

Philippe Bouchet (a)*, Gérard Joncheray (a), Robert Jacquier (a) et José Elguero (b)

(a) Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

et

(b) Laboratoire de Chimie Moléculaire, Université d'Aix-Marseille III, rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4, France
Reçu le 23 Mai 1977

La photolyse des *N*-acétyl et *N,N'*-diacétyl benzimidazolones en solution dans le benzène ou l'alcool 95 conduit à des mélanges de produits de désacétylation, d'*ortho*-transposition et de *para*-transposition. Les différents produits obtenus ont été identifiés par rmn, spectrométrie de masse et synthèse univoque.

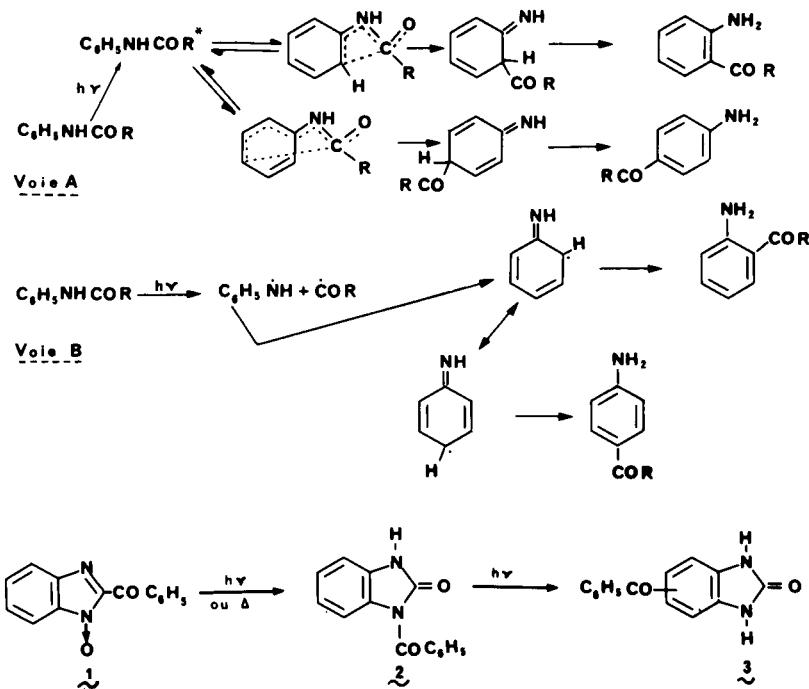
J. Heterocyclic Chem., 15, 625 (1978)

Lors de l'étude du comportement photochimique des dinitro-2',4' phényl-1 imidazoles, la photolabilité de la benzimidazolone-2 avait été suggérée (2). En effet, lors de l'irradiation du benzoyl-2 benzimidazole *N*-oxyde 1, nous avons mis en évidence (2) la formation de benzimidazolones 3 substituées sur le noyau benzénique par un groupe benzoyle.

Le passage de 1 → 2 a été décrit par plusieurs auteurs, soit photochimiquement (3a), soit thermiquement (3b), nous nous sommes attachés à étudier le passage 2 → 3 transposition apparentée à la réaction de photo-Fries.

Ce type de transposition photochimique se rencontre fréquemment en série aromatique [voir la mise au point de Bellus et Hrdlovic (4)]. En série hétérocyclique à cinq chaînons on trouve plus particulièrement le transfert de la *N*-substitution sur le noyau hétérocyclique ou sur

un noyau aromatique accolé. Ainsi, les pyrroles (5, 6,7,8), les imidazoles (9), les carbazoles (10,11) et les indoles (12) montrent une telle réactivité. La migration a lieu en position 2 ou 3 pour les pyrroles, 2 ou 5 pour les imidazoles, 2 ou 4 pour le carbazole et 3,4 ou 6 pour l'indole. Sauf pour ce dernier cas, tous ces résultats peuvent être rapprochés de ceux observés pour les anilides. Les études mécanistiques sur ces derniers composés (13,14,15,16,17,18) montrent: (a) que ce type de réaction passe par un état singulet [voir encore (19) pour les acétyl pyrroles]; (b) que la migration a lieu sur les positions *ortho* et *para*; (c) que le taux de conversion ainsi que le pourcentage relatif en dérivé *ortho* et *para* dépendent de la nature du solvant (20); (d) que parmi les deux modes de formation possibles, c'est en général la voie B qui est empruntée;



(e) que le processus est intramoléculaire dans la cage de solvant.

Le seul résultat de la littérature qui semble en désaccord avec cette dernière proposition est celui obtenu par Iwasaki (9): étudiant le comportement sous irradiation de mélanges d'acyl-1 imidazoles (différent par la nature du groupement acyle et par la présence ou l'absence d'atomes de deutérium sur le noyau imidazolique), cet auteur a obtenu des produits croisés qui l'ont conduit à estimer à environ 20% la participation du processus intermoléculaire. Cependant étant donné le pouvoir acylant des azolides (21), on ne peut exclure, à l'examen des résultats d'Iwasaki (9), que la transacylation n'ait pas eu lieu par voie thermique.

Résultats.

Nous avons choisi d'effectuer l'étude de cette réaction sur les *N*-acétyl benzimidazolones, de préférence aux *N*-benzoyl ou *N*-benzyl benzimidazolones, a priori toutes aussi sujettes à ce type de réaction, par des raisons de simplicité des spectres de rmn protonique.

D'une façon générale, nous avons observé trois comportements différents lors de l'irradiation des *N*-acétyl benzimidazolones: désacétylation, *ortho*-transposition et *para*-transposition. Ainsi dans le cas où la benzimidazolone *N,N'*-diacétée est dissymétrique, telle 32, on peut obtenir neuf produits différents (Figure 1), dont sept (ceux numérotés) ont été effectivement isolés.

Les photolyses ont été menées sur différentes *N*-acétyl benzimidazolones (Tableau I), soit dans l'éthanol 95 (A),

soit dans le benzène (B).

Conclusions.

La phototransposition est plus rapide dans l'alcool 95 que dans le benzène, accord avec les résultats de Plank (20). Le rendement général en photoproducts est faible et diminue lors de la présence de substituants sur la benzimidazolone (de 60% à moins de 50%). Dans tous les cas, on observe la désacétylation. Les produits de phototransposition *ortho* et *para* ne sont pas toujours obtenus; leur rendement est toujours faible. Pour cette raison, il n'a pas été possible de tirer des conclusions quant à l'influence du solvant et des substituants sur la proportion des ces produits. On observe, comme dans le cas des diacylaminés (22,23), que le produit de mono-transposition est stable, c'est-à-dire que deux groupes acyle ne se transposent pas sur un même noyau aromatique. Ici, avec l'obtention du produit 30, nous avons la seule exception à cette règle. Lors des irradiations des *N,N'*-diacétyl benzimidazolones nous observons la phototransposition d'un acétyle et la photodésacétylation du second. Dans le benzène cette photodésacétylation n'a pas toujours lieu et nous avons pu isoler les dérivés 16, 38, 39.

Les propriétés physicochimiques des benzimidazolones sont reportées en partie expérimentale. Ces produits ne sont pas en général décrits dans la littérature et ceux qui l'ont été, n'ont fait l'objet que d'études uv ou ir et très rarement de rmn ou de masse.

La détermination des structures des photoproducts a été faite soit: (a) par analyse du premier ordre des

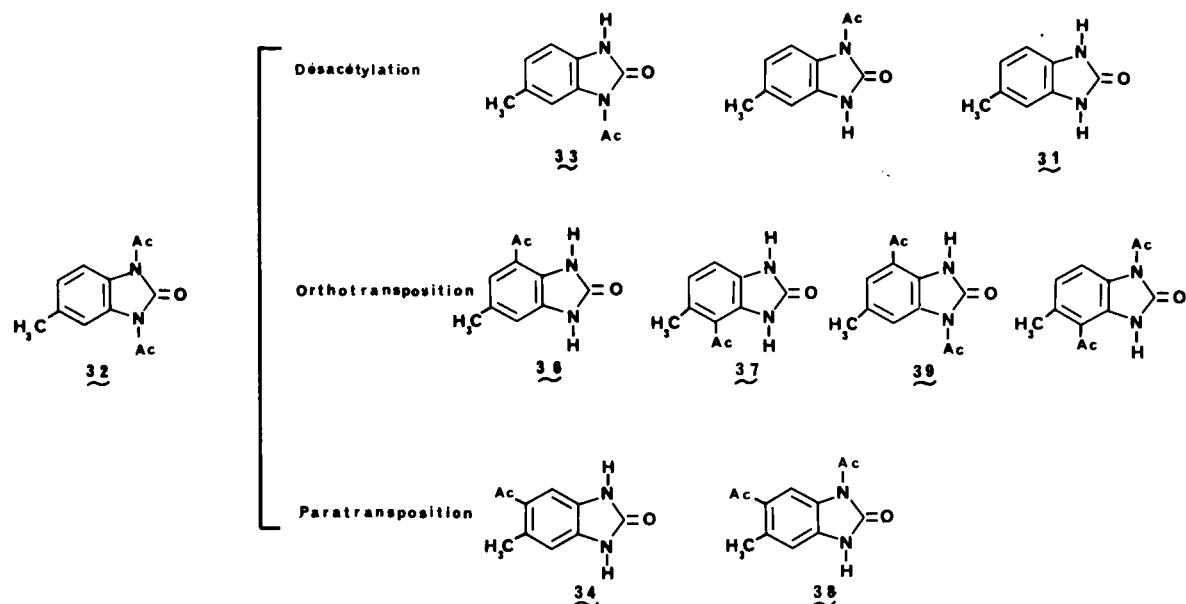


Tableau I

Résultats des Expériences d'Irradiation

No. de l'expérience	Produit de départ	Solvant: A éthanol 95 B benzène	Durée irradiation (h.)	% de produit de départ inchangé	désacétylation	% de photoproducts (entre parenthèses) <i>Ortho</i> -réarrangement	<i>Para</i> -réarrangement
I	12	A	5		11 (25)	15 (20)	14 (25)
II	12	B	38	5	11 (20)	15 (20)	16 (15)
III	13	A	5	-	11 (30)	15 (20)	14 (20)
IV	13	B	40	5	11 (20)	15 (20)	14 (20)
V	19	A	8	-	18 (20)	20 (20)	21 (20)
VI	23	A	5	-	22 (35)	--	24 (15)
VII	27	A	5	-	26 (15)	29 (10) 30 (5)	--
VIII	27	B	24	25	26 (10)	29 (10)	
IX	32	A	4	-	33 (5) 31 (20)	36 (5) 37 (5)	34 (5)
X	32	B	40	5	33 (5) 31 (20)	39 (5) 37 (5)	38 (5)
XI	33	B	48	-	31 (25)	36 (15)	--

Les pourcentages indiqués sont donnés à partir des intégrations par rmn du produit brut de réaction et sont donc approximatifs.

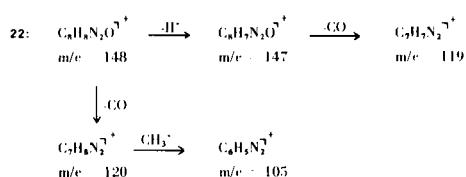
systèmes ABX ou AMX des protons aromatiques des benzimidazolones; (b) par comparaison avec un échantillon préparé de manière univoque par acylation de Friedel-Crafts; (c) par spectrométrie de masse.

Spectrométrie de masse.

Les benzimidazolones ont été relativement peu étudiées par spectrométrie de masse (27,28); dans tous les cas on observe le pic moléculaire.

Benzimidazolones non acétylées.

Dans le cas de la benzimidazolone **11** on observe le départ de CO avec formation de l'ion $C_6H_6N_2^+$ ($m/e = 106$). Si la benzimidazolone possède un groupement méthyle sur le noyau benzénique (**22,31**), on observe un ion de masse $m/e = 147$ qui pourrait correspondre à l'insertion de CH_2 (tropylium):

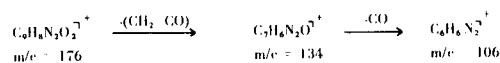


Le pic moléculaire est dans tous les cas le pic de base. Benzimidazolones acétylées.

On observe deux processus de fragmentation différents suivant que le groupement acétylé est fixé sur un atome d'azote ou de carbone.

Dérivés N-acétylés (ou NN'-diacétylés).

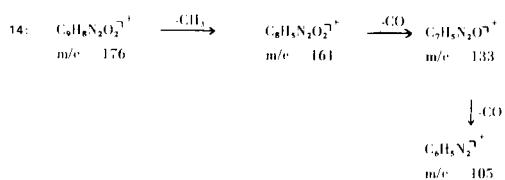
Ils se comportent comme l'acétanilide (27,28) ou le N-acétyl benzimidazole (29) avec perte de 42 (ou de 2 fois 42). Ainsi le dérivé **13**:



Si le benzimidazolone ne possède pas d'autres acétyles sur le noyau benzénique, le pic de base est toujours M-42 (ou M-84).

Dérivés C-acétylés.

Ils se comportent comme l'acétophénone (30). Ainsi pour le composé **14**:



Le pic $M-CH_3$ est toujours le pic de base.

Quand il y a concurrence entre *N*-acétyle et *C*-acétyle (16,17,35), les premières fragmentations sont toujours celles concernant les groupements *N*-acétyl, le pic de base correspondant à la perte de cétène plus méthyle [soit une perte de masse de 57 (16)], soit de deux CH₂CO plus CH₃ [soit une perte de masse de 99 (17,35)].

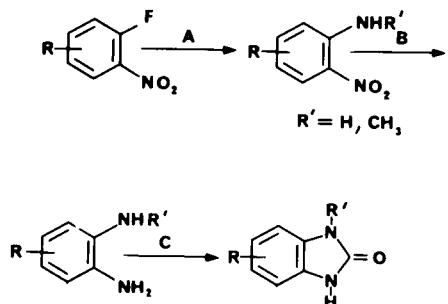
PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion non corrigés ont été pris en capillaire. Les spectres uv et ir ont été déterminés sur des spectromètres Perkin-Elmer 137 uv et Beckman Acculab 4. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Jeol JMS D-100 et ceux de rmn sur Varian T 60.

La photolyse des *N*-acétyl benzimidazolones ont été effectuées à température ambiante dans deux solvants différents (benzène et alcool éthylique 95), dans un réacteur Rayonet type R. P. 204, à quatre lampes extérieures basse pression dont toute la puissance émise (32W) provient de la raie à 2537 Å du mercure, en vaisselle de quartz et sans dégazage au préalable de la solution.

Synthèse des benzimidazolones.

Les méthodes de synthèse des benzimidazolones sont décrites dans la littérature. Nous avons choisi celles qui correspondent au schéma suivant:



A. Synthèse des *o*-nitroanilines.

On porte quatre heures en tube scellé à 190° le mélange de 0,1 mole d'*o*-fluoronitro tolène adéquat et de 0,2 mole d'amine R'NH₂ en solution dans 100 ml d'éthanol 95. Le produit brut est recristallisé. Par cette méthode:

La nitro-2 méthyl-4 *N*-méthylaniline (**4**) (31) a été obtenu avec un rendement de 65%, F = 84-85° (pentane-éther).

La nitro-2 méthyl-3 aniline (**5**) (32) a été obtenu avec un rendement de 60%, F: 52-53° (pentane).

B. Synthèse des *o*-phénylènes diamines.

L'*o*-phénylène diamine (**6**) et la méthyl-4 *o*-phényl diamine (**7**) sont commerciales.

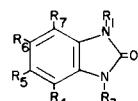
La réduction du groupe nitro est effectuée par deux méthodes:
B1) Réduction catalytique par l'hydrogène, sous pression atmosphérique, en solution dans l'éthanol 95 en présence de palladium

sur charbon (33). B2) Réduction par le chlorure stanneux en milieux chlorhydrique (26). A partir de **4**, on isole la *N*-méthyl-méthyl-4 *o*-phénylène diamine (**8**) (34) qui a été obtenu avec un rendement de 80% (B1) et 50% (B2); $F = 42\text{--}43^\circ$ (pentane). A partir de **5** on isole la méthyl-3 *o*-phénylène diamine (**9**), (33) qui a été obtenu avec un rendement de 85% (B1) et 65% (B2), $F = 61\text{--}62^\circ$ (benzène-pentane). A partir de la diméthyl-4,5 *o*-nitroaniline commerciale, on isole la diméthyl-4,5 *o*-phénylène diamine (**10**) (35) qui a été obtenu avec un rendement de 90% (B1) et 70% (B2); $F = 125\text{--}126^\circ$ (benzène-pentane).

C. Synthèse des benzimidazolones.

Deux méthodes sont généralement utilisées:

- C1) Action du phosgène en milieu chlorhydrique aqueux (26).
 C2) Action thermique de l'urée (26).



La première méthode a été retenue grâce à un rendement supérieur.

A partir de **6**, on obtient la benzimidazolone (**11**) (24) avec un rendement de 80%; $F = 318\text{-}318^\circ$ (éthanol); $\text{rmn}(\text{DMSO-}d_6)\delta$ (ppm): NH, 10,56, H_(4,5,6,7) 6,96 (s); spectre de masse m/e (abondance relative): 134 (100 M⁺), 106 (47).

A partir de **7**, on obtient la méthyl-5 benzimidazolone (**31**) (**26**) avec un rendement de 75%; $F = 301\text{--}303^\circ$ (éthanol); rmn (DMSO-d_6) δ (ppm): NH, 10,56, H₍₄₎, 6,83 (m), CH_(3s), 2,30 (s), H_(6 et 7), 6,83 (m); spectre de masse m/e (abondance relative): 148 (100 M $^+$), 147 (68), 120 (59), 119 (47), 105 (54).

A partir de **8**, on obtient la diméthyl-1,5 benzimidazolone (**18**) (26) avec un rendement de 70%, F = 197-199° (éthanol 95%); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃₍₁₎, 3,30 (s), NH₍₃₎, 11,06 (s), H₍₄₎, 6,76 (d), CH₃₍₅₎, 2,30 (s), H_(6 et 7), 6,81 (m).

A partir de **9**, on obtient la méthyl-4 benzimidazolone (**22**), (26) avec un rendement de 80%, F = 300-303° (éthanol 95); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): H_(1 et 3) 10,58 (s) et 10,66 (s), CH₃₍₄₎ (2,30), H₍₅₎₆ et ₍₇₎ 6,86 (m), spectre de masse m/e (abondance relative): 148 (100 M⁺), 147 (41), 120 (36), 119 (26), 105 (29).

A partir de **1Q**, on obtient la diméthyl-5,6 benzimidazolone (**26**) (26) avec un rendement de 90%; $F = 318\text{--}320^\circ$ (éthanol 95); $\text{rmn}(\text{DMSO-}d_6)$ δ (ppm): H₍₁₎ et (3), 10,38 (s), H_(4 et 7), 6,75 (s), CH_3 _(5 et 7), 6,75 (s), CH_3 _(5 et 6), 2,25 (s).

Acétylation des benzimidazolones.

On a retenu trois méthodes: D, E et F.

Méthode D: Pour acétyler une benzimidazolone en position 5 (6) on utilise la réaction de Friedel-Craft selon (25): à un mélange de 0,27 mole de benzimidazolone et de 0,60 mole de chlorure d'acétyle dans le disulfure de carbone (0,40 mole), on ajoute par petites quantités 1,2 mole de chlorure d'aluminium en maintenant une bonne agitation. On chauffe deux heures au bain d'eau jusqu'à formation d'une masse brune. Le mélange est alors versé sur de la glace pilée, puis hydrolysé par addition de 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le résidu brun est filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool éthylique à 95%.

A partir de **11**, on obtient l'acétyl-5 benzimidazolone (**14**) (25) avec un rendement de 75%; $F = 294\text{--}296^\circ$; $\text{rmn}(\text{DMSO}-d_6)$ (ppm): $\text{H}_{(1)}$, 10,83 (s), $\text{H}_{(3)}$, 11,00 (s), $\text{H}_{(4)}$, 7,58 (d) ($J = 3,4$ Hz), CH_3 ($_{(5)}$, 2,60 (s), $\text{H}_{(6)}$, 7,75 (q), $\text{H}_{(7)}$, 7,10 (d) ($J = 8,3$ Hz); spectre de masse m/e (intensité relative): 176 (52 M $^+$), 161

(100), 133 (52).

A partir de **18**, on obtient la diméthyl-1,5 acétyl-6 benzimidazolone (**21**), avec un rendement de 70%; $F = 230\text{-}232^\circ$; rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1), 3,36 (s), H(3), 11,25 (s), H(4), 6,93 (s), CH₃(5), 2,50 (s), CH₃(6), 2,61 (s), H(7), 7,63 (s).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₂O₂N₂: C, 64,69; H, 5,92; N, 13,71. Trouvé: C, 64,54; H, 6,11; N, 13,58.

A partir de **22** on obtient la méthyl-4 acétyl-5 benzimidazolone (**24**) avec un rendement de 80%; $F = 308\text{-}311^\circ$; rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): H(1 et 3) très aplati, CH₃(4), 2,36 (s), CH₃(5), 2,58 (s), H(6), 7,58 (d, $J = 8,3$ Hz), H(7), 6,96 (d); spectre de masse m/e (intensité relative): 190 (78 M⁺), 175 (100), 147 (27).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₀O₂N₂: C, 63,15; H, 5,30; N, 14,73. Trouvé: C, 62,98; H, 5,35; N, 14,57.

A partir de **31**, on obtient l'acétyl-5 méthyl-6 benzimidazolone (**34**) avec un rendement de 75%; $F = 258\text{-}260^\circ$; rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): H(1), 10,75 (s), H(3), 10,91 (s), H(4), 7,45 (s), CH₃(5), 2,55 (s), CH₃, 2,48 (s), H(7), 6,87 (s); spectre de masse m/e (intensité relative): 190 (65 M⁺), 175 (100), 147 (68).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₀O₂N₂: C, 63,15; H, 5,30; N, 14,73. Trouvé: C, 63,28; H, 5,48; N, 14,56.

Méthode E: Si R₁ n'est pas un atome d'hydrogène ou si l'on désire obtenir la *N,N'*-diacétyl benzimidazolone, on porte à reflux deux heures dans l'anhydride acétique en excès. Par refroidissement le composé précipite dans la solution. On le filtre puis le recristallise dans le solvant approprié.

A partir de **11**, on obtient la diacétyl-1,3 benzimidazolone (**12**) (24) avec un rendement de 85%; $F = 149\text{-}150^\circ$ (benzène); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1 et 3), 2,80 (s), H(4 et 7), 8,28 (m), H(5 et 6), 7,36 (m); spectre de masse m/e (abondance relative): 176 (10 M⁺), 134 (100), 106 (42).

A partir de **14**, on obtient la triacétyl-1,3,5 benzimidazolone **17** avec un rendement de 70%; $F = 158\text{-}160^\circ$ (éthanol 95); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1 et 3), 2,66 (s), H(4), 8,51 (d, $J = 3,2$ Hz), CH₃(5), 2,58 (s), H(6), 7,90 (q), H(7), 8,11 (d, $J = 8,4$ Hz); spectre de masse m/e (intensité relative): 260 (8 M⁺), 176 (88), 161 (100), 133 (24).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₂O₄N₂: C, 59,99; H, 4,65; N, 10,77. Trouvé: C, 60,09; H, 4,66; N, 10,86.

A partir de **18**, on obtient la diméthyl-1,5 acétyl-3 benzimidazolone (**19**) avec un rendement de 75%, $F = 110\text{-}112^\circ$ (benzène); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1), 3,32 (s), CH₃(3), (s), 2,63 (s), H(4), 7,86 (d), CH₃(5), 2,30 (s), H(6 et 7), 6,81 (m).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₂O₄N₂: C, 59,99; H, 4,65; N, 10,77. Trouvé: C, 60,09; H, 4,66; N, 10,86.

A partir de **18**, on obtient la diméthyl-1,5 acétyl-3 benzimidazolone (**19**) avec un rendement de 75%, $F = 110\text{-}112^\circ$ (benzène); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1), 3,32 (s), CH₃(3), (s), 2,63 (s), H(4), 7,86 (d), CH₃(5), 2,30 (s), H(6 et 7), 6,81 (m).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₂O₂N₂: C, 64,69; H, 5,92; N, 13,72. Trouvé: C, 64,78; H, 5,86; N, 13,59.

A partir de **22** on obtient la diacétyl-1,3 méthyl-4 benzimidazolone (**23**) avec un rendement de 55%; $F = 79\text{-}80^\circ$ (éther); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1), 2,73 (s), CH₃(3), 2,65 (s), CH₃(4), 2,18 (s), H(4 et 5), 7,18 (m), H(7), 7,96 (q); spectre de masse m/e (intensité relative): 232 (5M⁺), 190 (31), 148 (100), 120 (23).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₂O₃N₂: C, 62,06; H, 5,21; N, 12,06. Trouvé: C, 62,20; H, 5,28; N, 11,93.

A partir de **24** on obtient la triacétyl-1,3,5 méthyl-5 benzimidazole (**25**) avec un rendement de 65%; $F = 98\text{-}100^\circ$ (benzène); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1 et 3), 2,70 (s) et 2,73 (s), CH₃(4), 2,58 (s), CH₃(5), w,65 (s), H(6), 7,73 (d, $J = 8,5$ Hz)

H(7) 9,01 (d).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₄O₄N₂: C, 61,31; H, 5,15; N, 10,21. Trouvé: C, 61,30; H, 5,17; N, 10,04.

A partir de **26** on obtient la diacétyl-1,3 diméthyl-5,6 benzimidazole (**27**) avec un rendement de 75%; $F = 178\text{-}180^\circ$ (éthanol 95), rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1 et 3), 2,66 (s), H(4 et 7), 7,86 (s), CH₃(5 et 6), 2,23 (s).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₄O₃N₂: C, 63,40; H, 5,73; N, 11,32. Trouvé: C, 63,23; H, 5,88; N, 11,40.

A partir de **31** on obtient la diacétyl-1,2 méthyl-5 benzimidazole (**32**) avec un rendement de 90%; $F = 173\text{-}175^\circ$ (éthanol 95); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1 et 3), 2,71 (s), H(4), 7,96 (d, $J = 3,5$ Hz), CH₃(5), 2,38 (s), H(6), 6,85 (q), H(7), 8,05 (d, $J = 8,4$ Hz); spectre de masse m/e (intensité relative): 232 (8 M⁺), 190 (19), 148 (100), 102 (11).

Anal. Calculé pour C₁₂H₁₂O₃N₂: C, 62,06; H, 5,21; N, 12,06. Trouvé: C, 62,03; H, 5,28; N, 12,04.

A partir de **34** on obtient la triacétyl-1,3,5 méthyl-6 benzimidazole (**35**) avec un rendement de 80%; $F = 135\text{-}136^\circ$ (benzène); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1 et 3), 2,66 (s), H(4), 8,46 (s), CH₃(5), 2,55 (s), CH₃(6), 2,48 (s), H(7), 8,00 (s); spectre de masse m/e (intensité relative): 274 (30 M⁺), 190 (93), 175 (100), 147 (40).

Anal. Calculé pour C₁₄H₁₄O₄N₂: C, 61,31; H, 5,15; N, 10,21. Trouvé: C, 61,16; H, 5,23; N, 10,08.

Méthode F: si R' est un atome d'hydrogène et si l'on désire obtenir la benzimidazolone mono-*N*-acétylée, on porte le produit deux heures à reflux avec la quantité stoechiométrique d'anhydride acétique ou de chlorure d'acétyle (dans l'acide acétique, la pyridine ou le toluène). Dans ce cas il est toujours nécessaire d'effectuer une séparation chromatographique sur colonne de silice par un mélange acétate d'éthyl-chloroforme 50/50. On isole d'abord le dérivé diacétyle puis le dérivé monoacétyle et enfin la benzimidazolone non acétylée.

A partir de **11** on obtient l'acétyl-1 benzimidazolone (**13**) (24) avec un rendement de 35%; $F = 205\text{-}207^\circ$ (éthanol); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1), 2,63 (s), H(3) aplati, H(4,5 et 6), 7,11 (m), H(7), 8,00 (q, $J_0 = 8,4$ Hz, $J_{M1} = 3,3$ Hz); spectre de masse m/e (intensité relative) 176 (10 M⁺), 134 (100).

A partir de **14** on obtient la diacétyl-1,6 benzimidazolone (**16**) avec un rendement de 45%; $F = 218\text{-}220^\circ$ (éthanol); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1), 2,63 (s), H(3), 11,83 (s), H(4), 7,08 (d, $J = 8,3$ Hz), H(5), 7,86 (q), CH₃(6), 2,55 (s), H(7), 8,53 (d, $J = 3,4$ Hz); spectre de masse m/e (intensité relative): 218 (9 M⁺), 176 (88), 161 (100), 133 (24).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₀O₃N₂: C, 60,54; H, 4,62; N, 12,84. Trouvé: C, 60,61; H, 4,70; N, 13,01.

A partir de **26** on obtient l'acétyl-1 diméthyl-5,6 benzimidazolone (**28**) avec un rendement de 40%; $F = 217\text{-}219^\circ$ (éthanol 95); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1), 2,61 (s), H(3), 11,08 (s), H(4), 6,81 (s), CH₃(5 et 6), 2,23 (s), H(7), 7,76 (s).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₂O₂N₂: C, 64,69; H, 5,92; N, 13,72. Trouvé: C, 64,66; H, 5,84; N, 13,92.

A partir de **31** on obtient l'acétyl-1 méthyl-5 benzimidazolone (**33**) avec un rendement de 30%; $F = 170\text{-}172^\circ$ (éthanol 95); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1), 2,60 (s), H(3), 11,33 (s), H(4 et 6), 6,88 (m), CH₃(5), 2,31 (2), H(7), 7,84 (q, $J_0 = 8,4$ Hz, $J_{M1} = 3,3$ Hz); spectre de masse m/e (intensité relative): 190 (18 M⁺), 148 (100), 120 (41).

Anal. Calculé pour C₁₀H₁₀O₂N₂: C, 63,15; H, 5,30; N, 14,73. Trouvé: C, 63,07; H, 5,22; N, 14,92.

Méthode générale de photolyse.

On irradie pendant le temps indiqué 1 g de benzimidazolone

acétylée dissous dans 1200 ml de solvant. On suit l'irradiation par uv: la bande à 240 nm disparaît et une bande vers 280 nm apparaît. Après évaporation du solvant le résidu est chromatographié sur silice. Dans le cas de ces produits **27**, **32** et **33**, on obtient certains produits qui malgré plusieurs passages sur colonne ne sont pas analytiquement purs. Le Tableau I reproduit les conditions utilisées et les résultats.

Expérience I: par élution avec un mélange chloroforme-acétate d'éthyle (50-50) on isole **15** puis **11**; on élue ensuite par le mélange chloroforme-acétate d'éthyle (20-80) et on isole **14**.

Expérience II: on élue par le mélange chloroforme-acétate d'éthyle (60-40) et isole dans l'ordre **12** puis **15** puis **11**; on passe ensuite au mélange chloroforme-acétate d'éthyle (20-80) et récupère **16**.

Expérience III: on élue au mélange chloroforme-acétate d'éthyle (50-50) pour récupérer **15** puis **11**, puis au même mélange (20-80) pour isoler **14**.

Expérience IV: on élue au mélange chloroforme-acétate d'éthyle (50-50) pour récupérer **13** puis **15** puis **11**, puis au même mélange (20-80) pour isoler **14**.

Expérience V: on élue au mélange chloroforme-acétate d'éthyle (50-50) pour isoler **20** puis **18** puis **21**.

Expérience VI: on élue à l'acétate d'éthyle pour isoler **22** puis avec le mélange acétate d'éthyle-éthanol 95(95-5) pour isoler **24**.

Expérience VII: on élue à l'acétate d'éthyle pour isoler **26** puis **30** puis **29**.

Expérience VIII: on élue au mélange chloroforme-acétate d'éthyle (50-50) pour isoler **27** puis à l'acétate d'éthyle pour isoler **26** puis **29**.

Expérience IX: on élue à l'acétate d'éthyle et isole **33** puis **36** puis **34** puis **31**.

Expérience X: on élue au mélange chloroforme-acétate d'éthyle (95-5) et isole **32** puis **39** puis **33** puis **37** puis **38** puis **31**.

Expérience XI: on élue au mélange chloroforme-acétate d'éthyle (90-10) pour isoler **36** puis **31**.

Malgré plusieurs purifications par chromatographie sur silice, les produits **29**, **36**, **37**, **38** et **39** ne sont pas analytiques. Cependant leur pureté est suffisante pour permettre leur identification par rmn.

Acétyl-4 benzimidazolone (**15**).

Ce composé a F = 243-245° (éthanol 95); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): H₍₁₎ 10,66 (s), H₍₃₎ 11,00 (s), CH₃(4) 2,61 (s), H₍₅₎ 7,68 (q, J_M = 3,3 Hz), H_(6 et 7) 7,16 (m); spectre de masse m/e (intensité relative): 176 (75 M⁺), 161 (100), 133 (25).

Anal. Calculé pour C₉H₈O₂N₂: C, 61,36; H, 4,58; N, 15,90. Trouvé: C, 61,43; H, 4,68; N, 16,10.

Diméthyl-1,5 acétyl-4 benzimidazolone (**20**).

Ce composé a F = 177-179° (éthanol 95); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1) 3,36 (s), H₍₃₎ 10,83 (s), CH₃(4) 2,58 (s), CH₃(5) 2,35 H₍₆₎ 7,15 (d, J = 8,4 Hz), H₍₇₎ 6,93 (d).

Anal. Calculé pour C₁₁H₁₂O₂N₂: C, 64,69; H, 5,92; N, 13,72. Trouvé: C, 64,43; H, 6,11; N, 13,58.

Acétyl-4 diméthyl-5,6 benzimidazolone (**29**).

Ce composé a rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): H₍₁₎ 10,58 (s), H₍₃₎ aplati, CH₃(4) 2,55 (s), CH₃(5) 2,21 (s), CH₃(6) 1,88 (s), H₍₇₎ 6,90 (s).

Diacétyl-4,7 diméthyl-5,6 benzimidazolone (**30**).

Ce composé a F = 270-272° (éthanol 95); rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): H_(1 et 3) 10,83 (s), CH₃(4 et 7) 2,55 (s), CH₃(5 et 6) 2,11 (s); spectre de masse m/e (intensité relative): 246 (42),

231 (42), 149 (52) 57 (100).

Anal. Calculé pour C₁₃H₁₄O₃N₂: C, 63,40; H, 5,73; N, 11,38. Trouvé: C, 63,23; H, 5,67; N, 11,19.

Acétyl-4 méthyl-6 benzimidazolone (**36**).

Ce composé a rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): H₍₁₎ 10,50 (s), H₍₃₎ 10,83 (s), CH₃(4) 2,60 (s), H₍₅₎ 7,36 (d, J = 3,31 Hz), CH₃(6) 2,36 (s), H₍₇₎ 7,01 (d).

Acétyl-4 méthyl-5 benzimidazolone (**37**).

Ce composé a rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): H₍₁₎ 10,50 (s), H₍₃₎ 10,66 (s), CH₃(4) 2,00 (s), CH₃(5) 2,36 (s), H₍₆₎ 7,05 (d, J = 8,4 Hz), H₍₇₎ 6,88 (d).

Diacétyl-1,6 méthyl-5 benzimidazolone (**38**).

Ce composé a rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): CH₃(1) 2,63 (s), H₍₃₎ 11,33 (s), H₍₄₎ 6,88 (s), CH₃(5) 2,48 (s), CH₃(6) 2,51 (s), H₍₇₎ 8,40 (s).

Diacétyl-1,4 méthyl-5 benzimidazolone (**39**).

Ce composé a rmn (DMSO-d₆) δ (ppm): 2,65 (s), H₍₃₎ 11,25 (s), CH₃(4) 2,62 (s), H₍₅₎ 7,38 (d, J = 3,3 Hz), CH₃(6) 2,37 (s).

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Publication précédente de cette série: P. Bouchet et C. Coquelet, *Bull. Soc. Chim. France*, 195 (1976).
- (2) P. Bouchet, C. Coquelet, J. Elguero et R. Jacquier, *ibid.*, 192 (1976); P. Bouchet et C. Coquelet, résultats non publiés.
- (3a) M. Ogata, H. Matsumoto, S. Takahashi et H. Kano, *Chem. Pharm. Bull.*, 18, 964 (1970); (b) S. Niementowski, *Ber.*, 43, 3012 (1910).
- (4) D. Bellus et P. Hrdlovic, *Chem. Rev.*, 67, 598 (1967).
- (5) H. Shizuka, E. Okatsu, Y. Mori et I. Tanaka, *Mol. Photochem.*, 1, 135 (1969).
- (6) J. M. Patterson et D. M. Bruser, *Tetrahedron Letters*, 2959 (1973).
- (7) J. M. Patterson et L. T. Burka, *ibid.*, 2215 (1969).
- (8) J. M. Patterson, J. D. Ferry et M. R. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4356 (1973).
- (9) S. Iwasaki, *Helv. Chim. Acta*, 59, 2738 (1976).
- (10) H. Shizuka, M. Kato, T. Ochiai, K. Matsui et T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 67 (1970).
- (11) B. Winkler-Lardelli, H. Rosenkranz, H. H. Hansen, H. Hansen, H. Schmid, B. Plank et H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, 56, 2628 (1973).
- (12) M. Somei et M. Natsuma, *Tetrahedron Letters*, 2451 (1973).
- (13) H. Shizuka et I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2843 (1968).
- (14) H. Shizuka, *ibid.*, 42, 52 (1969).
- (15) H. Shizuka, *ibid.*, 42, 57 (1969).
- (16) H. Shizuka et I. Tanaka, *ibid.*, 42, 909 (1969).
- (17) D. Elad, *Tetrahedron Letters*, 873 (1963).
- (18) D. Elad, D. V. Rao et V. I. Stenberg, *J. Org. Chem.*, 30, 3252 (1965).
- (19) H. Shizuka, S. Ono, T. Morita et I. Tanaka, *Mol. Photochem.*, 3, 203 (1971).
- (20) D. A. Plank, *Tetrahedron Letters*, 5423 (1968).
- (21) H. A. Staab, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1, 351 (1962).
- (22) D. Bellus et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, 51, 221 (1968).
- (23) R. O. Kan et R. L. Furey, *Tetrahedron Letters*, 2573 (1966).

- (24) G. Heller, A. Buchwaldt, R. Fuchs, W. Kleinice et J. Kloss, *J. Prakt. Chem.*, **1**, 111 (1925).
- (25) J. R. Vaughan et J. Blodinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5757 (1955).
- (26) R. L. Clark et A. A. Pessolano, *ibid.*, **80**, 1657 (1958).
- (27) T. Kametani, S. Hirata, S. Shibuya et M. Shio, *Org. Mass Spectrom.*, **4**, 395 (1970).
- (28) D. Bourgeon, *Thèse*, Montpellier (1976).
- (29) A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang, R. M. Claramunt et J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. France*, 2693 (1975).
- (30) F. W. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", 2nd Ed., W. A. Benjamin, Inc., Massachusetts, 1973, p. 93.
- (31) L. Gattermann, *Ber.*, **18**, 1482 (1885).
- (32) F. Berlotein et A. Kuhlberg, *Ann. Chem.*, **158**, 335 (1871).
- (33) P. Bouchet, C. Coquelet, G. Joncheray et J. Elguero, *Synth. Commun.*, 57 (1974).
- (34) E. Bamberger et P. Wulz, *Ber.*, **24**, 2077 (1891).
- (35) E. Noelting, A. Braun et G. Thesmar, *ibid.*, **34**, 2242 (1901).

English Summary

The photolysis of benzene or alcoholic solutions of *N*-acetyl- and *N,N'*-diacetylbenzimidazolones gave mixtures of *ortho*- and *para*-rearrangement products accompanied to some extent with de-*N*-acylation. The different products have been identified by means of nmr, mass spectrometry and unambiguous synthesis.