

PHENYLATION RADICALAIRE DU THIAZOLE  
NOUVELLE REPARTITION DES ISOMERES  
REACTIVITE

Henri JM. DOU, Gaston VERNIN et Jacques METZGER  
Laboratoire de Chimie Organique I, Faculté des  
Sciences - St.Jérôme - 13 - MARSEILLE (13 ième)

(Received 29 December 1966; in revised form 4 April 1967)

Depuis quelques années, la phénylation radicalaire du cycle thiazolique a fait l'objet de différentes études apportant souvent des résultats variables quant aux proportions des isomères formés. (1,2,3,4). Ces variations résultent en effet de la difficulté d'identifier et de séparer les divers produits formés lors de cette réaction.

En utilisant une micro-méthode de phénylation par le peroxyde de benzoyle, (4) nous avons réalisé une étude systématique de la phénylation de cet hétérocycle et de son acide conjugué, en faisant varier, dans de larges proportions ( de I/10 à I/100 de mole par mole de thiazole), la quantité de peroxyde mise en jeu, ainsi que la température de réaction. On obtient les résultats suivants :

température de réaction 78° - concentration en peroxyde I/50 de mole par mole de thiazole	phényl-2 thiazole : 51 %	phényl-4 et phényl-5 thiazoles : 49 %
température de réaction 100° - concentration en peroxyde I/25 de mole par mole de thiazole	phényl-2 thiazole : 47,5 %	phényl-4 et phényl-5 thiazoles : 52,5 %
température de réaction 120° - concentration en peroxyde I/10 de mole par mole de thiazole	phényl-2 thiazole : 44 %	phényl-4 et phényl-5 thiazoles : 56 %

Les analyses ont été réalisées par chromatographie en phase vapeur, sur un appareil Aérogaph Hy Fi modèle 600 C avec des colonnes de 2 à 3 mètres de long, imprégnées à 5 et 10 % sur du chromosorb W 60/80 meshes de silicone SE 30 et de carbowax 20 M, le débit d'azote est de 25 ml par minute et la pression d'entrée est de 1,5 Kg. pour des colonnes de 3 mètres de long.

Il est cependant nécessaire, préalablement à l'utilisation de la chromatographie en phase vapeur, de traiter le mélange réactionnel par chromatographie sur colonne (les produits légers et l'acide benzoïque ayant été éliminés), l'adsorbant étant l'alumine basique de Merck et l'éluant le benzène. On obtient ainsi plusieurs fractions qui après analyse par chromatographie en couche mince (5) permettent de réunir les divers phényl thiazoles obtenus, sans la présence de dithiazolyles et de benzoates de thiazolyles qui faussent l'interprétation des résultats en perturbant le chromatogramme.

I - POURCENTAGES DES ISOMERES OBTENUS -

## a) Thiazole :

Les résultats sont indiqués pour une température de réaction de 110° et une concentration en peroxyde de 1/50 de mole par mole de thiazole. En effet au dessous de cette concentration les résultats obtenus restent constants. On obtient ainsi:

phényl-2 thiazole	phényl-4 thiazole	phényl-5 thiazole
47 %	11,5 %	41,5 %

## Produits secondaires :

Les produits suivants ont été détectés dans le mélange. Leur quantité est indiquée en mole, par mole de peroxyde de benzoyle utilisée :

		phényl-2 thiazole	47 %
phényl thiazoles	0, 12 mole	phényl-4 thiazole	11,5 %
		phényl-5 thiazole	41,5 %
		dithiazolyle-2,2'	25 %
dithiazolyles	0, 023 mole	dithiazolyle-2,5'	40 %
		dithiazolyle-5,5'	15 %
		autres dithiazolyles	20 %
diphényl-2,5 thiazole	0, 005 mole	acide benzoïque	1, 45 mole
triphényl-2,4,5 thiazole	traces	diphényle	0, 005 mole
benzoate de thiazolyle	0, 2 mole	résines environ	0, 1 mole

## b) Acide conjugué du thiazole :

Les pourcentages en phényl thiazoles obtenus sont les suivants :

phényl-2 thiazole	phényl-4 thiazole	phényl-5 thiazole
83 %	4 %	13 %

## Produits secondaires :

L'utilisation de l'acide conjugué conduisant à une nette augmentation de réactivité du cycle thiazolique, on constate une diminution parallèle de la quantité de produits secondaires formés. Parmi les différents produits détectés on a pu isoler : des benzoates de thiazolyle, des dithiazolyles et des diphényl thiazoles, avec en outre des produits provenant de la décomposition induite du peroxyde de benzoyle.

II - REACTIVITE DU CYCLE THIAZOLIQUE -

Celle-ci est déterminée par des réactions de compétition entre le thiazole et le nitrobenzène. La température de réaction est de 110°. Les quantités de thiazole et de nitrobenzène utilisées sont équimoléculaires et les résultats obtenus sont contrôlés par l'utilisation du benzène comme composé témoin (température de réaction 78 °). Cependant les mélanges réactionnels obtenus avec le nitrobenzène étant exempts de nombreux produits secondaires (ceci est dû à la présence d'un dérivé nitré (6), ce sont les résultats avec le nitrobenzène qui ont été utilisés. On obtient :

## a) thiazole :

Réactivité comparée à une position du benzène :

position 2 : 2,14	position 4 : 0,52	position 5 : 1,9
-------------------	-------------------	------------------

## b) acide conjugué :

position 2 : 6,2	position 4 : 0,3	position 5 : 1
------------------	------------------	----------------

III - DISCUSSION -

Ces résultats permettent de vérifier l'augmentation de réactivité par protonation de l'atome d'azote du cycle. (7) Ils montrent aussi l'accroissement maximum de réactivité pour la position-2 du cycle thiazolique, puis pour la position-5. La position-4 voyant décroître sa réactivité lors de la protonation à l'azote, ce qui souligne le comportement anormal de cette position.

Enfin, les réactivités des différentes positions du thiazole et de son acide conjugué, montrent, si on les compare aux valeurs des énergies de polarisation radicalaires calculées par la méthode L.C.A.O. (8) la nécessité d'utiliser une valeur du paramètre  $\rho$  relativement faible pour aboutir à une correspondance quantitative .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.VITRY-RAYMOND, C.R.Acad.Sci. 250, 139 (1960)
- 2 - J.VITRY-RAYMOND et J.METZGER, Bull.Soc.Chim. 1784, (1963)
- 3 - G.VERNIN et J.METZGER, Bull.Soc.Chim. 2504 (1963)
- 4 - H.J.M.DOUB et B.M.LYNCH, Tetrahedron Letters 14, 897 (1965)
- 5 - G.VERNIN et J.METZGER, Chimie Analytique 46, 487 (1964)
- 6 - D.H.HEY, S.ORMAN et G.H.WILLIAMS, J.Chem.Soc. 565 (1961)
- 7 - H.J.M.DOUB et B.M.LYNCH, Bull.Soc.Chim. 3815 (1966)
- 8 - J.VITRY-RAYMOND et J.METZGER, Bull.Soc.Chim. 1784 (1963)

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la R.C.P. n° 138 "Structure et réactivité des hétérocycles azotés et soufrés".