

## ETUDES PHOTOCHIMIQUES—III<sup>1</sup>

### PHOTOCHIMIE DU THIOPHENE

A. COUTURE et A. LABLACHE-COMBIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique  
Université des Sciences et Techniques de Lille. BP 36, 59 Villeneuve d'Ascq, France

(Received in France 10th October 1970; Received in the UK for publication 30 October 1970)

**Résumé**—Le thiophène, les méthyl et diméthyl thiophènes irradiés dans une amine primaire conduisent à des pyrroles. Un mécanisme réactionnel dans lequel l'étape initiale serait la formation d'une thiocétone ou d'un thioaldéhyde est proposé par analogie avec la photochimie du furanne.

**Abstract**—Thiophene, methyl and dimethyl thiophenes on irradiation in a primary amine yield pyrroles. A mechanism in which the first step is the formation of a thioketone or of a thioaldehyde is postulated by analogy with furan photochemistry.

Si les mécanismes de photoisomérisation des dérivés du benzène<sup>2,3</sup> et du furanne,<sup>4,5</sup> sont bien connus, la façon dont le thiophène et ses dérivés se réarrangent photochimiquement prête à controverse.<sup>4,6,7</sup> Wynberg et ses collaborateurs ont étudié le photoréarrangement d'aryl-thiophènes, de diphenylthiophènes<sup>8</sup> de deutériophényl<sup>9</sup> et de phénylméthylthiophènes.<sup>10</sup> L'ensemble de leurs résultats les a conduit à proposer un mécanisme faisant intervenir un état intermédiaire dans lequel les orbitales 3d du soufre interagissent avec les atomes de carbone 2 et 3. Dans le cas particulier du photoréarrangement du phényl-2-thiophène en phényl-3-thiophène (schéma 1) cet intermédiaire est représenté par I. Ces auteurs ne pensent pas que le photoréarrangement se fasse par contraction du cycle, formation du thioaldéhyde II dans le cas suscité et expansion du cycle. Leur principal argument contre ce mécanisme est que par ouverture du cycle, on devrait former préférentiellement la thiocétone III plus stable que le thioaldéhyde II et qu'à partir de III le réarrangement n'est pas possible.

Ces deux schémas réactionnels discutés par Wynberg et ses collaborateurs expliquent la majorité, mais aucun la totalité, de leurs résultats. En particulier aucune explication sérieuse n'est donnée au fait que le phényl-3 thiophène ne se réarrange pas.

Il a été montré d'une façon formelle dans deux systèmes aromatiques à cinq chaînons que le photoréarrangement du cycle se fait par contraction et expansion du cycle:

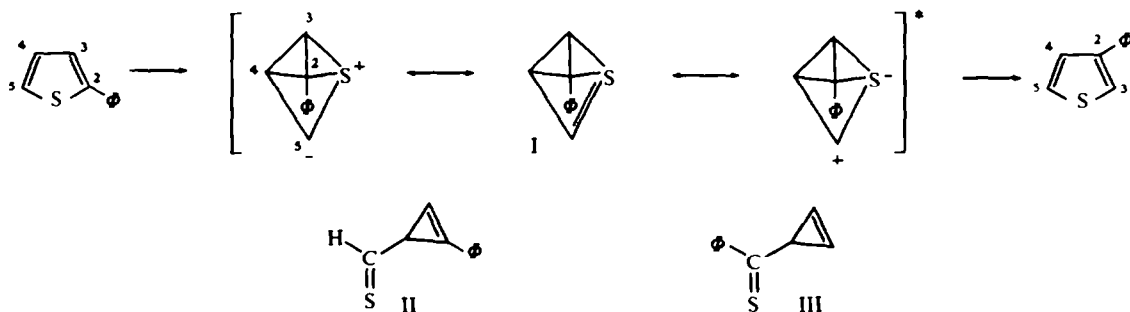
Ullman et Singh ont isolé des aroyl-3 aryl-2 azirines-1 produits intermédiaires dans le photoréarrangement de diaryl-3,5 isoxazoles en diaryl-2,5 oxazoles.<sup>11</sup>

Van Tamelen et Whitesides<sup>5</sup> ont isolé une cyclopropénylcétone comme produit intermédiaire dans le photoréarrangement du di-tertiobutyl-2,5 furanne en di-tertiobutyl-2,4 furanne.

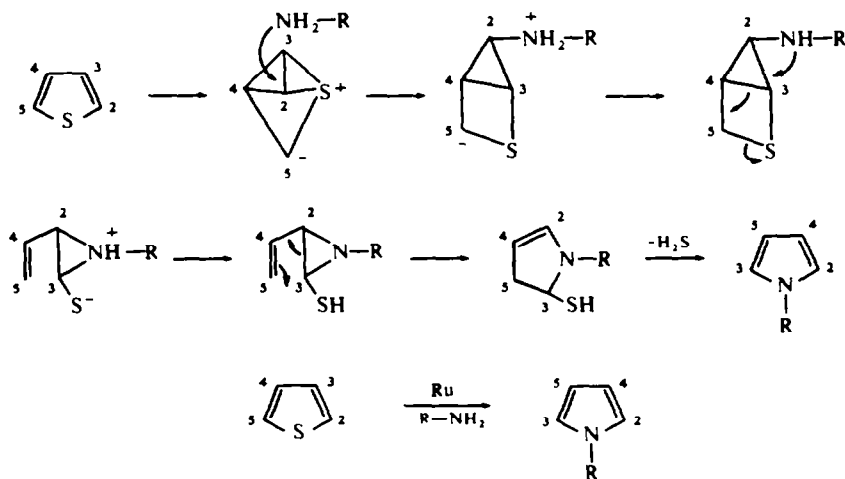
L'ensemble des résultats accumulés tant par irradiation directe que par photosensibilisation par le mercure, dans la photochimie du furanne et de ses dérivés mono et diméthylés, du furfuraldéhyde-2 et de vinyl-2 furanne,<sup>4</sup> s'expliquent par la

formation, comme composé intermédiaire, de cyclopropénylcétone ou de formylcyclopropène.

Nous avons étudié les produits formés par irradiation du thiophène, des méthyl et diméthyl thiophènes dans une amine primaire. A l'aide de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus nous avons cherché à savoir si le comportement photochimique du thiophène s'apparente à celui des furannes et des isoxazoles ou s'il faut supposer, comme le préconise Wynberg, la formation d'un intermédiaire du type I (schéma 1) au cours de la réaction.



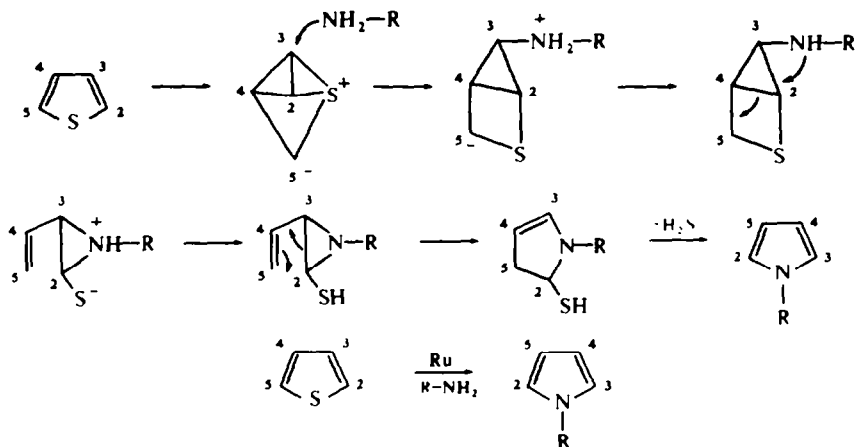
SCHEMA 1



SCHEMA 2

### Irradiations

Les thiophènes non commercialisés ont été synthétisés. Le diméthyl-3,4 thiophène, par pyrolyse du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 en présence de fleur de soufre à 360°. <sup>12</sup> Le diméthyl-2,3 thiophène, par pyrolyse de l'acide  $\beta$  acétylbutanoïque <sup>13, 22</sup> en présence de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> <sup>14</sup> à 250°. Le diméthyl-2,4 thiophène, par pyrolyse de l'acide  $\alpha$ -méthyl- $\beta$  acétyl propanoïque <sup>15</sup> en présence de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> <sup>16</sup> à 250°.



Les thiophènes en solution à 2% dans une amine primaire sont irradiés pendant 8 heures à l'aide de lampes à vapeur de mercure basse pression. Il y a formation d' $\text{H}_2\text{S}$  au cours de la photoréaction.  $\text{H}_2\text{S}$  est éliminé par barbotage d'azote dans le réacteur. Il se forme environ 5% de pyrroles qui sont séparés des goudrons, après évaporation de l'amine, par chromatographie sur gel de silice et (ou) par chromatographie en phase vapeur.

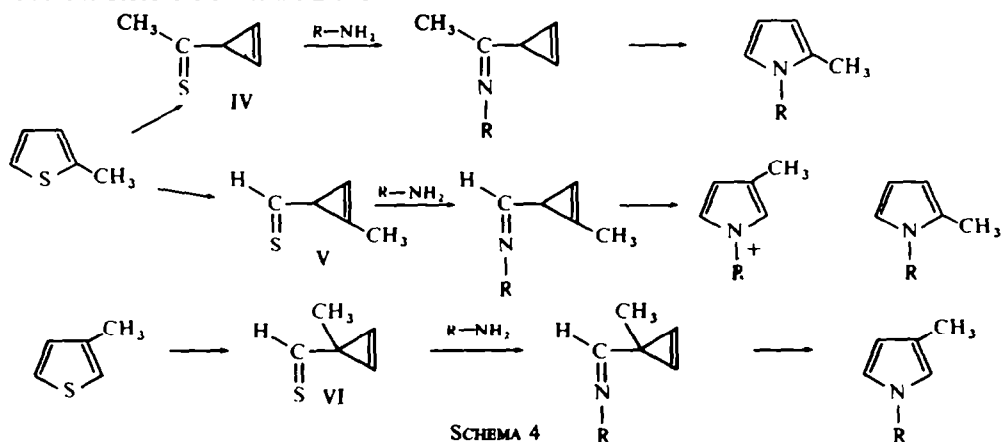
Aucun pyrrole ne se forme par irradiation dans la pipéridine. Le tableau I résume les produits formés.

Les pyrroles ont été caractérisés par leur analyse, leur spectre de RMN et leur spectre IR. Les spectres de RMN des pyrroles sont résumés dans le tableau II et II'. Seuls étaient décrits le N-cyclohexylpyrrole<sup>17</sup> et le N-propyl méthyl-3 pyrrole.<sup>18</sup>

#### DISCUSSION DES RESULTATS

La formation de pyrroles obtenus par irradiation du thiophène, du méthyl-2 thiophène et du méthyl-3 thiophène dans une amine primaire pourrait, a priori, s'expliquer de deux façons :

d'une part en invoquant un "intermédiaire de Wynberg" sur lequel réagirait l'amine selon les schémas 2 et 3.



d'autre part, en supposant une contraction du cycle thiophénique qui conduirait à un thioaldéhyde ou une thiocétone (schéma 4). La formation de l'imine, vraisemblablement par un processus thermique, serait suivie d'un agrandissement du cycle. Le passage de l'imine au pyrrole pourrait être une réaction photochimique analogue :

à celle de la cyclopropénylcétone intermédiaire de la réaction d'isomérisation du ditertiobutyl-2,5 furanne.<sup>5</sup>

à celle des aroyl-3 aryl-2 azirines intermédiaires de la photoisomérisation des diaryl-3,5 isoxazoles en diaryl-2,5 oxazoles.<sup>11</sup>

à celle du phényl-2 azirine-1 carboxylate d'éthyle-3 qui se réarrange en diphenyl-2,5 isoxazole.<sup>23</sup>

Cette étape pourrait être thermique comme :

le réarrangement du trans-1 tertiobutyl-3 benzoyl-2 phenylaziridine en diphenyl-2,5 isoxazole.<sup>19</sup>

ou de cyclopropylimines en  $\Delta^2$ -pyrrolines.<sup>20</sup>

Les pyrroles obtenus expérimentalement à partir des diméthylthiophènes ne peuvent pas se former suivant le mécanisme des schémas 2 et 3 : l'attaque par le doublet libre de l'azote peut se faire soit en 2 soit en 3 et si les divers atomes de carbone du cycle thiophénique sont différenciés par des substituants, les produits finaux seront différents. Les produits que l'on obtiendrait par ce mécanisme sont donnés dans le tableau III.

La comparaison de ce tableau III avec le tableau I montre la non concordance des résultats ainsi prévus et des résultats expérimentaux.

Si l'on admet qu'il y a passage par une thiocétone ou par un thioaldéhyde la formation du N-propyl méthyl-2 pyrrole et du N-propyl méthyl-3 pyrrole par irradiation du méthyl-2 thiophène dans la propylamine peut s'expliquer par le schéma 4. La proportion prédominante de pyrrole substitué en 2 étant due au fait que la thiocétone

TABLEAU I

| Produit irradié        | Solvant         | Pyrroles obtenus  |
|------------------------|-----------------|---|
| Thiophène              | Cyclohexylamine | N-cyclohexylpyrrole   |
| Méthyl-2 thiophène     | Cyclohexylamine | N-cyclohexyl méthyl-3 pyrrole<br>+<br>N-cyclohexyl méthyl-2 pyrrole |
|                        |                 | 1/30  |
|                        | Propylamine     | N-propyl méthyl-3 pyrrole<br>+<br>N-propyl méthyl-2 pyrrole         |
|                        |                 | 1/8   |
| Méthyl-3 thiophène     | Cyclohexylamine | N-cyclohexyl méthyl-3 pyrrole                                       |
|                        | Propylamine     | N-propyl méthyl-3 pyrrole   |
| Diméthyl-2,5 thiophène | Propylamine     | N-propyl diméthyl-2,5 pyrrole<br>+<br>N-propyl diméthyl-2,4 pyrrole |
|                        |                 | 8/1   |
| Diméthyl-3,4 thiophène | Propylamine     | N-propyl diméthyl-3,4 pyrrole                                       |
| Diméthyl-2,3 thiophène | Propylamine     | N-propyl diméthyl-2,3 pyrrole                                       |
| Diméthyl-2,4 thiophène | Propylamine     | N-propyl diméthyl-2,5 pyrrole<br>+<br>N-propyl diméthyl-2,4 pyrrole |
|                        |                 | 1/1   |

Chaîne propylique

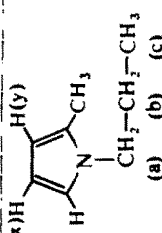
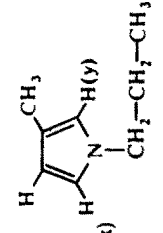
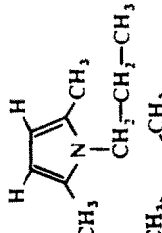
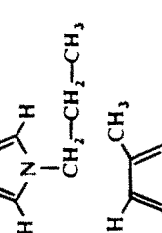
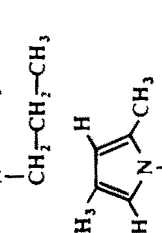
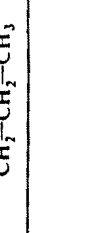
| Produit  | Chaîne propylique  |   |                             |                            |   |   |   |
|--|--|---|-----------------------------|----------------------------|---|---|---|
|  | H en $\alpha$  | H en $\beta$  | CH <sub>3</sub> en $\alpha$ | CH <sub>3</sub> en $\beta$ | CH <sub>2</sub> (a)                           | CH <sub>2</sub> (b) CH <sub>3</sub> (c) |   |
|  <p>(a) (b) (c)</p> | massif non<br>résolu<br>à 6.38 p.p.m.<br>$\Delta\nu_4 = 0.08$ p.p.m. | (x) $\rightarrow$ triplet à<br>5.8 p.p.m.<br>$J = 0.05$ p.p.m.<br><br>(y) $\rightarrow$ massif non<br>résolu à 5.70 p.p.m.<br>$\Delta\nu_4 = 0.07$ p.p.m. | singulet<br>à 2.15 p.p.m.   |                            | Triplet<br>à 3.58 p.p.m.<br>$J = 0.1$ p.p.m.  | massif non<br>résolu<br>à 1.7 p.p.m.    | Triplet<br>à 0.9 p.p.m.<br>$J = 0.12$ p.p.m.  |
|  <p>(x)</p>         | (x) triplet<br>à 6.35 p.p.m.<br>$J = 0.05$ p.p.m.                    | massif non<br>résolu<br>à 5.73 p.p.m.   |                             | singulet<br>à 2.1 p.p.m.   | Triplet<br>à 3.60 p.p.m.<br>$J = 0.1$ p.p.m.  | massif non<br>résolu<br>à 1.65 p.p.m.   | Triplet<br>à 0.95 p.p.m.<br>$J = 0.12$ p.p.m. |
|  <p>(x) (y)</p>     | (y) $\rightarrow$ massif non<br>résolu<br>à 6.25 p.p.m.              | singulet<br>à 5.55 p.p.m.   | singulet<br>à 2.15 p.p.m.   |                            | Triplet<br>à 3.60 p.p.m.<br>$J = 0.12$ p.p.m. | massif non<br>résolu<br>à 1.6 p.p.m.    | Triplet<br>à 0.95 p.p.m.<br>$J = 0.12$ p.p.m. |
|  <p>(x) (y)</p>     | singulet<br>à 6.18 p.p.m.  | doublet<br>à 5.90 p.p.m.<br>$J = 0.06$ p.p.m.   | singulet<br>à 2.10 p.p.m.   | singulet<br>à 1.90 p.p.m.  | Triplet<br>à 3.60 p.p.m.<br>$J = 0.13$ p.p.m. | massif non<br>résolu<br>à 1.6 p.p.m.    | Triplet<br>à 0.85 p.p.m.<br>$J = 0.15$ p.p.m. |
|  <p>(x) (y)</p>    | doublet<br>à 6.50 p.p.m.<br>$J = 0.06$ p.p.m.                        | doublet<br>à 5.90 p.p.m.<br>$J = 0.06$ p.p.m.   | singulet<br>à 2.10 p.p.m.   | singulet<br>à 2 p.p.m.     | Triplet<br>à 3.68 p.p.m.<br>$J = 0.12$ p.p.m. | massif non<br>résolu<br>à 1.65 p.p.m.   | Triplet<br>à 0.90 p.p.m.<br>$J = 0.12$ p.p.m. |
|  <p>(x) (y)</p>   | singulet<br>à 6.18 p.p.m.  | singulet<br>à 5.5 p.p.m.  | singulet<br>à 2.10 p.p.m.   | singulet<br>à 1.95 p.p.m.  | Triplet<br>à 3.58 p.p.m.<br>$J = 0.12$ p.p.m. | massif non<br>résolu<br>à 1.60 p.p.m.   | Triplet<br>à 0.85 p.p.m.<br>$J = 0.14$ p.p.m. |

TABLEAU II

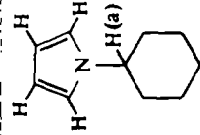
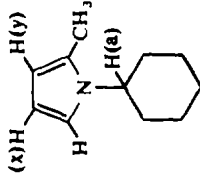
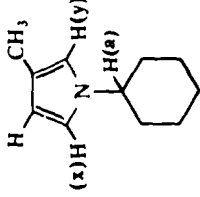
| Produit  | H en $\alpha$   | H en $\beta$  | CH <sub>3</sub> en $\alpha$ | CH <sub>3</sub> en $\beta$ | Cyclohexyl                            |                                       |
|--|---|---|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|  |   |   |                             |                            | H (a)                                 | Autres Protons                        |
|   | massif<br>à 6.65 p.p.m.   | massif<br>à 6 p.p.m.  |                             |                            | massif non<br>résolu<br>à 3.70 p.p.m. | massif non<br>résolu<br>à 1.80 p.p.m. |
|   | massif non<br>résolu<br>à 6.6 p.p.m.                                    | (x) triplet<br>à 5.95 p.p.m.<br>J = 0.06 p.p.m.                           | singulet<br>à 2.1 p.p.m.    |                            | massif non<br>résolu<br>à 3.6 p.p.m.  | massif non<br>résolu<br>à 1.75 p.p.m. |
|  | (x) doublet non<br>résolu<br>à 6.5 p.p.m.                               | (y) massif non<br>résolu<br>à 5.75 p.p.m.<br>$\Delta \nu_4 = 0.15$ p.p.m. |                             | singulet<br>à 2 p.p.m.     | massif non<br>résolu<br>à 3.65 p.p.m. | massif non<br>résolu<br>à 1.75 p.p.m. |
|  | (y) massif non<br>résolu<br>à 6.3 p.p.m.<br>$\Delta \nu_4 = 0.1$ p.p.m. |   |                             |                            |                                       |                                       |


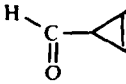
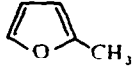
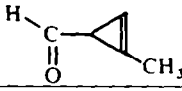
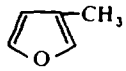
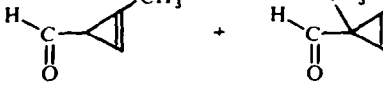
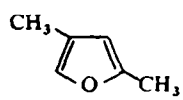
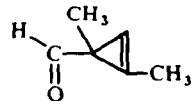
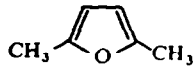
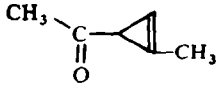
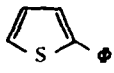
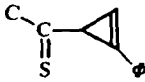
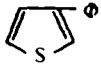
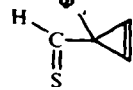
TABLEAU III. PYRROLES DEVANT ETRE OBTENUS PAR LE MECANISME DES SCHEMAS 2 ET 3

| Produit irradié        | Attaque en 2                  | Attaque en 3                  |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Diméthyl-2,5 thiophène | N-propyl diméthyl-2,4 pyrrole | N-propyl diméthyl-2,3 pyrrole |
| Diméthyl-3,4 thiophène | N-propyl diméthyl-2,4 pyrrole | N-propyl diméthyl-2,3 pyrrole |
| Diméthyl-2,3 thiophène | N-propyl diméthyl-2,5 pyrrole | N-propyl diméthyl-2,5 pyrrole |
| Diméthyl-2,4 thiophène | N-propyl diméthyl-2,3 pyrrole | N-propyl diméthyl-2,4 pyrrole |

IV (schéma 4) plus stable se formerait en plus grande quantité que le thioaldéhyde V. Il est difficile à priori d'expliquer pourquoi le méthyl-3 thiophène ne se réarrange qu'en le thioaldéhyde VI et non en le thioaldéhyde V (schéma 4).

L'obtention de méthyl-3 pyrrole à partir de méthyl-2 thiophène n'est pas due à un photoréarrangement du méthyl-2 thiophène avant réaction avec l'amine: il n'a pas été trouvé de trace de méthyl-3 thiophène dans le thiophène récupéré après la réaction. Le méthyl-2 thiophène irradié dans le cyclohexane ne se réarrange pas en méthyl-3 thiophène.

TABLEAU IV

| Produit de départ   | Intermédiaire devant se former par photosensibilisation                                   |
|---|---|
|    |          |
|   |         |
|  |        |
|  |  VIII' |
|  |        |
|  |  II    |
|  |  VII   |

Hiraoka a calculé, selon la méthode de Hückel, les indices de liaison  $\pi$  du furanne, des méthyl et des diméthyl furannes, des phényl-2 et 3 thiophène. Ce calcul l'a conduit à prévoir l'intermédiaire qui se forme lors des contractions de cycle.<sup>4</sup> Les résultats sont résumés dans le tableau IV.

Ces calculs le conduisent à proposer que le photoréarrangement du phényl-2 en phényl-3 thiophène ait lieu par l'intermédiaire du thioaldéhyde II (schéma 1) et celui du phényl-3 thiophène par passage par le thioaldéhyde VII (tableau IV).

Si l'on étend les résultats de Hiraoka à la réaction photochimique du méthyl 2-thiophène avec la propylamine, le pourcentage relatif des 2 pyrroles obtenus laisse supposer que la thiocétone IV (schéma 4) peut être également un intermédiaire. Les résultats d'Hiraoka s'appliquent parfaitement au méthyl-3 thiophène. L'obtention d'un seul pyrrole à partir du méthyl-3-thiophène est un argument pour penser que par irradiation les thiophènes monosubstitués en 3 donnent exclusivement un thioaldéhyde analogue à VI (schéma 4) et VII (tableau IV) qui se réarrangent en donnant le produit de départ.

TABLEAU V. INTERMÉDIAIRES EXPLIQUANT LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

| Produit de départ | Intermediaire suppose |
|-------------------|-----------------------|
|                   |                       |
|                   |                       |
|                   |                       |
|                   |                       |
|                   |                       |

La tableau V donne les intermédiaires permettant d'expliquer le passage aux différents pyrroles obtenus expérimentalement à partir des diméthylthiophènes.

Ces intermédiaires sont à une exception près, les mêmes que ceux calculés par Hiraoka pour les diméthylfurannes.<sup>4</sup>

L'obtention du N-propyl diméthyl-2,4 pyrrole, et du N-propyl diméthyl-2,5 pyrrole par irradiation du diméthyl-2,4 thiophène, ne peut s'expliquer qu'en supposant le passage par la thiocétone IX (tableau V) et non pas par le thioaldéhyde



VIII; Hiraoka a prévu que le diméthyl-2,4 furanne forme intermédiairement l'aldéhyde VIII' (tableau IV). Le comportement du diméthyl-2,4 thiophène est en désaccord avec les résultats obtenus à partir du méthyl-3 thiophène et du diméthyl-3,4 thiophène où lors de la formation du pyrrole aucune migration de la position 3 en la position 2 n'est observée.

Le cas du diméthyl-3,4 thiophène est bien en accord avec celui du diméthyl-2,3 thiophène où lors de la formation des pyrroles aucune migration du groupement méthyl de la position 2 à la position 4 ou vice-versa ne se produit.

Ni le diméthyl-2,5, ni le diméthyl-2,4 thiophène ne se réarrangent dans les conditions de la réaction. Le diméthylthiophène de départ est retrouvé seul dans la fraction thiophénique récupérée après irradiation. Ces produits ne se réarrangent donc pas avant de réagir avec l'amine primaire.

Les résultats que nous avons obtenus nous conduisent à penser que les thiophènes que nous avons étudiés réagissent avec une amine primaire par l'intermédiaire d'une thiocétone ou d'un thioaldéhyde et non pas par un "intermédiaire de Wynberg" faisant intervenir les orbitales 3d du soufre. Le fait de n'avoir pu isoler de thiocétone ou de thioaldéhyde n'a rien d'étonnant étant donné la grande réactivité de ces composés.<sup>21</sup> Il semble que le comportement photochimique du thiophène ne soit pas fondamentalement différent de celui du furanne.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Des solutions de 2% de thiophène dans une amine ont été irradiées pendant douze heures avec une lampe plongeante à vapeur de mercure basse pression Hanau N-N-1544 de 15 Watts.

Le lampe est séparée de la solution dans laquelle barbotte de l'azote par une gaine de quartz. Le réacteur contient 300 ml de solution. Une fois l'irradiation terminée, l'amine est distillée. Le résidu est filtré sur gel de silice. Les différents pyrroles sont ensuite isolés par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un appareil Varian Autoprep A 700 et d'une colonne de 3 mètres de long, du type SE 30 pour les produits formés avec la cyclohexylamine et du type SE 52 pour ceux obtenus à partir de la propylamine.

*Irradiation du thiophène dans la cyclohexylamine.* Formation de N-cyclohexylpyrrole avec un rendement de 8%. U.V.:  $\lambda_{\max}$  217 nm ( $\epsilon = 5650$ ); I.R.: Principales bandes à: 2950; 2870; 1490; 1460; 1280; 1250; 1090; 960; 860; 715  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: \* C, 80.43; H, 10.22; N, 9.44. Calc pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ : C, 80.48; H, 10.13; N, 9.39.

*Irradiation du thiophène dans la pipéridine.* Aucun pyrrole ne peut être mis en évidence.

*Irradiation du méthyl-2 thiophène dans la cyclohexylamine.* (a) Formation du N-cyclohexyl méthyl-2 pyrrole avec un rendement de 7%. I.R.: Principales bandes à: 2950; 2870; 1490; 1460; 1280; 1250; 1080; 860; 700  $\text{cm}^{-1}$ ; U.V.:  $\lambda_{\max}$  283 nm and  $\lambda_{\max}$  314 nm avec  $\epsilon = 8200$ . (Analyse: C, 81.12; H, 10.42; N, 8.46. Calc pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ : C, 80.92; H, 10.50; N, 8.58%). (b) Par chromatographie en phase vapeur on met en évidence du N-cyclohexyl méthyl-3 pyrrole (3% par rapport au N-cyclohexyl méthyl-2 pyrrole). Il n'a pas été possible d'isoler ce produit dans cette réaction.

*Irradiation du méthyl-3 thiophène dans la cyclohexylamine.* Obtention de N-cyclohexyl méthyl-3 pyrrole avec un rendement de 7%. (Analyse: C, 80.66; H, 10.36; N, 8.67. Calc pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ : C, 80.92; H, 10.50; N, 8.58%). Aucune présence de N-cyclohexyl méthyl-2 pyrrole n'a pu être mis en évidence par chromatographie en phase vapeur analytique.

*Irradiation du méthyl-2 thiophène dans la propylamine.* Rendement global 5%. (1)-Par c.p.v.† sur colonne S.E. 52, on sépare du N-propyl méthyl-3 pyrrole (dans le rapport 1 à 8 avec le produit suivant) élué en premier caractérisé par l'identité de son spectre de RMN avec le N-propyl méthyl-3 pyrrole préparé à partir du méthyl-3 thiophène et par son temps de rétention en c.p.v. analytique. (2) du N-propyl méthyl-2 pyrrole (élué en second). (Analyse: C, 77.36; H, 11.00; N, 11.34. Calc pour  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ : C, 77.99; H, 10.64; N, 11.37%).

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

† c.p.v. = chromatographie en phase vapeur

Par c.p.v. analytique aucune trace de méthyl-3-thiophène n'a pu être décelée.

*Irradiation du méthyl-3 thiophène dans la propylamine.* Obtention de N-propyl méthyl-3 pyrrole avec un rendement de 7%. Identifié par RMN (Tableau VI). Aucune présence de N-propyl méthyl-2 pyrrole ne peut être décelée par c.p.v. analytique.

*Irradiation du diméthyl-2,5 thiophène dans la propylamine.* Par c.p.v. on isole.

(a) du N-propyl diméthyl-2,4 pyrrole (1<sup>er</sup> élué) dans le rapport 1 à 8 avec le produit suivant. Rendement global 5%. (Analyse: C, 78.92; H, 10.95; N, 10.24. Calc pour  $C_9H_{13}N$ : C, 78.77; H, 11.02; N, 10.21%). (b) du N-propyl diméthyl-2,5 pyrrole (2<sup>ème</sup> élué). I.R.: Principales bandes à: 2950 (massif); 1490; 1450; 1280; 1250; 1090; 860  $cm^{-1}$ . (Analyse: C, 78.55; H, 10.96; N, 10.32. Calc pour  $C_9H_{13}N$ : C, 78.77; H, 11.02; N, 10.21%).

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

*Irradiation du diméthyl-3,4 thiophène dans la propylamine.* Rendement 6%. Le seul pyrrole obtenu est le N-propyl diméthyl-3,4 pyrrole. (Analyse: C, 78.70; H, 10.97; N, 10.90. Calc pour  $C_9H_{13}N$ : C, 78.77; H, 11.02; N, 10.21%).

*Irradiation du diméthyl-2,3 thiophène.* Rendement 6%. Le seul pyrrole obtenu est le N-propyl diméthyl-3,4 pyrrole. (Analyse: C, 78.46; H, 10.98; N, 10.13. Calc pour  $C_9H_{13}N$ : C, 78.77; H, 11.02; N, 10.21%).

*Irradiation du diméthyl-2,4 thiophène.* Rendement global 6%. Par c.p.v. sur colonne S.E. 52 on sépare: (a) du N-propyl diméthyl-2,5 pyrrole (2<sup>ème</sup> élué) caractérisé par son spectre R.M.N. et son temps de rétention en c.p.v. analytique. (b) du N-propyl diméthyl-2,4 pyrrole (en quantité équivalente au produit précédent) caractérisé par son temps de rétention en c.p.v. analytique et son spectre RMN.

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

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> I → ref. 7. II J. P. Cateau, A. Lablache-Combiér et A. Pollet, *Chem. Comm.* 1018 (1969)
- <sup>2</sup> J. Jortner, S. A. Rice et R. M. Hochstrasser, *Advances in Photochemistry* (Edited by N. A. Noyes Jr, G. S. Hammond et J. N. Pitts Jr) vol. 7, p. 149. Interscience, New York (1969)
- <sup>3</sup> I. E. Den Besten, L. Kaplan et K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5868 et références citées (1968)
- <sup>4</sup> H. Hiraoka, *J. Phys. Chem.* **74**, 574 et références citées (1970)
- <sup>5</sup> E. E. Van Tamelen et Th. H. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6911 (1967)
- <sup>6</sup> H. Wynberg, R. M. Kellog, H. Van Driel et G. E. Beekhuis, *Ibid.* **89**, 3501 (1967)
- <sup>7</sup> A. Couture et A. Lablache-Combiér, *Chem. Comm.* 524 (1969)
- <sup>8</sup> H. Wynberg, H. Van Driel, R. M. Kellog et J. Buter, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3487 (1967)
- <sup>9</sup> R. M. Kellog et H. W. Wynberg, *Ibid.* **89**, 3495 (1967)
- <sup>10</sup> H. Wynberg, G. E. Beekhuis, H. Van Driel et M. Kellog, *Ibid.* **89**, 3498 (1967)
- <sup>11</sup> <sup>a</sup> E. F. Ullman et B. Singh, *Ibid.* **89**, 6911 (1967);  
<sup>b</sup> *Ibid.* **88**, 1844 (1966)
- <sup>12</sup> <sup>a</sup> A. F. Shepard, A. L. Henne et Th. Midgley, *Ibid.* **56**, 1355 (1934);  
<sup>b</sup> J. Teste et N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr* 492 (1954)
- <sup>13</sup> H. Pauly, R. Gilmour et G. Will, *Liebigs Ann.* **403**, 145 (1914)
- <sup>14</sup> A. F. Shepard, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2951 (1932)
- <sup>15</sup> C. Bischoff, *Ann. Chem. Pharm.* **206**, 319 (1881)
- <sup>16</sup> N. Zelinsky, *Dtsch. Chem. Ges.* **20**, 2018 (1887)
- <sup>17</sup> M. P. Fegley, N. M. Borinick et C. H. McKeever, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4144 (1957)
- <sup>18</sup> F. Ya. Perveev, V. Ya. Statsevich et L. P. Gavryuchenkoya, *Zh. Org. Khim.* **2**, 397 (1966)
- <sup>19</sup> A. Padwa et W. Eisenhardt, *Chem. Comm.* 380 (1968)
- <sup>20</sup> <sup>a</sup> R. V. Stevens et M. C. Ellis, *Tetrahedron Letters* 5185 (1967)  
<sup>b</sup> R. V. Stevens et M. P. Wentland, *Ibid.* 2613 (1968)
- <sup>21</sup> E. Campaigne, *The Chemistry of the carbonyl group* (Edité par S. Patai) p. 917. Interscience, New York (1966)
- <sup>22</sup> R. Brasch et G. Freyss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 1960 (1888)
- <sup>23</sup> T. Nishiwaki, T. Kitamura et A. Nakano, *Tetrahedron* **26**, 453 (1970)