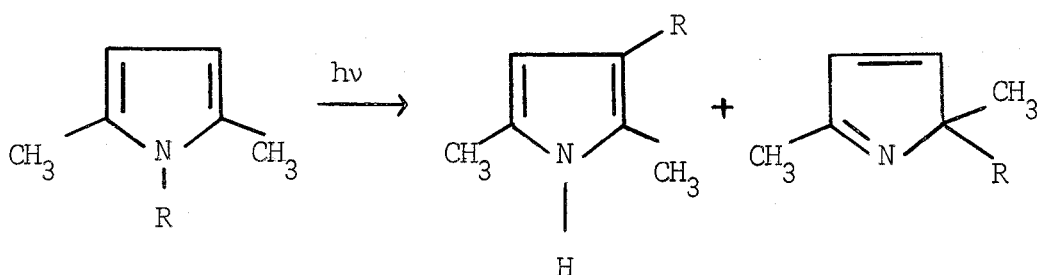
Remarque : Le cas du méthyl-2 furanne est particulier. C'est le seul des corps étudiés qui conduise principalement à un pyrrole de structure carbonée différente de la sienne. Aucune explication simple de cette anomalie ne peut être donnée.

c) Les pyrroles se photoréarrangent au cours de la photolyse :

C'est l'hypothèse la moins probable.

Patterson et Burka (5) ont étudié les réactions de photoisomérisation de benzylpyrroles. Les résultats qu'ils ont obtenus montrent sans ambiguïté que c'est le groupement porté par l'azote du pyrrole qui, quelle que soit sa taille, migre en position 2 et 3.

Selon ces auteurs, un diméthyl-2,5 N-alkylpyrrole se photoréarrange de la façon suivante :



Aucune trace de diméthyl-2,4 N-alkylpyrrole n'a été décelée.

Il a d'autre part été montré que le réarrangement thermique de N-alkylpyrroles conduit toujours à des pyrroles substitués en 2 et 3 (6).

III_b - ETUDE DES PROCESSUS CONCURRENTIELS a et b DU SCHEMA 3 -

Lorsque les pyrroles obtenus après photolyse dans la propylamine des différents thiophènes et furannes étudiés ont un squelette carboné identique à celui du produit de départ et que les cyclopropényl(thio)cétones postulées pour expliquer leur formation sont celles qui ont été calculées, la détermination du processus préférentiel ne revêt pas une grande importance.

C'est notamment le cas du furanne, du thiophène, de leur dérivé méthylé en 3, du diméthyl-2,3 thiophène (tableaux I, II, III).

Pour les autres cas étudiés, par contre, il était intéressant d'essayer de "calculer" par lequel de ces deux mécanismes (a et b du schéma 3), la réaction a le plus de chance de se produire.

Ces calculs sont reportés au tableau III_{bis}.

Dans ce tableau ne sont indiqués que les indices de liaison π , dans l'état fondamental F et dans l'état excité E, des liaisons les plus faibles (celles qui doivent se rompre lors de la formation des intermédiaires cyclopropéniques) et ceux des liaisons lointaines C₂-C₅ non adjacents.

Le chemin a sera favorisé dans les cas où la liaison entre l'hétéroatome et l'un des carbones adjacents (liaison 1-2 ou 1-5) pourra être facilement rompue dans l'état excité. Ceci se produira dans les cas où l'indice de liaison π , à l'état excité, de la liaison 1-2 ou 1-5 sera très faible et (ou) lorsque la différence Δ_1 entre les indices de liaison π de ces liaisons à l'état fondamental et à l'état excité sera grande.

Dans le tableau III_{bis}, d_1 représente, pour chacun des cas, l'écart en pourcentage entre Δ_1 et la valeur moyenne Δ_{1m} . Le chemin a sera d'autant plus favorisé que cet écart d_1 ($\Delta_1 - \Delta_{1m}$) sera, en valeur absolue, important (si $d_1 > 0$) ou faible (si $d_1 < 0$).

Remarque : Cette valeur moyenne Δ_{1m} (0,230 pour les thiophènes et 0,156 pour les furannes) a été établie à partir de ces valeurs Δ_1 calculées pour tous les thiophènes et furannes méthyles et diméthyles, pour les phényl-2 et phényl-3 thiophène et furanne.

T A B L E A U III BIS

Indices de liaison π des liaisons les plus faibles dans l'état excité et l'état fondamental (1-2 ou 1-5) et des liaisons lointaines 2-5.

COMPOSE	ETAT	INDICES DE LIAISON π						
		1-2	1-5	Δ_1	d_1	2-5	Δ_2	d_2
Méthyl-2 thiophène	F	0,472		0,260	13	- 0,370	0,643	7,9
	E	0,212				0,273		
Diméthyl-3,4 thiophène	F	0,426	0,426	0,213	- 7,4	- 0,410	0,699	17,3
	E	0,213	0,213			0,289		
Diméthyl-2,5 thiophène	F	0,434	0,434	0,217	- 5,7	- 0,356	0,629	5,5
	E	0,217	0,217			0,273		
Diméthyl-2,4 thiophène	F	0,474		0,318	38,3	- 0,380	0,644	8,1
	E	0,156				0,264		
Phényl-2 thiophène	F	0,428		0,134	- 41,7	- 0,353	0,376	-36,9
	E	0,284				0,023		
Méthyl-2 furanne	F	0,317		0,170	9	- 0,420	0,672	5,7
	E	0,147				0,252		
Diméthyl-2,5 furanne	F	0,289	0,289	0,144	- 7,7	- 0,411	0,656	3,1
	E	0,145	0,145			0,245		
Diméthyl-2,4 furanne	F	0,313		0,193	23,7	- 0,407	0,660	3,8
	E	0,120				0,253		
Phényl-2 furanne	F	0,283		0,110	- 7,1	- 0,420	0,524	-17,6
	E	0,173				0,104		

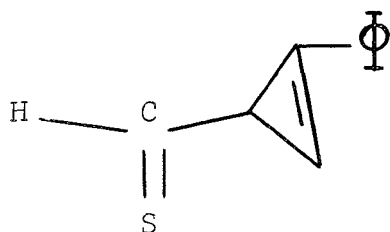


Le chemin b sera le chemin réactionnel préférentiel quand l'indice de liaison π entre les atomes non adjacents C_2 et C_5 sera positif et très élevé et (ou) lorsque la différence Δ_2 entre ces indices à l'état fondamental et à l'état excité sera très élevée. Dans le tableau III_{bis}, d_2 représente pour chaque cas l'écart en pourcentage entre Δ_2 et la valeur moyenne Δ_{2m} établie également pour tous les produits méthyles et diméthyles, monophényles en 2 et 3.

Les calculs reportés dans ce tableau permettent de rendre compte d'un certain nombre de résultats expérimentaux.

- Dans le cas du diméthyl-3,4 thiophène, le chemin le plus probable (tableau III_{bis}) est le chemin b. En effet, Δ_2 a une valeur élevée très supérieure à Δ_{2m} et Δ_1 est dans ce cas très faible. Ceci permet de rendre compte du fait que seul le diméthyl-3,4 N-propyl pyrrole se forme au cours de la photolyse.
- Dans le cas des diméthyl-2,5 thiophène et furanne la réaction semble pouvoir se dérouler suivant les deux mécanismes avec prépondérance du processus décrit par le chemin b. Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux puisque dans ces deux cas il se forme 8 fois plus de diméthyl-2,5 N-propylpyrrole (de même structure carbonée que le produit de départ) que de diméthyl-2,4 N-propylpyrrole.
- Dans le cas du phényl-2 thiophène, le chemin b est légèrement plus probable que le chemin A. Le composé bicyclique, qui est celui qui a le plus de chance de se former, ne conduit qu'à un pyrrole phénylé en 2, ce qui est conforme aux résultats de l'expérience.

Lorsque la réaction se déroule dans un solvant moins nucléophile, aucun intermédiaire n'est piégé et puisque le thioaldéhyde



postulé et calculé

peut s'isomériser en phényl-3 thiophène (le composé bicyclique redonnant le produit de départ), l'équilibre entre le phényl-2 thiophène et le thioaldéhyde sera déplacé dans le sens de la formation de ce dernier.

Ce raisonnement est en accord avec le faible rendement quantique de la photoisomérisation du phényl-2 en phényl-3 thiophène (4).

- Les deux processus sont également possibles pour le diméthyl-2,4 thiophène. Pour tenir compte des résultats expérimentaux, il faut supposer que le chemin a passe par l'intermédiaire de la thiocétone 4 (tableau III) et non pas par le thioaldéhyde 5 calculé. Conformément aux résultats de Arai et Igeta, cette thiocétone conduira à un mélange de diméthyl-2,4 et diméthyl-2,5 N-propylpyrrole (en proportion 1/2) et le chemin b conduisant au seul pyrrole diméthylé en 2,4, le résultat global de la photolyse sera l'obtention d'un mélange sensiblement équimolaire de ces deux pyrroles.

--ooo0ooo--

II - LE CAS PARTICULIER DES DIPHÉNYL-2,5 OXAZOLE ET 3,5 ISOXAZOLE -

A) INTRODUCTION :

Le comportement photochimique du diphényl-3,5 isoxazole est particulièrement bien connu. Les premiers travaux sur ce sujet datent de 1965 : Singh et Ullmann sont parvenus à mettre en évidence une azirine intermédiaire dans le photoréarrangement du diphényl-3,5 isoxazole en diphényl-2,5 oxazole (schéma 4) (7).

Les photoisomérisations dans la série des oxazoles s'expliquent plus difficilement. Si les réactions photochimiques du phényl-2 oxazole s'inspirent de celles des isoxazoles (8) (schéma 5), elles semblent plus complexes pour le diphényl-2,5 oxazole (schéma 6), le solvant jouant un rôle particulier (9).

La photolyse de ces différents produits en présence de propylamine ne conduit pas principalement à la formation d'autres hétérocycles aromatiques azotés, comme c'est le cas pour le thiophène et le furanne, mais à des produits de coupure.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau IV.



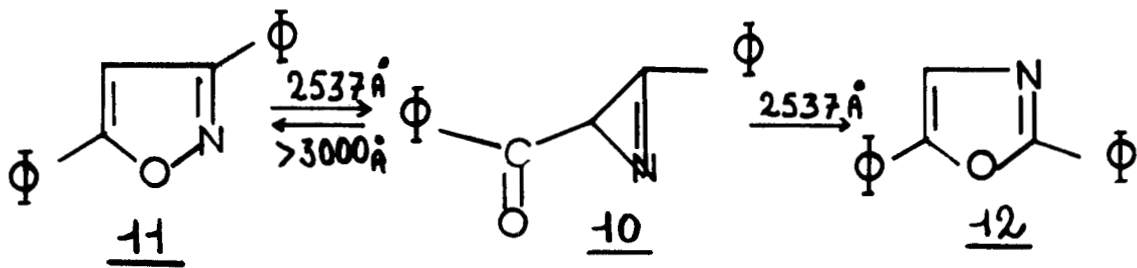
B) DETAILS EXPERIMENTAUX :

Les irradiations en présence de propylamine ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour le thiophène et le furanne. Le spectre U.V., pris dans l'éther, des diphényl-3,5 isoxazole et diphényl-2,5 oxazole montre l'existence, pour chacun d'eux, de deux maxima d'absorption respectivement à :

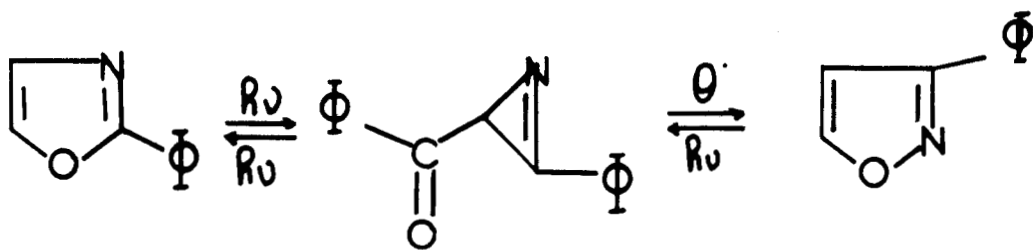
- $\lambda = 245 \text{ nm}$; $\epsilon = 22\ 000$ et $\lambda = 265 \text{ nm}$; $\epsilon = 24\ 000$

- $\lambda = 302 \text{ nm}$; $\epsilon = 30\ 000$ et $\lambda = 315 \text{ nm}$; $\epsilon = 27\ 600$

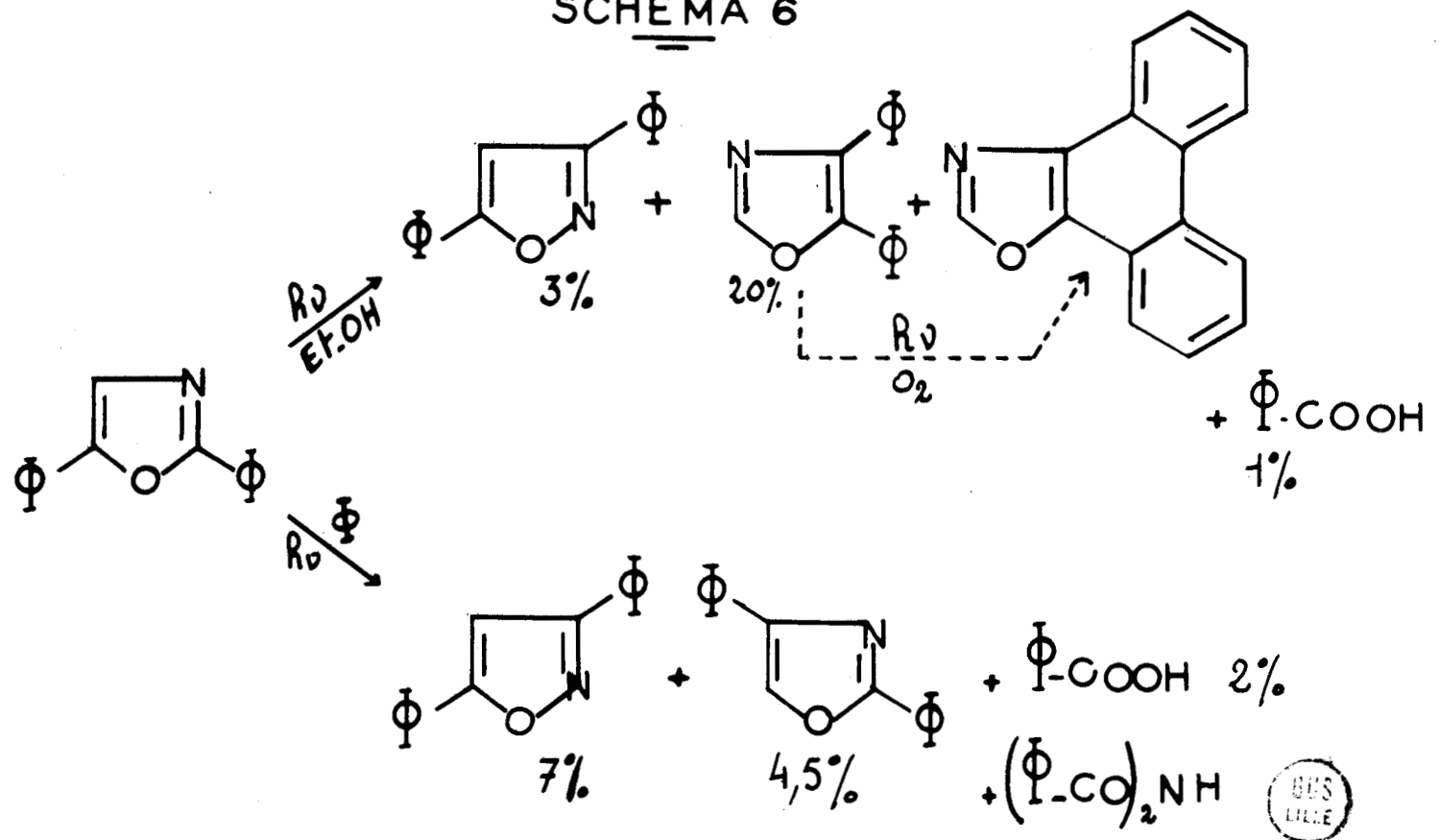
SCHEMA 4



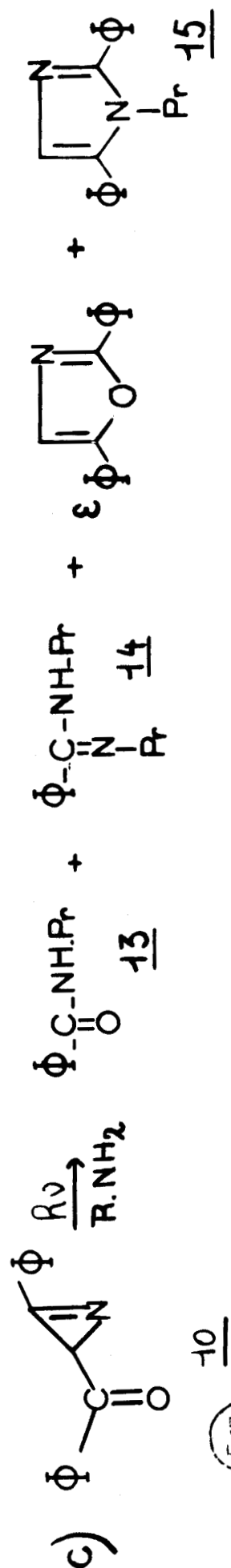
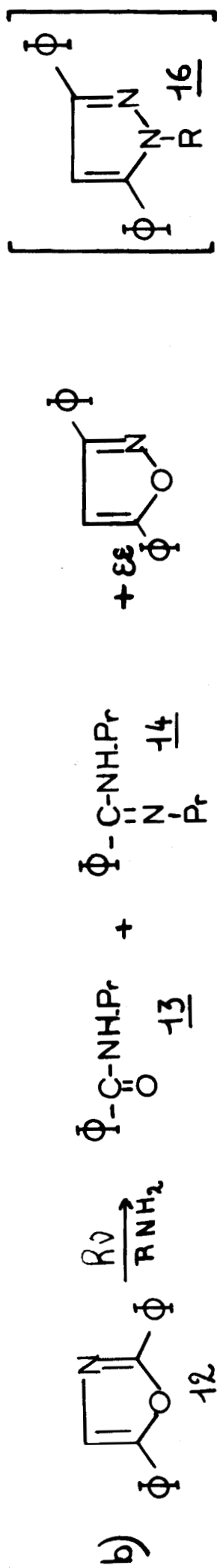
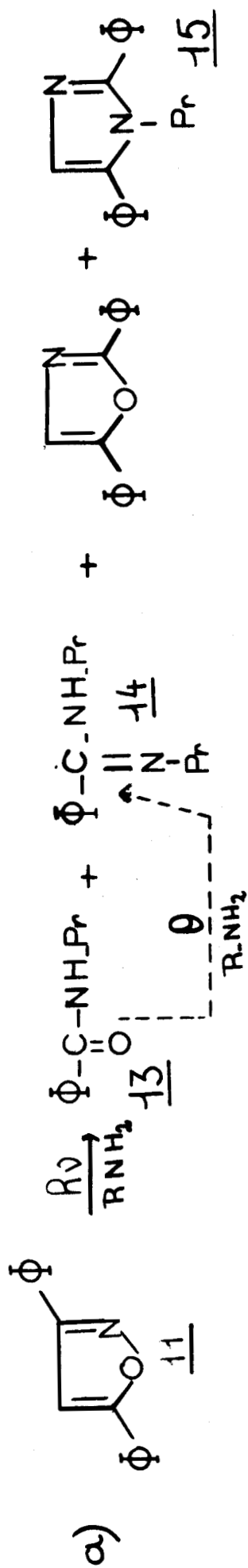
SCHEMA 5



SCHEMA 6



TAB_{LEAU} IV



L'azirine intermédiaire 10 (schéma 4) ($\lambda_{\max} = 247 \text{ nm}$, $\epsilon = 24\ 300$) a été obtenue en irradiant 48 heures une solution de diphényl-3,5 isoxazole 11 dans le benzène à l'aide d'une lampe haute pression PHILIPS HOQ (400 W) placée dans un tube de Pyrex (7). Dans ces conditions, seules les longueurs d'onde supérieures à 280 nm sont intéressées et la conversion azirine 10-oxazole 12 est faible.

C) LES RESULTATS :

Les produits 10, 11, 12 irradiés dans la propylamine conduisent principalement à la formation de deux produits de coupure 13 et 14, dont l'un, 14, est obtenu par chauffage de 13 dans l'amine primaire.

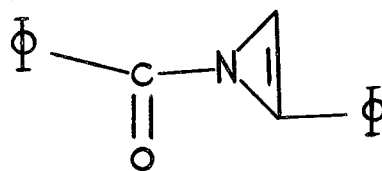
Aucune trace d'imidazole ou de pyrazole 15 ou 16 n'est observée dans la photoréaction du diphényl-2,5 oxazole 12 (tableau IVb).

D) DISCUSSION DE CES RESULTATS :

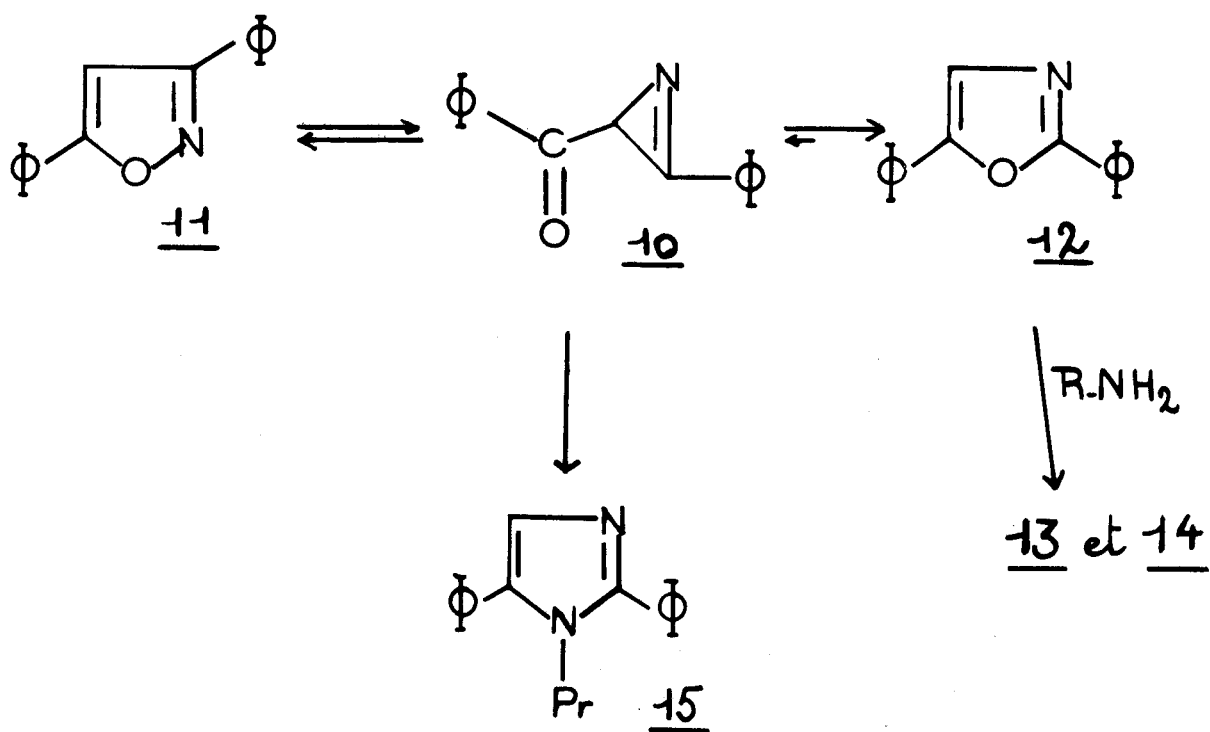
Il est logique de considérer l'azirine intermédiaire 10 comme précurseur de la formation de l'imidazole 15 (IV a et c). Le fait que l'oxazole correspondant 12 ne conduise pas à cet imidazole, ni à un autre pyrazole du type 16 (IVb), semble indiquer que le passage oxazole 12-azirine 10 est difficile. Cette hypothèse se trouve corroborée par l'absence quasi totale d'isoxazole 11, dans le but de la réaction du diphényl-2,5 oxazole dans la propylamine (IVb). Oxazole, azirine et isoxazole conduisant tous trois, après irradiation dans cette amine, aux mêmes produits de coupure, c'est donc vraisemblablement l'oxazole qui en est le véritable précurseur. Ce que l'on peut représenter par le schéma

a) Le mécanisme d'obtention, à partir du diphényl-2,5 oxazole de deux produits de coupure 13 et 14 dans la propylamine, comme celle de l'acide benzoïque dans l'éthanol et le benzène (schéma 11), n'a pas été élucidé.

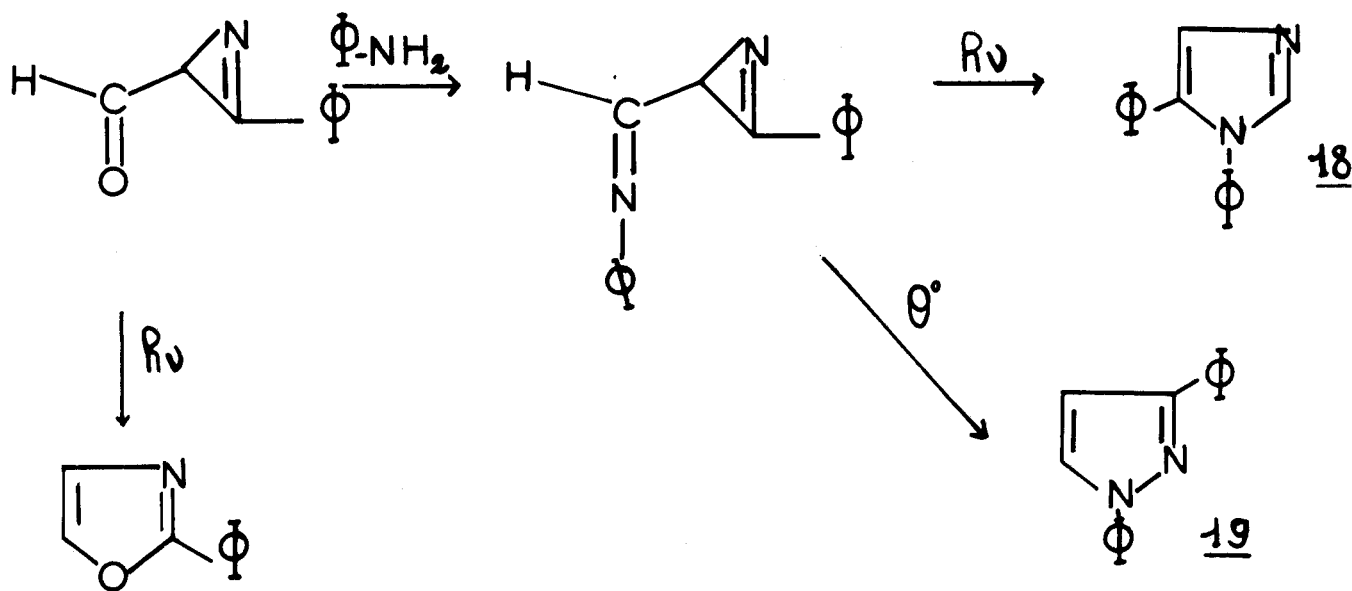
L'hypothèse d'un intermédiaire tel que



SCHEMA 7



SCHEMA 8



dont la formation a été envisagée par Kojima et Maeda pour expliquer certains photoréarrangements du diphényl-2,5 oxazole (9) et qui ne peut être obtenu qu'à partir de cet oxazole, peut fournir une explication logique à la formation dans la propylamine de 13 et 14.

b) La formation exclusive de l'imidazole 15 est conforme aux travaux récents de Padwa et Smolanoff qui ont étudié les processus de cyclisation thermique et photochimique de certaines azirines (10). Leurs résultats sont résumés dans le schéma 8. Le passage de l'azirine 17 au pyrazole 19 s'obtenant par chauffage à reflux dans le xylène ($E^b = 138^\circ$), l'absence de pyrazole 16 par photolyse dans la propylamine de 10 et 12 (IV c et a) se justifie.

Remarque : L'imidazole 15 est obtenu au cours de cette photolyse avec un rendement inférieur à 1%. Il a été identifié par comparaison en chromatographie sur couche mince avec le produit synthétisé par voie chimique (voir partie expérimentale). Pour être sûr que le pyrazole ne se forme pas, nous l'avons également synthétisé.

C O N C L U S I O N

La conclusion qui découle de l'analyse critique des résultats expérimentaux et des prévisions théoriques précédemment décrits est qu'il semble que les pyrroles obtenus, tant à partir du thiophène, du furanne que de leurs dérivés mono et diméthylés et que du phényl-2 thiophène, se forment par deux mécanismes concurrentiels.

Dans le premier l'acte photochimique primaire est une contraction de cycle (schéma 3, chemin a) ; dans le second c'est la formation d'un intermédiaire bicyclique.

Nous avons exclu l'hypothèse selon laquelle les thiophènes réagissent avec l'amine primaire sous forme zwitterionique car :

- les furannes -composés qui ne peuvent donner des zwitterions-irradiés dans les mêmes conditions que les thiophènes donnent des réactions très analogues à celles des hétérocycles soufrés.
- aucun mécanisme général ne peut être proposé pour expliquer la formation des pyrroles à partir de ces intermédiaires
- les méthylisothiazoles -composés qui se photoisomérisent par l'intermédiaire de zwitterions- ne sont pas transformés en imidazole ou en pyrazole par irradiation dans la propylamine (11).

Les travaux d'Hiraoka (1) et ceux de Arai et Igeta (2) amènent à penser que les furannes réagissent au moins en partie suivant le premier de ces deux mécanismes (schéma 3, chemin a). Le fait qu'il puisse être généralisé aux thiophènes étudiés n'a pu être prouvé de façon formelle par voie chimique. Aucun intermédiaire cyclopropénylthiocarbonylé n'a pu être isolé ou piégé par d'autres corps que les amines primaires.

Seule une étude spectroscopique en photolyse éclair pouvait permettre la mise en évidence de ces entités intermédiaires particulièrement instables. Cette étude, effectuée dans le laboratoire de Photophysique Moléculaire d'Orsay est décrite dans le chapitre suivant.

Le second mécanisme n'est qu'hypothétique. Il a été proposé pour rendre compte de l'effet de "mémoire" observé lors de l'irradiation de certains corps étudiés. Mais si des pyrroles sont formés par ce mécanisme, on peut se demander pourquoi les phénylthiazoles, les phénylisothiazoles et le diphenyl-2,1-oxazole, irradiés dans la propylamine, ne conduisent pas à des pyrazoles ou à des imidazoles. Il a en effet été proposé que ces corps se photoréarrangent par l'intermédiaire de composés bicycliques (12). On peut y apporter deux explications :

- ces hétérocycles ne se photoisomérisent pas, comme le suggèrent Vernin, Metzger et leurs collaborateurs, par l'intermédiaire de composés bicycliques. Kojima et Mæda pensent que les phénylthiazoles et isothiazoles se photoisomérisent par l'intermédiaire de zwitterions. (12')
- la réactivité des intermédiaires bicycliques formés à partir de ces corps vis-à-vis de la propylamine est faible.

PARTIE EXPERIMENTALE
RELATIVE A LA PHOTOLYSE DU FURANNE
ET DE SES DERIVES DANS LA PROPYLAMINE

I - SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART -

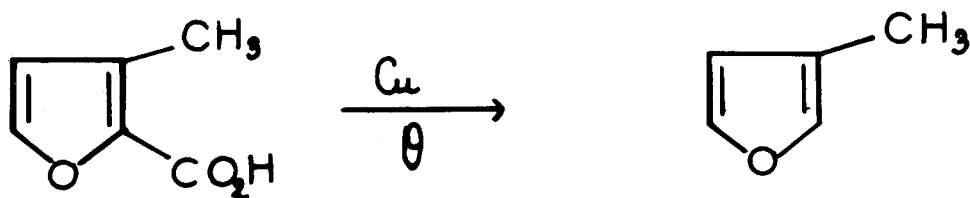
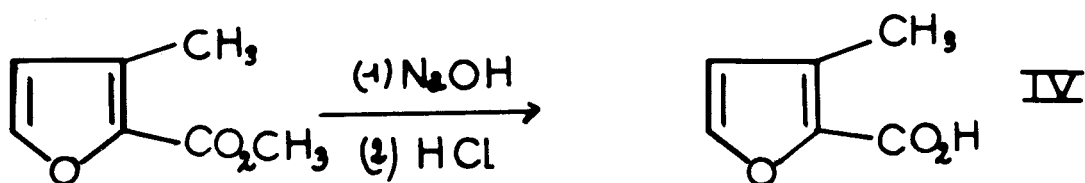
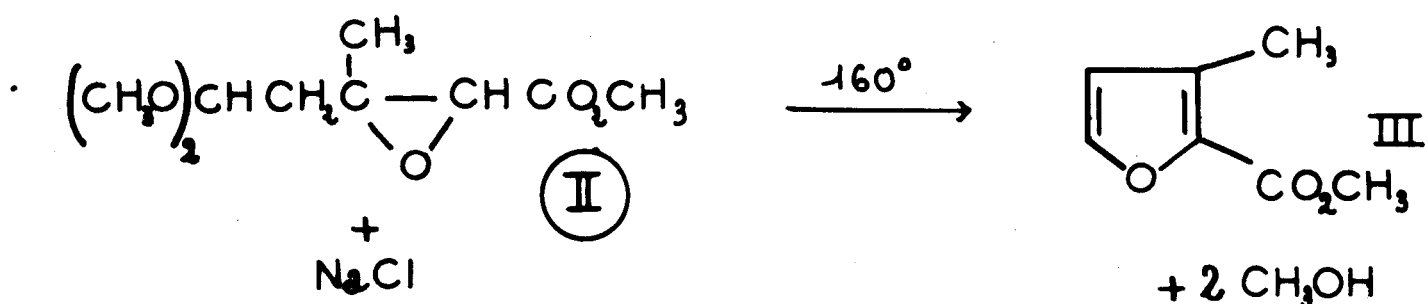
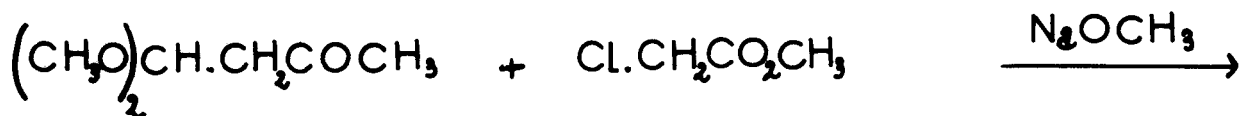
A) METHYL-3 FURANNE (Schéma 1) :

Il est préparé par décarboxylation de l'acide méthyl-3 furoïque-2 obtenu par hydrolyse acide de son ester méthylique. Cet ester provient de la décomposition thermique du diméthoxy-5,5 méthyl-3 époxy-2,3 pentanoate de méthyle, obtenu par condensation du chloroacétate de méthyl avec la diméthoxy-4,4 butanone-2 (13).

a) Synthèse de l'époxyde (II) :

A une solution, refroidie à -10° , de 132g de diméthoxy-4,4 butanone-2 et 174g de chloroacétate de méthyl dans 800 cc d'éther anhydre, on ajoute lentement 86g de méthylate de sodium de façon que la température ne dépasse pas -5° . On laisse revenir à température ambiante, puis on acidifie à 0° à l'aide d'une solution d'acide acétique glacial (10 cc dans 150 cc eau). L'éther est décanté, le résidu lavé trois fois à l'éther (3x100 cc). Les fractions éthérées sont lavées avec une solution saline saturée et on neutralise la solution en ajoutant peu à peu du carbonate de sodium.

L'éther est séché sur sulfate de magnésium, évaporé et l'ester est distillé sous vide (Eb = $113-122^{\circ}$ sous 8 mmHg).



SCHEMA 1

b) Synthèse de l'ester méthylique de l'acide méthyl-3 furoïque-2 (III)

L'ester est obtenu par chauffage à l'aide d'un bain métallique (alliage de Wood) de l'époxyde II. La température du bain est maintenue à 160° tant que le méthanol distille. L'ester est distillé sous pression réduite (72-78° sous 8 mm).

c) Synthèse de l'acide méthyl-3 furoïque-2 (IV) :

On chauffe à reflux deux heures un mélange de 35g de l'ester (III) et d'une solution alcaline à 20%. On laisse refroidir et on acidifie à froid avec 50 cc d'acide chlorhydrique concentré. Le produit obtenu est filtré, lavé (2x25 cc eau), puis séché. On obtient 28g environ (Rdt. 80%) d'un produit qui fond à 134°.

d) Synthèse du méthyl-3 furanne :

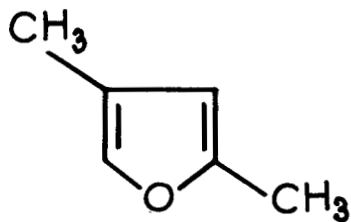
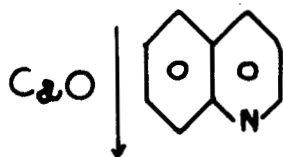
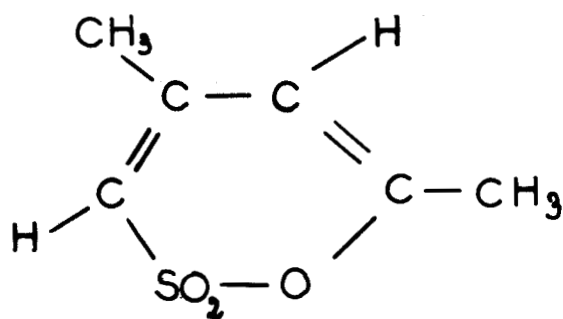
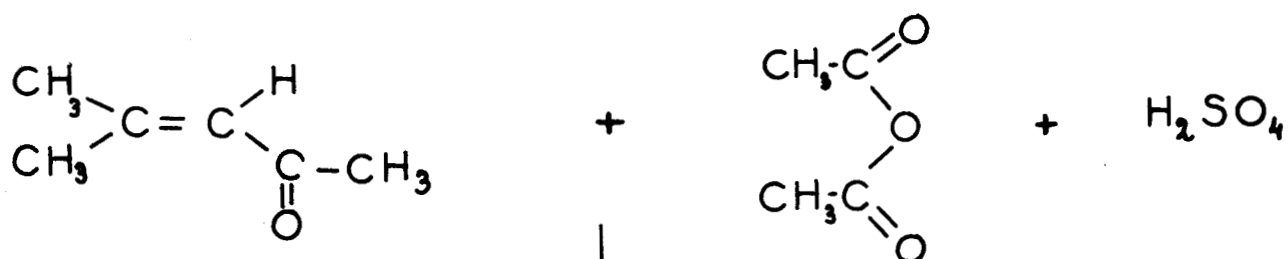
On chauffe, à l'aide d'un bain métallique, un mélange contenant 25g d'acide méthyl-3 furoïque-2, 50g de quinoléine et 4,5g de poudre de cuivre. Quand la température est voisine du point d'ébullition de la quinoléine, CO₂ se dégage à vitesse modérée. Lorsque la réaction de décarboxylation touche à sa fin, on élève la température du bain jusqu'à 265° et on récupère la fraction dont le point d'ébullition est voisin de 70°.

Le méthyl-3 furanne est redistillé plus soigneusement (Eb = 65-66) Rdt. = 73%.

B) DIMETHYL-2,4 FURANNE (Schéma 2) :

Il est synthétisé selon la méthode de Morel et Verkade (14) par pyrolyse de la sultone de l'acide méthyl-2 hydroxy-4 pentadiène-1,3 sulphonique-1. Cette sultone a été préparé par ces mêmes auteurs à partir d'oxyde de mésityle et d'anhydride acétique.

SCHEMA 2



a) Synthèse de la sultone :

On fait tomber, goutte-à-goutte, 103g d'acide sulfurique sur 240g d'anhydride acétique contenu dans un ballon d'un litre. La température ne doit pas dépasser 0°. On ajoute alors 98g d'oxyde de mésityle de façon que la température ne dépasse pas -5°. Le mélange visqueux rouge orange est maintenu à cette température pendant 24 heures. On laisse revenir à température ambiante et le mélange devenu brun foncé est versé dans un litre d'eau glacée. Les cristaux sont filtrés, lavés à l'eau froide et séchés. Après recristallisation dans un mélange benzène-éther de pétrole, on récupère environ 65g (Rdt. 35%) de la sultone (F = 71°).

b) Synthèse du diméthyl-2,4 furanne:

25g de la sultone, 25g d'oxyde de calcium en poudre et 1g de quino-
léine sont mélangés intimement. Ce mélange est placé dans un bain métallique dont la température a été initialement portée à 230°. On observe alors un dégagement régulier de SO₂. Le diméthyl-2,4 furanne distille doucement et la température du bain est maintenue à 250° durant toute la distillation. Le distillat brut est lavé avec une solution de 10g de potasse dans 60 cc d'eau puis plusieurs fois à l'eau.

On lave une dernière fois avec une solution très diluée d'acide sulfurique pour déplacer le reste de quino-
léine. On sèche sur CaCl₂ et on distille le diméthyl-2,4 furanne sous pression normale (Eb = 94-98°).

Le furanne, le méthyl-2 furanne (silvanne), le diméthyl-2,5 furanne qui sont commercialisés ont été distillés avant utilisation.

II - CARACTÉRISATION DES PYRROLES OBTENUS -

Les pyrroles formés par irradiation du furanne et de ses dérivés dans la propylamine ont été principalement identifiés par leur spectre de R.M.N. et par leurs temps de rétention, en c.p.v. analytique, comparés avec ceux d'échantillons témoins synthétisés lors de l'irradiation des différents thiophènes.

Seul le N-propylpyrrole obtenu par irradiation du furanne dans la propylamine n'a pu être isolé en quantité suffisante pour en prendre le spectre de R.M.N.. Il a été caractérisé par son spectre de masse ($M_{C_7H_{11}N} = 108$).

--00000000--

PARTIE EXPERIMENTALE

RELATIVE A LA PHOTOLYSE DES DIPHENYL-2,5 OXAZOLE

ET -3,5 ISOXAZOLE DANS LA PROPYLAMINE

I - SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART -

Le diphenyl-2,5 oxazole est commercialisé.

A) DIPHENYL-3,5 ISOXAZOLE (Schéma 3) :

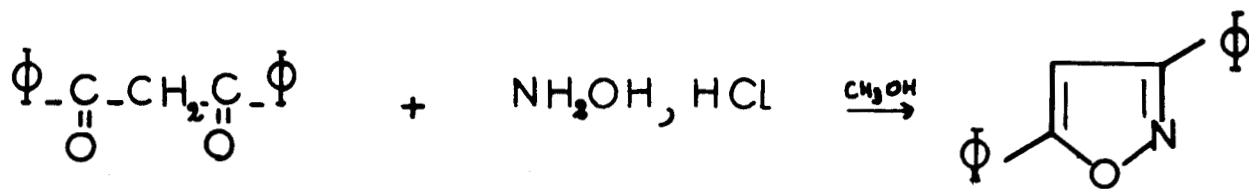
Rao et Krishna (15) l'ont fabriqué en faisant réagir le diphenacyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine dans le méthanol à l'ébullition. Très peu soluble dans l'alcool, le diphenyl-3,5 isoxazole précipite au fur et à mesure de sa formation. Il est obtenu avec un rendement de 83% (F = 138°).

B) PHENYL-2 BENZOYL-3 AZIRINE-1 (Schéma 4) :

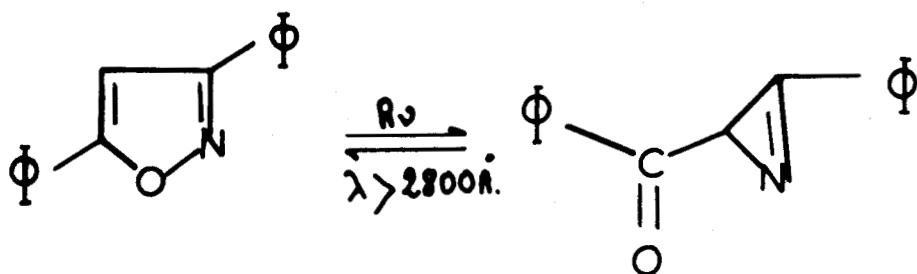
Elle se forme par irradiation dans le benzène du diphenyl-3,5 isoxazole. La photolyse est effectuée à l'aide d'une lampe haute pression du type HOQ 400 d'une puissance de 400 Watts et la durée de l'irradiation est de 48 heures.

Après évaporation du benzène on sépare l'azirine du brut de la réaction par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant éther de pétrole-éther éthylique). Obtenue avec un rendement de 5%, elle se présente sous la forme d'une huile jaune et est identifiée par son spectre U.V. ($\lambda_{max} = 245 \text{ nm}$, $\epsilon = 16 \text{ 000}$ dans l'éthanol) (21).

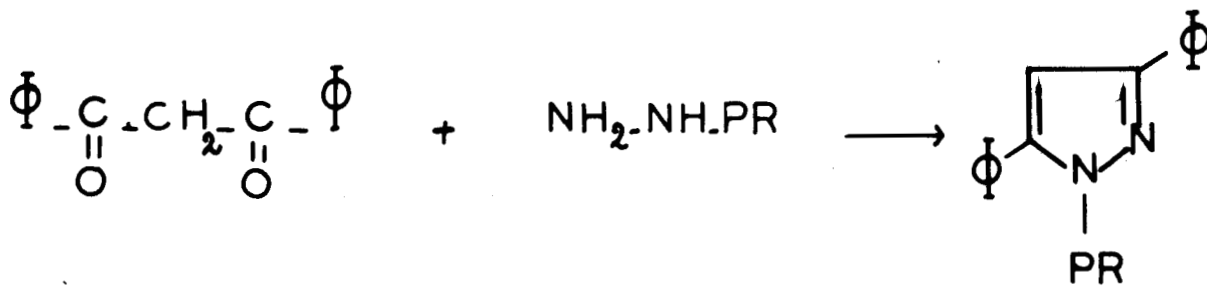
SCHEMA 3



SCHEMA 4



SCHEMA 5

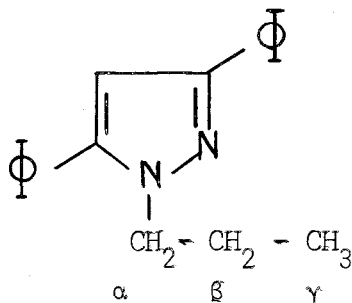


II - SYNTHÈSE DES PRODUITS FINAUX -

A) DIPHENYL-3,5 N-PROPYL PYRAZOLE (Schéma 5) :

Il est obtenu de façon originale par action de la propylhydrazine sur le dibenzoylméthane.

La propylhydrazine se trouvant sous forme d'oxalate (8,5g), on la libère en traitant l'oxalate par une solution potassique (5g de KOH dissous dans 5cc d'eau). On ajoute 100 cc d'éthanol et 3,5g de la dicétone. On agite une heure, puis on met à reflux pendant 90 mn. Après refroidissement, on lave avec 100 cc d'une solution saline saturée et on extrait à l'éther. L'éther est séché sur $MgSO_4$ puis évaporé. Le produit obtenu est une huile qui distille à 188° sous 6 mm. Le spectre de R.M.N. de cette huile correspond à la formule



- R.M.N. :

singulet à 6,75 p.p.m.	intensité 1	→ H du cycle
massif non résolu entre 8,4 et 7,42 p.p.m.	intensité 10	→ aromatiques
triplet à 4,10 p.p.m.	intensité 2	→ H sur C_α
multiplet à 1,75 p.p.m.	intensité 2	→ H sur C_β
triplet à 0,95 p.p.m.	intensité 3	→ H sur C_γ

- ANALYSE :

	C	H	N
% trouvé	82,15	6,73	10,58
% calculé	82,40	6,92	10,68

B) DIPHENYL-2,5 N-PROPYL IMIDAZOLE (Schéma 6) :

La synthèse est plus délicate. On l'obtient, selon Kunckel (16), par alkylation du diphényl-2,5 imidazole préparé par Burtles et Pyman qui font réagir le chlorhydrate de benzamidine sur le bromure de phénacyle (17).

a) Synthèse du diphényl-2,5 imidazole :

On dissout 20g de chlorhydrate de benzamidine dans une solution de 5g de soude dans l'eau. On ajoute 50 cc de chloroforme et on porte à ébullition. 5g de bromure de phénacyle dans 30g de chloroforme sont alors additionnés et la solution est laissée 4 heures à reflux. Après évaporation du chloroforme, on récupère une gomme ; l'addition de benzène fait précipiter l'imidazole et les cristaux sont lavés avec une solution de Na_2CO_3 .

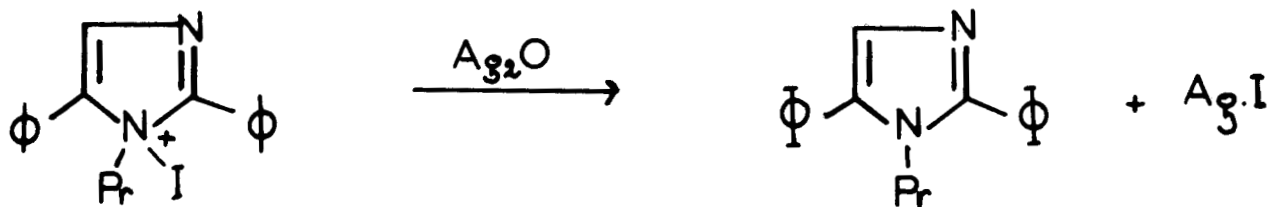
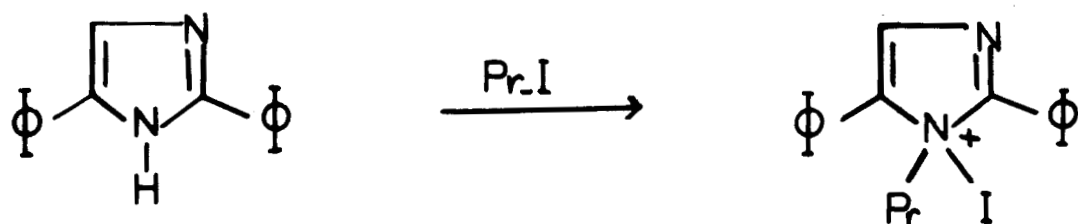
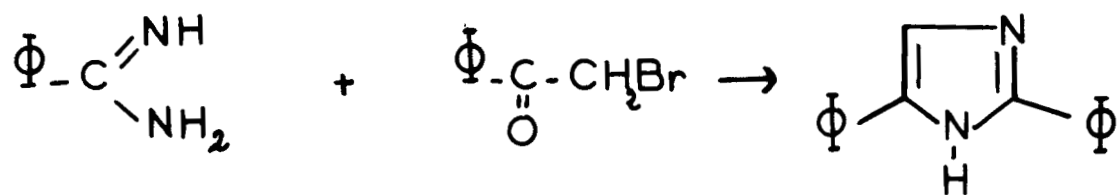
On recristallise dans l'éthanol. F = 190° (Litt. 192°).

b) Synthèse du diphényl-2,5 N-propylimidazole :

On met à reflux pendant 4 heures une solution alcoolique d'imidazole et d'iodure de propyle (en excès). Après refroidissement, on fait précipiter le sel quaternaire, l'iodopropylate d'imidazole, par irradiation d'éther.

Le sel quaternaire est recristallisé dans l'éthanol aqueux. (F = 162°). On le met alors en solution dans l'éthanol et on agite en présence d'oxyde d'argent humide = on observe la précipitation de l'iodure d'argent jaunâtre. On filtre, on chasse l'alcool ; le résidu huileux est utilisé tel quel pour effectuer les comparaisons en chromatographie sur couche mince.

SCHEMA 6

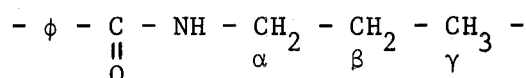


III - CARACTÉRISATION DES PRODUITS FORMÉS AU COURS DES DIVERSES PHOTOLYSES -

a) Photolyse du diphényl-2,5 oxazole dans la propylamine :

L'étude qualitative des produits formés au cours de cette réaction a été effectuée par chromatographie préparative en phase vapeur sur un Auto-prep A 700 équipé d'une colonne SE 52 ($\theta^\circ = 180^\circ$).

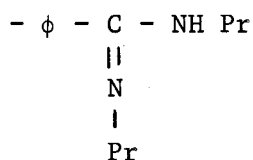
Elle a permis de mettre en évidence la formation de deux produits de coupure :



Il est formé avec un rendement d'environ 8% et est identifié par comparaison de son spectre R.M.N. avec celui d'un échantillon préparé par action du chlorure de l'acide benzoïque avec la propylamine.

- R.M.N. :

massif non résolu entre 7,10 et 7,60 p.p.m.	→	5 protons aromatiques
massif à 3,4 p.p.m.	→	1 proton NH
triplet à 3,2 p.p.m.	→	2 protons sur C_α
multiplet vers 1,5 p.p.m.	→	2 protons sur C_β
triplet à 0,9 p.p.m.	→	3 protons sur C_γ



On l'obtient avec un rendement de 6% par voie photochimique. Il est également caractérisé par son I.R. (disparition de la bande C vers 1480 cm^{-1})

et son spectre de R.M.N.. Ces spectres sont identiques à ceux d'un échantillon synthétisé par chauffage à reflux de l'amide précédente dans la propylamine.

- R.M.N. :

- massif non résolu entre 7,10 et 7,50 p.p.m. → 5 protons aromatiques
- massif à 4 p.p.m. correspondant à 1 proton N-H
- triplet à 3,09 p.p.m. d'intensité 4 pour les 4H portés par les C en α de l'azote.
- massif non résolu entre 1,2 p.p.m. et 1,85 p.p.m. d'intensité 4 correspondant aux hydrogènes des carbones en β de l'azote.
- triplet mal résolu à 0,85 p.p.m. d'intensité 6 → CH₃ en bout de chaîne.

Les diphénylpyrazole et imidazole ne sont pas isolables en chromatographie préparative en phase vapeur. Au-delà d'une certaine température, ils se décomposent sur la colonne.

La présence d'une faible quantité de diphényl-2,5 N-propylimidazole, dans le brut de la réaction, a été décelée en chromatographie analytique sur couche mince (support de silice) par comparaison du R_f. avec celui d'un échantillon témoin synthétisé par voie chimique (éluant : éther éthylique - éther de pétrole 30/100).

Aucune trace de diphényl-3,5 N-propylpyrazole n'a pu être décelée par cette méthode.

b) Photolyse du diphényl-2,5 oxazole dans la propylamine :

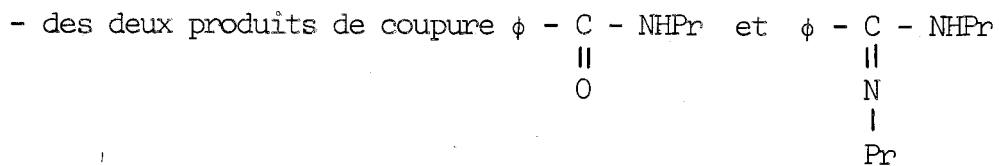
La formation des mêmes produits de coupure qu'à partir de l'isoxazole a été mise en évidence en c.p.v. analytique (sur F.M. modèle 810, colonne SE 30) par comparaison des temps de rétention avec ceux d'échantillons témoins isolés dans le cas précédent.

Aucune trace de diphényl pyrazole et imidazole n'a pu être caractérisée par chromatographie sur couche mince dans le brut de cette réaction.

Le diphényl-2,5 oxazole ne se réarrange pas en diphényl-3,5 isoxazole au cours de la photolyse.

c) Photolyse de la benzoyl-3 phényl-2 azirine dans la propylamine :

L'étude du brut de la réaction par les diverses méthodes décrites précédemment a permis de montrer l'existence :



- d'une faible quantité ($\approx 1\%$) de diphényl-3,5 N-propylimidazole.

-=oooOooo=-

PARTIE EXPERIMENTALE

RELATIVE A LA PHOTOLYSE DU PHENYL-2 THIOPHENE DANS LA PROPYLAMINE

A) SYNTHESE DU PHENYL-2 THIOPHENE :

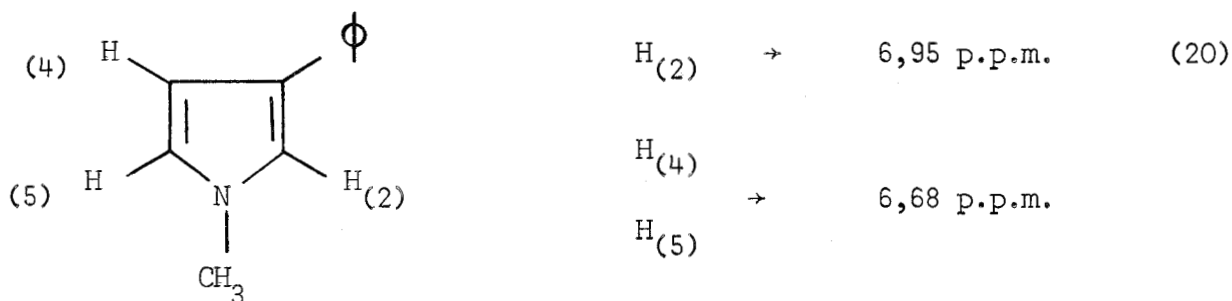
Bénati et Tieco ont obtenu le phényl-2 thiophène avec un rendement de 35% par photolyse de l'iodo-2 thiophène dans le benzène à 80° (18).

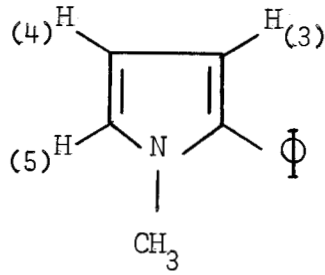
Le phényl-2 thiophène est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : benzène), puis recristallisé dans l'éthanol (F = 82°).

B) PHOTOLYSE DU PHENYL-2 THIOPHENE :

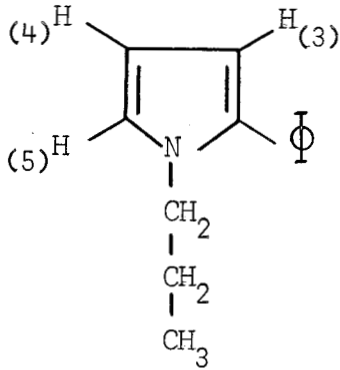
Le pyrrole formé principalement au cours de la photolyse du phényl-2 thiophène dans la propylamine est isolé par chromatographie du brut de la réaction sur colonne d'alumine (éluant : benzène).

Par comparaison de son spectre de R.M.N. avec celui des phényl-2 (19) et phényl-3 N-méthyl pyrrole (20), on l'identifie comme le phényl-2 N-propyl-pyrrole.





H ₍₅₎	6,66 p.p.m.	(19)
H ₍₃₎	6,40 p.p.m.	
H ₍₄₎	6,28 p.p.m.	



H ₍₅₎	6,70 p.p.m.
H ₍₃₎	6,44 p.p.m.
H ₍₄₎	6,30 p.p.m.

- ANALYSE :

	C	H	N
% calculé	84,28	8,16	7,56
% trouvé	84,26	8,22	7,33

--oooo0ooo--



CHAPITRE III

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

- (1) H. HIRAOKA
J. Phys. Chem., 74, 574 (1970).
- (2) T. TSUCHIYA, H. ARAI et H. IGETA
Tetrahedron, 29, 2747 (1973).
- (3) J. HEICKLEN, H.A. WIEBE et S. BRASLAVASKY
Résultats non publiés.
- (4) H. WYNBERG et H. VAN DRIEL
J. Amer. Chem. Soc., 87, 3998 (1965).
- (5) J.M. PATTERSON et L.T. BURKA
Tetrahedron Letters, 27, 2215 (1969).
- (6) J.M. PATTERSON, L.T. BURKA et M.R. BOYO
J. Org. Chem., 33, 4033 (1968).
- (7) E.F. ULLMAN et B. SINGH
J. Amer. Chem. Soc., 89, 6911 (1967).
- (8) M. MAEDA et M. KOJIMA
Chem. Comm. 539 (1973).
- (9) M. KOJIMA et M. MAEDA
Tetrahedron Letters, 28, 2379 (1969).
- (10) A. PADWA, J. SMOLANOFF et A. TREMPER
Tetrahedron Letters, 1, 29 (1974).
- (11) A. POLLET et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron Letters, 28, 3141 (1972).
- (12) C. RIOU, J.C. POITE, G. VERNIN et J. METZGER
Tetrahedron, 30, 878 (1974).
- (12') M. MAEDA et M. KOJIMA
Chem. Comm. 386 (1970).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

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

-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-

- (13) D.M. BURNS
Organic Syntheses, N. RABJOHN Editor, J. Wiley and sons,
New-York, Col. Vol. III, 628 (1963).
- (14) Th. MOREL et P.E. VERKADE
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 70, 35 (1951).
- (15) C.N.R. RAO et K.S.R. KRISHNA MOHAN
Indian J. Chem., 6, 66 (1968).
- (16) KUNCKELL
Ber. 34, 1829 (1901).
- (17) F. BURTLES, E. PYMAN
J. Chem. Soc., 123, 362 (1924).
- (18) L. BENATI et M. TIECO
Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologne, 24, 45 (1956).
- (19) S. VANZONEK et G.R. HANSEN
J. Org. Chem., 31, 3580 (1966).
- (20) A. HOLY et Z. ARNOLD
Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 346 (1965).
- (21) E.F. ULLMAN et B. SINGH
J. Amer. Chem. Soc., 88, 1844 (1966).

C H A P I T R E IV

<p>ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU PHOTOREARRANGEMENT PHENYL-2 → PHENYL-3 THIOPHENE PAR PHOTOLYSE ECLAIR</p>

INTRODUCTION

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES -

II - LA METHODE -

III - RESULTATS DE FONCTIONNEMENT -

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION -

A) RESULTATS SPECTROSCOPIQUES

B) INTERPRETATION DES RESULTATS

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

I N T R O D U C T I O N

Cette étude a été effectuée dans le laboratoire de Photophysique Moléculaire d'ORSAY, dirigé par Monsieur L. LINDQUIST, Directeur de Recherche au C.N.R.S..

Elle a porté sur le photoréarrangement quantitatif du phényl-2 thiophène en phényl-2 thiophène (1).

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES -

Les thiocétones et surtout les thioaldéhydes sont des composés particulièrement instables. C'est Woodward et son équipe qui ont isolé pour la première fois un thioaldéhyde en synthétisant la chlorophylle (2).

La coloration intense des thiocétones a suscité un grand nombre de travaux sur leur absorption ultraviolette (3, 4, 5, 6) et les transitions électroniques des composés thiocarbonylés stables ont été étudiées très en détail (7, 8, 9).

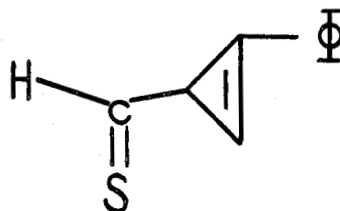
Kemp et De Mayo (10) ont récemment mis en évidence, par photolyse éclair de la thiobenzophénone et de la thiocétone de Michler une absorption de très courte durée de vie qu'ils attribuent à l'état triplet.

A l'état fondamental, le groupe thiocarbonyle présente une bande d'absorption caractéristique, due à la transition $n\pi^*$ et analogue à celle des composés carbonylés correspondants, mais à des longueurs d'onde plus grandes (proche U.V. et visible). Cette constatation, que l'on peut faire également pour la transition intense $\pi\pi^*$, s'explique par le fait que si le niveau n pour C = S a une énergie plus grande que pour C = O, le niveau π^* a lui une énergie plus faible.

La position de la bande $n\pi^*$ dépend principalement de la nature des substituants : si leur électronégativité croît, la longueur d'onde de cette transition décroît.

II - LA MÉTHODE -

Si le photoréarrangement du phényl-2 thiophène en phényl-3 thiophène fait intervenir un composé thiocarbonylé, son étude en photolyse éclair doit permettre la mise en évidence de l'espèce transitoire :



La méthode de photolyse éclair consiste à exposer le composé étudié à un éclair de lumière très intense et à mesurer la variation au cours du temps de l'intensité d'absorption des espèces transitoires formées. La durée de l'éclair donne une limite supérieure de la résolution dans le temps et si on utilise, comme source d'excitation, l'impulsion de très courte durée d'un laser déclenché on peut obtenir une résolution temporelle de l'ordre de la nanoseconde.

L'appareil de photolyse éclair que nous avons utilisé, a été mis au point par Messieurs H. Lutz et L. Lindquist (11).

III - PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT -

L'appareil de photolyse laser se compose principalement de deux parties : le laser à néodyme déclenché, utilisé comme source d'excitation impulsionnelle, et le dispositif photoélectrique utilisé pour la mesure de variations rapides de densité optique.

L'impulsion laser d'une énergie de 20 J environ à sa sortie, amplifiée, convertie en fréquence est dirigée sur une cellule en silice contenant la solution étudiée.

L'énergie de l'impulsion ultraviolette à 265 nm est de l'ordre de 100 mJ.

La lumière d'analyse spectrale des espèces transitoires provient d'un tube à éclairs, déclenché de telle façon que le maximum d'émission soit atteint au moment de l'impulsion laser. Le faisceau d'analyse perpendiculaire à la direction d'excitation traverse la cellule et est envoyé sur la fente d'entrée d'un monochromateur à la sortie duquel est placé un photomultiplicateur. Le signal sortant est reproduit sur l'écran d'un oscilloscope dont le balayage est déclenché par une impulsion provenant d'une photodiode exposée à une partie de la lumière I.R. du laser.

La trace du faisceau électronique de l'oscilloscope est photographiée à l'aide d'un appareil polaroid.

L'intensité lumineuse émise par l'éclair d'analyse peut être considérée comme constante pendant le temps d'analyse, à condition que celui-ci n'excède pas 10 μ s.

Les courbes observées sur l'écran donnent l'intensité de la lumière transmise en fonction du temps. La densité optique ΔD_t , à différents temps, est calculée à partir de l'expression :

$$\Delta D_t = \log \frac{I_0}{I_t}$$

où I_0 représente l'intensité lumineuse avant

et I_t représente l'intensité lumineuse à un temps t après le début du pulse laser.

IV - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX - INTERPRÉTATION -

A) RESULTATS SPECTROSCOPIQUES :

Le spectre U.V. pris dans l'hexane des phényl-2 et phényl-3 thiophène montre une absorption maximale à $\lambda_2 = 2820 \text{ \AA}$ ($\epsilon = 12\ 400$) et $\lambda_3 = 258$ ($\epsilon = 11\ 800$) (12) respectivement.

Le spectre d'émission à 2820 \AA du phényl-2 thiophène indique une importante émission lumineuse vers 3400 \AA correspondant à la désactivation de l'état singulet = c'est le phénomène classique de fluorescence.

La solution de phényl-2 thiophène dans l'hexane (concentration 2×10^{-4}) est soumise à un bombardement laser et les variations d'intensité lumineuse, en fonction de la longueur d'analyse, sont photographiées à chaque impulsion (tous les 10 nm).

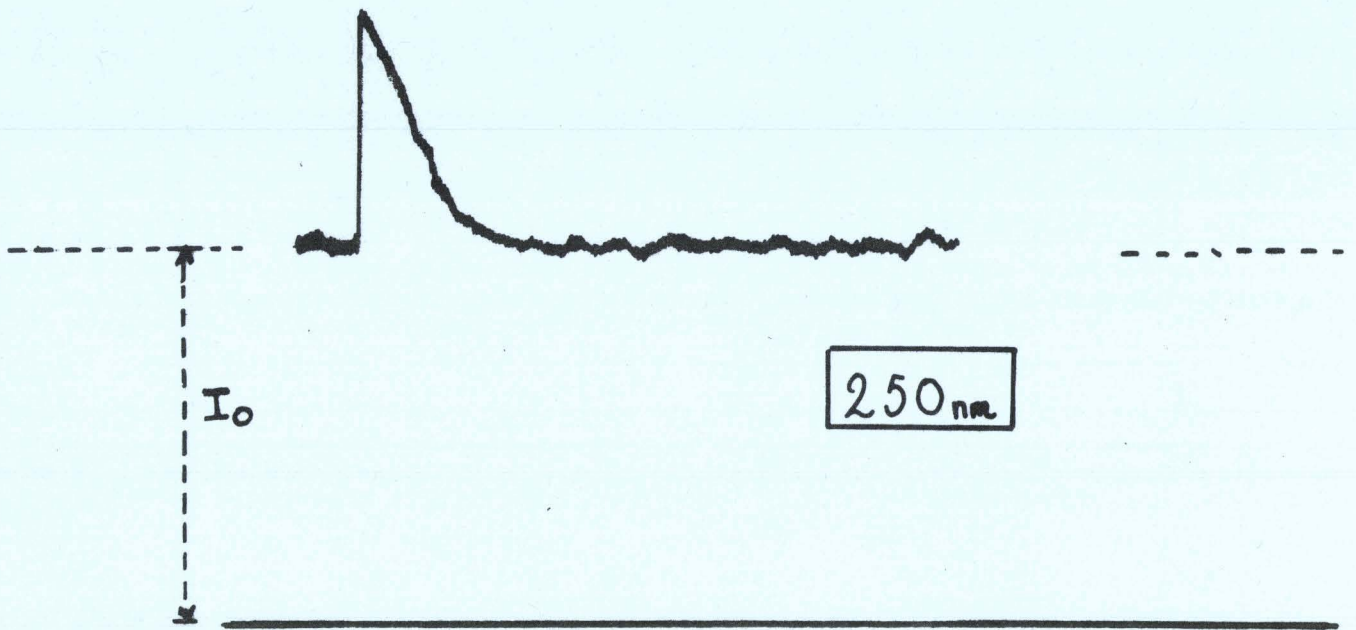
L'examen des clichés obtenus met en évidence deux phénomènes lumineux :

- une émission lumineuse intense à partir de 240 nm avec un maximum vers 310 nm correspondant à la désactivation radiative de l'état singulet (cliché 1)
- l'apparition vers 310 nm d'une espèce intermédiaire. On observe en effet à cette longueur d'onde une diminution importante de l'intensité lumineuse transmise (cliché 2). Pour une base de temps de 500 ns, on constate qu'aux longueurs d'onde supérieures à 430 nm, l'absorption est parallèle à la ligne de I_0 (intensité lumineuse avant le pulse laser) : elle reste visible jusqu'à 600 nm.

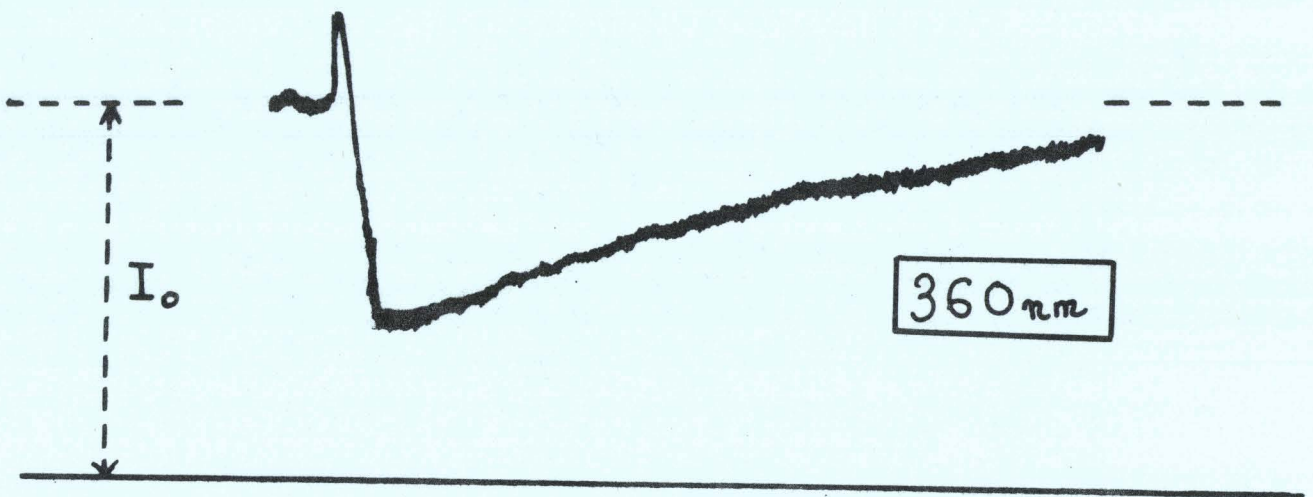
B) INTERPRETATION DES RESULTATS :

Le phénomène d'absorption étant observé à partir de 310 nm et sur toute la largeur du spectre, il est logique de penser que plusieurs espèces sont concernées.

CLICHE 1



CLICHE 2



Une démonstration cinétique simple montre que, lorsqu'une seule espèce transitoire absorbe, la cinétique est d'ordre 1 et la courbe $\text{Log } \Delta D = f(t)$ est une droite. La pente de cette droite correspond à l'inverse de la durée de vie τ de cette espèce.

Toutes les courbes que nous avons tracées et qui sont relatives au phénomène d'absorption, font apparaître une variation constante de la durée de vie τ de l'espèce intermédiaire, même au début de l'absorption (tableau I). Il y a donc plus d'une espèce concernée.

La présence dans la solution étudiée d'un inhibiteur de triplet tel que le pipéridène se traduit par une diminution importante du phénomène d'absorption, ce qui correspond vraisemblablement à un transfert d'énergie triplet-triplet du phényl-2 thiophène au pipéridène.

D'autre part, nous avons tracé le spectre d'absorption $\Delta(D) = f(\lambda)$ à différents temps (500 ns, 2 μ s, 3,5 μ s) (courbe 1). On constate que pour les faibles longueurs d'onde, les spectres obtenus sont pratiquement homothétiques, ceci signifiant qu'une espèce principalement (le triplet) est concernée.

Mais ce phénomène n'est plus observé aux longueurs d'onde supérieures et les courbes font apparaître nettement la contribution d'une seconde espèce au moins à l'absorption transitoire.

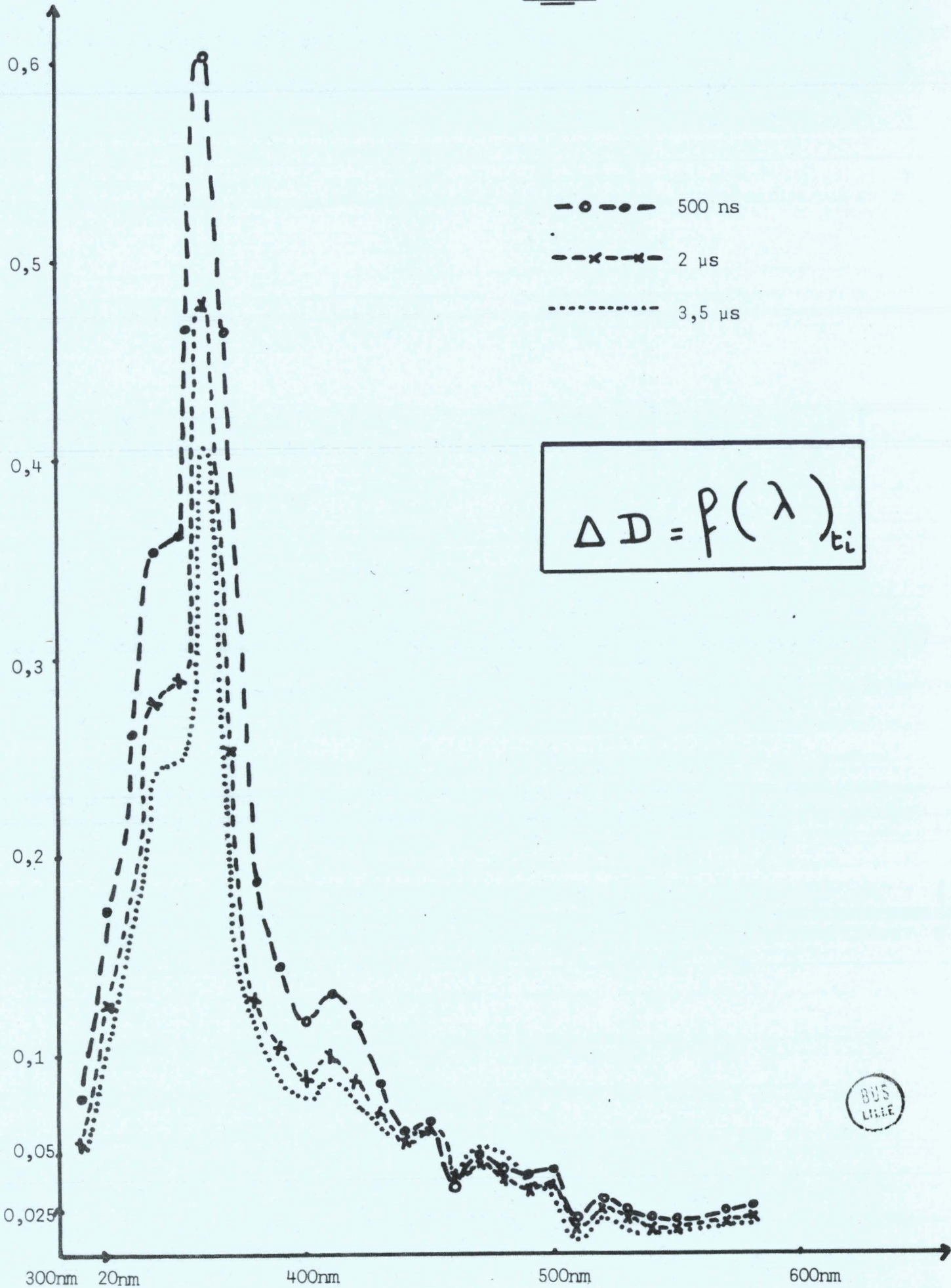
Cette seconde espèce pourrait provenir d'une réabsorption du singulet, mais le rapport des durées de vie de l'état singulet et de l'état triplet ($10 - 10^3$ ns et $10 - 10^4$ μ s respectivement) fixe les rapport de probabilités d'absorption. Le phénomène étant observable pendant un temps relativement long (3,5 μ s environ), il est plus logique de l'attribuer à une réabsorption du triplet T_1 , vers T_2 ou une autre espèce transitoire.

TABLEAU I

λ_{nm}	Pente de la droite $\log \Delta D = f(t)$	Durée de vie τ μs
320	$2,08 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	4,80
330	$2,08 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	4,80
340	$1,63 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	6,15
350	$1,48 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	6,75
360	$1,40 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	6,75
370	$1,88 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	6,30



FIGURE 1



C O N C L U S I O N



Cette étude analytique sommaire en photolyse éclair ne fait donc pas ressortir, de façon formelle, l'existence d'une des espèces intermédiaires postulées dans la littérature pour expliquer les réactions de photoisomérisation du thiophène et dont le comportement, en présence d'une amine primaire, peut justifier la formation de pyrroles.

La complexité des phénomènes observés ne permet pas, en effet, de déterminer avec précision la nature de ou des espèces, exception faite pour le triplet, qui contribuent au processus d'absorption.

Or si le but essentiel des travaux qui sont effectués en photolyse laser est de tracer le spectre d'absorption de l'état triplet et sa cinétique de désactivation, c'est également la seule méthode de mise en évidence d'espèces transitoires dont la durée de vie est très faible. Ce sont vraisemblablement de telles espèces qui se produisent au cours des photoréarrangements dans la série thiophénique et seule des investigations plus poussées dans ce domaine de la spectroscopie laser devraient permettre d'en préciser la nature.

Aucune étude complète sur ce sujet n'a encore été entreprise à ce jour.

CHAPITRE IV

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. WYNBERG et H. VAN DRIEL
J. Amer. Chem. Soc., 87, 3998 (1965).
- (2) R.B. WOODWARD
J. Amer. Chem. Soc., 82, 3800 (1960).
- (3) R.H. ABELES, R.F. HUTTON et F.M. WESTHEIMER
J. Amer. Chem. Soc., 79, 712 (1957).
- (4) Z. REYES et R.M. SILVERSTEIN
J. Amer. Chem. Soc., 80, 6373 (1958).
- (5) P. BROCKLEHURST et A. BURAWOY
Tetrahedron, 10, 118 (1960).
- (6) W. LEES et A. BURAWOY
Tetrahedron, 20, 1527, 1533 (1964).
- (7) M.J. JANSEN
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 79, 454, 464, 1066 (1960).
- (8) C.N.R. RAO, A. BALASUBRAMANIAN et J. RAMACHANDRAN
J. Sci. Industr. Res. (India) 20 B, 382 (1961).
- (9) J. FABIAN et R. MAVER
Spectrochim. Acta 20, 299 (1964).
- (10) D.R. KEMP et P. DE MAYO
Chem. Comm. 233 (1972).
- (11) H. LUTZ et L. LINDQUIST
Thèse de Troisième Cycle.
- (12) ELPERN et NACHOD
J. Amer. Chem. Soc. 72, 3379 (1950).

C H A P I T R E V

PHOTOLYSE DU DIPHENYL-2,3 BENZO(B)FURANNE DANS LA PROPYLAMINE

- I - PHOTOLYSE DANS DES SOLVANTS NEUTRES -
- II - PHOTOLYSE DANS LA PROPYLAMINE -
- III - PHOTOLYSE DANS UNE AMINE II^{re} ET III^{re} -
- IV - ETUDE DU PROCESSUS DE FORMATION DU PRODUIT DIHYDRO -
- V - DETERMINATION DE LA PROVENANCE DES HYDROGENES EN 1 ET 4 DU PRODUIT DIHYDRO -
- VI - MECANISME -

CONCLUSION

PARTIE EXPERIMENTALE

I N T R O D U C T I O N

A la suite des premiers résultats obtenus avec les thiophènes et les furannes, nous avons essayé, dans le laboratoire, de prolonger cette étude de l'interaction avec les amines à d'autres dérivés aromatiques à cinq chaînons photoexcités et en particulier aux dérivés condensés de cette série :

- Comme on l'a rapporté précédemment, les méthylthiazoles et isothiazoles, irradiés dans la propylamine, se photoréarrangent mais ne donnent naissance à aucun pyrazole ou imidazole (1).

- Le benzo(b)thiophène conduit à la formation de produits d'addition si la photolyse est effectuée dans certaines amines primaires et secondaires (2).

- Le benzo(b)furanne n'est le siège d'aucune réaction de ce type.

- La photoréaction principale du phényl-2 benzo(b)furanne est une réaction de dimérisation (3).

- Le phényl-3 benzo(b)furanne est photoréduit dans la propylamine (3).

Les produits principaux formés au cours de la photolyse dans une amine primaire des dérivés benzo du Furanne et du Thiophène semblent donc indiquer que, contrairement à ce qui se passe dans le cas de leurs homologues inférieurs, le processus photochimique principal ne fait pas intervenir une contraction-expansion de cycle = il ne se forme pas d'indole au cours de la réaction et aucune photoisomérisation du dérivé benzo(b) étudié n'est observée.

Rappelons cependant que Tiefenthaler et Schmid (4) invoquent la formation d'azirines intermédiaires (Chap. I, p.11, schéma 4) au cours du photoréarrangement d'indazoles en benzimidazoles.

Le comportement photochimique particulier du diphényl-2,3 benzo(b)furanne dans la propylamine a fait l'objet d'une étude détaillée qui va être exposée dans ce chapitre.

I - PHOTOLYSE DU DIPHÉNYL-2,3 BENZO(B)FURANNE DANS DES SOLVANTS NEUTRES -

Lorsque le diphényl-2,3 benzo(b)furanne I_a (schéma 1) est irradié pendant 8 heures à l'aide d'une lampe Hanau N-N 15W dans des solvants tels que le méthanol, l'éther ou le chloroforme, il conduit principalement au benzo(b)phénanthro{9,10d}furanne : II.

Cette photocyclisation était prévisible = le dodecyloxy-6 diphényl-2,3 benzo(b)furanne irradié dans le cyclohexane se cyclise de façon identique (5), (schéma 2).

De très nombreuses photocyclisations de ce type sont rapportées dans la littérature (6). Citons, à titre d'exemple, les photocyclisations de stilbènes en phénanthrènes (7) et d'azobenzène en benzo(c)cinnoline (8), (schémas 3 et 4).

Wynberg a également isolé le phénanthro{9,10d}thiophène en irradiant le diphényl-2,3 thiophène (9) dans l'éther et Padwa le phénanthro{9,10d}furanne par irradiation du diphényl-2,3 furanne (10).

II - PHOTOLYSE DU DIPHÉNYL-2,3 BENZO(B)FURANNE DANS LA PROPYLAMINE -

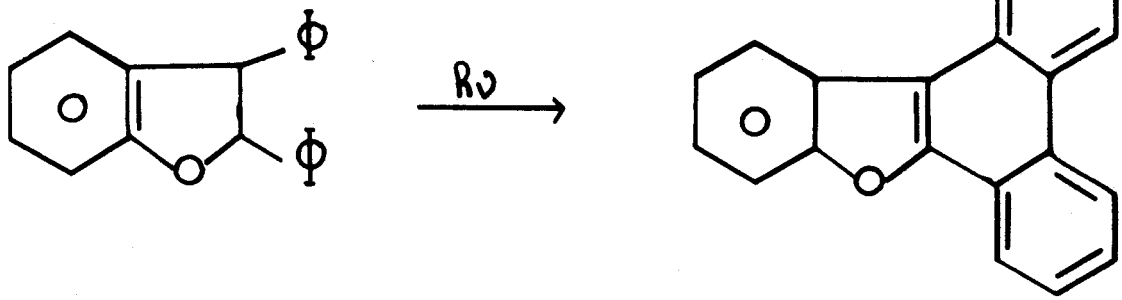
Lorsque la photolyse de I_a est effectuée dans la propylamine, on forme avec un très bon rendement (65%) le dihydro-1,4 benzo(b) phénanthro{9,10d}furanne III_a (schéma 5). II se forme également en faible quantité (12%).

- Détermination de la structure de III_a -

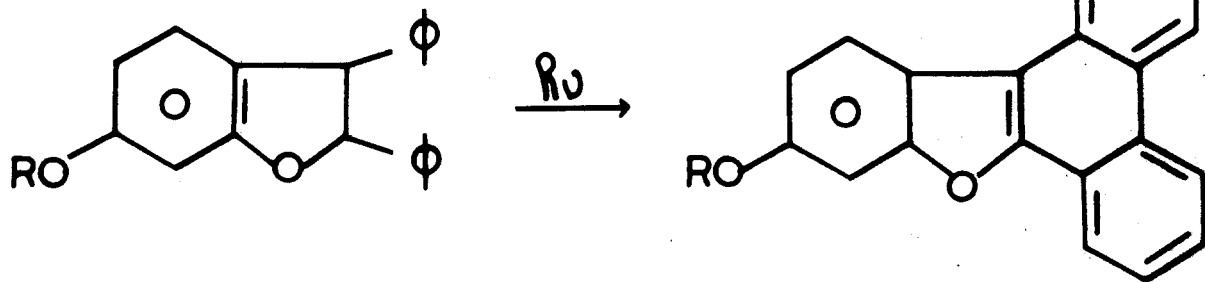
La structure du composé dihydro a été déterminée principalement à partir de son spectre de R.M.N..

La présence, d'après ce spectre, de 2H vinyliques à 6,02 p.p.m. et de 4H allyliques à 3,68 p.p.m. pour 8H aromatiques (entre 7,3 et 8,6 p.p.m.) permettait d'envisager pour le composé dihydro une structure correspondant à la forme IV (Tableau II). Cette hypothèse n'a pas été retenue car l'introduction d'un ou de deux

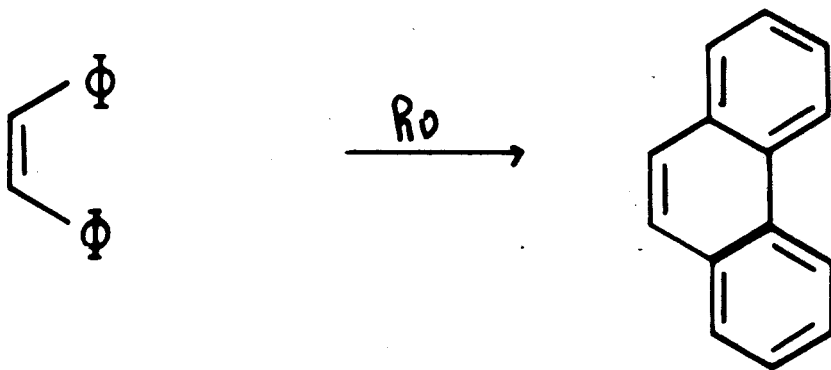
SCHEMA 1



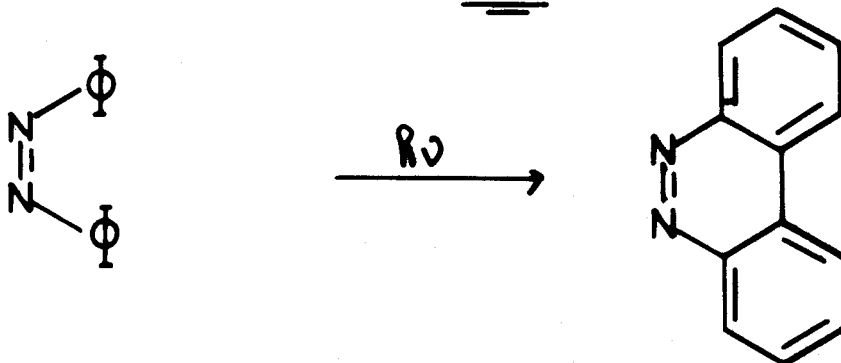
SCHEMA 2

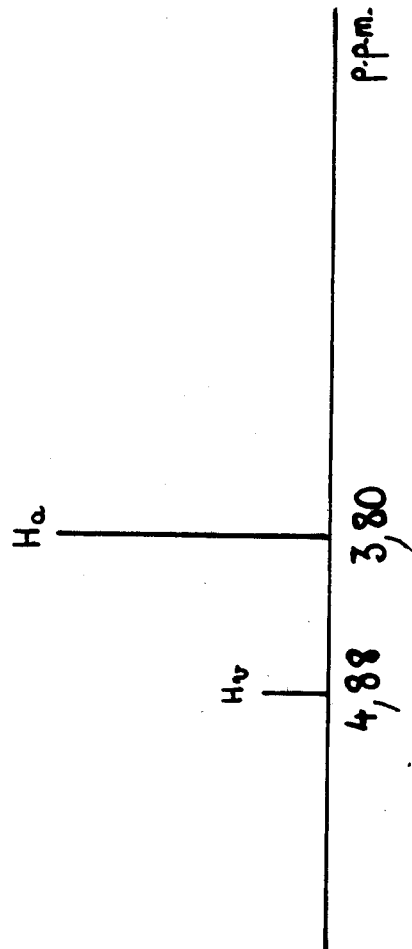
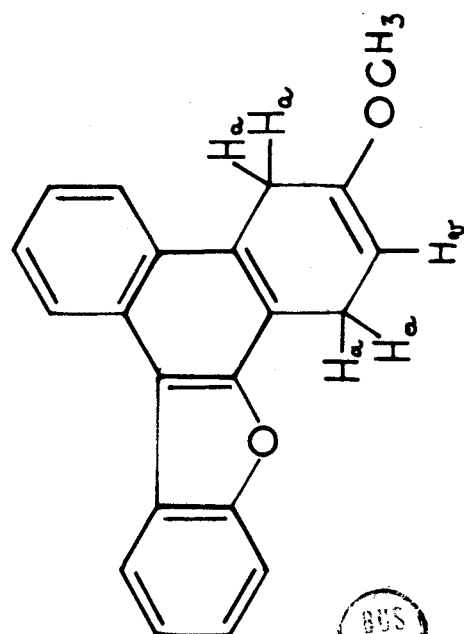
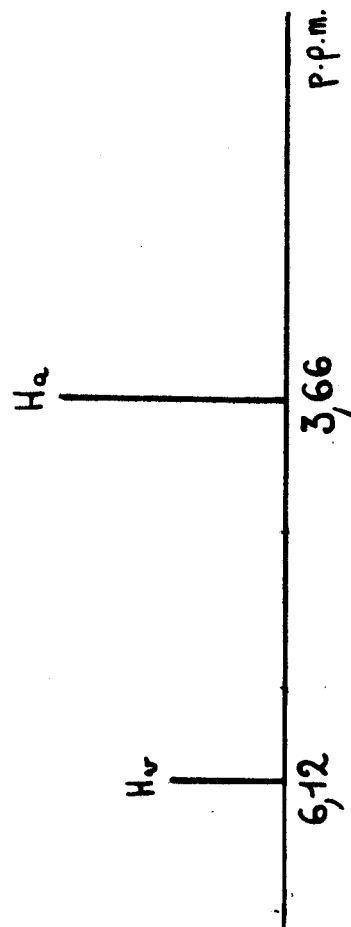
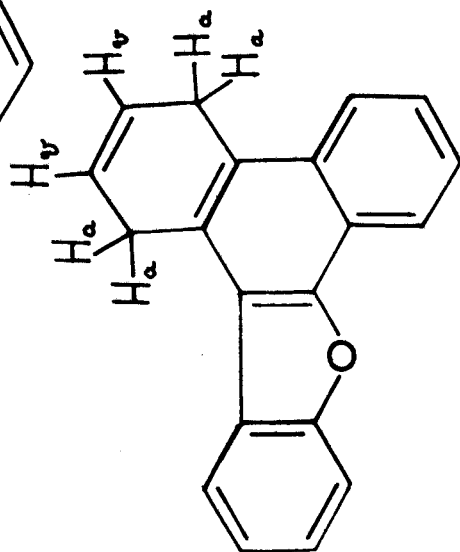
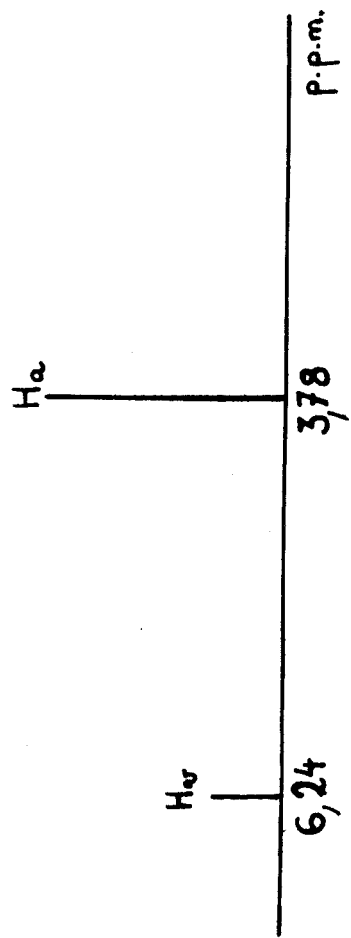
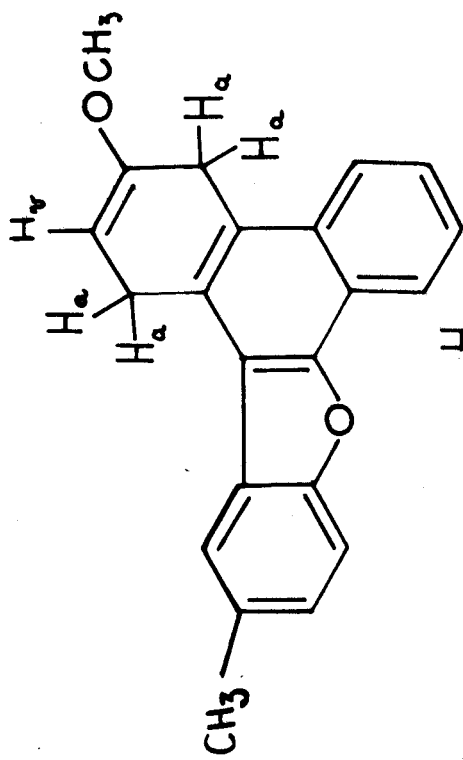


SCHEMA 3



SCHEMA 4

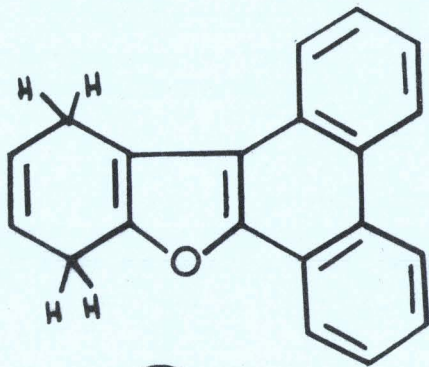




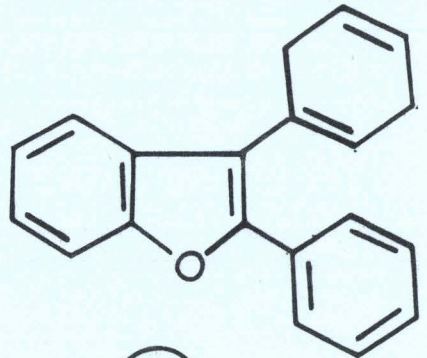
BUS
LILLÉ

TABLEAU I

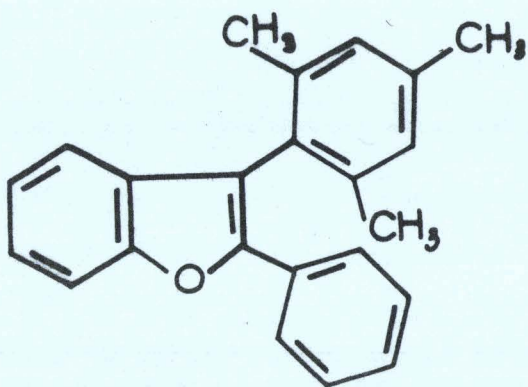
TABLEAU II



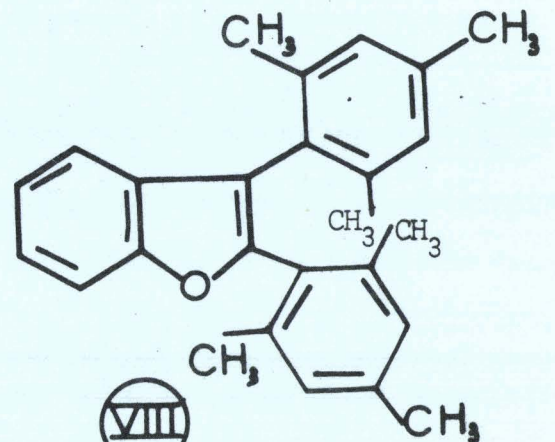
IV



VI

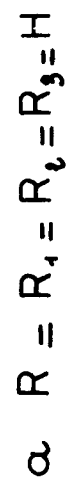
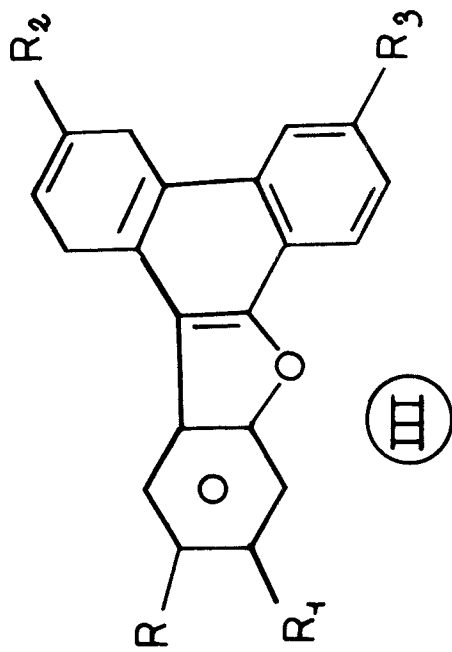
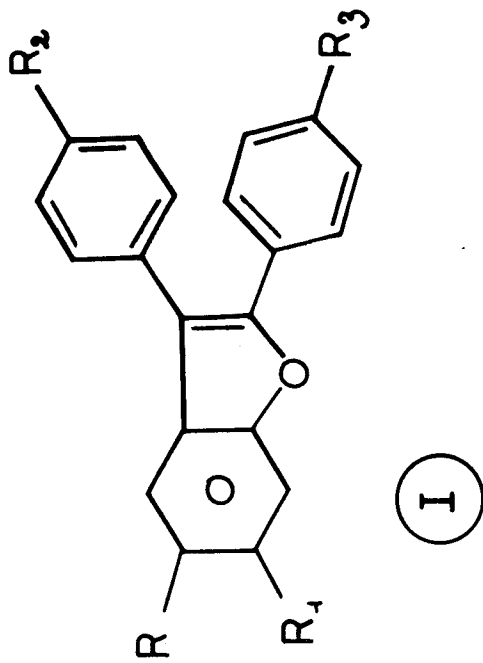


VII



VIII

SCHEMA 5



groupements méthyles sur le cycle benzo ne modifie ni la position, ni le nombre des hydrogènes vinyliques et allyliques : I_b conduit à III_b et I_c à III_c (schéma 5).

La structure exacte du produit dihydro III_a a été déduite de la comparaison de son spectre de R.M.N. avec celui des composés dihydro obtenus à partir des dérivés paraméthoxyphényl de I_a .

Ces spectres montrent sans ambiguïté que I_d est transformé en III_d et I_c en V (schéma 6). Le tableau I donne les glissements chimiques caractéristiques de III_d et V ainsi que ceux de III_a = leur comparaison permet d'attribuer à III_a la structure du produit dihydro obtenu par photolyse de I_a dans la propylamine.

III - PHOTOLYSE DU DIPHÉNYL-2,3 BENZO(B)FURANNE DANS LA DIÉTHYLAMINE ET LA TRIÉTHYLAMINE -

Le produit principal obtenu au cours de la photoréaction de I_a dans ces deux amines est le benzo(b)phénanthro{9,10d}furanne II (Rdt. 50%). Une faible quantité de produit dihydro III_a (environ de 10%) est obtenue dans la diéthylamine. Il ne se forme pas de III_a lorsque la réaction est effectuée dans la triéthylamine.

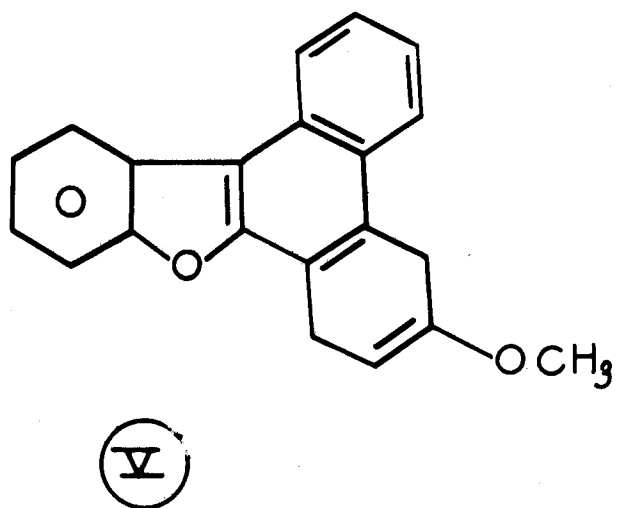
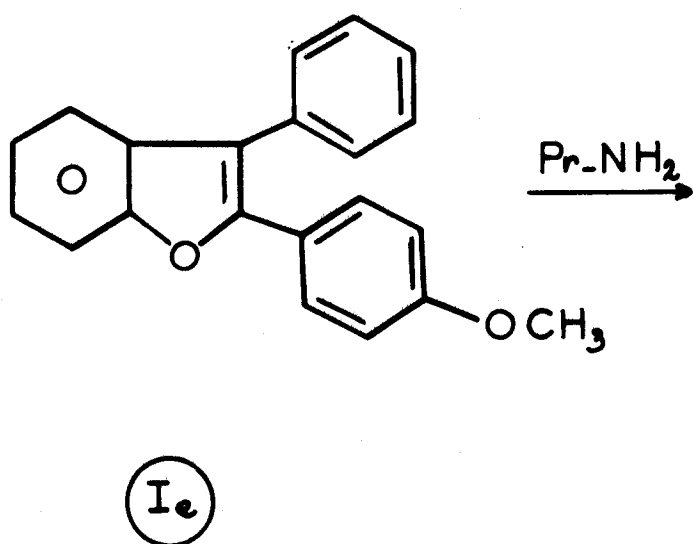
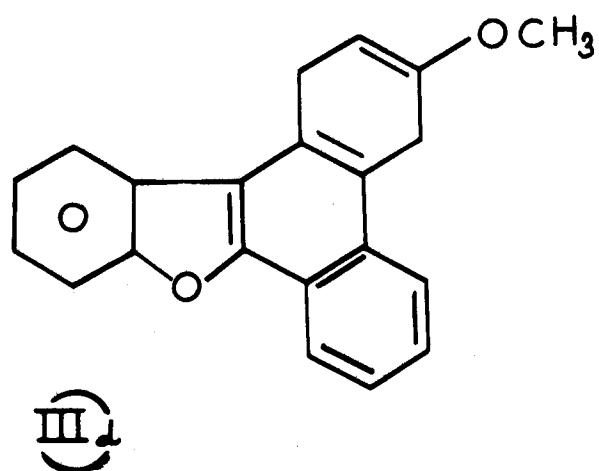
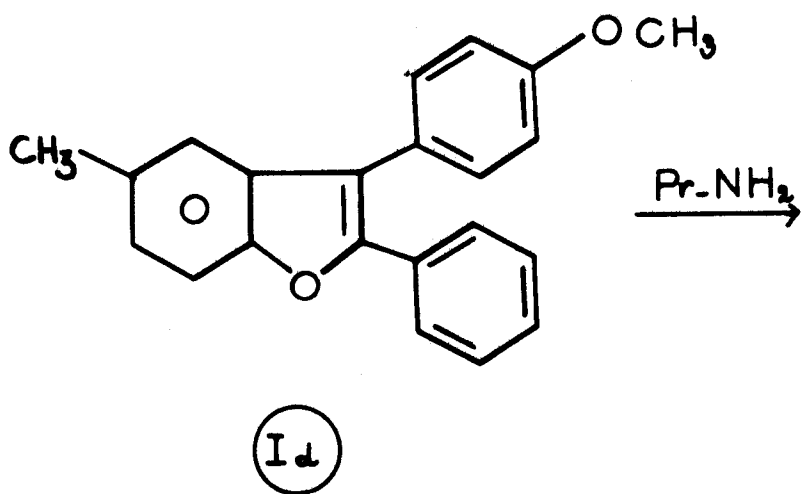
Remarque : La photolyse de I_a dans la tertibutylamine et la dipropylamine ne conduit pas non plus à la formation de III_a .

IV - ÉTUDE DU PROCESSUS DE FORMATION DU PRODUIT DIHYDRO III -

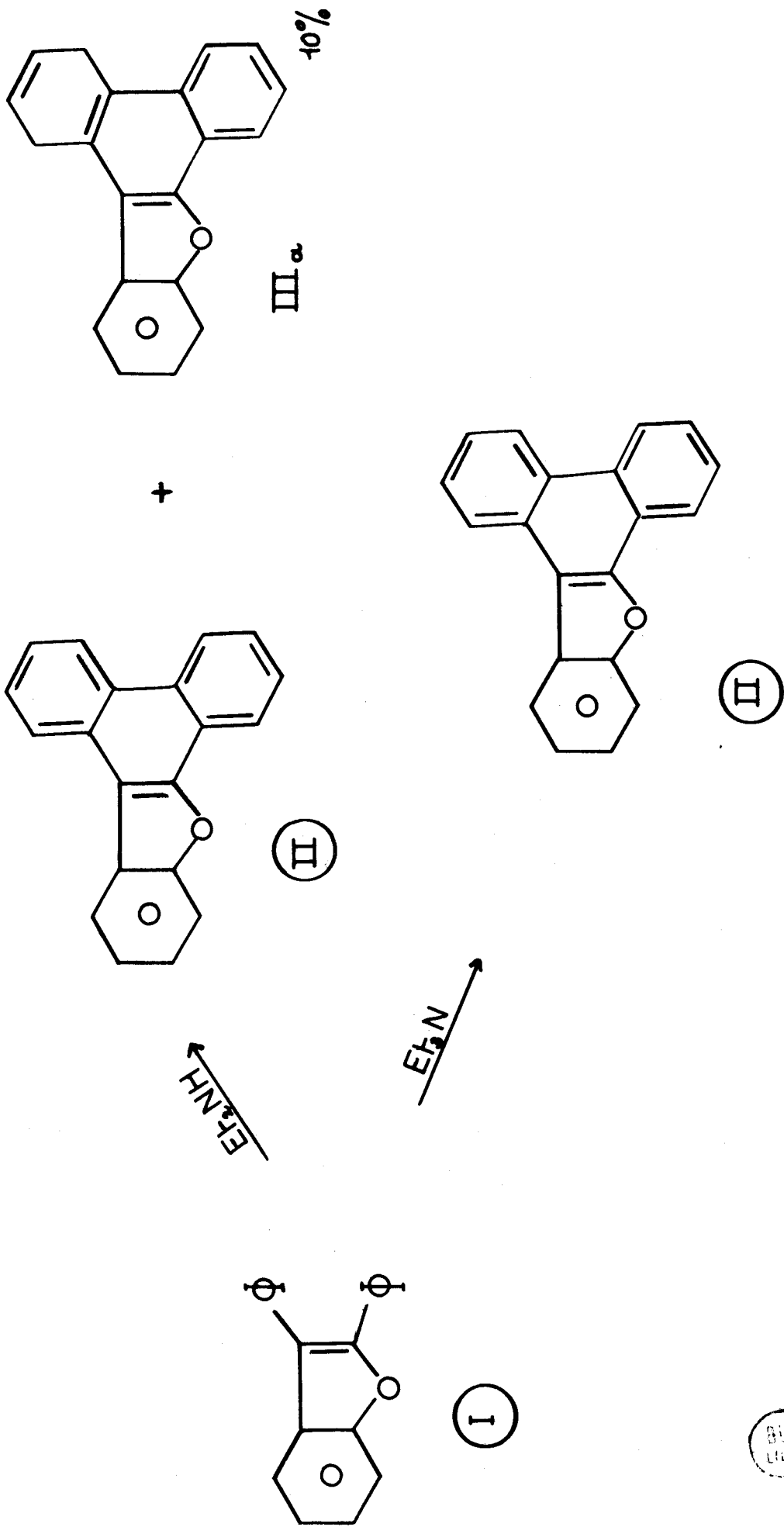
1° - L'hypothèse d'une photocyclisation classique de I_a , selon le schéma 1, qui serait suivie d'une réduction par la propylamine du produit phénanthro II obtenu, n'a pas été retenue : le benzo(b)phénanthro{9,10d}furanne irradié dans la propylamine ne conduit pas à la formation d'un produit dihydro.

D'autre part, le fait que, lorsque la réaction est effectuée dans la diéthylamine, (schéma 7), seule une faible quantité de III_a se forme et que dans la triéthylamine (contenant ou non de l'éthanol) aucune trace de III_a n'a été décelée, le produit principal étant dans ces deux cas II, permet d'exclure que l'obten-

SCHEMA 6



SCHEMA 7



BUS
LIFE

tion du produit dihydro III_a fasse intervenir une photoréduction par l'amine soit du produit de départ, soit d'un intermédiaire réactionnel.

Il a en effet été prouvé que la réactivité des amines, dans les réactions de photoréduction des dérivés aromatiques, des oléfines et des composés carbonylés, décroît des amines tertiaires aux amines primaires (11).

Les réactions photochimiques du benzène (12), du naphthalène (13), de l'antracène (14) et également de la pyridazine et de la quinoxaline (15) montrent en effet que les photoadducts et les composés dihydro se forment avec un meilleur rendement quand l'amine est tertiaire. La présence d'un donneur de proton tel que l'eau ou l'éthanol (15) augmente dans ce cas nettement le rendement de la réaction.

2° - L'hypothèse suivant laquelle l'étape première de la photoréaction de I_a dans la propylamine conduirait à la formation d'un produit de réduction tel que VI (Tableau II), qui se photolyserait ensuite, n'est pas non plus fondée :

- VI n'a pu être détecté dans le brut de la réaction.
- VII et VIII (Tableau II) qui, comme l'on peut s'y attendre et quel que soit le solvant dans lequel est effectuée la photolyse ne se photocyclisent pas, ne sont pas photoréduits dans la propylamine.

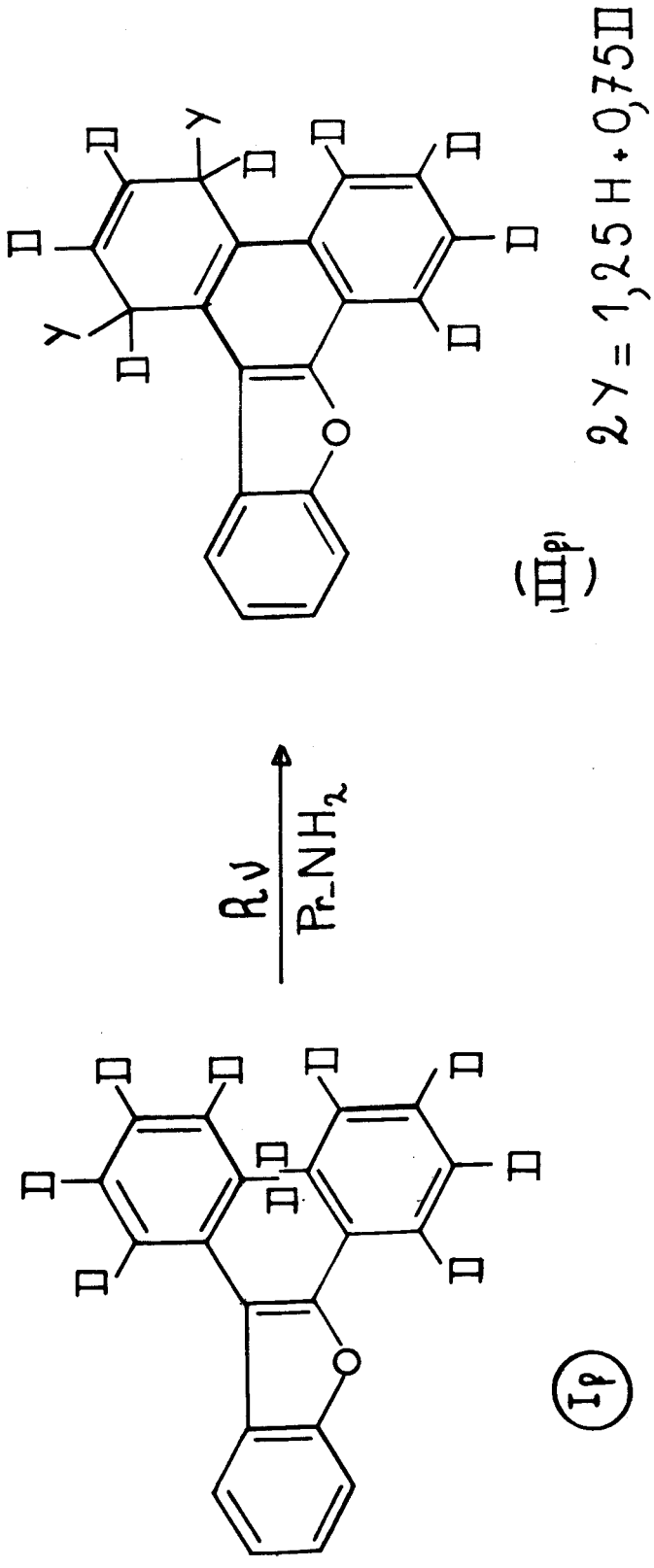
V - DÉTERMINATION DE LA PROVENANCE DES HYDROGÈNES EN 1 ET 4 DU DIHYDRO-1,4 BENZO(B)PHÉNANTHRO(9,10D)FURANNE -

Lorsque le diphényl-2,3 benzo(b)furanne I_a est irradié dans la propylamine N-deutérée ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-ND}_2$), le produit dihydro formé est III_a . Il n'y a pas incorporation de deutérium dans la molécule.

Lorsque le diphényl-2,3 benzo(b)furanne I_f entièrement deutéré sur les deux phényl en 2 et 3 est irradié dans la propylamine, le composé dihydro obtenu est III_f (schéma 8) et de l'intégration du spectre de R.M.N. de III_f il découle que :

$$2Y = 1,25H + 0,75D$$

SCHEMA 8



Ces deux faits prouvent que des hydrogènes provenant de la chaîne alkyle de la propylamine sont incorporés dans le produit dihydro obtenu par photocyclisation du diphenyl-2,3 benzo(b)furanne dans cette amine.

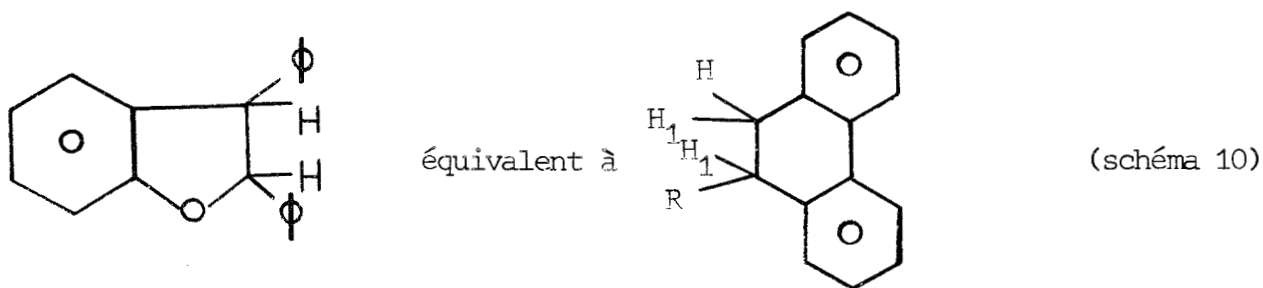
VI - MÉCANISME DE FORMATION DU PRODUIT DIHYDRO -

A) Srinivasan et Hsu ont réalisé une étude détaillée (17) sur la participation des hydrogènes du solvant au cours de la photoisomérisation de certains stilbènes en dihydro-9,10 phénanthrènes.

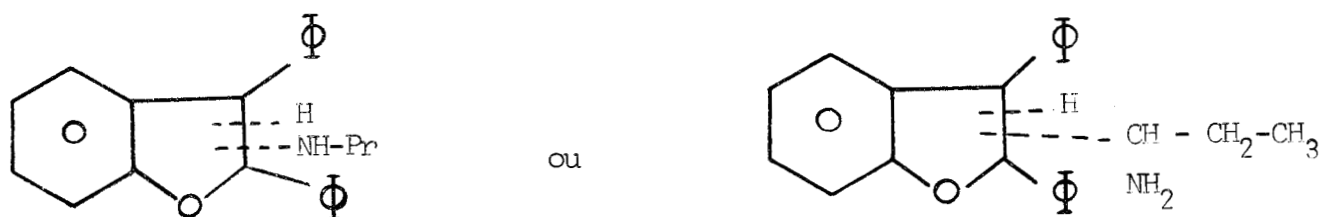
Ils préconisent (schéma 10) dans une première étape l'arrachement d'un hydrogène du solvant (sous forme radicalaire) et sa fixation sur la double liaison. Lors de la cyclisation, deux hydrogènes du substrat sont éliminés (également sous forme radicalaire) et finalement 2H du solvant participent à la formation du produit dihydro.

L'hypothèse de la formation de III_a, par photolyse de I_a dans la propylamine, suivant un processus purement radicalaire, ne peut être envisagée pour plusieurs raisons :

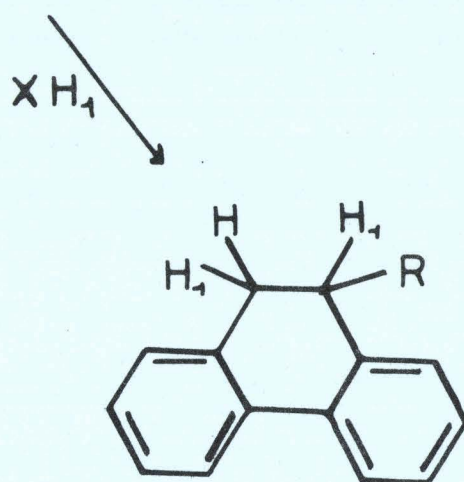
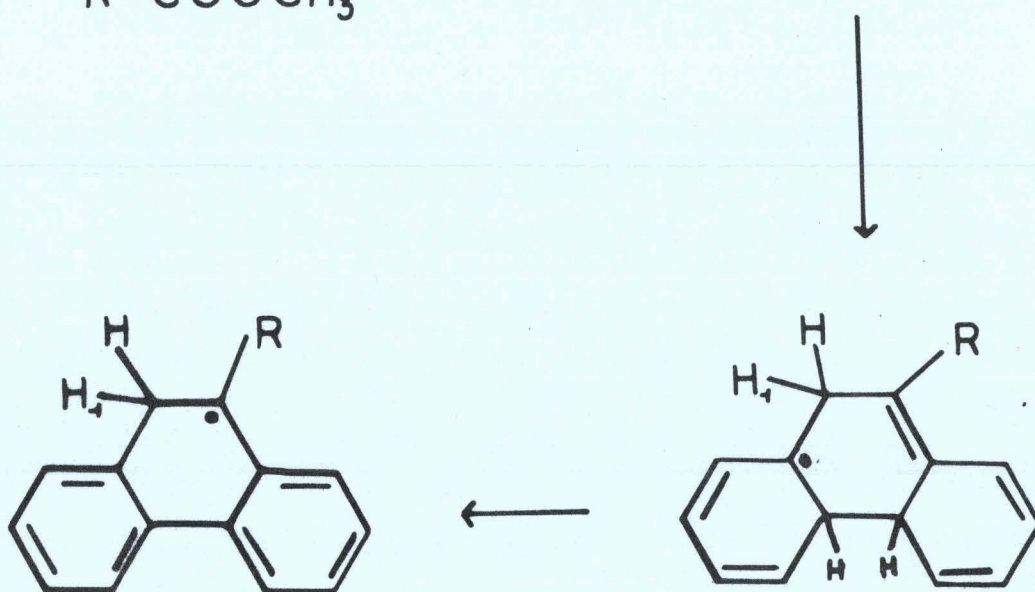
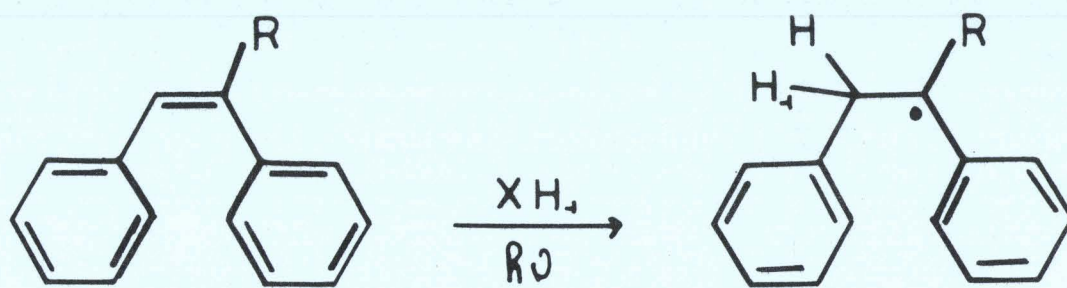
- Aucun produit dihydro du type :



n'a été mis en évidence au cours de l'étude des différents produits de la réaction. Un produit d'addition sur cette liaison, dont la structure correspondrait à l'un ou l'autre de ces deux formes :



SCHEMA 10



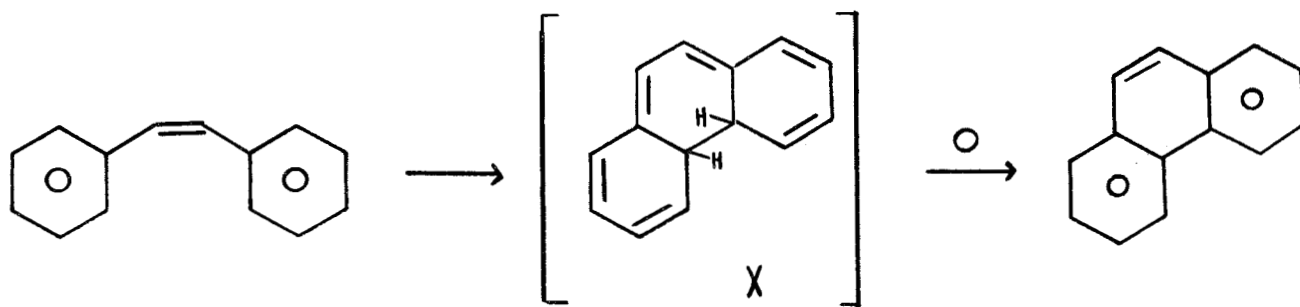
a été isolé mais le spectre de masse de ce produit indique de façon formelle qu'il n'y a pas de cyclisation des deux phényl adjacents

- La propylamine d'autre part n'a aucune propriété particulière vis-à-vis des radicaux libres et la différence entre le comportement de I_a dans une amine I^{re} et dans certaines amines II^{res} et III^{res} ne peut trouver son explication sur la base d'un processus exclusivement radicalaire.

Par contre, à la différence avec les autres solvants dans lesquels la photolyse de I_a conduit principalement à II, la propylamine est un solvant dans lequel peuvent être effectuées des réductions de Birch. Les hydrogènes issus de la chaîne alkyle de la propylamine et ceux provenant du substrat seraient donc relâchés sous une forme réductrice et non radicalaire. La photoréaction suivante confirme cette hypothèse.

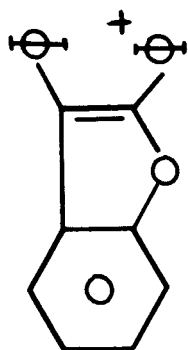
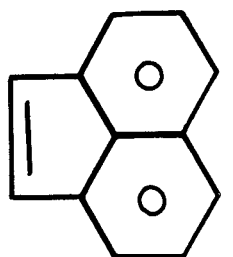
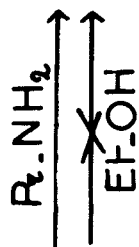
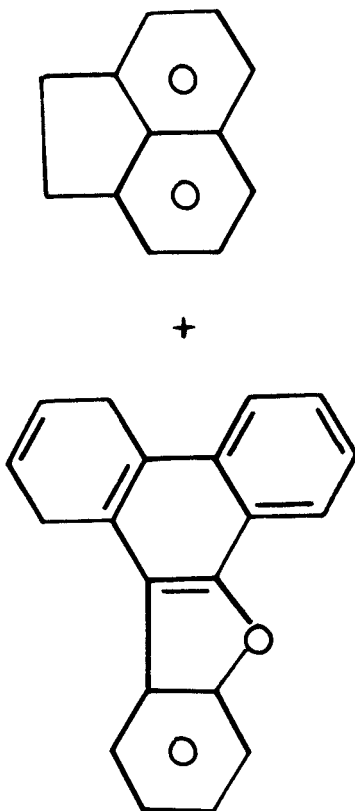
L'acénaphtylène, irradié dans la propylamine en présence de diphenyl-2,3 benzo(b)furane I_a (proportion 1/5), est réduit en acénaphtène (schéma 9). Dans un solvant neutre ou lorsque la photolyse a lieu dans la propylamine en absence de I_a , l'acénaphtylène n'est pas réduit.

B) Le second mécanisme, couramment proposé pour expliquer l'ensemble des réactions de photocyclisation de stilbènes, est la formation d'un intermédiaire dihydro du type X (6)



On a vu que le phénanthro{9,10d}benzo(b)furane II n'est pas photoréduit par la propylamine et par la triéthylamine (en présence ou non d'un donneur de proton tel que l'éthanol).

SCHEMA 9



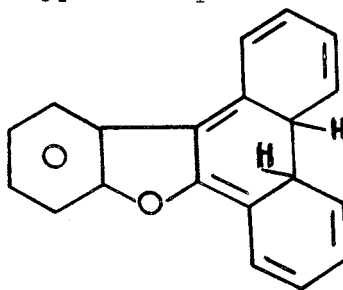
BUS
LITE

Les photoréactions suivantes prouvent de façon formelle que la formation du produit dihydro III_a ne passe pas par la formation préalable de II.

- Le stilbène irradié dans la propylamine à l'aide de lampes Rayonet ($\lambda = 3000 \text{ \AA}$) se cyclise en phénanthrène. Cette photocyclisation libère également des hydrogènes sous une forme réductrice car au cours de la réaction l'acénaphthylène est réduit en acénaphtène.

- La photolyse dans la même amine d'un mélange de stilbène et du composé II (5/1) conduit uniquement à la formation de phénanthrène. II reste inchangé au cours de la réaction.

Comme il a été prouvé, d'autre part, que des hydrogènes de la chaîne alkyle de la propylamine sont introduits lors de la formation des produits dihydro du type III, on peut exclure l'hypothèse que



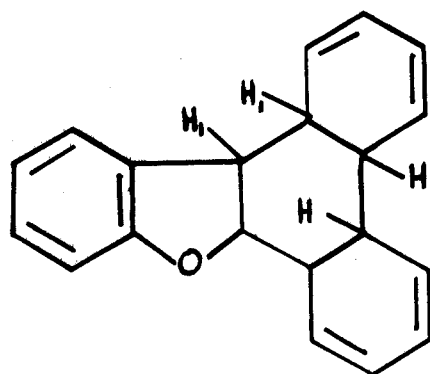
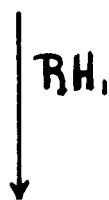
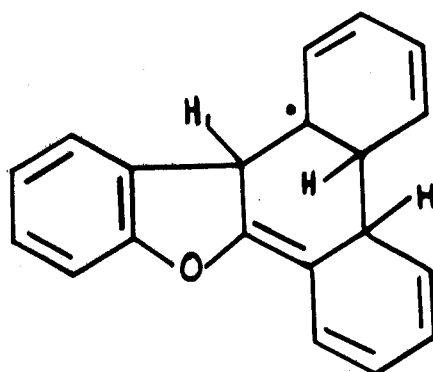
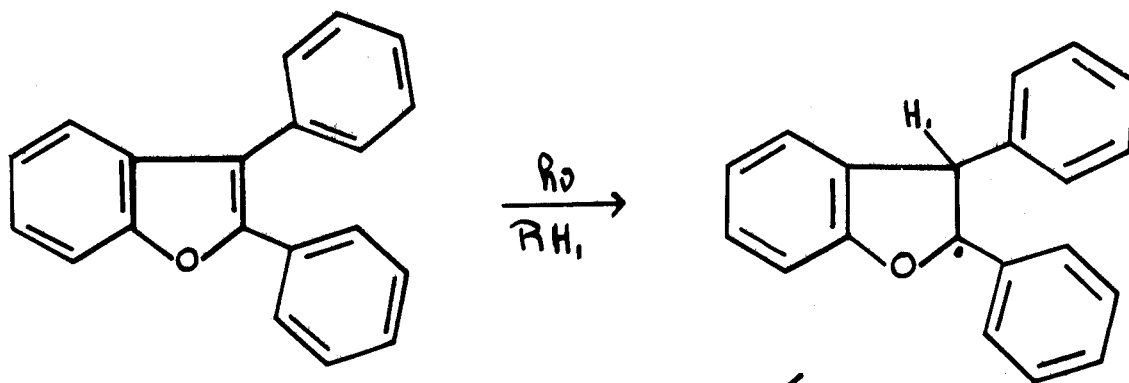
soit un intermédiaire de la photolyse de I_a dans la propylamine.

Ces faits nous conduisent à supposer que la photoréaction de I_a dans cette amine se déroulerait, pour les deux premières étapes, par un mécanisme analogue à celui décrit par Srinivasan et qui pourrait être représenté par le schéma 11.

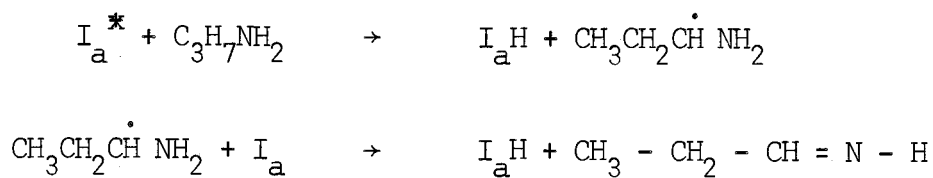
Il n'y aurait pas cependant, comme le suppose Srinivasan, élimination de $2H$ radicalaires mais fixation immédiate d'un second hydrogène du solvant ; le rôle particulier de la propylamine n'interviendrait qu'une fois le produit tétrahydro formé.

Remarque : Nous n'avons trouvé aucune explication valable à l'absence quasi totale de produit dihydro du type III au cours de la photolyse du diphényl-2,3 benzo(b) furanne décadautééré I_f dans la propylamine N-deutérée.

SCHEMA 11



- Le second mécanisme de formation de cet aldéhyde passerait également par la formation préalable de l'imine $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{NH}$. Mais cette imine serait issue d'une évolution du radical $\text{C}_3\text{H}_6^\bullet$ selon le schéma suivant :



Cet aldéhyde se formant en très faible quantité (3%), il est logique de considérer que sa formation est liée à celle du produit d'addition (Rdt. 3% également) et non pas à celle des produits dihydro du type III (rendement moyen=60%).

--ooo0ooo--

C O N C L U S I O N

Une tentative de généralisation de ces réactions a été effectuée à partir d'autres dérivés aromatiques condensés comportant deux phényle portés par des carbones adjacents, le diphényl-2,3 benzo(b)thiophène notamment.

Mais les meilleurs résultats ont été obtenus à partir d'un composé hétéroatomique simple, le diphényl-2,3 tertio-butyl-5 furanne dont la photolyse dans la propylamine conduit également à la formation d'un produit dihydro avec un rendement d'environ 35%.

--oooOooo--

PARTIE EXPERIMENTALE

I - SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART -

A) DIPHENYL-2,3 BENZO(B)FURANNE Ia (schéma 1) :

Il est obtenu par condensation de la benzoïne B_a et du phénol P_a en présence d'acide borique à 180° (18).

Les produits suivants :

- méthyl-5 diphényl-2,3 benzo(b)furanne : I_b
- diméthyl-5,6 diphényl-2,3 benzo(b)furanne : I_c
- phényl-2 (4-méthoxyphényl)-3 méthyl-5 benzo(b)furanne : I_d

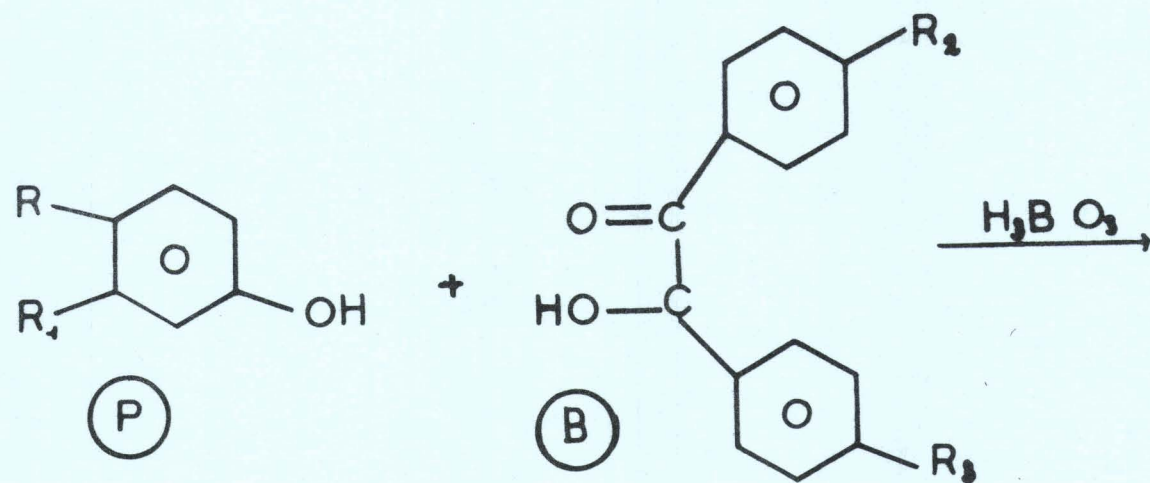
ont été synthétisés selon la même méthode (schéma 1) :

- I_b par condensation de P_b et B_a (19)
- I_c par condensation de P_c et B_a (19,20)
- I_d par condensation de P_b et B_b (21).

Méthode générale de synthèse :

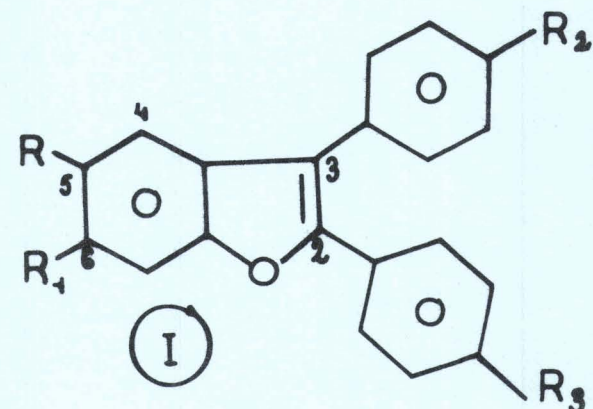
1° - La benzoïne B_b a été synthétisée par Kinney (22), qui a condensé le méthoxy-4 benzaldéhyde et le benzaldéhyde en présence de cyanure de potassium. B_a est commercialisé.

SCHEMA 1



- a) $R = R_1 = H$
- b) $R = \text{CH}_3$; $R_1 = H$
- c) $R = R_1 = \text{CH}_3$

- a) $R_2 = R_3 = H$
- b) $R_2 = \text{OCH}_3$; $R_3 = H$



- a) $R = R_1 = R_2 = R_3 = H$
- b) $R = \text{CH}_3$; $R_1 = R_2 = R_3 = H$
- c) $R = R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = R_3 = H$
- d) $R = \text{CH}_3$; $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = \text{OCH}_3$



2° - I_a, I_b, I_c et I_d ont été préparés de la façon suivante :

On chauffe un mélange composé d'environ 35g de phénol (ou ses dérivés méthylés), 70g de benzoïne (ou son dérivé méthoxy) et 25g d'acide borique. Au début du chauffage on observe un vif dégagement de vapeur d'eau. Vers 200° le mélange est clair, mais on observe très vite la précipitation d'un produit blanc sur les parois du flacon (acide métaborique). La réaction est alors terminée et vers 100° on ajoute une solution concentrée de soude (10-159). On agite vivement pour que le produit, qui se sépare, soit bien divisé. On filtre, on lave à l'eau chaude et on recristallise dans l'alcool :

F = 121° pour I_a

F = 115° pour I_b

F = 146° pour I_c

B) (METHOXY-4 PHENYL)-2 PHENYL-3 BENZO(B)FURANNE I_c (Schéma 2) :

Ce produit nous a été gracieusement envoyé par le Dr. Perrot C. et le Pr. Cerutti E. de Besançon que nous remercions ici vivement. (23)

C) PHENYL-2 (TRIMETHYL-2,4,6 PHENYL)-3 METHYL-5 BENZO(B)FURANNE VII (Schéma 3) :

Il est obtenu de façon originale par condensation de la triméthyl-2,4,6 benzoïne et du paracrésol en présence d'acide sulfurique à 73%.

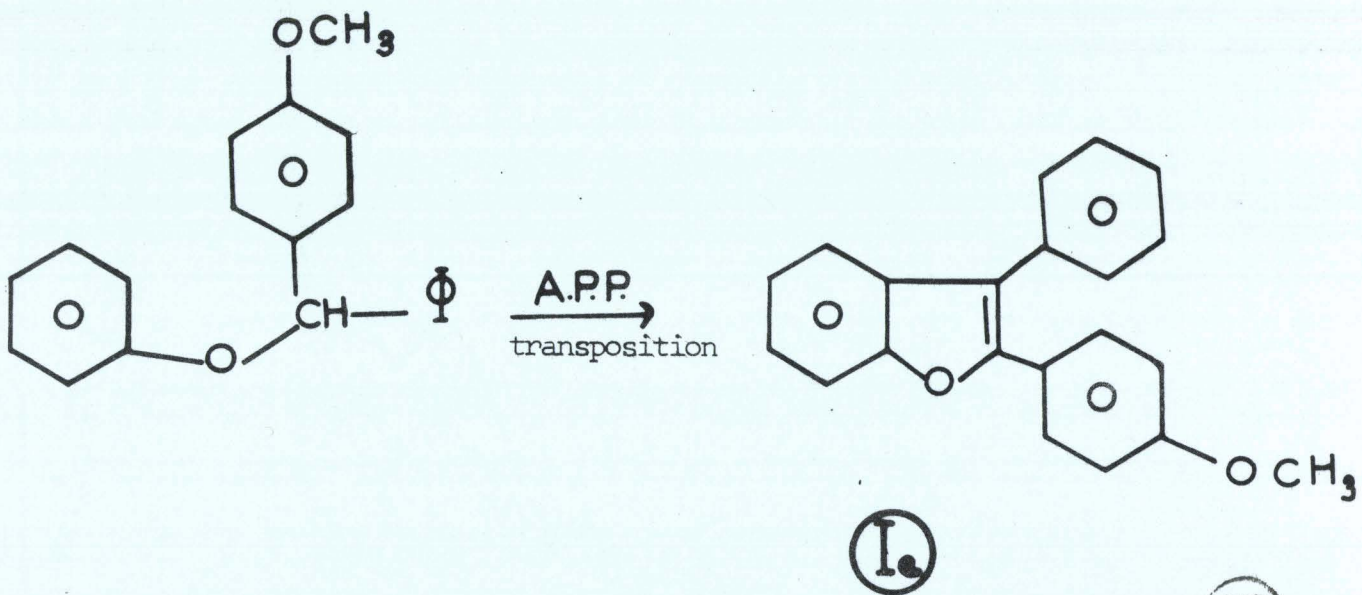
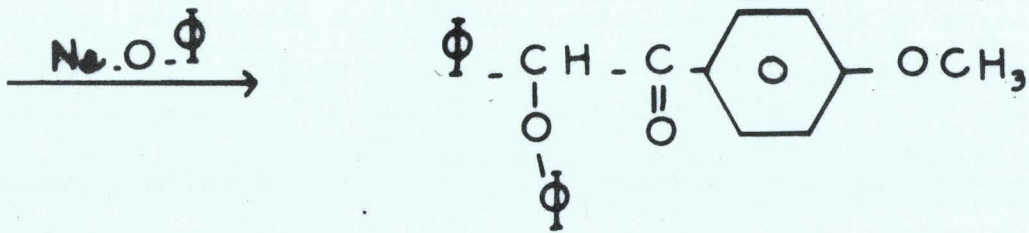
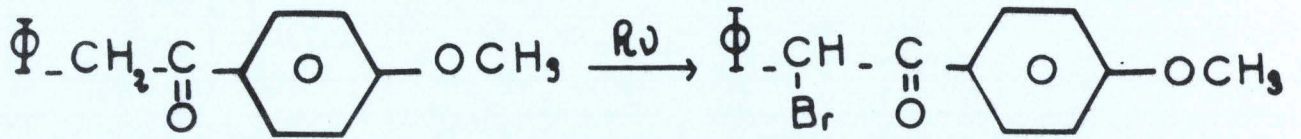
a) Synthèse de la triméthyl-2,4,6 benzoïne (schéma 3) :

On l'obtient aisément par condensation du triméthyl-2,4,6 phénylglyoxal et du benzène en présence de chlorure d'aluminium (24).

b) Synthèse de VII (schéma 3) :

On le prépare par la même méthode que celle que Japp et Meldrum ont utilisée pour synthétiser certains diphenyl-2,3 benzo(b)furannes (25) :

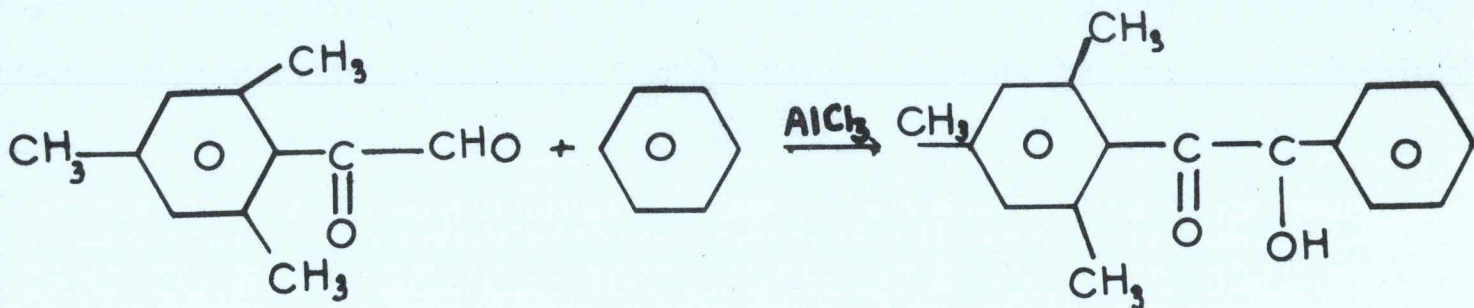
SCHEMA 2



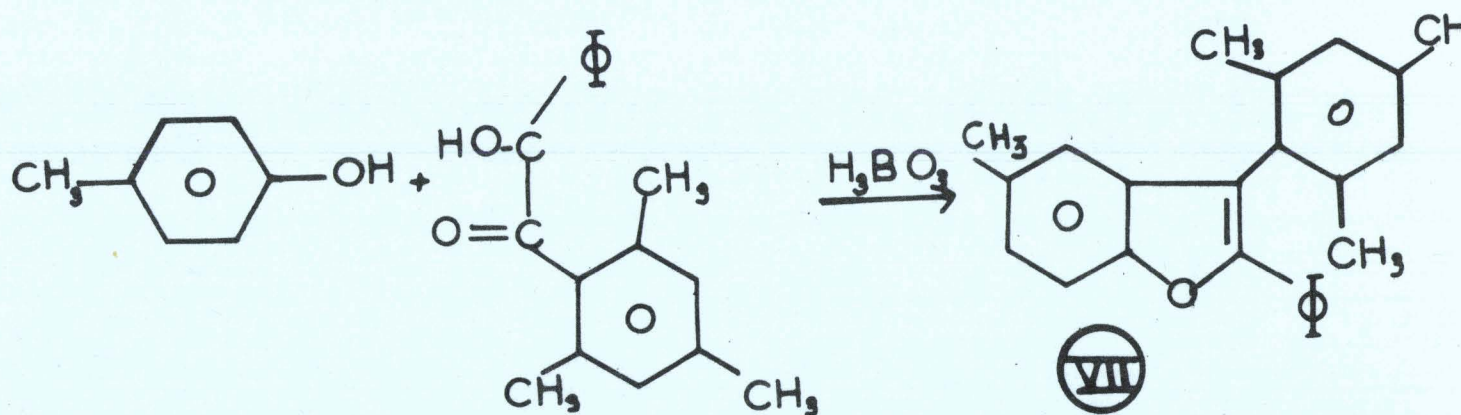
(I_e)

BUS
LILLE

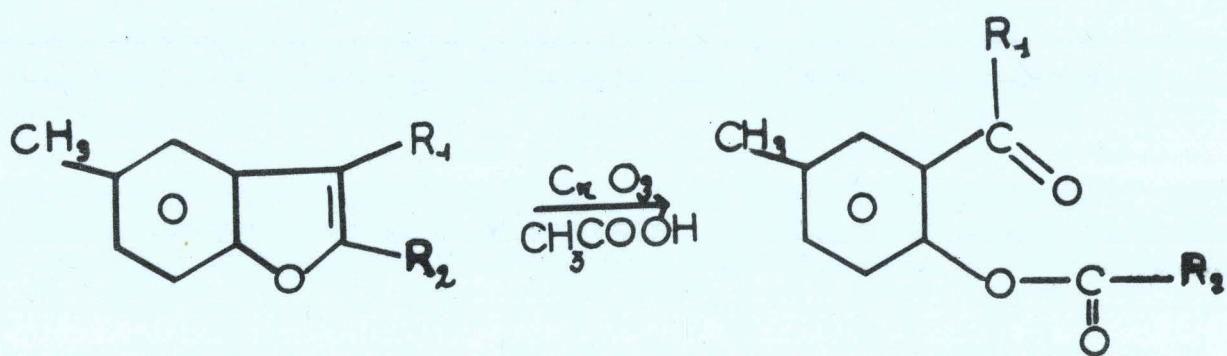
SCHEMA 3



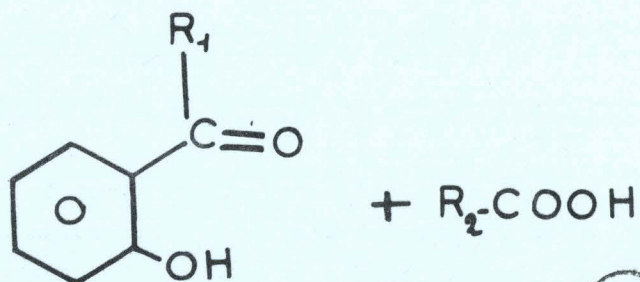
triméthyl-2,4,6 benzoïne



SCHEMA 4



- 1) N_2OH
- 2) CO_2
- 3) HCl



On chauffe vers 150-170°C un mélange contenant 2g de la triméthylbenzoïne, 5g de paracrésol et 10g d'acide sulfurique à 73% pendant 20 mn et sous agitation. Après refroidissement, on verse le mélange sur une solution eau-glace. Le produit est décanté et lavé avec une solution de soude 2N. On filtre et on recristallise le produit dans l'alcool (F = 112°).

c) Caractérisation de VII :

1° - La dernière étape de la synthèse de VII (cyclisation dans H_3BO_3) pouvant donner lieu à une réaction de transposition, nous avons déterminé la structure exacte de VII par dégradation chromique. Le schéma 4 décrit le processus général de cette dégradation qui conduit spécifiquement à la formation de deux produits de coupure.

L'obtention d'acide benzoïque et d'hydroxy-2 méthyl-5 triméthyl-2', 4',6' benzophénone à partir du produit synthétisé selon le schéma 3, nous a permis d'attribuer à ce produit la formule VII. Cette dégradation se fait de la façon suivante :

On dissout 1g de produit dans 15 ml de CH_3COOH et on ajoute peu à peu une solution de 1,5g de CrO_3 dans 20 ml de CH_3COOH . On chauffe 1 heure sur B.M.. On ajoute de l'eau et on traite le produit qui se sépare par une solution alcoolique de soude (à l'ébullition pendant 10 mn). On fait bulber du gaz carbonique dans la solution et on filtre. Le filtrat fournit par acidification (HCl) de l'acide benzoïque que l'on purifie par sublimation et que l'on identifie par son point de fusion (F = 121°) : il n'y a pas modification du point de fusion si on mélange le produit obtenu avec un échantillon authentique.

2° - ANALYSE : $C_{24}H_{22}O$ (M = 326,42)

	C	H	O
% calculé	88,31	6,79	4,90
% trouvé	88,03	6,73	5,00

3° - R.M.N. DE VII : (T.M.S. δ p.p.m. CCl_4)

- CH_3 en position 2 et 6 du cycle latéral → doublet à 2,05 - 2,12 p.p.m. (6H)
- CH_3 en position 4 de ce cycle → singulet à 2,35 p.p.m. (3H)
- CH_3 en position 5 du cycle benzo → singulet à 2,40 p.p.m. (3H)
- CH aromatiques entre 6,65 et 7,35 p.p.m.

D) DI (TRIMETHYL-2,4,6 PHENYL) -2,3 METHYL-5 BENZO(B)FURANNE VIII :

Il est préparé de la même façon que VII.

La hexaméthylbenzoïne est synthétisée comme pour la triméthylbenzoïne (dont la synthèse est décrite dans le schéma 3) par réaction du triméthyl-2,4,6 phényl-glyoxal sur le mésitylène (triméthyl benzène) en présence de chlorure d'aluminium (24).

- ANALYSE : $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ (M = 368,49)

	C	H	O
% calculé	88,00	7,66	4,34
% trouvé	87,68	7,75	4,47

- R.M.N. DE VIII : (T.M.S., δ p.p.m., CCl_4)

- CH_3 en position 2 et 6 des cycles latéraux → doublet à 1,94-2,02 p.p.m. (12H)
- CH_3 en position 4 de ces cycles → singulet à 2,25 p.p.m. (6H)
- CH_3 en position 5 du cycle benzo → singulet à 2,38 p.p.m. (3H)
- CH aromatiques entre 6,64 et 7,30 p.p.m.

E) DI (PENTADEUTEROPHENYL)-2,3 BENZO(B)FURANNE I₆ (Schéma 5) :

On l'obtient par action de la benzoïne deutérée sur le phénol en présence d'acide borique (18).

- Synthèse de la benzoïne deutérée :

Elle est préparée par condensation benzoïnique classique du benzaldéhyde pentadeutéuré sur cyanure de potassium (22). Blomquist et Cedergren (26) fabriquent cet aldéhyde de la façon suivante :

Dans un autoclave muni d'un dispositif d'agitation, on introduit 63,8g de C₆D₆, 112g d'AlCl₃, 20g de NaCl et 1 ml de D₂O. On met ensuite sous pression de CO (70 atm.) et on agite pendant trois heures à température ambiante. On élimine le CO et avec précaution on introduit simultanément 200 ml d'eau et 200 ml d'éther éthylique.

La couche étherée est lavée, séchée. L'éther est évaporé et on récupère ainsi 44,1g (52%) d'aldéhyde benzoïque pentadeutéuré (E_b = 68° sous 15 mmHg).

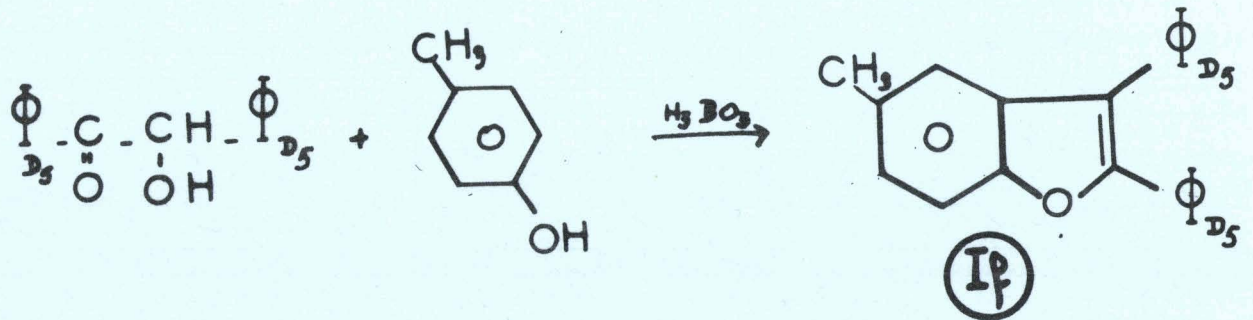
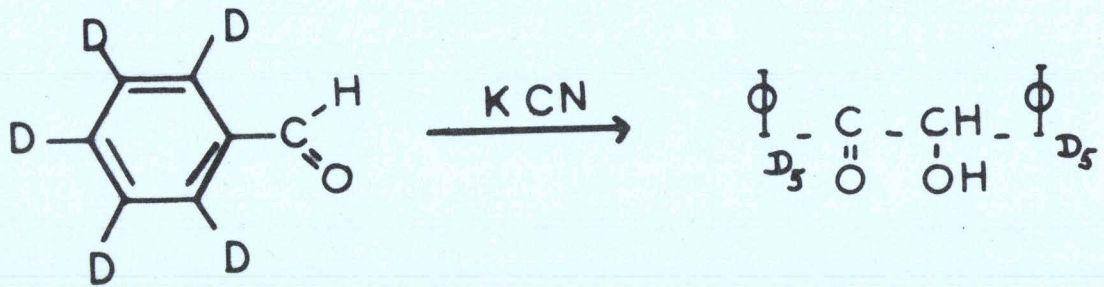
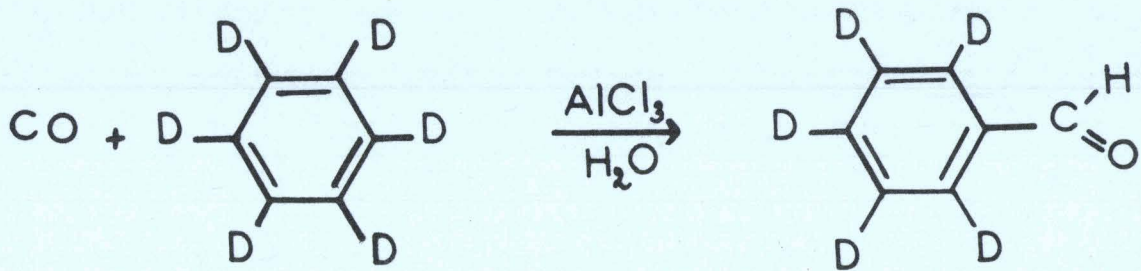
F) DIPHENYL-2,3 TERBUTYL-5 FURANNE (Schéma 6) :

On a préparé ce produit selon la méthode de Boon (27) par condensation de la diméthyl-3,3 butanone-2 avec la benzoïne en présence de KCN ; la diméthyl-2,2 benzoyl-5 phényl-5 pentanone-3 obtenue a été cyclisée par l'acide sulfurique en le furanne correspondant (F = 68-9°).

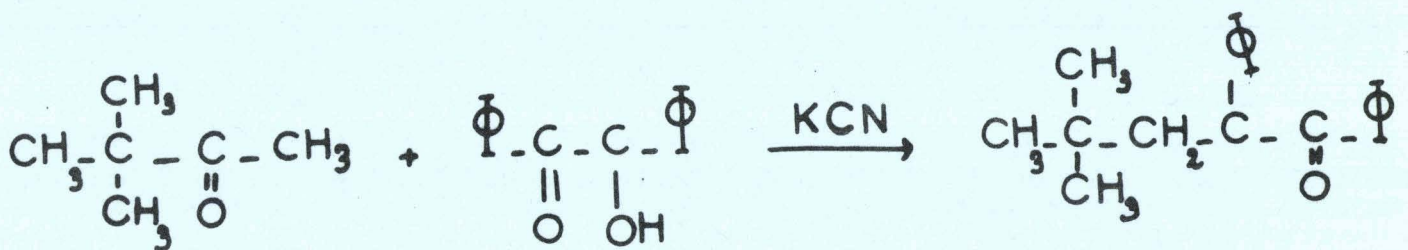
- R.M.N. :

- CH₃ du terbutyl à 1,55 p.p.m. (int. 9H)
- H du cycle à 6,86 p.p.m. (int. 1H)
- aromatiques entre 7,02 et 8 p.p.m.

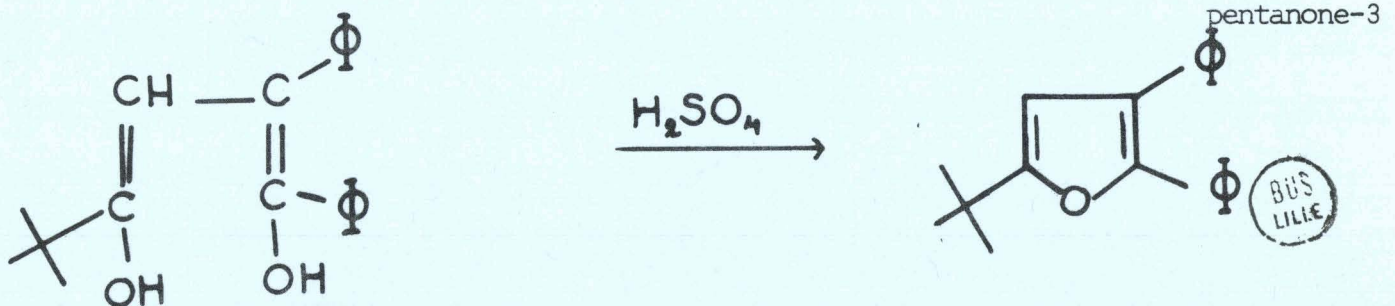
SCHEMA 5



SCHEMA 6



diméthyl-2,2 benzoyl-5 phényl-5



II - PHOTOSYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PRODUITS FORMÉS PAR PHOTOLYSE DU DIPHÉNYL-2,3 BENZO(B)FURANNE ET DE SES DÉRIVÉS -

Ces produits sont répertoriés dans le tableau I de la partie expérimentale.

A) DIHYDRO-1,4 BENZO(B)PHENANTHRO{9,10d}FURANNE III_a :

4,2g de I_a (0,015M) sont dissous dans 300 ml de propylamine et irradiés 12 heures avec une lampe HANAU N-N Basse pression, plongée dans un tube en quartz. La propylamine est distillée et le résidu lavé à l'acétone (30 ml). Le produit solide qui reste est recristallisé dans l'acétone. On obtient 2,6g de III_a (65%) qui se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses incolores (F = 173° - Sublimation à 132°).

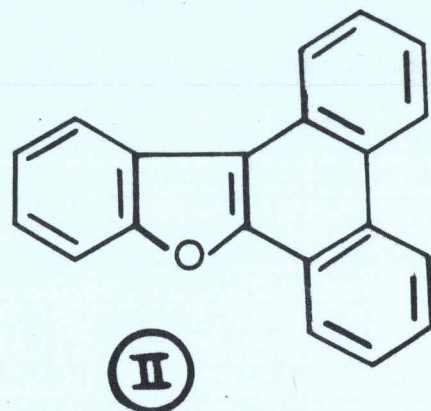
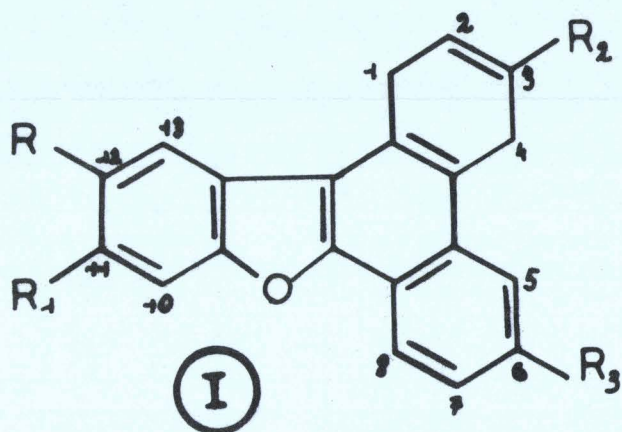
- ANALYSE : C₂₀H₁₄O (M = 270,31)

	C	H	O
% calculé	88,86	5,22	5,92
% trouvé	88,80	5,00	6,02

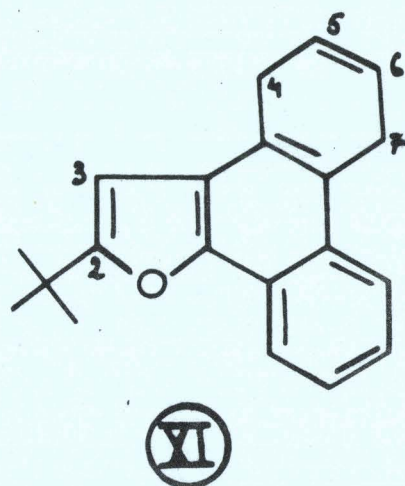
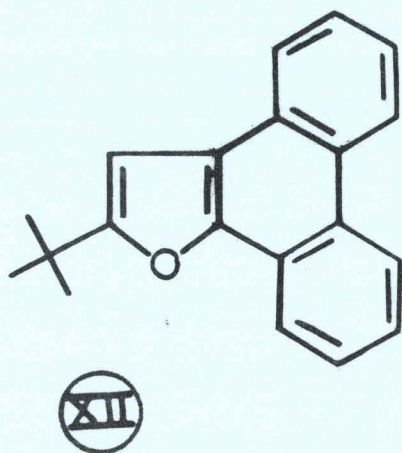
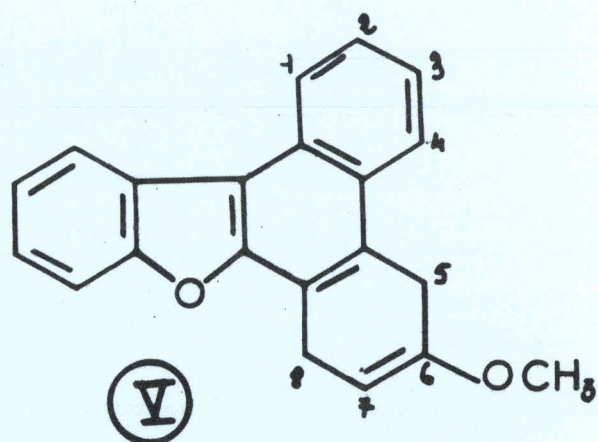
- R.M.N. : (T.M.S., δp.p.m., CCl₄)

- CH₂ en position 1 et 4 → singulet à 3,68 p.p.m. (intégration 4H)
- CH en position 2 et 3 → singulet à 6,02 p.p.m. (intégration 2H)
- CH aromatiques → massif non résolu entre 7,3 et 8,6 p.p.m. (int. 8H)

TABLEAU I



- a) $R = R_1 = R_2 = R_3 = H$
- b) $R = CH_3; R_1 = R_2 = R_3 = H$
- c) $R = R_1 = CH_3; R_2 = R_3 = H$
- d) $R = R_1 = R_3 = H; R_2 = OCH_3$



SBS
LITE

B) BENZO(B)PHENANTHRO{9,10d}FURANNE II :a) Par voie photochimique :

Il est obtenu par irradiation du diphenyl-2,3 benzo(b)furanne dans differents solvants tels que le chloroforme, l'ethanol, le triethylamine.

Après évaporation du solvant et un premier passage du brut de la réaction sur colonne de Silice (éluant : benzène-acétone 30%), on sépare II par chromatographie en phase vapeur sur un Autoprep A 700 équipé d'une colonne S.E. 30 (θ° 260°).

On le recristallise dans l'alcool (F = 156°).

Le point de fusion du picrate est identique (162°) à celui décrit dans la littérature (28).

b) Par voie chimique :

II est facilement préparé à partir du composé dihydro correspondant de la façon suivante :

On dissout 3g de III_a dans 50 ml de CHCl₃ et on ajoute une solution de 0,6 ml de Br₂ dans 10 ml de CHCl₃. Le dibromo-2,3 dihydro-1,4 benzo(b)phénanthro {9,10d}furanne précipite (4,5g, rendement quantitatif).

On recristallise plusieurs fois dans le benzène (F = 242°).

- ANALYSE : C₂₀H₁₄Br₂ (M = 430,11)

	C	H	O	Br
% calculé	55,81	3,25	3,72	37,20
% trouvé	56,42	3,32	3,51	37,25

3,5g du produit dibromo sont mis à reflux dans 50 ml de pyridine durant 3 heures. Au cours de la réaction, le bromhydrate de pyridine précipite. On refroidit, on lave à l'eau, on filtre. On obtient 1,9g de II qu'on dissout dans l'ethanol à l'ébullition en présence de charbon animal. On récupère 1,7g de II.

C) METHYL-12 DIHYDRO-1,4 BENZO(B)PHENANTHRO{9,10d}FURANNE III_b :

Il est obtenu par photolyse du méthyl-5 diphenyl-2,3 benzo(b)furanne dans la propylamine (F = 173°).

- ANALYSE : $C_{21}H_{16}O$ (M = 284,34)

	C	H	O
% calculé	88,70	5,67	5,63
% trouvé	88,72	5,60	5,72

- R.M.N. : (T.M.S., δ p.p.m., CCl_4)

- CH_2 en position 1 et 4 \rightarrow singulet à 3,90 p.p.m. (intégration 4H)
- CH en position 2 et 3 \rightarrow singulet à 6,30 p.p.m. (intégration 2H)
- CH_3 en position 12 \rightarrow singulet à 2,68 p.p.m. (intégration 3H)
- CH aromatiques entre 6,80 et 9 p.p.m.

D) DIMETHYL-11,12 DIHYDRO-1,4 BENZO(B)PHENANTHRO{9,10d}FURANNE III_c :

Il est obtenu de la même façon à partir du diméthyl-5,6 diphenyl-2,3 benzo(b)furanne (F = 211°).

- ANALYSE : $C_{22}H_{18}O$ (M = 298,36)

	C	H	O
% calculé	88,56	6,08	5,36
% trouvé	88,34	5,98	5,67

- R.M.N. : (T.M.S., δ p.p.m., CCl_4)

- CH_2 en position 1 et 4 → singulet à 3,83 p.p.m. (intégration 4H)
- CH en position 2 et 3 → singulet à 6,21 p.p.m. (intégration 2H)
- CH_3 en position 11 et 12 → doublet à 2,48-2,54 p.p.m. (intégration 6H)

E - METHYL-12 METHOXY-3 DIHYDRO-1,4 BENZO(B) PHENANTHRO(9,10d)FURANNE III_d :

On l'obtient après photolyse, dans la propylamine, du phényl-2 (méthoxy-4 phényl)-3 méthyl-5 benzo(b)furanne I_d.

Il fond à 186-7° et se sublime vers 165°.

- ANALYSE : $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (M = 314,36)

	C	H	O
% calculé	84,05	5,77	10,18
% trouvé	84,28	5,81	9,95

- R.M.N. : (T.M.S., δ p.p.m., CCl_4)

- CH_2 en position 1 et 4 → singulet à 3,78 p.p.m. (intégration 2H)
- CH en position 2 → singulet à 6,24 p.p.m. (intégration 1H)
- OCH_3 en position 3 → singulet à 4,02 p.p.m. (intégration 3H)
- CH_3 en position 12 → singulet à 2,53 p.p.m. (intégration 3H)
- CH aromatiques entre 7,30 et 8,80 p.p.m.

F) METHOXY-6 DIHYDRO-5,8 BENZO(B)PHENANTHRO{9,10d}FURANNE V :

F = 185°

- ANALYSE : $C_{21}H_{16}O_2$

	C	H	O
% calculé	83,31	5,59	11,10
% trouvé	83,93	5,38	11,07

- R.M.N. : (T.M.S., δ p.p.m., CCl_4)

- CH_2 en position 5 et 8 → singulet à 3,8 p.p.m. (intégration 2H)
- CH en position 7 → singulet à 4,88 p.p.m. (intégration 1H)
- OCH_3 en position 6 → singulet à 3,68 p.p.m. (intégration 3H)
- CH aromatiques entre 7,02 et 8,60 p.p.m.

G) TERBUTYL-2 DIHYDRO-4,7 PHENANTHRO{9,10b}FURANNE XI :

On l'obtient avec un rendement de 35% au cours de la photolyse du diphényl-2,3 terbutyl-5 furanne dans la propylamine (F = 90°).

Après évaporation de l'amine on chromatographie le brut de la réaction sur colonne de silice en utilisant comme éluant l'éther de pétrole.

On recueille des fractions de 100 ml. Les fractions numérotées 7,8,9 contiennent le produit dihydro qui est purifié par sublimation sous vide.

- R.M.N. : (T.M.S., δ p.p.m., CCl_4)

- CH_3 du tertiobutyl → singulet à 1,45 p.p.m. (intégration 9H)
- CH_2 en position 4,7 → singulet à 3,72 p.p.m. (intégration 4H)
- CH en position 5,6 → singulet à 6,00 p.p.m. (intégration 2H)
- CH en position 3 → singulet à 6,83 p.p.m. (intégration 1H)

H) TERBUTYL-2 PHENANTHRO{9,10b}FURANNE XII :

Un échantillon témoin de ce produit est obtenu de la façon suivante :

On brome le brut de la réaction du diphenyl-2,3 terbutyl-5 furanne dans la propylamine. Seul le produit dihydro formé au cours de cette photolyse XI fixe deux atomes de brome. Le produit dibromé obtenu, le terbutyl-2 dibromo-5,6 dihydro-4,7 phénanthro{9,10b}furanne, est insoluble et précipite : on le met à reflux dans la pyridine. Après filtration du bromhydrate du pyridinium et évaporation du solvant, on récupère le produit XII qu'on recristallise dans l'éther de pétrole (F = 75°).

La présence du produit XII dans le brut de la réaction du diphenyl-2,3 terbutyl-5 furanne a été décelée en chromatographie en phase vapeur sur F et M modèle 810 par comparaison du temps de rétention avec celui d'un échantillon authentique.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

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

—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—∞—

- (1) A. POLLET et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron 28, 3141 (1972).
- (2) P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI
Tetrahedron 29, 651 (1972).
- (3) J. MARKO et A. LABLACHE-COMBIER
Résultats non publiés.
- (4) H. TIEFENTHALER, W. DORSCHSELN et H. SCHMID
Tetrahedron Letters 2999 (1964).
- (5) G.R. LAPPIN et J.S. ZANUCCI
J. Org. Chem. 36, 1808 (1971).
- (6) a) F.R. STERMITZ dans "Organic Photochemistry" vol. 1
édité par O.L. CHAPMAN, M. DEKKER, Inc. New-York, N.Y. 247 (1967).
b) E.V. BLACKBURN et C.J. TIMMONS
Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 482 (1969).
- (7) R.E. BUCKLES
J. Amer. Chem. Soc., 77, 1040 (1955).
- (8) P. HUGELSHOFER, J. KALVOOA et K. SCHAFFNER
Helv. Chim. Acta 43, 1322 (1960).
- (9) H. WYNBERG, H. VAN DRIEL, R.M. KELLOG et J. BUTER
J. Amer. Chem. Soc. 89, 3487 (1967).

- (10) A. PADWA et R. HARTMAN
J. Amer. Chem. Soc. 88, 3759 (1966).
- (11) S.G. COHEN, A. PAROLA et G.H. PARSONS Jr.
Chem. Rev. 73, 141 (1973).
- (12) M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH et A. GILBERT
Chem. Comm. 862 (1967).
- (13) J.A. BARLTROP et R.J. OWERS
Chem. Comm. 1462 (1970).
- (14) R.S. DAVIDSON
Chem. Comm. 1450 (1969).
- (15) G.A. DAVIS et S.G. COHEN
Résultats non publiés.
- (16) D. BRYCE-SMITH, M.T. CLARKE et A. GILBERT
Chem. Comm. 916 (1971).
- (17) R. SRINIVASAN et J.N.C. HSU
J. Amer. Chem. Soc. 93, 2816 (1971).
- (18) B. ARVENTIEV et H. OFENBERG
Studii si Cercet. Stiint. Chimie. Iasi XI, 305 (1960)
C.A. 56 : 11554 c.
- (19) B. ARVENTIEV et H. OFENBERG
An. St. Univ. Iasi Sect. I, VIII, 217 (1962)
C.A. 57 : 9772 d.
- (20) B. ARVENTIEV, H. WEXLER et M. STRUL
Studii si Cercet. Stiint. Chimie Iasi XI, 63 (1960)
- (21) H. OFENBERG, XUAN HOI et B. ARVENTIEV
Ann. St. Univ. Iasi Sect. Ic, XX (1974), sous presse.
- (22) KINNEY
J. Amer. Chem. Soc. 51, 1592 (1929).
- (23) C. PERROT et E. CERUTTI
C. Rend. Acad. Sci. 265, 320 (1967).

- (24) a) R.J. ARNOLD et R.C. FUSON
J. Amer. Chem. Soc. 58, 1295 (1936).
- b) R.C. FUSON, W.S. EMERSON et H.H. WEINSTOCK Jr.
J. Amer. Chem. Soc., 61, 412 (1932).
- (25) A. JAPP et C. MELDRUM
J. Chem. Soc. 75, 1035 (1899).
- (26) A.T. BLOMQUIST et R.J. CEDERGREN
Canad. J. Chem. 46, 1054 (1968).
- (27) A.A. BOON
J. Chem. Soc. 97, 1258 (1897).
- (28) S.N. CHATTERJEA, V.N. MEHROTA et S.K. ROY
Ber., 96, 1157 (1963).

--0000000--

