

ETUDES PHOTOCHEMIQUES—XIII¹

REACTIONS DE PHOTOADDITION DU BENZO[b]THIOPHENE AVEC DES AMINES ET AVEC LE PYRROLE²

P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36,
59650—Villeneuve d'Ascq (France)

et

C. PÁRKÁNYI

Department of Chemistry, The University of Texas at El Paso, El Paso, Texas 79968 (U.S.A.)

(Received in France 20 July 1972; Received in the UK for publication 13 October 1972)

Résumé— Le comportement photochimique du benzo[b]thiophène est différent de celui du thiophène: le benzo[b]thiophène ne se photoisomérisé pas et ne conduit pas à un indole lorsqu'il est irradié en présence d'une amine primaire. Son comportement est au contraire très similaire à celui du naphthalène. Tout comme le naphthalène, le benzo[b]thiophène photoexcité donne des composés d'addition avec une amine primaire (1(H)), avec une amine secondaire (2) et avec le pyrrole (3(H)). Ces réactions passent par l'intermédiaire d'un exciplexe. Ceci découle de la formation de l'aldéhyde 7 lors de l'irradiation du benzo[b]thiophène dans de la propylamine contenant de l'eau, de la non réactivité de ce composé photoexcité avec un alcool, de la non réactivité de l'indole du benzo[b]furanne, du methyl-2 benzo[b]thiophène et du methyl-3 benzo[b]thiophène photoexcités avec la propylamine ou la pipéridine. Les densités de spin des radicaux-anions des dérivés aromatiques précédents permettent de rendre compte des résultats observés.

Abstract— The photochemical behavior of benzo[b]thiophene is different from that of thiophene. The former does not undergo photoisomerization and is not converted into an indole when irradiated in the presence of a primary amine; its photochemical behavior resembles that of naphthalene. Thus photoexcited benzo[b]thiophene gives adducts with primary amines (1(H)), secondary amines (2), and pyrrole (3(H)); an exciplex is an intermediate. The existence of the exciplex is supported by the formation of aldehyde 7 when benzo[b]thiophene is irradiated in aqueous propylamine, the finding that photoexcited benzo[b]thiophene does not react with an alcohol and that photoexcited indole benzo[b]furan, 2-methylbenzo[b]thiophene, and 3-methylbenzo[b]thiophene do not react with propylamine or with piperidine. The results are interpreted in terms of spin densities calculated for the anion radicals of the compounds under study.

Au cours de ces dernières années, plusieurs études relatives à la photochimie du benzo[b]thiophène ont été effectuées. Dès 1956, Haines *et al.* avaient observé que ce composé irradié à l'état pur, sous vide, est transformé en 2,2'-dibenzo[b]thiophène et en benzo[b]naphto[2,1-d]thiophène.³ Neckers *et al.* ont obtenu des produits d'addition cyclobutaniques lors de l'irradiation en présence de photosensibilisateur de mélanges de benzo[b]thiophène et d'oléfines halogénées.⁴ Les dérivés cyclobutaniques primaires, formés par addition du benzo[b]thiophène photoexcité sur des dérivés acétyléniques, ne sont généralement pas stables et se réarrangent.⁵ Les réactions de photoaddition du benzo[b]thiophène avec les oléfines et avec les dérivés acétyléniques sont semblables à la fois à celles du naphthalène et à celles du thiophène. En

effet des composés cyclobutaniques sont obtenus par addition du naphthalène photoexcité ou du thiophène photoexcité avec des oléfines: l'acrylonitrile dans le premier cas,⁶ l'anhydride maléique dans le second.⁷ Les composés cyclobutaniques formés par photoaddition tant du naphthalène avec le diphenylacétylène⁸ que du thiophène avec l'acétylène-dicarboxylate de méthyle sont instables.⁹

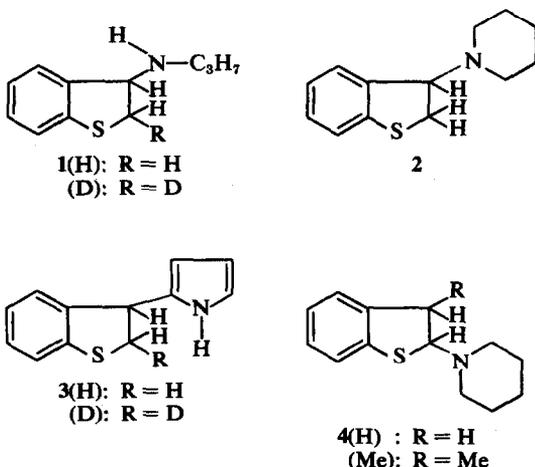
Nous désirions savoir si vis à vis des amines, le benzo[b]thiophène photoexcité réagit comme le thiophène photoexcité—avec une amine primaire le produit de la réaction devrait être dans ce cas un indole et il ne devrait pas y avoir de réaction avec les amines secondaires et tertiaires¹⁰—ou conduit, comme le naphthalène, à des composés d'addition.^{11,12} Nous avons constaté que le comportement du benzo[b]thiophène photoexcité est très voisin de celui de naphthalène et diffère totalement de celui du thiophène.

*A qui doivent être adressées les demandes de renseignements.

Produits formés par photoaddition du benzo[b]thiophène sur les amines et sur le pyrrole

Des solutions (5×10^{-2} M/l) de benzo[b]thiophène soit dans la propylamine, soit dans la pipéridine—ont été irradiées, sous courant d'azote, à l'aide de lampes Rayonet type R.S. de 2537 Å. Au cours de ces réactions il ne se dégage pas de H_2S , contrairement à ce qui se passe lors de l'irradiation de thiophènes dans les mêmes conditions.¹⁰ Dans chaque cas, le produit principal de la réaction—10% par rapport au benzo[b]thiophène lorsque l'amine est la propylamine, 13% lorsque c'est la pipéridine— a été isolé par chromatographie sur gel de silice, puis purifié par chromatographie en phase vapeur: il s'agit d'un produit d'addition 1,1 1(H) lorsque le substrat est la propylamine, 2 lorsque c'est la pipéridine. La formation d'aucun dérivé indolique n'a pu être mise en évidence, même lors de la réaction avec la propylamine. La réaction de photoaddition du pyrrole sur le benzo[b]thiophène a été réalisée dans des conditions similaires. Ce sont des solutions de benzo[b]thiophène (5×10^{-2} M/l) et de pyrrole (0.15 M/l) dans MeCN ou dans EtOH qui ont été irradiées. Le produit de la réaction 3(H)—environ 20% par rapport au benzo[b]thiophène—est séparé comme les produits de photoaddition des amines. 3(H) noircit et polymérise très rapidement.

La structure de ces produits a été établie d'après leur spectre IR, leur analyse élémentaire et par comparaison des spectres de RMN et de masse de 1(H) avec 1(D)—produit formé par réaction du deutéro-2 benzo[b]thiophène sur la propylamine—, de 3(H) avec 3(D)—produit résultant de la condensation du deutéro-2 benzo[b]thiophène sur le pyrrole—, et de 2 avec 4(Me) et 4(H).



4(Me) et 4(H) sont respectivement les produits de réaction du méthyl-3 benzo[b]thiophène et du benzo[b]thiophène sur la pipéridine en présence de sodium.¹³

Spectres de RMN

Le Tableau 1 résume les spectres de RMN des composés étudiés.

Les considérations qui permettent de conclure que c'est en position 3 du benzo[b]thiophène—et non en position 2—que se fixe l'azote de l'amine sont les suivantes:

Les protons portés par les carbones 2 et 3 de 1(H) apparaissent sous forme d'un spectre ABX.

Quand l'un des hydrogènes de la position 2 est remplacé par un deutérium, le spectre devient un spectre AX. Si l'azote était fixé en position 2 le spectre devrait être dans ce cas un spectre AB. Les deux protons du cycle à cinq chaînons seraient alors géminaux et leur constante de couplage devrait avoir une valeur au moins supérieure à 10 Hz¹⁴ or dans 1(D) la constante de couplage entre ces protons est de 6.8 Hz.

Les constantes de couplage des protons géminaux sont effectivement élevées:

—voisines de 11 Hz lorsqu'ils sont situés en position 2 dans le cas de 1(H) et 3(H).

—voisines de 16 Hz lorsqu'ils sont situés en position 2 dans le cas de 2 et en position 3 dans le cas de 4(H).

Les protons du cycle à cinq chaînons de 3(D) résonnent sous forme d'un spectre AX avec une constante de couplage de 9 Hz. Donc dans 3(D) et 3(H) le groupement pyrrolyle est fixé sur le carbone 3 du benzo[b]thiophène. Qu'il le soit par le carbone en α de l'azote découle de l'analyse de la partie du spectre dans laquelle résonnent les protons pyrroliques.

Par addition de pipéridine sur le benzo[b]thiophène en présence de sodium, il se forme un isomère 4(H) du produit de photoaddition 2 de cette amine sur le benzo[b]thiophène.¹³ La fixation de l'azote sur le carbone 2 du benzo[b]thiophène est mise en évidence à l'aide du spectre de RMN de 4(Me)—produit d'addition de la pipéridine sur le méthyl-3 benzo[b]thiophène en présence de sodium: le signal du méthyle est dédoublé.

Il faut noter que le proton porté par le carbone 2 de 4(H) ($\delta = 5.11$ ppm) est plus déblindé que le proton porté par le carbone 3 de 2 ($\delta = 4.6$ ppm).

Spectres de masse

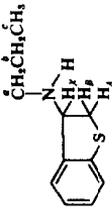
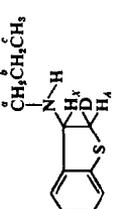
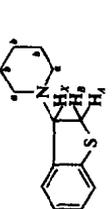
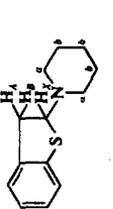
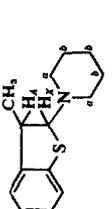
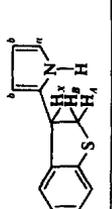
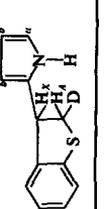
Les spectres de masse de ces composés sont en accord avec les structures déduites de l'analyse des spectres de RMN.

Cependant ils ne permettent pas de déterminer en quelle position du benzo[b]thiophène se fixe l'amine ou le pyrrole. Les spectres de masse de 2 et de 4(H) sont extrêmement similaires.

L'ion moléculaire de tous les produits étudiés est visible. Sa masse confirme la formation d'un composé d'addition 1-1.

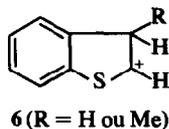
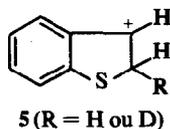
Tous les composés étudiés donnent un pic à $m/e = M-15$ ($M-16$ dans le cas des produits deu-

Tableau 1. Spectres de RMN

	H _X	H _A	H _B	Me	noyau aromatique	a	b	c
	triplet $\delta = 4.3$ ppm $J_{AX} = 6.8$ Hz $J_{BX} = 6.8$ Hz	octet $\delta = 3.0$ ppm $J_{AX} = 6.8$ Hz $J_{AB} = 11$ Hz	$\delta = 3.4$ 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
	doublet $\delta = 4.3$ ppm $J_{AX} = 6.8$ Hz	doublet $\delta = 3.0$ ppm $J_{BX} = 6.8$ 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
	triplet $\delta = 4.6$ ppm $J_{AX} = 8$ Hz $J_{BX} = 8$ Hz	octet $\delta = 3.15$ ppm $J_{AX} = 8$ Hz $J_{AB} = 16$ Hz	$\delta = 3.35$ 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	—
	quadruplet $\delta = 5.1$ ppm $J_{AX} = 3$ Hz $J_{BX} = 7.5$ Hz	octet $\delta = 3.2$ ppm $J_{AX} = 3$ Hz $J_{AB} = 15.75$ Hz	$\delta = 3.6$ ppm $J_{BX} = 7.5$ Hz $J_{AB} = 15.75$ Hz	—	massif non résolu $\delta = 7.02$ ppm	massif non résolu $\delta = 2.35$ ppm	massif non résolu $\delta = 1.4$ ppm	—
	doublet $\delta = 4.62$ ppm $J_{AX} = 3$ Hz	octet $\delta = 3.4$ ppm $J_{AX} = 3$ Hz $J_{AMe} = 7.5$ Hz	—	doublet $\delta = 1.3$ ppm $J_{AMe} = 7.5$ Hz	massif non résolu $\delta = 6.98$ ppm	massif non résolu $\delta = 2.35$ ppm	massif non résolu $\delta = 1.4$ ppm	—
	triplet $\delta = 4.6$ ppm $J_{AX} = 8.5$ Hz $J_{BX} = 8.5$ Hz	octet $\delta = 3.2$ ppm $J_{AX} = 8.5$ Hz $J_{AB} = 11.25$ Hz	$\delta = 3.45$ 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	—
	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	—

térés) ce qui correspond à la perte d'un méthyle (ou de CH_2D).

Dans tous les cas il existe un pic à $m/e = 135$ (136 dans le cas des produits deutérés) Il correspond à l'ion $\text{C}_8\text{H}_7\text{S}(\text{C}_8\text{H}_6\text{DS})$ résultant du départ du radical alkylamino ou pyrrolyle. Ce pic est plus intense pour les produits 1(H) (100%), 1(D) (100%), 2 (91%) que pour le produit 4 (48%). Ceci indique que l'ion 5 est plus stable que l'ion 6(H), mais ne peut être pris comme preuve formelle de la structure des produits. L'ion 6(Me) est de stabilité voisine de celle de l'ion 5.



Mécanisme des réactions photochimiques

Il a été prouvé par de très nombreux auteurs que lors de l'irradiation de mélanges de dérivés aromatiques et d'amines il y a formation d'exciplexes.¹⁵

Dans certains cas, ces exciplexes conduisent à des produits d'addition: ceci se produit en particulier lors de l'irradiation de solutions d'anthracène et de NN diéthylaniline¹⁶ ou de triéthylamine¹⁷ dans MeCN. Des réactions d'addition anthracène-amines aromatiques primaires ont également lieu dans le benzène.¹⁸ C'est par l'intermédiaire d'exciplexes que Barltrop et Owers¹² expliquent les réactions de photoaddition du naphthalène avec la triéthylamine, que McCullough et alii rendent compte de celle du naphthalène sur le pyrrole.¹⁹

D'après Bryce-Smith *et al.*, l'acte primaire de

réaction du benzène avec les amines^{11,20} et avec le pyrrole²¹ serait la formation d'un exciplexe.

Au cours de toutes ces réactions il se forme des composés de structure similaire à celle des produits obtenus à partir du benzo[b]thiophène. On peut penser, a priori, que lors de l'irradiation d'un mélange de ce dérivé aromatique et d'une amine ou d'un pyrrole, il se forme un exciplexe qui évoluerait en conduisant aux produits d'addition suivant le Schéma 1 dans le cas d'une amine et le Schéma 2 dans le cas du pyrrole.

Plusieurs faits sont en faveur de cette hypothèse:

(i) Comme lors de l'irradiation du méthyl-3 isothiazole et du méthyl-5 isothiazole dans la propylamine contenant de l'eau, on obtient par irradiation du benzo[b]thiophène dans cette amine partiellement hydratée du méthyl-2 pentène-2 al 7.¹ Le naphthalène irradié dans les mêmes conditions conduit au même aldéhyde. Ce fait et l'obtention par Cohen et Stein²² d'aldéhyde lors de l'irradiation de cétones dans des amines nous avait conduit à proposer¹ que l'aldéhyde obtenu provient de l'hydrolyse d'une imine qui se formerait à partir du radical $\text{C}_8\text{H}_7-\dot{\text{N}}\text{H}$ (Schéma 3). La formation de 7 à partir de la propylamine peut être considérée comme une preuve du mécanisme proposé dans le Schéma 1.

(ii) Ni le méthyl-2 benzo[b]thiophène, ni le méthyl-3 benzo[b]thiophène, ni le benzo[b]furanne, ni l'indole irradiés dans les mêmes conditions que le benzo[b]thiophène avec la propylamine ou la pipéridine ne donnent de composés d'addition. Ces faits sont en accord avec le schéma réactionnel proposé. En effet, comme le montre le Tableau 2 seul le radical-anion du benzo[b]thiophène a une den-

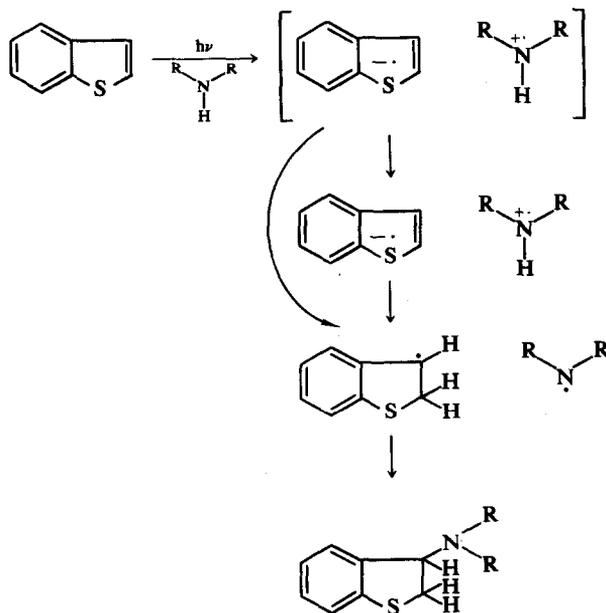


SCHÉMA 1

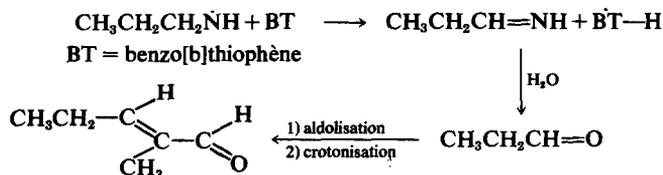
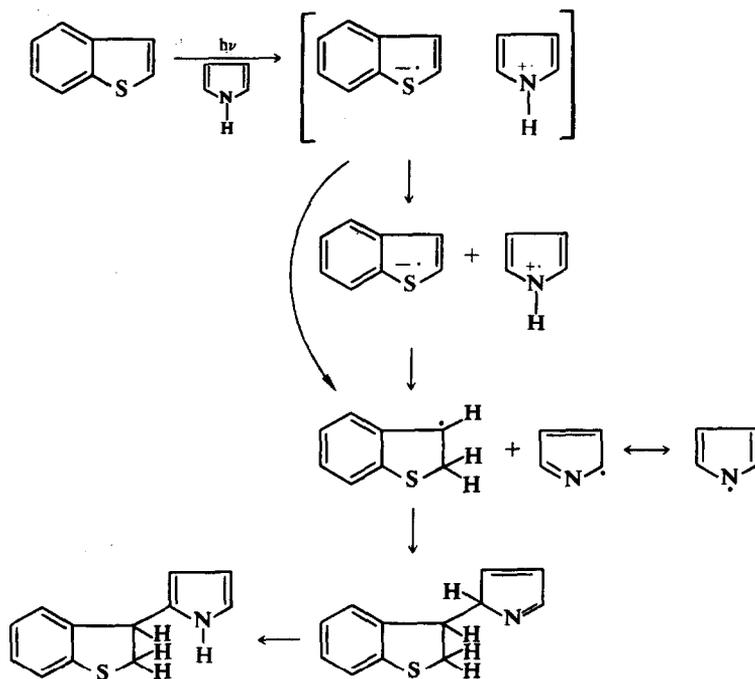


Tableau 2. Densités de spin des radicaux anions

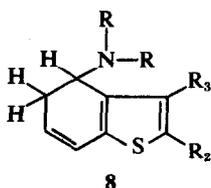
N°	Indole	Benzo[b]- furanne	Benzo[b]- thiophène	Methyl-2 Benzo[b]- thiophène	Methyl-3 Benzo[b]- thiophène
1	0.02805	0.01353	0.04867	0.02105	0.03769
2	0.17658	0.15155	0.26647	0.20652	0.20505
3	0.04014	0.03276	0.07328	0.02127	0.06171
3a	0.05995	0.05228	0.08601	0.10325	0.11182
4	0.27126	0.28700	0.20587	0.24711	0.22308
5	0.04454	0.06091	0.00646	0.01752	0.00442
6	0.11296	0.10029	0.15018	0.14159	0.17298
7	0.25526	0.27864	0.15963	0.22639	0.17594
7a	0.01127	0.02304	0.00342	0.00336	0.00359
Me	—	—	—	0.01193	0.00373

sité de spin qui est maximale à l'un des carbones du cycle à cinq chaînons. Dans le cas des radicaux-anions des autres hétérocycles, c'est sur le carbone 4 — situé sur le cycle à six chaînons — que la densité de spin est maximale. Il est normal que ces composés — même s'ils forment des exciplexes avec les amines — ne conduisent pas à des produits d'addition stables. En effet de tels composés devraient

avoir une structure 8. La perte de stabilisation qu'entraîne la formation d'un dérivé dihydro étant nettement supérieure dans le cas d'un cycle à six chaînons que dans le cas d'un cycle à cinq chaînons, il est normal que de tels composés d'addition n'aient pu être mis en évidence.

Contrairement à ce qui se passe dans le cas du benzène,²⁰ du naphthalène¹² et de l'anthracène,¹⁷ il

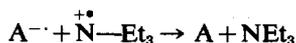
n'y a pas photoaddition de la triéthylamine sur le benzo[b]thiophène. Pourtant, d'après Davidson,¹⁷



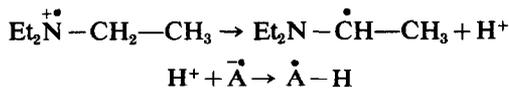
Rao et Ramakrishnan¹⁸ les exciplexes formés entre l'anthracène et la triéthylamine ont un caractère ionique plus marqué que ceux provenant d'interaction entre l'anthracène et la *n*-butylamine. La non réactivité du benzo[b]thiophène et de la triéthylamine peut être due à deux faits:

— soit à ce que le caractère ionique du dérivé aromatique et de l'amine est plus fort dans l'exciplexe formé à partir du benzène, du naphthalène ou de l'anthracène que dans celui impliquant le benzo[b]thiophène: dans les trois premiers cas les dérivés aromatiques, partiellement chargés négativement, arriveraient dans l'exciplexe à arracher l'hydrogène porté par le carbone en α de l'azote — qui est faiblement acide — alors que le benzo[b]thiophène ne le pourrait pas. Cette hypothèse est peu probable car il a été montré que les amines tertiaires ne s'additionnent sur l'anthracène ou sur le naphthalène qu'en présence d'un solvant polaire.^{12,17} Ceci signifie que lors d'une réaction d'un de ces composés avec une amine tertiaire, le transfert de proton a lieu uniquement entre les radicaux ions et ne se produit pas dans l'exciplexe.¹⁷

— soit à ce que, par opposition à ce qui se passe dans le cas du benzène, du naphthalène et de l'anthracène, la réaction



est dans le cas du benzo[b]thiophène, plus rapide que la suite de réaction:

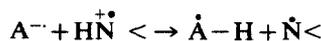


Ce sont en effet des produits substitués par le groupement $Me-\overset{|}{CH}-NEt_2$ qui sont isolés lors de la réaction du benzène,²⁰ du naphthalène¹² et de l'anthracène¹⁷ photoexcités avec la triéthylamine.

Dans le cas de photoaddition d'un dérivé aromatique et d'une amine primaire le transfert de proton peut avoir lieu dans l'exciplexe. En effet, Rao et Ramakrishnan¹⁸ ont montré que l'aniline réagit avec l'anthracène photoexcité même dans un solvant aussi peu polaire que le benzène. La différence de comportement entre les amines primaires et secondaires d'une part et les amines tertiaires d'autre part, doit être due à ce que dans les deux premiers cas il existe un hydrogène — celui

porté par l'azote — qui est fortement acide, même dans l'exciplexe.

Les réactions que nous avons effectuées à partir du benzo[b]thiophène l'ayant été dans un solvant polaire: — l'amine dans le cas des photoadditions avec la propylamine ou la pipéridine, MeCN ou EtOH dans celui des photoadditions avec le pyrrole — il est difficile de savoir si le transfert de proton a lieu dans l'exciplexe ou entre les radicaux ions. S'il a lieu entre les radicaux ions, ceci signifie que la réaction



se produit à une vitesse comparable à la réaction de transfert électronique conduisant aux molécules de départ.

Les densités de spin du radical anion du benzo[b]thiophène permettent de rendre compte de la structure des produits isolés au cours des réactions que nous venons de décrire.

En effet, que le transfert de proton ait lieu dans l'exciplexe dans lequel le benzo[b]thiophène a un certain caractère de radical ion ou qu'il se produise entre les radicaux ions, c'est en position 2 que la densité de spin est maximale: c'est là que va se fixer le proton porté par l'azote de l'amine. Par recombinaison des radicaux résultant de cette réaction on obtient un dérivé N substitué en position 3.

Il est probable que dans les réactions de photoaddition de dérivés aromatiques et d'amine le transfert de proton précède la fixation de l'azote sur le composé aromatique: en effet, c'est seulement dans le cas des amines primaires et secondaires qu'ont été obtenu des produits N substitués. Aucune formation d'un sel d'ammonium n'a été mise en évidence lors de réactions d'un dérivé aromatique et d'une amine tertiaire.

Le fait que dans le cas de la réaction du naphthalène photoexcité avec le pyrrole un exciplexe ait été mis en évidence par McCullough *et al.*,¹⁹ que le N-deutéropyrrole donne 9, conduit à penser que la



réaction de photoaddition du benzo[b]thiophène sur le pyrrole a lieu suivant le Schéma 2. Signalons en faveur de ce mécanisme et de l'analogie de comportement entre le naphthalène et le benzo[b]thiophène, le fait que ni l'un ni l'autre de ces composés ne réagit avec le N-méthylpyrrole, corps qui forme néanmoins un exciplexe avec le naphthalène.^{19a}

(iii) Lors de l'irradiation du benzo[b]thiophène dans le MeOH, dans EtOH et dans l'isopropanol, il ne se forme aucun composé d'addition. Ceci est

en accord avec l'hypothèse selon laquelle les produits d'addition du benzo[b]thiophène avec les amines et le pyrrole proviennent d'exciplexes. En effet la facilité de formation d'un exciplexe dépend du potentiel d'ionisation du donneur.¹⁶ Cette grandeur est nettement supérieure dans le cas des alcools que dans celui des amines ou du pyrrole. Il est donc normal que le benzo[b]thiophène ne forme pas d'exciplexe avec les alcools et ne donne pas de composé d'addition avec ces produits.

Calcul des densités de spin des radicaux anions

Les densités de spin ρ_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 $r^{\text{ième}}$ orbitale atomique dans la $(m+1)^{\text{ième}}$ orbitale moléculaire vacante de plus bas niveau d'énergie du composé hétérocyclique correspondant au radical-anion considéré.²³

Les calculs HMO ont été effectués de la façon habituelle sur un ordinateur CDC 3100. Nous avons négligé dans le calcul la participation à la conjugaison des orbitales d du soufre.²⁵

Les paramètres semi-empiriques suivants ont été utilisés.^{24, 25}

$$\begin{aligned} \alpha_N &= \alpha + \beta & \beta_{CN} &= \beta \\ \alpha_O &= \alpha + 2\beta & \beta_{CO} &= \sqrt{2}\beta \\ \alpha_S &= \alpha + \beta & \beta_{CS} &= 0.7\beta. \end{aligned}$$

Pour évaluer la contribution du groupement méthyle dans les radicaux-anions des méthylbenzo[b]thiophènes nous avons assimilé le groupement méthyle à un hétéroatome en prenant comme paramètres²⁶:

$$\begin{aligned} \alpha_{Me} &= \alpha + 2\beta \\ \alpha_{C(Me)} &= \alpha - 0.2\beta & \beta_{C-Me} &= 0.7\beta. \end{aligned}$$

CONCLUSION

Contrairement au méthyl-2 thiophène,²⁷ le méthyl-2 benzo[b]thiophène ne s'isomérisse pas en méthyl-3 benzo[b]thiophène et ceci que la réaction soit faite dans l'éther ou dans la propylamine. La réaction inverse n'a pas lieu non plus.

Contrairement au thiophène, aux méthylthiophènes, aux diméthylthiophènes¹¹ et aux phénylthiophènes,²⁸ le benzo[b]thiophène ne réagit pas avec une amine primaire en donnant un dérivé aromatique azoté à cinq chaînons — un indole dans ce cas-.

Le benzo[b]thiophène photoexcité a donc un comportement totalement différent de celui de son homologue inférieur le thiophène. Ceci n'est pas évident a priori car certains indazoles se photoisomérisent comme un pyrazole, divers benzi-

soxazoles comme un isoxazole.²⁹ Signalons que le benzisothiazole ne se réarrange pas non plus²⁹ par opposition aux isothiazoles.¹

Nous venons de voir par contre que le benzo[b]thiophène réagit avec les amines primaires et secondaires et avec le pyrrole comme le naphthalène.

Dans le benzo[b]thiophène photoexcité le caractère particulier dû à la présence du soufre est estompé.

Des études spectroscopiques sont en cours pour prouver de façon formelle l'intervention de complexe de transfert de charge entre le benzo[b]thiophène et les amines ou le pyrrole. Des expériences chimiques vont être faites pour prouver le schéma réactionnel proposé pour rendre compte de la réaction du benzo[b]thiophène avec le pyrrole.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le benzo[b]thiophène et le benzo[b]furanne utilisés sont des produits Fluka.

Le méthyl-3 benzo[b]thiophène a été préparé suivant la méthode de Werner,³⁰ le méthyl-2 benzo[b]thiophène suivant celle de Vio.³¹

Le deutéro-2 benzo[b]thiophène a été préparé par hydrolyse à l'eau lourde du benzo[b]thiényllithium.⁴

Les solutions — 5×10^{-2} M/l du dérivé aromatique étudié dans l'amine — sont irradiées dans un réacteur en quartz de 1.5 litre (réacteur Rayonnet R.S. — lampes de 2537 Å — sous courant d'azote). La durée des irradiations est de 24 heures. Les réactions dans un alcool ont été effectuées de façon similaire.

Lors des réactions avec un pyrrole, à des solutions identiques de benzo[b]thiophène dans EtOH ou MeCN a été ajouté le pyrrole à concentration de 5×10^{-2} M/l.

Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le brut de réaction est chromatographié sur gel de silice (Merck/0.05-0.2 mm). Les produits de réaction séparés sont purifiés par chromatographie préparative en phase vapeur (Autoprep A. 700 — colonne 10% Apiezon L sur Chromosorb W de 1.5 m — $t = 200^\circ$).

Les analyses élémentaires ont été effectuées au service central de microanalyse du C.N.R.S. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A.60 (référence interne TMS, solvant CCl₄). Les spectres de masse ont été pris dans le laboratoire du professeur J. Gore à l'Université Claude Bernard de Lyon sur un appareil MAT-CH₆ et dans le laboratoire du professeur R. Lalande à l'Université de Bordeaux I.

Irradiation du benzo[b]thiophène dans la propylamine. Formation de N propylamino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène avec un rendement de 10% (Tr.: C, 68.72; H, 7.83; N, 7.20; S, 16.94. Calc. pour C₁₁H₁₅NS: C, 68.35; H, 7.82; N, 7.25; S, 16.56%). IR: principales bandes à 3300, 3060, 2960, 2930, 2875, 1590, 1460, 1450, 1120, 1060, 750 cm⁻¹. *m/e* 193 (M⁺, 22%), 178 (25%), 137 (7%), 136 (27%), 135 (100%), 134 (33%), 91 (50%).

Irradiation du deutéro-2 benzo[b]thiophène dans la propylamine. Formation de deutéro-2 N propylamino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène (rendement 10%). *m/e* 194 (M⁺, 31%), 178 (44%), 151 (7%), 138 (5%), 137 (15%), 136 (100%), 135 (43%), 134 (23%), 92 (24%).

Irradiation du benzo[b]thiophène dans la pipéridine. Formation de pipéridino-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène (rendement 13%) (Tr.: C, 70.93, H, 7.63, S, 15.18, N,

6-18. Calc. pour $C_{13}H_{17}NS$: C, 71.20; H, 7.82; S, 14.59; N, 6.39%. IR: principales bandes à 3060, 2960, 2930, 2875, 1590, 1460, 1450, 1120, 1060, 750 cm^{-1} , absence de bande à 3300 cm^{-1} . *m/e* 219 (M^+ , 39%), 204 (7%), 135 (91%), 134 (89%), 91 (30%), 85 (40%), 84 (100%).

Irradiation du naphthalène dans la propylamine en présence d'eau. Irradiation pendant 24 h d'un mélange de 3.5 g de naphthalène, 35 ml d'eau et 350 ml de propylamine. La majeure partie de la propylamine est distillée. La phase aqueuse décantée contient du méthyl-2 pentène-2 al. L'aldéhyde est caractérisé par le point de fusion de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone ($F = 162^\circ$) et par comparaison avec un échantillon authentique synthétisé par ailleurs.¹

Irradiation du benzo[b]thiophène dans la propylamine en présence d'eau. Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour le naphthalène. Formation de méthyl-2 pentène-2 al.

Irradiation du benzo[b]thiophène en présence de pyrrole. Formation de (pyrrolyl-2)-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène, (rendement 20%). Par suite de l'instabilité du produit l'analyse élémentaire n'a pas donné de résultats satisfaisants. *m/e* 201 (M^+ , 100%), 200 (65%), 186 (60%), 183 (25%), 171 (15%), 154 (25%), 134 (60%), 127 (18%).

Irradiation du deutéro-2 benzo[b]thiophène en présence de pyrrole. Formation de deutéro-2(pyrrolyl-2)-3 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène. (rendement 20%). *m/e* 202 (M^+ , 67%), 201 (50%), 186 (50%), 183 (20%), 169 (25%), 168 (28%), 154 (25%), 136 (30%), 135 (100%), 134 (60%).

Réaction en présence de sodium et de pipéridine. Le mode opératoire est celui décrit par Eisenbraun et al.³² pour la réaction du naphthalène avec une amine en présence de sodium. Les réactions ont été faites sur 4.5 g de dérivé aromatique, 4 g de sodium dispersé, 100 ml d'amine. Le rendement de la réaction a été 20% dans les deux cas.

(a) *Benzo[b]thiophène*: formation de pipéridino-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène (Tr.: C, 70.93; H, 7.82; N, 6.18. Calc. pour $C_{13}H_{17}NS$: C, 71.20; H, 7.82; N, 6.39%). *m/e* 219 (M^+ , 48%), 186 (8%), 137 (8%), 136 (31%), 135 (48%), 134 (30%), 96 (38%), 91 (23%), 85 (15%), 84 (100%).

(b) *Méthyl-3 benzo[b]thiophène*: formation de méthyl-3 pipéridino-2 dihydro-2,3 benzo[b]thiophène. (Tr.: C, 71.85; H, 8.06; N, 6.29; S, 13.57. Calc. pour $C_{14}H_{19}NS$: C, 72.07; H, 8.21; N, 6.00; S, 13.72%). *m/e* 233 (M^+ , 45%), 150 (22%), 149 (66%), 148 (100%), 147 (22%), 135 (20%), 134 (22%), 110 (20%), 96 (20%), 85 (25%), 84 (78%).

Remerciements—Nous remercions les Professeurs J. Gore et R. Lalande pour la prise des spectres de masse.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹A. Lablache-Combiér et A. Pollet, *Tetrahedron* **28**, 3141 (1972).
- ²P. Grandclaoudon et A. Lablache-Combiér, *Chem. Comm.* 893 (1971).
- ³W. E. Haines, R. W. Helm, L. Cook et J. S. Ball, *J. Phys. Chem.* **60**, 549 (1956); ⁴W. E. Haines, L. Cook et J. S. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5213 (1956).
- ⁴D. C. Neckers, J. H. Dopfer et H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **35**, 1582 (1970).
- ⁵W. H. F. Sasse, P. Collins et D. B. Roberts, *Tetrahedron Letters* **54**, 4791 (1969); ⁶D. C. Neckers, J. H. Dopfer et H. Wynberg, *Tetrahedron Letters* **34**, 2913 (1969); ⁷J. H. Dopfer et D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **36**, 3755 (1971).

- ⁶J. McCullough, C. Calvo et C. W. Huang, *Chem. Comm.* 1176 (1968); ⁷J. McCullough et C. W. Huang, *Can. J. Chem.* **47**, 757 (1969); ⁸R. M. Bowman, T. R. Chamberlain, C. W. Huang et J. J. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4106 (1970).
- ⁷G. O. Schenck, W. Hartmann et R. Steinmetz, *Chem. Ber.* **96**, 498 (1963).
- ⁸P. J. Collins et W. H. F. Sasse, *Tetrahedron Letters* 1689 (1968); ⁹W. H. F. Sasse, *Austr. J. Chem.* **22**, 1257 (1969); ¹⁰W. H. F. Sasse, P. J. Collins, D. B. Roberts et G. Sugwodz, *Ibid.* **24**, 2151 (1971).
- ⁹H. J. Kuhn et K. Gollnick, *Tetrahedron Letters* 1909 (1972).
- ¹⁰A. Couture et A. Lablache-Combiér, *Chem. Comm.* 524 (1969); ¹¹A. Couture et A. Lablache-Combiér, *Tetrahedron* **27**, 1059 (1971).
- ¹¹M. Bellas, D. Bryce-Smith et A. Gilbert, *Chem. Comm.* 862 (1967).
- ¹²J. A. Barltrop et R. J. Owers, *Chem. Comm.* 1462 (1970).
- ¹³P. Grandclaoudon et A. Lablache-Combiér, Résultats non publiés.
- ¹⁴D. W. Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, p. 134. Academic Press, London (1967).
- ¹⁵A. Lablache-Combiér, *Bull. Soc. Chim. France*, sous presses; ¹⁶A. Weller, Nobel Symposium 5, *Fast Reactions and primary Processes in Chemical Kinetics*, p. 413. Ed. by S. Claesen, Almquist and Wiksell, Stockholm (1967); ¹⁷J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, p. 403. Wiley-Intersciences, London, New York (1970).
- ¹⁸C. Pac et H. Sakurai, *Tetrahedron Letters* 3829 (1969).
- ¹⁷R. S. Davidson, *Chem. Comm.* 1450 (1969).
- ¹⁸R. Rao et V. Ramakrishnan, *Ibid.* 971 (1971).
- ¹⁹J. J. McCullough, C. Q. Huang et W. S. Wu, *Ibid.*, 1968 (1970); ²⁰J. J. McCullough et W. S. Wu, *Tetrahedron Letters* 3951 (1971); ²¹J. J. McCullough, W. S. Wu et C. W. Huang, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 370 (1972).
- ²⁰D. Bryce-Smith, M. T. Clarke, A. Gilbert, G. Klunklin et C. Manning, *Chem. Comm.* 916 (1971).
- ²¹M. Bellas, D. Bryce-Smith et A. Gilbert, *Ibid.* 233 (1967).
- ²²S. G. Cohen et N. M. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3690 (1969); ²³S. G. Cohen et N. M. Stein, *Ibid.* **93**, 6542 (1971).
- ²⁴A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, p. 155. Wiley, London-New York (1961).
- ²⁴R. Zahradník, *Adv. in Hetero. Chem.* (A. R. Katritzky, Ed.), Vol. 5, p. 1. Academic Press, London-New York (1965).
- ²⁵R. Zahradník, I. Tesařová et J. Páníč, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **36**, 2867 (1971).
- ²⁶A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, p. 135. Wiley, London-New York (1961).
- ²⁷R. M. Kellog, J. K. Dik, H. Van Driel et H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **35**, 2737 (1970).
- ²⁸A. Couture et A. Lablache-Combiér, Résultats non publiés.
- ²⁹A. Lablache-Combiér et M. A. Remy, *Bull. Soc. Chim. France* 679 (1971).
- ³⁰E. G. G. Werner, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **68**, 509 (1949).
- ³¹L. Vio, *C.R. Acad. Sci. Paris* **257**, 459 (1963).
- ³²E. J. Eisenbraun, R. C. Bansal, D. V. Hertzler, W. P. Duncan, P. W. K. Flanagan et M. C. Hamming, *J. Org. Chem.* **35**, 1265 (1970).