

PHOTOREACTIVITE DE SYSTEMES HEXATRIENIQUES HETEROCLIQUES. ARYL-2 ET 3 BENZO[b]THIOPHENE

A. BUIQUET, A. COUTURE*, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Associé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
E.R.A. 827, Université des Sciences et Techniques de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received in France 3 December 1979)

Abstract—The photochemical behavior of several benzo[b]thiophenes **1–4** in neutral solutions or in the presence of primary and tertiary amines has been examined. In most cases, the photoformation of adducts or dimers, rather than cyclisation, has been observed. An unusual photocyclisation of a saturated compound **12** obtained by photolysis of **3** in a primary amine was observed.

Les réactions de photocyclisation ont fait l'objet, ces dernières années, de très nombreuses études et les aspects synthétiques et mécanistiques de ce type de photoreaction ont été très largement rapportés dans la littérature.^{1–3} C'est ainsi que la photocyclisation, sous conditions oxydantes du stilbène et de multiples analogues,² ainsi que celles d'autres systèmes hexatriéniques dérivant du vinyl-2 biphenyl⁴ et du vinyl-1 naphthalène⁵ sont d'une remarquable généralité et constituent en synthèse organique des voies d'accès commodes à des systèmes aromatiques condensés à cinq ou six chaînons.

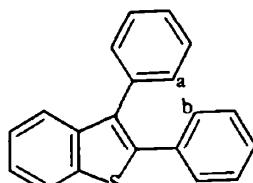
Si, d'autre part, les aspects chimiques et physiques de l'interaction entre amines et dérivés aromatiques ont été également très largement étudiés et discutés,⁶ ce n'est que très récemment, en 1972, qu'a été entreprise la première étude de l'interaction entre une amine (pyrrole, N-méthyl pyrrole) et le stilbène, composé aromatique susceptible d'être le siège d'une réaction de photocyclisation.⁷ Lewis et Ho⁸ ont, d'autre part, prolongé cette étude en examinant l'influence de la nature du solvant dans les interactions entre stilbène singulet et plusieurs amines secondaires et tertiaires. Il a été montré, dans tous les cas, que la

photolyse se traduit par une addition de l'amine sur la double liaison, aucune photocyclisation n'étant observée par ailleurs.

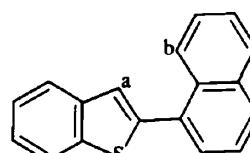
Les amines secondaires et tertiaires sont connues comme étant d'excellents inhibiteurs d'états fluorescents de composés aromatiques.⁹ Lorsque ces états sont "responsables" de réactions de photocyclisation, la présence de ces amines peut inhiber partiellement ou totalement ces photocyclisations. Par opposition, les amines primaires, dont le potentiel d'ionisation est plus élevé, sont des inhibiteurs inefficaces d'états singulets fluorescents et le rôle de ces amines dans ce type de photoréaction n'a fait l'objet que de peu de travaux. La photocyclisation réductrice du diphenyl-2,3 benzo[b]furane,¹⁰ du stilbène et du vinyl-biphenyle,¹¹ en solution dans une amine primaire a été rapportée par notre groupe et récemment Lapouyade et ses collaborateurs⁵ ont observé que les amines et diamines primaires sont des catalyseurs efficaces dans les réactions de photocyclisation de plusieurs diaryl-1,1 éthylènes.

Nous nous sommes, pour notre part, proposé d'étudier la photoréactivité dans certaines amines primaires et tertiaires de quatre dérivés du

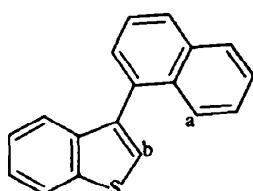
Tableau 1.



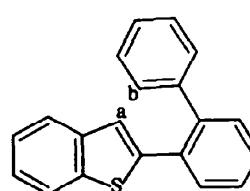
1



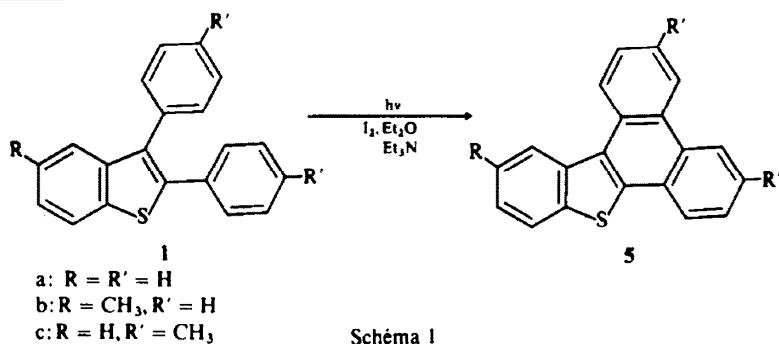
2



3



4



benzo[*b*]thiophène 1-4 (Tableau 1) présentant des modèles hexatriéniques analogues aux diaryl-1,1 et 1,2 éthylenes étudiés dans la littérature.

RESULTATS ET DISCUSSION

Si l'on admet¹²⁻¹⁴ qu'il existe une relation entre ΣF^\ddagger , somme des indices de valence libre dans le premier état excité des deux carbones qui se lient au cours d'une photocyclisation, et la facilité avec laquelle celle-ci s'effectue, les composés 1-4 devraient normalement être le siège d'une telle réaction. En effet, selon les indices de valence libre calculés pour ces composés par la méthode de Hückel des orbitales moléculaires et rassemblés dans le Tableau 2, ΣF^\ddagger se rapportant aux positions a et b pour les composés 1 à 4 (Tableau 1) est très largement supérieure à la valeur limite 1.¹⁵

Tableau 2.

Composé	a	b	ΣF^\ddagger
1	0,6216	0,6318	1,2534
2	0,5418	1,0166	1,5584
3	0,6790	0,6240	1,3030
4	0,6649	0,4761	1,1411

Les différents résultats que nous avons obtenus permettent notamment d'apprécier les limites d'un tel raisonnement.

Irradié dans un solvant neutre (éther, cyclohexane) en présence d'iode, le diphenyl-1,2 benzo[*b*]thiophène est le siège d'une photocyclisation classique et donne naissance au phénanthro(9,10-*d*)benzo[*b*]thiophène 5 de façon presque quantitative (rendement 85 %) (Schéma 1):

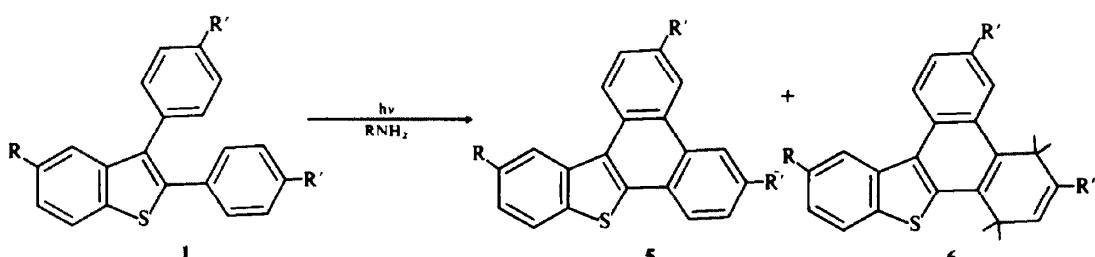
Cette réaction est générale et peut être étendue aux dérivés 1b-c.

Lorsque la photolyse est effectuée dans une amine tertiaire, la triéthylamine, le produit cyclisé se forme également mais avec un rendement plus faible (de l'ordre de 40 %). On peut déjà observer une différence importante de comportement entre 1a-c et le stilbène parent dont la photolyse dans une amine tertiaire ne donne lieu, dans des solvants polaires aprotiques, qu'à la formation de produits d'addition,⁸ aucun produit n'étant obtenu lors de l'irradiation du stilbène dans la triéthylamine pure.¹⁶ Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'état singulet fluorescent du stilbène est inhibé par les amines aliphatiques secondaires et tertiaires, alors qu'aucune inhibition de ce type n'a pu être observée pour la dont la fluorescence n'est pas altérée par la présence d'amines primaires, secondaires et tertiaires, même pour des concentrations importantes en amine dans des solvants de forte polarité (acétonitrile).

La photolyse de 1a-c dans une amine primaire légère (propylamine) se traduit par la formation de deux principaux produits 5a-c et 6a-c (Schéma 2) (rendements respectifs 20 et 75 %).

La structure exacte du dihydro-5,8 phénanthro(9,10-*d*)benzo[*b*]thiophène a été établie par l'étude du composé 1d obtenu par deutérisation sélective du noyau phényle situé sur le carbone en position β de l'hétéroatome (Schéma 3).

Le spectre de RMN du produit obtenu après photolyse de 1d dans la propylamine indiquant la présence de deux protons vinyliques pour quatre méthéniques et sept aromatiques, c'est la structure 6d (et non 6'd analogue à celle obtenue par irradiation



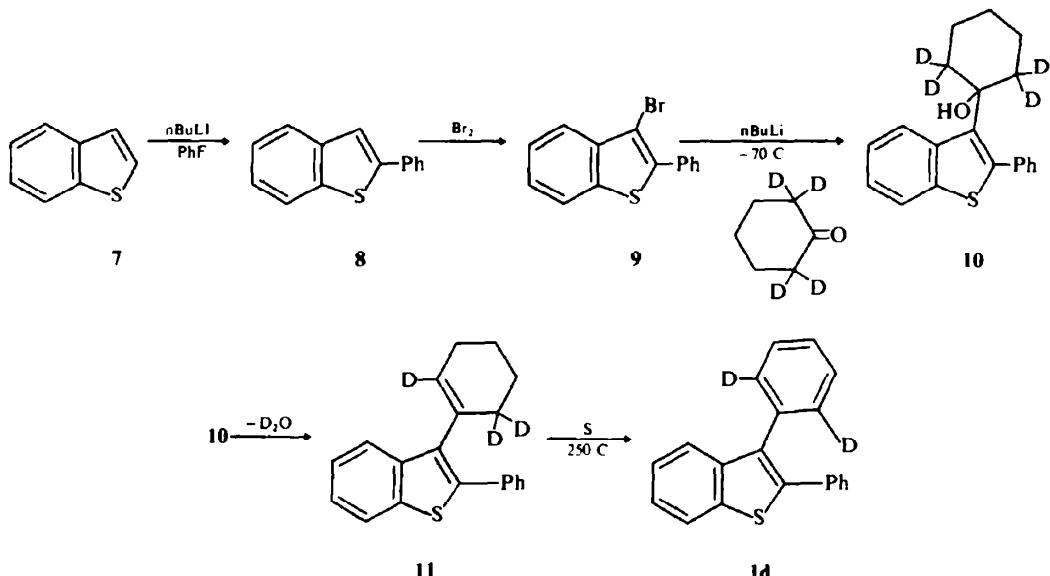
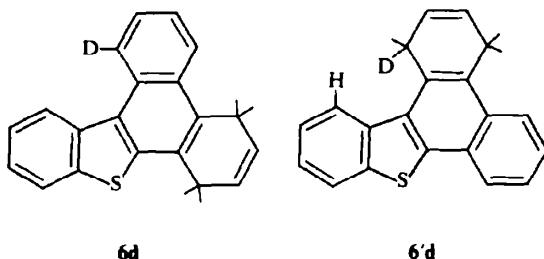


Schéma 3.

dans les mêmes conditions¹⁰ du diphenyl-2,3 benzo[*b*]furane (qui a été retenue).



Contrairement au diphenyl-2,3 benzo[*b*]thiophène, l'α-naphthyl-2 benzo[*b*]thiophène ne donne lieu à aucune réaction de photocyclisation. Quelles que soient les conditions de la photolyse (solvant neutre ou aminé, amine primaire, secondaire, tertiaire, solution dégazée ou conditions aérobiques), l'α-naphthyl-2 benzo[*b*]thiophène 2 reste photostable. Aucun produit de photocyclisation, photoaddition, photodimérisation n'est obtenu après irradiation de ce composé. Par contre, si son analogue arylé en position 3 ne donne lieu à aucune réaction en milieu neutre ou en présence d'amine tertiaire, sa photolyse dans une amine primaire se traduit par la formation de deux principaux composés 12 et 13 avec des rendements respectifs de l'ordre de 55 et 25 % (Schéma 4):

Le produit 12 résulte d'une photoaddition du groupement amino sur le dérivé aromatique. De telles photoadditions d'amines primaires ont déjà été rapportées dans la littérature par Bryce-Smith et Gilbert, notamment au cours de la photolyse du benzène dans la butylamine.¹⁷

C'est la photolyse ultérieure du produit d'addition 12 qui donne naissance au produit cyclisé 13. En effet, son irradiation dans des solvants de faible constante diélectrique (benzene, éther) qui facilitent généralement les réactions de photoaddition,¹⁷ a permis l'isolation et la caractérisation du composé 13. Cette réaction constitue à notre connaissance un exemple rare dans la littérature de cyclisation d'un produit saturé. La formation du composé 13 peut s'expliquer en envisageant dans une première étape un transfert d'électron intramoléculaire entre l'amine secondaire et le noyau naphtalénique (Schéma 5).

Un tel transfert a déjà postulé et mis en évidence par Chandross¹⁸ et Davidson¹⁹ en particulier, qui ont étudié les interactions intramoléculaires entre amine et aromatique dans différents dialkylaminoéthyl naphtalènes. Ce transfert d'électron serait suivi d'une protonation rapide du radical anion par l'hydrogène particulièrement labile du carbone en α des deux hétéroatomes, la cyclisation du diradical formé et la réaromatisation conduisant au produit 13. Par opposition aux dialkylaminoéthyl naphtalènes qui ne se cyclisent pas, la fluorescence du produit d'addition

Schéma 4.

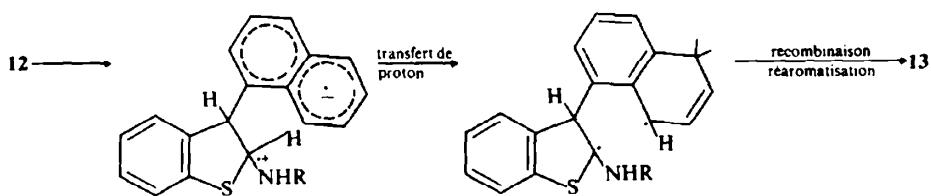


Schéma 5.

n'est pas accompagnée d'une fluorescence d'exciplexe. D'autres études sont actuellement en cours au laboratoire pour déterminer si ce nouveau type de photocyclisation est généralisable.

Le comportement photochimique de l'orthobiphényl-2-benzo[*b*]thiophène **4** s'apparente en partie à celui de l' α -naphtyl-2-correspondant car sa photolyse, en milieu aminé notamment, ne donne lieu à aucune réaction. Cependant, lorsque la photolyse est effectuée en milieu neutre (hexane, benzène) les quatre photodimères de **4** sont obtenus de façon presque quantitative à côté d'une faible quantité du composé aromatique condensé **5a** (Schéma 6). Cette photodimérisation est inattendue car si une telle réaction a déjà été observée en phase gazeuse pour le benzo[*b*]thiophène²⁰ et en solution pour certains

dioxydes,²¹ ni l' α -naphtyl-2, ni le phényl-2 ne provoquent une telle réaction.

L'absence de photocyclisation notable (15 %) est plus surprenante car s'il est admis qu'à l'état fondamental les deux noyaux du groupement biphenyle forment un angle de l'ordre de 20 à 30,²² une théorie élémentaire^{23,24} permet de prédire un état excité plan: cette planarité qui se traduit par une plus grande conjugaison du système devrait favoriser la formation d'une nouvelle liaison entre la position ortho du biphenyle et un substituant en position (ortho') non saturé, un système aromatique en particulier. C'est le cas notamment de l'orthotéphényle dont la photoconversion en triphénylène est totale.²⁵ D'autre part, la photocyclisation en conditions aérobiques de **4** conduisant à un composé

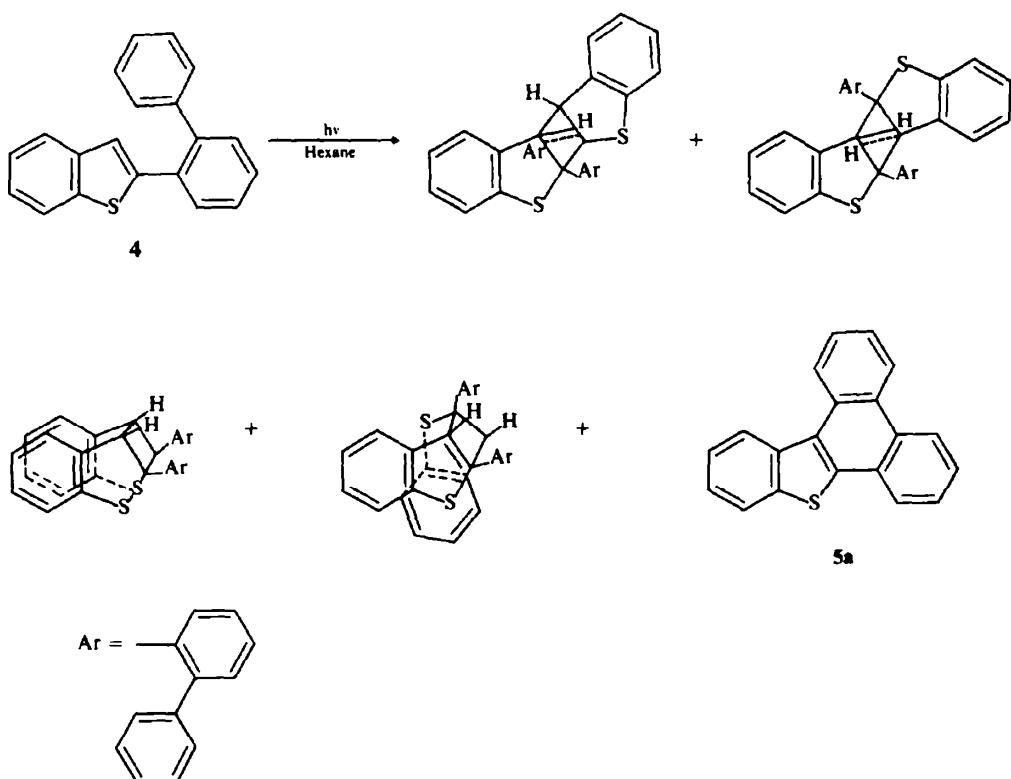
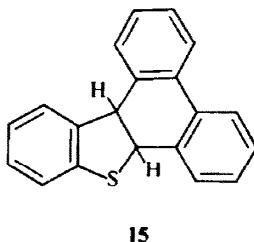


Schéma 6.

totalement aromatique **5a** et non à un dérivé dihydro tel que **15**, il convient de considérer l'orthobiphényl-2 benzo[*b*]thiophène comme un analogue du stilbène et non de l'orthovinyl biphenyle.¹⁵



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés dans CCl_4 ou CDCl_3 avec le tétraméthylsilane comme référence interne sur un appareil JEOL C 60H. Les spectres UV ont été mesurés sur un spectrophotomètre Jobin Yvon JY 201. Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Riber 10-10 et les masses précises déterminées sur un appareil MAT 311. Pour la chromatographie préparative sur colonne, l'alumine neutre (Merck Al_2O_3 , 90; 70 230 mesh) ou la silice (Merck, Kieselgel 60; 70 230 mesh) ont été utilisées selon les cas. Les séparations par chromatographie sur couche mince ont été effectuées sur silice (Merck, Kieselgel HF₂₅₄₋₃₆₆ type 60). Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope Reichert-Termopan et ne sont pas corrigés. Le Centre de Microanalyse du C.N.R.S. a réalisé les analyses élémentaires des nouveaux composés. Avant utilisation, les solvants ont été purifiés par distillation. Les amines ont été mises à reflux sur potasse avant d'être distillées.

Les abréviations suivantes ont été employées: (s) singulet, (d) doublet, (t) triplet et (m) multiplet.

Synthèse des produits de départ

Le diphenyl-2,3-benzo[*b*]thiophène **1a** et ses dérivés **1b** c ont été préparés selon la méthode décrite dans la littérature²⁶ par condensation, dans l'acide polyphosphorique, des aryl-2 aryl-2 acétophénones appropriées qui ont été synthétisées à partir des benzénethiols et chloro-2, aryl-2 acétophénones correspondants.

α -Naphthyl-2 benzo[*b*]thiophène 2. (a) (dihydro-3',4'-naphthyl-1')-2 benzo[*b*]thiophène. Une solution dans l'éther (150 ml) de benzothiényllithium est préparée selon la méthode de Shirley et Cameron²⁷ à partir de bromure de butyle (20 g) de lithium (2,5 g) et de benzo[*b*]thiophène (10 g). On ajoute à cette solution, à température ambiante, 14,6 g d' α -tétralone dans 30 ml d'éther anhydre. On maintient une agitation sous courant d'azote pendant 2 h. La solution est ensuite lavée successivement avec une solution diluée d'acide chlorhydrique, à l'eau et enfin avec une solution de bicarbonate de sodium. La phase éthérée est ensuite séchée sur MgSO_4 .

Après évaporation de l'éther, le brut de la réaction est traité dans un appareil de Dean-Stark par ébullition dans le benzene (50 ml) en présence de 1 g d'acide p-tolue sulfonique et élimination de l'azéotrope. La solution benzenique est ensuite lavée avec une solution de soude 2N puis à l'eau et enfin séchée sur MgSO_4 . Le benzene est évaporé et le (dihydro-3',4'-naphthyl-1')-2 benzo[*b*]thiophène est isolé par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange éther éthylique-éther de pétrole¹⁻⁹ comme éluant. 1,5 g de benzo[*b*]thiophène sont récupérés dans les premières fractions. 9 g (46%) du produit désiré sont récupérés ultérieurement et recristallisés dans l'éthanol. $F = 79-80^\circ\text{C}$. RMN (CCl_4 , δ ppm): 2,4 (2H, m, H allyliques); 2,8 (2H, m, H benzéniques); 6,35 (1H, m, H éthylique); 7,8-7 (10H, m, H

aromatiques). m/e 262 (M^+). Anal. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}$ (262) Calc.: 82,42; H, 5,38; S, 12,20; Trouvé: C, 82,49; H, 5,39; S, 12,16¹⁰.

(b) α -Naphthyl-2 benzo[*b*]thiophène **2**. L'aromatisation du composé dihydro obtenu précédemment s'effectue en mélangeant intimement 4 g de ce composé à 750 mg de soufre et en chauffant ce mélange dans un bain métallique à 250 $^\circ\text{C}$ pendant 15 min. Après refroidissement, le mélange obtenu est dissous dans 50 ml de benzène à chaud et la solution est filtrée puis lavée avec une solution à 10% de disulfite de sodium. La phase benzénique est séchée sur Na_2SO_4 . Le composé **2** est séparé sur colonne de silice avec l'éther de pétrole comme éluant. 3,5 g (87%) de **2** sont obtenus et recristallisés dans l'éthanol. $F = 120-121^\circ\text{C}$. RMN (CCl_4 , δ ppm) 7-8 (12H, m, aromatiques). m/e 260 (M^+). Anal. pour $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}$ Calc.: C, 83,06; H, 4,65; S, 12,29; Trouvé: C, 82,83; H, 4,70; S, 12,29¹⁰. UV (hexane, λ_{max}) 303 nm (ϵ : 15500).

α -Naphthyl-3 benzo[*b*]thiophène 3.

(a) (Dihydro-3',4'-naphthyl-1')-3 benzo[*b*]thiophène. Ce composé a été préparé selon la méthode décrite par Schuetz et Ciporin²⁸ en faisant réagir l' α -tétralone sur le réactif de Grignard du bromo-3 benzo[*b*]thiophène synthétisé par Modest et Szmuszkowicz.²⁹

(b) L' α -naphthyl-3 benzo[*b*]thiophène. Obtenu par réaromatisation du produit dihydro formé précédemment (4 g) suivant le même procédé que pour l' α -naphthyl-2 correspondant. On peut observer qu'au cours de cette aromatisation il n'y a pas isomérisation de la position 3 à la position 2 comme cela a été rapporté pour le (cyclohexenyl-1)-3 benzo[*b*]thiophène dont la réaromatisation conduit au phényl-2 benzo[*b*]thiophène.³⁰ Le produit **3** obtenu (3,2 g, 84%) est recristallisé dans l'éthanol. $F = 90-91^\circ\text{C}$ ($\text{lit}^{28} 92^\circ\text{C}$). UV (hexane, λ_{max}) 295 nm (ϵ : 11800). m/e 260 (M^+).

Ortho-diphényl-2 benzo[*b*]thiophene 4

Une solution éthérée (150 ml) de benzothiényllithium est préparée selon la méthode de Shirley et Cameron²⁷ à partir de bromure de butyle (20 g) de lithium (2,5 g) et de benzo[*b*]thiophène (10 g). A cette solution on ajoute, sous azote, 6,5 g d'orthofluorobiphényl et, en maintenant une agitation constante, on laisse 24 h à température ambiante. Le fluorure de lithium formé est décanté. Après lavage à l'eau, la solution éthérée est séchée sur Na_2SO_4 . L'éther et l'excès de bromure de butyle sont évaporés sous vide; le brut de réaction est repris par l'éther éthylique, filtré et le précipité est recristallisé dans l'éthanol. 9,5 g (45%) de **4** sont ainsi obtenus. $F = 124-5^\circ\text{C}$. RMN (CDCl_3 , δ ppm) 7,3-8 ppm (aromatiques). UV (méthanol, λ_{max}) 300, 255 nm (ϵ : 23000, 30000). m/e 286 (M^+). Anal. pour $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}$ (286) Calc.: C, 83,90; H, 4,93; S, 11,18; Trouvé: C, 83,79; H, 5,11; S, 11,18¹⁰.

Synthèse du produit deutérié 1d. Cette synthèse a d'abord été réalisée et mise au point avec des produits non deutériés. Les différents intermédiaires ont été isolés, identifiés, caractérisés (RMN, masse, analyse) et sont décrits ci-dessous. Le processus réactionnel a ensuite été appliqué en utilisant la tétradeutéro-2,2,6,6 cyclohexanone. Les spectres de masse, de RMN des intermédiaires réactionnels de cette synthèse sont également décrits.

(a) **Phényl-2 benzo[*b*]thiophène 8.** Ce composé a été préparé selon la méthode de Banfield et Davies³¹ à partir de fluorobenzene fraîchement distillé et de benzo[*b*]thiényllithium.²⁷

(b) **Phényl-2 bromo-3 benzo[*b*]thiophène 9** Synthétisé suivant le procédé décrit par Dickinson et Iddon³² par bromation directe du phényl-2 benzo[*b*]thiophène 8 dans le chloroforme à température ambiante.

(c) **Phényl-2(hydroxy-1 cyclohexyl)-3 benzo[*b*]thiophène.** Une solution de n-butyl-lithium (30 mmoles) dans l'éther (20 ml) est ajoutée pendant 5 min, à -70°C à une solution du composé 9 (8,7 g, 30 mmoles) dans 75 ml d'éther. On laisse 1 h sous agitation et on ajoute 3,53 g de cyclohexanone dans 5 ml d'éther anhydre. Le mélange est agité à -70°C pendant 4 h et à -50°C pendant 15 min. Après addition d'eau, on laisse le mélange sous agitation pendant 12 h à température ambiante.

La phase éthérée est séchée sur $MgSO_4$. L'évaporation de l'éther fournit 6,5 g (70%) d'alcool brut dont la recristallisation dans le benzène fournit 5,3 g de cristaux blancs. $F: 177^\circ C$ RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 1,82 (OH , échangeable) 1,95 (10H, m, aliphatiques) 7,7 (9H, m, aromatiques) 8,4 (1H, m, H peri). IR λ_{max} 3400 cm^{-1} (OH). m/e 308 (M^+) 290 pic de base ($M^+ - H_2O$). Anal. pour $C_{20}H_{20}OS$ (308): Calc.: C, 80,53; H, 3,38; O, 5,36; S, 10,72; Trouvé: C, 80,61; H, 3,41; O, 5,29; S, 10,75%.

La synthèse de l'alcool deutérié **10** a été effectuée sur 900 mg de **9** et 400 mg de cyclohexanone deutérée. 640 mg (72%) de **10** ont été obtenus. RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 1,82 (OH) 1,95 (6H, m, aliphatiques) 8,4-7,7 (10H, m, aromatiques) m/e 313 (M^+). Masse précise: calc. pour $C_{20}H_{14}OSD_2$ 311, 147148; trouvé 311, 1472.

(e) Synthèse du diphenyl-2,3 benzo[b]thiophène deutérié **1d**. 500 mg de **11** sont mélangés intimement à 100 mg de soufre et chauffés à $250^\circ C$ pendant 30 min à l'aide d'un bain métallique. Quand le dégagement d' H_2S a cessé on laisse refroidir et on dissout le brut de réaction dans le benzène. Le soufre est filtré et le filtrat est lavé avec une solution aqueuse de disulfite de sodium, puis séché sur Na_2SO_4 . Le benzène est évaporé et le résidu solide traité par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange benzène-éther de pétrole (1:3) comme éluant. 260 mg (53%) de produit **1d** sont ainsi isolés et recristallisés dans l'éthanol $F: 115^\circ C$. m/e 286. Masse précise calculée pour $C_{20}H_{14}SD_2$: 288, 094172. Trouvé: 288, 0935.

Photolyses

Les photolyses sont effectuées dans des réacteurs en quartz munis d'un réfrigérant et d'un système d'agitation. Les solutions ($3 \times 10^{-3} M$) contenant les composés à irradier sont placées dans des réacteurs photochimiques Rayonet RPR 208 et sont irradiées, sous agitation constante, à l'aide de 8 lampes RUL 2537 Å ou 3000 Å selon les cas. Les solvants sont évaporés sous vide et les bruts de réaction de photolyse traités par chromatographie sur colonne de silice ou d'alumine.

Photolyse de **1a-c** en solvant neutre. 145 mg ($5 \times 10^{-4} M$) de **1a-c** sont dissous dans 100 ml de cyclohexane en présence de 10 mg d'iode ($8 \times 10^{-5} M$) et la solution est irradiée 6 h à l'aide de lampes Rayonet RUL 2537 Å. Le solvant est évaporé et le brut de la réaction déposé sur colonne d'alumine et élut avec un mélange éther-éthylique de pétrole (1:9). 20 mg environ de produit de départ sont récupérés dans les premières fractions élues. Le produit aromatique cyclisé **5a-c** (105 mg, 85%) est élut en dernier et recristallisé dans l'éthanol. Phénanthro[9,10-d]benzo[b]thiophène **5a**: $F: 142-3^\circ C$. m/e 284 (M^+) peu de fragmentations. Méthyl-12 phénanthro[9,10-d]benzo[b]thiophène **5b**: $F: 207-8^\circ C$. m/e 298 (M^+). Anal. calc. pour $C_{21}H_{14}S$: C, 84,54; H, 4,73; S, 10,73; trouvé: C, 84,27; H, 4,64; S, 10,68%. Diméthyl-3,6 phénanthro[9,10-d]benzo[b]thiophène **5c**: $F: 241-2^\circ C$. m/e 312 (M^+). Anal. calc. pour $C_{22}H_{16}S$: C, 84,59; H, 5,16; S, 10,24; trouvé: C, 84,42; H, 5,17; S, 10,33%.

Photolyse de **1a-d** dans la propylamine. 120 mg de **1a-d** dans 100 ml de propylamine sont irradiés comme précédemment à l'aide de lampes RUL 2537 Å mais avec des temps d'irradiation plus courts (3 h). L'amine est évaporée sous vide et le brut de réaction traité sur colonne d'alumine avec l'éther de pétrole comme éluant. Les composés **1a-d**, **6a-d**, **5a-d** sont élusés dans cet ordre. 80 mg (75%) de produit **6a-d** sont ainsi obtenus et recristallisés dans l'acétone. Dihydro-5,8 phénanthro[9,10-d]benzo[b]thiophène **6a**: $F: 129-130^\circ C$. RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 3,5 (4H, m, méthéniques) 5,9 (2H, m, vinyliques) 7-8,5 (8H, m, aromatiques). Anal pour $C_{20}H_{14}S$: calc. C, 83,90; H, 4,93; S, 11,18; trouvé C, 83,64; H, 5,01; S, 10,83%. Méthyl-12 dihydro-5,8 phénanthro[9,19-d]benzo[b]thiophène **6b**: $F: 200-1^\circ C$. RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 2,55 (3H, s, méthyl) 3,62 (4H, m, méthéniques) 3,95 (2H, m, vinyliques) 9-7 (7H, m, aromatiques). Anal. pour $C_{21}H_{16}S$: calc. C, 83,98; H, 5,37; S, 10,65; trouvé C, 84,06; H, 5,34; S, 10,55%. Diméthyl-3,6 dihydro-5,8 phénanthro[9,10-d]benzo[b]thiophène **6c**: $F: 199-200^\circ C$. RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 1,95 (3H, s, CH_3 allyl) 2,5

(3H, s, CH_3 benzyl) 3,45 (4H, m, méthéniques) 5,7 (1H, m, vinylique) 7,1-8,7 (7H, m, aromatiques). Anal. pour $C_{22}H_{18}S$: calc. C, 84,05; H, 5,77; S, 10,18; trouvé C, 84,23; H, 5,73; S, 10,14%. Masse précise calculée pour $C_{22}H_{18}S$: 314,112917. Tr. 314,1127. Deutero-1 dihydro-5,8 phénanthro[9,10-d]benzo[b]thiophène **6d**: Le spectre de RMN est identique à celui de **6a** à l'exception des aromatiques dont l'intégration correspond à 7 protons. $m/e = 287$. Masse précise calculée pour $C_{20}H_{14}SD_2$: 287,087895. Tr. 287,0877.

Photolyse de **3** dans la propylamine. 130 mg ($5 \times 10^{-4} M$) de **3** dans 120 ml de propylamine sont irradiés 8 h à l'aide de lampes RUL 3000 Å dans un réacteur Rayonet RPR 208. Après évaporation de l'amine sous vide, le brut de réaction est traité par chromatographie sur colonne d'alumine avec un mélange benzène-hexane (1:9) pour éluant. 15 mg de produit de départ sont isolés des premières fractions. Les fractions élues ultérieurement contiennent successivement les composés **12** (85 mg, 55%) et **13** (39 mg, 25%) qui sont recristallisés dans le méthanol après une purification finale par chromatographie sur couche mince. Composé **12**: $F: 85^\circ C$ RMN (CCl_4 , δ ppm) 1 (3H, t, CH_3) 1,4 (2H, m, CH_2) 1,8 (1H, m, NH) 2,7 (2H, m, CH_2) 4,8 (1H, d, $J = 2 Hz$, benzyllique) 5,2 (1H, d) 6,7 (1H, m, arom.) 6,9-7,8 (9H, m, arom.) 8,3 (1H, m, arom.) m/e 319 (75), 260 (pic de base, $M^+ - PrNH_2$), 247 (40), 215 (68). Anal. pour $C_{21}H_{21}NS$: calc. C, 78,97; H, 6,63; N, 4,39; S, 10,02; trouvé C, 78,68; H, 6,64; N, 4,19; S, 10,07%. Composé **13**: $F: 110-2^\circ C$. RMN (CCl_4 , δ ppm) 0,9-1,8 (6H, m, CH_2CH_3 et NH) 2,6 (2H, m, CH_2) 5,7 (1H, s, benzyllique) 7,2-7,8 (10H, m, aromatiques). m/e 317 (M^+) peu de fragmentations. Anal. pour $C_{12}H_{19}NS$: calc. C, 79,47; H, 6,03; N, 4,41; S, 10,08; trouvé C, 79,63; H, 6,01; N, 4,61; S, 9,97%. La photolyse, dans l'hexane, de 160 mg de **12** fournit après chromatographie sur colonne et sur couche mince 95 mg du composé cyclisé **13** (59%).

Photolyse de l'orthobiphenyl-2 benzo[b]thiophène **4**. 145 mg ($5 \times 10^{-4} M$) de **4** sont dissous dans le minimum de benzène et mis en solution dans 100 ml d'hexane. Le mélange est irradié à l'aide de lampes RUL 3000 Å. Après 2 h d'irradiation, on observe la formation d'un dépôt blanchâtre sur les parois du réacteur. La solution est filtrée puis remise à irradier. L'opération est répétée trois fois (durée totale d'irradiation 6 h) et l'on n'observe plus de formation de dépôt. Le produit précipité solide (130 mg) est mis en solution dans le chlorure de méthylène et traité par chromatographie préparative sur couche mince de silice. (éluant: éther éthylique-éther de pétrole 1:9). Les quatre produits isolés correspondent aux différents photodimères de **4**. Chauffés 1 h à reflux dans le xylène, ils redonnent le composé de départ. **4** 209-213 °C (décomposition). RMN (CD_2Cl_2 , δ ppm) 5,23 (2H, s) 6,8-8 (26H, m, aromatiques) pour le photodimère le plus important (65 mg, 50%). 5,38 (2H, s) 7,10-7,8 (26H, m, aromatiques) et 4,7 (2H, s) 7,10-7,8 (26H, m, aromatiques) pour deux photodimères obtenus en quantité sensiblement égale (25 mg, 20%) et 5,1 (2H, s) 7-7,8 (26H, m, aromatiques) pour le quatrième photodimère (15 mg, 10%). m/e 512 (M^+ , 5) 286 pic de base 100 (monomère).

Remerciements—Les autres remercient le Pr. C. Parkanyi de l'Université du Texas à El Paso pour les calculs HMO.

BIBLIOGRAPHIE

- E. V. Blackburn et C. J. Timmons, *Quart Rev. Chem. Soc.* **23**, 482 (1969).
- F. R. Sternitz, *Organic Photochemistry*, (Édité par O.L. Chapman) Vol. 1. Marcel Dekker, New York, 1967.
- W. H. Laarhoven, R. J. F. Nivard, *International Review of Science, Organic Chemistry, Series Two*, (Édité par H. Zollinger) Vol. 3. *Aromatic Compounds*, pp. 125-16, Eidgenössische Technische Hochschule, Butterworths, London (1976).
- S. W. Horgan, D. D. Morgan et M. Orchin *J. Org. Chem.* **38**, 3801 (1973); ^aA. Padwa et A. Mazzu, *Tetrahedron Letters*

- ⁴⁴⁷¹ (1974); ⁴J. C. Langendam et W. H. Laarhoven, *Ibid.* 231 (1975); ⁴R. Koussini, R. Lapouyade et P. Fornier de Violet, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6679 (1978).
- ⁵R. Lapouyade, R. Koussini et Bouas-Laurent, *Ibid.* **99**, 7374 (1977).
- ⁶Voir par exemple, *The Exciplex* (Édité par M. Gordon et W. R. Ware). Academic Press, New York (1975); A. Weller, *Pure Appl. Chem.* **16**, 115 (1968) et références citées; R. S. Davidson, *Molecular Associations*, (Édité par R. Foster), p. 215. Academic Press, New York (1975); M. Ottolenghi, *Acc. Chem. Res.* **6**, 153 (1973).
- ⁷T. Kubota et Sakurai, *Chem. Lett.* 1249 (1972).
- ⁸F. D. Lewis et T. I. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7991 (1977).
- ⁹N. C. Yang, D. M. Shod, et B. Kim, *Ibid.* **98**, 6587 (1976);
- ¹⁰S. G. Cohen, A. Parola, et G. H. Parsons, *Chem. Rev.* **73**, 141 (1973); ¹¹N. C. Yang et J. Libman, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5783 (1973).
- ¹²A. Couture, A. Lablache-Combier et H. Offenberg, *Tetrahedron* **31**, 2023 (1975).
- ¹³A. Couture, A. Buquet et A. Lablache-Combier, *J. Org. Chem.* **44**, 2300 (1979).
- ¹⁴M. Scholz, M. Muhlstadt et F. Dietz, *Tetrahedron Letters* 665 (1967).
- ¹⁵F. Dietz et M. Scholz, *Tetrahedron* **24**, 6845 (1968).
- ¹⁶W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen et R. J. F. Nivard, *Rec. Trav. Chim.* **87**, 687 (1968).
- ¹⁷D. D. Morgan, S. W. Hogan et M. Orchin, *Tetrahedron Letters* 1789 (1972).
- ¹⁸M. Kawanisi et K. Matsunaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 313 (1972).
- ¹⁹M. Bellas, D. Bryce-Smith, A. Gilbert, G. Klunkin, S. Krestonosich, C. Manning et S. Wilson, *Ibid. Perkins Trans. I* 2571 (1977) et références citées.
- ²⁰E. A. Chandross et H. T. Thomas, *Chem. Phys. Letters* **9**, 393 (1971).
- ²¹D. R. G. Brinage et R. S. Davidson, *Chem. Comm.* 1385 (1971).
- ²²W. E. Haines, L. Cook et J. S. Ball, *J. Chem. Soc.* **78**, 5213 (1956).
- ²³W. N. Schloman, B. F. Plummer, *Ibid.* **98**, 3254 (1974) et références citées.
- ²⁴H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and the Geometry of Organic Molecules*. Academic Press, New York (1967).
- ²⁵A. Imamura et R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5379 (1968).
- ²⁶P. J. Wagner, *Ibid.* **89**, 2820 (1967).
- ²⁷N. K. Karash, T. G. Alston, H. B. Lewis et N. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 242 (1965).
- ²⁸G. Capazzi, G. Modena *Ibid. (C)* 2621 (1970).
- ²⁹D. A. Shirley, M. D. Cameron *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2788 (1950).
- ³⁰R. D. Schuetz, L. Ciporin *J. Org. Chem.* **23**, 206 (1958).
- ³¹J. Szmuszkowicz, E. J. Modest *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 571 (1950).
- ³²J. E. Banfield, W. Davies, N. W. Gamble, S. Middleton *J. Chem. Soc.* 791 (1956).
- ³³R. P. Dickinson, B. Iddon *Ibid. (C)* 2733 (1968).