

## Réactivité de l'hypochlorite de tertiobutyle dans l'oxydation du benzothiophène

P. Geneste, J. L. Olivé et S. N. Ung

Laboratoire de Chimie Organique Physique Appliquée,  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue Ecole Normale,  
34075 Montpellier Cédex, France

Reçu le 20 Juillet 1976

Dans la réaction avec le benzothiophène, l'hypochlorite de tertiobutyle se comporte à la fois comme réactif d'oxydation et réactif de chloration. On obtient un mélange de chloro-3 benzothiophène, de trois sulfoxydes isomères du dichloro-2,3 dihydro-2,3 benzothiophène (*trans-anti*; *trans-syn*; *cis-anti*) et de sulfoxyde du chloro-2 benzothiophène. Avec un excès important d'hypochlorite, la réaction conduit au dichloro-2,3 benzothiophène et aux sulfoxydes du dichloro-2,3 benzothiophène, du trichloro-2,2,3 dihydro-2,3 benzothiophène et du dichloro-2,2 oxo-3 benzothiophène. L'oxydation s'arrête toujours au stade du sulfoxyde.

*J. Heterocyclic Chem.*, 14, 449 (1977).

Dans le schéma général d'oxydation des sulfures, les sulfoxydes représentent une étape intermédiaire de la préparation des sulfones.

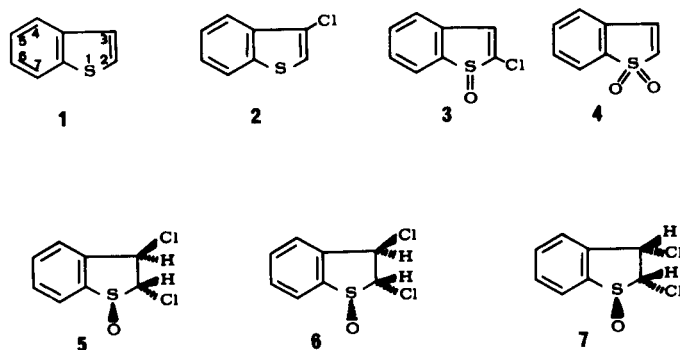
Plusieurs méthodes d'oxydation sélective (1-5) des sulfures en sulfoxydes ont été rapportées par de nombreux auteurs; elles ont été appliquées avec succès à l'oxydation directe de dialkylsulfures, diarylsulfures, alkylarylsulfures et sulfures cycliques.

Dans la série du thiophène et du benzothiophène, on ne connaissait jusqu'ici que quelques exemples d'oxydation directe uniquement en sulfone (6) (7) et un exemple d'oxydation non sélective en sulfone et sulfoxyde (8). Nous avons pu réaliser récemment l'oxydation en sulfoxydes de plusieurs benzo(b)thiophènes monosubstitués en utilisant comme réactif l'hypochlorite de tertiobutyle (9). Ces résultats nous ont amenés à étudier l'oxydation du benzothiophène, lui-même, par l'hypochlorite de tertiobutyle.

I. Réaction du benzothiophène avec l'hypochlorite de tertiobutyle.

Ce réactif ne réagit pratiquement pas avec le benzothiophène (1), lorsque la réaction est effectuée dans le méthanol à  $-70^{\circ}$  (10) (11). A température ambiante et toujours dans le méthanol, le rendement global de la réaction est légèrement amélioré et on obtient 20 à 30% d'un mélange de sulfoxydes dichlorés isomères 5, 6, 7 (12%) et de sulfone 4 (15%).

Les résultats peu intéressants obtenus avec le méthanol nous ont amenés à effectuer la réaction dans l'alcool tertiobutylique (9); Skatteboll et coll. (12) ont montré



en effet que cet alcool pouvait être un solvant bien plus intéressant que le méthanol pour l'oxydation des sulfures en sulfoxydes en minimisant en particulier les réactions secondaires. La réaction de l'hypochlorite de tertiobutyle sur 1 est alors très rapide, mais nécessite la présence d'eau. Les résultats indiqués dans le tableau I font apparaître l'intérêt du choix de l'alcool tertiobutylique et montrent que dans ce solvant la réaction est complète quand le rapport du nombre de moles de réactif au nombre de moles de sulfure est égal à 2. Une observation analogue avait été faite d'ailleurs par Walling (13) pour l'oxydation du diphenyl sulfure.

Dans les conditions les plus favorables, il est possible d'isoler à partir du benzothiophène, le chloro-3 benzothiophène, (2), les sulfoxydes isomères du dichloro-2,3 dihydro-2,3 benzothiophène, (5) (6) et (7) (5, *trans-anti*; 6, *trans-syn*; 7, *cis-anti*), et le sulfoxyde du chloro-2 benzothiophène, (3). Selon que le mélange réactionnel est, en fin de réaction, repris par une solution basique ou simplement lavé à l'eau, on obtient de façon prépondérante

Tableau I

Oxydation du benzothiophène par l'hypochlorite de tetrobutyle

Rapport molaire Hypochlorite/benzothiophène	Solvant	Composés isolés (%)						
		1	2	3	5	6	7	4
1/1	méthanol (-70°) (a)	(c)	(c)	5	--	--	--	--
1/1	méthanol 95% (20°) (b)	43	16	--	4	8	tr	15
1/1	<i>t</i> -butanol 95% (20°) (b)	45	15	tr	4	20	2	--
1/1	<i>t</i> -butanol 95% (20°) (a)	47	15	25	--	--	--	--
2/1	<i>t</i> -butanol 95% (20°) (b)	<3	33	3a 5%	12	43	5	--

(a) En fin de réaction, le mélange réactionnel est repris par une solution basique. (b) En fin de réaction, le mélange réactionnel est simplement lavé à l'eau. (c) Le rendement global de **1** et **2** est > à 90%; le pourcentage relatif de chaque composé **1** (ou **2**) n'a pas été déterminé.

à côté de **2** le sulfoxyde monochloré, **3** ou les sulfoxydes dichlorés **5**, **6** et **7**.

## II. Caractérisation des produits de la réaction de l'hypochlorite de tertiobutyle sur le benzothiophène.

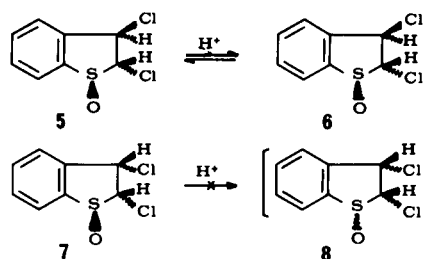
Les caractérisations de **2** et **3** ont été effectuées aisément (9).

Les sulfoxydes **5**, **6** et **7** sont séparés par chromatographie sur silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle = 1/4) et le point de fusion obtenu pour **5** est en accord avec celui donné pour un sulfoxyde du dichloro-2,3 dihydro-2,3 benzothiophène dont la stéréochimie n'a pas été précisée (14).

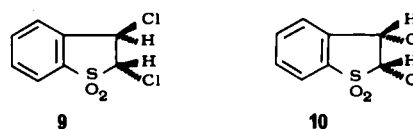
Les sulfoxydes **5**, **6** et **7** présentent en UV une absorption principale à  $\lambda = 208$  nm et une absorption secondaire à  $\lambda < 270$  nm très différentes de celles de **3** situées respectivement à 227 nm et 325 nm tandis qu'en IR, les bandes caractéristiques du groupe sulfoxyde apparaissent toujours entre 1075 et 1035  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses centésimales et les spectres de masse directement superposables de ces trois isomères mettent en évidence la présence de deux atomes de chlore (15) (pics caractéristiques à  $m/e = 220, 222, 224$ ).

L'obtention du sulfoxyde monochloré **3** par traitement à la fin de l'oxydation du mélange réactionnel acide par une solution basique peut s'expliquer par une déshydrohalogénéation rapide des sulfoxydes dichlorés isomères. Les composés **5**, **6** et **7** doivent donc présenter tous trois un hydrogène particulièrement mobile en  $\alpha$  du SO et nous avons pu vérifier effectivement qu'ils conduisent rapidement, même en milieu faiblement basique, à **3**.

En milieu acide (acide chlorhydrique), il y a isomérisation très facile de **5** et **6** tandis que **7** demeure inchangé. Ce résultat peut s'expliquer par une épimérisation de la liaison S→O (16-17) possible dans le cas de **5** et **6**, mais qui serait impossible dans le cas de **7**. Nous attribuons alors une stéréochimie *trans-anti* et *trans-syn* aux deux premiers isomères et une stéréochimie *cis-anti* au troisième; la stabilité de **7** en milieu acide est probablement due simplement à un encombrement stérique trop important pour **8**.

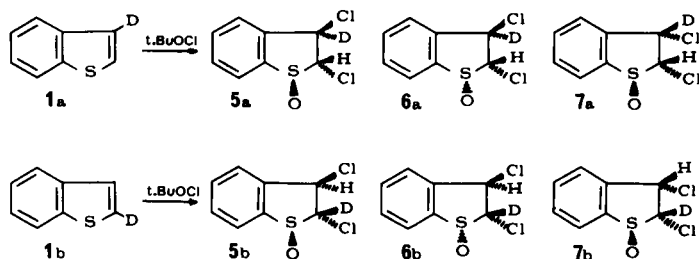


Les structures de **5**, **6** et **7** ont finalement été confirmées par l'oxydation ultérieure de ces sulfoxydes en sulfone. L'oxydation de **5** et **6** par l'eau oxygénée dans le méthanol ou l'acétone (10) conduit à une sulfone unique **9** différente de celle, **10**, obtenue par oxydation du sulfoxyde dichloré **7**.



Les sulfones **9** et **10** ont été caractérisées par spectroscopie IR et surtout RMN où les signaux des protons H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> apparaissent sous forme d'un système AB avec une constante de couplage, J<sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub></sub>, de 7 Hz pour **9** et de 5,5 Hz pour **10**.

L'attribution des configurations des trois sulfoxydes dichlorés isomères a été effectuée également à partir des spectres de RMN et essentiellement à partir des signaux des protons H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> qui apparaissent sous forme d'un système AB; la valeur de la constante de couplage, J<sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub></sub>, est voisine de 6 Hz pour **5** et **6**, de 4 Hz pour **7**. Dans les trois cas, la composante à champ faible du système AB est élargie par couplage à longue distance avec un proton du cycle aromatique et le découplage de ce proton aromatique montre bien l'effet attendu puisqu'il se traduit seulement par un affinement net du doublet à champ faible. Le proton H<sub>3</sub> sort donc à des champs plus faibles que H<sub>2</sub> pour les trois isomères (tableau II). Cette attribution des signaux des protons H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> a été facilement confirmée par les résultats de l'oxydation, par l'hypochlorite de tertiobutyle du benzothiophène deutérié en 2 et en 3 (**18**) et parallèlement, en RMN du <sup>13</sup>C (**19**) par l'étude sur l'isomère **6** du découplage sélectif des protons du système AB.



La stéréochimie de **5**, **6** et **7** a été précisée en étudiant par complexation ménagée (20-22) les effets de solvant du benzène et les déplacements chimiques induits par l'Europium (Tableau II). Selon les modèles proposés pour la complexation d'un sulfoxyde cyclique par le benzène (23-25) les protons les plus blindés sont ceux situés sur la face de la molécule opposée à la liaison S→O; avec l'Europium, la complexation se fait par l'oxygène (24) (26) et les hydrogènes subissent un effet de déblindage d'autant plus important qu'ils sont plus proches de celui-ci.

Les résultats obtenus (tableau II) permettent de conclure à la relation *trans* des protons H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> dans **5** et **6**, *cis* dans **7** et de préciser leur position par rapport à S→O (27-30).

L'utilisation de l'hypochlorite de tertiobutyle pour l'oxydation en sulfoxydes du benzothiophène se révèle intéressante dans la mesure où les autres agents oxydants, couramment préconisés, demeurent inactifs. Malheureusement, même dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire quand on utilise deux fois plus de réactif que de sulfure et qu'il ne reste pratiquement plus de benzothiophène en fin de réaction, on recueille une proportion importante de sulfure chloré (33%). Dans le but d'augmenter le rendement global de l'oxydation en sulfoxydes, nous avons envisagé l'utilisation d'un plus large excès d'hypochlorite de tertiobutyle.

### III. Réaction du benzothiophène avec l'hypochlorite de tertiobutyle en excès.

La réaction du benzothiophène avec l'hypochlorite de tertiobutyle en excès (rapport du nombre de moles de réactif au nombre de moles de sulfure > 3) dans l'alcool tertiobutylique nécessite encore la présence d'eau et est

Tableau II

Glissements Chimiques des protons H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub> (δ en ppm) des sulfoxydes **5**, **6** et **7**.  
Exemples d'effets de solvant du benzène et déplacements induits par Eu(Fod)<sub>3</sub>

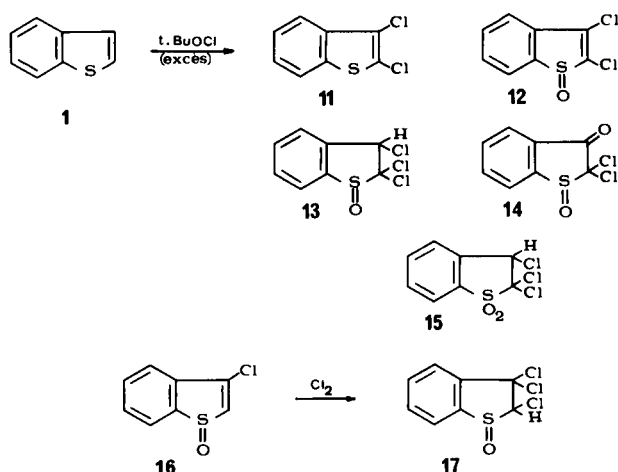
Composés	Protons	Solvant Deutériorchloroforme	J <sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub></sub> (Hz)	Δ benzène d <sub>6</sub> deutériorchloroforme	Δ Europium (b)
<b>5</b>	H <sub>2</sub>	5,22	6	0,24	-1,30
	H <sub>3</sub>	5,43	6	0,45	-0,48
<b>6</b>	H <sub>2</sub>	5,15	6,5	0,60	-0,57
	H <sub>3</sub>	5,80	6,5	0,32	-0,76
<b>7</b>	H <sub>2</sub>	5,36	4	0,50	-0,95
	H <sub>3</sub>	6,23	4	0,45	-0,88

Benzène d<sub>6</sub>

(a) Δ = δ<sub>deutériorchloroforme</sub> - δ<sub>benzène d<sub>6</sub></sub> (**5** est insoluble dans le benzène et les valeurs de δ<sub>benzène d<sub>6</sub></sub> conservées pour les 3 isomères correspondent au mélange deutériorchloroforme/benzène d<sub>6</sub>:1/1).

(b) Δ<sub>Europium</sub> = δ<sub>deutériorchloroforme</sub> - δ<sub>(deutériorchloroforme + Eu(Fod)<sub>3</sub>)</sub>; (valeurs pour rapport molaire Eu(Fod)<sub>3</sub>/sulfoxyde = 0,1).

toujours très rapide. Il est intéressant de noter qu'en aucun cas elle ne conduit à la formation de la sulfone du benzothiophène (4) et il y a encore compétition entre chloration et oxydation. Les composés isolés, différents de ceux obtenus précédemment sont: le dichloro-2,3-benzothiophène (11) (30%), le sulfoxyde correspondant ou oxyde-1 de dichloro-2,3 benzothiophène (12) (15%) (8), le sulfoxyde du trichloro-2,2,3 dihydro-2,3 benzothiophène (13) (20%), le sulfoxyde du dichloro-2,2 oxo-3 benzothiophène (14) (15%) et la sulfone du trichloro-2,2,3, dihydro-2,3 benzothiophène (15) (traces).



Les structures de 11, 12 et 14 ont été déterminées sans difficulté particulière par spectrométries IR et de masse (pics caractéristiques de composés contenant 2 ou 3 atomes de chlore).

Dans le cas de 13, la structure a été confirmée par comparaison en RMN avec le sulfoxyde du trichloro-2,3,3 dihydro-2,3 benzothiophène, (17), obtenu par chloration de 16 (9); le signal du proton H<sub>3</sub> de 13 est plus large (couplage avec un proton aromatique) et situé à des champs plus faibles que le proton H<sub>2</sub> de 17.

La sulfone 15 a été caractérisée par oxydation ultérieure du sulfoxyde 13.

Dans la réaction avec le benzothiophène, l'hypochlorite de tertiobutyle se comporte donc à la fois comme réactif d'oxydation et réactif de chloration. Cependant, à deux exceptions près (réaction dans le méthanol et réaction dans le tertiobutanol avec large excès d'hypochlorite), l'oxydation s'arrête toujours au stade du sulfoxyde, mettant ainsi en évidence la spécificité du réactif.

La nature et la diversité des produits obtenus traduisent la complexité du mécanisme réactionnel dont l'étude est en cours.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses ont été effectuées au Service Central de Micro-analyse du C.N.R.S. Les points de fusion (non corrigés) ont été pris en capillaire. Les chromatographies en phase vapeur ont été réalisées sur un appareil Varian 1200 (ou Girdel 3000) à

ionisation de flamme équipé d'une colonne OV 17. Enregistrement des spectres: IR: Spectrophotomètre Perkin-Elmer 720; solvant: chloroforme; UV: Spectrophotomètre Unicam SP 800; solvant: éthanol 95%; RMN: Varian A 60, Varian HA 100 et Bruker WH 90 à transformée de Fourier; solvant: deutériochloroforme; référence interne: TMS; Masse: Spectrographe CEC 21-110C (énergie d'ionisation de 70 eV).

Le mode opératoire suivi pour la réaction de l'hypochlorite de tertiobutyle sur le benzothiophène a déjà été décrit (9). Les composés formés sont séparés par chromatographie sur silice et peuvent être purifiés par recristallisation.

Oxyde-1 de dichloro-2,3 dihydro-2,3 benzothiophène (5) (isomère *trans-anti*).

Les caractéristiques de 5 sont: F 159-160°; IR:  $\nu(\text{SO}) = 1040-1075 \text{ cm}^{-1}$ ; UV: (*t*-butanol 95%):  $\lambda \text{ max} = 208 \text{ nm}$   $\epsilon = 20500$ ; RMN<sup>1</sup>H  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,22; H<sub>3</sub> 5,43 (doublet J = 6); H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> 7,70; H<sub>7</sub> 7,83; RMN<sup>13</sup>C  $\delta$ : C<sub>2</sub> 83,32; C<sub>3</sub> 61,87; Spectre de masse: pics moléculaires caractéristiques à m/e = 220 (9%); m/e = 222 (6%); m/e = 224 (1,5%); autres pics à: m/e = 185 (7%); m/e = 187 (2,5%); m/e = 168 (4%); m/e = 149 (26%); m/e = 137 (pic de base); m/e = 121 (30%).

Anal. Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>OS: C, 43,4; H, 2,7; Cl, 32,1. Trouvé: C, 43,3; H, 2,7; Cl, 31,9.

Oxyde-1 de dichloro-2,3 dihydro-2,3 benzothiophène (6) (isomère *trans-syn*).

On obtient pour 6: F 113-114°; IR:  $\nu(\text{SO}) = 1040-1060-1075 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (*t*-butanol 95%):  $\lambda \text{ max} = 208 \text{ nm}$   $\epsilon = 18000$ ; RMN<sup>1</sup>H  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,15; H<sub>3</sub> 5,80 (doublet J = 6,5); H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> 7,68; H<sub>7</sub> 7,83; RMN<sup>13</sup>C  $\delta$ : C<sub>2</sub> 78,64 (doublet de doublet dans spectre non découplé du proton; couplage avec H<sub>2</sub> et H<sub>3</sub>); C<sub>3</sub> 64,08 (doublet élargi; couplage à longue distance du C<sub>3</sub> avec les protons aromatiques). Découplage sélectif des protons du système AB: partant d'une fréquence de découplage <sup>1</sup>H à droite du signal de H<sub>2</sub> et en se rapprochant de ce signal, on observe un début de coalescence du pic du C<sub>2</sub>, puis un découplage total alors que le C<sub>3</sub> montre encore un couplage. En se plaçant ensuite avec la fréquence de découplage à champ plus faible que le signal de H<sub>3</sub> on n'observe, au contraire, qu'un découplage du C<sub>3</sub>. Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 220 (16%); m/e = 222 (10%); m/e = 224 (3%); autres pics à: m/e = 185 (25%); m/e = 168 (25%); m/e = 149 (25%); m/e = 137 (pic de base); m/e = 121 (20%).

Anal. Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>OS: C, 43,4; H, 2,7; Cl, 32,1. Trouvé: C, 43,2; H, 2,8; Cl, 31,8.

Oxyde-1 de dichloro-2,3 dihydro-2,3 benzothiophène (7) (isomère *cis-anti*).

Ce composé est caractérisé par: F 92-93°; IR:  $\nu(\text{SO}) = 1040-1060-1070 \text{ cm}^{-1}$ ; UV (*t*-butanol 95%):  $\lambda \text{ max} = 208 \text{ nm}$   $\epsilon = 17000$ ; RMN<sup>1</sup>H  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,36; H<sub>3</sub> 6,23 (doublet J = 4); H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> 7,65; H<sub>7</sub> 7,85; RMN<sup>13</sup>C  $\delta$ : C<sub>2</sub> 78,86; C<sub>3</sub> 64,23; Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 220 (6%); m/e = 222 (4%); m/e = 224 (1%); autres pics à m/e = 185 (20%); m/e = 168 (15%); m/e = 150 (10%); m/e = 137 (pic de base); m/e = 121 (60%).

Anal. Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>OS: C, 43,4; H, 2,7; Cl, 32,1. Trouvé: C, 43,2; H, 2,7; Cl, 31,9.

Deutéro-3 benzothiophène (1a).

Ce composé a été préparé selon la technique décrite par Harpp et Heitner (18). Les spectres de masse et de RMN<sup>1</sup>H montrent que l'on obtient un mélange de 60% de composé deutérié 1a et 40% de sulfure 1.

Réaction de 1a avec l'hypochlorite de tertiobutyle.

Dans les conditions décrites précédemment, on isole surtout: le deutéro-3 benzothiophène de départ (**1a**), le chloro-3 benzothiophène (**2**) et les sulfoxydes isomères **5a**, **6a** et **7a**.

#### Sulfoxyde **5a**.

Ce composé est défini par: F 154-155°; RMN  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,21; Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 221, 223, 225.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>DCl<sub>2</sub>OS: C, 43,2; H, 2,3; Cl, 31,9. Trouvé: C, 42,9; H, 2,4; Cl, 31,8.

#### Sulfoxyde **6a**.

Les caractéristiques de **6a** sont: F 109-110°; IR:  $\nu$ (SO) = 1040-1060-1075 cm<sup>-1</sup>; RMN  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,14; Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 221, 223, 225.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>DCl<sub>2</sub>OS: C, 43,2; H, 2,3; Cl, 31,9. Trouvé: C, 43,0; H, 2,4; Cl, 31,7.

#### Sulfoxyde **7a**:

On obtient pour **7a**: F 90-91°; IR:  $\nu$ (SO) = 1040-1070 cm<sup>-1</sup>; RMN  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,35; Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 221, 223, 225.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>DCl<sub>2</sub>OS: C, 43,2; H, 2,3; Cl, 31,9. Trouvé: C, 43,0; H, 2,4; Cl, 31,8.

#### Deutéro-2 benzothiophène (**1b**).

Le benzothiophène lithié en 2 est obtenu à partir de butyl lithium et de **1** en solution dans l'éther (31). Au mélange réactionnel, à -70°, on ajoute lentement de l'eau deutériée. Après l'addition, on maintient l'agitation et laisse revenir le mélange à température ambiante (environ 1 h). La phase organique est séparée, séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous vide. Le sulfure **1b** est obtenu avec un rendement de 95%.

Réaction de **1b** avec l'hypochlorite de tertio-butyle.

On isole surtout: le deutéro-2 benzothiophène de départ (**1b**), le deutéro-2 chloro-3 benzothiophène et les sulfoxydes isomères **5b**, **6b** et **7b**.

#### Sulfoxyde **5b**.

Ses caractéristiques sont: F 155-156°; IR:  $\nu$ (SO) = 1080-1040 cm<sup>-1</sup>; RMN  $\delta$ : H<sub>3</sub> 5,41; Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 221, 223, 225.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>DCl<sub>2</sub>OS: C, 43,2; H, 2,3; Cl, 31,9. Trouvé: C, 43,1; H, 2,3; Cl, 32,0.

#### Sulfoxyde **6b**.

Ce sulfoxyde est caractérisé par: F 110-112°; IR:  $\nu$ (CD) = 2220 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (SO) = 1080-1060 cm<sup>-1</sup>; RMN  $\delta$ : H<sub>3</sub> 5,78; Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 221, 223, 225.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>DCl<sub>2</sub>OS: C, 43,2; H, 2,3; Cl, 31,9. Trouvé: C, 43,0; H, 2,2; Cl, 31,8.

#### Sulfoxyde **7b**.

On obtient pour **7b**: F 90-91°; IR:  $\nu$ (CD) = 2220 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (SO) = 1070-1040 cm<sup>-1</sup>; RMN  $\delta$ : H<sub>3</sub> 6,21; Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 221, 223, 225.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>DCl<sub>2</sub>OS: C, 43,2; H, 2,3; Cl, 31,9. Trouvé: C, 43,0; H, 2,3; Cl, 31,7.

Dioxyde-1,1 de dichloro-2,3 dihydro-2,3 benzothiophène (**9**) (isomère *trans*).

Cent vingt mg. de **5** (ou **6**, ou mélange de **5** et **6**) dissous dans 10 ml d'acétone (ou méthanol) sont portés au reflux pendant 2 h en présence de 3 ml d'eau oxygénée (110 vol). Après refroidissement, le solvant est évaporé et le produit obtenu est purifié par chromatographie sur silice. On isole 135 mg de **9**

(90%); F 93°; IR:  $\nu$ (SO<sub>2</sub>) = 1340; 1190-1175-1140 cm<sup>-1</sup>; UV:  $\lambda$  = 218 nm  $\epsilon$  = 12600  $\lambda$  = 315 nm  $\epsilon$  = 505; RMN  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,11; H<sub>3</sub> 5,41 (doublet J = 7); protons aromatiques 7,75 (multiplet); Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 236, 238, 240; autres pics à m/e = 201 (22%); m/e = 171 (36%); m/e = 153 (60%); m/e = 137 (pic de base).

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: C, 40,5; H, 2,5; Cl, 29,9. Trouvé: C, 40,3; H, 2,4; Cl, 29,7.

Dioxyde-1,1 de dichloro-2,3 dihydro-2,3 benzothiophène (**10**) (isomère *cis*).

Ce composé a été obtenu par oxydation du sulfoxyde **7**: F 121-122°; IR:  $\nu$ (SO<sub>2</sub>) = 1340; 1180-1160; 1130-1110 cm<sup>-1</sup>; UV:  $\lambda$  = 225 nm  $\epsilon$  = 36300  $\lambda$  = 315 nm  $\epsilon$  = 680; RMN  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,31; H<sub>3</sub> 5,81 (doublet J = 5,5); Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 236, 238, 240.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: C, 40,5; H, 2,5; Cl, 29,9. Trouvé: C, 40,2; H, 2,5; Cl, 29,6.

Réaction de **1** avec un excès important d'hypochlorite de tertio-butyle.

Le mode opératoire suivi est celui déjà décrit; seul, le rapport du nombre de moles de réactif au nombre de moles de **1** varie (>3). Les produits obtenus sont séparés par chromatographie sur silice. Les composés **11**, **12**, **14** et **16** obtenus également dans l'oxydation de certains benzo(b)thiophènes monosubstitués ont été décrits précédemment (**9**).

Oxyde-1 de trichloro-2,2,3 dihydro-2,3 benzothiophène, (**13**).

On détermine pour **13**: F 100-101°; IR:  $\nu$ (SO) = 1080-1040 cm<sup>-1</sup>; UV:  $\lambda$  max = 215 nm  $\epsilon$  = 9200; RMN  $\delta$ : H<sub>3</sub> 6,13; H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> 7,63 (multiplet); H<sub>7</sub> 7,90 (multiplet); Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 254 (8%); m/e = 256 (8%); m/e = 258 (3%); autres pics: m/e = 219 (50%); m/e = 202 (44%); m/e = 183 (36%); m/e = 168 (25%); m/e = 155 (90%); m/e = 137 (95%); m/e = 121 (pic de base).

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>OS: C, 37,6; H, 2,0; Cl, 41,7. Trouvé: C, 37,5; H, 2,0; Cl, 41,5.

Dioxyde-1,1 de trichloro-2,2,3 benzothiophène (**15**).

Pour ce composé on obtient: F 92°; IR:  $\nu$ (SO<sub>2</sub>) = 1350, 1180-1140 cm<sup>-1</sup>; UV:  $\lambda$  = 227 nm  $\epsilon$  = 12000  $\lambda$  = 312 nm  $\epsilon$  = 182; RMN  $\delta$ : H<sub>3</sub> 5,80; protons aromatiques 7,58 (multiplet); Spectre de masse: pics moléculaires à m/e = 270, 272, 274; autres pics: m/e = 207; m/e = 171 (pic de base); m/e = 136 (90%).

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S: C, 35,3; H, 1,8; Cl, 39,2. Trouvé: C, 35,1; H, 1,9; Cl, 39,0.

Oxyde-1 de trichloro-2,3,3 dihydro-2,3 benzothiophène (**17**).

On fait barbotter pendant 5 mn du chlore sec dans une solution de **16** dans l'alcool tertio-butyle anhydre puis on chasse l'excès de chlore par un courant d'azote sec. Après avoir évaporé le solvant, on recueille **17** avec un excellent rendement; IR:  $\nu$ (SO) = 1100-1040 cm<sup>-1</sup>; RMN  $\delta$ : H<sub>2</sub> 5,80; Spectre de masse: pics moléculaires caractéristiques de la présence de trois atomes de chlore à m/e = 254, 256 et 258.

*Anal.* Calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>OS: C, 37,6; H, 2,0; Cl, 41,7. Trouvé: C, 37,4; H, 2,0; Cl, 41,8.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) V. J. Traynells, Y. Yoshikawa et S. M. Tarka, *J. Org. Chem.*, **38**, 3986 (1973).
- (2) D. J. Zwanenburg, H. Haan et H. Wynberg, *ibid.*, **31**, 3363 (1966).

- (3) L. L. Replogle et J. R. Maynard, *ibid.*, **32**, 1909 (1967).  
(4) R. Harville et S. F. Reed, *ibid.*, **33**, 3976 (1968).  
(5) W. D. Kingsbury et C. R. Johnson, *J. Chem. Soc. (D)*, 365 (1965).  
(6) C. G. Overberger et J. M. Whelan, *J. Org. Chem.*, **26**, 4328 (1961).  
(7) G. Melloni et G. Modena, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 218 (1972).  
(8) V. I. Dronov, G. M. Prokhorov et N. S. Lyubopytova, "Chemistry of Heterocyclic Compounds," **6**, 1970, p. 1192; (Edition anglaise, **10**, 1973, p. 1112).  
(9) P. Geneste, J. Grimaud, J.-L. Olivé et S. N. Ung, *Bull. Soc. Chim. France*, à paraître, (1976).  
(10) P. Geneste, J. Grimaud, J.-L. Olivé et S. N. Ung, *Tetrahedron Letters*, 2345 (1975).  
(11) S. N. Ung, Thèse, Montpellier, France, 1976.  
(12) L. Skattebol, B. Boulette et S. Solomon, *J. Org. Chem.*, **32**, 3111 (1967).  
(13) C. Walling et M. J. Mintz, *ibid.*, **32**, 1286 (1967).  
(14) B. B. Lampert, Ph. D. Dissertation, Northwestern University, 1951.  
(15) F. W. McLafferty, "Spectrographie de Masse," Ediscience, Paris, 1969, p. 22.  
(16) K. Mislow, T. Simmons, J. T. Melillo et A. L. Ternay, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1452 (1964).  
(17) T. Numata, K. Sakai, M. Kise, N. Bunieda et S. Oae, *Int. J. Sulfur Chem.*, **1A**, 1 (1971).  
(18) D. N. Harpp et C. Heitner, *J. Org. Chem.*, **38**, 4184 (1973).  
(19) Nous tenons à remercier M. Brevard du Laboratoire d'application de Bruker Spectrospin pour cette étude et les spectres de  $^{13}\text{C}$  fournis.  
(20) W. Amman et G. Kresze, *Tetrahedron Letters*, 4909 (1948).  
(21) G. Lukacs, X. Lusinchi, P. Girard et H. Kagan, *Bull. Soc. Chim. France*, 3200 (1971).  
(22) C. C. Hincley, *J. Org. Chem.*, **35**, 2834 (1970).  
(23) T. Ledaal, *Tetrahedron Letters*, 1683 (1968).  
(24) R. Lett et A. Marquet, *Tetrahedron*, **30**, 3379 (1974).  
(25) I. Sataty, *Org. Mag. Reson.*, **6**, 8 (1974).  
(26) R. R. Fraser, T. Durst, M. R. McClory, R. Viau et Y. Y. Wigfield, *Int. J. Sulfur Chem.*, **1A**, 133 (1971).  
(27) E. Jonsson et S. Holmquist, *Ark. Kemi*, **29**, 301 (1967).  
(28) J. J. Rigau, C. C. Bacon et C. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **35**, 3655 (1970).  
(29) E. Casadevall et M. M. Bouisset, *Tetrahedron Letters*, 2975 (1973).  
(30) K. K. Anderson, R. L. Claret et I. K. Nielson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 8026 (1974).  
(31) D. A. Shirley et M. D. Cameron, *ibid.*, **74**, 664 (1952).

## English Summary.

In reaction with benzothiophene, *t*-butyl hypochlorite acts as an oxidizing reagent and a chlorination reagent. A mixture of 3-chlorobenzothiophene, three 2,3-dichloro-2,3-dihydrobenzothiophene 1-oxide isomers (*trans-anti*; *trans-syn*; *cis-anti*) and 2-chlorobenzothiophene 1-oxide was obtained. With a large excess of *t*-butyl hypochlorite, the reaction leads to 2,3-dichlorobenzothiophene, 2,3-dichlorobenzothiophene 1-oxide, 2,2,3-trichloro-2,3-dihydrobenzothiophene 1-oxide and 2,3-dichloro-3-oxobenzothiophene 1-oxide. In any case, oxidation stops at the level of the sulfoxide.