

N° d'ordre : 575

50376  
1983  
93

50376  
1983  
93

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES**

par

Pierre GRANDCLAUDON

196020  
↳ 008765065

**REACTIVITE ET PHOTOREACTIVITE D'HETEROCYCLES  
BICYCLIQUES CONDENSES. COMPORTEMENT  
PARTICULIER DU BENZO [b] THIOPHENE**



Soutenue le 21 février 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM. M. RENSON	Président
	P. GENESTE	
	A. LABLACHE-COMBIER	Rapporteurs
	R. BEUGELMANS	
	A. LAKODEY	
	M. PECQUE	Examineurs

11-11-17  
1  
11

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

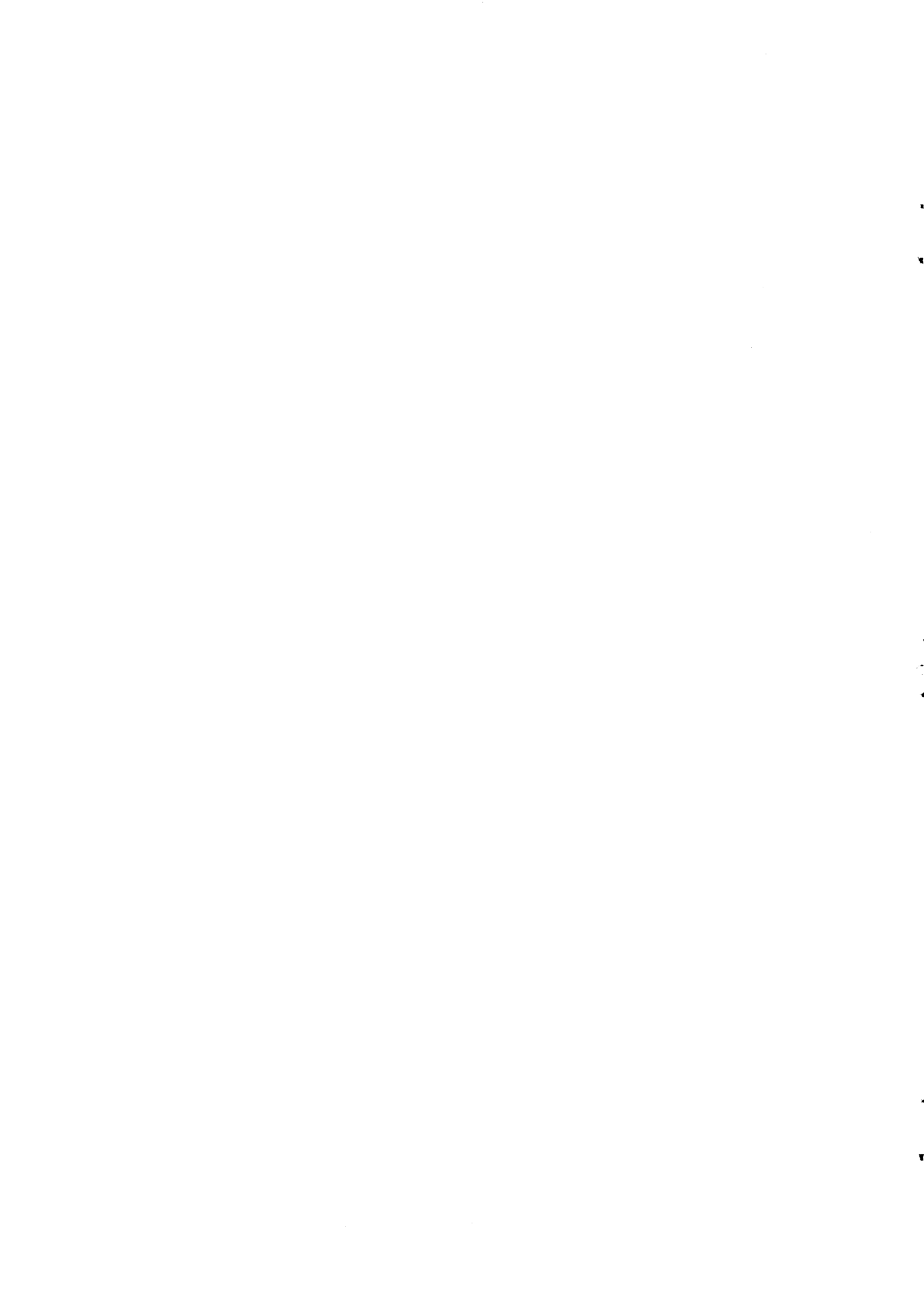
M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

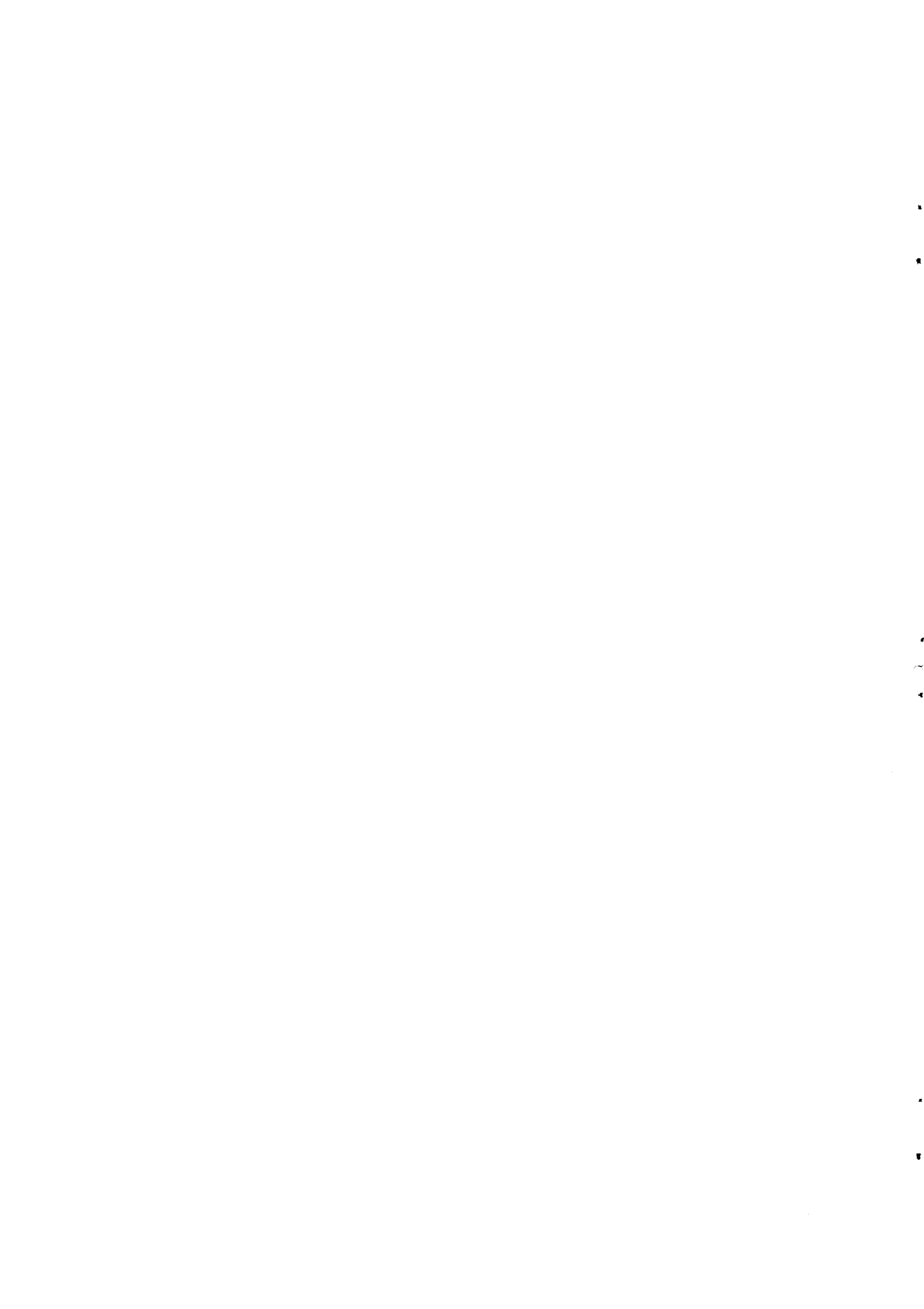
M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale



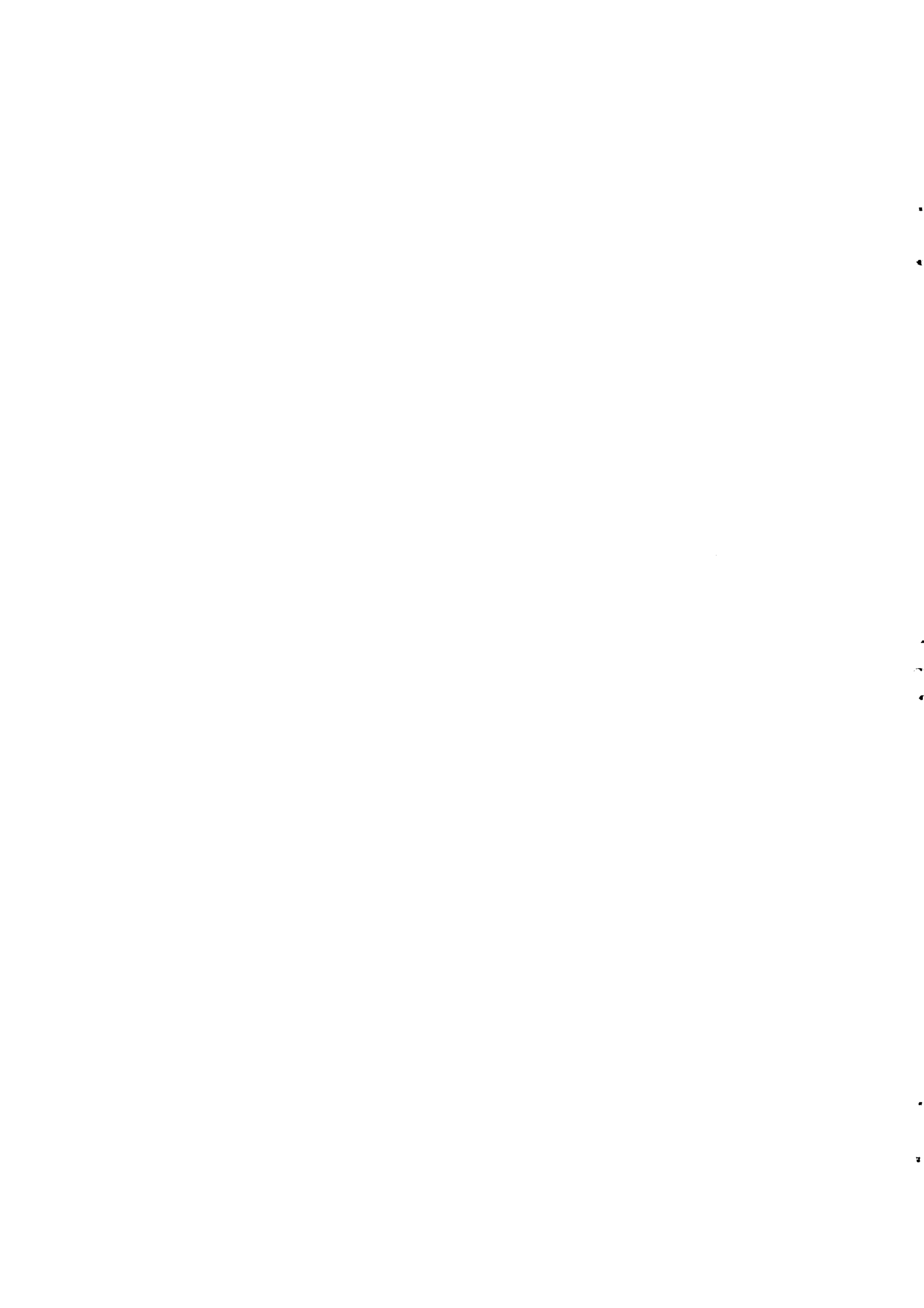
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

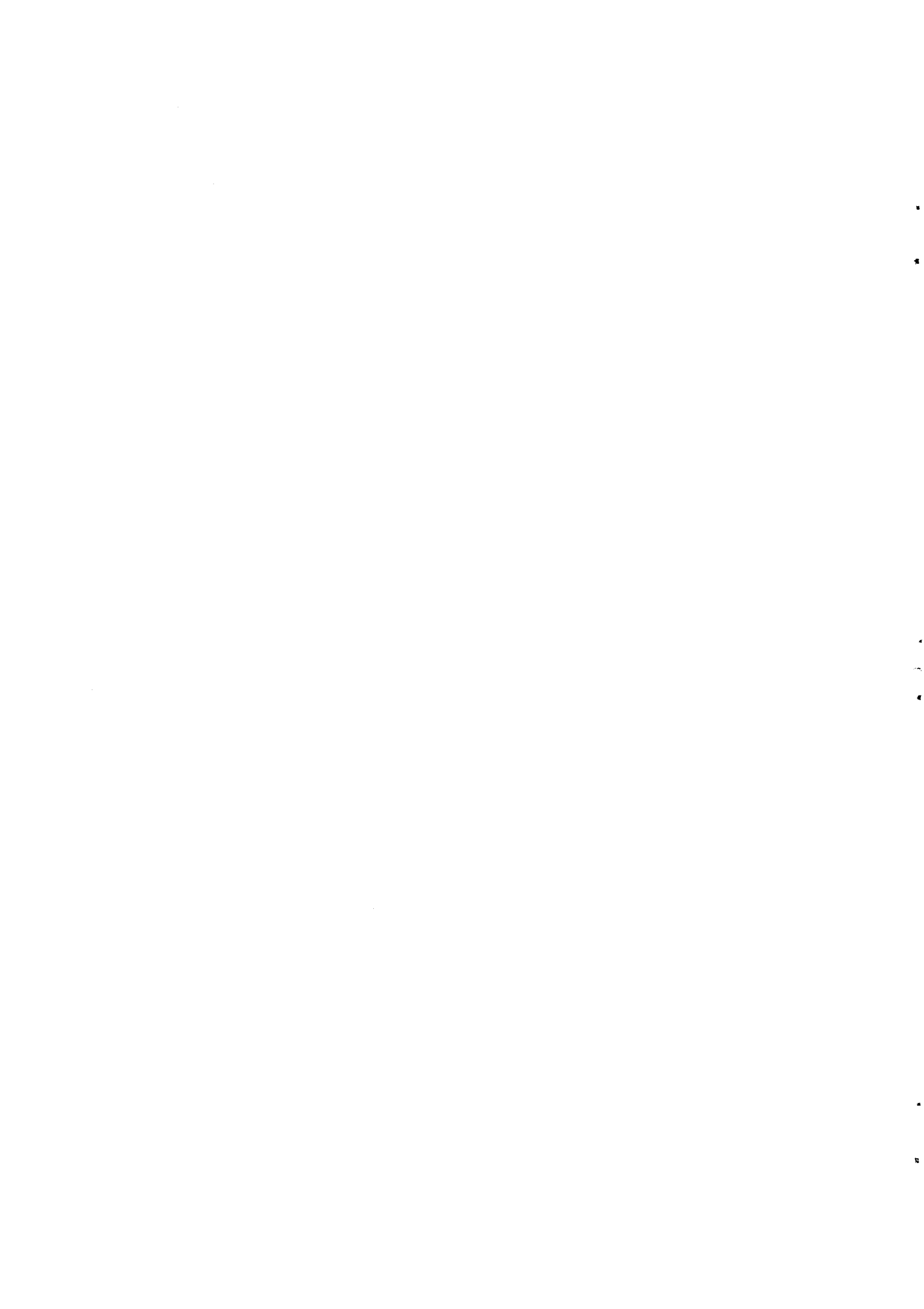


M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre



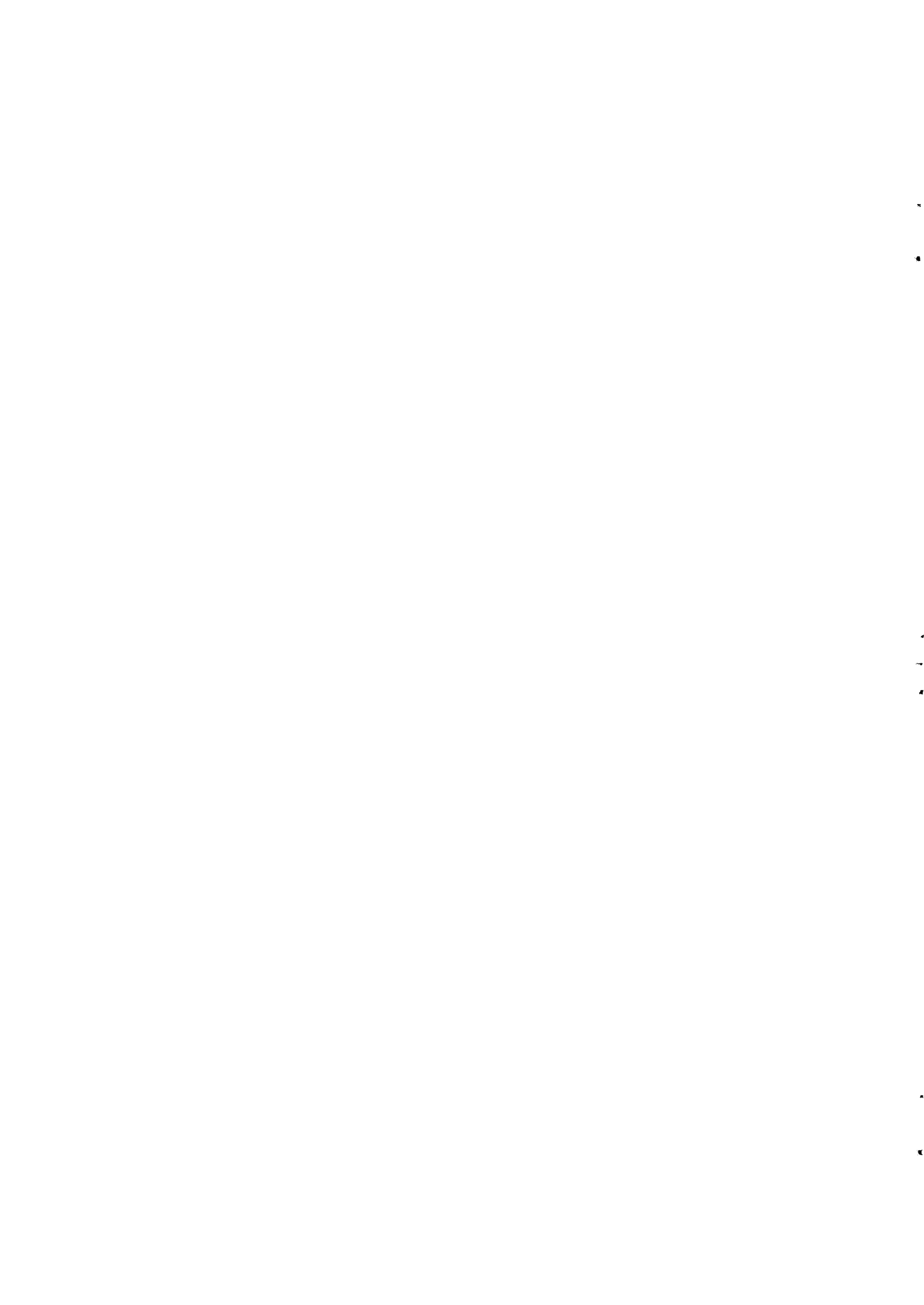


Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique



M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre



*A ma famille.*



Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Monsieur M. RENSON, Professeur à l'Université de Liège, qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse, ainsi qu'à Messieurs P. GENESTE, Professeur à l'Université de Montpellier et R. BEUGELMANS, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui ont accepté de juger ce travail.

Que Messieurs A. LAKODEY, Ingénieur à P.C.U.K. et M. PECQUE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, soient assurés de ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont toujours manifesté à mon égard.

Différents travaux effectués pour cette thèse ont nécessité la disponibilité et la collaboration de nombreux collègues du laboratoire et de l'Université. Qu'ils trouvent ici mes plus vifs remerciements et l'assurance de mon amitié.

J'associe également à mes remerciements Mesdames N. STRATMAINS et L. SAINLEGER pour la réalisation matérielle de ce mémoire.





# SOMMAIRE

--00000000--

	<u>Page</u>
INTRODUCTION.....	3
<u>CHAPITRE I</u> : PHOTOCYCLOADDITIONS[2+2]DES BENZO[b]SELENOPHENES. 7	7
CYCLOADDITIONS PHOTOCHEMIQUES [2+2] DES SYSTEMES HETEROCYCLIQUES BICYCLIQUES CONDENSES.....	7
1° - Cycloaddition avec les dérivés acétyléniques.....	8
1.1. Cas du benzo[b]thiophène et du benzo[b]furanne	8
1.2. Cas des indoles N-substitués.....	10
1.3. Cas des benzisothiazoles et des benzothiazoles	11
2° - Cycloadditions avec les oléfines.....	11
2.1. Cas du benzo[b]thiophène.....	11
2.2. Cas du benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 et du benzo[b]thiophène-oxyde-1.....	12
2.3. Cas des autres hétérocycles condensés.....	14
CONFIGURATION DES CARBONES ASYMETRIQUES DANS LA PARTIE CYCLOBUTANE DES ADDUITS PHOTOCHEMIQUES OBTENUS AVEC LE DICHLORO-1,2-ETHYLENE.....	15
1° - Photoaddition des énones cycliques avec le dichloro-1,2 éthylène.....	17
1.1. Méthyl-3 cyclohexénone.....	17
1.2. Cyclopenténones.....	17
1.3. Acétoxy-3 $\beta$ pregnadiène-5, 16-one-20.....	18
1.4. Conclusion.....	19
2° - Photoaddition du benzo[b]thiophène et de ses dérivés avec le dichloro-1,2 éthylène.....	19
2.1. Benzo[b]thiophène et dérivés méthylés.....	19
2.2. Benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1.....	20

.../...

REACTIONS DE PHOTOADDITION DES BENZO[b]SELENOPHENES.....	21
1° - Propriétés spectroscopiques.....	21
2° - Photoaddition avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle.....	21
3° - Photoadditions du benzo[b]sélénophène et de ses dérivés mono et diméthylés avec le dichloro-1,2 éthylène.....	23
3.1. Produits formés.....	23
3.2. Analyse des spectres de R.M.N.....	25
4° - Photoadditions des acétoxy-3 benzo[b]sélénophènes avec le dichloro-1,2 éthylène.....	28
4.1. Acétoxy-3 benzo[b]sélénophène 11.....	29
4.2. Méthyl-2 acétoxy-3 benzo[b]sélénophène 12.....	30
4.3. Acétoxy-3 benzo[b]thiophène 15.....	30
5° - Conclusion.....	31
BIBLIOGRAPHIE.....	33

CHAPITRE II : REACTIONS PHOTOCHEMIQUES DE L'ETAT  $S_1$  DU BENZO[b]THIOPHENE AVEC LES AMINES ET LE PYRROLE

PHOTOREARRANGEMENT DU THIOPHENE.....	42
PHOTOREDUCTION-PHOTOADDITION SUR LE NAPHTALENE.....	43
PHOTOREACTIVITE DU BENZO[b]THIOPHENE EN PRESENCE D'AMINES ET DE PYRROLE.....	45
1° - Essais de photoisomérisation des benzo[b]thiophènes..	45
2° - Photoadditions d'amines primaires et secondaires et de pyrrole sur le benzo[b]thiophène.....	45
3° - Identification des produits formés.....	46
3.1. Avec les amines.....	46
3.2. Avec le pyrrole.....	47

.../...

.../...

INHIBITION DE LA FLUORESCENCE DU BENZO[b]THIOPHENE.....	48
1° - Inhibition de la fluorescence.....	48
2° - Formation d'un exciplexe fluorescent avec les amines tertiaires.....	51
DISCUSSION ET PROPOSITIONS DE MECANISME.....	51
1° - Exemples de réactions photochimiques faisant intervenir des interactions donneur-accepteur.....	52
2° - Cas du benzo[b]thiophène.....	55
2.1. Avec les amines tertiaires.....	55
2.2. Avec les amines primaires et secondaires.....	56
3.2. Avec le pyrrole.....	59
3° - Comparaison du comportement du benzo[b]thiophène avec celui des autres hétérocycles condensés.....	59
CONCLUSION.....	62
BIBLIOGRAPHIE.....	63

CHAPITRE III : ISOMERISATION ET REACTION D'ADDITION DES  
ALCOYL-2 BENZO[b]THIOPHENE-DIOXYDES-1,1 EN  
PRESENCE DE PIPERIDINE

ADDITION DE NUCLEOPHILES SUR LES SULFONES INSATUREES... 70	70
1° - Additions des amines sur les paratolylvinylsulfones....	70
1.1. Réactivité des amines.....	71
1.2. Mécanisme d'addition.....	71
1.3. Réactivité des sulfones insaturées.....	72
2° - Additions sur le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1.....	72
3° - Additions sur les benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 substitués en $\alpha$ du groupement sulfone.....	73

.../...

.../...

ADDITION DES AMINES SUR LES ALCOYLBENZO[b]THIOPHENE-DIOXYDES-1, 1.....	74
1° - Choix de l'amine.....	74
2° - Benzo[b]thiophène-dioxydes-1, 1.....	74
3° - Réactions en présence de pipéridine.....	75
DISCUSSION.....	78
1° - Cas du méthyl-3 et du diméthyl-2,3 benzo[b]thiophène dioxyde-1, 1.....	78
2° - Cas des alcoyl-2 benzo[b]thiophène-dioxydes-1, 1.....	79
2.1. Cas du méthyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1, 1..	79
2.2. Cas de l'éthyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1, 1.	80
2.3. Cas de l'isopropyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1, 1	82
CONCLUSION.....	83
BIBLIOGRAPHIE.....	85

CHAPITRE IV : ADDITION DES AMINES CYCLIQUES SECONDAIRES SUR LE BENZO[b]THIOPHENE - REACTION CATALYSEE PAR LES ANIONS DES AMINES

EXEMPLES D'ADDITION D'AMINES SUR LES ALGENES EN PRESENCE DE METAUX ALCALINS.....	91
1° - Ethylation des amines.....	91
2° - Amination réductive des naphthalènes.....	92
ADDITION DES AMINES SUR LE BENZO[b]THIOPHENE ET LE METHYL-3 BENZO[b]THIOPHENE.....	93
1° - Cas des amines secondaires cycliques.....	93
2° - Cas des autres amines.....	95
2.1. Propylamine : amine primaire légère.....	95
2.2. Autres amines primaires et amines secondaires acycliques.....	96
3° - Deshydrogénation des produits d'addition.....	96

...../.....

.../...

DISCUSSION.....	98
CONCLUSION.....	101
BIBLIOGRAPHIE.....	103

ANNEXE AU CHAPITRE IV : UNE APPROCHE POUR EXPLIQUER  
L'ATTAQUE D'UN NUCLEOPHILE EN POSITION 2 SUR LE BENZO[b]

THIOPHENE.....	107
CONCLUSION.....	117
PARTIE EXPERIMENTALE.....	121
GENERALITES.....	121
PREPARATION DES HETEROCYCLES BICYCLIQUES CONDENSES...	122
1° - Benzo[b]furanne et indole.....	122
2° - Benzo[b]sélénophène.....	122
3° - Benzo[b]thiophèneset benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1.	123
PURIFICATION DES AMINES ET DES PYRROLES.....	124
PHOTOADDITIONS SUR LES BENZO[b]SELENOPHENES.....	125
1° - Photoaddition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle	125
2° - Photoaddition du dichloro-1,2 éthylène.....	126
PHOTOADDITIONS DES AMINES ET DU PYRROLE SUR LE BNEZO[b]THIOPHENE.....	133
1° - Photoaddition des amines.....	133
2° - Irradiations dans la propylamine en présence d'eau...	137
3° - Photoaddition du pyrrole.....	138
ADDITION DE LA PIPERIDINE SUR LES ALCOYL-2 BENZO[b]THIOPHENE DIOXYDES-1,1.....	139
1° - Méthode générale d'addition de l'amine.....	139
2° - Réduction de 34 par $LiAlH_4$ .....	142
3° - Préparation du pipéridino-3 méthyl-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1.....	143

.../...

.../...

4° - Isomérisation de l'isopropyl-2 benzo[b]thiophène- dioxyde-1,1.....	144
5° - Préparation et déshydratation des alcools 46 et 49...	144

ADDITION DES AMINES SUR LES BENZO[b]THIOPHENES

REACTION CATALYSEE PAR LES ANIONS DES AMINES..... 148

1° - Réactions en présence de sodium dispersé.....	148
2° - Réaction en présence de l'anion de la pipéridine formé par addition de n-butyllithium.....	149
3° - Réaction en présence de l'anion de la morpholine préparé à l'aide de NaH.....	149
4° - Deshydrogénation des produits d'addition.....	149
5° - Identification des produits de réduction des benzo[b]thiophènes lors des réactions dans la propylamine.....	153

BIBLIOGRAPHIE..... 155

ANNEXE..... 157

-----

INTRODUCTION

--00000000--





Les réactions photochimiques des hydrocarbures aromatiques ont fait l'objet d'études très détaillées et les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence un certain nombre de processus photoréactionnels mettant en oeuvre leurs différents états excités (photoaddition, réduction, substitution, isomérisation).

Notre laboratoire avait, pour sa part, fourni sa contribution à ces différentes études, par l'examen des perturbations et modifications apportées aux états excités et à la photoréactivité par l'introduction d'hétéroatomes divers dans ces modèles. C'est ainsi qu'à côté d'investigations sur les photoisomérisations et les photosubstitutions des pyridines et des quinoléines, des études parallèles ont été réalisées sur les systèmes aromatiques à cinq chaînons mono ou polyhétérocycliques : thiophènes, furannes, isoxazoles et isothiazoles.

L'examen des données de la littérature avait également fait apparaître le caractère fragmentaire des études portant sur la photoréactivité d'une famille particulière d'hétérocycles bicycliques condensés : indoles, benzo[b]furannes, benzo[b]thiophènes et benzo[b]sélénophènes, puisque seules les réactions de l'état triplet des trois premiers étaient décrites.

Nous avons donc commencé par compléter ces résultats en y ajoutant les réactions des benzo[b]sélénophènes excités à l'état triplet et en essayant d'approfondir l'étude de la stéréochimie des produits de réaction obtenus. C'est l'objet de la première partie de ce travail.

La suite logique était l'étude de la réactivité de l'état singulet de ces mêmes composés. En faisant référence aux réactions des hydrocarbures aromatiques excités à l'état singulet, notre choix s'est porté sur l'investigation des photoréactions en présence d'amines. Le deuxième chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus et une proposition de mécanisme permettant de rationaliser les différences de comportement observées.

Toute étude photochimique ne peut s'envisager que si les réactions des différents états excités ne sont pas perturbées par des réactions de l'état fondamental ; c'est pourquoi il nous a paru indispensable d'étudier parallèlement réactions photochimiques et réactions thermiques de nos substrats. Ce

qui nous a amenes a consacrer les deux derniers chapitres aux reactions des amines sur le benzo[b]thiophene a l'etat fondamental et sur les benzo[b]-thiophene-dioxydes-1,1.

Les differents resultats obtenus en cours d'etude ayant mis en evidence un comportement particulier du benzo[b]thiophene\*, tant a l'etat excite qu'a l'etat fondamental, c'est sur cet heterocycle qu'a repose l'essentiel de notre travail.

\* Pour une revue sur les differentes proprietes du benzo[b]thiophene voir par exemple :

B. IDDON et R.M. SCROWSTON

dans *Advances in Heterocyclic Chemistry*, ed. A.R. KATRITZKY et A.J. BOULTON, Academic Press, New York 1970, volume 11, page 178.

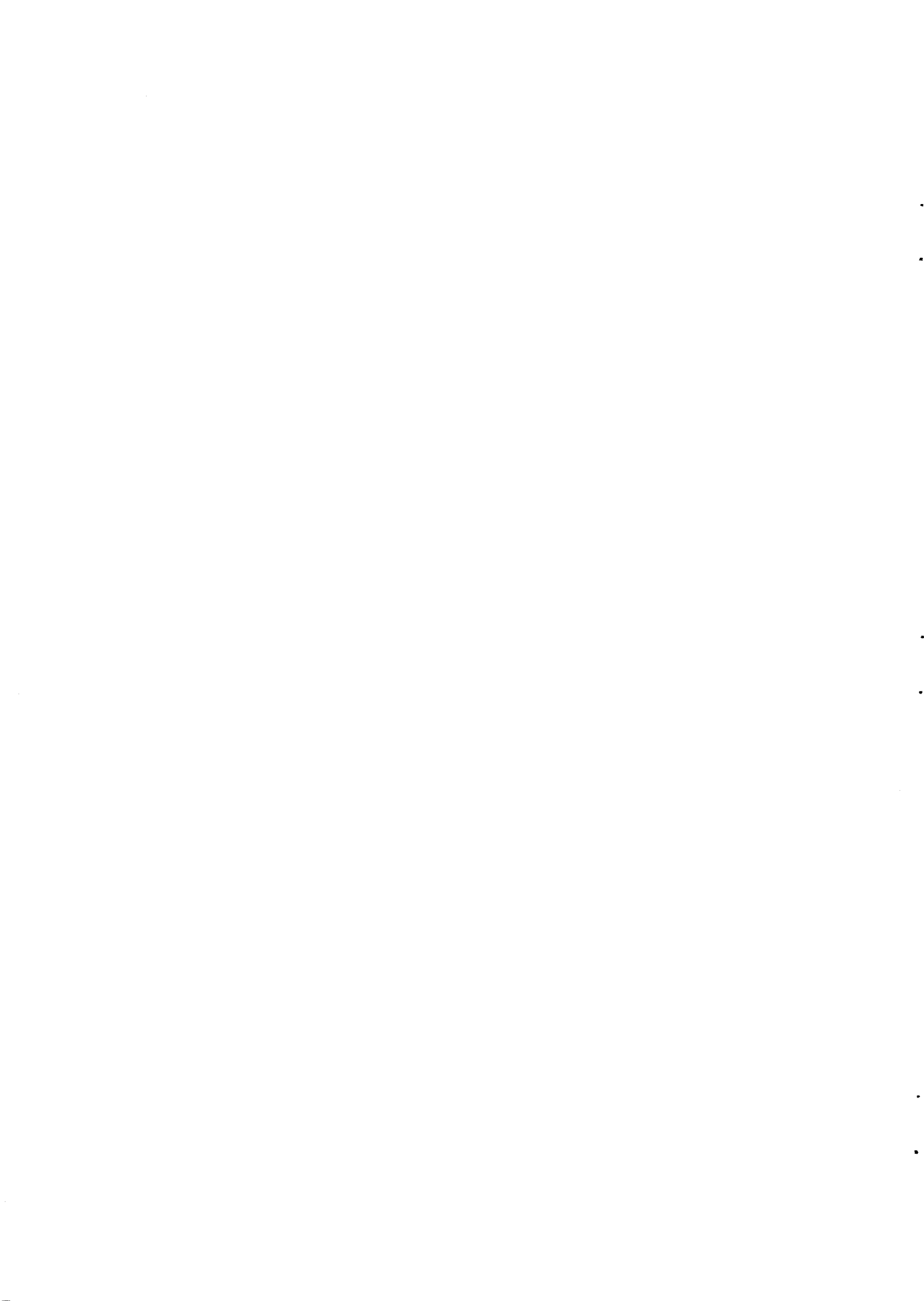
## CHAPITRE I

---

### "PHOTOCYCLOADDITIONS[2+2] DES BENZO[b]SELENOPHENES"

*Ce travail est le fruit d'une collaboration avec le Docteur TRAN QUANG MINH de l'Université de Liège.*

*Je tiens à exprimer ici le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui et à le remercier pour l'amitié dont il m'honore.*



Parmi les nombreux processus photoréactionnels décrits dans la littérature, les cycloadditions occupent incontestablement une place de première importance<sup>1</sup>. En particulier, les réactions de cycloaddition dites [2+2], sont un type de photocyclisations inter ou intramoléculaires très répandues. Elles se produisent avec des systèmes possédant deux fois deux électrons  $\pi$  et conduisent à la formation de différents cycles à quatre chaînons en série hydrocarbonée (cyclobutanes) comme en série hétérocyclique (oxétanes, thioxétanes ou azétidines).

Parmi ces réactions, c'est la formation d'oxétanes par photocyclisation d'aldéhydes ou de cétones sur les oléfines qui est la plus anciennement décrite<sup>2</sup> ; elle est actuellement connue sous le nom de réaction de PATERNO-BUCHI<sup>3</sup>.

Les cyclobutanes peuvent être obtenus photochimiquement à partir de nombreux substrats. La photodimérisation des oléfines<sup>3,4</sup> ou la photoannélation des énonés<sup>5</sup> sont des exemples largement étudiés.

Les hétérocycles, aromatiques ou non, peuvent également servir de substrats dans les cycloadditions [2+2] et c'est dans ce cadre que nous avons été amenés à étudier le comportement photochimique du benzo[b]séléno-phène<sup>6</sup>. L'étude bibliographique sera donc volontairement limitée aux systèmes hétérocycliques bicycliques condensés ; le benzo[b] séléno-phène faisant partie de cette famille.

#### CYCLOADDITIONS PHOTOCHIMIQUES [2+2] DES SYSTÈMES HÉTÉROCYCLIQUES BICYCLIQUES CONDENSÉS

Parmi les nombreux composés de cette série, le benzo[b] thiophène, le benzo[b]furanne ainsi que les indoles sont incontestablement ceux qui ont le plus attiré l'attention des photochimistes.

Avec ces composés ou leurs dérivés il est possible de réaliser des cycloadditions photochimiques [2+2] avec des dérivés acétyléniques ou avec des oléfines.

1° - Cycloadditions avec les dérivés acétyléniques -

C'est ce type de cycloaddition qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études de la part de NECKERS et de ses collaborateurs.

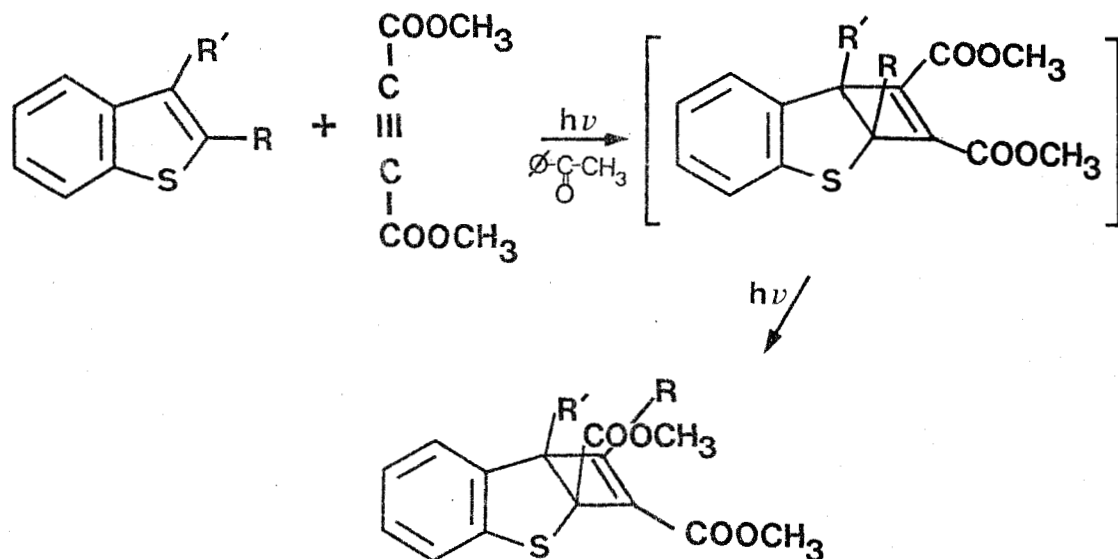
Le premier hétérocycle étudié a été le benzo[b]thiophène<sup>7</sup> et les travaux ont été progressivement étendus aux benzo[b]furannes<sup>8</sup>, aux indoles<sup>9</sup> et à certains benzothiazoles<sup>10</sup> et benzisothiazoles<sup>11</sup>.

Dans la plupart des cas le réactif ajouté à l'hétérocycle est l'acétylène dicarboxylate de méthyle\*.

Les réactions font intervenir l'état triplet de l'hétérocycle et peuvent être photosensibilisées.

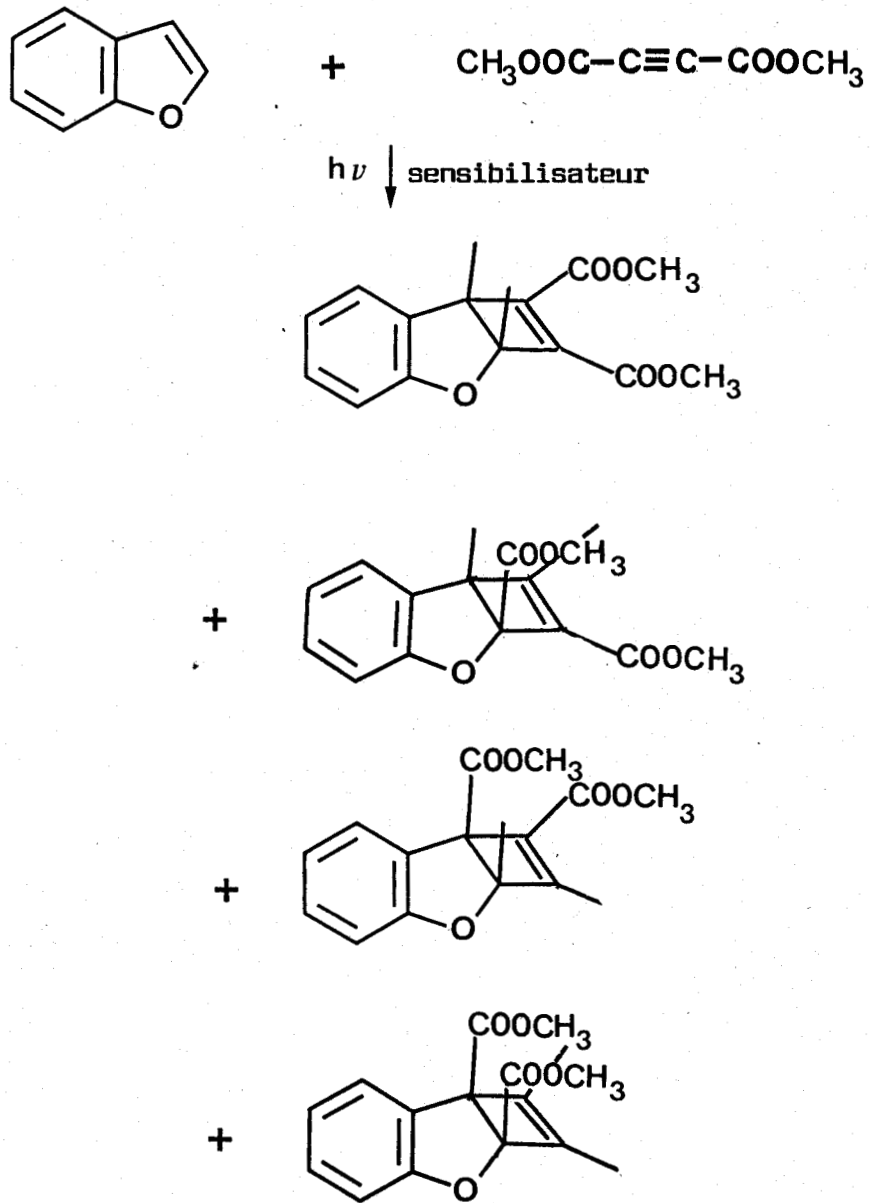
1.1. Cas du benzo[b]thiophène et du benzo[b]furanne :

En général, ces composés additionnent le dérivé acétylénique sur leurs positions 2 et 3 pour former un cyclobutène. Cependant, ces cyclobutènes ne sont que rarement stables et se réarrangent photochimiquement et/ou thermiquement. C'est pourquoi, dans la plupart des cas, en travaillant sans précautions particulières, on n'obtient que des cyclobutènes réarrangés ou des mélanges complexes<sup>7,8</sup>.

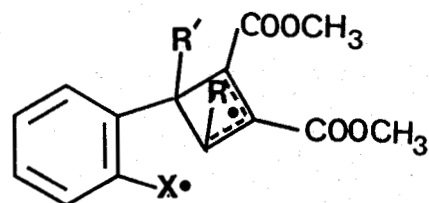


\* NECKERS et ses collaborateurs ont également utilisé d'autres esters possédant une triple liaison<sup>7,8</sup>

Le diphénylacétylène a été lui aussi utilisé<sup>12</sup> mais il présente l'inconvénient d'absorber les U.V. dans la même région que le benzo[b]-thiophène.



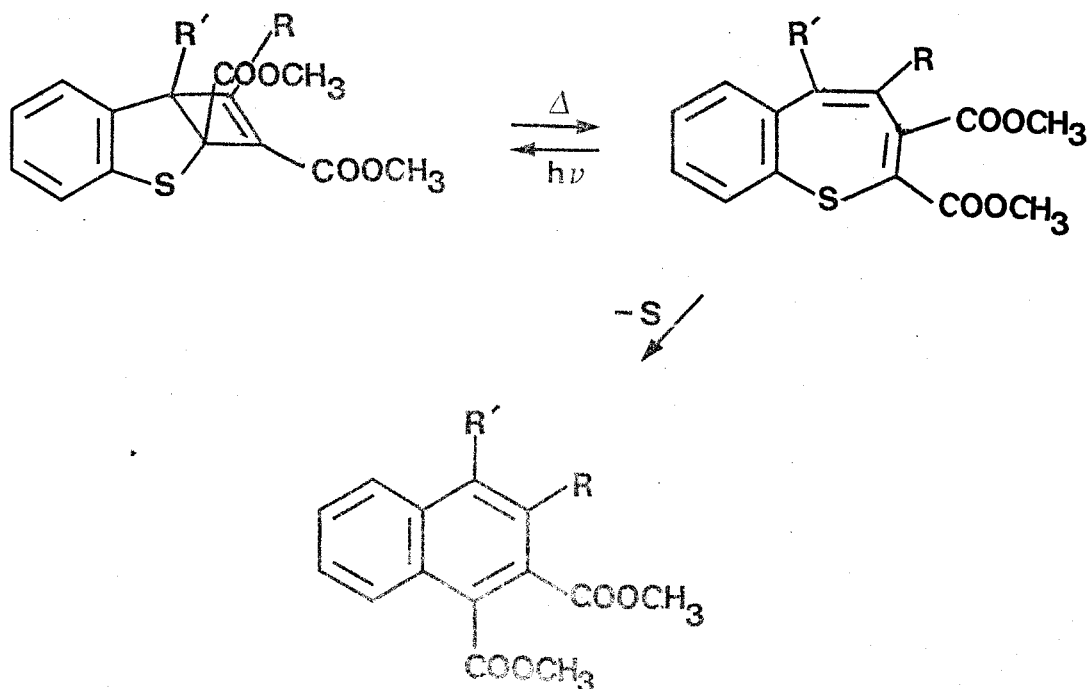
Les réarrangements photochimiques des cyclobutènes peuvent être expliqués en invoquant le passage par un diradical allylique<sup>7d,8</sup> :



$\text{X} = \text{O}, \text{S}$



Thermiquement, les cyclobutènes obtenus peuvent être convertis respectivement en benzothiepinnes<sup>13</sup> et benzoxepinnes<sup>14</sup> et dans le cas des produits soufrés en dérivés du naphthalène par élimination du soufre



### 1.2. Cas des indoles N-substitués :

A notre connaissance, aucune photoaddition [2+2] n'a été observée sur les indoles non substitués sur l'azote. La photolyse de ces systèmes se traduit préférentiellement par la coupure de la liaison N-H, ce qui provoque la formation de nombreux produits d'oxydation.

Dans le cas des indoles N-substitués, les additions d'acétylène dicarboxylate de méthyle conduisent, comme précédemment, à la formation de cyclobutènes qui peuvent se réarranger thermiquement en benzazépines<sup>9</sup>. Cependant, contrairement aux dérivés des benzo[b]thiophènes et des benzo[b]furannes, les cyclobutènes formés ne se réarrangent pas photochimiquement<sup>9b</sup>.



Il est à noter, qu'en plus des produits de cycloaddition [2+2] et des benzazépines qui en dérivent, les indoles N-substitués donnent dans certains cas des produits de substitution et des adduits faisant intervenir deux molécules d'indole par molécule d'ester<sup>9c</sup>.

### 1.3. Cas des benzisothiazoles et des benzothiazoles :

Pour ces deux types de composés, il semble que les réactions photochimiques passent par une coupure homolytique des liaisons S-N et S-C respectivement et que les adduits obtenus ne dérivent pas de cycloadditions [2+2]<sup>10,11</sup>.

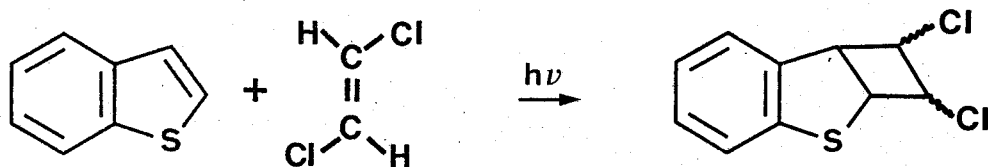
## 2° - Cycloadditions avec les oléfines -

Les photoadditions de dérivés hétérocycliques avec des composés comportant une liaison double ont fait l'objet d'études moins systématiques que dans le cas précédent.

### 2.1. Cas du benzo[b]thiophène :

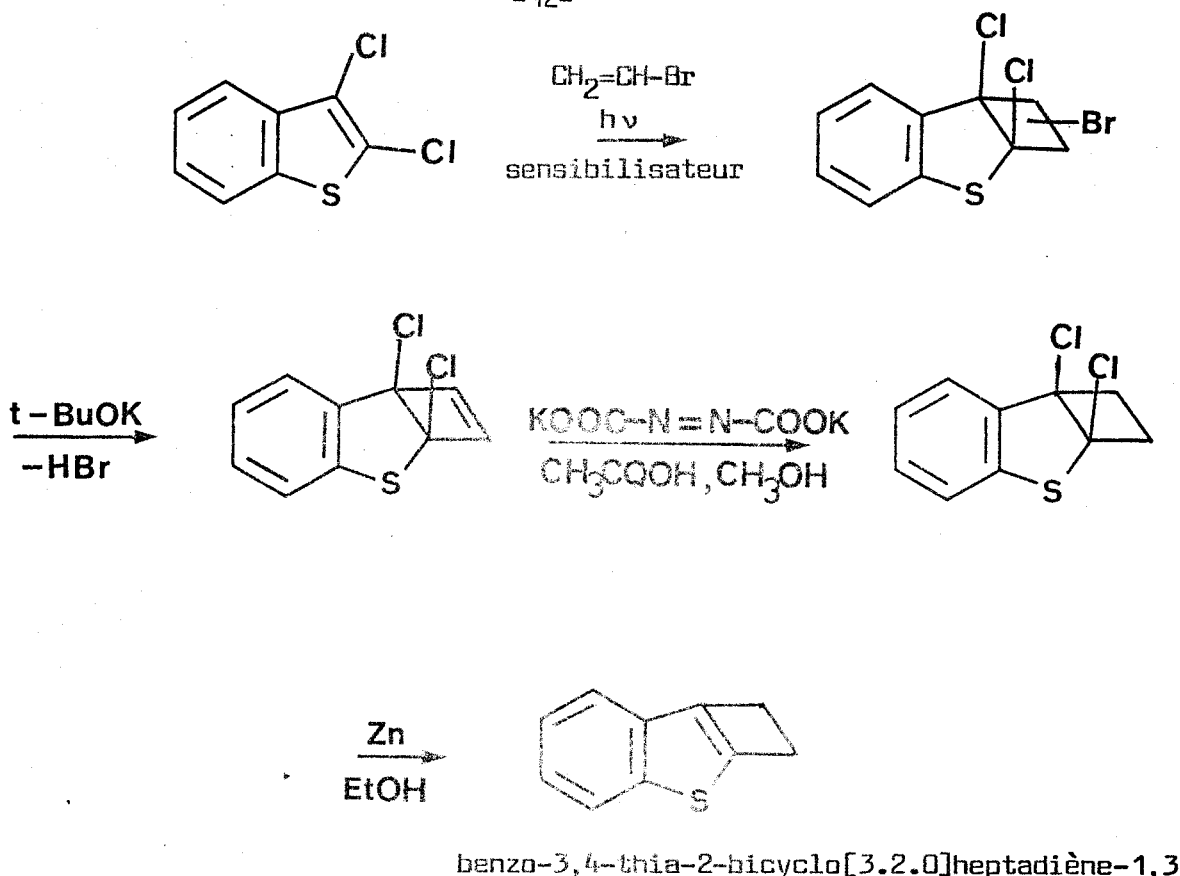
L'essentiel des travaux entrepris sur le benzo[b]thiophène a également été réalisé par NECKERS et ses collaborateurs.

Les dérivés éthyléniques utilisés sont des oléfines halogénées et les produits obtenus sont les différents stéréoisomères des cyclobutanes attendus<sup>15</sup>.



mélange des 4 stéréoisomères

L'une des utilisations récentes de ce type de photoaddition est une synthèse élégante d'un système tendu dérivé du benzo[b]thiophène le benzo-3,4-thia-2 bicyclo[3.2.0]heptadiène-1,3<sup>16</sup>.



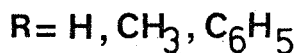
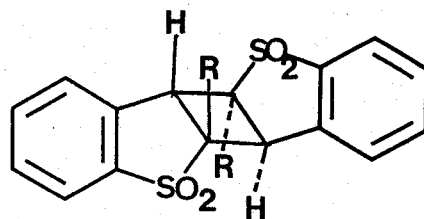
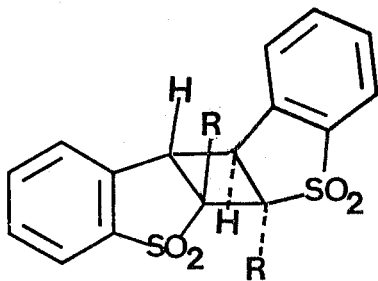
2.2. Cas du benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 et du benzo[b]thiophène-oxyde-1 :

Ces composés dérivés du benzo[b]thiophène par oxydation ne sont plus aromatiques, mais se comportent comme des sulfones et des sulfoxydes insaturés. A ce titre ils peuvent donner des réactions de photocycloaddition soit par dimérisation, soit avec des composés éthyléniques.

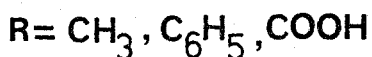
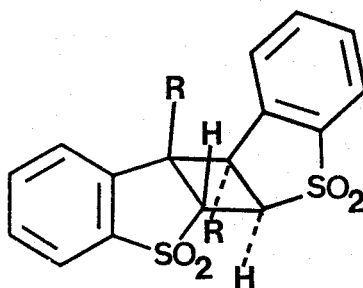
- Photodimérisations :

Le comportement photochimique du benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 a été étudié depuis longtemps<sup>18</sup> mais la structure des photodimères obtenus avec ses dérivés n'a été précisée que récemment<sup>19</sup>.

Le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 et ses dérivés substitués en position 2 se photodimérisent en donnant à la fois les dimères "tête-à-tête" et "tête-à-queue" anti par rapport au cyclobutane, le dimère "tête-à-tête" étant toujours prépondérant dans le mélange<sup>19d</sup>.



Les dérivés substitués en 3, quant à eux, ne donnent que le dimère "tête-à-tête" anti<sup>19d</sup>.



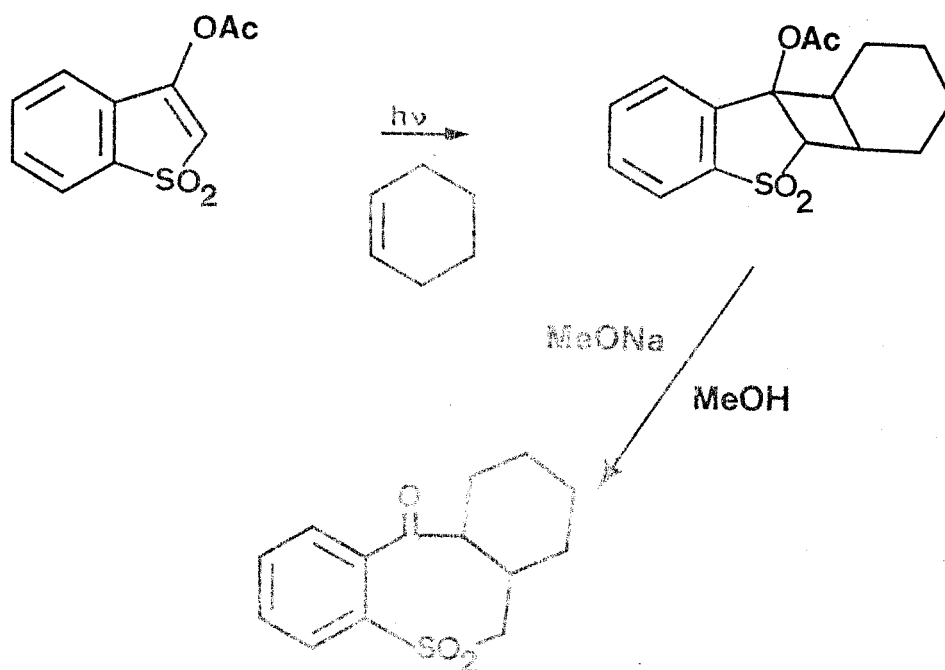
L'étude récente<sup>20</sup> de la dimérisation des dérivés substitués en 3 du benzo[b]thiophène-oxyde-1 a mis en évidence la formation de trois dimères "tête-à-tête" anti qui ne diffèrent entre eux que par la stéréochimie de la liaison S-O.

Dans les mêmes conditions, le comportement des dérivés substitués en 2 est sensiblement différent : le méthyl-2 benzo[b]thiophène-oxyde-1 est photoréduit en méthyl-2 benzo[b]thiophène et ne se dimérise pas ; le dérivé phénylé en position 2 donne un mélange de photodimère "tête-à-tête" et de produit de photoréduction<sup>20b</sup>.

- Cycloadditions avec les composés éthyléniques :

Le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 irradié en présence d'oléfines<sup>21,22</sup> ou d'oléfines halogénées<sup>21</sup> conduit aux cyclobutanes attendus.

Cette photocyclisation a été utilisée, par exemple, pour préparer l'octahydro-6,6a,7,8,9,10,10a,11-oxo-11 dibenzo[b,e]thiépime dioxyde-5,5<sup>22</sup> :



2.3. Cas des autres hétérocycles condensés :

Le comportement des indoles *N*-arylés<sup>23</sup> et du phényl-3 benzo[b] furanne<sup>24</sup> est similaire à celui du benzo[h]thiophène.

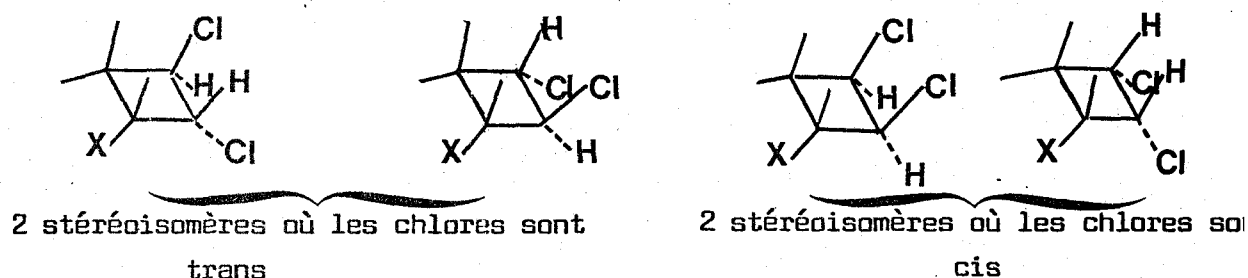


CONFIGURATION DES CARBONES ASYMETRIQUES DANS LA PARTIE  
CYCLOBUTANE DES ADDUITS PHOTOCHIMIQUES OBTENUS AVEC LE  
DICHLORO-1,2-ETHYLENE

Les oléfines pauvres en électrons réagissent facilement dans les cycloadditions et ceci justifie généralement l'utilisation du dichloro-1,2 éthylène comme substrat.

Toutefois, la présence des deux atomes de chlore implique la possibilité de former plusieurs stéréoisomères.

Dans les exemples que nous serons amenés à étudier, les produits d'addition sont formés à partir de dichloro-1,2 éthylène et d'un cycle insaturé à cinq chaînons. Nous admettrons que la jonction de cycle est cis\*, ce qui limite à quatre les structures possibles pour les stéréoisomères :



Le problème est également compliqué par le fait que le dichloro-1,2 éthylène existe sous forme d'un isomère cis et d'un isomère trans. Il faut néanmoins ajouter que l'isomérisation photochimique du dichloro-1,2 éthylène pourra être négligée lors des photocycloadditions puisque son taux ne dépasse jamais 10% dans les conditions expérimentales utilisées<sup>15</sup>

\*Ce fait est couramment admis<sup>25-31</sup> et c'est le cas pour tous les produits de cycloaddition chimique ou photochimique dont la structure a pu être établie par diffraction des rayons X<sup>6.29c.30b</sup>.

Lors des cycloadditions photochimiques [2+2] aussi bien avec des hétérocycles qu'avec d'autres composés, il y a formation d'un mélange plus ou moins complexe de différents isomères attendus. En règle générale, ces mélanges peuvent être fractionnés et les constituants principaux isolés. Différentes techniques spectroscopiques permettent de vérifier que ces produits résultent bien d'une cycloaddition [2+2] mais il est difficile d'établir avec certitude la configuration des carbones asymétriques portant les atomes de chlore.

Quelques méthodes d'analyse permettent de résoudre le problème, mais elles ne sont malheureusement pas applicables à tous les cas :

- a) la diffraction des rayons X permet de déterminer sans ambiguïté la structure de la molécule, mais cette technique n'est applicable qu'aux composés cristallisés
- b) en R.M.N. du proton, seule la détermination du signe de la constante de couplage  $^4J$ , à travers quatre liaisons, par la technique du chatouillage de spin (spin-tickling) peut être prise en compte pour établir la configuration des atomes d'un cycle à quatre chaînons<sup>25,26</sup>. On ne peut cependant attribuer une signification à ce signe pour des valeurs de  $^4J$  trop proches de zéro ( $^4J < 0,5$  Hz).

Certains auteurs ont utilisé d'autres méthodes qui peuvent malheureusement être sujettes à caution ; en particulier :

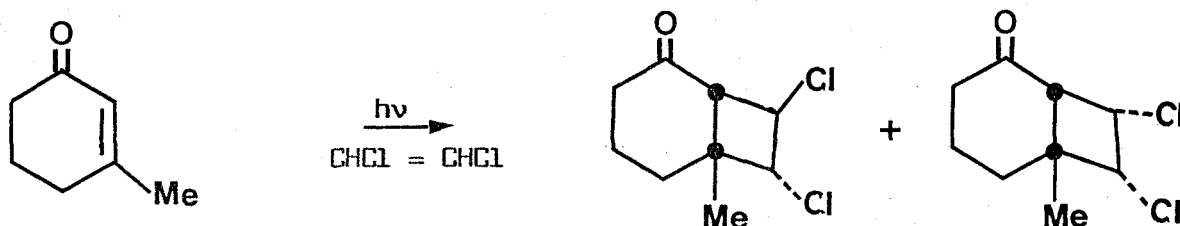
- a) la comparaison des valeurs des constantes de couplage vicinales  $^3J$  en R.M.N. du proton,
- b) la mise en évidence d'une relation entre la stéréochimie du dichloro-1,2 éthylène utilisé et celle des produits formés,
- c) la différence de réactivité des stéréoisomères vis-à-vis de la réaction de deshydréhalogénéation.

Les quelques exemples suivants permettent d'illustrer les différentes méthodes décrites.

1° - Photoaddition des énones cycliques avec le dichloro-1,2 éthylène -

1.1. Méthyl-3 cyclohexénone<sup>27</sup> :

Deux produits sont prépondérants dans les mélanges obtenus après irradiation :



dichloro-1,2 éthylène trans :	<u>48%</u>		33%
cis :	22%	+	<u>51%</u>

La structure des produits est déduite de deux constatations:

- à partir du dichloro-1,2 éthylène trans, il se formerait préférentiellement un adduit dans lequel les chlores sont trans (48%) alors qu'à partir de l'oléfine cis l'adduit prépondérant a ses chlores en cis<sup>28</sup>.
- il existe une nette différence de comportement des deux stéréoisomères vis-à-vis de la deshydrohalogénéation thermique en phase gazeuse<sup>27</sup>.

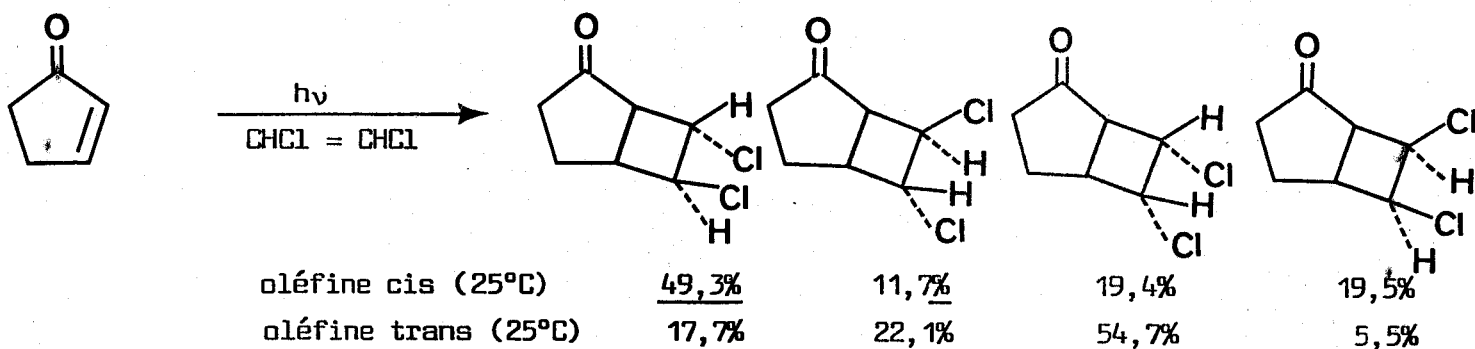
1.2. Cyclopenténones<sup>5,25,29</sup> :

Les additions sur les cyclopenténones ont été étudiées depuis longtemps pour leurs applications dans la synthèse des tropolones<sup>5,29a</sup>.

Le cas de la cyclopenténone a été particulièrement approfondi et la structure des quatre stéréoisomères a été obtenue par différentes voies : analyse par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux<sup>29c</sup>, études en R.M.N. du proton complétées par la technique du chatouillage de spin<sup>25</sup>.

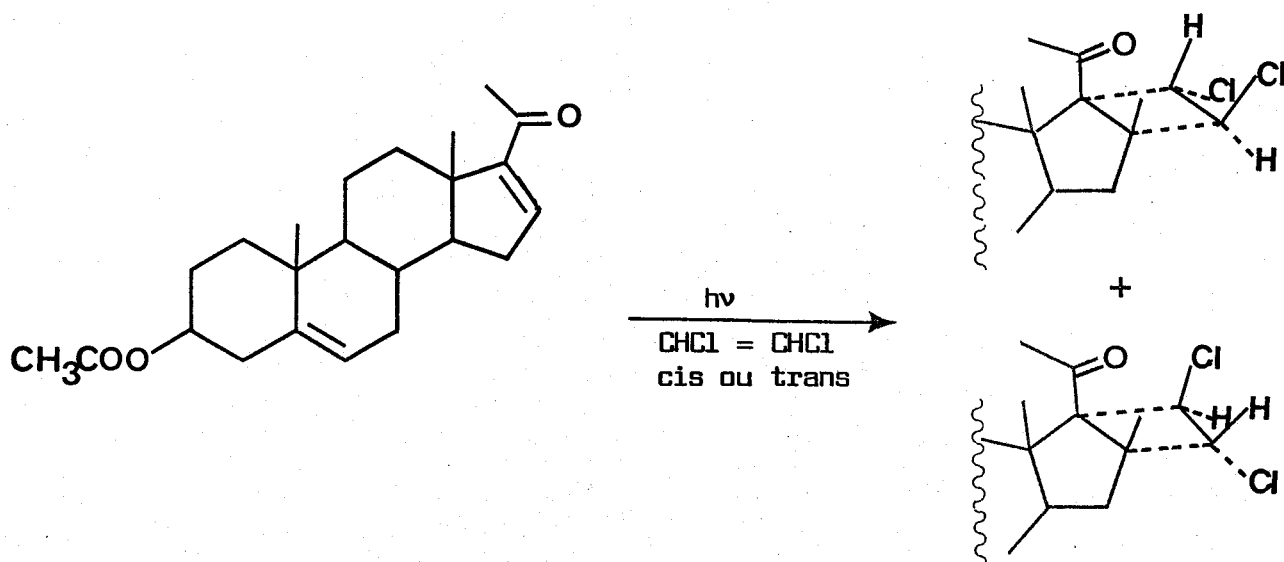
Il est remarquable de noter, à propos de cet exemple, que l'orientation des chlores dans les adduits prépondérants est à l'opposé

de celle de l'oléfine de départ<sup>29b</sup>.



Les auteurs<sup>29b,c</sup> utilisent d'ailleurs cette répartition pour tenter d'expliquer le mécanisme de formation du cycle.

1.3. Acétoxy-3 $\beta$  pregnadiène-5,16-one-20<sup>30</sup> :



La structure de l'un des deux adduits a été prouvée à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X<sup>30b</sup> et l'autre par analyse des couplages <sup>4</sup>J en R.M.N. du proton.

Il faut noter ici que les deux adduits principaux ont leurs chlores en trans quelle que soit l'oléfine utilisée.



1.4. Conclusion :

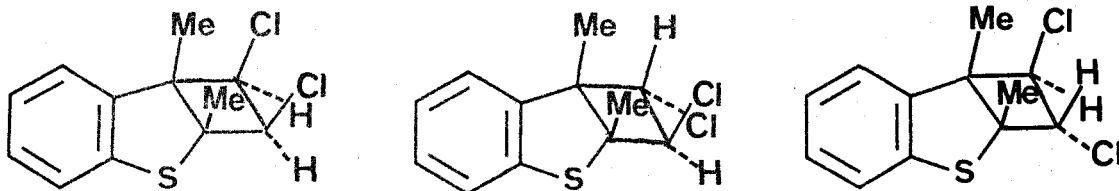
Ces trois exemples montrent à l'évidence que l'utilisation de la structure de l'oléfine de départ pour estimer à priori l'orientation des atomes de chlore dans l'adduit est largement sujette à caution. La plupart des auteurs utilisant cette méthode font référence aux travaux de METZNER concernant l'indène<sup>28</sup>. Si les résultats obtenus ne peuvent être mis en doute, il semble abusif de les transformer en règle générale.

2° - Photoaddition du benzo[b]thiophène et de ses dérivés avec le dichloro-1,2 éthylène -

2.1. Benzo[b]thiophène et dérivés méthylés<sup>15</sup> :

Tous ces composés donnent par irradiation dans le cis ou le trans dichloro-1,2 éthylène un mélange de quatre stéréoisomères.

Les auteurs ont plus particulièrement développé l'exemple du diméthyl-2,3 benzo[b]thiophène, dont les adduits sont plus simples vis-à-vis de l'analyse par R.M.N.. Le tableau suivant donne la structure proposée pour trois isomères, leur pourcentage relatif dans les mélanges et les principaux résultats utilisés dans l'analyse par R.M.N. :



CHCl=CHCl			
cis	<u>47</u>	40	11
trans	27	<u>60</u>	12
<sup>3</sup> J <sub>AB</sub>	8,5 Hz	7,0 Hz	9,0 Hz

L'attribution de chaque structure a été effectuée à partir de plusieurs éléments :

- la stéréochimie de l'alcène de départ
- la comparaison des valeurs de <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> des protons du cyclobutane en retenant la relation J<sub>cis</sub> > J<sub>trans</sub>
- la comparaison du glissement chimique des protons des groupes méthyles suivant leur orientation par rapport aux atomes de chlore

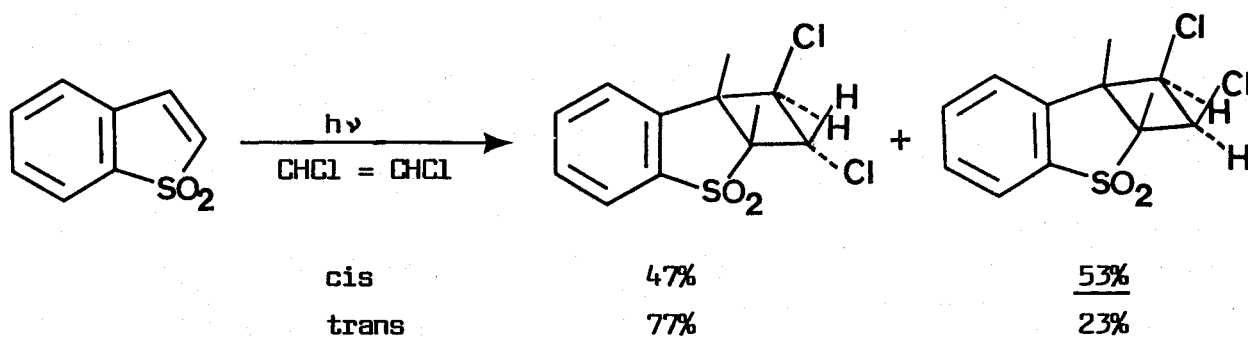
- la réactivité de certains stéréoisomères vis-à-vis de la deshydrohalogénéation par une base.

Cette méthode d'analyse appelle quelques remarques :

- nous ne reviendrons pas sur le risque couru à généraliser les résultats de METZNER
- l'analyse de la littérature chimique montre qu'il convient d'être beaucoup plus prudent que ces auteurs avec l'utilisation des couplages vicinaux dans le cas des cyclobutanes<sup>26,31</sup>
- dans l'exemple cité, les différences entre les valeurs de  $^3J_{AB}$  sont peu significatives.

## 2.2. Benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1<sup>21</sup> :

Deux stéréoisomères ont été isolés. Leur structure a été proposée à partir des données de la R.M.N. et de la composition du mélange en fonction de la structure de l'oléfine de départ.



Ces résultats appellent les mêmes remarques que précédemment.

## REACTIONS DE PHOTOADDITION DES BENZO[b]SELENOPHENES

### 1° - Propriétés spectroscopiques :

A notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée sur l'état triplet du benzo[b]sélénophène.

Les spectres U.V. des différents benzo[b]sélénophènes ont été tirés à partir de solutions dans l'éthanol absolu et comparés à ceux des benzo[b]thiophènes (Tableau I). L'allure générale est semblable, avec un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde pour les benzo[b]sélénophènes. Dans tous les cas, les valeurs des longueurs d'onde d'absorption maximum sont pratiquement indépendantes des solvants utilisés.

### 2° - Photoadditions avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle -

Les irradiations sont effectuées en solution dans le benzène ou l'éthanol absolu avec une lampe à mercure haute pression et un filtre en Pyrex.

Des résultats positifs n'ont été obtenus qu'avec le benzo[b]-sélénophène 1 et le méthyl-3 benzo[b]sélénophène 3, uniquement en présence de photosensibilisateur (acétophénone). Le taux de conversion par rapport au produit de départ est de l'ordre de 10 à 15%.

Les produits obtenus sont des esters diméthyliques de l'acide naphthalène-dicarboxylique-1,2 : 5 et 6 respectivement.

La structure des produits isolés amène à penser que le benzo[b]-sélénophène réagit par un processus semblable à celui proposé par NECKERS pour le benzo[b]thiophène<sup>7d</sup>.

Après addition de l'acétylène-dicarboxylate de méthyle, le cyclobutène formé subirait en effet un réarrangement photochimique suivi d'un réarrangement thermique avant de s'aromatiser en dérivé du naphthalène par perte du sélénium.

**TABLEAU I - VALEURS D'ABSORPTION MAXIMUM DU BENZO[b]THIOPHENE ET DE SES DERIVES METHYLES**

	MAXIMUM nm (log ε)			
Benzo[b]thiophène <sup>a</sup>	227 (4.4)	257 (3.7)	288 (3.3)	298(2.2)
Méthyl-2 benzo[b]thiophène <sup>a</sup>	230 (4.5.)	260 (3.3.)	287 (3.3)	298(3.4)
Méthyl-3 benzo[b]thiophène <sup>a</sup>	230 (4.5)	262 (3.7)	290 (3.5)	299(3.6)
Diméthyl-2,3 benzo[b]thiophène <sup>b</sup>	232 (4.5)	267 (3.9)	290 (3.4)	300(3.3)

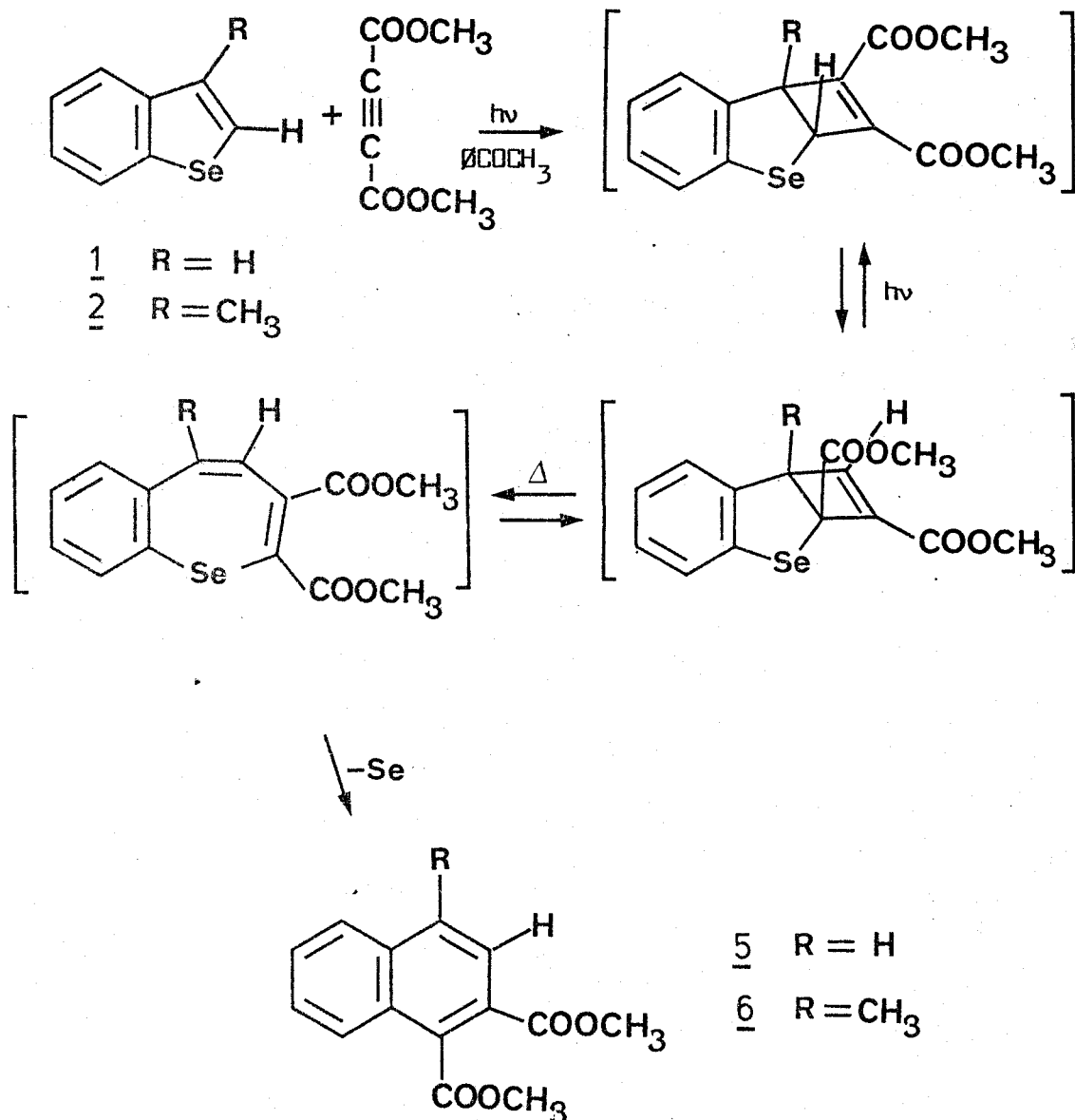
a : BADGER et CHRISTIE (33)

b : CAGNIANT et Coll. (34)

**VALEURS D'ABSORPTION MAXIMUM DU BENZO[b]SELENOPHENE ET DE SES DERIVES METHYLES**

	MAXIMUM nm (log ε)			
Benzo[b]sélénophène	235 (4.0)	259 (3.3)	295 (3.1)	305 (3.2)
Méthyl-2 benzo[b]sélénophène	236 (4.5)	260 (3.8)	294 (3.5)	303 (3.7)
Méthyl-3 benzo[b]sélénophène	237 (4.4)	263 (3.5)	296 (3.5)	306 (3.7)
Diméthyl-2,3 benzo[b]sélénophène	238 (4.5)	266 (3.8)	296 (3.6)	305 (3.7)





Contrairement à ce qui se passe avec les autres hétérocycles (benzo[b]thiophène<sup>7</sup>, benzo[b]furanne<sup>8</sup>, indole<sup>9</sup>), aucun des intermédiaires cyclobuténiques ni des benzo[b]sélépinnes invoqués ne serait suffisamment stable pour être isolé.

3° - Photoadditions du benzo[b]sélénophène et de ses dérivés mono et diméthylés avec le dichloro-1,2 éthylène :

3.1. Produits formés :

Comme précédemment, les réactions n'ont lieu qu'en présence de photosensibilisateur. L'acétophénone permet d'obtenir un taux de conversion de l'ordre de 50% pour des irradiations de 24 heures alors que la benzophénone ne permet d'obtenir que 30%.

**TABEAU II - POURCENTAGES RELATIFS DES DIFFERENTS ISOMERES OBTENUS PAR IRRADIATION DE DERIVES DU BENZO[b]SELENOPHENE DANS DU DICHLORO 1-2 ETHYLENE CIS ET TRANS**

DERIVE DE DEPART	COMPOSE FORME	POURCENTAGES OBTENUS AVEC DE L'OLEFINE	
		CIS	TRANS
Méthyl-2 2	8 A B C (a)	45 52 3	35 46 19
Méthyl-3 3	9 A B	29 71	40 60
Deutério-2 méthyl-3 3D	9 A (D) B (D) C (D)		43 52 5
Diméthyl-2,3 4	10 A B C	40 48 12	60 25 15
Acétoxy-3 11	13 A B	45 55	80 20
Méthyl-2 acétoxy-3 12	14		100

(a) B C n'a été obtenu que mélangé à B B



Les résultats obtenus ne varient pas si les irradiations sont effectuées dans le dichloro-1,2 éthylène pur ou en solution dans l'éthanol.

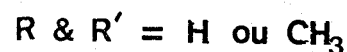
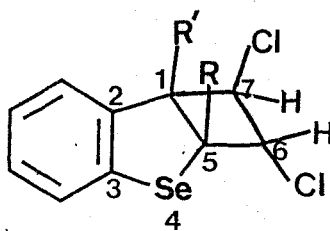
L'analyse des mélanges obtenus montre que, comme dans le cas des autres hétérocycles bicycliques condensés, il y a cycloaddition[2+2] et formation des différents stéréoisomères des composés cyclobutaniques attendus. Par chromatographie préparative en phase gazeuse, il a été possible d'isoler trois stéréoisomères pour chaque composé sélénié étudié, sauf dans le cas du benzo[b]sélénoène lui-même où aucun des isomères n'a pu être séparé.

Avec le dichloro-1,2 éthylène cis, comme avec son isomère trans, il se forme les mêmes isomères avec un taux de conversion comparable. Le pourcentage relatif de ces isomères dans chaque mélange varie suivant l'oléfine utilisée (cis ou trans), mais de manière peu significative (Tableau II).

### 3.2. Analyse des spectres de R.M.N. :

Les résultats des analyses des spectres de R.M.N. du proton sont rassemblés dans le tableau III.

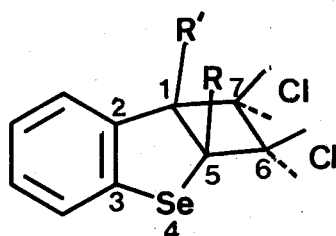
L'attribution des différents signaux aux divers protons fixés sur le cyclobutane a été effectuée de la manière suivante :



a) Il est possible de comparer les spectres de R.M.N. des produits **9** formés à partir du méthyl-3 benzo[b]sélénoène avec ceux des composés obtenus à partir du deutério-2 méthyl-3 benzo[b]sélénoène et possédant le même temps de rétention en c.p.v..

De cette analyse il découle que le proton en 5 est plus blindé que les protons en 6 et 7 affectés par la présence d'un atome de chlore. Ceci est logique car l'effet inducteur du chlore est supérieur à celui du sélénium.

TABLEAU III : GLISSEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE EN R.M.N.  
DES PROTONS DU CYCLOBUTANE D'ADDUITS DE FORMULE GENERALE :



- a) Solvant  $\text{CCl}_4$ , référence interne H.M.D.S..
- b) Solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence interne H.M.D.S...
- c) Structure proposée par TRAN QUANG MINH<sup>34</sup>
- d) Structure déterminée par R.X..
- e) ou configuration inverse en 6,7.
- f) Valeur de  $J_{5,6}$  lorsque H-5 est remplacé par D.



R, R'	STRUCTURE DES PRODUITS FORMES	GLISSEMENT CHIMIQUE EN PPM					CONSTANTE DE COUPLAGE EN Hz			
		H <sub>1</sub> ou H <sub>5</sub>	H-6	H-7	Me-5	Me-1 ou OCOCH <sub>3</sub>	J <sub>5,6</sub> ou J <sub>1,7</sub>	J <sub>5,7</sub> ou J <sub>1,6</sub>	J <sub>6,7</sub>	J Me-5 77Se
R' = CH <sub>3</sub>	9A  (c)	3,70	4,09	4,29	-	1,47	5,8 0,95(f)	0,8	8,0	-
	9B  (c)	4,12	4,55	4,65	-	1,47	5,6 0,90(f)	0,4	6,6	-
	9C  (a) (c)	-	5,10	4,72	-	1,52	0,85	-	4,5	-
R' = H	8A  (c)	3,43	4,19	4,37	1,82	-	6,9	0,3	7,5	-
	8B  (c)	3,88	4,97	4,67	1,82	-	5,2	1,4	6,4	-
	8C  (a) (c)	4,13	4,70	4,59	1,76	-	6,0	0,1	8,0	-
R' = CH <sub>3</sub>	10A  (c)	-	4,45	4,18	1,60	1,30	-	-	8,8	14,2
	10B  (c)	-	4,16	4,50	1,67	1,45	-	-	8,5	12,4
	10C  (a) (c)	-	4,70	4,97	1,70	1,40	-	-	7,0	14,8
R' = OCOCH <sub>3</sub>	13A  (d)	4,45	3,91	4,91	-	1,92	7,0	1,5	7,5	-
	13B  (b) (d)	4,55	4,83	5,22	-	2,10	8,0	1,0	8,0	-
R' = OCOCH <sub>3</sub> R = CH <sub>3</sub>	14  (b) (e)	-	4,19	4,59	1,72	2,10	-	-	8,4	-

BUS  
LILLE

b) Pour les composés **8** obtenus à partir du méthyl-2 benzo[b]séléno-phène, il est logique d'admettre que le proton en 1 est le plus blindé des protons cyclobutaniques.

c) Dans le cas des dérivés **10** formés à partir du diméthyl-2.3 benzo[b]séléno-phène, le méthyle en position 5 est facilement repéré par son couplage avec l'isotope  $^{77}\text{Se}$  (abondance 7.6% ; spin 1/2). Le déplacement chimique des protons de ce groupe méthyle est supérieur à celui des protons du méthyle en 1, ce qui s'explique par l'effet attracteur du sélénium.

Une proposition raisonnable d'attribution de structure aux différents stéréoisomères isolés a été effectuée par TRAN QUANG MINH<sup>34</sup> en s'appuyant sur la R.M.N. du proton et quelques éléments de R.M.N. du carbone  $^{13}\text{C}$ .

Le bien-fondé des arguments sur lesquels s'articulent ces attributions va largement au-delà de ce qui a été fait en série soufrée.

Toutefois, l'analyse de la littérature effectuée précédemment nous incite à la prudence. Aucune confirmation n'a pu être apportée par la technique du chatouillage de spin compte-tenu du fait qu'une seule constante de couplage  $^4\text{J}$  (adduit **88**) est suffisamment élevée pour pouvoir être prise en compte. La diffraction des rayons X n'a pu être d'aucun secours puisque la plupart des composés sont huileux.

Sans remettre en cause les conclusions de TRAN QUANG MINH, nous avons préféré rechercher d'autres dérivés du benzo[b]séléno-phène donnant des adduits cristallisés afin d'obtenir la structure d'au moins deux d'entre-eux.

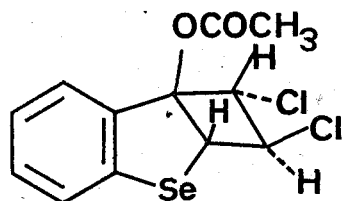
#### 4° - Photoadditions des acétoxy-3 benzo[b]séléno-phènes avec le dichloro-1,2 éthylène -

Ces composés sont d'un accès relativement facile<sup>35</sup> et ils donnent des adduits cristallisés.

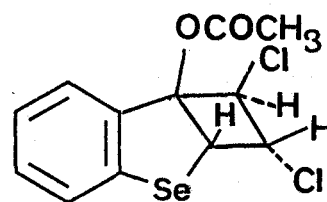
#### 4.1. Acétoxy-3 benzo[b]sélénophène 11 :

Par irradiation de 11 dans le dichloro-1,2 éthylène cis, comme dans le trans, il se forme un mélange des deux mêmes isomères principaux\* 13A et 13B (Tableau II). Ces deux composés sont cristallisés et peuvent être facilement séparés par chromatographie d'adsorption sur couche mince.

La structure de ces deux isomères a été déterminée par diffraction des rayons X<sup>36</sup>. Dans ces deux cas, quelle que soit l'oléfine de départ utilisée, les deux atomes de chlore sont trans l'un par rapport à l'autre :



13A



13B

CHCl=CHCl

trans	80%	20%
cis	45%	55%

Nous avons essayé, à partir de ces résultats, d'établir une corrélation entre la structure et le spectre de R.M.N. du proton de ces adduits (Tableau III). Malheureusement, aucun critère formel n'a pu être proposé pour aider à la détermination de la configuration des cycles des autres adduits 8, 9, 10. Il est simplement possible de confirmer le peu de signification à accorder à la relation  $J_{cis} > J_{trans}$  dans les couplages vicinaux pour les protons cyclobutaniques. En effet, si le couplage  $^3J_{5,6}$  entre protons cis dans 13B est légèrement supérieur au couplage  $^3J_{5,6}$  entre protons trans dans 13A (8,0 Hz > 7,0 Hz), la différence est peu significative et du même ordre de grandeur que celle entre les couplages  $^3J_{6,7}$  entre protons trans dans 13A comme 13B (7,5 Hz et 8,0 Hz respectivement).

\* Un troisième composé a pu être mis en évidence par c.p.v. analytique. Il se forme en faible quantité et n'a pu être identifié. Il n'a pas été pris en compte dans la composition du mélange.

4.2. Méthyl-2 acétoxy-3 benzo[b]sélénophène 12 :

Par irradiation de 12 dans le dichloro-1,2 éthylène trans nous n'avons isolé qu'un seul composé d'addition 14. Les autres isomères n'ont pu être repérés ce qui implique que, s'ils se forment, c'est en très faible quantité.

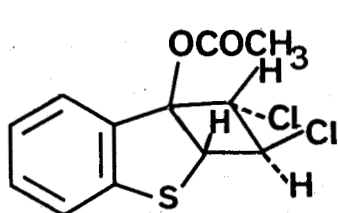
Par comparaison de son spectre de R.M.N. avec les précédents nous avons attribué les glissements chimiques des protons de 14. S'il est probable que dans ce cas encore les chlores sont trans, aucun argument spectroscopique ne nous permet de l'affirmer avec certitude et il ne nous est pas possible de déterminer la configuration des carbones asymétriques.

4.3. Acétoxy-3 benzo[b]thiophène 15 :

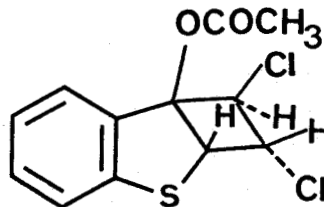
Il nous a paru intéressant de chercher à savoir si l'hétéro-atome de l'hétérocycle de départ pouvait influencer la formation des composés cyclobutaniques. C'est pourquoi nous avons reproduit les irradiations précédentes avec de l'acétoxy-3 benzo[b]thiophène 15.

Les résultats obtenus sont tout à fait similaires aux précédents. Il est également possible d'isoler deux stéréoisomères 16A et 16B.

Les spectres I.R. et de R.M.N. de ces composés soufrés sont pratiquement semblables à ceux des composés séléniés 13A et 13B, ce qui nous a permis de leur attribuer la même configuration :



16A



16B

### 5° - Conclusion -

- La réactivité du benzo[b]sélénophène photoexcité à l'état triplet vis-à-vis de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et du dichloro- 1,2 éthylène est comparable à celle de son homologue soufré\*.

Toutefois, alors que le benzo[b]thiophène réagit avec ces deux composés en présence ou en absence de photosensibilisateur<sup>7, 15</sup>, le benzo[b]sélénophène ne réagit que s'il est photosensibilisé. Ceci peut être interprété comme une preuve que les photoadditions décrites ne se font qu'à partir de l'état triplet du benzo[b]sélénophène. Le rendement quantique de passage intersystème qui est élevé dans le cas du benzo[b]thiophène<sup>37</sup> devrait augmenter encore dans le cas du benzo[b]sélénophène, compte -tenu de l'effet d'atome lourd interne dû au sélénium. Il est en effet reconnu qu'un effet d'atome lourd interne augmente le passage intersystème  $S_1 \rightarrow T_1$ <sup>38</sup>. On ne peut cependant détecter ni la fluorescence, ni la phosphorescence du benzo[b]sélénophène<sup>39</sup>, ce qui tendrait à prouver qu'il existe un processus de désactivation non radiatif très important pour le triplet.

Nous avons constaté, d'autre part, que le rendement des photoadditions du benzo[b]sélénophène est meilleur en utilisant comme photosensibilisateur l'acétophénone ( $E_T = 74,1$  Kcal/mole<sup>40</sup>) plutôt que la benzophénone ( $E_T = 69,2$  Kcal/mole<sup>40</sup>). Cette différence pourrait peut-être signifier que l'énergie du triplet du benzo[b]sélénophène est proche de celle de la benzophénone. Dans le cas du benzo[b]thiophène, cette énergie est de 68,9 Kcal/mole<sup>37</sup>.

- L'analyse approfondie de la littérature traitant de la détermination par R.M.N. du proton de la configuration relative des substituants d'un cyclobutane nous a montré qu'aucun critère absolu n'existe en dehors de la détermination du signe des constantes de couplage à longue distance. Nous avons pu vérifier cette constatation sur les exemples étudiés, puisque même en disposant de la structure exacte de deux stéréoisomères, nous n'avons pu établir de corrélation entre structure et spectre de R.M.N. du proton, ni apporter d'élément nouveau pour aider à la détermination de la configuration des substituants cyclobutaniques d'autres isomères. Nous avons simplement pu constater que tous substituants identiques, le remplacement de l'atome de sélénium par un atome de soufre ne bouleversait pas les spectres de R.M.N. ni les spectres I.R. des adduits obtenus.

\* Nous avons vérifié que le dichloro-1,2 éthylène n'inhibe pas la fluorescence du benzo[b]thiophène (voir Chapitre II).

- Pour le cas où nous avons la certitude de la structure des stéréoisomères formés, les produits d'addition prépondérants ont tous deux des atomes de chlore trans l'un par rapport à l'autre, quelle que soit la stéréochimie de l'oléfine de départ. Le seul exemple identique que nous avons rencontré dans la littérature est celui de l'addition du dichloro-1,2 éthylène sur l'acétoxy-3 $\beta$  prénadiène-5,16-one-20<sup>30b</sup>. Une hypothèse mécanistique raisonnable pour rendre compte de ces résultats serait une addition avec formation d'un diradical intermédiaire dans lequel la liaison entre les carbones portant les chlores pourrait tourner librement<sup>30b</sup>. Actuellement, aucun élément ne nous permet d'expliquer la différence de composition du mélange de ces isomères suivant que l'on utilise une oléfine cis ou trans.

- Enfin, dans le cas de la formation de cyclobutène, la présence du sélénium tend à favoriser leur réarrangement en composé aromatique par perte de l'hétéroatome.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

1. Voir par exemple :  
N.J. TURRO  
Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin/Cummings Publishing  
Comp., Menlo-Park 1978, page 414.
2. E. PATERNO et G. CHIEFFI  
Gazz. Chim. Ital., 1909, 39, 341.
3. Voir par exemple :  
D.R. ARNOLD  
Adv. Photochem. 1968, 8, 301.  
  
H. MEIER  
Methoden der Organische Chemie - Photochemie II, Houben-Weyl,  
Stuttgart 1976, page 838.
4. G. KAUPP  
Methoden der Organische Chemie - Photochemie I, Houben-Weyl,  
Stuttgart 1975, page 278.
5. P. de MAYO  
Acc. Chem. Research. 1971, 4, 41.
6. TRAN QUANG MINH, L. CHRISTIAENS, P. GRANDCLAUDON et A. LABLACHE-COMBIER  
Tetrahedron, 1977, 33, 2913.
- 7.a. D.C. NECKERS, J.H. DOPPER et H. WYNBERG  
Tetrahedron Letters, 1969, 2913.  
  
b. J.H. DOPPER et D.C. NECKERS  
J. Org. Chem., 1971, 36, 3755.  
  
c. A.H.A. TINNEMANS et D.C. NECKERS  
J. Org. Chem., 1978, 43, 2493.  
  
d. S.R. DITTO, P.D. DAVIS et D.C. NECKERS  
Tetrahedron Letters, 1981, 521.

8. A.H.A. TINNEMANS et D.C. NECKERS  
J. Org. Chem., 1977, 42, 2374.
- 9.a. P.D. DAVIS et D.C. NECKERS  
Tetrahedron Letters, 1978, 2979.
- b. P.D. DAVIS et D.C. NECKERS  
J. Org. Chem., 1980, 45, 456.
- c. P.D. DAVIS, D.C. NECKERS et J.R. BLOUNT  
J. Org. Chem., 1980, 45, 462.
- 10.a. M. SINDLER-KULYK et D.C. NECKERS  
Tetrahedron Letters, 1981, 525.
- b. M. SINDLER-KULYK et D. NECKERS  
Tetrahedron Letters, 1981, 529.
- c. M. SINDLER-KULYK, D.C. NECKERS et J.R. BLOUNT  
Tetrahedron, 1981, 37, 3377.
11. M. SINDLER-KULYK et D.C. NECKERS  
Tetrahedron Letters, 1981, 2081.
12. W.H.F. SASSE, P.J. COLLINS et D.B. ROBERTS  
Tetrahedron Letters, 1969, 4791.
- 13.a. H. HOFMANN, H. WESTERNACHER et H.J. HABERSTROH  
Chem. Ber., 1969, 102, 2592.
- b. H. HOFMANN et B. MEYER  
Tetrahedron Letters, 1972, 4597.
- c. D.N. REINHOUDT et C.G. KOUVENHOVEN  
Chem. Comm., 1972, 1232.
- d. D.N. REINHOUDT et C.G. KOUVENHOVEN  
Tetrahedron, 1974, 30, 2431.
14. D.N. REINHOUDT et C.G. KOUVENHOVEN  
Tetrahedron Letters, 1972, 5203.
15. D.C. NECKERS, J.H. DOPPER et H. WYNBERG  
J. Org. Chem., 1970, 35, 1582.
16. D.C. NECKERS et F.L. WAGENAAR  
J. Org. Chem., 1981, 46, 3939.



- 17.a. C. RIVAS, M. VELEZ, O. CRESCENTE et S.E. FLORES  
Revista Latinoamerica de Quimica, 1971, 2, 9  
(Chem. Abs., 1971, 75, 140596)
- b. TATSUHIKO NAKANO, C. RIVAS, C. PEREZ et KAZUO TORI  
J.C.S. Perkin I, 1973, 2322.
- c. TAKU MATSUDO et SATORU MINARA  
Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, 50, 1797.
- 18.a. W. DAVIES et F.C. JAMES  
J. Chem. Soc., 1955, 314.
- b. A. MUSTAFA  
Nature, 1955, 175, 992.
- c. A. MUSTAFA et S.M.D. ZAYED  
J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 6174.
- 19.a. D.N. HARPP et C. HEITNER  
J. Org. Chem., 1970, 35, 3256.
- b. D.N. HARPP et C. HEITNER  
J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 8179.
- c. M.J. HOPKINSON, W.W. SCHOLMAN, B.F. PLUMMER, E. WENKERT et M. RAJU  
J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 2157.
- d. M.S. EL FAGHI EL AMOUDI, P. GENESTE et J.L. OLIVE  
Nouv. J. Chim., 1981, 5, 251.
- 20.a. M.S. EL FAGHI EL AMOUDI, P. GENESTE et J.L. OLIVE  
Tetrahedron Letters, 1978, 999.
- b. M.S. EL FAGHI EL AMOUDI, P. GENESTE et J.L. OLIVE  
J. Org. Chem., 1981, 46, 4258.
21. D.N. HARPP et C. HEITNER  
J. Org. Chem., 1973, 38, 4184.
22. N.V. KIRBY et S.T. REID  
Chem. Comm., 1980, 150.
23. D.R. JULIAN et R. FOSTER  
Chem. Comm., 1973, 311.
24. J. MARKO  
Thèse, Lille 1977.
25. A. BONGINI, L. LAMARTINA, R. MONDELLI et G. TAGLIABUE  
Org. Magnetic Resonance, 1975, 7, 320.

- 26.a. G. BIANCHI, R. GANDOLFI et P. GRUNANGER  
Tetrahedron, 1970, 26, 5113.
- b. A. GAMBA et R. MONDELLI  
Tetrahedron Letters, 1971, 2133.
- c. R. MONDELLI et A. GAMBA  
Org. Magnetic Resonance, 1973, 2, 101.
27. T.S. CANTRELL, W.S. HALLER et J.C. WILLIAMS  
J. Org. Chem., 1969, 34, 509.
- 28.a. W. METZNER  
Tetrahedron Letters, 1968, 1321.
- b. W. METZNER et W. HARTMANN  
Chem. Ber., 1968, 101, 4099.
- c. D. WENDISCH et W. METZNER  
Chem. Ber., 1968, 101, 4106.
- 29.a. B.D. CHALLAND, H. HIKINO, G. KORNIS, G. LANGE et P. de MAYO  
J. Org. Chem., 1969, 34, 794.
- b. R.O. LOUTFY et P. de MAYO  
Canad. J. Chem., 1972, 50, 3465.
- c. W.L. DILLING, T.E. TABOR, F.P. BOER et P.P. NORTH  
J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 1399.
- 30.a. P. SUNDER-PLASSMAN, P.H. NELSON, P.H. BOYLE, A. CRUZ, J. IRIARTE  
et P. CRABBE  
J. Org. Chem., 1971, 36, 2381.
- b. L. TÖKES, A. CHRISTENSEN, A. CRUZ et P. CRABBE  
J. Org. Chem., 1971, 36, 2381.
- 31.a. L.M. JACKMAN et S. STERNHELL  
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, 2<sup>nd</sup>  
Edn., Pergamon Press, Oxford 1973, page 287.
- b. I. FLEMING et D.H. WILLIAMS  
Tetrahedron, 1967, 23, 2747.
32. G.M. BADGER et B.J. CHRISTIE  
J. Chem. Soc., 1956, 3438.

33. D. CAGNIANT, P. FALLER et P. CAGNIANT  
Bull. Soc. Chim. France, 1962, 2410.
34. TRAN QUANG MINH  
Thèse, Liège 1974.
- 35.a. N. MAGDESIEVA et V.A. VDOUIN  
Khim. Geter. Soed., 1971, 12, 1640.  
(Chem. Abs., 1972, 76, 153554)
- b. P. CAGNIANT et G. KIRSCH  
C.R. Acad. Sci. Série C, 1972, 274, 711.
- 36.a. O. DIDEBERG, L. DUPONT et M. BAIWIR  
Acta Cryst. 1977, B 33, 1.
- b. F. BAERT et P. GRANDCLAUDON  
Acta Cryst., soumis pour publication.
37. J.M. BONNIER et P. JARDON  
J. Chim. Phys., 1971, 68, 428.
38. S.P. McGLYNN, T. AZUMI et M. KINOSHITA  
Molecular Spectroscopy of Triplet State, Prentice-Hall, Inc.  
Englewood 1969, page 271.
39. A. POLLET  
Communication personnelle.
40. S.L. MUROV  
Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker Inc., New-York 1973.  
page 3.



CHAPITRE II

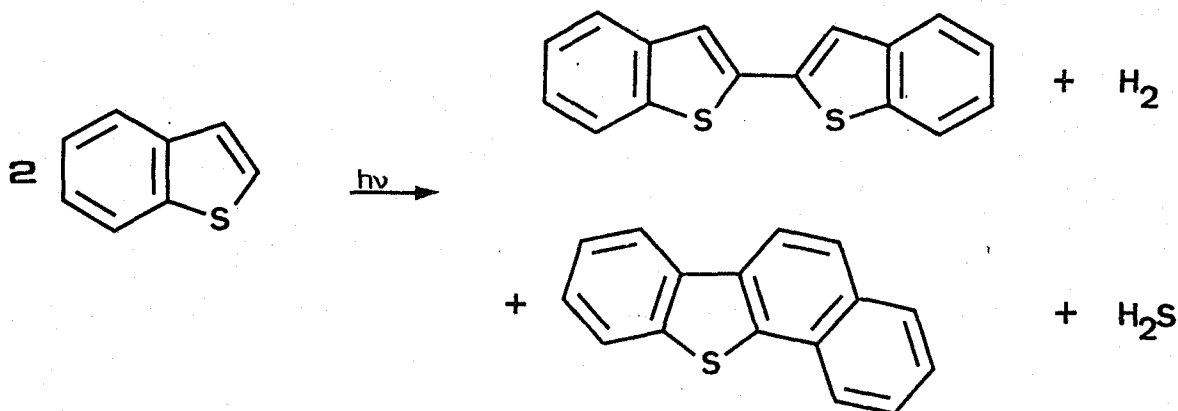
---

"REACTIONS PHOTOCHEMIQUES DE L'ETAT  $S_1$  DU BENZO[b]THIOPHENE  
AVEC LES AMINES ET LE PYRROLE"



En dehors des réactions de photocyclisation décrites dans le chapitre précédent, il se trouve, dans la littérature, peu de réactions photochimiques concernant le benzo[b]thiophène lui-même.

HAINES et ses collaborateurs ont observé une décomposition photolytique sous vide du benzo[b]thiophène conduisant à la formation d'hydrogène, d' $H_2S$  et de deux composés impliquant la fusion de deux molécules d'hétérocycle<sup>1</sup>. Aucune preuve de structure n'a d'ailleurs été apportée pour ces composés :



Les autres réactions photochimiques décrites concernent, en fait, diverses fonctions ou systèmes pour lesquels le benzo[b]thiophène ne sert que de support. On peut citer par exemple :

- la photolyse de la liaison C-I dans l'iodo-3 benzo[b]thiophène<sup>2</sup>,
- la photolyse d'azidobenzo[b]thiophènes<sup>3</sup>,
- l'étude de la photoréactivité d'aryl et de diarylbenzo[b]thiophènes en tant que systèmes hexatriéniques<sup>4</sup>.

Notre but, en abordant la photochimie du benzo[b]thiophène, était surtout de savoir si son comportement photochimique pouvait s'apparenter à celui d'un thiophène ou à celui d'un hydrocarbure aromatique tel que le naphthalène, puisque tous deux sont aromatiques condensés et possèdent le même nombre d'électrons  $\pi$  :

- Dans le cas où le benzo[b]thiophène ne serait qu'un thiophène particulier, il était logique d'attendre un photoréarrangement comme réaction photochimique principale.
- Par contre, dans l'hypothèse d'une photoréactivité semblable à celle du naphthalène on devait observer essentiellement des réactions de type photoréduction-photoaddition.

#### PHOTOREARRANGEMENT DU THIOPHENE

Le photoréarrangement est une réaction courante des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons<sup>5</sup>.

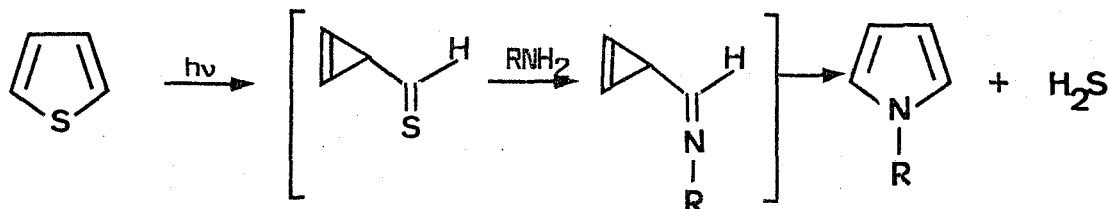
L'essentiel des travaux concernant l'isomérisation photochimique des thiophènes a été effectué par WYNDBERG et ses collaborateurs<sup>6</sup>. Qu'ils fassent intervenir une contraction-expansion de cycle, un zwitterion, une torsion de cycle ou une isomérisation de valence, les différents mécanismes proposés ne sont pas satisfaisants pour expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux.

Une des manières de mettre en évidence le photoréarrangement de l'hétérocycle est de piéger l'intermédiaire par le biais d'une réaction chimique avec un réactif approprié. La photolyse de différents thiophènes en présence d'une amine primaire conduit à un dégagement de  $H_2S$  et à la formation de N-alcylpyrroles<sup>7</sup>. Les furannes correspondants irradiés dans les mêmes conditions sont eux aussi convertis en pyrroles<sup>8</sup>. Ceci suggère que les intermédiaires ont des structures identiques dans les deux cas et qu'ils sont piégés par leur réaction avec l'amine.

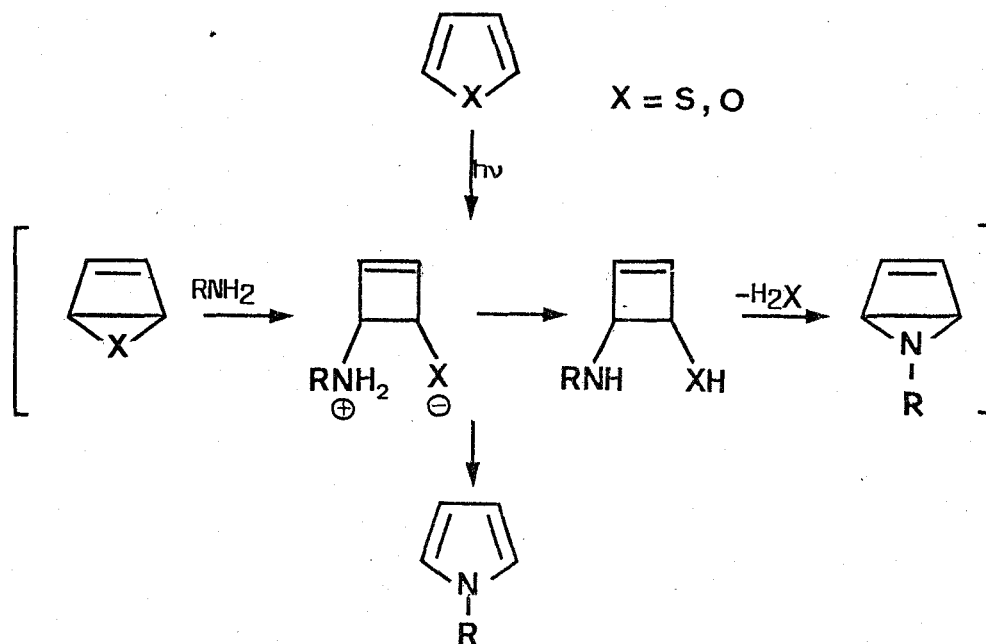


Suivant les substituants introduits sur les hétérocycles, il faut faire appel soit à unecyclopropénylthiocétone (ou thioaldéhyde), soit à une forme de Dewar, pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

soit



soit

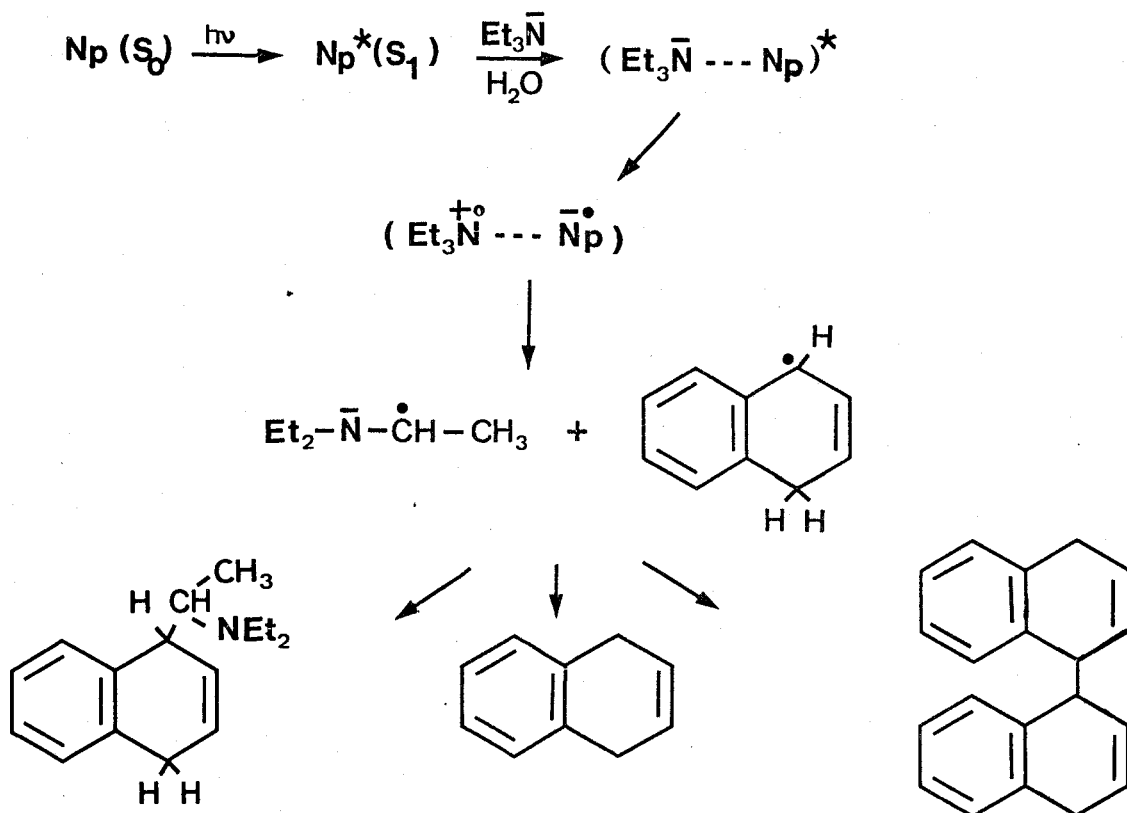


### PHOTOREDUCTION-PHOTOADDITION SUR LE NAPHTALENE

Pour la plupart, les hydrocarbures aromatiques peuvent être photo-réduits dans les amines tertiaires. On obtient souvent, dans ce cas, en plus de produits de réduction, des composés d'addition 1,1<sup>9</sup>.

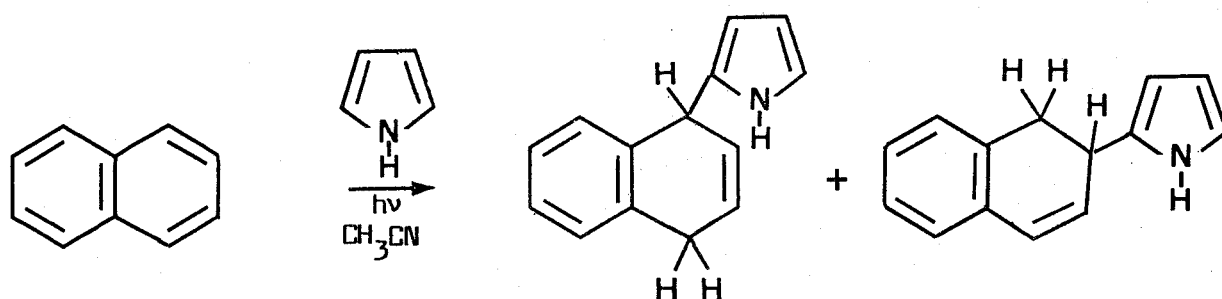
C'est en particulier le cas du naphthalène. En dehors de BRYCE-SMITH et al. qui ont rapporté que le naphthalène donnait des produits d'addition avec les amines primaires et secondaires<sup>10</sup>, mais qui n'ont pas établi leur structure, l'essentiel des travaux porte sur des photoréactions avec les amines tertiaires et les pyrroles.

BARLTROP et QUERS<sup>11</sup> pensent que l'acte primaire conduisant aux divers produits formés par irradiation du naphthalène dans la triéthylamine en présence d'eau est la formation d'un exciplexe qui se dissocie pour donner naissance à un couple radical-anion, radical-cation. La réaction évoluerait ensuite suivant le schéma ci-dessous :  
 (Np = naphthalène)



La fluorescence du naphthalène est inhibée par la triéthylamine et un exciplexe possédant un caractère marqué de transfert de charge de la triéthylamine vers le naphthalène a pu être mis en évidence<sup>13</sup>.

Le naphthalène donne également des composés d'addition avec le pyrrole<sup>14</sup> et dans ce cas encore il y a inhibition de la fluorescence par les pyrroles<sup>14b</sup> :



## PHOTOREACTIVITE DU BENZO[b]THIOPHENE EN PRESENCE D'AMINES ET DE PYRROLE

A partir des exemples développés précédemment nous avons pensé que l'étude des photoréactions du benzo[b]thiophène dans les amines serait le meilleur moyen de cerner le comportement photochimique de cet hétérocycle<sup>15</sup>.

### 1° - Essais de photoisomérisation des benzo[b]thiophènes -

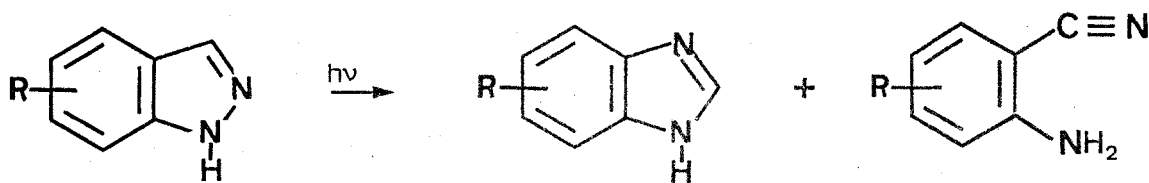
Par irradiation dans différents solvants (éther, amines, alcools, acétonitrile...) nous avons pu vérifier que le méthyl-2 benzo[b]thiophène ne s'isomérisé pas en méthyl-3 benzo[b]thiophène et réciproquement.

De la même façon, le phényl-2 benzo[b]thiophène reste photostable quel que soit le solvant utilisé.

Lors de l'irradiation dans une amine primaire, nous avons constaté que, contrairement au thiophène et au furanne qui sont convertis en pyrrole, le benzo[b]thiophène et le benzo[b]furanne ne se transforment pas en indole.

Ceci semble indiquer que, dans le cas des homologues condensés benzo[b], le processus photochimique principal ne fait pas intervenir un photoréarrangement de l'hétérocycle.

Notons toutefois, qu'il existe dans la littérature un exemple de photoréarrangement d'hétérocycles condensés. En effet, TIEFENTHALER et SCHMID ont montré que certaines indazoles s'isomérisent en benzimidazoles<sup>16</sup>.



### 2° - Photoadditions d'amines primaires et secondaires et de pyrrole sur le benzo[b]thiophène -

2.1. - Par irradiation dans la propylamine, dans la pipéridine ou en présence de pyrrole, 10 à 20% du benzo[b]thiophène sont convertis en produit d'addition 1,1. Par contre, nous n'avons détecté aucun autre produit de réduction, notamment pas de dihydro-2,3 benzo[b]thiophène.

Aucun photoproduit n'a pu être mis en évidence avec les amines tertiaires, ni avec le méthyl-1 pyrrole, que l'irradiation ait eu lieu dans l'amine pure ou dans différents solvants : hydrocarbures, méthanol, éthanol, acétonitrile et mélanges de solvants.

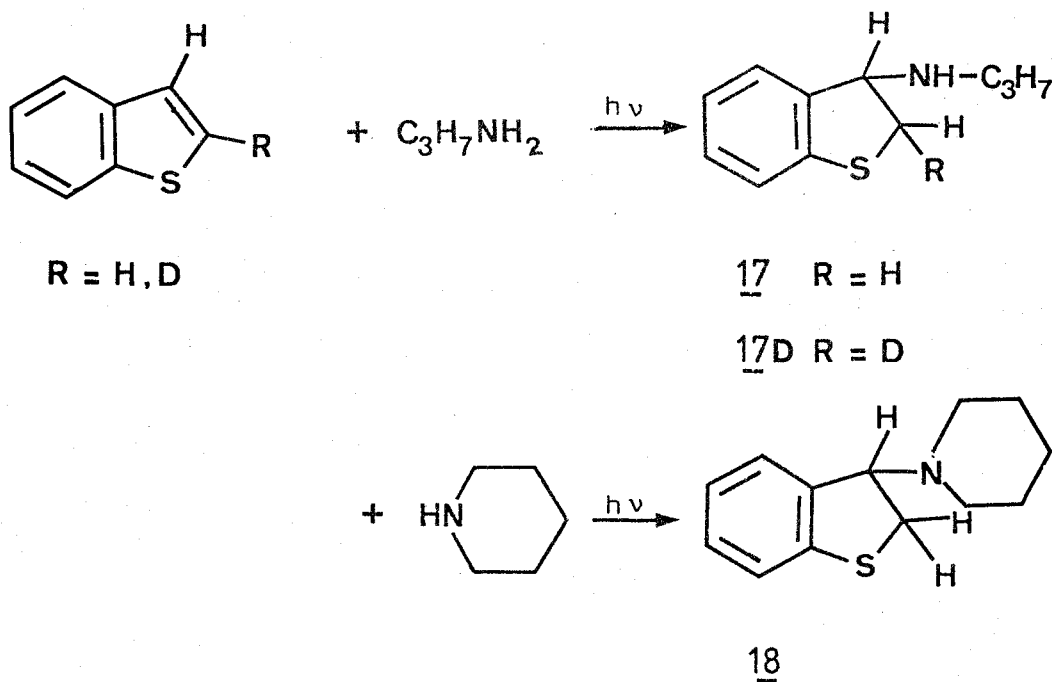
En dehors des trois types de réactifs cités précédemment, nous n'en avons trouvé aucun autre susceptible de s'additionner sur le benzo[b]thiophène d'une manière similaire.

2.2. En présence d'amines comme de pyrrole, les autres benzo[b]-thiophènes étudiés -méthyl-2, méthyl-3, diméthyl-2,3- et phényl-2- restent photostables.

Aucun autre hétérocycle condensé de la même famille n'est le siège d'une telle photoaddition : ni le benzo[b]furanne, ni l'indole, ni le benzo[b]sélénophène.

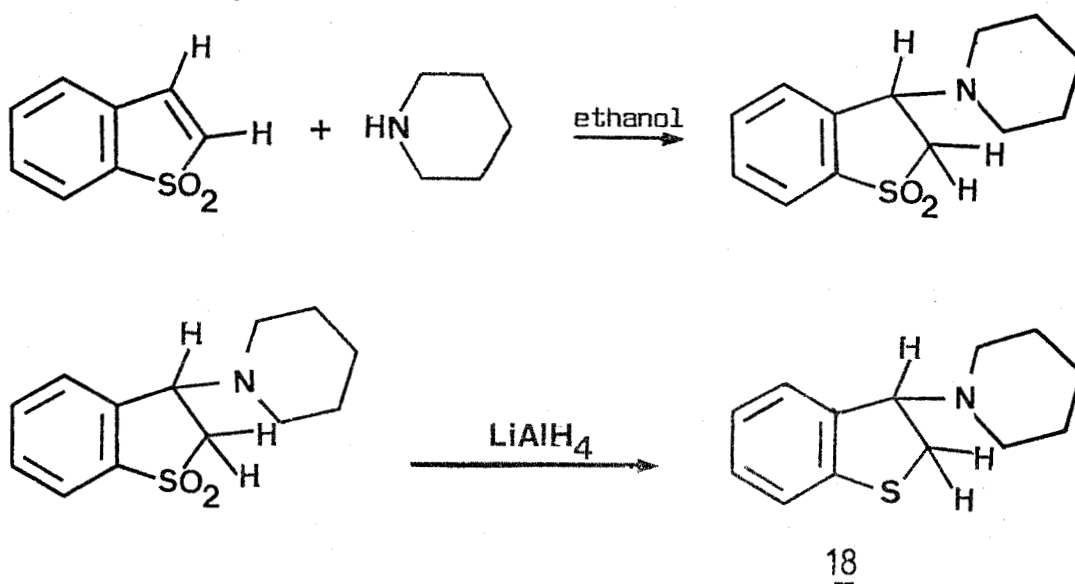
### 3° - Identification des produits formés :

3.1. Avec les amines : les produits d'addition formés sont des N-alcoylamino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophènes :

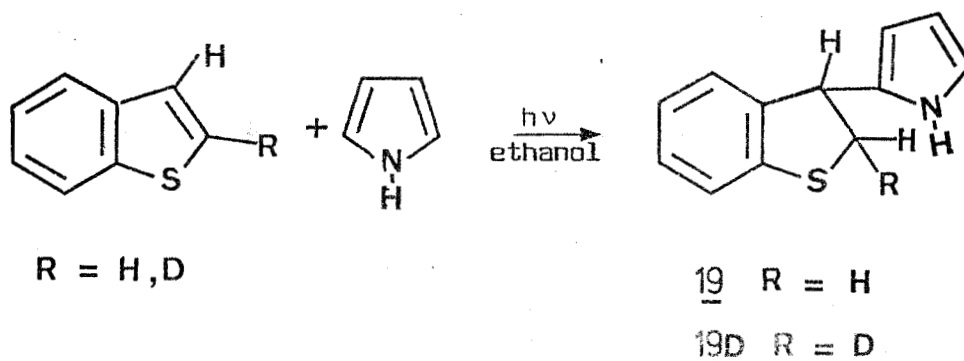


Leur structure a été prouvée :

- à l'aide de leurs spectres I.R., de R.M.N. et de masse,
- par comparaison du spectre de R.M.N. de l'adduit obtenu avec la propylamine sur le benzo[b]thiophène **17**, avec celui de l'adduit sur le deutério-2 benzo[b]thiophène **17D**,
- par identification avec un échantillon obtenu par synthèse chimique univoque. Le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 additionne facilement les amines primaires ou secondaires par réaction de type MICHAEL<sup>17</sup>. La  $\beta$ -aminosulfone obtenue peut être réduite par  $\text{LiAlH}_4$  en sulfure correspondant<sup>18</sup>.



3.2. Avec le pyrrole : l'adduit est un (pyrrolyl-2)-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène.



C'est un composé peu stable qui noircit et se polymérise facilement comme beaucoup de pyrroles substitués. Sa structure a été établie par comparaison du spectre de R.M.N. de l'adduit 19 avec celui de l'adduit deutérié 19D.

### INHIBITION DE LA FLUORESCENCE DU BENZO[b]THIOPHENE

L'étude des différents exemples de photoadditions d'amines, décrits dans la littérature, montre que ces réactions font intervenir l'état singulet du dérivé aromatique. C'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier l'inhibition de la fluorescence du benzo[b]thiophène par divers réactifs. Nous avons volontairement limité cette partie du travail car une étude photophysique approfondie des benzo[b]thiophènes est entreprise par ailleurs<sup>19</sup>.

#### 1° - Inhibition de la fluorescence :

Les mesures ont été effectuées pour des solutions dans l'acétonitrile avec une longueur d'onde d'excitation de 285 nm à 298K. Le maximum de fluorescence du benzo[b]thiophène se situe à 313 nm.

Le traitement classique de STERN-VOLMER est appliqué aux résultats expérimentaux :

$$\Phi_0/\Phi_q = 1 + k_q \tau^1 [Q] = 1 + K_{SV}[Q]$$

$\Phi_0$  = rendement quantique de fluorescence en l'absence d'inhibiteur

$\Phi_q$  = rendement quantique de fluorescence en présence d'inhibiteur


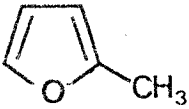



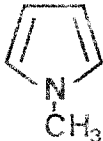


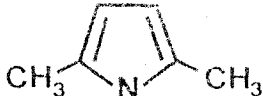
$k_q$  = constante d'inhibition bimoléculaire

$\tau^1$  = durée de vie radiative du singulet ( $3 \cdot 10^{-9}$  s dans le cas du benzo[b]thiophène<sup>19</sup>)

[Q] = concentration en inhibiteur

$K_{SV}$  = pente de la droite de STERN-VOLMER

**TABEAU I : VALEURS DE  $K_{SV}$  POUR L'INHIBITION DE FLUORESCENCE DU BENZO[b] THIOPHENE EN SOLUTION DANS L'ACETONITRILE A 298K**

INHIBITEUR : Q	$K_{SV}$ ( $l \cdot mole^{-1}$ )
Dichloro-1,2 éthylène cis ou trans <chem>CHCl=CHCl</chem>	0,00
Thiophène 	0,00
n-Propylamine <chem>CH3-CH2-CH2-NH2</chem>	0,11
Méthyl-2 furanne 	0,11
Furanne 	0,15
Pipéridine 	1,41
Diéthylamine <chem>(CH3-CH2)2NH</chem>	1,41
Pyrrole 	1,43
Méthyl-1 pyrrole 	1,44
Cyclopentadiène 	1,57
Triéthylamine <chem>(CH3-CH2)3N</chem>	3,09
Diméthyl-2,5 pyrrole 	8,20
Triméthyl-1,2,5 pyrrole 	11,1

MS  
CYCLE

TABLEAU II : VALEURS DE  $K_{SV}$  POUR L'INHIBITION DE FLUORESCENCE :

- DU BENZO[b]THIOPHENE : **B**
- DU METHYL-2 BENZO[b]THIOPHENE : Me-2 **B**
- DU METHYL-3 BENZO[b]THIOPHENE : Me-3 **B**

PAR LES AMINES ALIPHATIQUES DANS L'ACETONITRILE A 298K

AMINE	$K_{SV}$ (l.mole <sup>-1</sup> )		
	<b>B</b>	Me-2 <b>B</b>	Me-3 <b>B</b>
Triéthylamine	3,09	1,04	1,65
Diéthylamine	1,41	0,40	0,51
n-Propylamine	0,11	0,06	0,08





Le tableau I donne les valeurs de  $K_{SV}$  pour l'inhibition du benzo[b]thiophène par différents inhibiteurs et le tableau II quelques exemples d'inhibition du benzo[b]thiophène et de ses dérivés mono-méthylés par les amines.

On peut remarquer que de nombreux composés\* inhibent la fluorescence du benzo[b]thiophène sans pour autant donner de photoproduits. C'est en particulier le cas des amines tertiaires et des N-méthylpyrroles.

## 2° - Formation d'un exciplexe fluorescent avec les amines tertiaires -

A. POLLET<sup>19a</sup> a mis en évidence, par le biais de son émission de fluorescence, un exciplexe singulet dans le cas de l'inhibition de la fluorescence du benzo[b]thiophène par les amines aliphatiques tertiaires dans les solvants de faible polarité.

Aucune émission analogue n'a été décelée dans le cas de l'inhibition par les amines aliphatiques primaires et secondaires.

Dans le cas de l'inhibition de la fluorescence du méthyl-2 et du méthyl-3 benzo[b]thiophène par les amines tertiaires, il n'est pas possible de déterminer une valeur de  $\lambda_{max}$  pour la très légère augmentation de signal trouvée aux grandes longueurs d'onde.

## DISCUSSION ET PROPOSITION DE MECANISME

Beaucoup de réactions photochimiques sont expliquées par une interaction donneur-accepteur entre la molécule excitée et divers réactifs<sup>20</sup>. Ces interactions peuvent conduire :

- à une augmentation du passage intersystème
- à une inhibition de la fluorescence de l'état excité
- à la formation d'un exciplexe émissif
- à des réactions photochimiques.

\* Nous avons effectué quelques essais d'irradiation du benzo[b]thiophène en présence de furanne et de méthyl-2 furanne. Une faible partie du benzo[b]thiophène (5%) réagit. Les produits formés ne sont pas des adduits mais sembleraient plutôt résulter de réactions avec le solvant et avec des produits de décomposition des furannes. Nous n'avons pas poursuivi ces essais à cause de l'instabilité des produits obtenus.

A partir de cette interaction donneur-accepteur on admet que le processus photochimique passe par un transfert d'électron partiel ou total, suivant le solvant. Si on peut détecter un exciplexe fluorescent, dont l'émission, en intensité et en énergie, dépend de la polarité du solvant, le transfert de charge est mis en évidence. Dans le cas contraire, il est beaucoup plus difficile d'affirmer que la réaction photochimique entre les deux molécules implique ce processus.

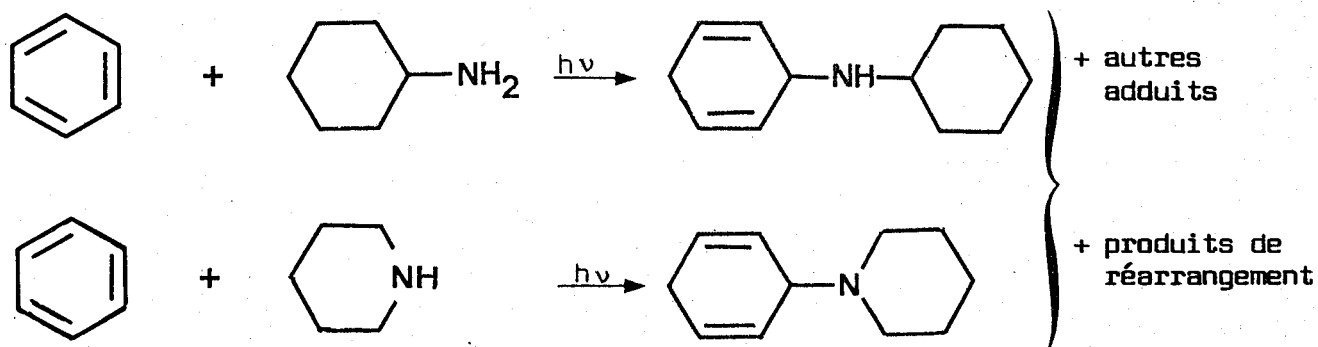
1° Exemples de réactions photochimiques faisant intervenir des interactions donneur-accepteur -

1.1. L'existence d'exciplexes à caractère de transfert de charge marqué ne peut être mise en doute dans le cas des couples hydrocarbures aromatiques-amines tertiaires<sup>21</sup>, hydrocarbures aromatiques-N-méthylpyrroles<sup>22</sup>, hydrocarbures aromatiques-hétérocycles divers<sup>20c</sup>, dans lesquels l'hydrocarbure joue le rôle d'accepteur. La fluorescence des différents exciplexes peut être détectée lors de l'inhibition de la fluorescence de l'aromatique.

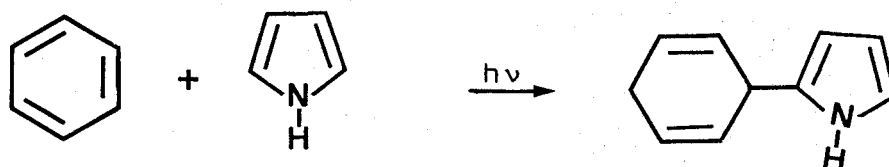
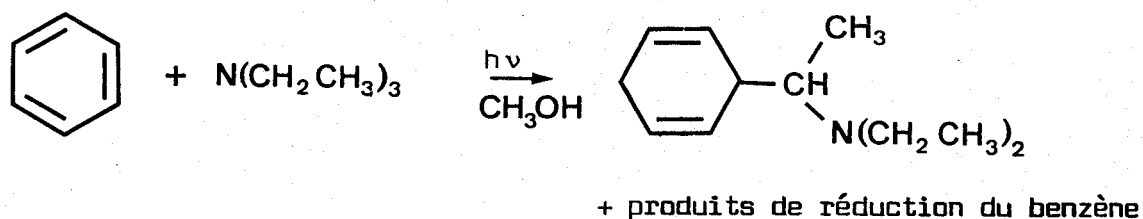
Dans certaines conditions, notamment dans les solvants non polaires, ces exciplexes conduisent à la formation de produits d'addition<sup>21</sup>.

Par contre, dans le cas de systèmes où le donneur est une amine primaire ou secondaire, aucun exciplexe n'a pu être mis en évidence. Toutefois les réactions photochimiques de tels systèmes sont souvent des réactions de photoaddition. Le cas du benzène en est un bon exemple.

1.2. Par réaction photochimique du benzène à l'état singulet  $S_1$ , avec les amines primaires, secondaires, tertiaires et avec le pyrrole, il se forme essentiellement des produits d'addition sur les positions 1 et 4 de l'hydrocarbure<sup>22</sup>. Les amines primaires et secondaires se fixent par l'atome d'azote<sup>22b,c</sup> :



Les amines tertiaires<sup>22d,e</sup> et le pyrrole<sup>22a</sup> s'additionnent par le carbone en  $\alpha$  de l'azote :

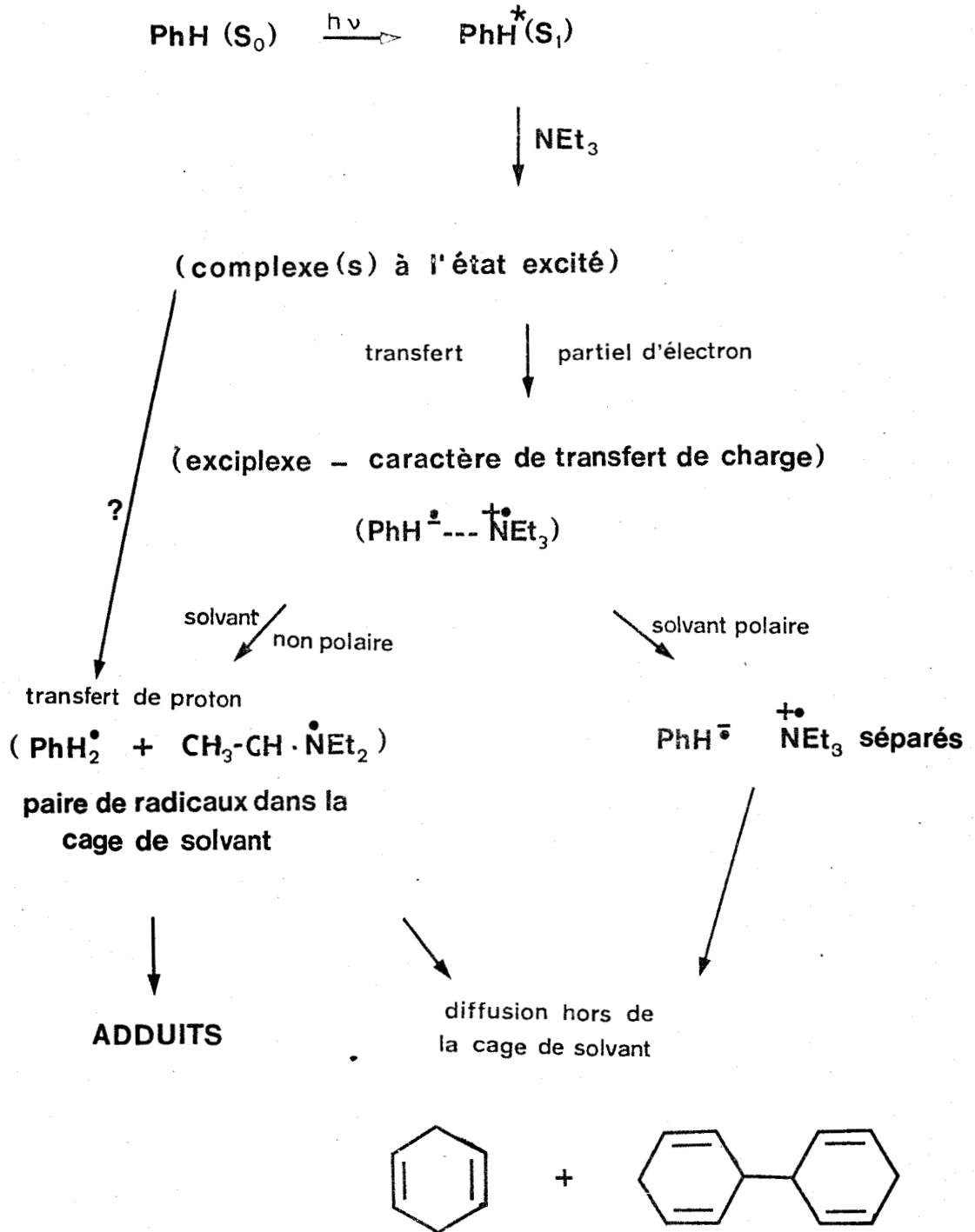


Par rationalisation d'un certain nombre de faits expérimentaux, un mécanisme cohérent a été proposé pour les réactions photochimiques avec les amines tertiaires<sup>21e</sup> : voir schéma page 54.

Les auteurs pensent qu'un mécanisme similaire peut être proposé dans le cas des amines primaires et secondaires, celles-ci jouant le rôle de donneur de proton assumé par le méthanol dans le cas des amines tertiaires.

Mais si la fluorescence du benzène est bien inhibée par les trois classes d'amines, aucun exciplexe émissif n'a pu être détecté, avec les amines tertiaires, même à basse température (223K)<sup>22e</sup>. Par contre, LEISMAN et MATTAY décrivent l'émission de fluorescence d'un exciplexe benzène-triéthylamine dans le cyclohexane ( $K_{SV} = 25,8 \text{ mole.l}^{-1}$  à 298 K)<sup>22f</sup>.

1.3. Si les résultats obtenus avec le benzène sont assez proches des nôtres, il convient également de citer le cas des composés comportant une liaison double conjuguée avec un noyau aromatique : indènes<sup>23</sup>, styrènes<sup>23</sup>, stilbènes<sup>24</sup>. Dans tous ces exemples c'est la double liaison qui est le siège de la photoaddition et non le noyau aromatique.



REACTIONS PHOTOCHEMIQUES DU BENZENE AVEC LES AMINES TERTIAIRES  
MECANISME PROPOSE PAR BRYCE-SMITH ET GILBERT



Dans le cas du trans-stilbène :

- les amines tertiaires se fixent par le carbone en  $\alpha$  de l'azote uniquement dans les solvants polaires aprotiques. Un exciplexe fluorescent a été détecté<sup>24</sup>.
- les amines secondaires se fixent par leur atome d'azote. Elles inhibent faiblement la fluorescence du stilbène et ne forment pas d'exciplexe émissif<sup>24c</sup>.
- le pyrrole se fixe par son carbone n° 2. Un exciplexe fluorescent existe lors de l'inhibition de fluorescence du stilbène par le N-méthylpyrrole<sup>24a</sup>.
- les amines primaires n'inhibent pas la fluorescence du trans-stilbène. Le comportement de ce composé irradié dans un tel solvant se rattache alors à celui des systèmes hexatriéniques<sup>25</sup>.

## 2° - Cas du benzo[b]thiophène -

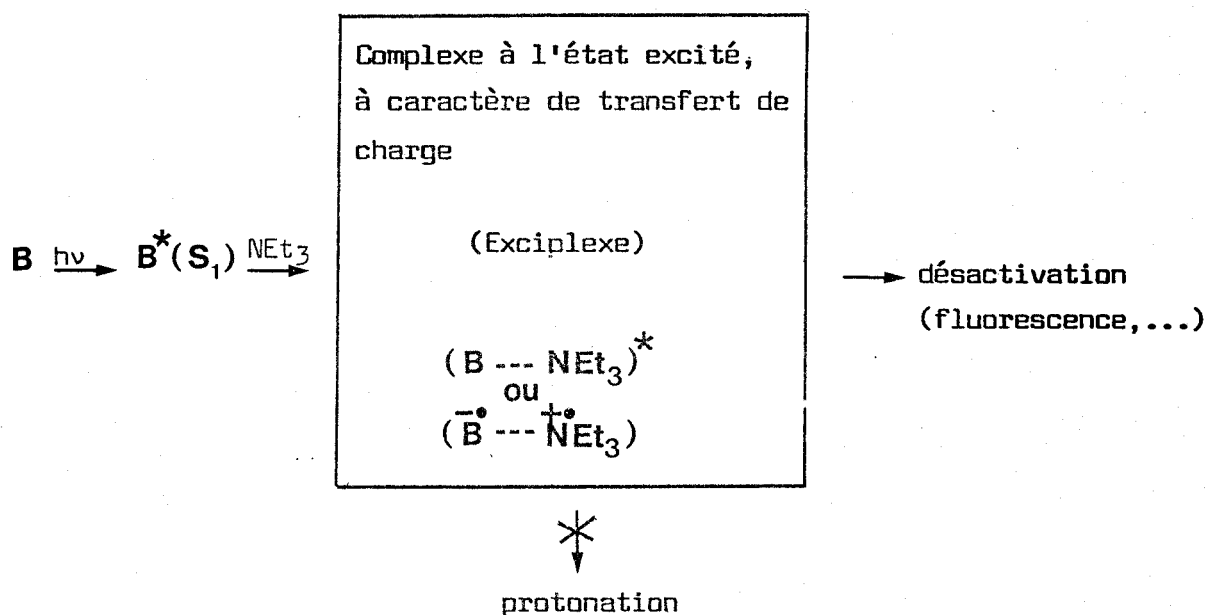
Les exemples précédents montrent une similitude de comportement pour les hydrocarbures aromatiques photoexcités à l'état singulet, malgré quelques différences lors des réactions.

Il semble que l'on puisse y rattacher le comportement du benzo[b]-thiophène.

### 2.1. Avec les amines tertiaires :

Il y a formation d'un exciplexe fluorescent mais il convient de noter que cet exciplexe est relativement peu stable ( $\Delta H$  estimé à  $-2 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ )<sup>19a</sup> et surtout que son caractère de transfert de charge est faible. Il est possible qu'il y ait aussi formation d'un exciplexe avec le méthyl-2 et le méthyl-3 benzo[b]thiophène bien qu'il n'ait pu être mis en évidence nettement.

Par contre, il n'y a pas photoaddition des amines tertiaires sur le benzo[b]thiophène. On peut tenter d'expliquer ce fait en invoquant un mécanisme similaire à ceux proposés dans le cas des autres hydrocarbures aromatiques : (**B** = benzo[b]thiophène) :



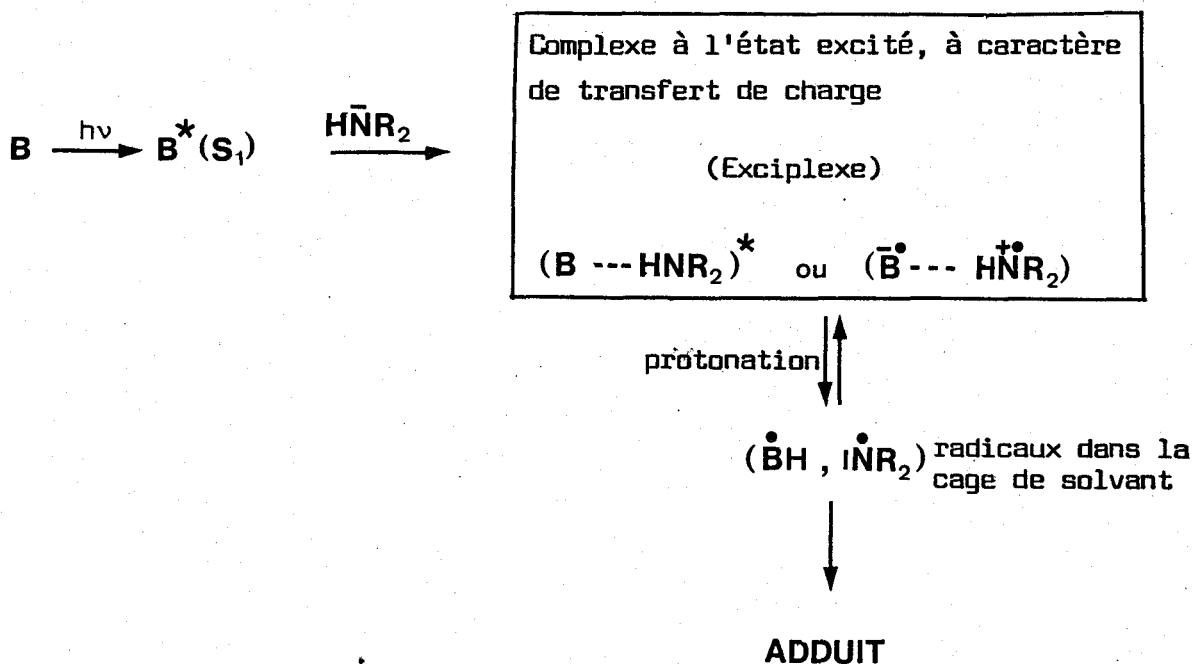
Dans un tel mécanisme l'absence de produit d'addition des amines tertiaires pourrait provenir de la non protonation du radical-anion du benzo[b]thiophène : l'hydrogène situé sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote de l'amine serait trop faiblement acide face à un radical anion trop peu basique vu le faible caractère de transfert de charge de l'exciplexe.

## 2.2. Avec les amines primaires et secondaires :

Le mécanisme d'inhibition de fluorescence semble être le même pour les trois classes d'amines. Bien qu'on ne puisse mettre en évidence un exciplexe fluorescent, un mécanisme par transfert de charge, entre l'amine comme donneur et le benzo[b]thiophène comme accepteur, reste possible ; l'absence de fluorescence de l'exciplexe pouvant s'expliquer par la protonation rapide du radical-anion du benzo[b]thiophène et la formation d'adduit par la recombinaison des radicaux hydrobenzo[b]thiényle et amino dans la cage de solvant.

Le mécanisme réactionnel serait le suivant :

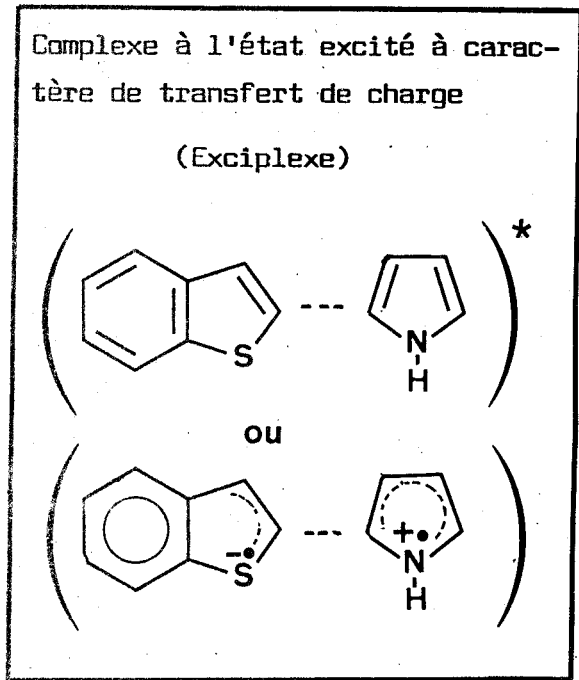
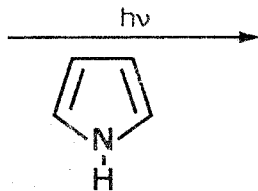
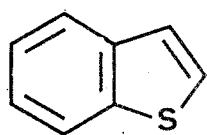
(B = benzo[b]thiophène)



MATAGA et ses collaborateurs ont proposé un mécanisme semblable pour expliquer l'inhibition de fluorescence du pyrène par les amines primaires et secondaires<sup>26a</sup>. Les radicaux hydropyrényle et amino résultant de la protonation ont été mis en évidence par photolyse laser. D'autre part, ZACHARIASSE a pu également montrer, par photolyse laser, que le faible rendement quantique de fluorescence de l'exciplexe du pyrène avec une amine aromatique primaire est dû à la rapidité de la destruction de cet exciplexe par protonation<sup>26b</sup>. Les résultats de ces auteurs confortent nos hypothèses.

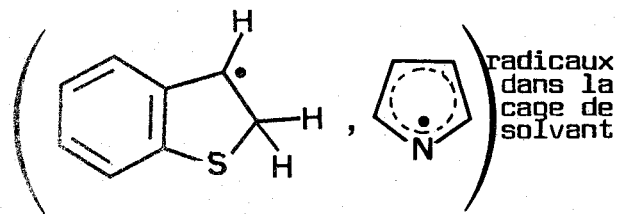
La mise en évidence du radical dihydrobenzo[b]thiényne permettrait d'étayer le mécanisme proposé mais elle n'a pu être réalisée à ce jour. Nous avons, par contre, essayé de vérifier l'existence de radicaux amino s'échappant de la cage de solvant en recherchant les produits d'oxydation de l'amine. En effet, COHEN et STEIN ont obtenu des aldéhydes lors de l'irradiation de cétones dans les amines tertiaires en milieu aqueux ; la présence de ces aldéhydes pouvant s'expliquer par l'hydrolyse des produits dérivant des radicaux obtenus à partir de l'amine tertiaire<sup>27</sup>.

Nous avons constaté, qu'en irradiant le benzo[b]thiophène, le naphthalène ou des méthylisothiazoles<sup>28</sup> dans de la propylamine contenant de l'eau, il se forme du méthyl-2 pentène-2 al. Cet aldéhyde

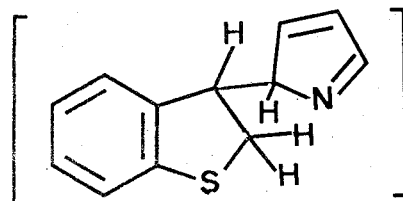


protonation  
rapide

(acidité du pyrrole)

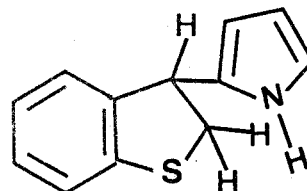


↓



prototropie

↓

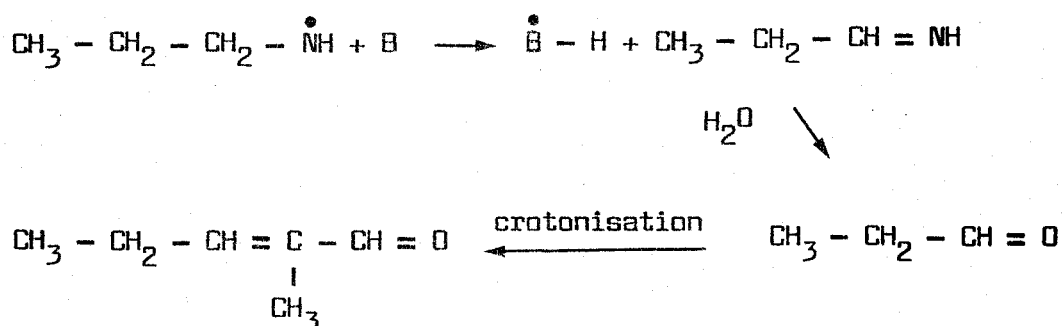


PHOTOADDITION DU PYRROLE SUR LE  
BENZO[b]THIOPHENE  
PROPOSITION DE MECANISME





pourrait provenir de la crotonisation de propanal formé à partir des radicaux propylamino suivant un schéma du type :



où B = benzo[b]thiophène ou toute autre entité pouvant fixer H•.

### 2.3. Avec le pyrrole :

Le mécanisme proposé peut également être appliqué aux photoréactions avec les pyrroles : le cas du méthyl-1 pyrrole pouvant être rattaché aux amines tertiaires et celui du pyrrole aux amines secondaires (voir schéma ci-contre).

### 3° - Comparaison du comportement du benzo[b]thiophène avec celui des autres hétérocycles condensés -

Si l'on admet le mécanisme proposé pour le benzo[b]thiophène, il reste à expliquer la non réactivité de ses dérivés méthylés et des hétérocycles condensés de la même famille. En effet, si l'on a inhibition de la fluorescence des méthylbenzo[b]thiophènes (tableau II) et du benzo[b]furanne<sup>29</sup> par les amines, il n'y a formation d'aucun adduit.

Puisque le transfert de charge dans l'exciplexe provoque la formation d'une entité de type radical-anion correspondant à l'hétérocycle condensé, nous avons calculé la densité de spin des différents radicaux-anions par une méthode H.M.O.. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III :

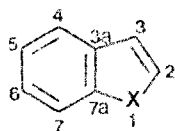
- On peut remarquer que seuls le radical-anion du benzo[b]-thiophène et celui du benzo[b]sélénophène\* ont une densité de spin maximale en position 2 dans le cycle à cinq chaînons.

\* Le benzo[b]sélénophène ne donne aucun produit de photoaddition avec les amines. Ce qui pourrait s'expliquer par un passage intersystème élevé  $S_1 \rightarrow T_1$ , suivi d'une désactivation non radiative rapide du triplet. On ne peut en effet détecter ni la fluorescence, ni la phosphorescence du benzo[b]sélénophène (voir Chapitre I).

TABLEAU III - DENSITE DE SPIN DES RADICAUX-ANIONS

N°	INDOLE	BENZO[b] FURANNE	BENZO[b] THIOPHENE	METHYL-2 BENZO[b] THIOPHENE	METHYL-3 BENZO[b] THIOPHENE	BENZO[b] SELENOPHENE
1	0,02805	0,01353	0,04867	0,02105	0,03769	0,05643
2	0,17658	0,15155	<u>0,26647</u>	0,20652	0,20505	<u>0,28550</u>
3	0,04014	0,03276	0,07328	0,02127	0,06171	0,08311
3a	0,05995	0,05228	0,08601	0,10325	0,11182	0,09113
4	<u>0,27126</u>	<u>0,28700</u>	0,20587	<u>0,24711</u>	<u>0,22308</u>	0,18496
5	0,04454	0,06091	0,00646	0,01752	0,00442	0,00201
6	0,11296	0,10029	0,15018	0,14159	0,17298	0,15514
7	0,25526	0,27864	0,15963	0,22639	0,17594	0,13138
7a	0,01127	0,02304	0,00342	0,00336	0,00359	0,01033
CH <sub>3</sub>	-	-	-	0,01193	0,00373	-

- numérotation



X = NH, O, S, Se

- calcul des densités de spin des radicaux anions :

Les densités de spin  $\rho_r$  à un atome r ont été calculées par une méthode HMO en posant  $\rho_r = c_{m+1,r}^2$ ,  $c_{m+1,r}$  étant le coefficient d'expansion de la r<sup>ième</sup> orbitale atomique dans la (m+1)<sup>ième</sup> orbitale moléculaire vacante de plus bas niveau d'énergie du composé hétérocyclique correspondant au radical-anion considéré<sup>b</sup>.

Les calculs HMO ont été effectués de la façon habituelle sur un ordinateur CDC 3100<sup>a</sup>. Nous avons négligé dans le calcul la participation à la conjugaison des orbitales d du soufre et du sélénium<sup>c</sup>.

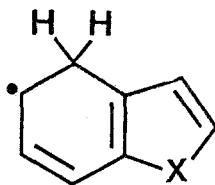
Les paramètres semi-empiriques suivants ont été utilisés : c, d

$$\begin{array}{ll}
 \alpha_N & = \alpha + \beta & \beta_{CN} & = \beta \\
 \alpha_O & = \alpha + 2\beta & \beta_{CO} & = \sqrt{2}\beta \\
 \alpha_S & = \alpha + \beta & \beta_{CS} & = 0,7\beta \\
 \alpha_{Se} & = \alpha + 0,8\beta & \beta_{CSe} & = 0,6\beta \\
 \alpha_{CH_3} & = \alpha + 2\beta & \beta_{C \cdot CH_3} & = 0,7\beta \\
 \alpha_{C(CH_3)} & = \alpha - 0,2\beta & & 
 \end{array}$$

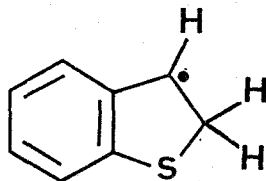
Pour évaluer la contribution du groupement méthyle dans les radicaux anions des méthyl-benzo[b]thiophènes, nous avons assimilé le groupement méthyle à un hétéroatome<sup>e</sup>.

- a Les calculs ont été effectués par le Dr. C. PÁRKÁNYI que nous tenons à remercier.
- b A. STREITWEISER Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J. Wiley, London 1961, page 155.
- c R. ZAHRADNÍK, I. TESÁŘOVÁ et J. PANČIŘ, Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, 36, 2867.
- d R. ZAHRADNÍK, Advances in Heterocyclic Chemistry, A.R. KATRITZKY ed., Academic Press, London 1965, vol. 5 page 1.
- e Ref. b page 135.

- Pour les radicaux-anions des autres hétérocycles, c'est en position 4, dans le noyau benzénique, que cette densité de spin est maximale. Ce qui indique qu'après protonation, le radical qui devrait se former aurait une structure du type



La perte d'énergie de résonance qu'implique ce type de radical rend sa formation peu probable, alors qu'un radical du type :



entraîne une perte d'énergie moins élevée et se fera plus facilement. Une analyse identique, appliquée à la réduction photochimique de différents benzo[b]furannes par les amines aliphatiques tertiaires en présence de méthanol, est parfaitement cohérente avec les résultats expérimentaux obtenus<sup>30</sup>.

## CONCLUSION

Nous avons montré que, contrairement au thiophène, le benzo[b]-thiophène ne subissait pas de photoréarrangement.

Par contre, nous avons mis en évidence :

- La formation de produits d'addition avec les amines primaires et secondaires et le pyrrole.
- Une photoréactivité particulière du benzo[b]thiophène par rapport à celle des autres hétérocycles condensés de la même famille.

A partir des divers résultats expérimentaux obtenus, nous sommes en mesure d'avancer un mécanisme de photoréaction du benzo[b]thiophène excité à l'état singulet. Ce mécanisme fait intervenir un complexe de transfert de charge donnant un couple de radicaux-ions qui évoluent par protonation vers un couple de radicaux. C'est par recombinaison de ces radicaux dans la cage de solvant que se forment les adduits.

La structure des produits obtenus et les calculs théoriques de densité de spin du radical-anion du benzo[b]thiophène mettent en évidence un site de réaction dans le cycle à cinq chaînons.

Si l'on compare le comportement photochimique du benzo[b]thiophène excité à l'état singulet à celui d'autres composés aromatiques, c'est surtout avec les hydrocarbures du type phényléthylène qu'on trouve le plus grand nombre de similitudes.

Il semble bien que, dans ce type de réaction, le caractère d'aromaticité dû au soufre soit estompé et que le benzo[b]thiophène se comporte plutôt comme un composé possédant une double liaison conjuguée avec un noyau aromatique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1.a. W.E. HAINES, R.W. HELM, L. COOK et J.S. BALL  
J. Phys. Chem., 1956, 60, 549.
- b. W.E. HAINES, L. COOK et J.S. BALL  
J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 5213.
2. L. BENATI, G. MARTELLI, P. SPAGNOLO et M. TIACCO  
J. Chem. Soc. B, 1969, 472.
- 3.a.. B. IDDON, H. SUSCHITZKY et D.S. TAYLOR  
Chem. Comm., 1972, 879.
- b. B. IDDON, P. PICKERING et H. SUSCHITZKY  
Chem. Comm. 1974, 759.
- 4.a. A. BUQUET, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET  
Tetrahedron, 1981, 37, 75.
- b. A. BREHON, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET  
Nouv. J. Chim., 1981, 5, 243.
5. Voir par exemple :  
A. LABLACHE-COMBIER et M.A. REMY  
Bull. Soc. Chim. France, 1971, 679.
- 6.a. On peut trouver une analyse complète du sujet dans :  
A. COUTURE  
Thèse, Lille 1974 (et références citées).
- b. Voir également ref. 5, pages 684-686.
- 7.a. A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER  
Chem. Comm., 1969, 524.
- b. A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER  
Tetrahedron, 1971, 27, 1059.

- 8.a. A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER  
Chem. Comm. 1971, 891.
- b. A. COUTURE, A. DELEVALLEE, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI  
Tetrahedron, 1975, 31, 785.
9. Voir par exemple :  
A. LABLACHE-COMBIER  
Bull. Soc. Chim. France, 1972, 4791.
10. M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH et A. GILBERT  
Chem. Comm. 1967, 862.
11. J.A. BARLTROP et R.J. OWERS  
Chem. Comm., 1970, 1462.
12. S. ANDER, H. BLUME, G. HEINRICH et D. SCHULTE-FROHLINDE  
Chem. Comm., 1968, 745.
- 13.a. H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, 73, 839.
- b. M.G. KUZMIN et L.N. GUSEVA  
Chem. Phys. Letters, 1969, 3, 71.
- c. M.H. HUI et W.R. WARE  
J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 4718.
- 14.a. J.J. McCULLOUGH et W.S. WU  
Chem. Comm., 1970, 1368.
- b. J.J. McCULLOUGH et W.S. WU  
Tetrahedron Letters, 1971, 3951.
- 15.a. P. GRANDCLAUDON et A. LABLACHE-COMBIER  
Chem. Comm., 1971, 892.
- b. P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI  
Tetrahedron, 1973, 29, 651.
- 16.a. H. TIEFENTHALER, W. DORSCHL, H. GOTH et H. SCHMID  
Tetrahedron Letters, 1964, 2999.
- b. H. TIEFENTHALER, W. DORSCHL, H. GOTH et H. SCHMID  
Helv. Chim. Acta, 1967, 50, 2244.

17. F.G. BORDWELL et W.H. MCKELLIN  
J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1985.
18. G. VAN ZYL, D.C. de JONGH, V.L. HEASLEY et J.W. VAN DYCKE  
J. Org. Chem., 1961, 26, 4946.
- 19.a. A. LABLACHE-COMBIER, A. POLLET et D. LERNER  
J. Chem. Res., 1978 (S) 38, (M) 02181-0296.  
b. A. BREHON, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET  
Nouv. J. Chim., 1981, 5, 243.
20. Voir par exemple :
  - a. R.S. DAVIDSON  
dans Molecular Association, ed. R. FOSTER, Academic Press, London  
1975, vol. 1, page 216.
  - b. H. BEENS et A. WELLER  
dans Organic Molecular Photochemistry, ed. J.B. BIRKS, Wiley,  
London 1975, vol. 2, page 159.
  - c. M. OTTOLENGHI  
Acc. Chem. Research, 1973, 6, 153.
  - d. R.S. DAVIDSON, A. LEWIS et T.D. WHELAN  
J. Chem. Soc. Perkin II, 1977, 1280.
  - e. Voir aussi ref. 9.
21. C'est en particulier le cas avec l'anthracène :
  - a. C. PAC et H. SAKURAI  
Tetrahedron Letters, 1969, 3829.
  - b. R.S. DAVIDSON  
Chem. Comm., 1969, 1450.
  - c. R. RAO et V. RAMAKRISHNAN  
Chem. Comm., 1971, 971.
- 22.a. M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH et A. GILBERT  
Chem. Comm., 1967, 263.  
b. Ref. 10  
c. D. BRYCE-SMITH, A. GILBERT et C. MANNING  
Angew. Chem., 1974, 86, 350.

- d. D. BRYCE-SMITH, A. GILBERT et G. KLUNKLIN  
Chem. Comm., 1973, 330.
- e. M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH, M.J. CLARKE, A. GILBERT, G. KLUNKLIN,  
S. KRESTONOSICH, C. MANNING et S. WILSON  
J. Chem. Soc. Perkin I, 1977, 2571.
- f. H. LEISMAN et J. MATTAY  
Tetrahedron Letters, 1978, 4265.
23. R.C. COOKSON, S.M. de B. COSTA et J. HUDEC  
Chem. Comm., 1969, 753.
- 24.a. T. KUBOTA et H. SUKURAI  
Chem. Letters, 1972, 923.
- b. T. KUBOTA et H. SAKURAI  
Chem. Letters, 1972, 1249.
- c. F.D. LEWIS et T.I. HO  
J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 7991.
- 25.a. A. COUTURE, A. BUQUET et A. LABLACHE-COMBIER  
J. Org. Chem., 1979, 44, 2300.
- b. R. LAPOUYADE, A. VEYRES, N. HANAFI, A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER  
J. Org. Chem., 1982, 47, 1361.
- 26.a. T. OKADA, T. MORI et N. MATAGA  
Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, 49, 3398.
- b. F. NOLTING, A. WELLER et K.A. ZACHARIASSE  
VI<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry, Aix-en-Provence, France,  
Juillet 1977.
27. S.G. COHEN et N. STEIN  
J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 3690.
28. A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET  
Tetrahedron 1972, 28, 3141.
29. B. PLANCKAERT  
Communication personnelle.
30. C. PÁRKÁNI, A. LABLACHE-COMBIER, J. MARKO et H. OFENBERG  
J. Org. Chem., 1976, 41, 151.



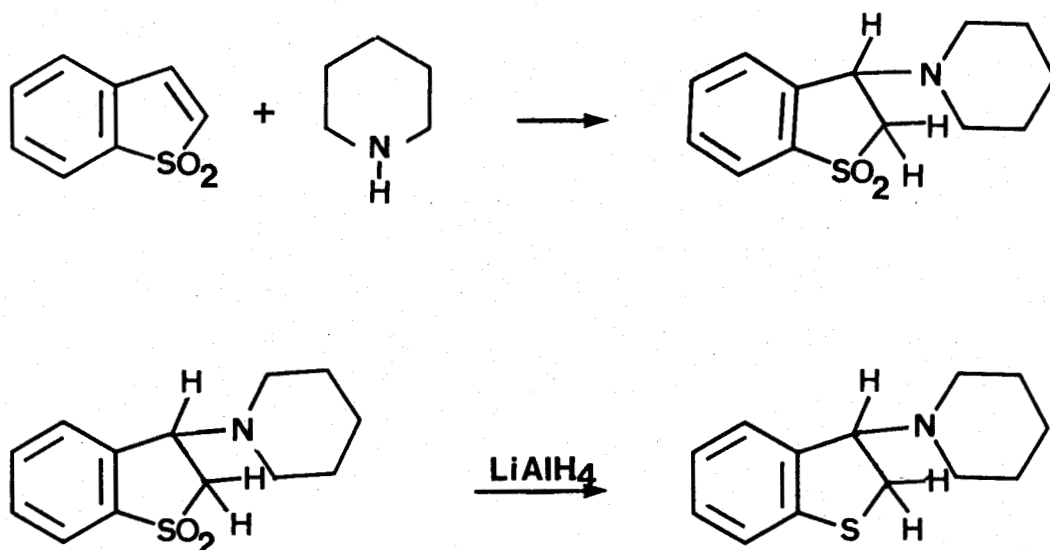
### CHAPITRE III

-----

"ISOMERISATION ET REACTION D'ADDITION DES ALCOYL-2  
BENZO[b]THIOPHENE-DIOXYDES-1,1 EN PRESENCE DE PIPERIDINE"



Dans la partie de notre travail consacrée aux réactions photochimiques du benzo[b]thiophène avec les amines, nous avons été amenés à identifier les adduits obtenus par comparaison avec des échantillons préparés par synthèse univoque selon le schéma :

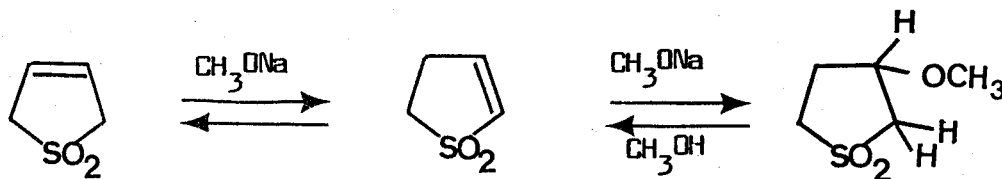


La première étape de cette synthèse utilise une propriété propre au benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1. Par oxydation du benzo[b]thiophène en sulfone, l'aromaticité du cycle à cinq chaînons se trouve supprimée ; le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 ainsi obtenu possède alors les propriétés d'une sulfone insaturée, c'est-à-dire d'une double liaison désactivée. C'est pourquoi il est possible d'effectuer facilement des réactions de type MICHAEL<sup>1</sup>, en particulier des additions d'amines.

Nous avons essayé ensuite de préparer différents aminodihydrobenzo[b]thiophènes en appliquant le schéma réactionnel précédemment décrit à des benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 substitués. Les résultats inattendus que nous avons obtenus nous ont poussés à approfondir l'étude de la réactivité des sulfones insaturées et en particulier celle des benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 substitués en 2.

ADDITION DE NUCLEOPHILES SUR LES SULFONES INSATUREES

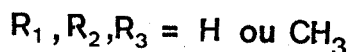
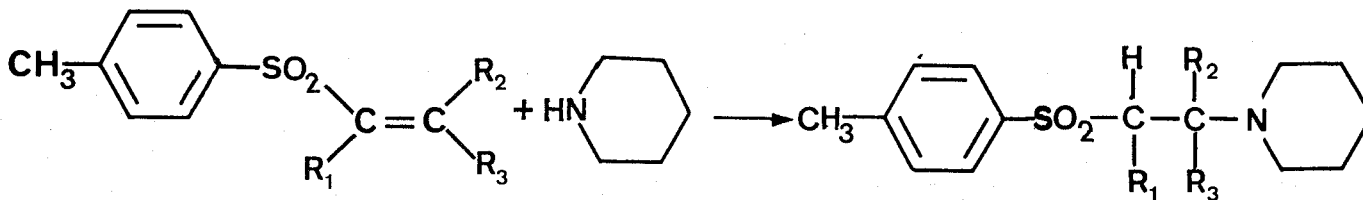
Les additons de type MICHAEL sur les sulfones insaturées ont fait l'objet de travaux déjà anciens. Elles ont été particulièrement développées dans le cas du sulfolène où les auteurs ont remarqué une isomérisation en milieu basique suivie d'une addition de nucléophile sur le carbone en  $\beta$  du groupement  $\text{SO}_2$  :<sup>2</sup>



De telles additions se font avec des nucléophiles divers tels que alcools, phénols, amines, thiols<sup>3</sup>, esters maloniques sodés<sup>4</sup>....

1° - Additions des amines sur les paratolylvinylsulfones -

Notre travail étant essentiellement consacré aux réactions avec les amines, nous nous sommes attachés aux résultats obtenus par McDOWELL et STIRLING dans le cadre de l'addition des amines sur les paratolylvinylsulfones<sup>5</sup>.



Leurs conclusions ont orienté le choix des manipulations que nous avons effectuées et nous ont aidés à expliquer les différents résultats obtenus. Trois points essentiels peuvent être dégagés.

1.1. Réactivité des amines :

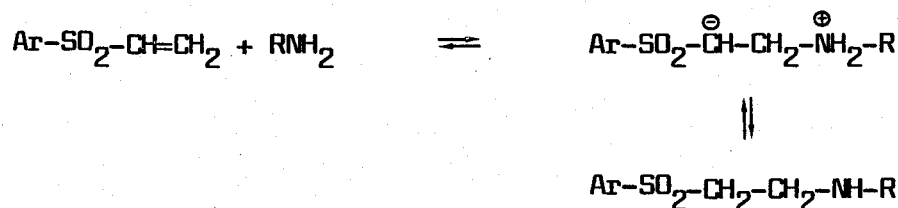
- Dans les solvants protiques (alcools), les amines primaires sont beaucoup moins réactives que les amines secondaires.

- La réactivité des amines est beaucoup plus sensible à leur encombrement stérique qu'à leur basicité. C'est tout particulièrement vrai pour les amines secondaires<sup>5c</sup>.

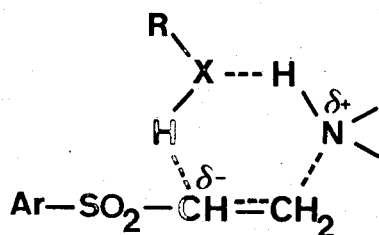
Les amines les plus réactives sont les amines secondaires cycliques : notamment la pyrrolidine et la pipéridine.

1.2. Mécanisme d'addition :

A partir de constatations expérimentales et de comparaison avec des systèmes similaires<sup>5b</sup>, les auteurs excluent un mécanisme faisant intervenir un zwitterion<sup>5a</sup>, tel que :



D'après les mesures cinétiques effectuées, le mécanisme le plus probable serait un mécanisme concerté faisant intervenir une molécule de sulfone d'une part et deux molécules d'amine ou une molécule d'amine plus une molécule de solvant protique, d'autre part<sup>5,6</sup> :



où RXH = une molécule d'amine ou une molécule de solvant (alcool).

### 1.3. Réactivité des sulfones insaturées :

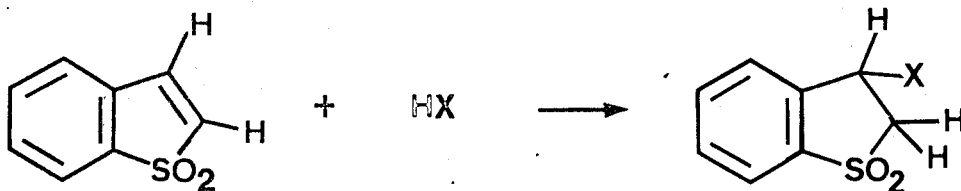
Par comparaison des constantes de vitesse lors de l'addition d'amine sur des sulfones insaturées plus ou moins substituées, McDOWELL et STIRLING ont mis en évidence une décroissance de réactivité de la sulfone liée à la fois au degré de substitution et à la position du substituant<sup>5c</sup>.

- La substitution d'un hydrogène par un méthyle sur le carbone  $\beta$  de la double liaison réduit de manière sensible la réactivité de la sulfone (réduction de la constante de vitesse d'un facteur de 800 pour une substitution - non réactivité pour une disubstitution en  $\beta$ ).

- Cette réactivité est réduite d'une manière encore plus marquée lorsqu'on substitue un hydrogène sur le carbone  $\alpha$  de la double liaison (réduction de constante de vitesse d'un facteur de 6500).

### 2° - Additions sur le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 -

Tous les résultats expérimentaux décrits confirment la perte de l'aromaticité au niveau de la partie hétérocyclique<sup>7</sup>. Des additions de type MICHAEL sont possibles avec les amines mais aussi avec tous les nucléophiles usuels<sup>8</sup> :

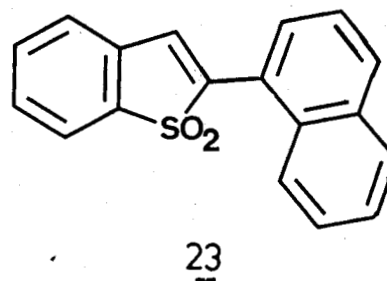
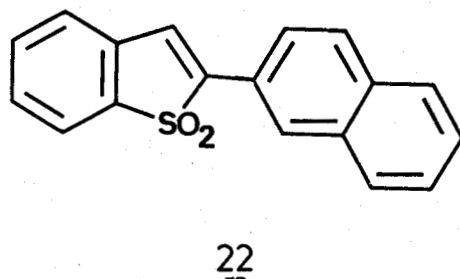
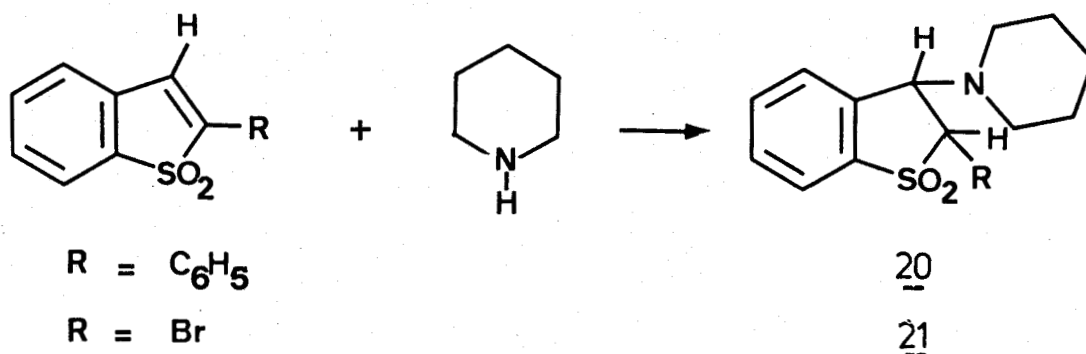


où X = OR, OH, S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Br, NR<sub>2</sub>, CH(COOEt)<sub>2</sub>....

Ce type d'addition a été largement utilisé pour la synthèse de dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1, diversement substitués qui ont fait l'objet de brevets en vue de leur utilisation comme pesticides ou composés à propriétés pharmacodynamiques<sup>9</sup>.

3° - Additions sur les benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 substitués en α du groupement sulfone -

En dehors de l'addition des amines secondaires cycliques sur des phényl-2 benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1, qui a fait l'objet d'un brevet<sup>10</sup>, les dérivés substitués du benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 n'ont pas été étudiés d'une manière systématique. Tout au plus trouve-t-on mention de l'addition des amines sur le bromo-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1<sup>11</sup> et de la non réaction du β-naphtyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1\* 22<sup>12</sup>.



C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de l'addition des amines sur les différents alcoylbenzo[b]thiophène-dioxydes-1,1.

\* Nous avons également vérifié expérimentalement que l'α-naphtyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 23 ne réagissait pas non plus.

ADDITION DES AMINES SUR LES ALCOYLBENZO[b]THIOPHENE-DIOXYDES-1,1

1° - Choix de l'amine -

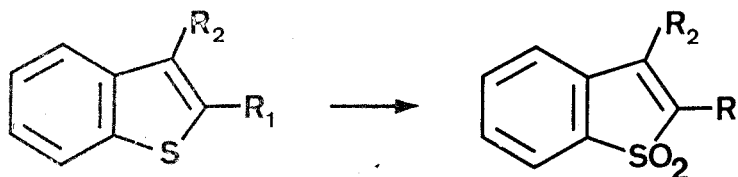
- Si l'on se réfère aux travaux de BORDWELL et de ses collaborateurs<sup>8</sup>, les additions des amines sont rapides à ébullition.

- En tenant compte, d'autre part, des résultats obtenus par McDOWELL et STIRLING<sup>5e</sup>, on peut s'attendre à des réactivités beaucoup plus faibles pour les benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 substitués que pour le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 lui-même\*.

C'est pourquoi nous avons choisi la pipéridine comme réactif nucléophile dans toutes nos additions. C'est en effet avec la pyrrolidine, l'amine la plus réactive lors des additions sur les vinylsulfones<sup>5a</sup>.

2° - Benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 -

L'étude a été réalisée sur plusieurs benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 29 à 33 préparés par oxydation à l'acide péracétique des benzo[b]thiophènes<sup>11</sup> correspondants 24 à 28 :



R <sub>1</sub> = H	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	24	29
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	25	30
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H	26	31
R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = H	27	32
R <sub>1</sub> = i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R <sub>2</sub> = H	28	33

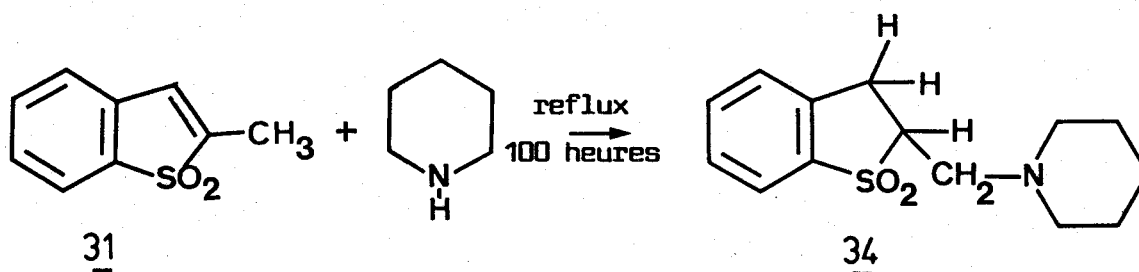
\* Quelques essais de mesures cinétiques effectués pour l'addition de la pipéridine sur le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 en solution dans l'éthanol nous ont permis d'estimer la constante de vitesse à  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 40°C. Cette valeur est faible comparée à celle de la paratolylvinylsulfone valant  $585 \cdot 10^{-5} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 25°C<sup>5e</sup>. Par contre, si l'on considère le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 comme une vinylsulfone substituée en B, la valeur de la constante de vitesse est tout à fait comparable à celle de la paratolylpropénylsulfone<sup>5c</sup> ( $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 25°C).



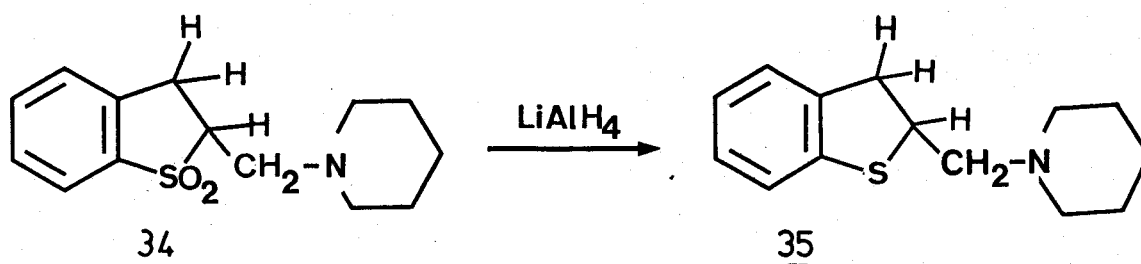
### 3° - Réactions en présence de pipéridine -

3.1. Avec le dérivé méthylé en 3, **29** et le diméthyl-2,3 **30**, il n'y a aucune réaction, même après un reflux de plus de 200 heures.

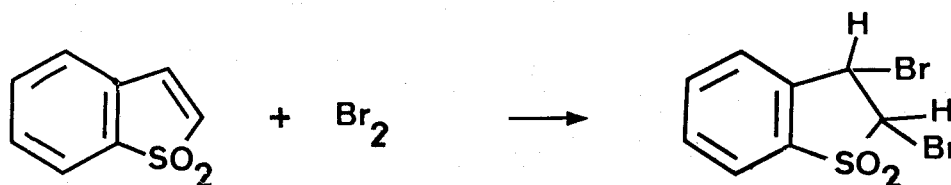
3.2. Le dérivé méthylé en 2, **31** donne, avec la pipéridine, un composé d'addition dihydro **34** dans lequel l'amine se fixe sur le carbone  $\alpha$  de la chaîne latérale et non sur le cycle à cinq chaînons.

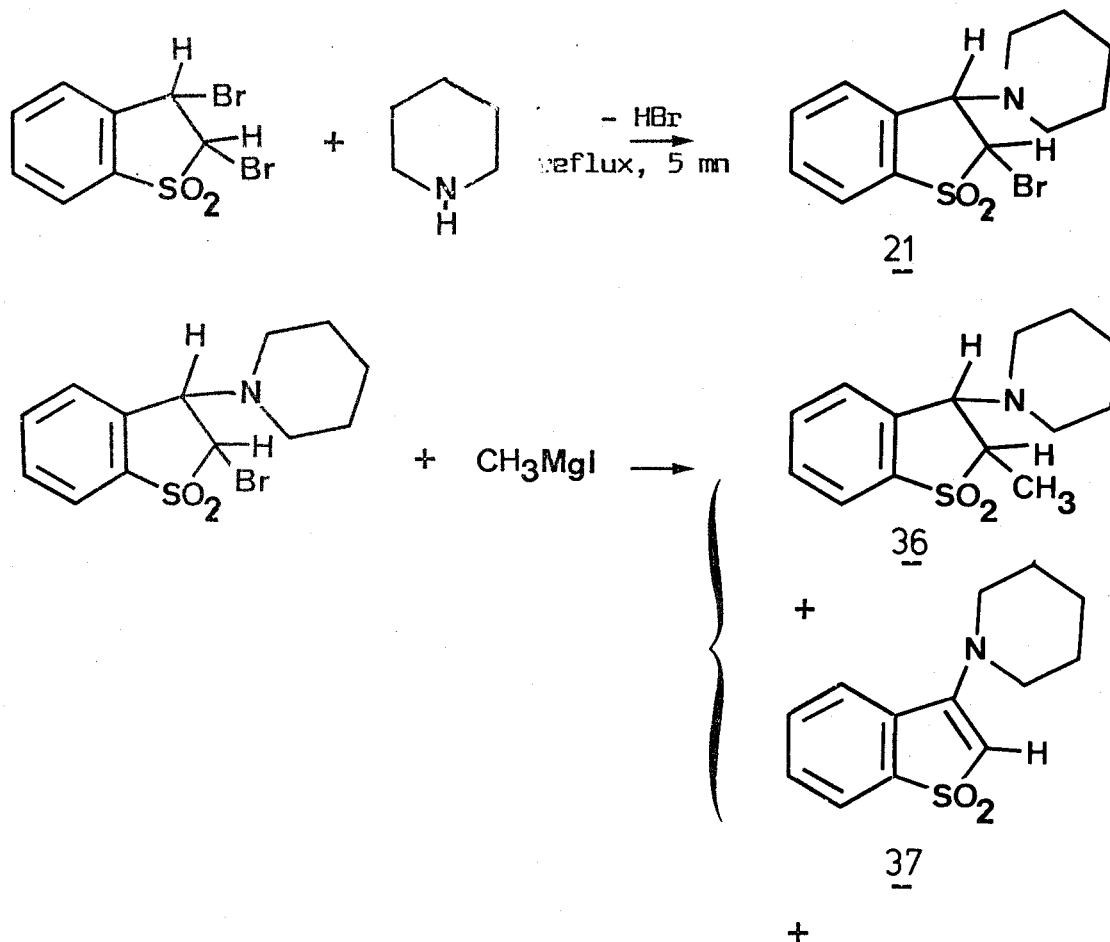


Ce composé peut être facilement réduit en pipéridinométhyl-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène **35** par  $\text{LiAlH}_4$  dans les conditions décrites par VAN ZYL et ses collaborateurs<sup>13</sup>.



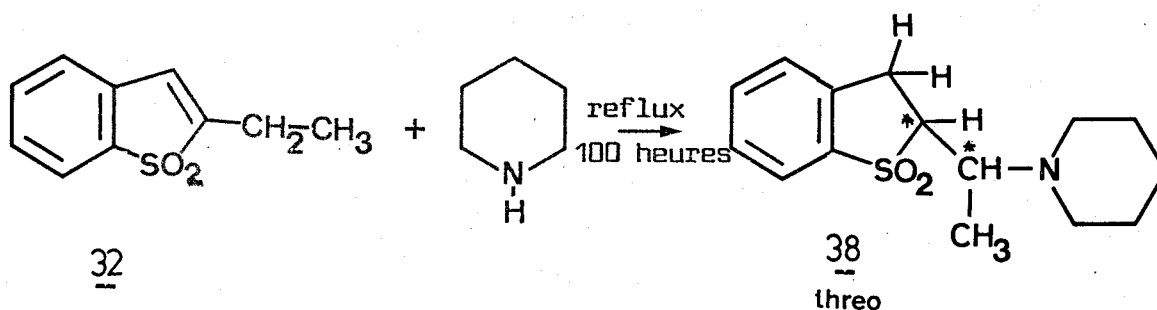
La synthèse du pipéridino-3 méthyl-2 dihydro-2,3 benzo[b] thiophène-dioxyde-1,1 **36**, normalement attendu, a été effectuée en utilisant la séquence suivante :



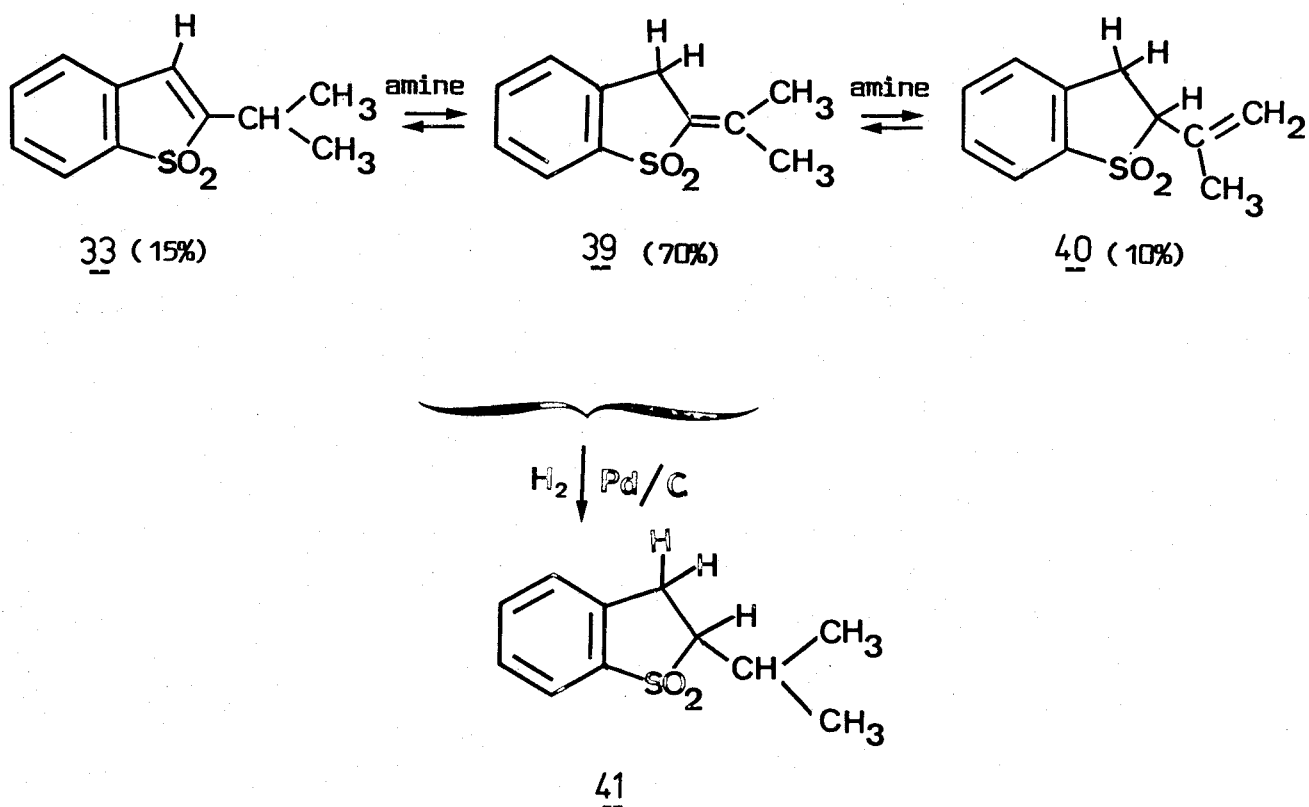


La réaction avec l'iodure de méthylmagnésium donne, avec un très mauvais rendement, un mélange complexe duquel il est possible d'extraire le produit de deshydrohalogénéation 37 et une faible quantité du produit désiré 36.

3.3. Une addition identique se produit avec l'éthyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 32, toujours avec fixation de l'amine sur le carbone  $\alpha$  de la chaîne latérale. Cependant la présence de deux carbonnes asymétriques dans le produit d'addition 38 rend possible la formation de deux diastéréoisomères. Seul le diastéréoisomère threo se forme. Sa structure a été établie, avec certitude, par diffraction des rayons  $\text{X}^{14}$ .



3.4. Dans le cas de l'isopropyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 33, aucun adduit ne se forme. Par contre on obtient un mélange de trois dioxydes 33, 39, 40 résultant de l'isomérisation du produit de départ. Par hydrogénation catalytique (Pd/charbon, 5%) 33, 39 et 40 donnent le même produit de réduction 41.

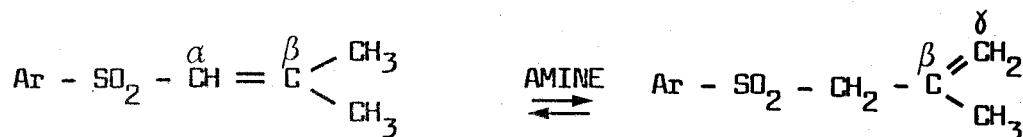


Une telle isomérisation se produit également en présence d'une amine tertiaire telle que la triéthylamine.

DISCUSSION

1° - Cas du méthyl-3 et du diméthyl-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 -

- McDOWELL et STIRLING ont montré que les sulfones insaturées, disubstituées sur le carbone  $\beta$  de la double liaison n'additionnent pas les amines<sup>5e</sup>. Au contraire, elles s'isomérisent par déplacement de la double liaison de  $\alpha\beta$  en  $\beta\delta$

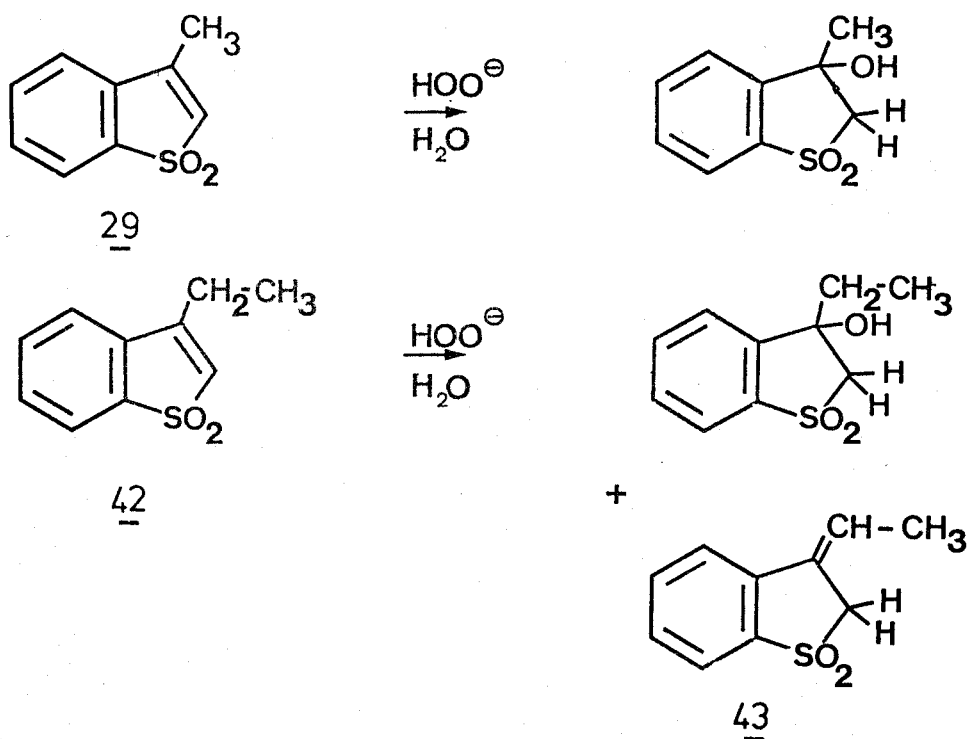


- Le méthyl-3 **29** et le diméthyl-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 **30** sont tous deux disubstitués en  $\beta$  de la double liaison. Il est donc tout à fait concevable qu'ils n'additionnent pas les amines.

Par contre, on ne détecte aucune isomérisation. Ce qui semble indiquer que les sulfones avec un méthylène exocyclique sont très défavorisées dans l'équilibre d'isomérisation.

- Ce fait a déjà été remarqué par MARMOR qui a mis en évidence l'isomérisation de l'éthyl-3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 **42** en **43** lors des réactions en présence d'ion hydroperoxyde<sup>16</sup>, mais pas celle de **29** ni de **30**.

Il est toutefois intéressant de noter que les dérivés substitués en 3, **29** et **42**, s'hydratent en alcools<sup>16</sup> alors qu'ils n'additionnent pas les amines :



2° - Cas des alcoyl-2 benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 -

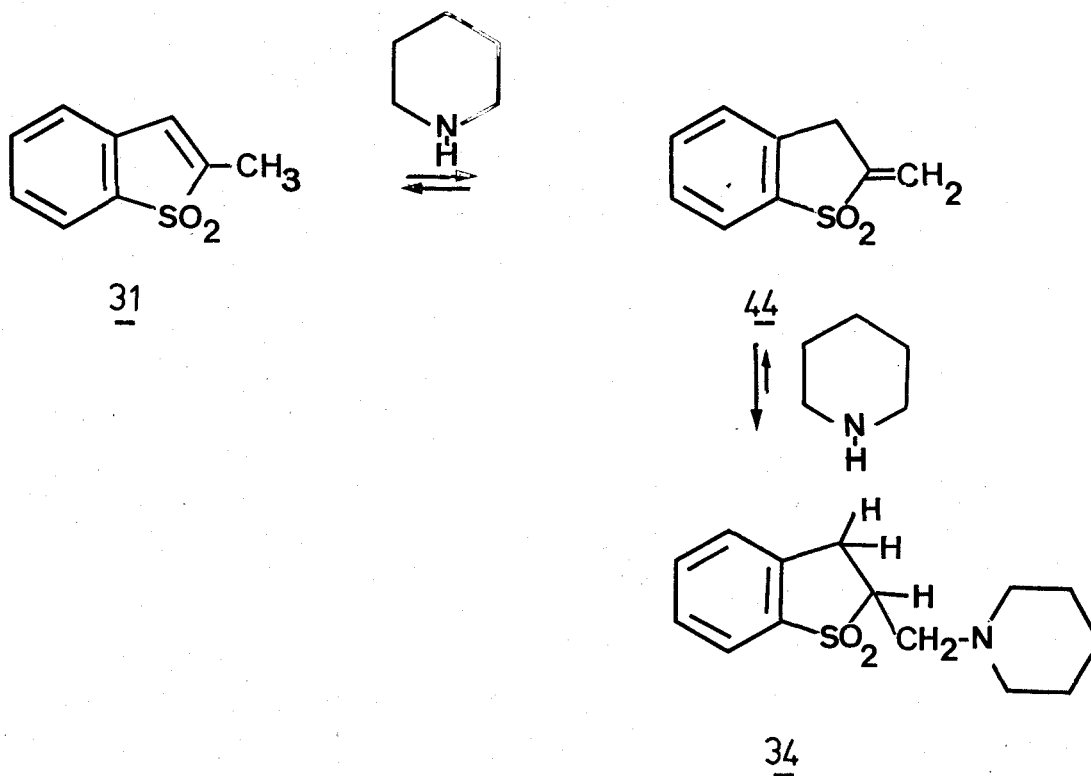
Ces composés sont substitués en  $\alpha$  de la double liaison, ce qui diminue fortement leur réactivité au niveau du carbone 3 de l'hétérocycle (carbone  $\beta$  de la double liaison). Cependant il existe la possibilité d'une isomérisation avec formation d'une double liaison exocyclique qui conserve la conjugaison avec le groupement  $\text{SO}_2$ .

Dans la mesure où cette double liaison est moins encombrée que lorsqu'elle est située dans le cycle, une addition de l'amine peut avoir lieu plus facilement.

2.1. Cas du méthyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1: 31

Une tentative d'isomérisation de 31 en présence de triéthylamine, pour éviter l'addition de l'amine, s'est soldée par un échec. Ce qui montre que là également la formation de l'isomère 44 avec un méthylène exocyclique est défavorisée.

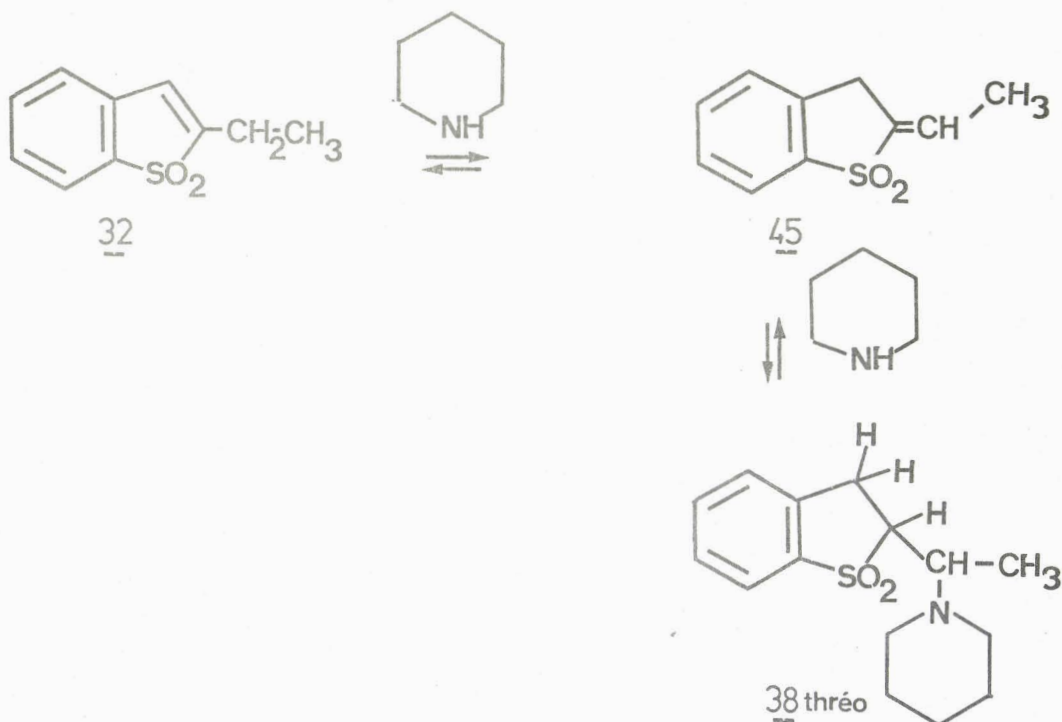
Cependant, même si l'isomère 44 se forme en très faible quantité, il est beaucoup moins encombré en  $\beta$  donc plus réactif que 31, ce qui favorise sa formation aux dépens de 31.



## 2.2. Cas de l'éthyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 32

Dans ce cas encore la formation de l'isomère de position 45 n'a pu être mise en évidence par isomérisation de 32 dans la triéthylamine.

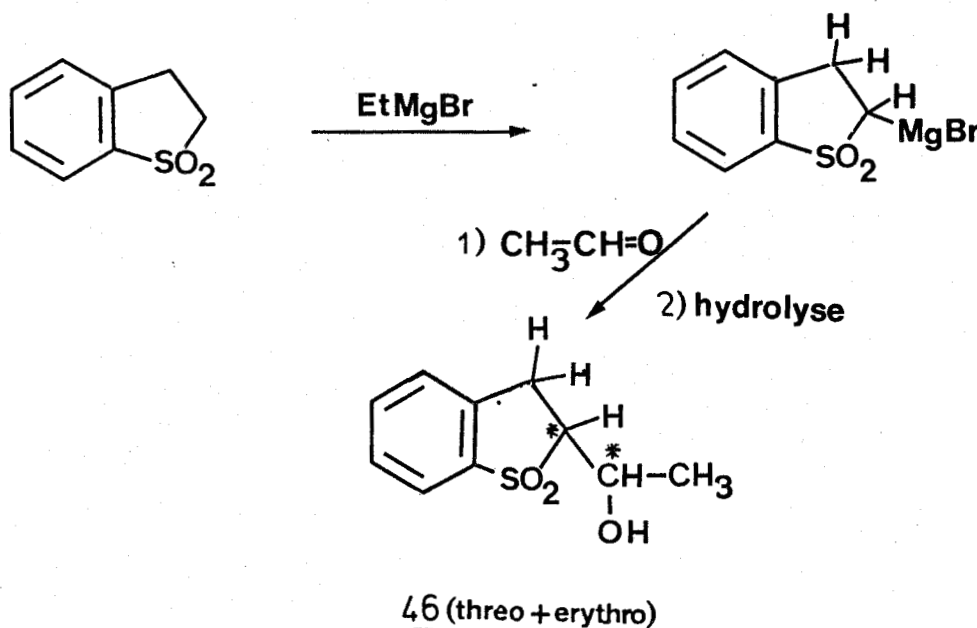
Vis-à-vis de l'addition de la pipéridine 32 et 45 ont le même degré de substitution. On peut tenter d'expliquer l'absence d'addition d'amine sur 32 par le fait que le substituant en  $\beta$  est un noyau aromatique qui pourrait compenser la désactivation de la double liaison, alors que ce n'est pas le cas dans 45



Afin d'essayer de justifier l'hypothèse de l'isomérisation préalable en 45, nous avons effectué la synthèse de cette sulfone et étudié son comportement dans la pipéridine.

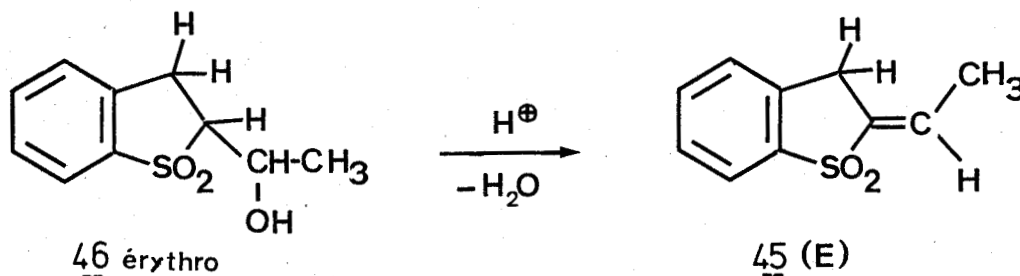
Nous avons utilisé, pour la synthèse, une séquence réactionnelle comparable à celle décrite par TRUCE et KLINGER pour préparer des  $\beta$ -hydroxysulfolanes et les déshydrater en oléfines correspondantes<sup>17</sup>.

La métallation du dihydro-2,3 benzo[b]thiophène dioxyde-1,1 s'effectue facilement avec les organomagnésiens<sup>8b, 18</sup>. Par addition d'éthanal puis hydrolyse, on obtient un mélange 50/50 des deux diastéréoisomères erythro et thréo de la  $\beta$ -hydroxysulfone 46.



Les deux diastéréoisomères sont difficiles à identifier compte-tenu de la complexité de leur spectre de R.M.N.. Toutefois, l'isomère threo étant cristallisé, nous en avons établi la structure exacte par diffraction des rayons X<sup>19</sup>.

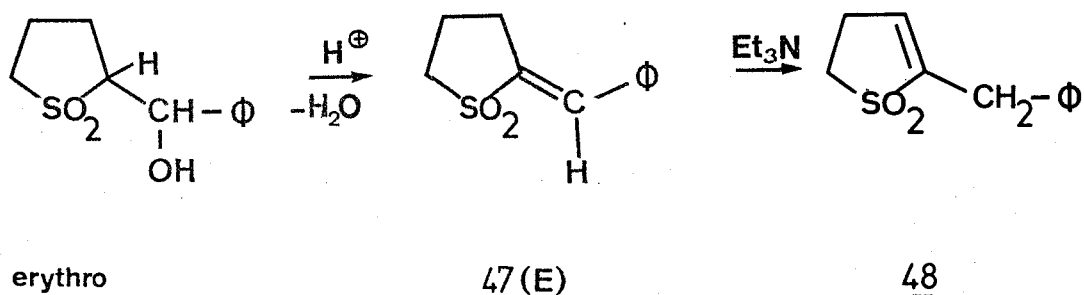
De la même façon que dans le cas des  $\beta$ -hydroxysulfolanes, préparés par TRUCE et KLINGER, seul le diastéréoisomère érythro de 46 se déshydrate\* en présence d'acide minéral pour donner uniquement l'isomère E de la sulfone insaturée 45.



\* L'étude de la déshydratation acido-catalysée des alcools cycliques a permis de proposer un mécanisme d'élimination trans. Ce mécanisme rend compte d'une déshydratation des diastéréoisomères érythro beaucoup plus facile que celle des diastéréoisomères threo<sup>20a</sup>.

Toutefois, les diastéréoisomères threo peuvent se déshydrater en utilisant un H d'un autre site<sup>20a</sup>. 46 threo pourrait, par exemple, se déshydrater en éliminant un H du groupe méthyle, mais ce n'est pas le cas. Pourtant la déshydratation des  $\beta$ -hydroxylsulfones est réputée non régiosélective<sup>20b</sup>.

Le chauffage de la sulfone 45 (E) dans la pipéridine donne rapidement une conversion quasi-totale en éthyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 32 accompagnée d'une faible addition d'amine conduisant à l'adduit 38 thréo. Nous n'avons rencontré l'isomère 45 (Z), ni lors de la déshydratation ni lors des isomérisations en milieu basique de l'isomère (E). Un comportement semblable avait déjà été noté par TRUCE et KLINGER pour les sulfones 47 et 48<sup>17</sup>.



Nous pouvons donc proposer, pour la réaction de l'éthyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 32 avec les amines, un mécanisme faisant intervenir une première étape rapide d'isomérisation suivie d'une étape lente d'addition de l'amine sur l'isomère à double liaison exocyclique.

Si, comme cela semble probable, seul l'isomère 45 (E) se forme lors de l'isomérisation de 32 et si le mécanisme d'addition de l'amine est concerté (addition cis), comme le proposent McDOWELL et STIRLING, cette séquence peut expliquer la formation du seul diastéréoisomère thréo de l'adduit 38.

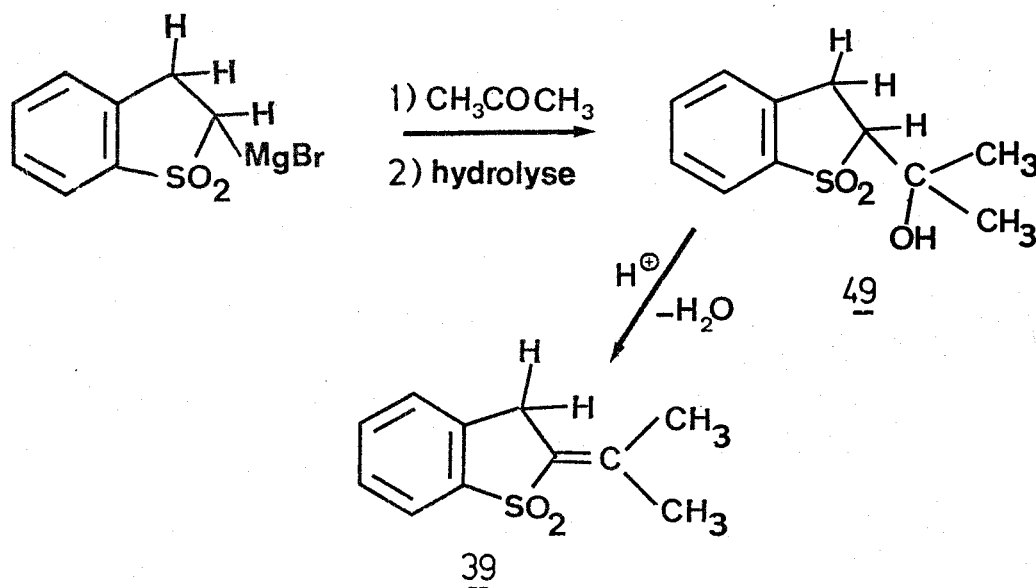
Toutefois, une addition donnant le diastéréoisomère thréo ne peut être considérée comme la preuve d'un mécanisme stéréospécifique car les isomères thréo sont thermodynamiquement plus stables et peuvent être formés par isomérisation de l'isomère érythro<sup>21</sup>.

### 2.3. Cas de l'isopropyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 39

Comme dans les cas précédents, la substitution de l'hydrogène en α dans la double liaison diminue la réactivité et interdit l'addition de l'amine en position 3 dans l'hétérocycle. L'isomérisation conduit essentiellement à la sulfone 39 plus stable que 33 parce que la double liaison γ est tétrasubstituée. Du fait même de ce degré élevé de substitution, la sulfone 39 n'additionne pas les amines.



Comme précédemment, la sulfone **39** peut être préparée par déshydratation acido-catalysée de la  $\beta$ -hydroxysulfone correspondante obtenue par synthèse magnésienne :



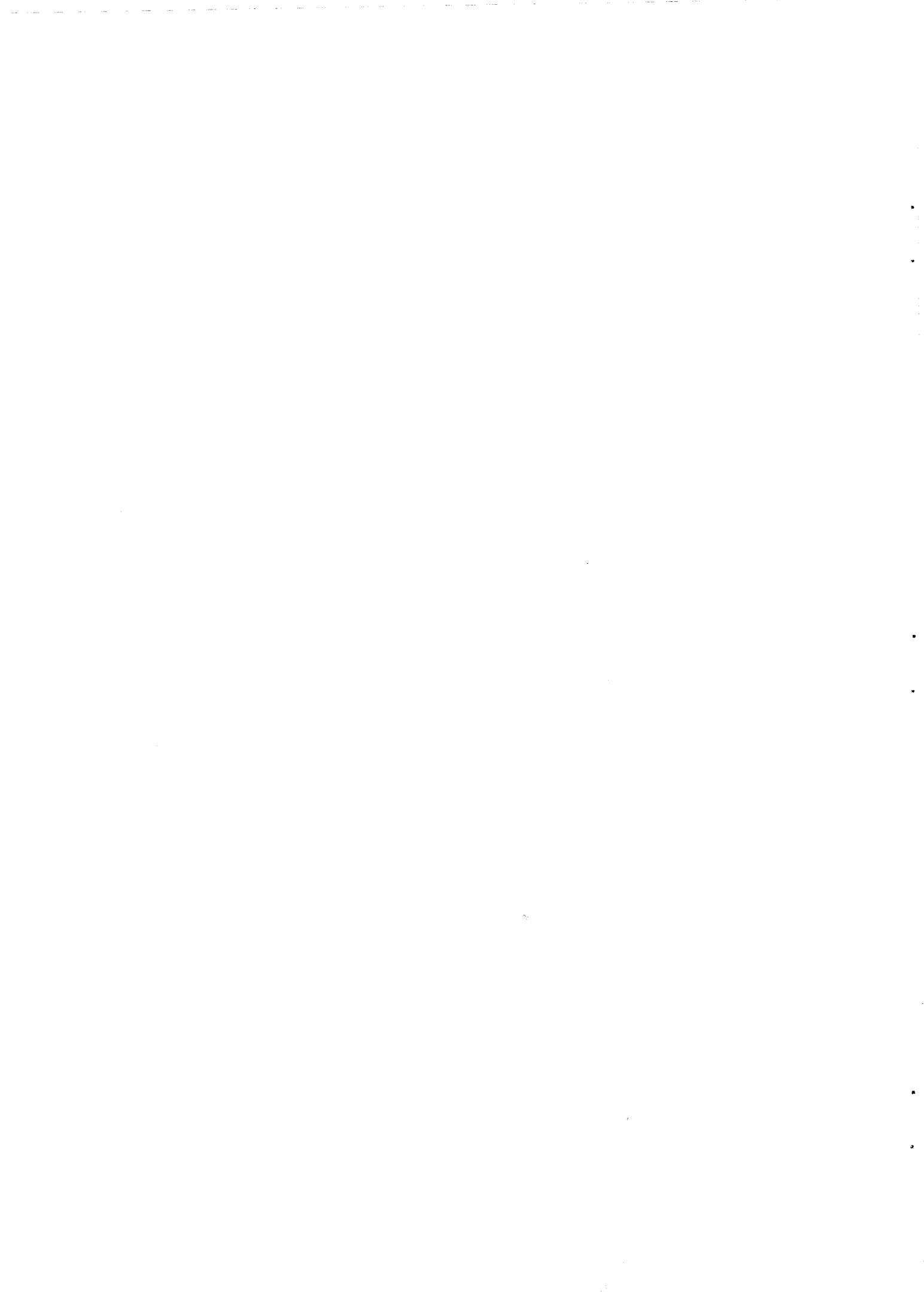
## CONCLUSION

Nous avons mis en évidence un comportement particulier des alcoyl-2 benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 vis-à-vis de l'addition, type MICHAEL, des amines. Dans tous les cas d'addition et même à degré de substitution équivalent de la double liaison, l'isomère à double liaison exocyclique est plus réactif que le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 correspondant.

Cette addition originale permet également d'accéder, après réduction de la fonction sulfone, à des dihydrobenzo[b]thiophènes possédant une fonction amine sur la chaîne latérale. En effet, si la préparation des benzo[b]thiophènes correspondants est relativement aisée<sup>22a</sup>, il est beaucoup plus difficile de les réduire en dérivés dihydro<sup>22b</sup>.

Nous avons également confirmé les travaux de TRUCE et KLINGER en donnant un deuxième exemple de déshydratation acido-catalysée régio et stéréospécifique de  $\beta$ -hydroxysulfone hétérocyclique.

Nous avons enfin montré que, si l'isomérisation de la double liaison en milieu basique est rapide, les isomères des alcoyl-2 benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 possédant une double liaison exocyclique ont une bonne stabilité en milieu acide.



BIBLIOGRAPHIE

1. S. PATAI et Z. RAPPOPORT  
The Chemistry of Alkenes, S. PATAI Ed., Interscience, Londres, 1964  
Tome 1, page 469.
2. H. ZIMMERMANNOVÁ et M. PROCHÁZKA  
Coll. Czech. Chem. Comm., 1965, 30, 286.
- 3? Voir par exemple :  
H.J. BACKER et J. STRATING  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1943, 62, 815.
4. C.S. ARGYLE, S.C. GOADBY, K.G. MASON, R.A. REED, M.A. SMITH et  
E.S. STERN  
J. Chem. Soc. (C), 1967, 2156 (et références citées).
5. S.T. McDOWELL et C.J.M. STIRLING  
a - Part X J. Chem. Soc. (C), 1967, 343.  
b - Part XI ibid 1967, 348.  
c - Part XII ibid 1967, 351.
6. H. SHENHAV, Z. RAPPOPORT et S. PATAI  
J. Chem. Soc. (B), 1970, 469.
7. Voir par exemple  
B. IDDON et R.M. SCROWSTON  
Advances in Heterocyclic Chemistry, A.R. KATRITZKY et A.J. BOULTON  
ed., Academic Press, New York 1970, Volume 11, page 358.
8. a. F. CHALLENGER et P.H. CLAPHAM  
J. Chem. Soc., 1948, 1615.  
b. F.G. BORDWELL et W.H. McKELLIN  
J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1985.
- 9.a. W.H. McKELLIN et F.G. BORDWELL  
U.S. Patent, 1951, 2.557.673 (Chem. Abs., 1952, 46, 153)  
U.S. Patent, 1952, 2.610.183 (Chem. Abs., 1953, 47, 4913).

- b. W.H. Mc.KELLIN, F.G. BORDWELL et O.C. ELMER  
U.S. Patent, 1953, 2.648.677 (Chem. Abs., 1954, 48, 8264).
- c. J.W. CUSIC  
U.S. Patent, 1954, 2.666.762 (Chem. Abs., 1955, 49, 379).  
U.S. Patent, 1954, 2.666.763 (Chem. Abs., 1955, 49, 380).
10. Centre d'Etudes pour l'Industrie Pharmaceutique  
Ger. Offen., 1973, 2.341.894 (Chem. Abs., 1974, 80, 146007 f).
11. F.G. BORDWELL, B.B. LAMPERT et W.H. McKELLIN  
J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1702.
12. A.H. LAMBERTON et P.T. McGRAIL  
J. Chem. Soc., 1963, 1776.
13. G. VAN ZYL, D.C. de JONGH, V.L. HEASLEY et J.W. VAN DYCKE  
J. Org. Chem., 1961, 26, 4946.
14. F. ABRAHAM, J. TREHOUX et P. GRANDCLAUDON  
Acta. Cryst. sous presse.
- 15.a. D.E. O'CONNOR et W.I. LYNESS  
J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 3840.
- b. H.J. BACKER et G.J. de JONGH  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1951, 70, 377.
16. S. MARMOR  
J. Org. Chem., 1977, 42, 2927.
17. W.E. TRUCE et T.C. KLINGER  
J. Org. Chem., 1970, 35, 1834.
18. D.J. CRAM et T.A. WHITNEY  
J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 4651.
19. J. TREHOUX, F. ABRAHAM et P. GRANDCLAUDON  
Acta. Cryst. soumis pour publication.
- 20.a. H. KNÖZINGER  
The Chemistry of the Hydroxyl Group, S. PATAI ed., Interscience,  
Londres, 1971, Tome 2, page 656.
- b. M. JULIA, M. LAUNAY, J.P. STACINO et J.N. VERPEAUX  
Tetrahedron Lettæ 1982, 2465.

21. Ref. 1, page 492.

22.a. Ref. 7, page 290.

b. Ref. 7, page 248.

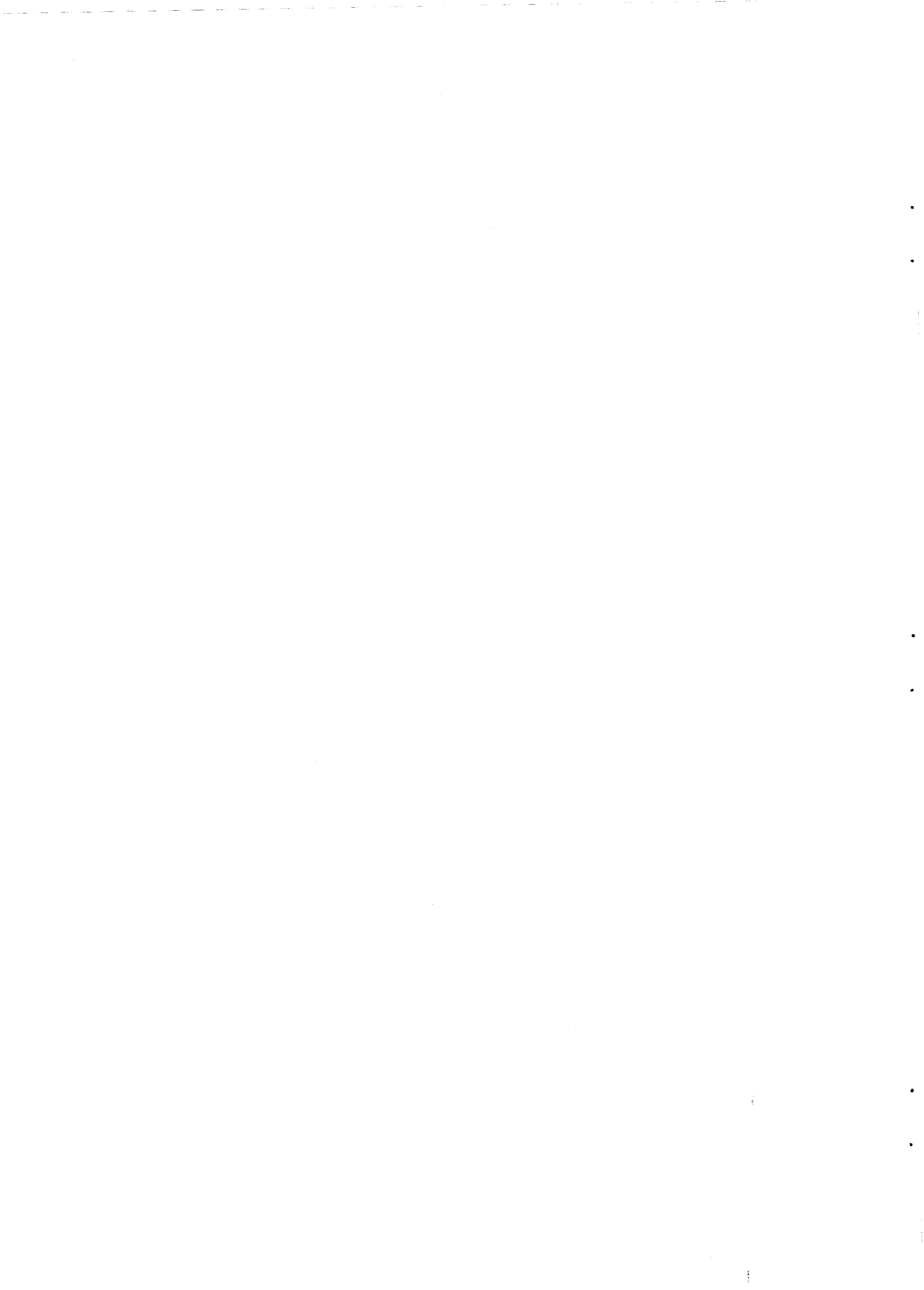
--00000000--



CHAPITRE IV

---

"ADDITION DES AMINES CYCLIQUES SECONDAIRES  
SUR LE BENZO[b]THIOPHENE  
REACTION CATALYSEE PAR LES ANIONS DES AMINES"





Au cours de la partie de notre travail, portant sur les réactions photochimiques du benzo[b]thiophène avec les amines primaires et secondaires, nous avons vérifié que ces amines ne réagissaient pas thermiquement sur l'hétérocycle, même à l'issue d'une ébullition prolongée.

Cette inertie du benzo[b]thiophène se conçoit aisément si on le considère comme hétérocycle parfaitement aromatique. Il reste néanmoins probable que la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> du cycle à cinq chaînons conserve un caractère assez marqué de liaison double.

Vis-à-vis de l'addition nucléophile d'une amine, une telle liaison doit avoir une réactivité très faible puisqu'elle n'est pas désactivée<sup>1</sup>. La réactivité de cette liaison peut être rapprochée de celle de la liaison double du styrène qui, lui non plus, n'additionne pas les amines<sup>2</sup>.

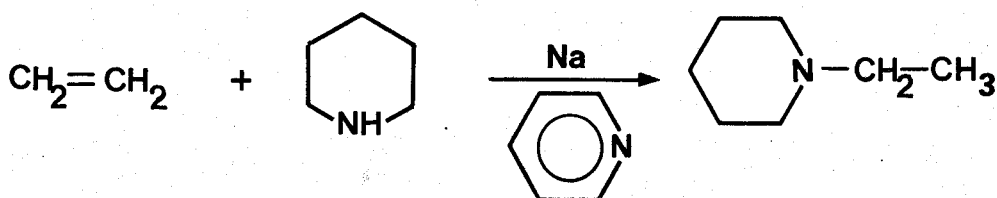
Toutefois, une addition de l'amine sur le styrène devient possible, si elle a lieu en présence de sodium ou de potassium<sup>2</sup>. D'autres exemples d'addition d'amines catalysées par des métaux alcalins apparaissent également dans la littérature<sup>3-6</sup>. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude du comportement des hétérocycles bicycliques condensés -en particulier du benzo[b]thiophène- dans ces mêmes conditions<sup>4</sup>.

### EXEMPLES D'ADDITION D'AMINES SUR LES ALCENES EN PRESENCE DE METAUX ALCALINS

En dehors des travaux effectués sur le styrène<sup>2</sup>, nous avons relevé deux exemples caractéristiques : l'éthylation des amines et l'amination réductive des naphthalènes.

#### 1° - Ethylation des amines -

Une méthode générale permettant d'additionner les amines primaires et secondaires sur l'éthylène a été mise au point<sup>5</sup> ; l'addition de la pipéridine sur l'éthylène, catalysée par le sel de sodium de l'amine, en est un exemple représentatif<sup>5c</sup> :



Cependant, en règle générale, les alcènes plus lourds ne s'additionnent que très difficilement<sup>5a</sup>.

2° - Amination réductive des naphthalènes -

Elle a été mise en évidence au cours de l'élaboration d'une méthode permettant de réduire les hydrocarbures aromatiques par du sodium en présence d'amine<sup>6a</sup> (méthode de réduction type BIRCH<sup>7</sup>).

Lors du traitement du naphthalène dans ces conditions, EISENBRAUN et ses collaborateurs ont détecté, à côté de produits de réduction divers, des adduits dérivant d'une addition de l'amine sur l'un de ces produits de réduction<sup>6b,c</sup> :

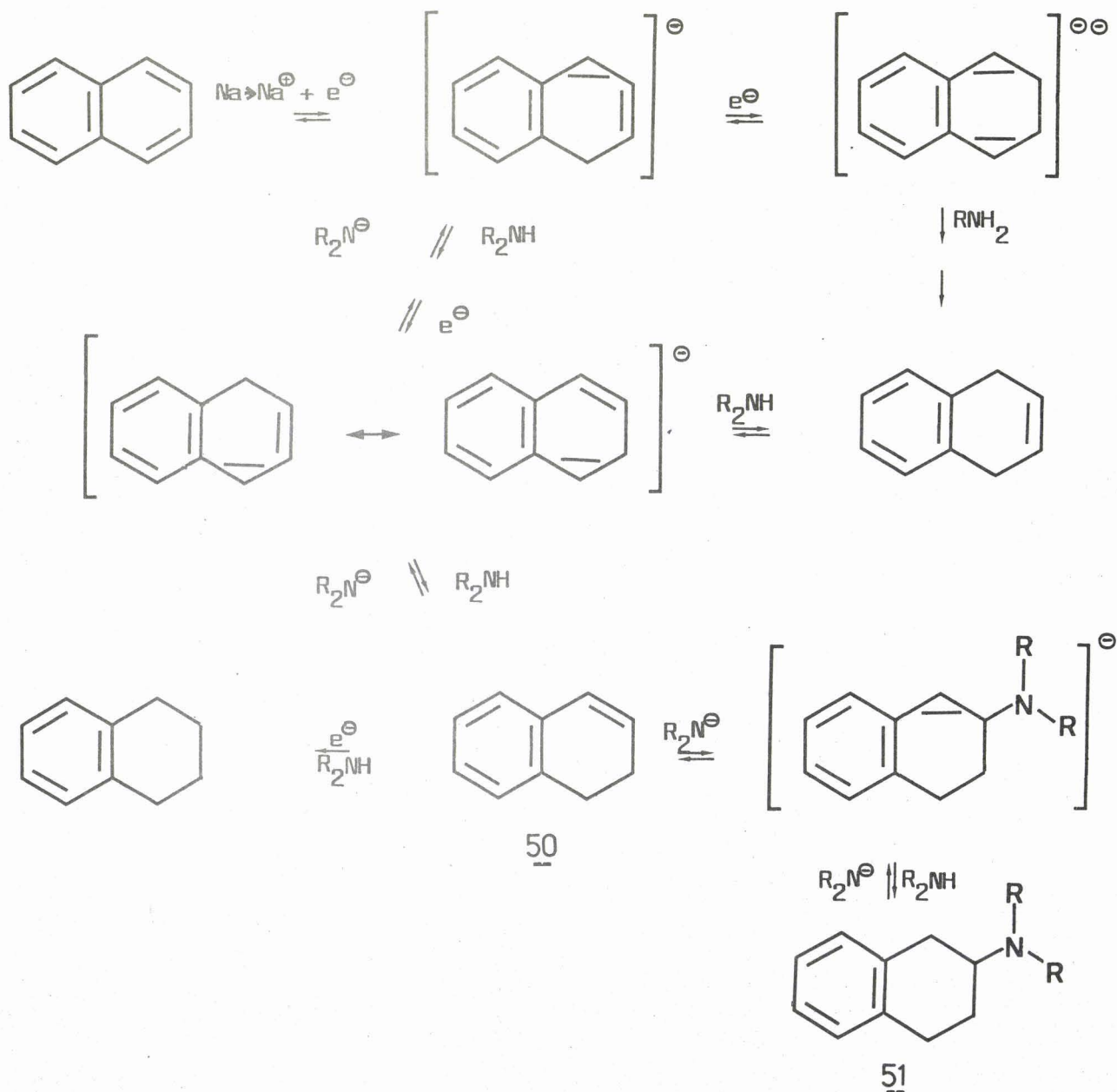




TABLEAU I : ADDITION DES AMINES SUR LES BENZO[b]THIOPHENES

	AMINE	BENZO[b]THIOPHENE RECUPERE	PRODUIT D'ADDITION <sup>(a)</sup>
Benzo[b]thiophène	Pyrrolidine <sup>(b)</sup>	10%	52 (50%)
	Pipéridine <sup>(b)</sup>	12%	53 (51%)
	Pipéridine <sup>(c)</sup>	21%	53 (46%)
	Morpholine <sup>(b)</sup>	15%	54 (45%)
	Morpholine <sup>(d)</sup>	29%	54 (41%)
	Diéthylamine <sup>(b)</sup>	75%	60 (5%)(e)
Méthyl-3benzo[b]thiophène	Pyrrolidine <sup>(b)</sup>	5%	55 (52%)
	Pipéridine <sup>(b)</sup>	4%	56 (55%)
	Morpholine <sup>(b)</sup>	12%	57 (42%)
	Propylamine <sup>(b)(f)</sup>	5%	58 (2%)(e)
	Cyclohexylamine <sup>(b)(f)</sup>	72%	59 (4%)(e)

(a) Rendement mesuré par rapport au benzo[b]thiophène de départ.

(b) Réaction en présence de sodium granulé.

(c) Anion formé par réaction de l'amine avec le n-butyllithium.

(d) Anion formé par réaction de l'amine avec NaH.

(e) Non isolé -caractérisé par spectroscopie de masse-

(f) Réaction à température ambiante (20°C).



Par contre, ni le méthyl-2 benzo[b]thiophène, ni le diméthyl-2,3 benzo[b]thiophène, ni le benzo[b]furanne, ni l'indole, ni le benzo[b]-sélénophène ne donnent d'addition. La majeure partie de l'hétérocycle est alors récupérée intacte sauf dans le cas du benzo[b]sélénophène qui est largement réduit en éthylbenzène.

Une addition identique se produit sur le benzo[b]thiophène et le méthyl-3benzo[b]thiophène, si on forme l'anion de l'amine secondaire par réaction d'une fraction de l'amine avec du n-butyllithium ou de l'hydrure de sodium.

La présence d'amine sous forme protonée est indispensable à la formation du produit d'addition. Il ne se forme d'adduit ni avec l'amidure de sodium  $\text{NaNH}_2$  en dispersion dans le toluène ni avec le sel de lithium de la pipéridine dans le cyclohexane.

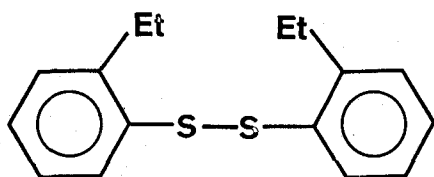
## 2° - Cas des autres amines -

### 2.1. Propylamine : amine primaire légère :

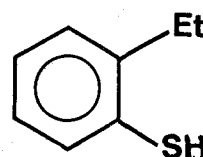
Cette amine est utilisée, comme amine primaire légère, lors des réductions de type BIRCH<sup>7a</sup>.

Il n'est pas étonnant de constater qu'à 40°C, en présence de sodium granulé et de propylamine, le benzo[b]thiophène soit essentiellement réduit en éthylbenzène et le méthyl-3 benzo[b]thiophène en isopropylbenzène (cumène).

A 20°C, dans les mêmes conditions, le benzo[b]thiophène est réduit en éthylbenzène (60%) et en disulfure d'ortho-éthylphényle **61** (10%). Il est curieux de constater que nous n'avons pas obtenu d'éthyl-2 thiophénol **62**, alors que ce produit se forme lors de la réduction du benzo[b]-thiophène dans des conditions beaucoup plus douces, avec le système sodium, éthanol, ammoniac<sup>B</sup>.



61



62

A 20°C, dans le cas du méthyl-3 benzo[b]thiophène, nous avons pu mettre en évidence, à côté de la formation de cumène, une conversion de 2% en N-propylamino-2 méthyl-3 dihydro-2,3 benzo[b]-thiophène 58. Nous n'avons pas réussi à améliorer ce taux de conversion.

2.2. Autres amines primaires et amines secondaires acycliques :

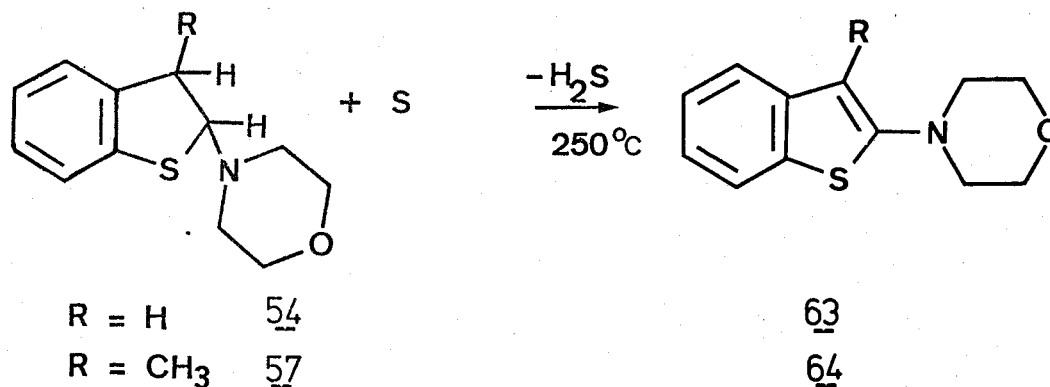
Avec ces amines (par exemple : cyclohexylamine d'une part et diéthylamine d'autre part), la réduction du benzo[b]thiophène est limitée lorsqu'on travaille en présence de sodium granulé. Cependant, il ne se forme que de très faibles quantités de produits d'addition (<5%).

En formant l'anion de l'amine avec du butyllithium\* ou NaH, les produits de réduction du benzo[b]thiophène disparaissent mais la conversion en produit d'addition ne s'améliore pas.

2.3. Nous avons également essayé de provoquer l'addition d'autres nucléophiles sur le benzo[b]thiophène : sels d'alcools, de thiols ou de thiophénol ; aucune n'a donné de résultats positifs, quelles que soient les conditions expérimentales utilisées.

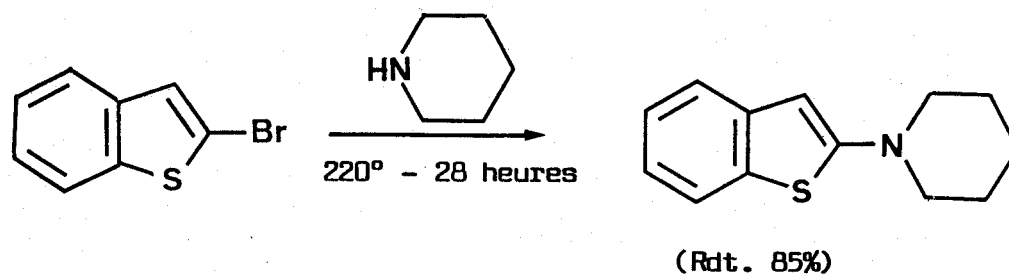
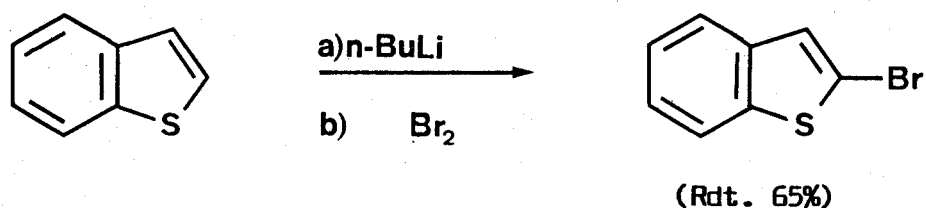
3° - Deshydrogénation des produits d'addition -

Lors des réactions avec les amines secondaires cycliques, il se forme systématiquement une faible quantité (moins de 1% par rapport au benzo[b]thiophène) d'alcoylamino-2 benzo[b]thiophène. La présence de ce produit s'explique par une réaromatisation du produit d'addition. La deshydrogénation s'effectue d'ailleurs facilement par chauffage des adduits en présence de quantités stoechiométriques de soufre<sup>10</sup>.

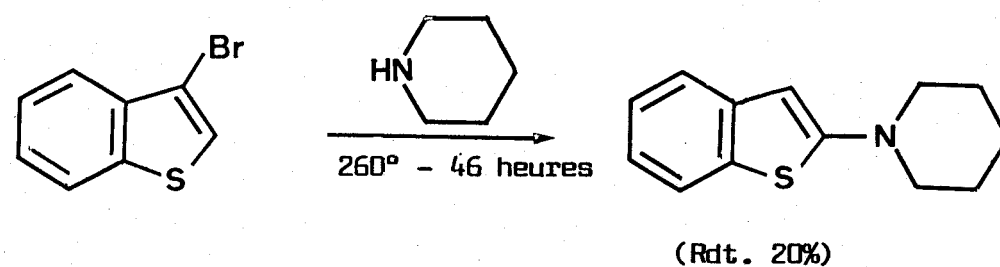
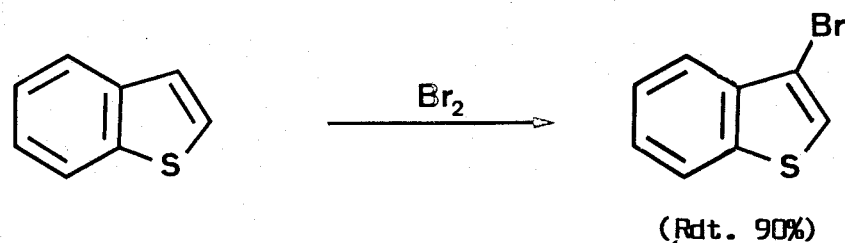


\* De plus, le n-butyllithium réagit avec les amines primaires pour donner des imines et des produits d'addition sur ces imines.

Cette réaction ouvre une nouvelle voie de synthèse pour ce type d'alcoylamino-2 benzo[b]thiophènes et d'alcoylamino-2 méthyl-3 benzo[b]thiophènes, dont on ne connaît actuellement qu'une méthode de préparation à partir des bromobenzo[b]thiophènes<sup>11</sup>.



ou



## DISCUSSION

1° - A partir des résultats expérimentaux obtenus, on peut constater un comportement singulier du benzo[b]thiophène par rapport aux autres hétérocycles bicycliques condensés. Il a, en effet, tendance à se comporter comme un phényléthylène (nous avons également constaté cette tendance pour le benzo[b]thiophène excité à l'état singulet -Chapitre II-). Nous n'avons pas d'explication satisfaisante à cette originalité, si ce n'est une perturbation provoquée dans la molécule par la présence d'orbitales d pour l'atome de soufre\*.

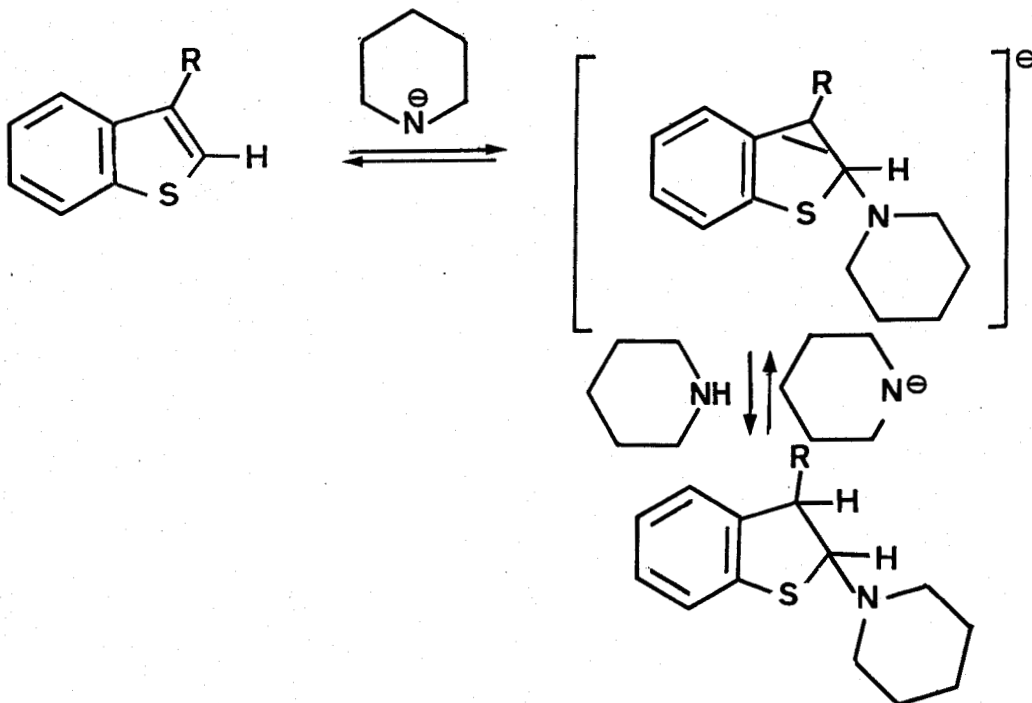
L'inertie du méthyl-2 benzo[b]thiophène et du diméthyl-2,3 benzo[b]thiophène, vis-à-vis de l'addition de l'amine, s'explique facilement par l'encombrement stérique de la position 2 où attaque le nucléophile ; ce fait a également été constaté par EISENBRAUN et ses collaborateurs pour certains naphthalènes substitués sur les deux noyaux<sup>6c</sup>.

2° - L'addition de l'anion de l'amine peut être avancée comme première étape puisque la réaction a lieu aussi bien en présence de sodium qu'en présence de sels obtenus par réaction de l'amine avec diverses bases (n.BuLi, NaH).

L'amine est ensuite nécessaire pour protoner le carbanion intermédiaire :

\* La position d'attaque d'un nucléophile fort sur le benzo[b]thiophène peut être prédite en utilisant le traitement de calcul : "United Treatment of the Transition State in the Reactions of Unsaturated Molecules" avec deux modèles pour l'atome de soufre. Les prévisions sont en accord avec les résultats expérimentaux<sup>12</sup> (voir Annexe au chapitre).





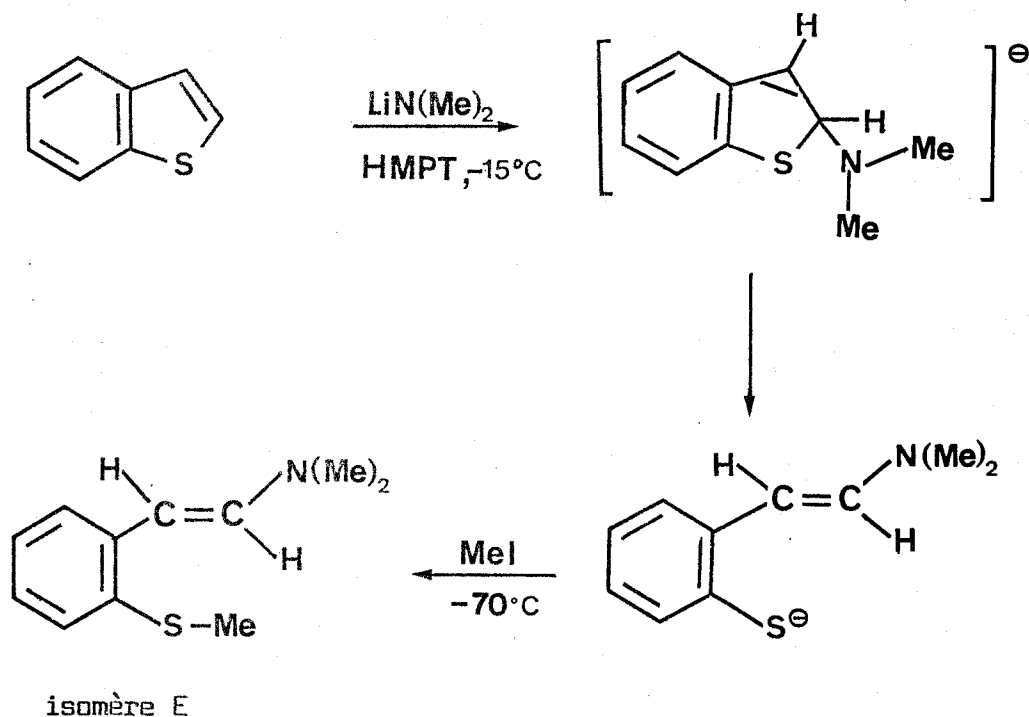
Deux résultats vont dans le sens d'un tel mécanisme :

- l'absence d'adduit lors des réactions effectuées avec l'anion sans l'amine,
- la stéréochimie des produits obtenus à partir du méthyl-3 benzo[b]thiophène.



2.1. Dans nos conditions de travail nous n'avons détecté la formation d'aucun produit d'addition lorsqu'il n'y a pas présence d'amine libre en même temps que son anion.

KLOOSTERZIEL et ses collaborateurs signalent une ouverture électrocyclique du benzo[b]thiophène lors de l'addition de diméthylamidure de lithium dans l'H.M.P.T. à basse température<sup>13</sup>.

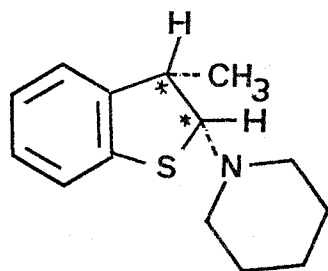


Comme nous travaillons à température plus élevée et dans un solvant non polaire, la formation du carbanion intermédiaire, mais aussi son ouverture, sont peu favorisées ; ce qui peut expliquer l'absence de réaction.

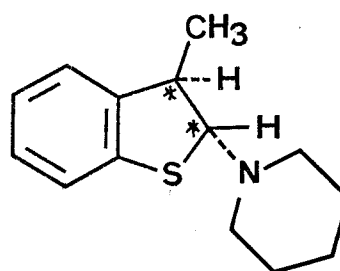
Par contre, en présence d'amine libre en excès, le carbanion peut être protoné et la réaction évolue vers la formation du produit d'addition dihydro.

2.2. Pour les produits d'addition formés à partir du méthyl-3 benzo[b]thiophène, deux diastéréoisomères peuvent être attendus :

ex :



cis



trans

Nous avons constaté que, dans tous les cas, il se forme un mélange de deux diastéréoisomères dans lequel l'isomère trans prédomine largement\*. Ce qui est plutôt en faveur d'un mécanisme faisant intervenir un carbanion comme intermédiaire, puisque dans un tel cas la réaction évolue vers un mélange dans lequel l'isomère le moins encombré prédomine<sup>14</sup>.

3° - On retrouve, pour ce type d'addition, l'ordre de réactivité des amines habituellement rencontré dans les réactions de type MICHAEL. Les amines secondaires cycliques ont toujours été décrites comme beaucoup plus réactives que les autres<sup>16</sup> et c'est particulièrement vrai dans notre exemple puisqu'elles seules donnent des rendements d'addition acceptables. Cette réactivité particulièrement élevée tient probablement au faible encombrement stérique provoqué par le cycle au niveau de l'azote.

## CONCLUSION

Nous avons mis en évidence, pour le benzo[b]thiophène, un comportement semblable à celui d'un styrène vis-à-vis des additions de nucléophiles. Ce comportement original, puisqu'on ne le retrouve pas pour les autres hétérocycles bicycliques condensés, doit tenir à la présence de l'atome de soufre dans la molécule.

Du point de vue synthèse nous sommes en mesure de proposer :

- d'une part une voie originale permettant de préparer les alcoylamino-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène qui n'étaient pas encore connus,
- d'autre part, une nouvelle voie d'accès aux alcoylamino-2 benzo[b]thiophènes.

\* Les isomères cis et trans des produits d'addition 55 à 59 n'ont pas été séparés. Ils ont été identifiés par analyse de la partie du spectre de R.M.N. concernant les protons en position 2, en se basant sur les données de la littérature<sup>15</sup> :

- $^3J_{2,3}$  pour les protons 2 et 3 cis  $>$   $^3J_{2,3}$  pour les protons 2 et 3 trans.
- H(2) blindé par le méthyle en position cis (cas de l'isomère trans).

Seule l'utilisation restrictive d'amines secondaires cycliques semble constituer un obstacle à la généralisation des diverses réactions décrites dans ce chapitre.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- 1.a. S. PATAI et Z. RAPPOPORT  
The Chemistry of Alkenes, S. PATAI ed., Interscience, Londres  
Tome 1, page 469.
- b. H. SHENHAV, Z. RAPPOPORT et S. PATAI  
J. Chem. Soc. (B), 1970, 469.
2. R. WEGLER et G. PIEPER  
Ber., 1950, 83, 1.
- 3.a. H. BESTIAN  
Annalen, 1950, 566, 210.
- b. A.P. STUART et C.E. SCOTT  
U.S. Patent, 1964, 3.118.398 (Chem. Abs., 1964, 60, 9167).
- c. I.G. FARBEN IND.  
Brevet Français, 1928, 662.431 (Chem. Abs., 1930, 24, 377).
4. P. GRANDCLAUDON et A. LABLACHE-COMBIER  
J. Org. Chem., 1978, 43, 4379.
- 5.a. R.D. CLOSSON, J.P. NAPOLITANO, G.G. ECKE et A.J. KOLKA  
J. Org. Chem., 1957, 22, 646.
- b. R.D. CLOSSON, A.J. KOLKA et W.B. LIGETT  
U.S. Patent, 1956, 2.750.417 (Chem. Abs., 1956, 50, 15574).
- c. J. WOLLENSAK et R.D. CLOSSON  
Org.Synth. Coll. Vol. V, 1973, 575.
- 6.a. E.J. EISENBRAUN et H. HALL  
Chem. Ind. (London), 1971, 1158.
- b. R.C. BANSAL, E.J. EISENBRAUN et P.W.K. FLANAGAN  
J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1837.

- c. E.J. EISENBRAUN, R.C. BANSAL, D.V. HERTZLER, W.P. DUNCAN, P.W.K. FLANAGAN et C.M. HAMMING  
J. Org. Chem., 1970, 35, 1265.
7. Voir par exemple :
- a. R.A. BENKESER, R.K. AGNIHOTRI, M.L. BURROUS, E.M. KAISER, J.M. MALLAN et P.W. RYAN  
J. Org. Chem., 1964, 29, 1313.
- b. L.E. HARRIS, D.V. HERTZLER, D.C. DERMER et E.J. EISENBRAUN  
J. Org. Chem., 1972, 37, 3039 (et références citées).
- c. Ref. 6c (et références citées).
8. W. HÜCKEL et I. NABIH  
Chem. Ber., 1956, 89, 2115.
9. W.F. ERICKSON et H.G. RICHEY Jr.  
Tetrahedron Letters, 1972, 2811.
10. B. IDDON et R.M. SCROWSTON  
Advances in Heterocyclic Chemistry, A.R. KATRITZKY et A.J. BOULTON ed., Academic Press, New York 1970, Volume 11, page 249.
11. K.R. BROWER et E.D. AMSTUTZ  
J. Org. Chem., 1954, 19, 411.
12. P. KARAFILOGLOU  
Travaux non publiés.
- 13.a. A.E.M. BEYER et H. KLOOSTERZIEL  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1977, 96, 178.
- b. H. KLOOSTERZIEL et J.A.A. VAN DRUNEN  
Tetrahedron Letters, 1973, 1023.
14. Ref. 1a page 492.
- 15.a. L.M. JACKMAN et S. STERNEHELL  
Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, II<sup>ème</sup> édition, Pergamon Press, Oxford 1973, pages 233 à 236.

b. Voir aussi par exemple :

**S.S. HIXSON**

J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 4866.

**J. PALADINI et J. CHUCHE**

Bull. Soc. Chim. France, 1974, 197.

**J.J. CRISTOL, T.W. RUSSEL, J.R. MOHRIG et D.C. FLORDE**

J. Org. Chem., 1966, 31, 581.

16. **S.T. McDOWELL et C.J.M. STIRLING**

J. Chem. Soc. (C), 1967, 343.





ANNEXE AU CHAPITRE IV

UNE APPROCHE POUR EXPLIQUER L'ATTAQUE  
D'UN NUCLEOPHILE EN POSITION 2

SUR LE BENZO[b]THIOPHENE<sup>a</sup>

Une étude comparative a été effectuée pour l'attaque d'un nucléophile sur le benzo[b]thiophène **B** et sur le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 **BO**<sub>2</sub>.

Pour ces deux cas, on considère le premier stade de la réaction, c'est-à-dire l'attaque du nucléophile et on applique le "United Treatment of the Transition State in the Reactions of Unsaturated Molecules" de O. CHALVET<sup>b</sup> qui a donné d'excellentes prédictions dans de nombreux cas<sup>c</sup>.

Dans l'hypersystème réactif-substrat, le réactif R est considéré comme un hétéroatome auquel est attribué une intégrale de COULOMB  $\alpha_R = \alpha_C + h_R \beta_{C-C}$  et une intégrale de liaison  $\beta_{R-C} = k_{R-C} \beta_{C-C}$  avec le carbone de chaque position p du substrat susceptible d'être attaqué par le nucléophile. On effectue alors le calcul des énergies E(p) de l'hypersystème pour chaque position p. Plus l'énergie est basse, plus la possibilité d'attaque est grande.

Comme on ne connaît pas exactement l'intégrale  $\alpha_R$  du nucléophile, on fait varier  $h_R$  dans l'intervalle  $-3 \leq h_R \leq 4$

Les nucléophiles forts de nos réactions seront représentés par les valeurs élevées de  $h_R$ .

### MODELE 1

- Pour les intégrales  $\alpha_S = \alpha_C + h_S \beta_{C-C}$  correspondant à l'atome de soufre, on a fait varier  $h_S$  ( $h_S = 1,25 ; 1,50 ; 2,00 ; 2,50$ ) en considérant un effet inductif aux positions voisines de  $0,1 h_S^d$ .
- Pour les intégrales  $\beta_{S-C} = k_{S-C} \beta_{C-C}$  on a attribué les valeurs  $0,60 ; 0,40 ; 0,20 ; 0,02$  à  $k_{S-C}$ .
- Les valeurs basses de  $h_S$  et les valeurs hautes de  $k_{S-C}$  décrivent le benzo[b]thiophène **B** ; les valeurs hautes de  $h_S$  et les valeurs plus basses de  $k_{S-C}$  décrivent le dioxyde **BO<sub>2</sub>**.
- Les calculs ont été effectués pour toutes les combinaisons de  $h_S$  et  $k_{S-C}$ .

### MODELE 2

On a répété le calcul en considérant le modèle de H.C. LONGUET-HIGGINS<sup>e</sup> pour l'atome de soufre (deux orbitales  $pd^2$  hybrides ayant  $h_S^I = h_S^{II} = 0 ; k_{C-S^I} = k_{C-S^{II}} = 0,80 ; k_{S^I-S} = 1$ ).

### RESULTATS

Les résultats ont été portés sur des courbes décrivant la variation d'énergie relative  $E_{(3)} - E_{(p)}$  en fonction de  $h_R$ .

Les courbes des figures 1 à 3 décrivent trois exemples représentatifs des différents calculs effectués.

#### 1° - Benzo[b]thiophène : B -

Les courbes de la figure 1 ont été tracées à partir des valeurs obtenues par le modèle de calcul n°1 en utilisant les paramètres :

$$h_S = 1,25$$

$$k_{S-C} = 0,40$$

Les courbes de la figure 2 utilisent les valeurs obtenues à partir du modèle de LONGUET-HIGGINS.

Les nucléophiles forts utilisés pour nos réactions sont représentés par les valeurs élevées de  $h_R$  dans l'intégrale  $\alpha_R = \alpha_C + h_R \beta_{C-C}$ . Dans les deux cas, c'est en position 2 que l'hypersystème benzo[b]thiophène-nucléophile a la plus faible énergie, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

### 2° - Benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : $BO_2$ -

$BO_2$  est décrit dans le modèle de calcul n°1 en utilisant les paramètres suivants :

$$h_S = 2,50$$

$$k_{S-C} = 0,02$$

Les résultats sont portés sur la figure n° 3.

Dans ce cas, c'est en position 3 que l'hypersystème possède la plus faible énergie. C'est effectivement sur le carbone n°3 que le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 additionne les nucléophiles.

### CONCLUSION

Pour les nucléophiles forts, la position la plus probable pour l'attaque sur le benzo[b]thiophène est le carbone 2, que l'on considère le modèle 1 ou le modèle 2.

En passant au benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 (soit en augmentant  $h_S$ , soit en diminuant  $k_{S-C}$ ) le site d'attaque le plus probable devient le carbone 3. Ce changement est encore plus net si l'on augmente  $h_S$  en même temps que l'on diminue  $k_{S-C}$ .

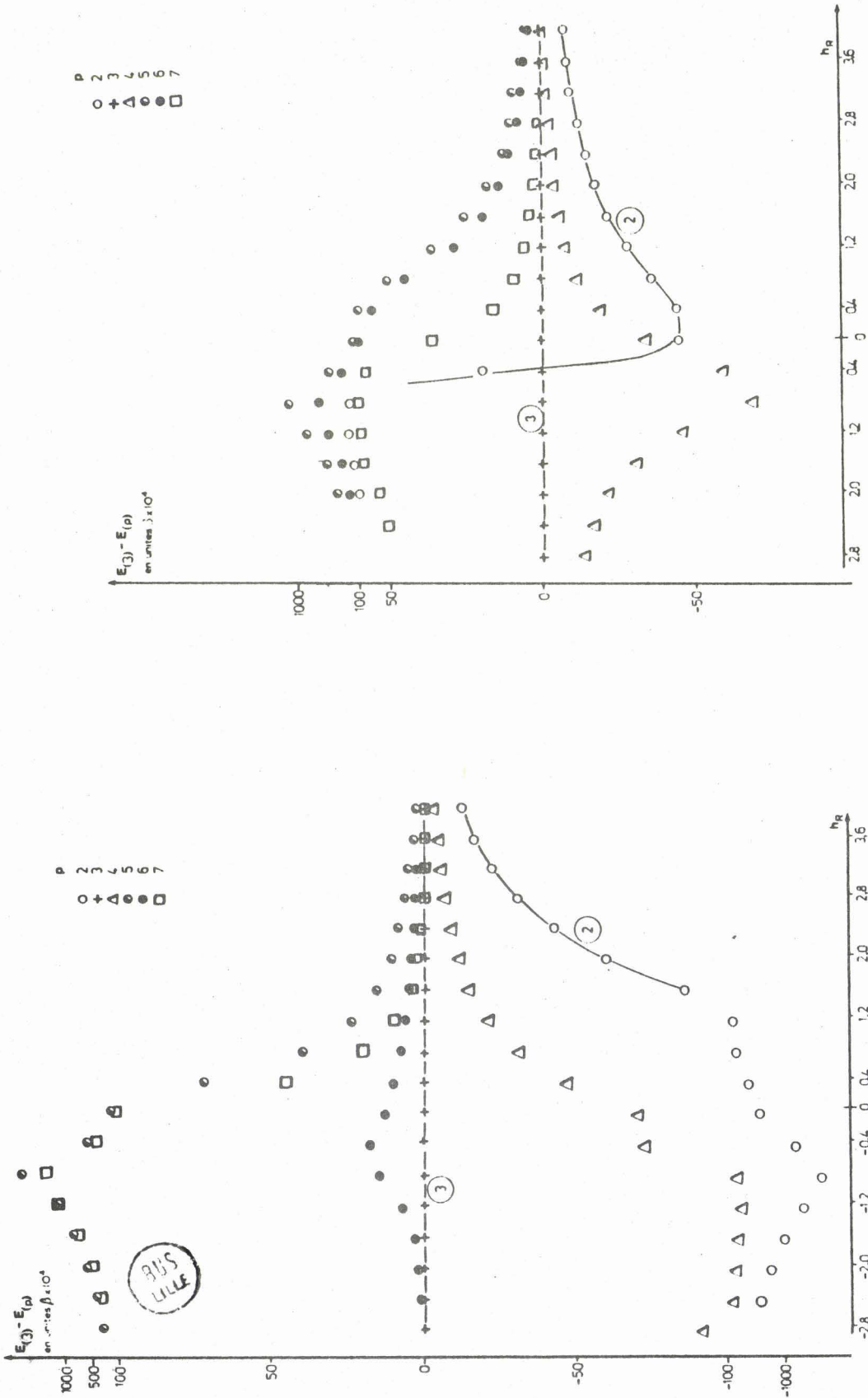
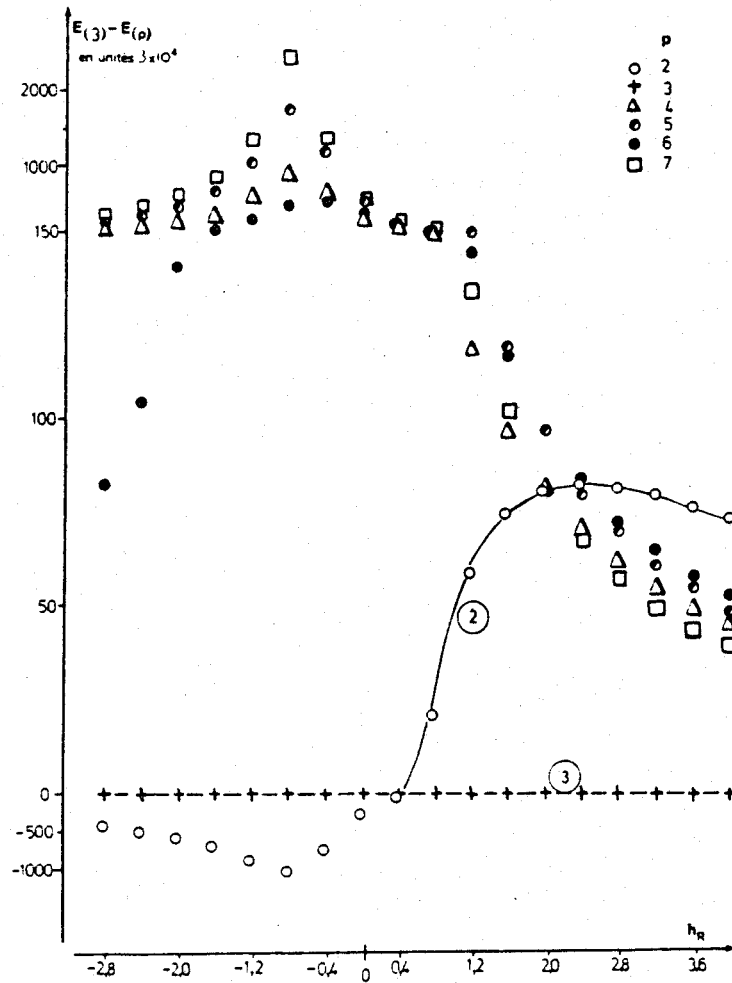


FIGURE 1

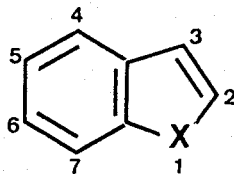
Variation des énergies relatives  $E(3) - E(p)$  (en unités  $\beta \times 10^4$ ) en fonction de  $h_R$  pour l'hypersystème benzo[b]thiophène-nucléophile.

FIGURE 2



**FIGURE 3**

Variation des énergies relatives  $E_{(3)} - E_{(p)}$  (en unités  $\beta \times 10^4$ ) en fonction de  $h_R$  pour l'hypersystème benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 nucléophile.



B : X = S

BO<sub>2</sub> : X = SO<sub>2</sub>





BIBLIOGRAPHIE

- (a) Les calculs ont été effectués par P. KARAFILOGLOU.
- (b) J. BERTRAN, O. CHALVET, R. DAUDEL, T.W.F. McKILLOP et G.H. SCHMID  
Tetrahedron, 1970, 26, 339.
- (c) Voir par exemple :  
O. CHALVET, R. DAUDEL et T.W.F. McKILLOP  
Tetrahedron, 1970, 26, 349.  
O. CHALVET, R. DAUDEL et G.H. SCHMID  
Tetrahedron, 1970, 26, 365.  
O. CHALVET, R. ROYER et P. DEMERSEMAN  
Bull. Soc. Chim. France, 1970, 1483.  
O. CHALVET, C. DECORET, J. DREUX, A. SAFIEDDINE et J. ROYER  
Bull. Soc. Chim. France, 1972, 716.
- (d) A. STREITWEISER Jr.  
Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, J. Wiley,  
London 1961, page 128.
- (e) H.C. LONGUET-HIGGINS  
Trans. Faraday Soc., 1949, 44, 173.  
J. KONTECKY, R. ZÁHRÁDNIK et J. PALDUS  
J. Chim. Phys., 1959, 56, 455.





CONCLUSION

--00000000--



A partir des résultats exposés dans ce mémoire, il est possible de comparer le comportement des différents hétérocycles étudiés.

Dans les réactions faisant intervenir leur état triplet, les quatre types d'hétérocycles (indoles, benzo[b]furannes, benzo[b]thiophènes, benzo[b]sélénophènes) se comportent de manière similaire en donnant des cycloadditions [2+2], aussi bien avec les alcynes qu'avec les alcènes. Quelques nuances dans le comportement peuvent cependant être mises en évidence :

- Il est indispensable de photosensibiliser le benzo[b]-sélénophène pour obtenir des réactions à partir de son état triplet.
- La stabilité thermique et photochimique des cyclobutènes formés avec les alcynes n'est pas identique pour les quatre types d'hétérocycles. Le benzo[b]sélénophène se singularise, en particulier en donnant des cyclobutènes de faible stabilité qui s'aromatisent spontanément par perte de l'hétéroatome.

Par contre, lors des réactions avec les amines, le benzo[b]thiophène se signale par un comportement original, puisque lui seul est capable de former des produits d'addition tant, à l'état singulet qu'à l'état fondamental. Le traitement théorique de ces différentes réactions par calculs de type HMO permet également de mettre en évidence cette originalité du benzo[b]thiophène.

Dans le cadre de ces réactions il semble donc plus raisonnable de comparer le comportement du benzo[b]thiophène à celui du styrène, plutôt que de le considérer comme un composé aromatique proche du naphthalène.

Du point de vue de la synthèse hétérocyclique, nous sommes en mesure de proposer des méthodes de préparation pour trois catégories d'aminodihydrobenzo[b]thiophènes :

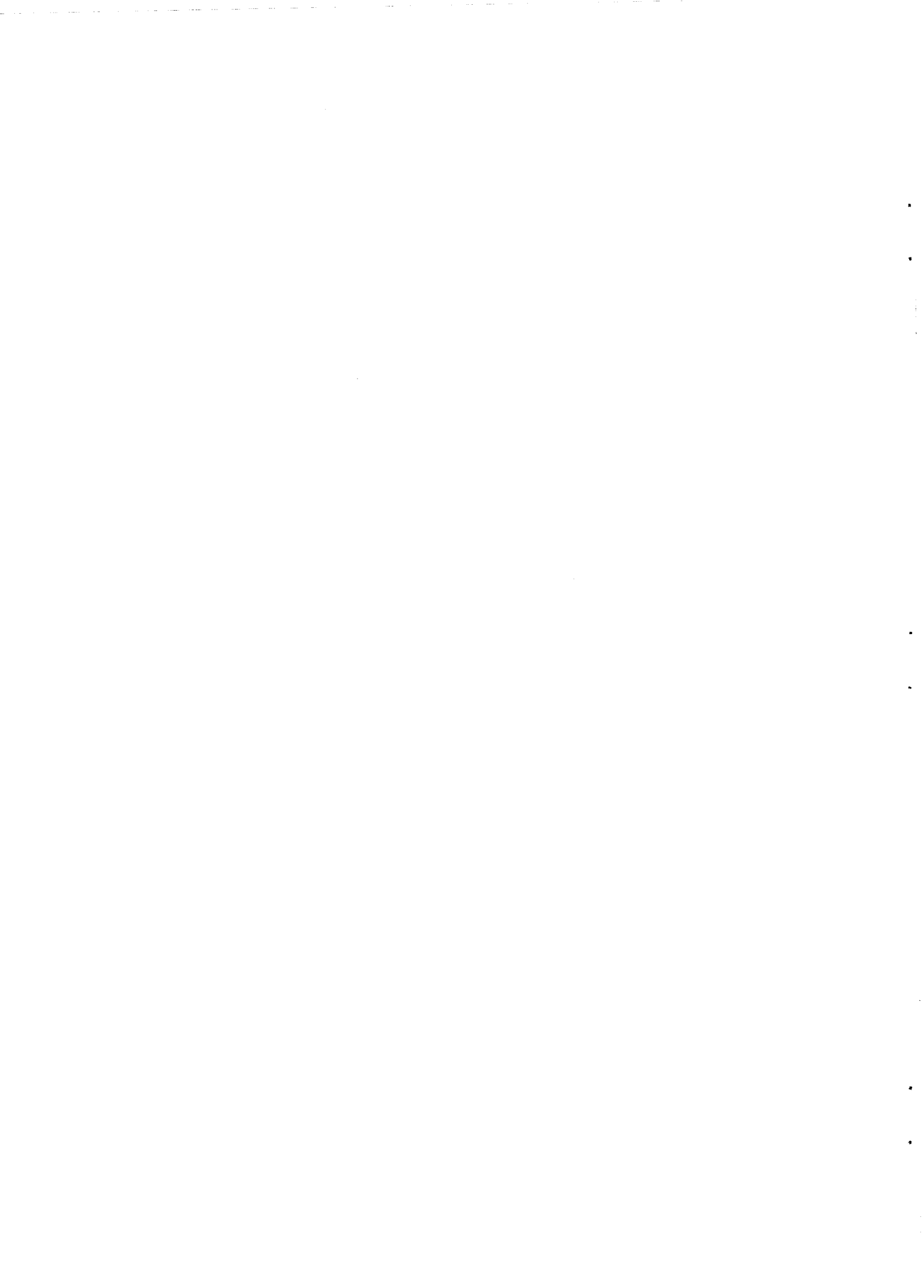
- pour les alcoylamino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophènes : soit une addition photochimique, soit, d'une manière plus efficace, la réduction des dioxydes-1,1 correspondants,
- pour les alcoylaminométhyl-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophènes : la réduction des produits d'addition obtenus par le biais de l'isomérisation des alcoyl-2 benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1,
- pour les alcoylamino-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophènes : l'addition d'amines sur le benzo[b]thiophène catalysée par les anions de ces amines.

Néanmoins, ces méthodes de préparation ne sont pas totalement généralisables puisqu'elles peuvent être limitées soit par l'utilisation restrictive d'un type précis d'amine, soit par l'encombrement de l'hétérocycle utilisé.

--oooOooo--

PARTIE EXPERIMENTALE

--0000=0000--



## PARTIE EXPERIMENTALE

### GENERALITES

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante REICHERT-THERMOPAN. Ils n'ont pas été corrigés.

Le Centre de Microanalyse du C.N.R.S. a effectué les analyses élémentaires.

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre VARIAN MAT-CH5 (Service du Professeur J. GORE à l'Université de LYON), d'un spectromètre MS 12 (Service du professeur R. LALANDE à l'Université de BORDEAUX I), d'un spectromètre MAT 311 (Service du Professeur R. CARRIE à l'Université de RENNES) ou d'un spectromètre RIBER 10-10 couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Université de LILLE I).

- Les spectres I.R. ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER 157 G,
- les spectres U.V. sur un spectrophotomètre JOBIN-YVON JY 201
- et les spectres de fluorescence sur un spectrofluorimètre différentiel absolu FICA 55000 (correction en excitation et en émission).

Les spectres de R.M.N. du proton ont été enregistrés :

- à 60 MHz sur un appareil JEOL C 60H ou sur un appareil BRUCKER WP 60,
- à 100 MHz sur un appareil HA 100,
- à 250 MHz sur un appareil CAMECA au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay,

et les spectres de R.M.N.  $^{13}\text{C}$  sur un appareil BRUCKER WP 80.

Les analyses par chromatographie en phase vapeur ont été effectuées sur un chromatographe GIRDEL 300 équipé d'une colonne en verre de 2,10 m phase stationnaire : SE 30 à 3% sur chromosorb WHF.

PREPARATION DES HETEROCYCLES BICYCLIQUES CONDENSES

1° - Benzo[b]furanne et indole -

1.1. Le benzo[b]furanne est un produit commercial mais il peut être préparé facilement selon<sup>1</sup>. Il a été purifié par distillation  $Eb_{760} = 175^{\circ}C$ .

1.2. L'indole commercial a été recristallisé plusieurs fois dans un mélange éther de pétrole-éther éthylique (90/10)<sup>2</sup>. F = 52-53°C.

2° - Benzo[b]séléno-phène -

2.1. Ils ont été préparés suivant les méthodes décrites par RENSON et al. (1967) et MATHIEU et al.

		REFERENCE
- Benzo[b]séléno-phène	1	3
- méthyl-2	2	4
- diméthyl-2,3	3	4
- diméthyl-1,3	4	5
- méthyl-3	11	6
- diméthyl-2 méthyl-2	12	6

2.2. Préparation du deutério-2 méthyl-3 benzo[b]séléno-phène : 30 par addition de 30 ml de n-butyllithium 0,8N à une solution de 7,8g (0,03 mole) de méthyl-3 benzo[b]séléno-phène dans 50 ml d'éther, puis hydrolyse par 1,1 ml (0,10 mole) de D<sub>2</sub>O.

Après métration (12h), décoloration, séchage de la phase organique et évaporation du solvant, le résidu est distillé sous pression réduite  $Eb_{15} = 135^{\circ}C$ .

Huile incolore, 7g (90%) ; deutériation contrôlée par R.M.N. (CH<sub>3</sub> : singulet à 2,20 ppm).



3° - Benzo[b]thiophènes et benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 -

TABLEAU I

BENZO[b]THIOPHENE	METHODE DE PREPARATION	REF.	BENZO[b]THIOPHENE-DIOXYDE-1,1	REF.
Benzo[b]thiophène			Benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1	8
Méthyl-3      24	a	9	29	9
Diméthyl-2,3    25	a	9	30	14
Méthyl-2      26	a,b	10a, 10b	31	14
Ethyl-2      27	b	11	32	14
Isopropyl-2    28	c	12	33	F= 169-170
Phényl-2	b	13		-
( $\alpha$ -naphtyl)-2	c	7	23	F= 126-127
Deutério-2	b	18		-

a : par cyclisation de l' $\alpha$ (phényl-thio)cétone ou aldéhyde correspondant avec  $P_2O_5$

b : par substitution du benzo[b]thiényllithium

c : par synthèse univoque à partir du benzo[b]thiophène



3.1. Le benzo[b]thiophène est un produit commercial. Il a été purifié par distillation sous pression réduite, suivie de plusieurs cristallisations dans l'hexane F = 31-32°C.

L'acétoxy-3 benzo[b]thiophène 15 est lui aussi commercial, mais il doit être systématiquement purifié par distillation sous pression réduite avant utilisation ;  $Eb_{18} = 165^{\circ}C$ .

L'( $\alpha$ -naphtyl)-2 benzo[b]thiophène nous a été aimablement fourni par A. BUQUET<sup>7</sup>.

Les autres benzo[b]thiophènes ont été synthétisés suivant les méthodes décrites dans la littérature (Tableau I).

3.2. Les benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 sont préparés par oxydation à l'acide péracétique des benzo[b]thiophènes correspondants selon la méthode décrite par BORDWELL et al.<sup>8</sup> (Tableau I).

#### PURIFICATION DES AMINES ET DES PYRROLES

Les diverses amines utilisées ont été distillées deux fois sur potasse et sous courant d'azote sec. Elles ont été conservées sur un lit d'alumine basique.

Les pyrroles s'altérant rapidement, ils ont été distillés juste avant utilisation en atmosphère neutre (azote) ; les plus lourds (diméthyl-2,5 pyrrole et triméthyl-1,2,5 pyrrole) ont été distillés sous pression réduite.

## PHOTOADDITIONS SUR LES BENZO[b]SELENOPHENES

### 1° - Photoaddition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle -

#### 1.1. Irradiations :

Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une lampe Philips HQQ 400, dans un réacteur en Pyrex, sous courant d'azote.

La solution du dérivé sélénié (2g) et d'acétophénone (0,5g) dans le benzène (150 ml) est irradiée pendant 12 heures.

Après évaporation du solvant, le brut de réaction est chromatographié sur alumine neutre, solvant : éther de pétrole-éther éthylique (40/60).

#### 1.2. Naphtalène-dicarboxylate de méthyle-1,2 : 5

- 300 mg obtenus par irradiation du benzo[b]séléno-phène, (recristallisation dans l'éthanol).

- Caractérisation du composé par comparaison de son point de fusion ( $F = 84-85^{\circ}\text{C}$ ) et de son spectre I.R. ( $\text{CCl}_4$  ; 3040, 2890, 1722,  $1718\text{ cm}^{-1}$ ) avec ceux d'un échantillon fourni par le Dr. DOPPER<sup>15</sup>.

- R.M.N. ( $\text{CCl}_4$  - TMS)  $\delta$  ppm : 3,94 - 3,98 (deux singulets, 6H, groupements méthyles  $\text{O}-\text{CH}_3$ ) ; 7,70 (m, 6H, aromatiques).

#### 1.3. Méthyl-4 naphtalène-dicarboxylate de méthyle-1,2 : 6

- A partir du méthyl-3 benzo[b]séléno-phène - Recristallisation dans l'éthanol, 300 mg,  $F = 121^{\circ}\text{C}$ .

- Analyse calculée pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$       C 69,75, H 5,46, O 24,78  
trouvée                                      C 70,19, H 5,43, O 24,57

- I.R. ( $\text{CCl}_4$ ) : 3040, 2890, 1722,  $1718\text{ cm}^{-1}$

- R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ , TMS)  $\delta$  ppm : 2,75 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ) ; 3,94-3,98 (deux singulets, 6H, groupements méthyles  $\text{OCH}_3$ ) ; 7,70 (m, 5H, aromatiques).

## 2° - Photoaddition du dichloro-1,2 éthylène -

### 2.1. Purification des dichloro-1,2 éthylènes :

Les deux isomères cis et trans ont été purifiés par plusieurs distillations fractionnées. La composition a été déterminée par c.p.v. :

- isomère trans :  $Eb_{760} = 47,5^{\circ}C$  (contient 2% d'isomère cis)
- isomère cis :  $Eb_{760} = 60^{\circ}C$  (contient 7% d'isomère trans).

En fin d'irradiation, les variations de composition enregistrées sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales dues à la mesure.

### 2.2. Irradiations :

Elles ont été effectuées dans les mêmes conditions que les précédentes et ont duré de 24 à 36 heures.

2g de l'hétérocycle étudié et 0,5g d'acétophénone (ou de benzophénone) sont irradiés en solution dans 200 ml de dichloroéthylène ou dans un mélange de 50 ml de dichloroéthylène et 150 ml d'éthanol.

Après évaporation du solvant, le brut de réaction est filtré sur alumine neutre puis fractionné :

- soit par chromatographie préparative en phase vapeur (Autoprep A 700 - Colonne de 1,50m - Phase stationnaire : Apiezon L 10% sur Chromosorb W -  $T = 200^{\circ}C$ )
- soit par chromatographie sur couche mince (Kieselgel GF 254, solvant : cyclohexane-ether éthylique 90/10).

### 2.3. Photolyse du benzo[b]sélénophène 1 :

Aucun isomère n'a pu être séparé du mélange de dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptènes-2 obtenu.

- Analyse calculée pour  $C_{10}H_8Cl_2Se$  :

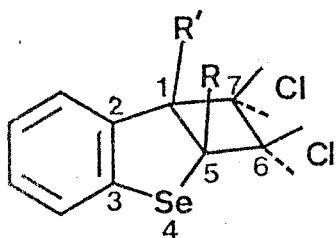
	C 45,23 ; H 3,45 ; Cl 24,28 ; Se = 27,03
trouvée	C 45,09 ; H 3,58 ; Cl 24,46 ; Se = 26,67

TABLEAU II : CARACTERISATION DES ADDUITS 8 A 10 OBTENUS PAR IRRADIATION DE BENZO(b)SELENOPHENES DANS LE DICHLORO-1,2 ETHYLENE

BENZO(b)SELENOPHENE	ADDITION ISOMERES	F°C	FORMULE DEVELOPPEE	MASSE m/e M <sup>+</sup>	ANALYSE CENTESIMALE							
					C	H	Cl	Se	C	H	Cl	Se
Méthyl-2	8A	50-51°C (hexane)		296, 196(100)	45,23	3,45	24,28	27,03	45,90	3,58	24,26	26,67
	8B	huile	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> Se	296, 196(100)					45,38	3,37	23,69	26,80
Méthyl-3	9A	huile		296, 196(100)	45,23	3,45	24,28	27,03	45,16	3,46	24,56	26,99
	9B	huile	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> Se	296, 196(100)					45,40	3,29	24,31	26,89
	9A(D)	huile		297, 197(100)								
Deutério-2 méthyl-3 3D	9B(D)	huile		297, 197(100)								
	9C(D)	135-136°C(hexane)		297, 197(100)								
	10A	huile		310, 210(100)	47,05	3,92	25,81	23,20	47,52	4,01	26,03	23,32
Diméthyl-2,3	10B	huile	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> Se	310, 210(100)					47,63	4,00	25,62	22,56
	10C	huile		310, 210(100)								* isolé en quantité trop faible



TABLEAU III : GLISSEMENTS CHIMIQUES ET CONSTANTES DE COUPLAGE EN R.M.N.  
DES PROTONS DU CYCLOBUTANE D'ADDUITS DE FORMULE GENERALE :



- a) Solvant  $\text{CCl}_4$ , référence interne H.M.D.S..
- b) Solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence interne H.M.D.S..
- c) Structure proposée par TRAN QUANG MINH<sup>34</sup>
- d) Structure déterminée par R.X..
- e) ou configuration inverse en 6,7.
- f) Valeur de  $J_{5,6}$  lorsque H-5 est remplacé par D.

R, R'	STRUCTURE DES PRODUITS FORMES	GLISSEMENT CHIMIQUE EN PPM					CONSTANTE DE COUPLAGE EN Hz			
		H <sub>1</sub> ou H <sub>5</sub>	H-6	H-7	Me-5	Me-1 ou OCOCH <sub>3</sub>	J <sub>5,6</sub> ou J <sub>1,7</sub>	J <sub>5,7</sub> ou J <sub>1,6</sub>	J <sub>6,7</sub>	J <sub>Me-5</sub> 77 <sub>Se</sub>
R' = CH <sub>3</sub> R = H (a)	9A  (c)	3,70	4,09	4,29	-	1,47	5,8 0,95(f)	0,8	8,0	-
	9B  (c)	4,12	4,55	4,65	-	1,47	5,6 0,90(f)	0,4	6,6	-
	9C  (c)	-	5,10	4,72	-	1,52	0,85	-	4,5	-
R' = H R = CH <sub>3</sub> (a)	8A  (c)	3,43	4,19	4,37	1,82	-	6,9	0,3	7,5	-
	8B  (c)	3,88	4,97	4,67	1,82	-	5,2	1,4	6,4	-
	8C  (c)	4,13	4,70	4,59	1,76	-	6,0	0,1	8,0	-
R' = CH <sub>3</sub> R = CH <sub>3</sub> (a)	10A  (c)	-	4,45	4,18	1,60	1,30	-	-	8,8	14,2
	10B  (c)	-	4,16	4,50	1,67	1,45	-	-	8,5	12,4
	10C  (c)	-	4,70	4,97	1,70	1,40	-	-	7,0	14,8
R' = OCOCH <sub>3</sub> R = H (b)	13A  (d)	4,45	3,91	4,91	-	1,92	7,0	1,5	7,5	-
	13B  (d)	4,55	4,83	5,22	-	2,10	8,0	1,0	8,0	-
R' = OCOCH <sub>3</sub> R = CH <sub>3</sub> (b)	14  (e)	-	4,19	4,59	1,72	2,10	-	-	8,4	-

- R.M.N. ( $\text{CCl}_4$ , TMS) ppm : 4,55 (massif non résolu, 4H, protons cyclobutaniques) ; 7,10 (massif non résolu, 4H, protons aromatiques).

#### 2.4. Photolyse des méthylbenzo[b]sélénophènes 2 à 4:

Les isomères des différents méthyldichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptènes-2 formés ont été isolés par c.p.v. préparative.

Les caractéristiques principales des isomères 8 à 10 sont rassemblées dans le tableau II, les résultats des analyses par R.M.N. du proton sont repris dans le tableau III.

#### 2.5. Photolyse de l'acétoxy-3 benzo[b]sélénophène 11 :

Obtention d'un mélange composé essentiellement des deux isomères 13A et 13B de l'acétoxy-1 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0.]séléna-4 heptène-2.

- Analyse du mélange purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre.

Calculée pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Se}$  :

C 42,85 ; H 2,97 ; Cl 21,13 ; Se 23,51

Trouvée C 42,97 ; H 3,05 ; Cl 21,10 ; Se 23,44

- Séparation de 13A et 13B par C.C.M.

\* 13A : F = 128-129°C (heptane-toluène)

IR (solide, 1% dans KBr) : 3060, 2995, 2990, 1745, 1585, 1440, 1370, 1225  $\text{cm}^{-1}$ .

Masse : m/e, 340(6), 338(21), 336(31), 334(14), 261(11), 260(39), 259(24), 258(87), 257(14), 256(43), 255(14), 223(27), 221(15), 200(18), 198(100), 196(52), 195(51).

R.M.N. : voir tableau III.

R.X. : voir ANNEXE



\* 13B : F = 141-142°C (heptane-toluène)

I.R. (solide, 1% dans KBr) : 3060, 2970, 2950, 1750, 1585, 1440, 1370, 1225  $\text{cm}^{-1}$ .

Masse : m/e, 340(11), 338(34), 336(50), 334(27), 261(11), 260(18), 259(20), 258(67), 257(14), 256(34), 255(12), 223(20), 221(12), 200(17), 198(100), 196(50), 195(58).

R.M.N. : voir Tableau III.

R.X. : voir ANNEXE

2.6. Photolyse du méthyl-2 acétoxy-3 benzo[b]séléno-phène : 12

Un seul acétoxy-1 méthyl-5 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptène-2 repéré et isolé : 14.

F = 154-155°C (heptane-toluène).

I.R. (solide, 1% dans KBr) : 3060, 2970, 2930, 1760, 1585, 1440, 1370, 1220  $\text{cm}^{-1}$ .

Masse : m/e, 356(7), 354(22), 350(38), 348(18), 274(22), 273(20), 272(52), 271(12), 270(26), 269(11), 214(30), 213(19), 212(100), 210(86), 209(57), 208(36).

R.M.N. : voir Tableau III.

2.7. Photolyse de l'acétoxy-3 benzo[b]thiophène 15:

Obtention d'un mélange composé essentiellement des deux isomères 16A et 16B de l'acétoxy-1 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]thia-4 heptène-2.

- Analyse du mélange purifié par chromatographie sur colonne d'alumine neutre.

Calculée pour  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$

C 49,84 ; H 3,48 ; Cl 24,52 ; O 11,07 ; S 11,09

Trouvée C 49,63 ; H 3,63 ; Cl 24,65 ; O 10,78 ; S 11,00

- Séparation de 16A et 16B par cristallisation fractionnée; purification par chromatographie par couche mince.

\* 16A : F = 125-126°C (heptane-toluène)

I.R. (solide, 1% dans KBr) : 3060, 2990, 2960, 1740, 1580, 1435, 1370, 1225  $\text{cm}^{-1}$ .

R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$ ppm : 2,25 (s, 3H, groupement méthyle) ;  
4,1 (dd, 1H,  $\text{H}_6$  ;  $^3\text{J}_{6,7} = 7,5$  Hz,  $^3\text{J}_{5,6} = 7,0$  Hz) ;  
4,6 (dd, 1H,  $\text{H}_5$  ;  $^3\text{J}_{5,6} = 7$  Hz ;  $^4\text{J}_{5,7} = 1$  Hz) ; 5,25 (dd, 1H,  $\text{H}_7$  ;  $^3\text{J}_{6,7} = 7,5$  Hz ;  $^4\text{J}_{5,7} = 1$  Hz) ; 7,45 (multiplet, 4H, aromatiques).

\* 16B : F = 140-141°C (heptane-toluène)

I.R. (solide, 1% dans KBr) : 3060, 2965, 2950, 1745, 1585, 1440, 1370, 1225  $\text{cm}^{-1}$ .

R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$ ppm : 2,35 (s, 3H, groupement méthyle) ;  
4,56 (dd, 1H,  $\text{H}_5$ ,  $^3\text{J}_{5,6} = 5,5$  Hz ;  $^4\text{J}_{5,7} = 0,7$  Hz) ; 5,12 (dd, 1H,  $\text{H}_6$  ;  $^3\text{J}_{5,6} = 5,5$  Hz ;  $^3\text{J}_{6,7} = 7,5$  Hz) ; 5,31 (dd, 1H,  $\text{H}_7$ ,  $^3\text{J}_{6,7} = 7,5$  Hz ;  $^4\text{J}_{5,7} = 0,7$  Hz).

## PHOTOADDITIONS DES AMINES ET DU PYRROLE SUR LE BENZO[b]THIOPHENE

### 1° - Photoaddition des amines-

#### 1.1. Irradiations :

Les solutions de benzo[b]thiophène ( $5 \cdot 10^{-2}$  mole/l dans l'amine) sont irradiées dans un réacteur en quartz sous courant d'azote (Réacteur Rayonet RPR 208, 8 lampes à 2537 Å ou 8 lampes à 3000 Å).  
Durée des irradiations : 24 heures.

Chaque irradiation est doublée d'un blanc par mise à reflux de la solution étudiée, en absence de lumière.

Le solvant est évaporé sous pression réduite et le brut de réaction chromatographié sur gel de silice (Kieselgel 0,05-0,2 mm). Les produits de réaction séparés sont purifiés par chromatographie préparative en phase vapeur (Autoprep A 700, colonne de 1,50 m, phase stationnaire Apiezon L 10% sur chromosorb W, T = 200°C).

#### 1.2. Essais d'isomérisation des méthyl et phénylbenzo[b]-thiophènes :

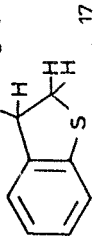
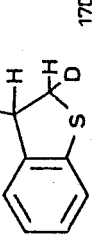
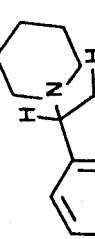
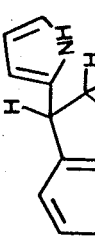
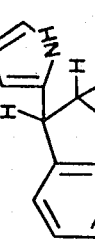
Les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire de 100 m, phase stationnaire : PPG, T = 120°, 0,5 bar d'azote).

#### 1.3. Résultats :

Les principales caractéristiques des composés d'additions 17 à 19 sont rassemblées dans le tableau IV et les spectres de R.M.N. du proton analysés dans le tableau V.

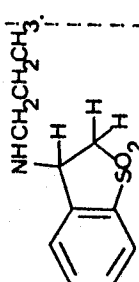
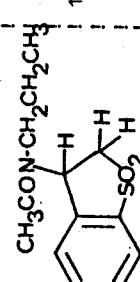
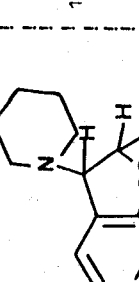
- \* N-propylamino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 17  
taux de conversion du benzo[b]thiophène : 8 à 10%
- \* Ppéridino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 18  
taux de conversion du benzo[b]thiophène : 12 à 15%

TABEAU IV : SPECTRES DE MASSE ET I.R. - ANALYSES CENTESIMALES DES ADULTS 17 A 19

ADULT	F°C	FORMULE DEVELOPPEE	MASSE m/e	ANALYSE CENTESIMALE %												PRINCIPALES RAIES EN I.R. (cm <sup>-1</sup> )
				CALCULEE						TROUVEE						
				C	H	N	S	O	C	H	N	S	O			
 NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 17	Huile	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NS	193(M <sup>+</sup> , 22) 176(25), 136(27), 135(100), 134(33) 91(50)	68.35	7.82	7.25	16.56	-	68.72	7.83	7.20	16.94	-	3300 (NH), 3060, 2960, 2930, 2875, 1590, 1460, 1120, 1060		
 NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 17D	Huile	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> DNS	194(M <sup>+</sup> , 31) 178(44), 137(15), 136(100), 135(43), 134(23), 92(24)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3300 (NH)		
 18	Huile	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NS	219(M <sup>+</sup> , 39) 204(7), 135(91), 134(89), 91(30), 85(40), 84(100)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	pas de bande NH 3060, 2960, 2930, 2875, 1590, 1460, 1120, 1060		
 19	Huile instable	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NS	201(M <sup>+</sup> , 100) 200(65), 186(60), 183(25), 171(15), 154(25), 134(60)	71.60	5.51	6.96	15.93	-	72.67	5.48	-	15.39	-	-		
 19D	Huile instable	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> DNS	202(M <sup>+</sup> , 67) 201(50), 186(50), 183(20), 169(25), 154(25), 134(100)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

31/5  
Huile

TABLEAU IV bis : SPECTRES DE MASSE ET I.R. - ANALYSES CENTESIMALES DES ADDUITS

ADDUIT	F°C	FORMULE DEVELOPPEE	MASSE m/e	ANALYSE CENTESIMALE %											PRINCIPALES RATES EN I.R. (cm <sup>-1</sup> )
				CALCULEE						TROUVEE					
				C	H	N	S	O	C	H	N	S	O		
<chem>NHCH2CH2CH3</chem> 	-	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NSO <sub>2</sub>	225(M <sup>+</sup> , 7) 196(100), 167(55), 118(11), 103(60), 91(31), 77(38)	58,64	6,71	6,21	14,23	14,20	58,93	6,81	6,05	14,36	14,43	2950, 2850, 2800 1300, 1145, (SO <sub>2</sub> )	
<chem>CH3CON-CH2CH2CH3</chem> 	126-127°C	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NSO <sub>2</sub>	-	58,43	6,37	5,24	11,98	17,98	58,59	6,51	5,00	11,80	17,80	1640 (C=O : amide) 1300, 1140 (SO <sub>2</sub> )	
	109-110°C	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NSO <sub>2</sub>	251(M <sup>+</sup> , 33) 250(30), 234(10), 186(10), 172(20), 103(23), 84(100)	Préparé selon 16											2950, 2840, 2805 1300, 1140 (SO <sub>2</sub> )

DU  
LIVRE

TABLEAU V : SPECTRES DE R.M.N. DU PROTON DES ADDUITS 17 A 19 DU BENZO[*b*]THIOPHENE AVEC LES AMINES ET LE PYRROLE

	$H_X$	$H_A$	$H_B$	Me	Noyau aromatique	a	b	c
<p>17</p>	triplet $\delta = 4,3$ ppm $J_{AX} = 6,8$ Hz $J_{BX} = 6,8$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,0$ ppm $J_{AX} = 6,8$ Hz $J_{AB} = 11$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,4$ ppm $J_{BX} = 6,8$ Hz $J_{AB} = 11$ Hz	-	massif non résolu $\delta = 7,1$ ppm	massif non résolu $\delta = 2,6$ ppm	massif non résolu $\delta = 1,45$ ppm	massif non résolu $\delta = 0,95$ ppm
<p>17D</p>	doublet $\delta = 4,3$ ppm $J_{AX} = 6,8$ Hz	doublet $\delta = 3,0$ ppm $J_{AX} = 6,8$ Hz	-	massif non résolu $\delta = 7,1$ ppm	massif non résolu $\delta = 2,6$ ppm	massif non résolu $\delta = 1,45$ ppm	massif non résolu $\delta = 0,95$ ppm	
<p>18</p>	triplet $\delta = 4,6$ ppm $J_{AX} = 8$ Hz $J_{BX} = 8$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,15$ ppm $J_{AX} = 8$ Hz $J_{AB} = 16$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,35$ ppm $J_{BX} = 8$ Hz $J_{AB} = 16$ Hz	-	massif non résolu $\delta = 7,1$ ppm	massif non résolu $\delta = 2,5$ ppm	massif non résolu $\delta = 1,5$ ppm	-
<p>19</p>	triplet $\delta = 4,6$ ppm $J_{AX} = 8,5$ Hz $J_{BX} = 8,5$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,2$ ppm $J_{AX} = 8,5$ Hz $J_{AB} = 11,25$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,45$ ppm $J_{BX} = 8,5$ Hz $J_{AB} = 11,25$ Hz	-	massif non résolu $\delta = 7,05$ ppm	massif non résolu $\delta = 6,45$ ppm	massif non résolu $\delta = 6,0$ ppm	-
<p>19D</p>	doublet $\delta = 4,6$ ppm $J_{AX} = 9$ Hz	doublet $\delta = 3,2$ ppm $J_{AX} = 9$ Hz	-	massif non résolu $\delta = 7,05$ ppm	massif non résolu $\delta = 6,45$ ppm	massif non résolu $\delta = 6,0$ ppm	massif non résolu $\delta = 0,90$ ppm	
<p>19D</p>	triplet $\delta = 4,5$ ppm $J_{AX} = 7$ Hz $J_{BX} = 8$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,25$ ppm $J_{AX} = 7$ Hz $J_{AB} = 12$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,18$ ppm $J_{BX} = 8$ Hz $J_{AB} = 12$ Hz	-	massif non résolu $\delta = 7,5$ ppm	massif non résolu $\delta = 2,6$ ppm	massif non résolu $\delta = 1,40$ ppm	massif non résolu $\delta = 0,90$ ppm
<p>19D</p>	triplet $\delta = 6,15$ ppm $J_{AX} = 3$ Hz $J_{BX} = 11$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,60$ ppm $J_{AX} = 3$ Hz $J_{AB} = 13$ Hz	doublet de quadruplets $\delta = 3,75$ ppm $J_{BX} = 11$ Hz $J_{AB} = 13$ Hz	singulet $\delta = 2,2$ ppm	massif non résolu $\delta = 7,6$ ppm	massif non résolu $\delta = 3,3$ ppm	massif non résolu $\delta = 1,45$ ppm	massif non résolu $\delta = 0,80$ ppm
<p>19D</p>	triplet $\delta = 4,7$ ppm $J_{AX} = 3$ Hz $J_{BX} = 11$ Hz	5 raies $\delta = 3,45$ ppm $J_{AX} = 3$ Hz $J_{AB} = 13$ Hz	$\delta = 3,5$ ppm $J_{BX} = 11$ Hz $J_{AB} = 13$ Hz	-	massif non résolu $\delta = 7,55$ ppm	massif non résolu $\delta = 2,5$ ppm	massif non résolu $\delta = 1,5$ ppm	-

1.4. Synthèse par voie chimique des adduits 17 et 18 :

\* Méthode générale :

Mise à reflux d'une solution de 1,0g de benzo[b]-thiophène-dioxyde-1,1 (0,06 mole) et de 1,0g d'amine dans 15 ml d'éthanol (durée : 15 mn dans le cas de la pipéridine ; 1 heure dans le cas de la propylamine).

Après évaporation du solvant, recristallisation de l'éthanol dilué. Rendement pratiquement quantitatif .

Réduction par  $\text{LiAlH}_4$  (0,6g) de 1g du produit d'addition dans un mélange de 30 ml d'éther et 30 ml de benzène anhydres ; agitation 4 heures à  $-40^\circ\text{C}$ , puis réchauffement à température ambiante .

Après destruction de l'excès de  $\text{LiAlH}_4$  et évaporation du solvant, purification du composé par chromatographie sur alumine basique.

\* N-propylamino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1. Caractérisation par réaction avec l'anhydride acétique. Réduction en 17 ; rendement 55%.

\* Pipéridino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1. Préparé selon<sup>16</sup>. Réduction en 18 ; rendement 60%.

2° - Irradiations dans la propylamine en présence d'eau

On ajoute à des solutions de 3,5g de composé aromatique (naphtalène ou benzo[b]thiophène) dans 350 ml de n-propylamine, des quantités d'eau variant de 1 à 10%. Les irradiations sont effectuées dans les conditions précédemment décrites.

La majeure partie de la propylamine est ensuite évaporée, la phase aqueuse décantée contient du méthyl-2 pentène-2 al.

Identification par comparaison avec un échantillon obtenu par crotonisation du propanal et par le point de fusion de sa 2,4-DNPH (F =  $162.163^\circ\text{C}$ ).

### 3° - Photoaddition du pyrrole -

#### 3.1. Irradiations :

Les solutions de benzo[b]thiophène ( $5 \cdot 10^{-2}$  mole.l<sup>-1</sup>) et de pyrrole ( $5 \cdot 10^{-2}$  à  $10^{-1}$  mole.l<sup>-1</sup>) dans de l'éthanol ou dans CH<sub>3</sub>CN sont irradiées comme dans le cas des amines.

La durée de l'irradiation est limitée par le noircissement rapide de la solution (ce noircissement devient très rapide pour les pyrroles substitués, ce qui pourrait expliquer qu'ils ne réagissent pas).

Le produit d'addition 19 ou 19D est séparé par chromatographie sur gel de silice et purifié par chromatographie préparative en phase vapeur. Ils s'altèrent très rapidement en donnant des goudrons noirs.

#### 3.2. Résultats : (Voir tableaux IV et V)

\* (Pyrrolyl-2)-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 19.

Très instable ; les résultats obtenus pour les analyses centésimales et en spectroscopie I.R. ne sont pas totalement satisfaisants.



ADDITION DE LA PIPERIDINE SUR LES ALCOYL-2 BENZO[b]THIOPHENE  
DIOXYDES-1,1 -

1° - Méthode générale d'addition de l'amine -

Nous avons d'abord choisi des conditions identiques à celles décrites par BORDWELL et al.<sup>16</sup> pour l'addition de la pipéridine sur le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 0,006 mole de sulfone, 0,012 mole de pipéridine dans 15 ml d'éthanol ; mise à reflux.

La réaction d'addition s'étant révélée très lente, nous avons supprimé le solvant : 0,006 mole de sulfone mise à reflux dans 15 ml de pipéridine.

Durée du reflux de 100 à 150 heures, jusqu'à obtention d'un taux de conversion proche de 90 à 95%.

Après évaporation de la pipéridine, le résidu est dilué dans de l'eau. Le solide obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange eau-acétone.

1.1. (Pipéridinométhyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-  
dioxyde-1,1 : 34

1,45g à partir de 1,1g de méthyl-2 benzo[b]thiophène dioxyde-1,1 (90%). F = 84.85°C.

- Analyse calculée pour  $C_{14}H_{19}NO_2S$

C 63,36 ; H 7,21 ; N 5,27 ; O 12,06 ; S 12,09

trouvée

C 63,35 ; H 7,23 ; N 5,40 ; O 11,98 ; S 11,88

- Masse ; m/e : 265(M<sup>+</sup>, 10), 98(100)

- I.R. (1% dans KBr) : 2890, 1600, 1550, 1140 cm<sup>-1</sup>



1.2. (Pipéridino-1 éthyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 3B :

1,6g à partir de 1,15g d'éthyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 (96%). F = 177-178°C.

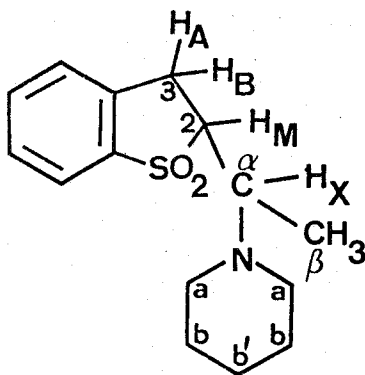
- Analyse calculée pour  $C_{15}H_{21}NO_2S$  :

	C 64,48 ; H 7,57 ; N 5,01 ; O 11,45 ; S 11,45
trouvée	C 64,32 ; H 7,50 ; N 5,06 ; O 11,91 ; S 11,62

- Masse ; m/e : 279(M<sup>+</sup>, 15), 112(100)

- I.R. (1% dans KBr) : 2970, 1600, 1550, 1140 cm<sup>-1</sup>

- <sup>1</sup>H - R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>, TMS - 250 MHz)



PROTONS	$\delta$ ppm	J Hz
a	2,4-2,7	-
b	1,45-1,65	-
A	2,95	$J_{AX} = 7,5$
B	3,2	$J_{BX} = 10,5$
M	3,3	$J_{MX} = 10,5$
X	3,65	$J_{AB} = 16$
CH <sub>3</sub>	1,1	$^3J_{M-CH_3} = 6,8$
aromatiques	7,2-7,7	-

-  $^{13}\text{C}$  - R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) :

C	2	3	$\alpha$	$\beta$	a	b	b'	aromatiques
ppm	58,9	30,6	64,6	10,3	49,7	26,1	24,9	121,6 à 140,8

2° - Réduction de 34 par  $\text{LiAlH}_4$  -

Suivant la méthode de VAN ZYL et al.<sup>17</sup> à partir de 1,6g de 34 (0,006 mole).

Préparation de (pipéridinométhyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène 35 ; 0,85g (61%), huile.

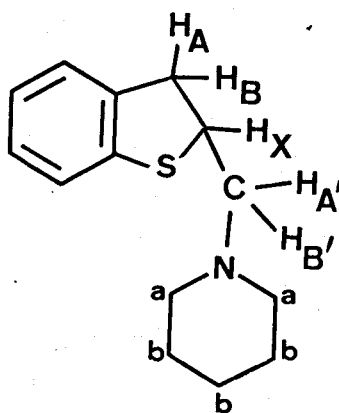
- Analyse calculée pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NS}$  :

	C ; 72,05 ; H 8,21 ; N 6,00 ; S 13,74
trouvée	C 72,02 ; H 8,35 ; N 6,14 ; S 13,74

- Masse m/e : 233( $\text{M}^+$ , 5), 98(100)

- I.R. ( $\text{CCl}_4$ ) : 3060, 2930, 2850, 1590, 1460, 1440  $\text{cm}^{-1}$

-  $^1\text{H}$  - R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ , TMS - 250 MHz) :



PROTONS	$\delta$ ppm	J Hz
a	2,3-2,4	-
b	1,35-1,6	-
A	2,45	$J_{AX} = 7$
B	2,45	$J_{BX} = 7$ $J_{AB} = 12,5$
A'	3,1	$J_{A'X} = 6$ $J_{A'B'} = 15,5$
B'	3,2	$J_{B'X} = 8$
X	3,9	
aromatiques	6,8-7,2	-

3° - Préparation du pipéridino-3 méthyl-2 dihydro-2,3 benzo[b]-thiophène-dioxyde-1,1:36 -

Par addition de 1,9g (0,006 mole) de pipéridino-3 bromo-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1  $21^B$  dans 50 ml de T.H.F. à 0,0075 mole d'iodure de méthylmagnésium dans 25 ml d'éther anhydre. Après 6 heures d'agitation, la solution est versée dans de l'eau glacée. Après extraction et évaporation du solvant, l'huile obtenue est chromatographiée sur silice (solvant : toluène-acétate d'éthyle 2/1). Le pipéridino-3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1  $37^B$  et de nombreux autres sous-produits sont éliminés. 36 est purifié par recristallisation d'un mélange heptane-toluène : 0,17g (11%), F = 111-113°C.

- Analyse calculée pour  $C_{14}H_{19}NO_2S$  :

	C 63,36 ; H 7,21 ; N 5,27 ; O 12,06 ; S 12,09
trouvée	C 63,21 ; H 7,40 ; N 5,29 ; O 11,99 ; S 12,10

- I.R. ( $CCl_4$ ) : 2920, 1600, 1550, 1295, 1140  $cm^{-1}$

-  $^1H$  - R.M.N. ( $CDCl_3$ , TMS) mélange d'isomères cis et trans ;

$\delta$ (ppm) : 1,5 (massif, 6H,  $CH_2$  cycle pipéridino), 1,55 (d, 3H,  $CH_3$ ), 2,5-2,6 (massif, 4H,  $CH_2$  cycle pipéridino), 3,6 (5 raies, 1H,  $H_2$ ) , 4,1 (3 raies, 1H,  $H_3$ ), 7,5-7,9 (massif, 4H, aromatiques).

4° - Isomérisation de l'isopropyl-2 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 33 -

Par mise à reflux de 33 dans 25 ml d'amine (pipéridine ou triéthylamine).

Obtention d'un mélange de trois isomères.

\* Analyse par c.p.v. et spectrométrie de masse ( $M^+$  = 208). Identification de 33 et 39 par comparaison à des échantillons synthétisés par une autre voie. 40 n'a pu être isolé pur.

\* Hydrogénation catalytique d'un mélange 33, 39, 40 appauvri en 39 :

Solvant : acétate d'éthyle ; catalyseur : Pd/charbon 5% ; pression atmosphérique.

Obtention uniquement d'isopropyl-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 41 ; F = 132-133°C (heptane-toluène)

- Analyse calculée pour  $C_{11}H_{14}SO_2$  :

	C 62,83 ; H 6,71 ; O 15,22 ; S 15,25
trouvée	C 62,54 ; H 6,71 ; O 15,48 ; S 15,25

- Masse ; m/e : 210( $M^+$ , 8), 175(14), 145(18), 137(27), 135(12), 131(55), 115(11), 91(100), 90(20), 89(22), 78(12).

- R.M.N. ( $CDCl_3$ , TMS) : 1,15(d, 3H,  $CH_3$ ), 1,25(d, 3H,  $CH_3$ ), 2,3 (massif, 1H,  $-CH-(CH_3)_2$ ), 2,9-3,5 (massif, 3H,  $H_2$  et  $H_3$ ), 7,3-7,8 (massif, 4H, aromatiques).  $\delta$  en ppm.

5° - Préparation et deshydratation des alcools 46 et 49 -

Addition d'une solution de 2,5g (0,015 mole) de dihydrobenzo[b]thiophène-dioxyde-1,1<sup>16</sup> dans 70 ml de benzène sec à 0,02 mole de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther anhydre, puis agitation pendant deux heures.

\* Après refroidissement, 0,015 mole de composé carbonylé (éthanal ou acétone) sont ajoutés et l'agitation est maintenue encore deux heures. Après hydrolyse, extraction, évaporation du solvant, les alcools sont recristallisés.

\* Deshydratation par reflux dans le xylène en présence d'une goutte d' $H_2SO_4$  (3 heures).

5.1. (hydroxy-1 éthyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 46 :

Huile-mélange 50/50 des isomères érythro et thréo -2,25g (71%).

- Analyse calculée pour  $C_{10}H_{12}SO_3$  :

	C 56,60 ; H 5,66 ; O 22,64 ; S 15,09
trouvée	C 56,55 ; H 5,80 ; O 22,61 ; S 15,05

- Séparation des isomères par chromatographie sur couche mince : silice-solvant : toluène-acétate d'éthyle (3/1).

\* Isomère thréo F = 148-149°C ( $CCl_4$ -toluène)

- I.R. (solide, 1% dans KBr) : 3550 (-OH), 2980, 1600, 1460, 1300, 1140, 1120  $cm^{-1}$ .

-  $^1H$  R.M.N. ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$ ppm : 1,5(d, 3H,  $CH_3$ ), 3,1(s, 1H, OH), 3,3-3,6(massif, 3H,  $H_2$  et  $H_3$ ), 4,3(massif, 1H,  $>CH-OH$ ), 7,4-7,9(massif, 4H, aromatiques).

- R.X. : voir annexe.

\* Isomère érythro-huile

- I.R. ( $CCl_4$ ) : présente peu de différences avec le spectre du thréo.

-  $^1H$  R.M.N. ( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$ ppm : 1,35(d, 3H,  $CH_3$ ), 3,35(massif, 3H,  $H_2$  et  $H_3$ ), 3,4(s, 1H, OH), 4,5(massif, 1H,  $>CH-OH$ ), 7,4-7,9(massif, 4H, aromatiques).

5.2. (hydroxy-1 méthyl-1 éthyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 49 :

2,2g (65%) ; F = 90-91°C (toluène- $CCl_4$ )

- Analyse calculée pour  $C_{11}H_{14}SO_2$  :

	C 58,38 ; H 6,23 ; O 21,21 ; S 14,17
trouvée	C 58,43 ; H 6,20 ; O 21,02 ; S 13,86

- I.R. (solide, 1% dans KBr) : peu de différences avec le spectre de 46 thréo.

-  $^1\text{H}$  R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  ppm : 1,25(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,65(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3 à 3,7(massif, 3H,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_3$ ), 7,3-7,7(massif, 4H, aromatiques).

5.3. Ethylidène-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 45(E) :

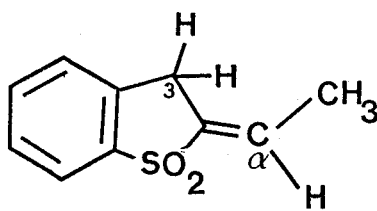
par dehydration de l'isomère 46 érythro : 0,29g (60%).

F = 118-119°C.

- Masse ; m/e : 194( $\text{M}^+$  100), 150(45), 146(50), 137(95), 129(80), 128(70), 122(90), 115(95).

Masse moléculaire trouvée : 194,0373; calculée pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{SO}_2$  : 194,04014.

-  $^1\text{H}$ , R.M.N. ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) :



H	$\delta$ ppm	J Hz
$\text{CH}_3$	1,9	$^5\text{J}_{\text{H}_3-\text{CH}_3} = 1,7$
H	6,7	$^3\text{J}_{\text{CH}_3-\text{H}_\alpha} = 7$
$\text{H}_3$	3,85	$^4\text{J}_{\text{H}_3-\text{H}_\alpha} = 2,5$
aromatiques	7,5-8	

Détermination de l'isomérisie : par comparaison avec le spectre de  $^{39}\text{K}$ .



5.4. Isopropylidène-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 39 :

par déshydratation de 49 : 0,31g (60%).

F = 213-214°C

- Analyse calculée pour  $C_{11}H_{12}SO_2$  :

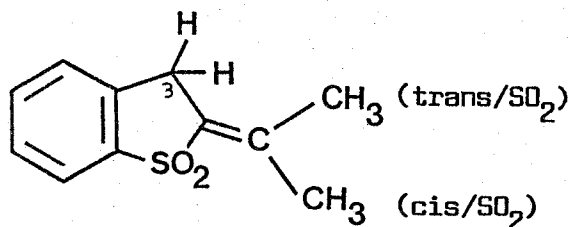
C 63,43 ; H 5,81 ; O 15,40 ; S 15,36

trouvée

C 63,37 ; H 5,91 ; O 15,13 ; S 15,47

- Masse ; m/e : 208(M<sup>+</sup>, 42), 147(14), 143(15), 141(12), 137(20), 130(18), 129(100), 128(75), 127(23), 122(23), 115(23).

- <sup>1</sup>H, R.M.N. (CDCl<sub>3</sub>, TMS) :



H	δ ppm	J Hz
CH <sub>3</sub> (trans) <sup>21</sup>	1,95	<sup>5</sup> J <sub>CH<sub>3</sub>-H<sub>3</sub></sub> = 2
CH <sub>3</sub> (cis) <sup>21</sup>	2,30	-
H <sub>3</sub>	3,85	<sup>5</sup> J <sub>CH<sub>3</sub>-H<sub>3</sub></sub> = 2
aromatiques	7,3-7,9	-

ADDITION DES AMINES SUR LES BENZO[b]THIOPHENES - REACTION CATALYSEE PAR LES ANIONS DES AMINES -

1° - Réactions en présence de sodium dispersé -

1.1. Méthode générale :

Une solution de 0,03 mole de benzo[b]thiophène dans 10 ml d'amine est ajoutée à 3,5g (0,15 mole) de sodium finement granulé, dispersé dans 60 ml d'amine.

Le mélange est agité pendant 18 heures à 40°C sous courant d'azote sec.

A la fin de la réaction, le sodium s'est généralement aggloméré. Il est éliminé et la solution est versée dans de l'eau glacée. Après acidification par HCl, le benzo[b]thiophène restant est récupéré par extraction à l'éther. La phase aqueuse est neutralisée par KOH puis épuisée à l'éther.

Après séchage et évaporation de l'éther, les adduits formés sont purifiés par chromatographie sur alumine basique puis recristallisés dans le mélange heptane-toluène, s'ils sont solides.

1.2. Produits préparés :

- Pyrrolidino-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 52 ; 3,1g (50%)
- Pipéridino -2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 53 ; 3,35g (51%)
- Morpholino-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 54 ; 3,0g (45%)
- Pyrrolidino-2 méthyl-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 55 ; 3,4g (52%)
- Pipéridino-2 méthyl-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 56 ; 3,85g (55%)
- Morpholino-2 méthyl-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène : 57 ; 2,85g (42%)

Les principales caractéristiques des composés d'addition 52 à 57 sont rassemblées dans le tableauVI et les spectres de R.M.N. du proton analysés dans le tableauVII.

2° - Réaction en présence de l'anion de la pipéridine formé par addition de n-butyllithium -

Du n-butyllithium (0,15 mole, solution à 20% dans l'hexane) est ajouté à 60 ml de pipéridine sous atmosphère d'azote sec.

La solution est portée à 40°C et une solution de 4g (0,03 mole) de benzo[b]thiophène dans 10 ml de pipéridine est ajoutée.

La durée de la réaction et la méthode d'extraction des différents produits est identique à celle décrite précédemment (§ 1.1.).

Le pipéridino-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène 53 formé est purifié par chromatographie sur alumine : 3g (46%).

3° - Réaction en présence de l'anion de la morpholine préparé à l'aide de NaH -

Un mélange de 60 ml de morpholine et 3,6g (0,15 mole) de NaH est porté à reflux sous atmosphère d'azote sec jusqu'à ce que cesse le dégagement d'hydrogène.

Le mélange est ensuite ramené à 40°C. L'addition du benzo[b]-thiophène (4g) et la réaction sont conduites comme dans le cas précédent.

Le morpholino-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène 54 est purifié par recristallisation dans le mélange heptane-toluène : 2,7g (41%).

4° - Deshydrogénation des produits d'addition -

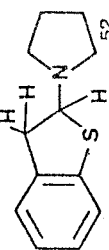
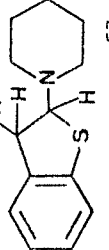
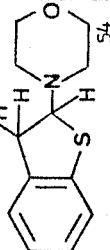
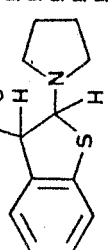
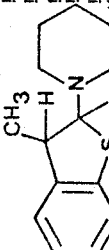
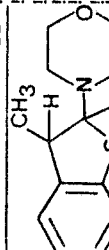
4.1. Méthode générale<sup>20</sup> :

0,005 mole de produit d'addition et 0,16g de soufre (0,005 mole) sont portés à 250°C et maintenus jusqu'à la fin du dégagement de H<sub>2</sub>S (5 à 15 mn).

Le brut de réaction est dissous dans du benzène et décoloré avec du charbon actif.

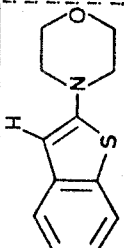
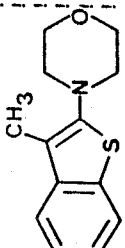
Après évaporation du benzène, l'amino-2 benzo[b]thiophène est recristallisé dans le mélange heptane-toluène.

TABEAU VI : SPECTRES DE MASSE ET I.R. - ANALYSES CENTESIMALES DES ADDUITS 52 A 57

ADDUITS	F°C	FORMULE DEVELOPPEE	MASSE m/e	ANALYSE CENTESIMALE %														PRINCIPALES RATES I.R. (cm <sup>-1</sup> ) (CCl <sub>4</sub> <sup>a</sup> , ou 1% dans KBr <sup>b</sup> )
				CALCULEE							TROUVEE							
				C	H	N	S	O	C	H	N	S	O	C	H	N	S	
	-	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NS	205(M <sup>+</sup> , 24) 172(9), 136(30), 135(67), 134(100), 121(38), 91(76)	70,20	7,36	6,82	15,61	-	70,37	7,42	6,80	15,97	-	3060, 2950, 2870, 2810, 1585, 1460, 1360, 1120, 1060 <sup>a</sup>				
	-	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NS	219(M <sup>+</sup> , 48) 168(8), 136(31), 135(48), 134(30), 96(38), 91(23), 84(100)	71,20	7,82	6,39	14,62	-	70,93	7,82	6,18	-	-	3060, 2940, 2860, 2805, 1580, 1460 1230, 1120, 1060 <sup>a</sup>				
	75-76°C	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NSO	221(M <sup>+</sup> , 67) 136(32), 135(100), 134(75), 91(37), 86(30)	65,12	6,83	6,33	14,59	7,23	64,90	6,91	6,45	14,31	7,53	3060, 2960, 2850 1580, 1460, 1445 1120, 1060 <sup>b</sup>				
	-	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NS	219(M <sup>+</sup> , 49) 186(8), 149(49), 148(100), 147(35), 135(21), 134(28), 96(21), 91(13)	71,20	7,82	6,39	14,62	-	70,93	7,68	6,51	14,87	-	3060, 2950, 2860 2805, 1585, 1460 1440, 1250, 1070 <sup>a</sup>				
	-	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NS	233(M <sup>+</sup> , 45) 150(22), 149(68), 148(100), 147(22), 135(22), 134(22), 96(20), 84(78)	72,05	8,21	6,00	13,74	-	71,85	8,06	6,21	13,57	-	3060, 2930, 2850 2800, 1580, 1460 1230, 1060 <sup>a</sup>				
	64-65°C	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NSO	235(M <sup>+</sup> , 36) 149(100), 148(92), 147(60), 135(28), 134(64), 115(24), 91(25), 77(28)	66,34	7,28	5,95	13,62	6,80	66,35	7,16	6,16	13,74	6,99	3060, 2960, 2850 1580, 1460, 1250 1010 <sup>b</sup>				

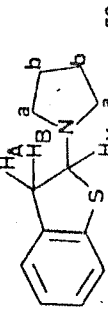
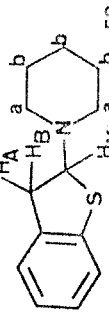
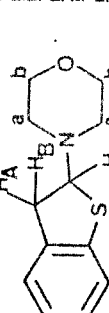
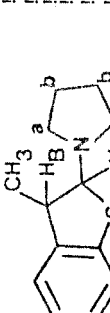
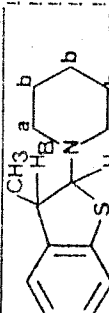
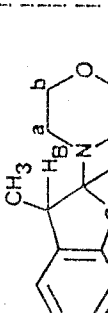
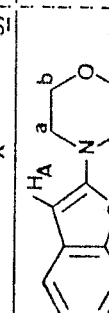
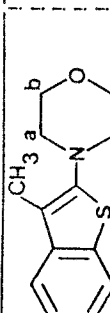
BUS LILLE

TABLEAU VI bis : SPECTRES DE MASSE ET I.R. - ANALYSES CENTESIMALES DES BENZO(b)THIOPHENES 63 ET 64

ADDUITS	F°C	FORMULE DEVELOPPEE	MASSE m/e	ANALYSE CENTESIMALE %										PRINCIPALES RAIES I.R. (cm <sup>-1</sup> ) (CCI <sub>4</sub> <sup>a</sup> , ou 1% dans KBr <sup>b</sup> )
				CALCULEE					TROUVEE					
				C	H	N	S	O	C	H	N	S	O	
 <p style="text-align: center;">63</p>	179-180°C	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> S <sub>1</sub> O	219(M <sup>+</sup> , 100) 162(23), 161(93), 160(38), 134(26), 89(20), 80(12)	65,72	5,97	6,39	14,62	7,30	65,71	5,95	6,35	14,58	7,55	3060, 2960, 2900, 2815 1530, 1440, 1120, 1030 <sup>b</sup>
 <p style="text-align: center;">64</p>	79-80°C	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>1</sub> S <sub>1</sub> O	233(M <sup>+</sup> , 100) 232(27), 176(11), 175(50), 174(58), 160(30), 147(30) 134(11)											3060, 2960, 2855, 2820 1575, 1435, 1120, 1045 <sup>a</sup>

BUS  
FILE

TABLEAU VII: SPECTRES DE R.M.N. DU PROTON DES ADDUITS 52 A 57

	H <sub>X</sub>	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	CH <sub>3</sub>	NOUVEAU AROMATIQUE	a	b
	doublet de doublets δ = 5,3 ppm J <sub>AX</sub> = 8 Hz J <sub>BX</sub> = 2,5 Hz	doublet de quadruplets δ = 3,2 ppm J <sub>AX</sub> = 8 Hz J <sub>AB</sub> = 16,5 Hz	doublet de quadruplets δ = 3,4 ppm J <sub>BX</sub> = 2,5 Hz J <sub>AB</sub> = 16,5 Hz	-	massif non résolu δ = 6,9 ppm	massif non résolu δ = 2,4 ppm	massif non résolu δ = 1,6 ppm
	doublet de doublets δ = 5,1 ppm J <sub>AX</sub> = 7,5 Hz J <sub>BX</sub> = 3 Hz	doublet de quadruplets δ = 3,2 ppm J <sub>AX</sub> = 7,5 Hz J <sub>AB</sub> = 16,5 Hz	doublet de quadruplets δ = 3,6 ppm J <sub>AX</sub> = 3 Hz J <sub>AB</sub> = 16,5 Hz	-	massif non résolu δ = 7,0 ppm	massif non résolu δ = 2,35 ppm	massif non résolu δ = 1,4 ppm
	doublet de doublets δ = 5,15 ppm J <sub>AX</sub> = 8 Hz J <sub>BX</sub> = 2,5 Hz	doublet de quadruplets δ = 3,3 ppm J <sub>AX</sub> = 8 Hz J <sub>AB</sub> = 16,5 Hz	doublet de quadruplets δ = 3,5 ppm J <sub>BX</sub> = 2,5 Hz J <sub>AB</sub> = 16,5 Hz	-	massif non résolu δ = 7,1 ppm	massif non résolu δ = 2,45 ppm	massif non résolu δ = 2,65 ppm
	doublet δ = 5,0 (trans) ; 5,2 (cis) ppm J <sub>BX</sub> = 3 (trans) ; 7,5 (cis) Hz	doublet de quadruplets δ = 3,4 ppm J <sub>BX</sub> = 3 Hz	doublet de quadruplets δ = 3,4 ppm J <sub>BX</sub> = 3 Hz	doublet δ = 1,35 ppm J = 7 Hz	massif non résolu δ = 7,0 ppm	massif non résolu δ = 2,55 ppm	massif non résolu δ = 1,35 ppm
	doublet δ = 4,6 (trans) ; 4,85 (cis) ppm J <sub>BX</sub> = 3 (trans) ; 7,5 (cis) Hz	-	doublet de quadruplets δ = 3,4 ppm J <sub>BX</sub> = 3 Hz	doublet δ = 1,3 ppm J = 7,5 Hz	massif non résolu δ = 7,0 ppm	massif non résolu δ = 2,35 ppm	massif non résolu δ = 1,4 ppm
	doublet δ = 4,65 (trans) ; 4,80 (cis) ppm J <sub>BX</sub> = 2,5 (trans) ; 7 (cis) Hz	-	doublet de quadruplets δ = 3,4 ppm J <sub>BX</sub> = 2,5 Hz	doublet δ = 1,3 ppm J = 7 Hz	massif non résolu δ = 7,1 ppm	massif non résolu δ = 2,45 ppm	massif non résolu δ = 3,6 ppm
	-	singulet δ = 6,2 ppm	-	-	massif non résolu δ = 7,3 ppm	massif non résolu δ = 3,9 ppm	massif non résolu δ = 3,2 ppm
	-	-	-	singulet δ = 2,3 ppm	massif non résolu δ = 7,4 ppm	massif non résolu δ = 3,9 ppm	massif non résolu δ = 3,0 ppm



4.2. Morpholino-2 benzo[b]thiophènes :

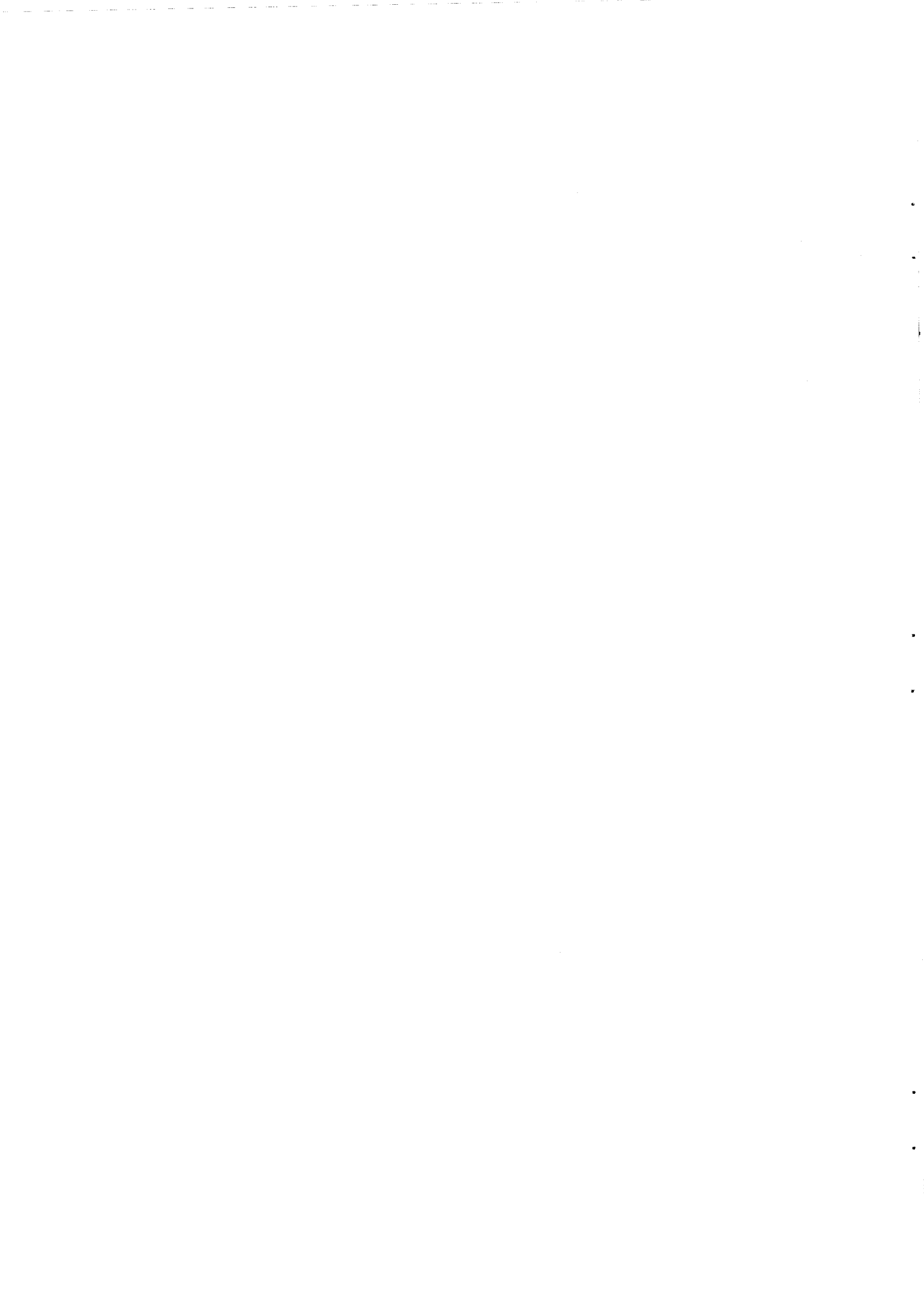
- morpholino-2 benzo[b]thiophène : 63 ; 0,65g (60%)
  - morpholino-2 méthyl-3 benzo[b]thiophène : 64 ; (65%)
- Identification : tableaux VI et VIII

5° - Identification des produits de réduction des benzo[b]thiophènes lors des réactions dans la propylamine -

Ethylbenzène et isopropylbenzène ont été identifiés par chromatographie en phase vapeur.

L'orthoéthylphényldisulfure 61 a été caractérisé par comparaison avec un échantillon obtenu par oxydation au tétracétate de plomb de l'ortho-éthylthiophénol<sup>21</sup>.

- Masse ; m/e : 274 (M<sup>+</sup>, 50), 138 (50), 137(100), 136(75), 135(75), 91(20).
- R.M.N. (CCl<sub>4</sub>, TMS) ; δppm : 1,20 (t, 6H, CH<sub>3</sub>) ; 2,75 (q, 4H, -CH<sub>2</sub>-) ; 7 à 7,85 (massif, 8H, aromatiques).





BIBLIOGRAPHIE

1. A.W. BURGSTAHLER et L.R. WORDEN  
Org. Synth. Coll. Vol. V, 1973, 251.
2. F.T. TYSON  
Org. Synth. Coll. Vol. III, 1955, 479.
3. TRAN QUANG MINH, L. CHRISTIAENS et M. RENSON  
Tetrahedron, 1972, 28, 5397.
4. L. CHRISTIAENS et M. RENSON  
Bull. Soc. Chim. Belges, 1968, 77, 153.
5. L. CHRISTIAENS, R. DUFOUR et M. RENSON  
Bull. Soc. Chim. Belges, 1970, 79, 143.
- 6.a. N. MAGDESIEVA et V.A. VDOUIN  
Khim. Geter. Soed., 1971, 12, 1640 (Chem. Abs., 1972, 76, 153554).
- b. P. CAGNIANT et G. KIRSCH  
C.R. Acad. Sci., série C, 1972, 274, 711.
7. A. BUQUET, A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET  
Tetrahedron, 1981, 37, 75.
8. F.G. BORDWELL, B.B. LAMPERT et W.H. MCKELLIN  
J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1702.
9. E.G.G. WERNER  
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1949, 68, 509.
- 10.a. L. VID  
C.R. Acad. Sci., Paris, 257, 459.
- b. D.A. SHIRLEY et M.D. CAMERON  
J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 664.

- 11.a R. ROYER, P. DEMERSEMAN et A. CHEUTIN  
Bull. Soc. Chim. France, 1961, 1534.
12. S.F. BEDELL, E.C. SPAETH et J.M. BOBBITT  
J. Org. Chem., 1962, 27, 2026.
13. J.E. BANFIELD, W. DAVIES, N.W. GAMBLE et S. MIDDLETON  
J. Chem. Soc., 1956, 4791.
14. E.N. KARAULOVA, D. Sh. MEILANOVA et G.D. GAL'PERN  
Doklady. Akad. Nauk. SSSR, 1958, 123, 99 (Chem. Abs., 1959, 53, 5229).
15. H. DOPPER et D.C. NECKERS  
J. Org. Chem., 1971, 36, 3755.
16. F.G. BORDWELL et W.H. McKELLIN  
J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1985.
17. G. VAN ZYL, D.C. de JONGH, V.L. HEASLEY et J.W. VAN DYCKE  
J. Org. Chem., 1961, 26, 4946.
18. D.C. NECKERS, J.H. DOPPER et H. WYNBERG  
J. Org. Chem., 1970, 35, 1582.
19. J.A. ELVIDGE  
J. Chem. Soc. (C), 1967, 2656.
20. W. CARRUTHERS, A.G. DOUGLAS et J. HILL  
J. Chem. Soc. 1962, 704.
21. L. FIELD et J.E. LAWSON  
J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 838.

## ANNEXE A LA PARTIE EXPERIMENTALE

--=00000000=-=00000000=-

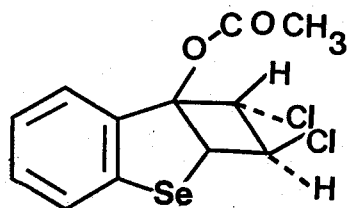
### STRUCTURE DES COMPOSES ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

- Acétoxy-1 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptène-2 : 13A.
- Acétoxy-1 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptène-2 : 13B.
- (Pipéridino-1 éthyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 38 thréo.
- (Hydroxy-1 éthyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 : 46 thréo.

N.B. : Le contenu des tableaux présentés a été volontairement simplifié.

L'intégralité des résultats est en cours de publication à Acta Crystallographica.

Acétoxy-1, dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptène-2



13A

O. DIDEBERG, L. DUPONT et M. BAIWIR

Acta. Cryst., 1977, B 33, 1

Données physiques et cristallographiques :



Triclinique  $P\bar{1}$

$a = 8,614 \text{ \AA}$

$b = 10,982 \text{ \AA}$

$c = 8,037 \text{ \AA}$

$\alpha = 94,71^\circ$

$\beta = 68,28^\circ$

$\gamma = 114,51^\circ$

$V = 640,4 \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$\rho = 1,732 \text{ Mg.m}^{-3}$

$F(000) = 332$

$\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$

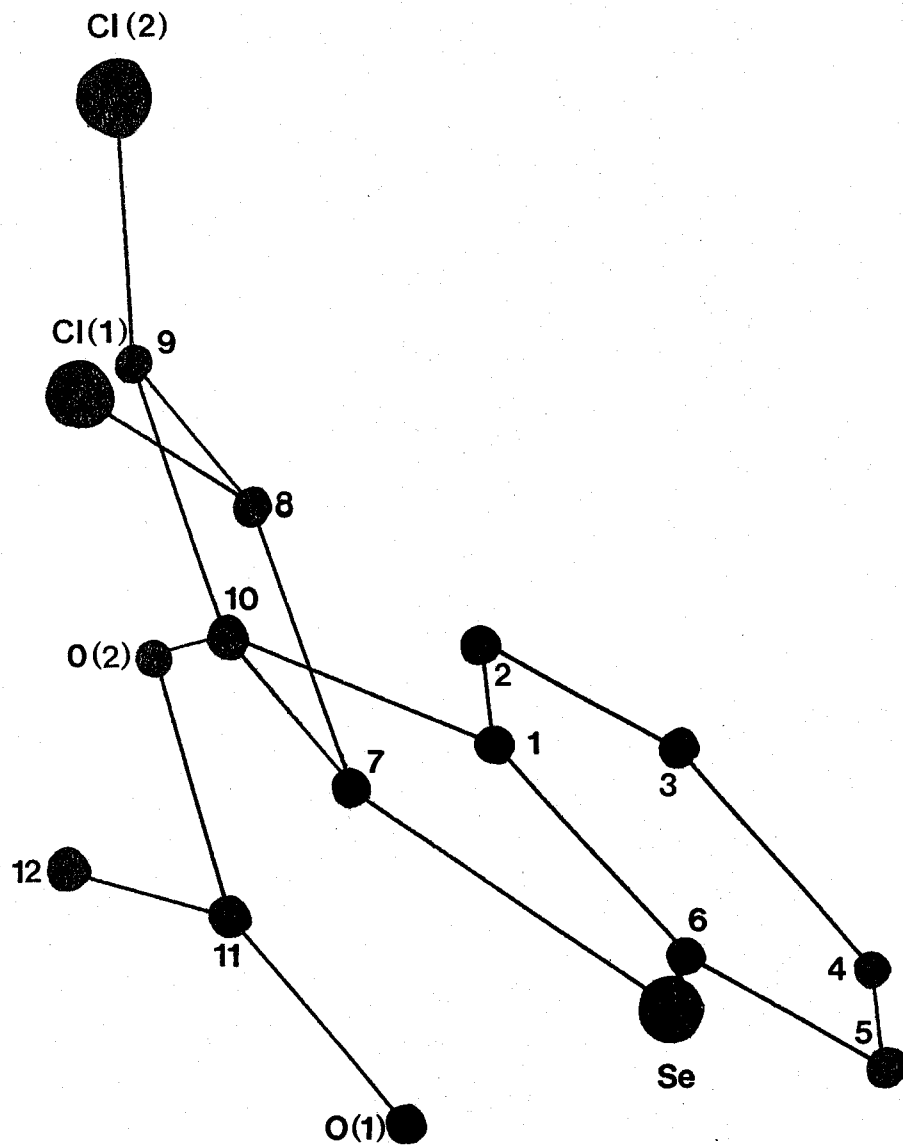
Distances interatomiques (Å) :

Se-C(6)	1,905	C(2)-C(3)	1,389
Se-C(7)	1,949	C(3)-C(4)	1,377
C1(1)-C(8)	1,761	C(4)-C(5)	1,388
C1(2)-C(9)	1,772	C(5)-C(6)	1,379
O(1)-C(11)	1,200	C(7)-C(8)	1,540
O(2)-C(10)	1,454	C(7)-C(10)	1,547
C(1)-C(2)	1,401	C(9)-C(10)	1,543
C(1)-C(6)	1,387	C(11)-C(12)	1,486
C(1)-C(10)	1,486	O(2)-C(11)	1,350
		C(8)-C(9)	1,528

Angles des liaisons (°) :

C(6)-Se-C(7)	87,4	C1(1)-C(8)-C(7)	116,3
C(10)-O(2)-C(11)	118,6	C1(1)-C(8)-C(9)	116,5
C(2)-C(1)-C(6)	119,1	C(7)-C(8)-C(9)	88,8
C(2)-C(1)-C(10)	123,8	C1(2)-C(9)-C(8)	117,7
C(6)-C(1)-C(10)	117,1	C1(2)-C(9)-C(10)	119,6
C(1)-C(2)-C(3)	119,0	C(8)-C(9)-C(10)	89,8
C(2)-C(3)-C(4)	121,0	O(2)-C(10)-C(1)	113,0
C(3)-C(4)-C(5)	120,2	O(2)-C(10)-C(7)	118,5
C(4)-C(5)-C(6)	118,9	O(2)-C(10)-C(9)	105,7
C(1)-C(6)-C(5)	121,6	C(1)-C(10)-C(7)	110,0
Se-C(6)-C(1)	114,1	C(1)-C(10)-C(9)	115,1
Se-C(6)-C(5)	124,2	C(7)-C(10)-C(9)	88,0
Se-C(7)-C(8)	115,7	O(1)-C(11)-O(2)	121,9
Se-C(7)-C(10)	110,1	O(1)-C(11)-C(12)	127,3
C(8)-C(7)-C(10)	89,2	O(2)-C(11)-C(12)	110,8

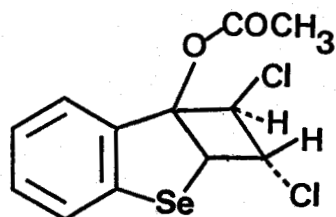
GEOMETRIE DE LA MOLECULE







Acétoxy-1 dichloro-6,7 benzo-2,3 bicyclo[3.2.0]séléna-4 heptène-2

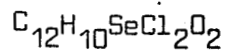


13B

F. BAERT et P. GRANDCLAUDON

Acta. Cryst. soumis pour publication

Données physiques et cristallographiques :



M = 236,1

Monoclinique P  $2_1/c$

$a = 7,273 \text{ \AA}$

$b = 21,625 \text{ \AA}$

$c = 12,221 \text{ \AA}$

$\alpha = 90,0^\circ$

$\beta = 137,89^\circ$

$\gamma = 90,0^\circ$

$V = 1288,9 \text{ \AA}^3$

Z = 4

$\rho = 1,73 \text{ Mg.m}^{-3}$

F(000) = 663,95

$\lambda(Mo K\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$

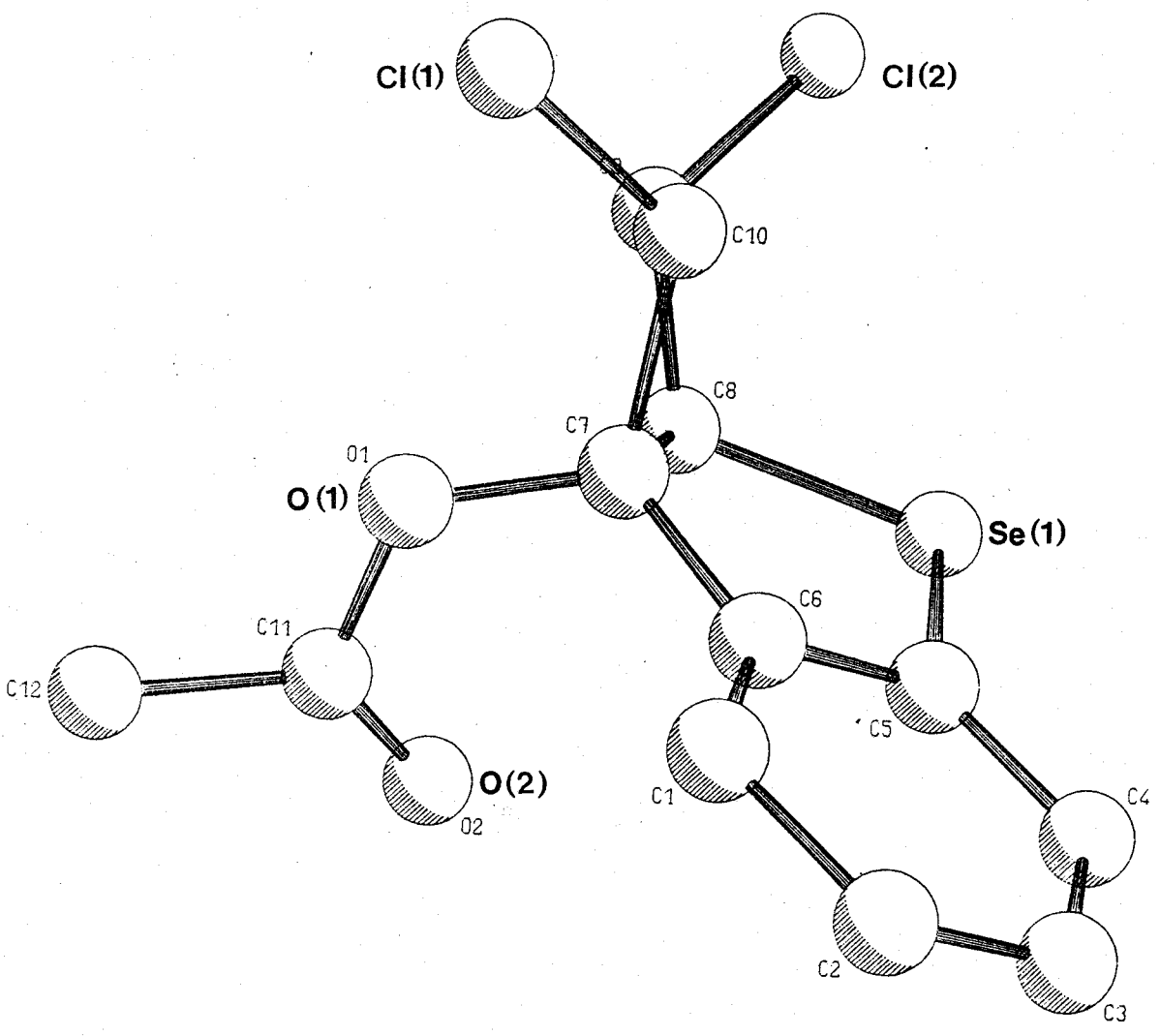
Distances interatomiques (Å) :

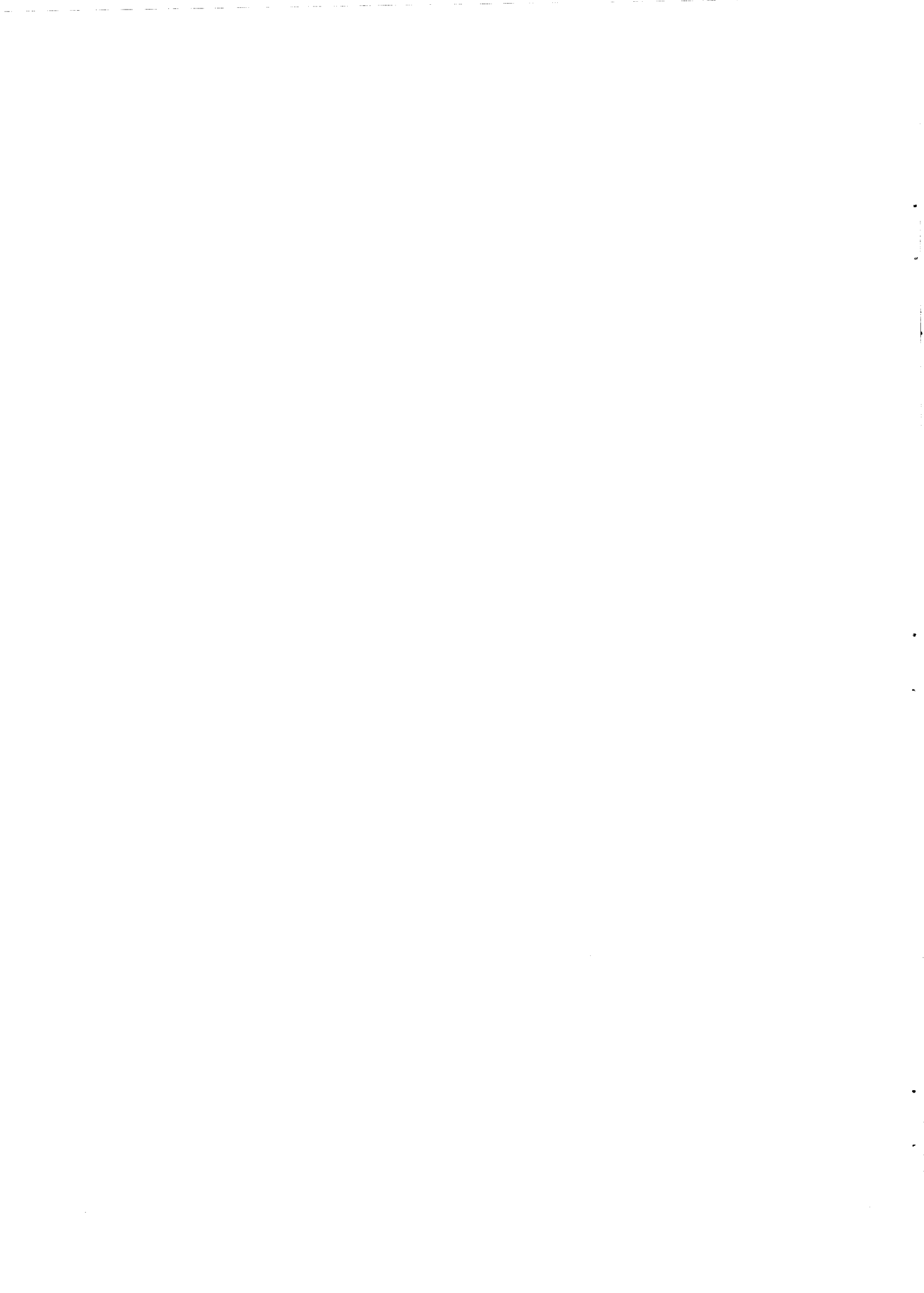
Se-C(5)	1,919	C(4)-C(5)	1,391
Se-C(8)	1,972	C(5)-C(6)	1,378
C1(1)-C(10)	1,791	C(6)-C(1)	1,379
C1(2)-C(9)	1,786	C(6)-C(7)	1,512
O(1)-C(7)	1,428	C(7)-C(8)	1,567
O(1)-C(11)	1,376	C(8)-C(9)	1,527
O(2)-C(11)	1,189	C(9)-C(10)	1,519
C(1)-C(2)	1,425	C(10)-C(7)	1,558
C(2)-C(3)	1,380	C(11)-C(12)	1,507
C(3)-C(4)	1,413		

Angles des liaisons (°) :

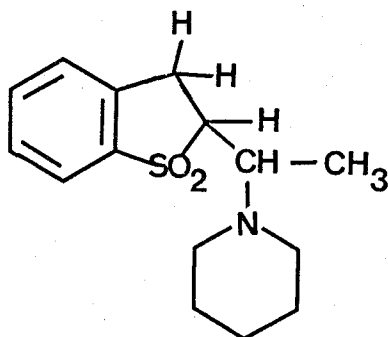
C1(1)-C(10)-C(7)	117,7	C(5)-Se-C(8)	89,9
C1(1)-C(10)-C(9)	115,4	Se-C(5)-C(6)	113,9
C(7)-C(10)-C(9)	88,6	Se-C(5)-C(4)	123,5
C1(2)-C(9)-C(10)	116,2	C(6)-C(5)-C(4)	122,5
C1(2)-C(9)-C(8)	119,1	C(7)-C(6)-C(5)	114,5
C(10)-C(9)-C(10)	89,8	C(7)-C(6)-C(1)	114,2
O(1)-C(7)-C(10)	108,9	C(5)-C(6)-C(1)	121,3
O(1)-C(7)-C(6)	114,2	C(11)-O(1)-C(7)	116,4
O(1)-C(7)-C(8)	113,9	O(1)-C(11)-O(2)	122,5
C(10)-C(7)-C(6)	115,6	O(1)-C(11)-C(12)	110,3
C(10)-C(7)-C(8)	87,0	O(2)-C(11)-C(12)	127,2
C(6)-C(7)-C(8)	114,2	C(6)-C(1)-C(2)	117,8
Se-C(8)-C(7)	104,6	C(1)-C(2)-C(3)	120,0
Se-C(8)-C(9)	117,6	C(2)-C(3)-C(4)	121,9
C(7)-C(8)-C(9)	87,9	C(3)-C(4)-C(5)	116,3

GEOMETRIE DE LA MOLECULE





(Pipéridino -1 éthyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1



3R thréo

F. ABRAHAM, J. TREHOUX et P. GRANDCLAUDON

Acta. Cryst. sous presse

Données physiques et cristallographiques :

$C_{15}H_{21}NSO_2$

$M = 279,4$

Monoclinique  $P 2_1/c$

$a = 12,933 \text{ \AA}$

$b = 10,201 \text{ \AA}$

$c = 11,424 \text{ \AA}$

$\alpha = 90,0^\circ$

$\beta = 94,43^\circ$

$\gamma = 90,0^\circ$

$V = 1502,66 \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$\rho = 1,21 \text{ Mg.m}^{-3}$

$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$

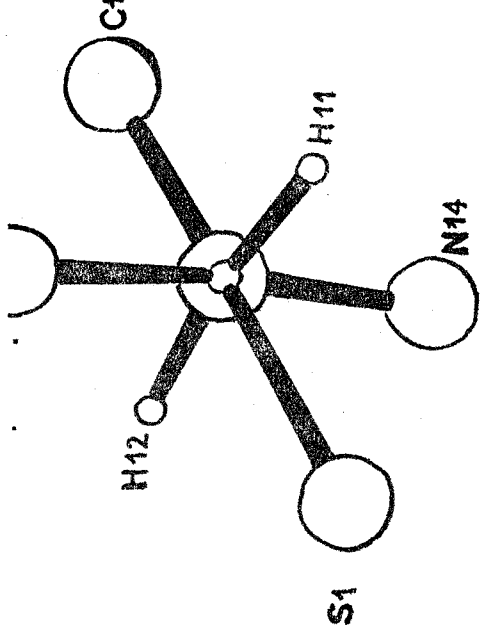
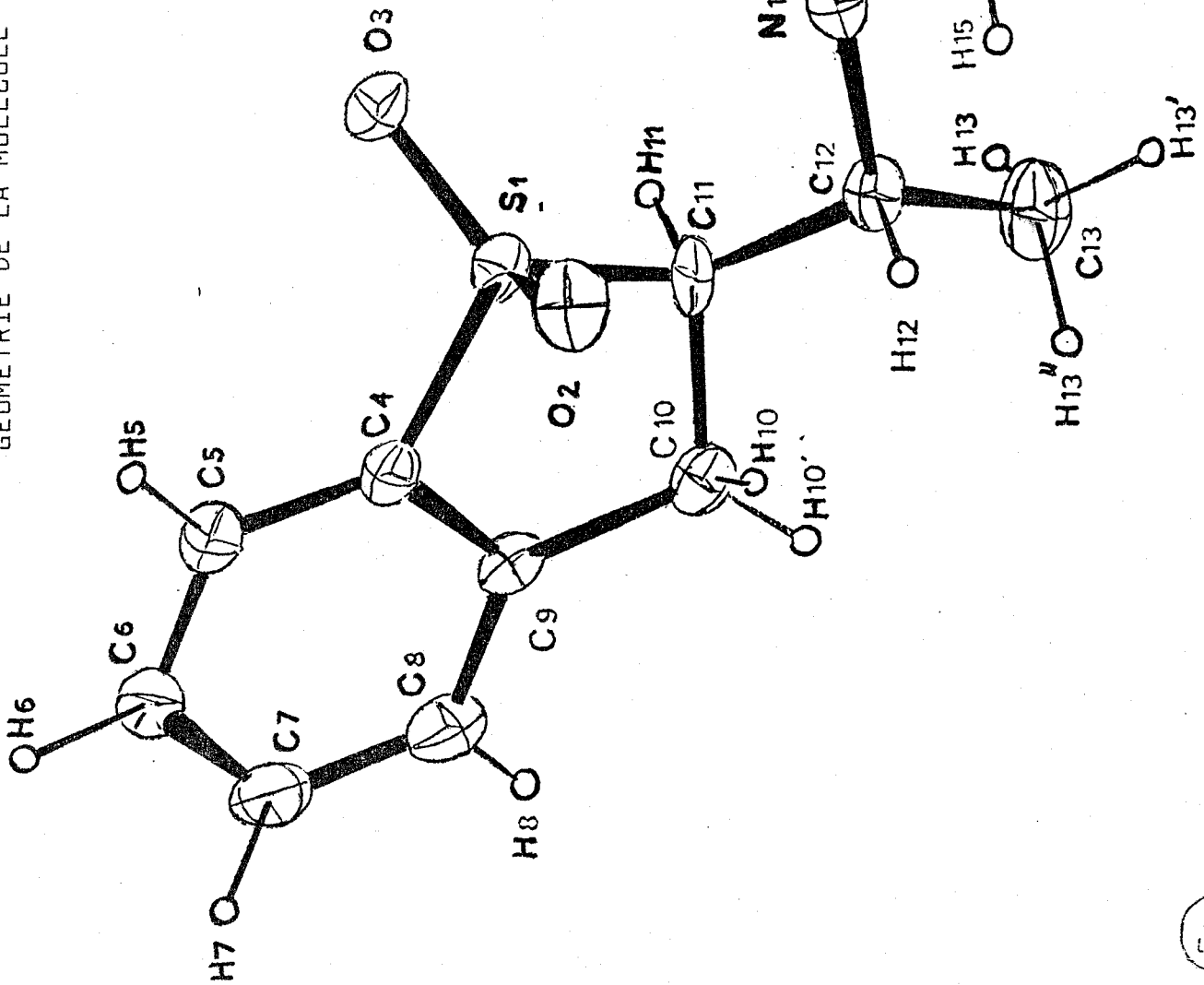
Distances interatomiques (Å) :

S(1)-O(2)	1,435	C(11)-S(1)	1,814
S(1)-O(3)	1,437	C(11)-C(12)	1,519
S(1)-C(4)	1,761	C(12)-C(13)	1,537
C(4)-C(5)	1,371	C(12)-N(14)	1,468
C(5)-C(6)	1,390	N(14)-C(15)	1,464
C(6)-C(7)	1,384	C(15)-C(16)	1,501
C(7)-C(8)	1,372	C(16)-C(17)	1,526
C(8)-C(9)	1,397	C(17)-C(18)	1,518
C(9)-C(4)	1,375	C(18)-C(19)	1,515
C(9)-C(10)	1,492	C(19)-N(14)	1,459
C(10)-C(11)	1,534		

Angles des liaisons (°) :

O(2)-S(1)-O(3)	118,1	C(9)-C(10)-C(11)	108,4
O(2)-S(1)-C(11)	110,9	C(10)-C(11)-C(12)	116,5
O(2)-S(1)-C(4)	108,4	C(12)-C(11)-S(1)	110,6
O(3)-S(1)-C(4)	110,6	S(1)-C(11)-C(10)	104,7
O(3)-S(1)-C(11)	112,1	C(11)-C(12)-C(13)	110,1
C(11)-S(1)-C(4)	94,0	C(13)-C(12)-N(14)	115,6
S(1)-C(4)-C(5)	125,5	C(11)-C(12)-N(14)	109,5
S(1)-C(4)-C(9)	110,7	C(12)-N(14)-C(15)	112,9
C(5)-C(4)-C(9)	123,8	C(15)-N(14)-C(19)	110,2
C(4)-C(5)-C(6)	117,7	C(12)-N(14)-C(19)	115,8
C(5)-C(6)-C(7)	119,9	N(14)-C(15)-C(16)	111,0
C(6)-C(7)-C(8)	121,2	C(15)-C(16)-C(17)	111,7
C(7)-C(8)-C(9)	119,8	C(16)-C(17)-C(18)	109,2
C(8)-C(9)-C(10)	126,9	C(17)-C(18)-C(19)	110,1
C(4)-C(9)-C(10)	115,5	C(18)-C(19)-N(14)	110,6
C(8)-C(9)-C(4)	117,6		

GEOMETRIE DE LA MOLECULE

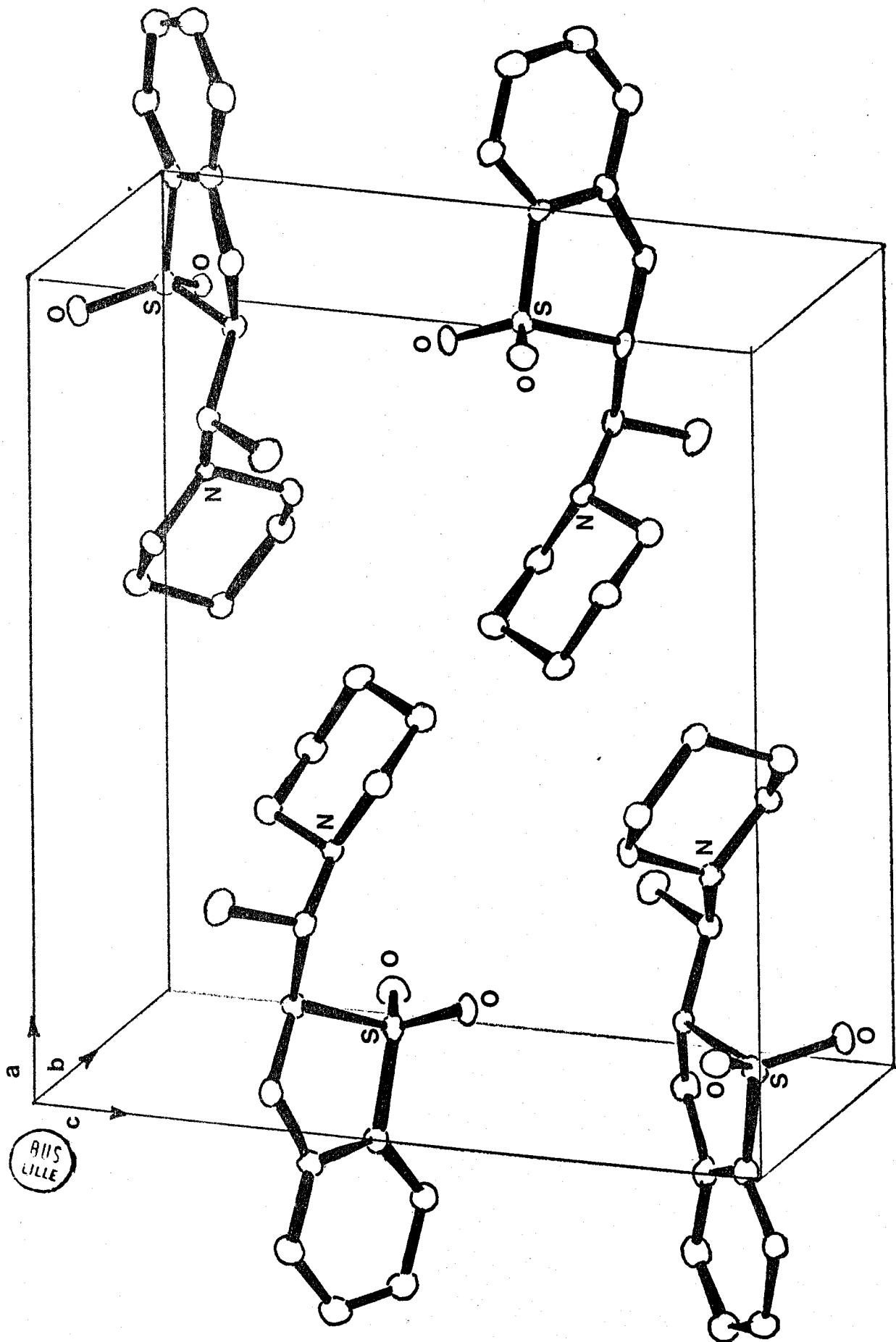


Projection de NEWMAN suivant

C11C12

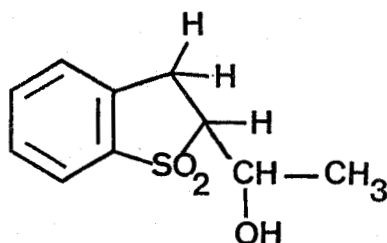
BUS  
LILLE

VUE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE





(Hydroxy-1 éthyl)-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1



46 thréo

J. TREHOUX, F. ABRAHAM et P. GRANDCLAUDON

Acta. Cryst. soumis pour publication

Données physiques et cristallographiques :

$C_{10}H_{12}SO_3$   $M = 212,26$

Monoclinique  $P 2_1/c$

$a = 8,525 \text{ \AA}$

$b = 7,890 \text{ \AA}$

$c = 12,878 \text{ \AA}$

$\alpha = 90,0^\circ$

$\beta = 122,52^\circ$

$\gamma = 90,0^\circ$

$V = 800,15 \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107 \text{ \AA}$

Distances interatomiques (Å) :

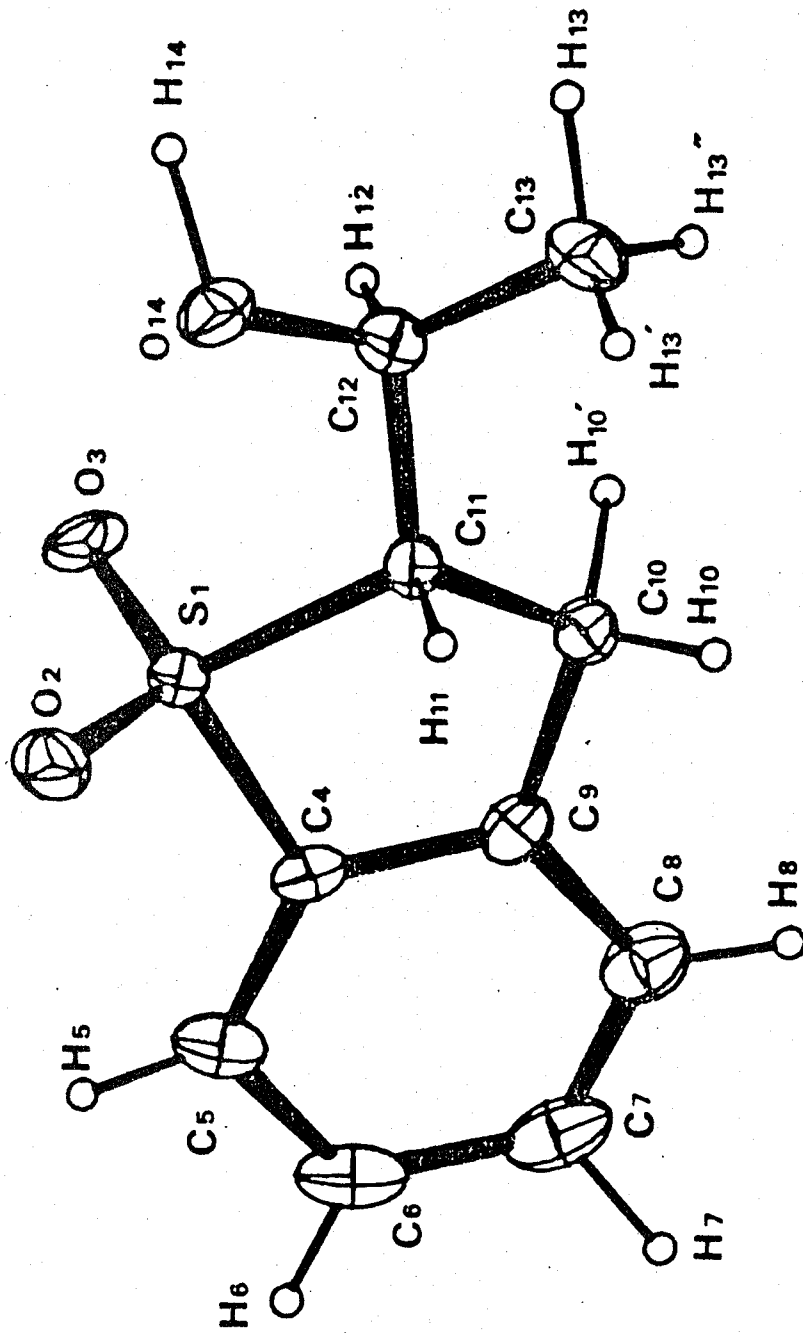
S(1)-O(2)	1,443	C(6)-C(7)	1,365
S(1)-O(3)	1,446	C(7)-C(8)	1,381
S(1)-C(4)	1,763	C(8)-C(9)	1,393
S(1)-C(11)	1,815	C(9)-C(10)	1,508
C(4)-C(5)	1,391	C(10)-C(11)	1,538
C(4)-C(9)	1,374	C(11)-C(12)	1,510
C(5)-C(6)	1,400	C(12)-C(13)	1,523
		C(12)-C(14)	1,422

Il n'existe pas de liaison hydrogène intramoléculaire. Deux molécules sont reliées entre elles par une liaison hydrogène entre atome d'hydrogène du groupement hydroxyle et un des atomes d'oxygène du groupement sulfone ( $O_3 - H_{14} = 1,75 \text{ \AA}$ ).

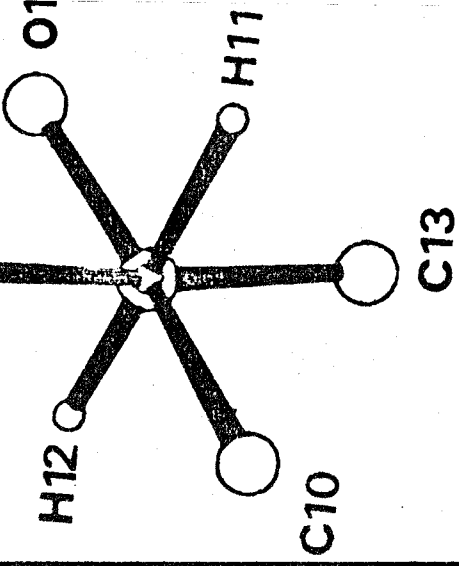
Angles de liaisons (°) :

O(2)-S(1)-O(3)	118,6	C(6)-C(7)-C(8)	121,9
O(2)-S(1)-C(4)	110,5	C(7)-C(8)-C(9)	119,2
O(2)-S(1)-C(11)	111,3	C(4)-C(9)-C(8)	118,0
O(3)-S(1)-C(4)	109,0	C(4)-C(9)-C(10)	115,9
O(3)-S(1)-C(11)	110,7	C(8)-C(9)-C(10)	126,1
C(4)-S(1)-C(11)	94,2	C(9)-C(10)-C(11)	107,8
S(1)-C(4)-C(5)	125,8	S(1)-C(11)-C(10)	104,7
S(1)-C(4)-C(9)	110,3	S(1)-C(11)-C(12)	111,8
C(5)-C(4)-C(9)	124,0	C(10)-C(11)-C(12)	116,1
C(4)-C(5)-C(6)	116,4	C(11)-C(12)-C(13)	110,2
C(5)-C(6)-C(7)	120,5	C(11)-C(12)-C(14)	107,2
		C(13)-C(12)-C(14)	110,9

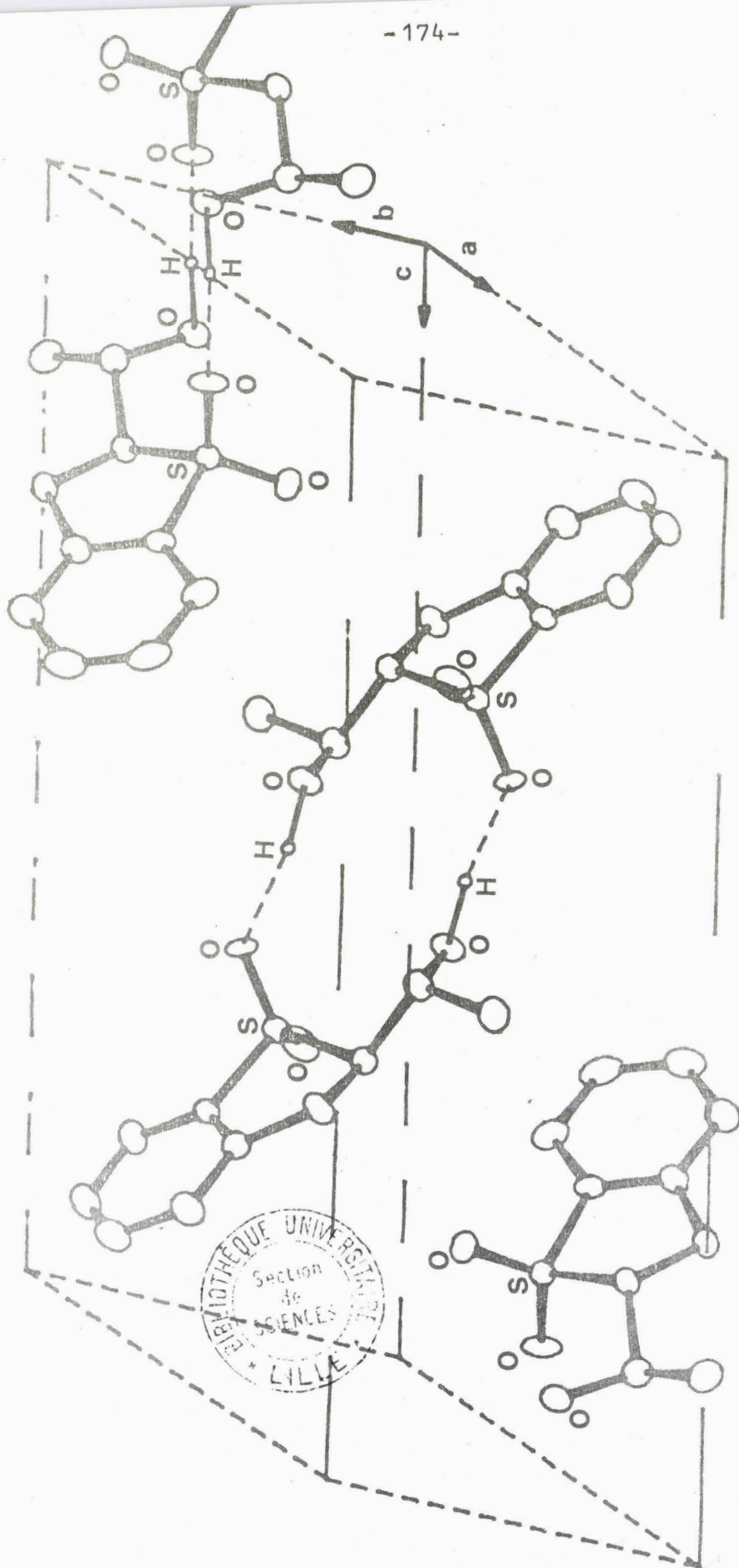
GEOMETRIE DE LA MOLECULE



BUS  
LILLE



Projection de NEWMAN suivant  
C<sub>11</sub>C<sub>12</sub>



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE  
Section  
de  
SCIENCES  
LILLE

VUE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

TITRE : REACTIVITE ET PHOTOREACTIVITE D'HETEROCYCLES  
BICYCLIQUES CONDENSES - COMPORTEMENT PARTICULIER  
DU BENZO[b]THIOPHENE

RESUME :

Les travaux effectués ont eu pour objet l'étude comparative des réactivités chimiques et photochimiques du benzo[b]thiophène avec celles d'autres hétérocycles de la même famille : indole, benzo[b]furanne, benzo[b]sélénophène.

La similitude des réactions de l'état triplet du benzo[b]sélénophène et de celles déjà décrites du benzo[b]thiophène a pu être établie, notamment en ce qui concerne les cycloadditions [2+2] avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle et le dichloro-1,2 éthylène. Les limites de la R.M.N. dans la détermination de la configuration des cyclobutanes nous ont amenés à déterminer la structure de certains produits de cycloaddition par diffraction des rayons X.

L'obtention de produits d'addition avec les amines, tant à l'état fondamental (addition catalysée par les anions des amines) qu'à l'état excité singulet (exciplexe) confère au benzo[b]thiophène un caractère tout à fait particulier qui le singularise des autres hétérocycles de la famille. Des considérations théoriques fondées sur des calculs de type HMO sont en accord avec les résultats obtenus.

Les additions des amines sur le benzo[b]thiophène-dioxyde-1,1 ont été étendues à ses dérivés substitués. L'addition stéréosélective de la pipéridine sur les alcoyl-2 benzo[b]thiophène-dioxydes-1,1 par le biais d'une forme isomère a été étudiée en détail.

Il ressort de l'ensemble des résultats obtenus que le comportement du benzo[b]thiophène est plus proche de celui du styrène que de celui du naphthalène.

MOTS CLES : HETEROCYCLE - AMINE - REACTION PHOTOCHEMIQUE -  
ETAT SINGULET - ETAT TRIPLET - EXCIPLEXE -  
CYCLOADDITION - ADDITION NUCLEOPHILE - ISOMERISATION