

## LES REACTIONS DE TRANSPOSITION PHOTOCHIMIQUE EN SERIE HETEROCYCLIQUE-IV<sup>1</sup>

### PHOTO-ISOMERISATION DES PHENYL-METHYL THIAZOLES ET ISOTHIAZOLES ISOMERES<sup>a</sup>

C. RIOU, J. C. POITE, G. VERNIN\* et J. METZGER

Laboratoire de Chimie Organique A, Associé au CNRS, L.A. 126, Université de Droit et d'Economie et des Sciences d'Aix Marseille, Centre de St-Jérôme, 13013 Marseille, France.

(Received in France 7 July 1973; Received in the UK for publication 12 October 1973)

**Résumé**—Le comportement photochimique des douze phényl méthyl thiazoles et isothiazoles isomères est identique à celui trouvé pour les composés non méthylés. Ainsi, par réactivité décroissante nous avons: phényl-2 thiazole ou phényl-5 isothiazole > phényl-5 isothiazole ou phényl-3 isothiazole > phényl-4 thiazole ou phényl-4 isothiazole. Ces deux derniers composés ne s'isomérisent que très faiblement.

La presque totalité des produits réarrangés (95%) peuvent s'expliquer en faisant appel, soit à un mécanisme par isomérisation de valence avec passage par des intermédiaires bicycliques dans lesquels le groupement phényle est conjugué avec le cycle, soit encore par un mécanisme analogue à celui proposé par Kellogg, en série thiophénique, en considérant une rotation de 180° dans les liaisons adjacentes au soufre.

Ces résultats ont, en outre, permis de confirmer l'action sélective de l'iode sur ces isomérisations.

**Abstract**—The photochemical behaviour of twelve phenylmethylthiazole isomers is identical to that of non-methylated products. Thus, in order of decreasing reactivity we have: 2-phenylthiazole or 5-phenylisothiazole > 5-phenylthiazole or 3-phenylisothiazole > 4-phenylthiazole or 4-phenylisothiazole. The two latter undergo photoisomerization only to a slight extent.

Most of the rearranged compounds (95%) are formed either by a valence bond isomerization mechanism *via* bicyclic intermediates where the phenyl group is conjugated to the cycle, or by the Kellogg mechanism, through a 180° rotation around the bonds adjacent to the sulphur atom.

These results have furthermore allowed us to confirm the selective action of iodine in these isomerization reactions.

Depuis quelques années, de nombreux travaux ont été consacrés à la photo-isomérisation des hétérocycles pentagonaux.<sup>2</sup> En série thiazolique et isothiazolique, on peut citer les travaux de Catteau, Lablache-Combiere et Pollet<sup>3</sup> sur l'isomérisation de l'isothiazole et des méthylisothiazoles, ceux de Ohashi, Iio et Yonezawa<sup>4</sup> sur le réarrangement des phénylisothiazoles, de Cooper et Wasserman<sup>5</sup> sur le diphényl-4,5 méthyl-2 thiazole et de Kojima et Maeda<sup>6</sup> sur les diphénylthiazoles.

Enfin, une centaine de photo-isomères résultant de l'isomérisation photochimique d'aryl-2 thiazoles,<sup>7</sup> d'aryl-5 isothiazoles,<sup>8</sup> d'aryl-5 thiazoles,<sup>9</sup> et d'aryl-4 méthyl-3 isothiazoles<sup>8</sup> ont récemment pu être identifiés au cours de réactions de photolyse

d'halogéno thiazoles et isothiazoles dans les substrats aromatiques.

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer ces transpositions photochimiques. Les deux mécanismes le plus souvent évoqués sont un mécanisme avec passage par un intermédiaire zwitterionique<sup>3,4</sup> et un mécanisme par isomérisation de valence.<sup>1,6</sup>

Les résultats encourageants de notre précédente étude<sup>1</sup> nous ont conduit à étudier plus en détail le photoréarrangement des douze phényl méthyl thiazoles et isothiazoles isomères (cf Schéma 1).

L'étude de ces composés est intéressante car toutes les positions des cycles thiazolique et isothiazolique se trouvent différenciées, ce qui facilite grandement une étude de mécanisme.

Les solutions des composés thiazolique et isothiazolique ont été irradiées dans le benzène ( $c = 10^{-3}M$ ), en l'absence et en présence d'iode, avec des lampes haute pression à vapeur de mercure. Les

<sup>a</sup>Ce mémoire est dédié à Monsieur le Professeur Dr Henrich Hellmann, à l'occasion de son soixantième anniversaire.

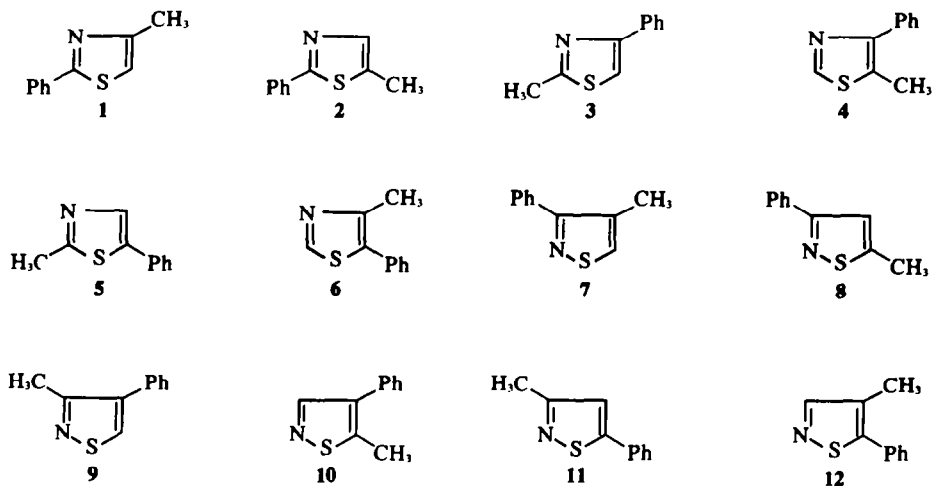


SCHÉMA 1

durées d'irradiation étaient de 24 h avec une lampe PQ 150 W et de 30 mn. avec une lampe SP 500 W. L'identification des photo-isomères a été réalisée par comparaison des caractéristiques chromatographiques et des spectres de masse, avec ceux des échantillons témoins préparés par synthèse univoque.

Dans tous nos mélanges réactionnels, nous avons mis en évidence la présence de dihydrobiphényle et de biphényle provenant de photolyse du benzène.

#### RESULTATS

Examinons successivement les photo-isomères obtenus par irradiation de ces composés.

Dans le Tableau 1, nous avons représenté les résultats obtenus avec le phényl-2 méthyl-4 thiazole 1 et le phényl-5 méthyl-3 isothiazole 11. La photolyse du premier conduit à l'obtention de deux photoisomères principaux: le phényl-4 méthyl-2 thiazole 3 et le phényl-3 méthyl-5 isothiazole 8.

Les proportions relatives de ces photo-isomères sont très variables suivant les conditions expérimentales et le type de lampe utilisée.

Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus précédemment pour le phényl-2 thiazole qui donnait principalement le phényl-4 thiazole et le phényl-3 isothiazole (accompagné de très faible quantité de phényl-5 isothiazole). Ils sont également conformes à ceux obtenus par Kojima et Maeda<sup>6</sup> avec le diphenyl-2,4 thiazole qui s'isomérisé en diphenyl-3,5 isothiazole.

D'autre part, une étude cinétique de la réaction de transposition du phényl-2 thiazole a permis de montrer que le phényl-3 isothiazole et le phényl-4 thiazole étaient des produits de première génération.<sup>10</sup>

Le phényl-5 méthyl-3 isothiazole conduit aux mêmes photo-isomères que le phényl-2 méthyl-4 thiazole dans des proportions relatives et des ren-

dements sensiblement identiques. Il semble donc que ces deux composés doivent passer par un intermédiaire réactionnel commun qui sera examiné plus loin.

Comme précédemment, ces résultats sont compatibles d'une part avec ceux obtenus avec le phényl-5 isothiazole qui conduit au phényl-4 thiazole et au phényl-3 isothiazole- et d'autre part, avec ceux obtenus lors de la transposition du diphenyl-3,5 isothiazole en diphenyl-2,4 thiazole.<sup>4</sup>

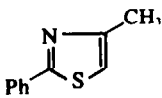
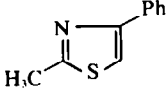
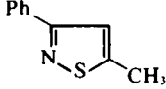
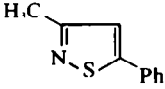
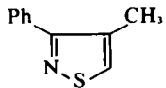
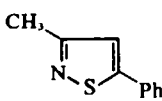
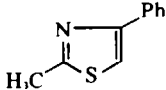
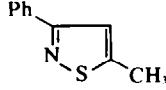
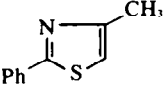
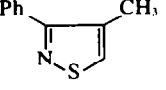
Dans le Tableau 2, nous avons réuni les photo-isomères résultant de la photolyse du phényl-2 méthyl-5 thiazole, du phényl-2 deutéro-5 thiazole et du phényl-5 méthyl-4 isothiazole. Le phényl-2 méthyl-5 thiazole et le phényl-5 méthyl-4 isothiazole conduisent aux mêmes photo-isomères. Dans ceux-ci, la position du groupement phényle est identique à celle observée précédemment dans le cas du phényl-2 méthyl-4 thiazole et dans celui du phényl-5 méthyl-3 isothiazole, mais la position du groupement méthyle est inversée.

Dans le Tableau 3, nous avons rassemblé les résultats obtenus avec le phényl-5 méthyl-2 thiazole et le phényl-5 méthyl-4 thiazole. Ces deux composés conduisent principalement au phényl-4 méthyl-3 isothiazole accompagné de faibles quantités de phényl-4 méthyl-5 isothiazole et de plusieurs autres photo-isomères dont le phényl-4 méthyl-2 thiazole et le phényl-3 méthyl-5 isothiazole dans les deux cas.

Si l'on considère le cas du phényl-5 méthyl-2 thiazole, la présence d'iode augmente le pourcentage en phényl-4 méthyl-5 isothiazole, d'autre part, sa vitesse d'isomérisation est plus grande que celle de son isomère méthylé en C-4.

Sur le Tableau 4 figurent les résultats relatifs au photoréarrangement du phényl-3 méthyl-4 isothiazole et à celui du phényl-3 méthyl-5 isothiazole. Le premier de ces isothiazoles donne un mélange

Tableau 1.\* Photoisomérisation du phényl-2 méthyl-4 thiazole et du phényl-5 méthyl-3 isothiazole.

Produits de départ	Additif	Photoisomeres				Lampe	A%	B%
	— I <sub>2</sub>	 31.0 5.0	 64.0 95.0	 1.0	 4.0	PQ 150 PQ 150	22 24	— —
	— I <sub>2</sub>	 24.6 4.0	 64.7 96.0	 traces	 traces	PQ 150 PQ 150	20 24	10.8 36

\*Dans les Tableaux 1 à 5, A (%) et B(%) représentent respectivement les rendements en photo-isomères et les rendements en produit de départ n'ayant pas réagi.

Tableau 2. Photoisomérisation du phényl-2 méthyl-5 thiazole, phényl-2 deutéro-5 thiazole et du phényl-5 méthyl-4 isothiazole.

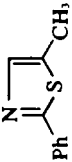
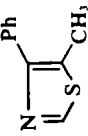
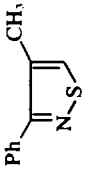
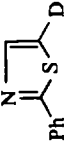
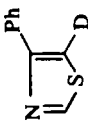
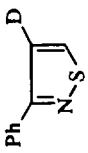
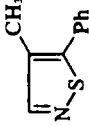
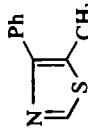
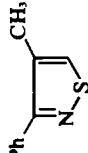
Produits de départ	Additif	Photoisomères		Lampe	A%	B%
	I <sub>2</sub>	 30-0 1-5	 68-6 95-0	PQ 150 PQ 150	17-4 22-8	42-0 53
	I <sub>2</sub>	 85-0 10-0	 15-0 90-0	PQ 150 PQ 150	15 20	8 25
	I <sub>2</sub>	 28-4 5-0	 60-7 95-0	PQ 150 PQ 150	24-5 31-5	10-5 13-5

Tableau 3. Photoisomérisation du phényl-5 méthyl-2 thiazole et du phényl-5 méthyl-4 thiazole.

Produits de départ	Additif	Photoisomeres			Lampe	A%	B%	
	— I <sub>2</sub>				X	PQ 150 PQ 150	42 45	— —
		60.0 45.5	5.2 19.5	12.2 8.0				
		X = phényl-4 méthyl-2 thiazole (10 à 16%), phényl-3 méthyl-5 isothiazole (1 à 2%) Produit non identifié (10 à 20%)						
	— I <sub>2</sub>				Y	SP 500 SP 500	24 27	26 23
		89.0 85	8.0 4.3					
		Y = Phényl-4 méthyl-5 thiazole (6%), phényl-4 méthyl-2 thiazole (5 à 9%) phényl-3 méthyl-5 isothiazole (0.4%).						

complexe de photo-isomères parmi lesquels le phényl-4 méthyl-5 thiazole est prépondérant, tandis que le second ne se transpose pratiquement pas.

Dans le Tableau 5 nous avons rassemblé les résultats obtenus avec le phényl-4 méthyl-2 thiazole, le phényl-4 méthyl-5 thiazole, le phényl-4 méthyl-3 isothiazole et le phényl-4 méthyl-5 isothiazole.

D'une façon générale, nous constatons que le comportement photochimique des phényl méthyl thiazoles et isothiazoles est très semblable à celui des phényl thiazoles et isothiazoles isomères.

#### *Confrontation de ces différents mécanismes avec les résultats expérimentaux*

Nous allons confronter successivement les photo-isomères trouvés expérimentalement avec ceux pouvant résulter des quatre mécanismes envisagés précédemment.<sup>1</sup>

Dans le Tableau 6, les photo-isomères réellement observés sont marqués d'une astérisque, les principaux sont soulignés.

(a) *Mécanisme de contraction-expansion de cycle* (Schémas 2 et 3). Dans ce mécanisme, nous ne considérerons que les ruptures des liaisons  $I_{1,2}$  et  $I_{1,5}$  les plus probables selon les calculs théoriques.<sup>1</sup>

Dans le Schéma 2, la rupture du cycle thiazolique suivant la liaison  $I_{1,2}$  conduit aux thiocétones A qui par refermeture du cycle donnent soit l'isothiazole, soit le thiazole de départ. Si l'on fait intervenir comme l'a fait Schmid<sup>24</sup> des transpositions sigmatropiques, on obtient par permutations des atomes N, C-(X) et C-(Y), les nouvelles thiocétones B et C qui redonnent les thiazoles et isothiazoles correspondants.

La rupture suivant la liaison  $I_{1,5}$  conduit aux thiocétones D, puis E et F par permutation des atomes N, C-(Y) et C-(Z). Ces dernières, après recyclisations conduisent aux thiazoles et isothiazoles correspondants.

Dans le cas de l'isothiazole (cf Schéma 3), la rupture suivant la liaison  $I_{1,2}$  conduit aux mêmes résultats que précédemment pour le thiazole, alors que la rupture suivant la liaison  $I_{1,5}$  conduit aux thiocétones G, H et I qui après refermeture du cycle donnent les thiazoles et isothiazoles correspondants.

Nous constatons que ce mécanisme n'explique pas la formation des photo-isomères suivants: (a) le phényl-3 méthyl-5 isothiazole dans le cas du phényl-2 méthyl-4 thiazole; (b) le phényl-3 méthyl-4 isothiazole dans le cas du phényl-2 méthyl-5 thiazole; (c) le phényl-4 méthyl-3 isothiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-2 thiazole; (d) le phényl-4 méthyl-5 isothiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-4 thiazole; (e) le phényl-4 méthyl-2 thiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-3 isothiazole; et (f) le phényl-4 méthyl-5 thiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-4 isothiazole.

Ces observations jointes à celles que nous avons faites précédemment (pas de formation de N-alkyl pyrazoles ou imidazoles par irradiation dans des amines, formation du cycle azirine défavorisée par rapport à celle du cycle à 4 chaînons) nous conduisent à rejeter l'éventualité d'un tel mécanisme.

(b) *Mécanisme avec formation de zwitterions* (Schéma 4). Certains photo-isomères restent inexpliqués par ce mécanisme: (a) phényl-3 méthyl-5 isothiazole dans le cas du phényl-2 méthyl-4 thiazole; (b) phényl-3 méthyl-4 isothiazole dans le cas du phényl-2 méthyl-5 thiazole; (c) phényl-4 méthyl-3 isothiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-2 thiazole; (d) phényl-4 méthyl-5 isothiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-4 thiazole; (e) phényl-4 méthyl-3 isothiazole dans le cas du phényl-3 méthyl-4 isothiazole; (f) phényl-4 méthyl-2 thiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-3 isothiazole; (g) phényl-4 méthyl-5 thiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-4 isothiazole.

De plus, l'absence d'influence de la polarité des solvants sur cette réaction de photo-isomérisation<sup>11</sup> nous amène à repousser aussi ce mécanisme.

(c) *Mécanisme avec torsion des liaisons* Schémas 5 et 6). Ce mécanisme proposé par Kellogg<sup>12</sup> en série thiophénique n'explique également pas la formation de certains composés: (a) phényl-4 thiazole dans le cas du phényl-5 isothiazole; (b) phényl-3 méthyl-5 isothiazole dans le cas du phényl-2 méthyl-4 thiazole; (c) phényl-3 méthyl-4 isothiazole dans le cas du phényl-2 méthyl-5 thiazole; (d) phényl-4 méthyl-3 isothiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-2 thiazole; (e) phényl-4 méthyl-5 isothiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-4 thiazole; (f) phényl-4 méthyl-2 thiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-3 isothiazole; (g) phényl-4 méthyl-5 thiazole dans le cas du phényl-5 méthyl-4 isothiazole.

Cependant, si au lieu de considérer comme l'a fait Kellogg,<sup>12</sup> les rotations de toutes les liaisons du cycle et uniquement des produits de première génération, nous ne tenons compte que des rotations des liaisons adjacentes au soufre pour les produits de première et de seconde génération, ce mécanisme est en accord avec les résultats expérimentaux (Tableau 7). Dans ce Tableau, les photoisomères trouvés expérimentalement sont marqués d'une astérisque et les principaux photo-isomères sont soulignés.

Ainsi, dans le cas de la photolyse du phényl-2 méthyl-4 thiazole (Schéma 7), par rotation de la liaison S-C<sub>2</sub>, nous obtenons le phényl-5 méthyl-3 isothiazole, produit de première génération; par rotation de la liaison S-C<sub>3</sub>, nous obtiendrions le phényl-4 méthyl-2 thiazole qui est également un produit de première génération. A partir du phényl-5 méthyl-3 isothiazole, en faisant une rotation de la liaison S-N, nous obtenons le phényl-3 méthyl-5 isothiazole, produit de deuxième génération.

Tableau 4. Photoisomérisation du phényl-3 méthyl-4 isothiazole et du phényl-3 méthyl-5 isothiazole.

Produits de départ	Additif	Photoisomeres	Lampe	A%	B%
	—	    	SP 500	25	10
	I <sub>2</sub>	   	PQ 150 PQ 150	1 3	42 56

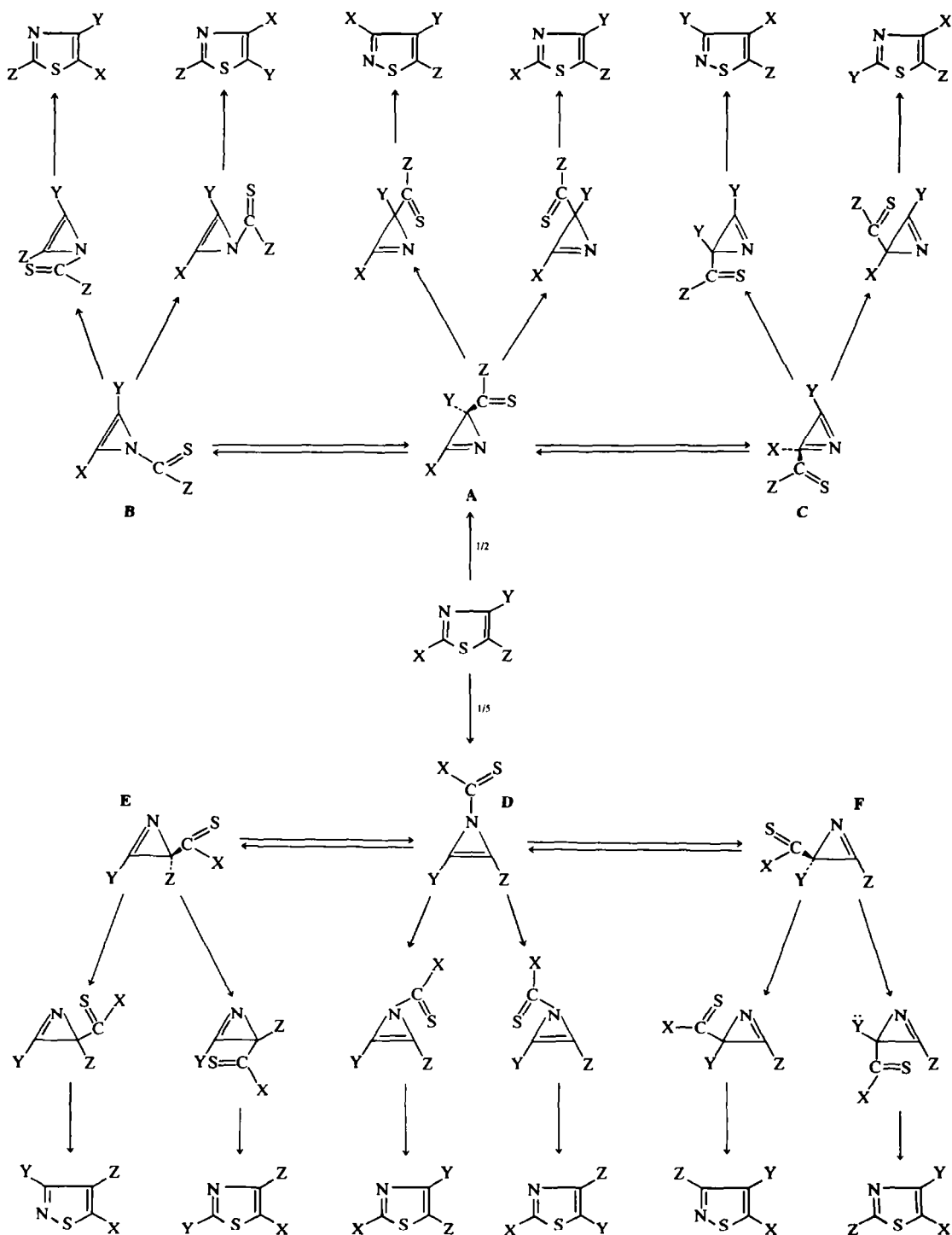


SCHÉMA 2. Photoisomérisation en série thiazolique selon un mécanisme de contraction expansion de cycle. X, Y, Z = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, H.



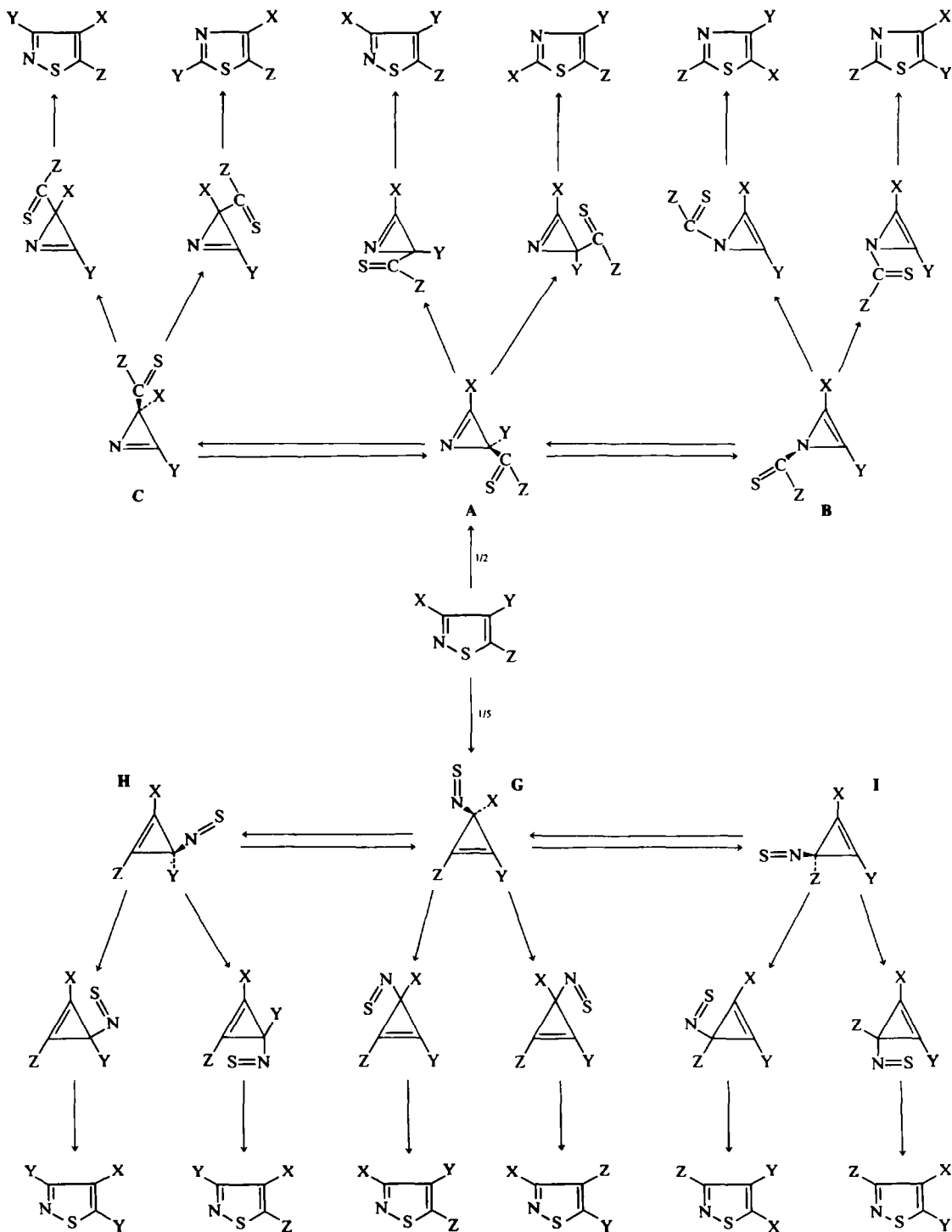


SCHÉMA 3. Photoisomérisation en série isothiazolique selon un mécanisme de contraction-expansion de cycle.

Tableau 5. Composés qui ont un faible taux d'isomérisation.

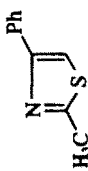
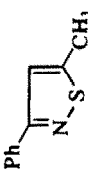
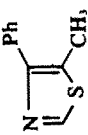
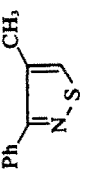
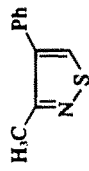
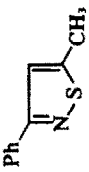
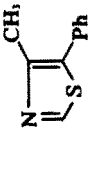

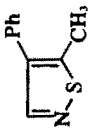
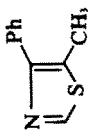
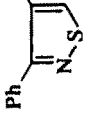
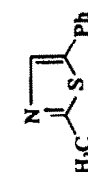
Produits de départ	Additif	Photoisomères	Lampe	A%	B%
	I <sub>2</sub>		PQ 150 PQ 150	2-5	80
	I <sub>2</sub>		PQ 150 PQ 150	1-3	84
	I <sub>2</sub>	  	SP 500 SP 500	6-0	75
	I <sub>2</sub>	  	SP 500 SP 500	9-5 5-0	50 75

Tableau 6. Confrontation des photo-isomères expérimentaux avec les photo-isomères pouvant résulter théoriquement des mécanismes par isomérisation de valence zwitterionique de contraction- expansion de cycle et de torsion des liaisons. T = thiazole, IT = isothiazole.

Substrat	Photoisomères expérimentaux	Isomérisation de valence	Contraction expansion de cycle	Zwitterions	Torsions des liaisons
Φ-2 Me-4 T X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = CH <sub>3</sub> , Z = H	*Φ-3 Me-5 IT Φ-4 Me-2 T Φ-5 Me-3 IT	*Φ-4 Me-2 T *Φ-3 Me-5 IT *Φ-5 Me-3 IT	Φ-2 Me-5 T Φ-5 Me-2 T *Φ-4 Me-2 T Φ-4 Me-5 T Φ-5 Me-4 T *Φ-3 Me-4 IT Φ-4 Me-3 IT *Φ-5 Me-3 IT Φ-5 Me-4 IT	*Φ-3 Me-4 IT *Φ-5 Me-3 IT *Φ-4 Me-2 T Φ-2 Me-5 T	*Φ-5 Me-3 IT *Φ-4 Me-2 T Φ-2 Me-5 T Φ-5 Me-4 T *Φ-3 Me-4 IT
	Φ-3 Me-4 IT				
Φ-2 Me-5 T X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = H, Z = CH <sub>3</sub>	Φ-3 Me-4 IT Φ-4 Me-5 T Φ-5 Me-4 IT Φ-3 Me-5 IT	*Φ-4 Me-5 T *Φ-3 Me-4 IT *Φ-5 Me-4 IT	Φ-2 Me-4 T Φ-5 Me-4 T *Φ-4 Me-5 T Φ-4 Me-2 T Φ-5 Me-2 T *Φ-3 Me-5 IT Φ-4 Me-5 IT *Φ-5 Me-4 IT Φ-5 Me-3 IT	*Φ-3 Me-5 IT *Φ-5 Me-4 IT *Φ-4 Me-5 T Φ-2 Me-4 T	*Φ-5 Me-4 IT *Φ-4 Me-5 T Φ-2 Me-4 T Φ-5 Me-2 T *Φ-3 Me-5 IT
Φ-4 Me-2 T X = CH <sub>3</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Z = H	Φ-3 Me-5 IT (traces)	Φ-2 Me-4 T Φ-5 Me-3 IT *Φ-3 Me-5 IT	Φ-5 Me-2 T Φ-2 Me-5 T Φ-2 Me-4 T Φ-5 Me-4 T Φ-4 Me-5 T Φ-4 Me-3 IT Φ-3 Me-4 IT *Φ-3 Me-5 IT Φ-4 Me-5 IT	Φ-4 Me-3 IT *Φ-3 Me-5 IT Φ-5 Me-2 T Φ-2 Me-4 T	*Φ-3 Me-5 IT Φ-2 Me-4 T Φ-5 Me-2 T Φ-4 Me-5 T Φ-4 Me-3 IT
Φ-4 Me-5 T X = H, Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Z = CH <sub>3</sub>	Φ-3 Me-4 IT (traces)	Φ-2 Me-5 T Φ-5 Me-4 IT *Φ-3 Me-4 IT	Φ-5 Me-4 T Φ-2 Me-4 T Φ-2 Me-5 T Φ-5 Me-2 T Φ-4 Me-2 T Φ-4 Me-5 IT Φ-3 Me-5 IT *Φ-3 Me-4 IT Φ-4 Me-3 IT	Φ-4 Me-5 IT *Φ-3 Me-4 IT Φ-2 Me-5 T Φ-5 Me-4 T	*Φ-3 Me-4 IT Φ-2 Me-5 T Φ-5 Me-4 T Φ-4 Me-2 T Φ-4 Me-5 IT
Φ-5 Me-2 T X = CH <sub>3</sub> , Y = H, Z = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Φ-4 Me-3 IT Φ-4 Me-5 IT Φ-5 Me-4 T Φ-4 Me-2 T Φ-3 Me-5 IT	*Φ-5 Me-4 T *Φ-4 Me-3 IT *Φ-4 Me-5 IT	*Φ-4 Me-2 T Φ-4 Me-5 T *Φ-5 Me-4 T Φ-2 Me-4 T Φ-2 Me-5 T Φ-5 Me-3 IT Φ-5 Me-4 IT *Φ-4 Me-5 IT *Φ-3 Me-5 IT	Φ-5 Me-3 IT *Φ-4 Me-5 IT *Φ-5 Me-4 T *Φ-4 Me-2 T	*Φ-4 Me-5 IT *Φ-5 Me-4 T *Φ-4 Me-2 T Φ-2 Me-5 T Φ-5 Me-3 IT
Φ-5 Me-4 T X = H Y = CH <sub>3</sub> , Z = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Φ-4 Me-3 IT Φ-4 Me-5 IT Φ-5 Me-2 T Φ-4 Me-5 T Φ-4 Me-2 T Φ-3 Me-5 IT	*Φ-5 Me-2 T *Φ-4 Me-5 IT *Φ-4 Me-3 IT	*Φ-4 Me-5 T *Φ-4 Me-2 T *Φ-5 Me-2 T Φ-2 Me-5 T Φ-2 Me-4 T Φ-5 Me-4 IT Φ-5 Me-3 IT *Φ-4 Me-3 IT Φ-3 Me-4 IT	Φ-5 Me-4 IT *Φ-4 Me-3 IT *Φ-5 Me-2 T *Φ-4 Me-5 T	*Φ-4 Me-3 IT *Φ-5 Me-2 T *Φ-4 Me-5 T Φ-2 Me-4 T Φ-5 Me-4 IT

Table 6 (Continued).

Substrat	Photoisomères expérimentaux	Isomérisation de valence	Contraction expansion de cycle	Zwitterions	Torsions des liaisons
Φ-3 Me-4 IT X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = CH <sub>3</sub> , Z = H	<u>Φ-4 Me-5 T</u>	<u>Φ-5 Me-4 IT</u>	*Φ-3 Me-5 IT	Φ-2 Me-4 T	Φ-5 Me-4 IT
	<u>Φ-4 Me-3 IT</u>	* <u>Φ-4 Me-5 T</u>	Φ-5 Me-3 IT	Φ-5 Me-4 IT	* <u>Φ-4 Me-5 T</u>
	Φ-2 Me-5 T	*Φ-2 Me-5 T	* <u>Φ-4 Me-3 IT</u>	*Φ-3 Me-5 IT	*Φ-3 Me-5 IT
	Φ-3 Me-5 IT		<u>Φ-4 Me-5 IT</u>	* <u>Φ-4 Me-5 T</u>	* <u>Φ-4 Me-3 IT</u>
	Φ-4 Me-2 T		Φ-5 Me-4 IT Φ-2 Me-4 T *Φ-4 Me-2 T * <u>Φ-4 Me-5 T</u> Φ-5 Me-4 T		Φ-2 Me-4 T
Φ-3 Me-5 IT X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Y = H Z = CH <sub>3</sub>	Φ-3 Me-4 IT	Φ-5 Me-3 IT	*Φ-3 Me-4 IT	Φ-2 Me-5 T	Φ-5 Me-3 IT
	Φ-4 Me-2 T	*Φ-4 Me-2 T	Φ-5 Me-4 IT	Φ-5 Me-3 IT	*Φ-4 Me-2 T
	Φ-2 Me-4 T	*Φ-2 Me-4 T	Φ-4 Me-5 IT	*Φ-3 Me-4 IT	*Φ-3 Me-4 IT
	(traces)		Φ-4 Me-3 IT	*Φ-4 Me-2 T	Φ-4 Me-5 IT
			Φ-5 Me-3 IT Φ-2 Me-5 T Φ-4 Me-5 T *Φ-4 Me-2 T Φ-5 Me-2 T		Φ-2 Me-5 T
Φ-4 Me-3 IT X = CH <sub>3</sub> , Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Z = H	Φ-4 Me-5 IT	*Φ-4 Me-5 IT	Φ-5 Me-3 IT	*Φ-4 Me-2 T	*Φ-4 Me-5 IT
	Φ-4 Me-2 T	*Φ-5 Me-4 T	*Φ-3 Me-5 IT	*Φ-4 Me-5 IT	*Φ-5 Me-4 T
	Φ-3 Me-5 IT	Φ-5 Me-2 T	Φ-3 Me-4 IT	Φ-5 Me-3 IT	Φ-5 Me-3 IT
	Φ-5 Me-4 T		Φ-5 Me-4 IT	*Φ-5 Me-4 T	Φ-3 Me-4 IT
	(traces)		*Φ-4 Me-5 IT *Φ-4 Me-2 T Φ-2 Me-4 T *Φ-5 Me-4 T Φ-4 Me-5 T		*Φ-4 Me-2 T
Φ-4 Me-5 IT X = H Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Z = CH <sub>3</sub>	Φ-4 Me-3 IT	*Φ-4 Me-3 IT	Φ-5 Me-4 IT	*Φ-4 Me-5 T	*Φ-4 Me-3 IT
	Φ-4 Me-5 T	*Φ-5 Me-2 T	*Φ-3 Me-4 IT	*Φ-4 Me-3 IT	*Φ-5 Me-2 T
	Φ-3 Me-4 IT	Φ-5 Me-4 T	Φ-3 Me-5 IT	Φ-5 Me-4 IT	Φ-5 Me-4 IT
	Φ-5 Me-2 T		Φ-5 Me-3 IT	*Φ-5 Me-2 T	Φ-3 Me-5 IT
	(traces)		*Φ-4 Me-3 IT *Φ-4 Me-5 T Φ-2 Me-5 T *Φ-5 Me-2 T Φ-4 Me-2 T		*Φ-4 Me-5 T
Φ-5 Me-3 IT X = CH <sub>3</sub> , Y = H Z = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<u>Φ-3 Me-5 IT</u>	* <u>Φ-3 Me-5 IT</u>	Φ-4 Me-3 IT	Φ-5 Me-2 T	* <u>Φ-3 Me-5 IT</u>
	<u>Φ-4 Me-2 T</u>	* <u>Φ-2 Me-4 T</u>	Φ-4 Me-5 IT	* <u>Φ-3 Me-5 IT</u>	* <u>Φ-2 Me-4 T</u>
	Φ-2 Me-4 T	* <u>Φ-4 Me-2 T</u>	Φ-5 Me-4 IT	Φ-4 Me-3 IT	Φ-4 Me-3 IT
	Φ-3 Me-4 IT		*Φ-3 Me-4 IT	*Φ-2 Me-4 T	Φ-5 Me-4 IT
			* <u>Φ-3 Me-5 IT</u> Φ-5 Me-2 T Φ-5 Me-4 T *Φ-2, Me-4 T Φ-2 Me-5 T		Φ-5 Me-2 T
Φ-5 Me-4 IT X = H Y = CH <sub>3</sub> , Z = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<u>Φ-3 Me-4 IT</u>	* <u>Φ-3 Me-4 IT</u>	Φ-4 Me-5 IT	Φ-5 Me-4 T	* <u>Φ-3 Me-4 IT</u>
	<u>Φ-4 Me-5 T</u>	* <u>Φ-2 Me-5 T</u>	Φ-4 Me-3 IT	* <u>Φ-3 Me-4 IT</u>	* <u>Φ-2 Me-5 T</u>
	Φ-2 Me-5 T	* <u>Φ-4 Me-5 T</u>	Φ-5 Me-3 IT	Φ-4 Me-5 IT	Φ-4 Me-5 IT
	Φ-3 Me-5 IT		*Φ-3 Me-5 IT	*Φ-2 Me-5 T	Φ-5 Me-3 IT
			* <u>Φ-3 Me-4 IT</u> Φ-5 Me-4 T Φ-5 Me-2 T *Φ-2 Me-5 T Φ-2 Me-4 T		Φ-5 Me-4 T

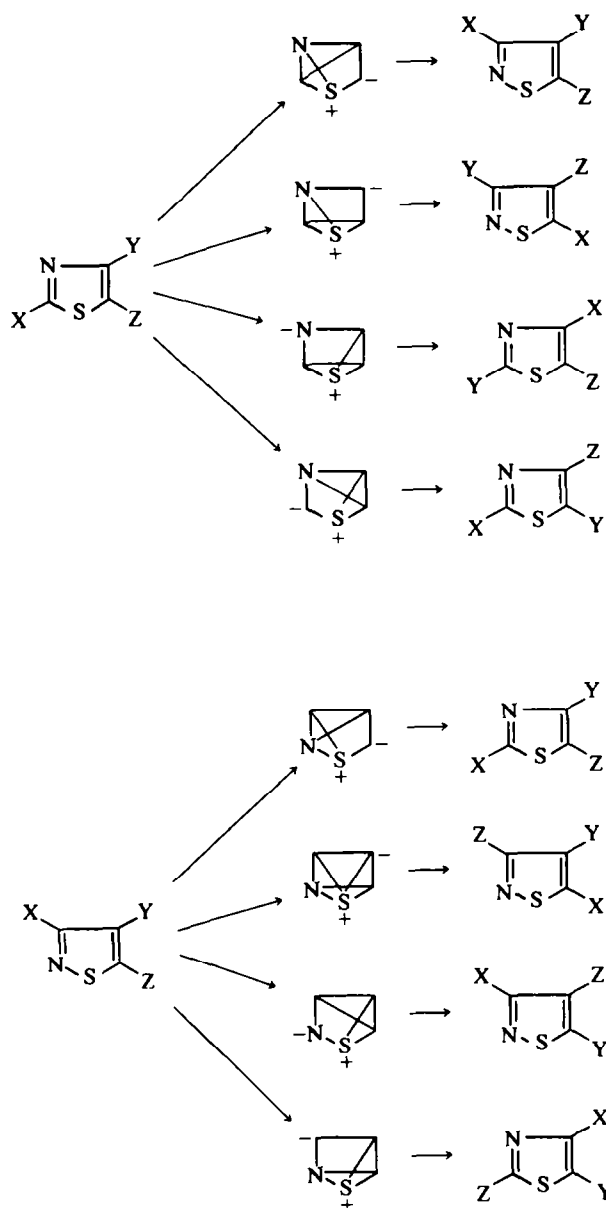


SCHÉMA 4. Photoisomères prévus par un mécanisme zwitterionique en série thiazolique et isothiazolique.

En considérant les produits de première et de seconde génération pour des rotations des liaisons adjacentes au soufre nous obtenons les mêmes photo-isomères que par un mécanisme avec isomérisation de valence.

(d) *Mécanisme avec isomérisation de valence* (Schémas 8 et 9). Pour tous les composés photolysés, à l'exception du phényl-3 méthyl-4 isothiazole, le mécanisme avec isomérisation de valence rend compte des principaux photo-isomères

expérimentaux. Dans le cas du phényl-3 méthyl-4 isothiazole, il n'explique pas la formation du phényl-4 méthyl-3 isothiazole. Cependant, ce mécanisme est plus satisfaisant que les autres car il explique, en moyenne 90% à 95% des photo-isomères trouvés expérimentalement. Ce sont ceux qui proviennent d'intermédiaires bicycques pour lesquels le groupement phényle est conjugué avec le cycle thiazolique ou isothiazolique. Cela est un argument en faveur de ce mécanisme, car aucun

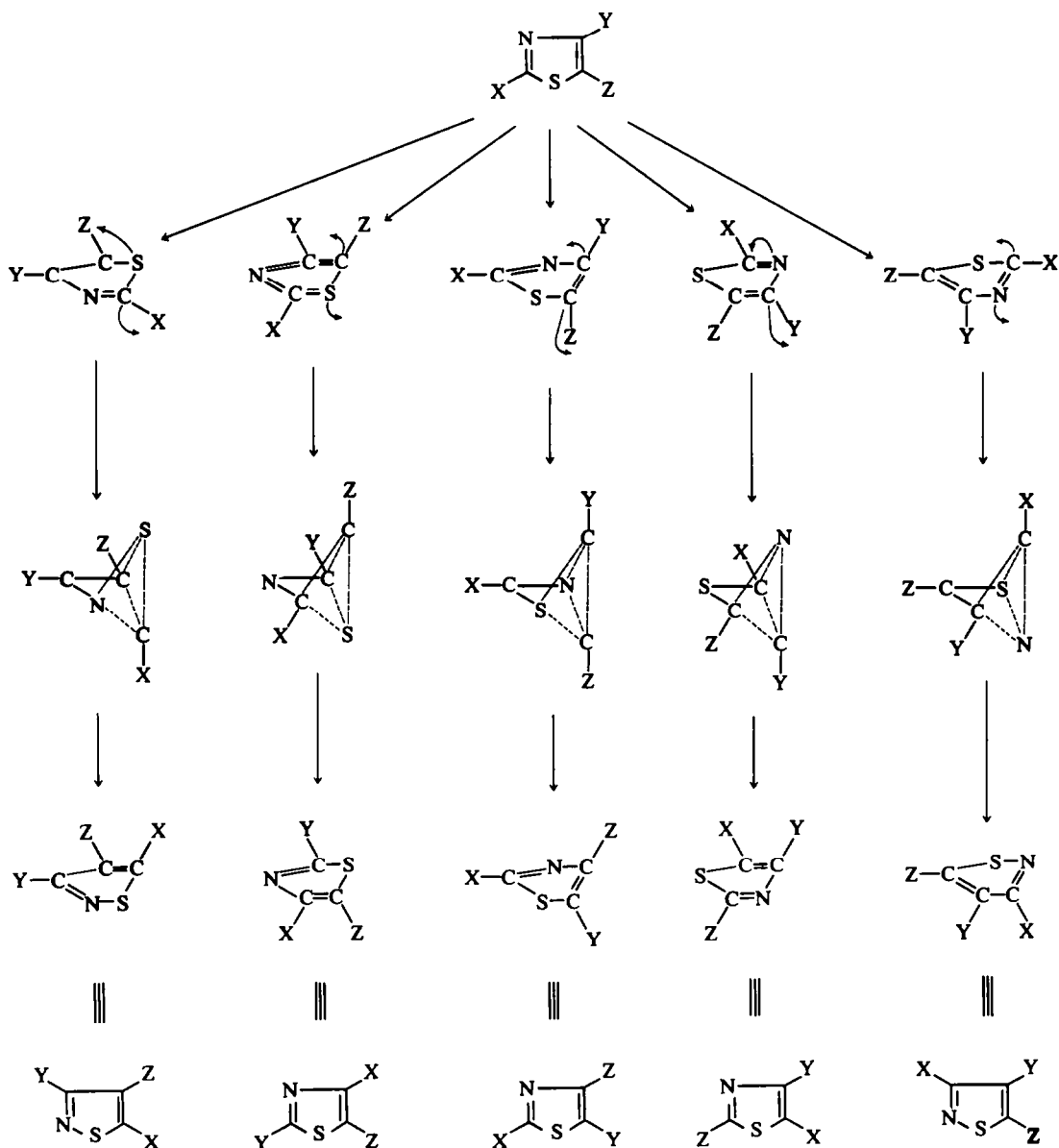


SCHÉMA 5. Photoisomérisation en série thiazolique selon un mécanisme de torsion des liaisons.

des trois autres ne rend compte de la formation privilégiée de tel ou tel photo-isomère.

En conclusion, il apparaît donc qu'aucun des quatre mécanismes envisagés n'est pleinement satisfaisant; toutefois le mécanisme avec isomérisie de valence est celui qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux. Le mécanisme envisageant la torsion des liaisons adjacentes au soufre permet également d'expliquer l'obtention des principaux photo-isomères mais pas leurs proportions relatives.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Réactions photolytiques

Les phényl méthyl thiazoles et isothiazoles (1 mmole) ont été photolysés 24 h sous azote, en présence ou non d'iode (30 à 40 mg) et en solution benzénique (300 cc), avec une lampe PQ 150 W refroidie par une circulation d'eau froide.

Après distillation du solvant, le mélange brut est analysé en chromatographie en phase vapeur, sur deux colonnes différentes; le rendement de la réaction est déterminé en utilisant le diphényle comme étalon interne. Les coefficients de réponse pondéraux des phényl méthyl

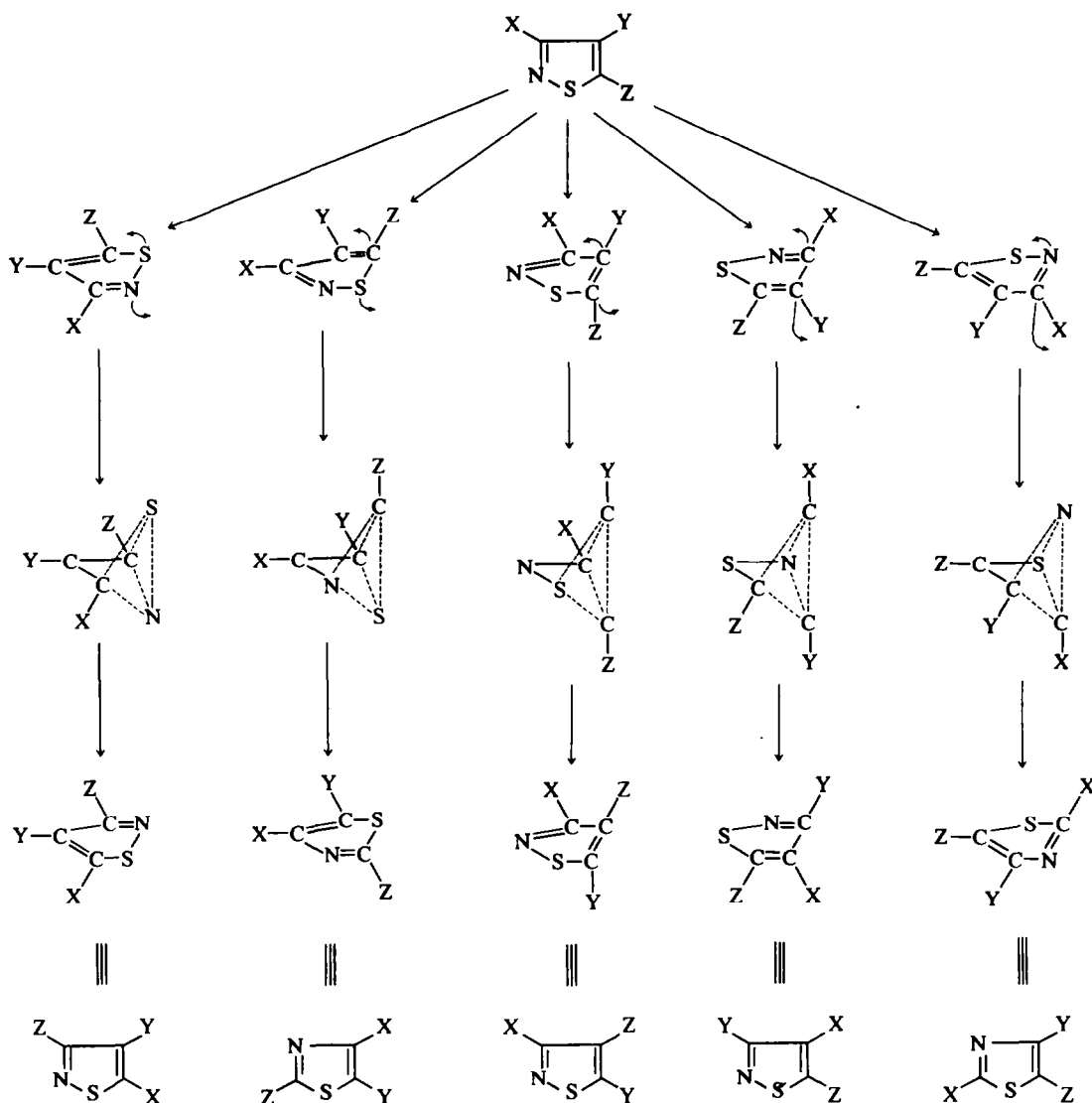


SCHÉMA 6. Photoisomérisation en série isothiazolique selon un mécanisme de torsion des liaisons.

thiazoles et isothiazoles isomères par rapport à cet étalon ont été trouvés sensiblement égaux sur les deux colonnes ( $K_{av} = 1.9 \pm 0.1$ ).<sup>13, 14</sup>

Le mélange est ensuite fractionné en deux ou trois parties en chromatographie préparative en couche mince et chaque fraction est à nouveau analysée en CPV.

Le couplage CPV/SM a également été utilisé comme moyen d'identification des composés présents dans chaque fraction. Lorsque certains photo-isomères n'ont pu être séparés en CPV et en CCM, la RMN nous a permis de résoudre le dosage.

Un certain nombre d'expériences ont été réalisées avec une lampe haute pression SP 500 W à vapeur de mercure. Avec cette lampe la quantité de produit traité est de 1 mmole, dans 30 cc de benzène, pendant une heure et demie.

#### Etudes analytiques

**Chromatographie en phase gazeuse.** Toutes les analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été réalisées sur un appareil Aerograph Hi-Fi, modèle 600 C à ionisation de flamme et sur un appareil Intersmat IGC 15 à ionisation de flamme couplé avec un intégrateur Vidar-Autolab.

Les caractéristiques chromatographiques ( $\alpha$ , et I) des douze isomères sont rassemblés dans le Tableau 8.

Les caractéristiques des colonnes utilisées (en acier inox de 1<sup>er</sup>) sont les suivantes: (a) Apiézon L à 10% sur chromosorb W, AW DMCS 60-80 imprégné de 3% de potasse, longueur 2 m, gaz vecteur: hémixal (20 cm<sup>3</sup>/min), pression d'entrée P<sub>e</sub> = 1.8 kg/cm<sup>2</sup>, température du four 190-220°C, nombre de plateaux théoriques au mètre Nb = 1000 (calculé sur le diphenyle à 210°C); et (b) Carbowax

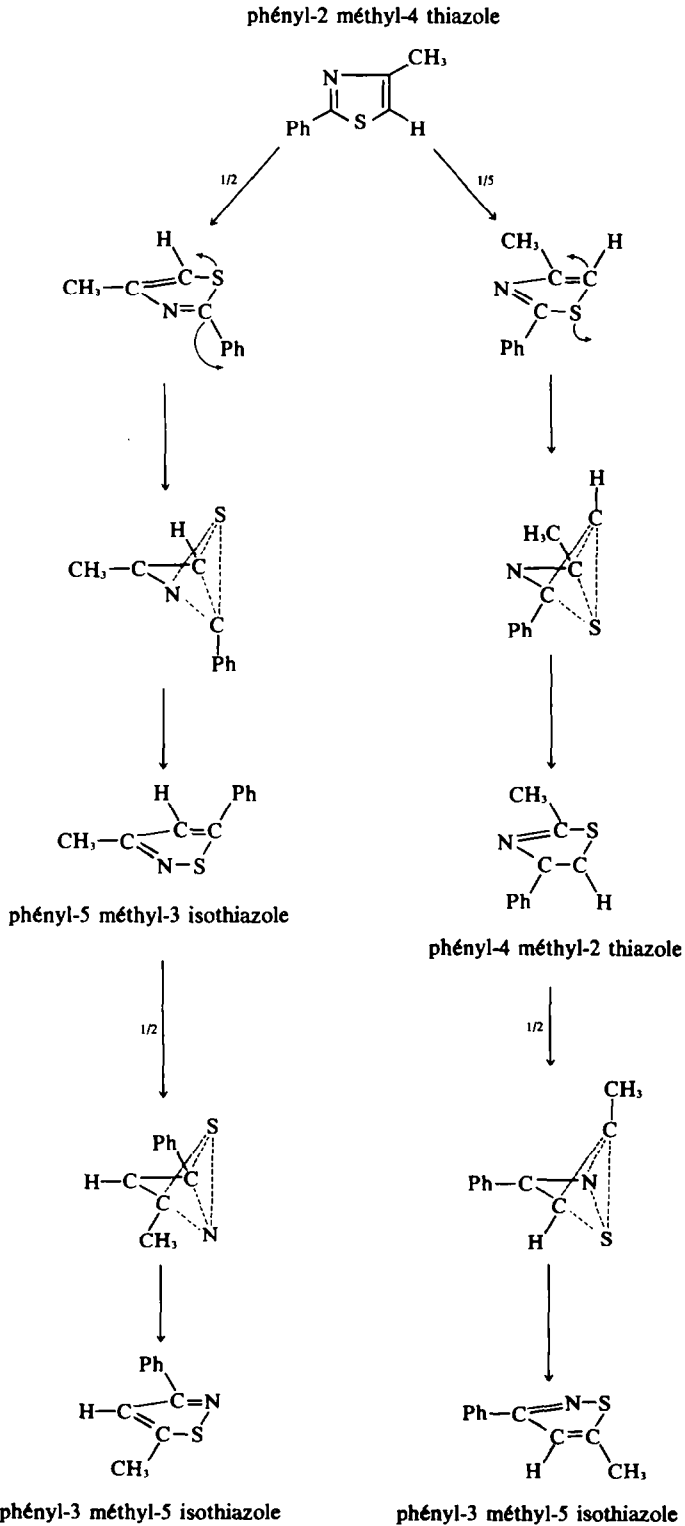


SCHÉMA 7. Photoisomères résultant du phényl-2 méthyl-4 thiazole selon un mécanisme de torsion des liaisons adjacentes au soufre (première et seconde génération).



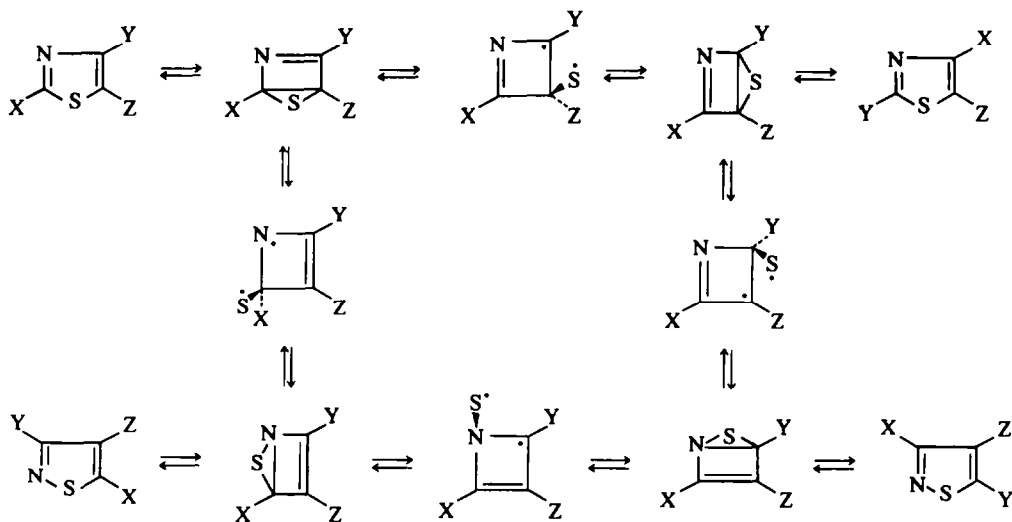


SCHÉMA 8. Mécanisme par isomérisation de valence avec passage par un intermédiaire diradicalaire.

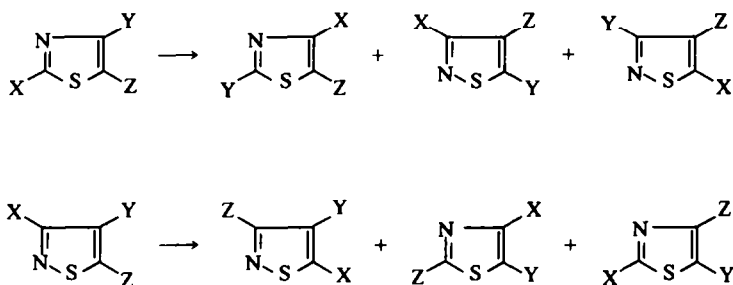


SCHÉMA 9. Récapitulatif des photoisomères obtenus par un mécanisme d'isomérisation de valence.

4000 à 5% sur chromosorb G, AW DMCS 80/100 de 3 m de long, pression d'entrée d'hémixal  $P_c = 2 \text{ kg/cm}^2$ , débit de sortie  $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ , température du four:  $190\text{--}200^\circ\text{C}$ .

**Chromatographie en couche mince.** Tous les mélanges réactionnels ont été analysés en chromatographie en couche mince, selon le procédé de Stahl<sup>19</sup> (technique verticale ascendante) avec des plaques de  $20 \times 20 \text{ cm}$ , développées dans une cuve rectangulaire en atmosphère non saturée (appareillage Desaga).

En analytique, on a utilisé des couches de silicagel Merck HF<sub>254-346</sub> de 0.25 mm d'épaisseur, activées 1 h à  $110^\circ\text{C}$ , avec benzène comme éluant.

En préparatif, les couches de silicagel Merck PF<sub>257-346</sub> ont été activées 2 h à  $110^\circ\text{C}$ . Après élution avec le benzène, les bandes ont été délimitées en lumière UV à 254 nm (avec une lampe Desaga-Uvis) et séparées à l'aide d'une spatule. Les différentes fractions sont ensuite extraites à l'acétone.

Les  $R_F$  des phényl méthyl thiazoles et isothiazoles sont rassemblés dans le Tableau 8.

**CPV/CCM.** Un certain nombre d'expériences ont été réalisées en couplant un chromatographe Intersmat IGC 12 avec un appareil Camag-Diochrom. Les solutés émergeant de la colonne chromatographique sont recueillis directement sur la plaque et élués comme

précédemment. Nous remercions Mme G. Vernin pour sa collaboration lors de cette étude.

**Spectrométrie de masse.** Les spectres de masse des phényl méthyl thiazoles et isothiazoles ont été obtenus sur un appareil Varian Mat 111 (courant d'émission 270 A, énergie 80 eV, tension d'accélération 820 V, température  $220^\circ\text{C}$ ) couplé avec un chromatographe Varian Aerograph modèle 1400 (colonne Silicone SE 30 à 3% sur Varaport 100-120 de 1.50 m de long).

Nous avons enregistré les spectres de masse de nos produits sur cet appareil, car nous avons souvent utilisé la technique de couplage CPV/SM pour l'identification des photo-isomères. Les spectres réduits ont été obtenus sur la table traçante d'un ordinateur IBM 1130 en utilisant le programme RONJ mis au point par J. Julien, en collaboration avec le centre de Calcul de St-Jérôme. Nous ne nous étendrons pas sur l'interprétation de ces spectres, ceux-ci ayant déjà fait l'objet de plusieurs études.<sup>15-18</sup> Nous remercions Mme Charlot du Centre CG/SM de l'Université de Provence de s'être chargée de l'enregistrement des spectres de masse.

**Résonance magnétique nucléaire.** Tous les spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian HA 100 dans le  $\text{CDCl}_3$ , comme solvant pour les phényl méthyl thiazoles et dans le  $\text{CCL}_4$  pour les phényl méthyl isothiazoles. Dans le

Tableau 7

Phényl-2 méthyl-4 thiazole	Phényl-5 méthyl-3 isoth.* Phényl-4 méthyl-2 thiazole*	Phényl-3 méthyl-5 isoth.*
Phényl-2 méthyl-5 thiazole	Phényl-5 méthyl-4 isoth.* Phényl-4 méthyl-5 thiazole*	Phényl-3 méthyl-4 isoth.*
Phényl-4 méthyl-2 thiazole	Phényl-3 méthyl-5 isoth.* Phényl-2 méthyl-4 thiazole	Phényl-5 méthyl-3 isoth.
Phényl-4 méthyl-5 thiazole	Phényl-3 méthyl-4 isoth.* Phényl-2 méthyl-5 thiazole	Phényl-5 méthyl-4 isoth.
Phényl-5 méthyl-2 thiazole	Phényl-4 méthyl-5 isoth.* Phényl-5 méthyl-4 thiazole*	Phényl-4 méthyl-3 isoth.*
Phényl-5 méthyl-4 thiazole	Phényl-4 méthyl-3 isoth.* Phényl-5 méthyl-2 thiazole*	Phényl-4 méthyl-5 isoth.*
Phényl-3 méthyl-4 isoth.	Phényl-5 méthyl-4 isoth. Phényl-4 méthyl-5 thiazole*	Phényl-2 méthyl-5 th.*
Phényl-3 méthyl-5 isoth.	Phényl-5 méthyl-3 isoth. Phényl-4 méthyl-2 thiazole*	Phényl-2 méthyl-4 th.*
Phényl-4 méthyl-3 isoth.	Phényl-4 méthyl-5 isoth.* Phényl-5 méthyl-4 thiazole	Phényl-5 méthyl-2 th.
Phényl-4 méthyl-5 isoth.	Phényl-4 méthyl-3 isoth.* Phényl-5 méthyl-2 thiazole	Phényl-5 méthyl-4 th.
Phényl-5 méthyl-3 isoth.	Phényl-3 méthyl-5 isoth.* Phényl-2 méthyl-4 thiazole*	Phényl-4 méthyl-2 th.*
Phényl-5 méthyl-4 isoth.	Phényl-3 méthyl-4 isoth.* Phényl-2 méthyl-5 thiazole*	Phényl-4 méthyl-5 th.*

Tableau 8. Caractéristiques chromatographiques des phényl méthyl thiazoles et isothiazoles isomères.

Composés	C.P.V. à 190°C a			C.C.M. b	
	Ap.L.		Carb. 4000	R <sub>F</sub>	
	α <sub>r</sub>	I	α <sub>r</sub>	(1)	(2)
Phényl-2 méthyl-4 thiazole	1.67	1590	1.95	0.30	0.18
Phényl-2 méthyl-3 thiazole	2.1	1610	2.4	0.28	0.17
Phényl-4 méthyl-2 thiazole	1.88	1620	2.45	0.40	0.26
Phényl-4 méthyl-5 thiazole	1.75	1610	2.65	0.23	0.15
Phényl-5 méthyl-2 thiazole	1.9	1630	2.35	0.10	0.08
Phényl-5 méthyl-4 thiazole	1.42	1540	1.82	0.13	0.10
Phényl-3 méthyl-4 isothiazole	1.75	1610	2.6	0.40	0.30
Phényl-3 méthyl-5 isothiazole	2.3	1650	3.05	0.55	0.43
Phényl-4 méthyl-3 isothiazole	1.4	1537	1.87	0.36	0.25
Phényl-4 méthyl-5 isothiazole	1.61	1580	2.25	0.45	0.33
Phényl-5 méthyl-3 isothiazole	1.85	1605	2.4	0.38	0.27
Phényl-5 méthyl-4 isothiazole	1.61	1580	2.05	0.32	0.20

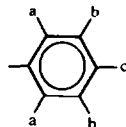
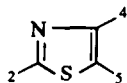
a α<sub>r</sub> = volume de rétention relatif au diphényle

I = Indices de Kovats.<sup>13,14</sup>

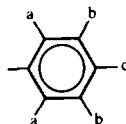
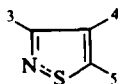
b (1) R<sub>F</sub> test = 0.11, 0.20, 0.52.

(2) R<sub>F</sub> test = 0.08, 0.12, 0.45.

Tableau 9. Caractéristiques de RMN des phényl méthyl thiazoles et isothiazoles isomères.



Thiazole	Appareil	Position 2	Position 4	Position 5	Couplage (en CPS)
Φ-2 Me-4	HA 100	$\Phi \begin{cases} a = 7.75-7.95 \\ b+c = 7.18-7.40 \end{cases}$	Me = 2.45	H = 6.73	$J_{H,4}-(CH)_4 = 1.10$
Φ-2 Me-5	HA 100	$\Phi \begin{cases} a = \\ b+c = \end{cases} 7.35-7.8$	H = 7.39	Me = 2.315	$J_{H,4}-(CH)_5 = 1.20$
Φ-4 Me-2	HA 100	Me = 2.67	$\Phi \begin{cases} a = 7.75-7.90 \\ b+c = 7.24-7.48 \end{cases}$	H = 7.19	
Φ-4 Me-5	HA 100	H = 8.58	$\Phi \begin{cases} a = 7.55-7.70 \\ b+c = 7.18-7.48 \end{cases}$	Me = 2.50	
Φ-5 Me-2	HA 100	Me = 2.74	H = 7.82	$\Phi \begin{cases} a = \\ b+c = \end{cases} \begin{matrix} 7.24 \\ 7.75 \end{matrix}$	
Φ-5 Me-4	HA 100	H = 8.60	Me = 2.49	$\Phi \begin{cases} a = \\ b+c = \end{cases} \begin{matrix} 7.15 \\ 7.45 \end{matrix}$	



Isothiazole	Appareil	Position 3	Position 4	Position 5	Couplage en CPS
Φ-3 Me-4	A 60	$\Phi \begin{cases} a = 7.90-8.30 \\ b+c = 7.7-7.60 \end{cases}$	Me = 2.37	H = 8.30	
Φ-3 Me-5	HA 100	$\Phi \begin{cases} a = \\ b+c = \end{cases} 7.20-7.90$	H = 7.17	Me = 2.50	$J_{H,4}-(CH)_5 = 1.1$
Φ-4 Me-3	HA 100	Me = 2.40	$\Phi \begin{cases} a = \\ b+c = \end{cases} 7.10-7.40$	H = 8.3	
Φ-4 Me-5	HA 100	H = 8.27	$\Phi \begin{cases} a = \\ b+c = \end{cases} 7.10-7.40$	Me = 2.46	
Φ-5 Me-3	HA 100	Me = 2.42	H = 7.02	$\Phi \begin{cases} a = \\ b+c = \end{cases} 7.20-7.55$	
Φ-5 Me-4	HA 100	H = 8.15	Me = 2.32	$\Phi \begin{cases} a = \\ b+c = \end{cases} 7.22-7.40$	

Tableau 9, les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane et les constantes de couplage en cps. Les spectres RMN des composés isolés par CCM préparative ont été enregistrés sur un appareil A 60, en tube capillaire, dans le CCl<sub>4</sub> additionné à 5% de TMS. Nous remercions Mlle J. Berger et M. Archavlis qui se sont chargés de l'enregistrement de nos spectres de RMN.

#### Synthèses

La synthèse de la plupart des composés cités dans ce mémoire ont été décrits précédemment; phényl méthyl thiazoles isomères,<sup>20</sup> méthyl-3 phényl-5 et phényl-3 méthyl-5 isothiazoles,<sup>21</sup> phényl-4 méthyl-5 isothiazole.<sup>22</sup>

Les autres composés ont été préparés de la façon suivante.

*Phényl-3 méthyl-4 isothiazole.* Il a été préparé par

phénylation radicalaire du méthyl-4 isothiazole en milieu acide.  $2 \times 10^{-2}$  mole de méthyl-4 isothiazole sont placées dans un ballon de 20 cc avec 5 cc d'acide trifluoroacétique. Au mélange porté à 80°C, on ajoute par petites portions et sous agitation  $10^{-3}$  mole de peroxyde de benzoyle. Au bout de 8 h, l'acide est distillé et le résidu après neutralisation à la soude est extrait à l'éther et après évaporation de l'éther, analysé en CPV, CCM, RMN et SM.

Pics	CPV		RMN (A 60) %	CCM	CPV/SM Identification d'isothiazoles
	Carb. 20 M $\alpha$ ,	180°C %			
1	2.1	30	35 ( $\delta_{Me-4} = 2.3$ )	0.32	5-phényl-4-méthyl
2	2.6	70	75 ( $\delta_{Me-4} = 2.4$ )	0.40	3-phényl-4-méthyl

Le mélange réactionnel brut contient en outre du diphenyle, de l'acide benzoïque et du benzoate de phényle.

CPV/SM: Pic no. 1:  $m/e = 175$  ( $M^+ = 100\%$ ), 174 ( $M^+ - 1 = 48\%$ ), 147 (24%), 115 (45%), 114 (24%), 103 (6%), 89 (5%), 77 (8%). Pic no. 2:  $m/e = 175$  ( $M^+ = 75.5\%$ ), 174 (100%), 130 (10.5) 104 (11.5%), 77 (15%), 71 (17%).

Le phényl-3 méthyl-4 isothiazole a aussi été préparé par photolyse du phényl-2 méthyl-5 thiazole en présence d'iode (Rdt = 25%).

Phényl-4 méthyl-3 isothiazole. Il a été préparé comme précédemment par phénylation radicalaire du méthyl-3 isothiazole mais en milieu neutre.<sup>22</sup> Les analyses donnent les résultats suivants:

Pics	CPV		RMN (A 60) %	CPV/SM Identification d'isothiazoles
	ApL 190° $\alpha$ ,	Rdt 40% %		
1	1.4	38.5	40 ( $\delta_{Me-4} = 2.55$ )	4-phényl-3-méthyl
2	1.85	61.5	60 ( $\delta_{Me-4} = 2.45$ )	5-phényl-3-méthyl

CPV/SM: Pic no 1:  $m/e = 175$  ( $M^+ = 100\%$ ), 174 (23%), 134 (84%), 147 (3.5%), 90 (15%), 89 (10.5%), 77 (3.7%). Pic no 2:  $m/e = 175$  ( $M^+ = 100\%$ ), 174 (5%), 147 (4%), 134 (36%), 115 (6%), 102 (11%), 90 (6%), 89 (8.5%), 77 (7%).

Le phényl-4 méthyl-3 isothiazole a également été préparé pur, par photolyse de l'iodo-4 méthyl-3 isothiazole dans le benzène (Rdt. 38%)<sup>20</sup> et par photolyse des phényl-5 méthyl-2 ou -4 thiazole (Rdt. 22 à 25%).

Phényl-5 méthyl-4 isothiazole. Ce composé a été préparé par action de l'ammoniac sur l'ion dithiolylium<sup>23</sup> en solution éthanolique et à une température variant de -10 à +25°C. Rdt: 60%.  $E_b = 108-109^\circ\text{C}$  sous 0,9 mm Hg. Il se forme au cours de la réaction un produit secondaire: la méthyl-4 phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 dont le mécanisme de formation n'a pas encore été totalement élucidé; CPV/SM:  $m/e = 177$  ( $M^+ + 2 = 5.6\%$ ), 176 ( $M^+ + 1 = 12\%$ ), 175 ( $M^+ = 100\%$ ), 174 ( $M^+ - 1 = 40\%$ ), 148 (9%), 147 (26.4%), 116 (26.4%), 115 (52%), 89 (8.8%), 77 (10.4%).

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>Etudes photochimiques, III; G. Vernin, C. Riou, J. C. Poite, L. Bouscasse, G. Loridan, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. soc. chim.* 1743 (1973)
- <sup>2</sup>A. Lablache-Combié et M. A. Remy, *Bull. soc. chim.* 679 (1971)
- <sup>3</sup>J. P. Catteau, A. Lablache-Combié et A. Pollet, *Chem. comm.* 1018 (1969) <sup>4</sup>A. Lablache-Combié et A. Pollet, *Tetrahedron* 28, 3141 (1972)
- <sup>5</sup>M. Ohashi, A. Iio et T. Yonezawa, *Chem. comm.* 1148 (1970)
- <sup>6</sup>J. L. Cooper et H. H. Wasserman, *Chem. comm.* 200 (1969)
- <sup>7</sup>M. Kojima et M. Maeda, *Chem. comm.* 386 (1970)
- <sup>8</sup>G. Vernin, R. Jauffred, C. Ricard, H. J. M. Dou et J. Metzger, *J. C.S. Perkin II* 1145 (1972) <sup>9</sup>G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *C.R. Acad. Sci* 271, 1616 (1970)
- <sup>10</sup>G. Vernin, J. C. Poite, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. soc. chim.* 3157 (1972)
- <sup>11</sup>R. Jauffred, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1972
- <sup>12</sup>C. Riou, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Marseille, 1973
- <sup>13</sup>C. Riou, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. soc. chim.* 2673 (1972)
- <sup>14</sup>R. M. Kellogg, *Tetrahedron Letters* 1429 (1972)
- <sup>15</sup>J. Tranchant, *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse*, Ed. Masson, Paris 1968
- <sup>16</sup>G. Vernin, *Chromatographie, Synthèse et Réactivité* Ed. Dunod, Paris 1970
- <sup>17</sup>J. P. Aune et J. Metzger, *Bull. soc. chim.* 3536 (1972)
- <sup>18</sup>T. Naito, *Tetrahedron* 24, 6237 (1968)
- <sup>19</sup>J. C. Poite, R. Vivaldi, A. Bonzom et J. Roggero, *C.R. Acad. Sci, Paris* 268, 12 (1968)
- <sup>20</sup>G. M. Clarke, R. Grigg et D. H. Williams, *J. Chem. Soc (B)* 339 (1966)
- <sup>21</sup>E. Stahl, *Thin Layer Chromatography*, Academic Press, New York
- <sup>22</sup>G. Vernin, J. P. Aune, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. soc. chim.* 4523 (1967); J. P. Aune, *Thèse Sciences*, Marseille, 1969
- <sup>23</sup>J. C. Poite, G. Vernin, G. Loridan, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. soc. chim.* 3912 (1969)
- <sup>24</sup>H. J. M. Dou, J. C. Poite, G. Vernin et J. Metzger, *Tetrahedron Letters* 779 (1969)
- <sup>25</sup>R. A. Olofson, J. M. Landesberg, R. O. Berry, D. Leaver, W. A. M. Robertson et D. McKinnon, *Tetrahedron* 22, 2119 (1966)
- <sup>26</sup>H. Schmid, Conférence au II Congrès international de Chimie Hétérocyclique, Montpellier, Juillet 1969, citée par Elguero, *Bull. soc. chim.* 1925 (1971)