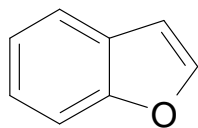
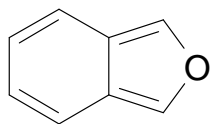


5. Hétérocycles à cinq membres avec un hétéroatome accolés au benzène

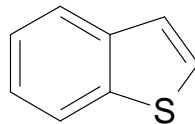
La condensation d'un noyau benzénique avec le furane, le thiophène ou le pyrrole donne les hétérocycles suivants :



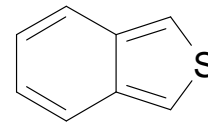
benzo[*b*]furane
(coumarone)



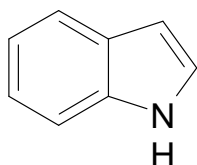
isobenzofurane
(benzo[*c*]furane)



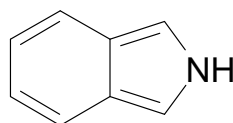
benzo[*b*]thiophène
(thionaphtène)



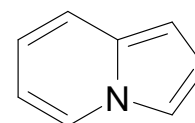
benzo[*c*]thiophène
(isothionaphtène)



indole
(benzo[*b*]pyrrole)



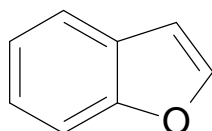
isoindole
(benzo[*c*]pyrrole)



pyrrolo[1,2-*a*]pyridine
indolizine

Les dérivés benzo[*c*] (isomères des benzo[*b*]) ne sont pas plus des benzoïdes, ils sont plutôt des *ortho*-quinoïdes avec un caractère 1,3-diène (pas de π sextet électronique dans le benzène). Indolizine avec son caractère aromatique peut être pris aussi bien qu'un dérivé du pyrrole qu'un dérivé de la pyridine.

5.1. Benzo[*b*]furane

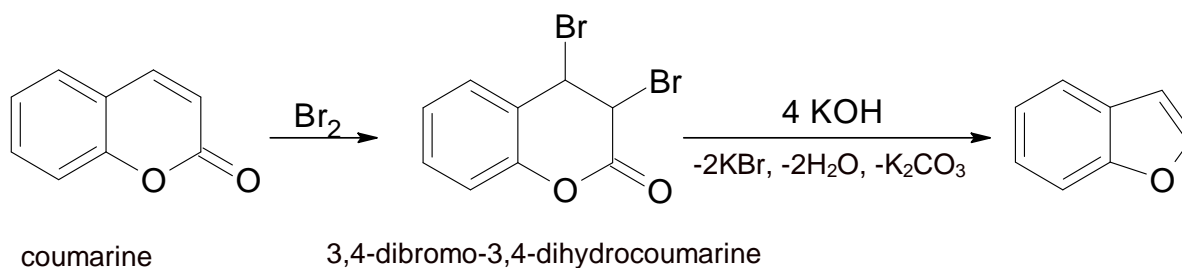


C'est une huile incolore et insoluble dans l'eau. $t_{\text{éb}}=175-177^\circ\text{C}$. Il se rencontre dans le goudron de la houille.

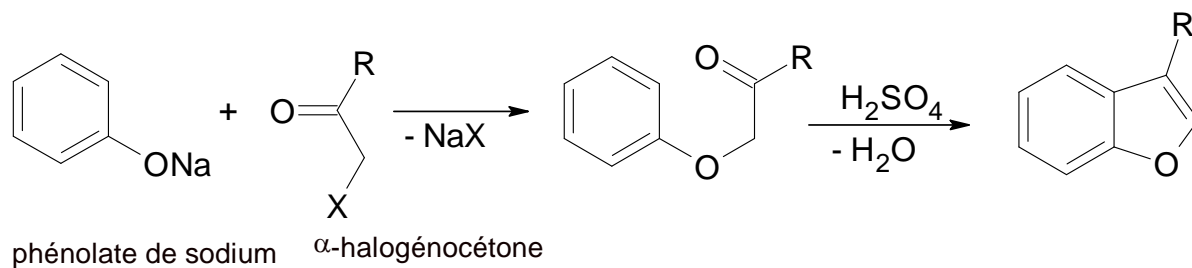
Préparation.

Le benzo[*b*]furane a été obtenu pour la 1^{ère} fois à partir de la coumarine comme suit :

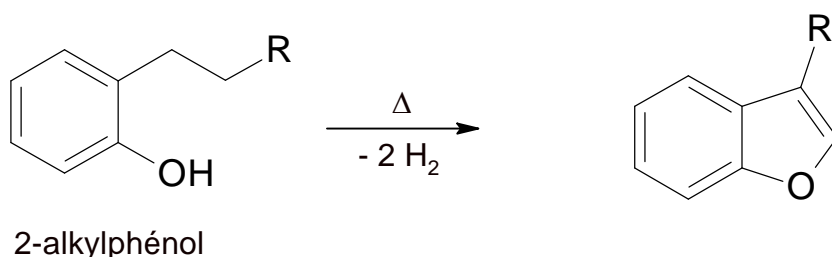
a)



b)



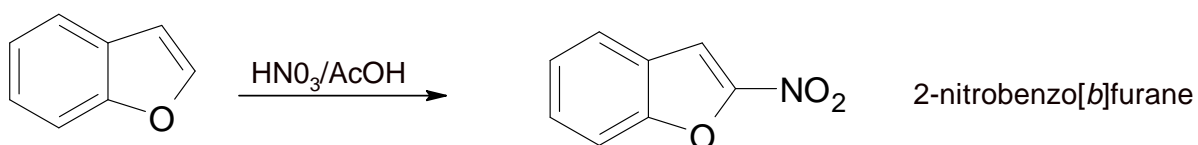
c)



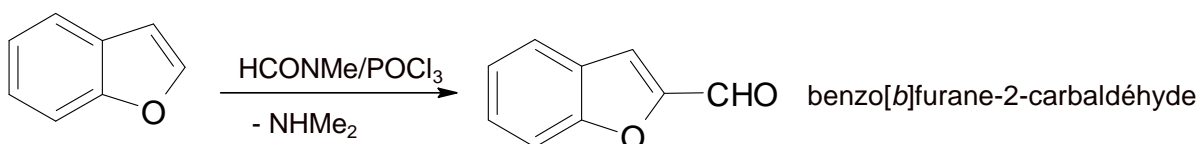
Propriétés chimiques

Les réactions de substitution électrophile ne sont pas régiosélectives. Les dérivés substitués donnent des réactions dont l'orientation est souvent difficilement prévisible.

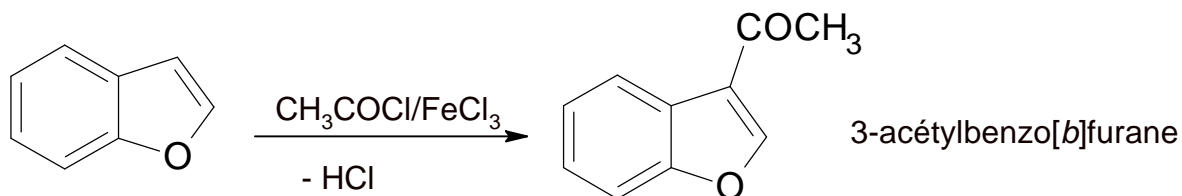
- Nitration



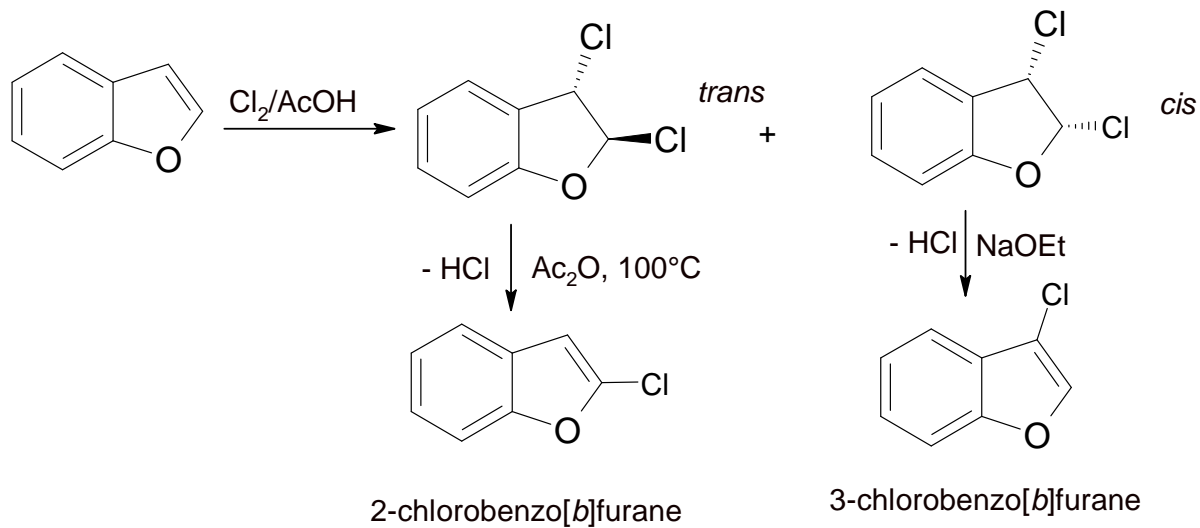
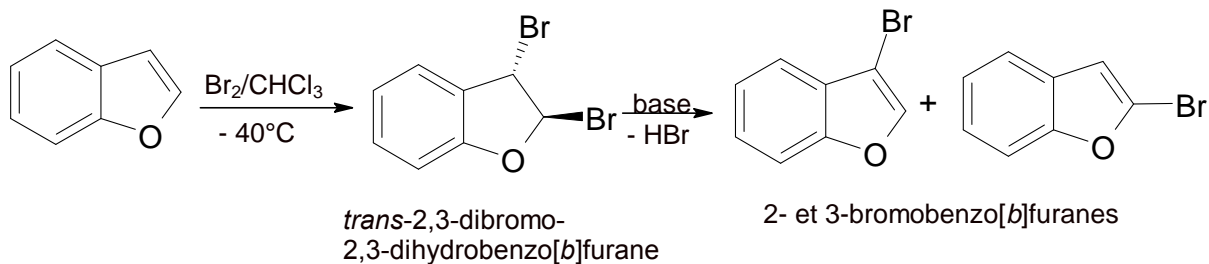
- Formylation de Vilsmeier-Haack



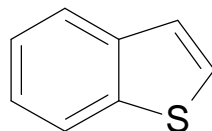
- Acylation



- Halogénéation



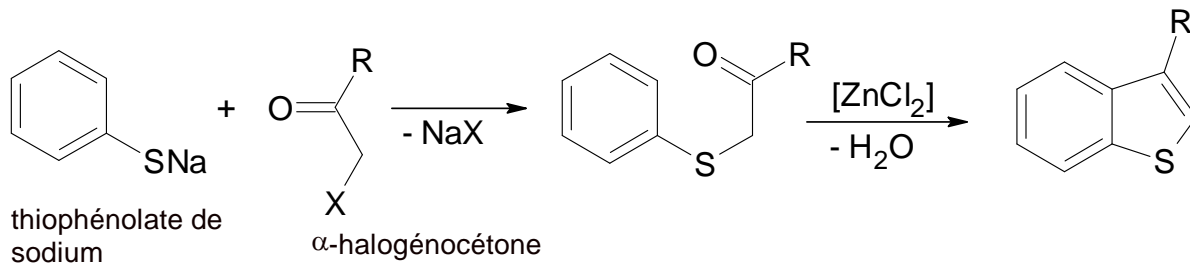
5.2. Benzo[*b*]thiophène



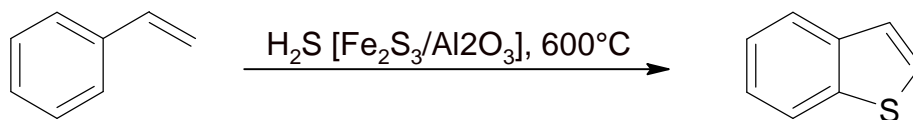
Il forme des cristaux incolores avec l'odeur de naphthalène, $t_f=32^{\circ}\text{C}$. Il se rencontre dans le goudron de la houille et dans les graines de café grillées.

Préparation

a)

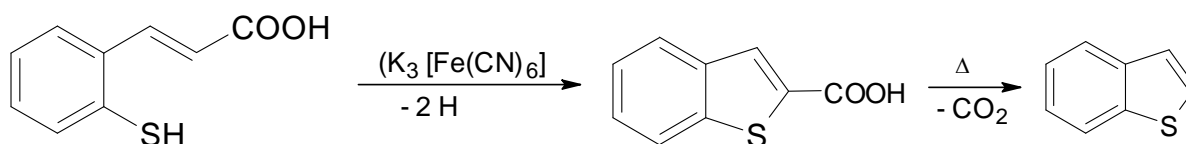


b) Techniquement il est obtenu comme suit :



styrène

c) A l'échelle du laboratoire comme suit :

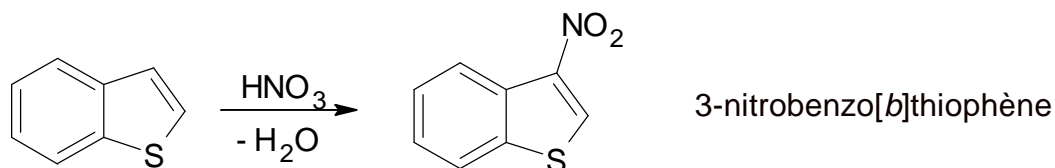


acide 2-mercaptocinnamique

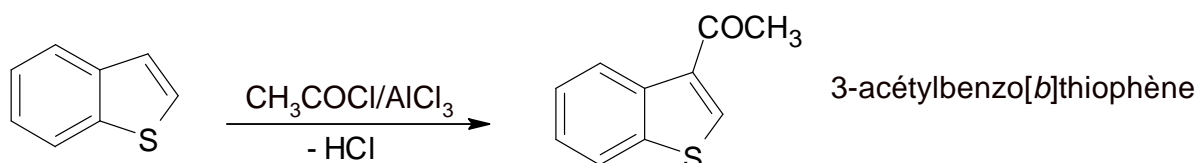
Propriétés chimiques

Les réactions de substitution sur le benzo[*b*]thiophène sont plus lentes que celles sur le thiophène et encore un peu plus lentes que celles sur le benzo[*b*]furane. En outre la régiosélectivité est moindre. Il se forme des mélanges. Cependant c'est la position 3 qui est la plus attaquée.

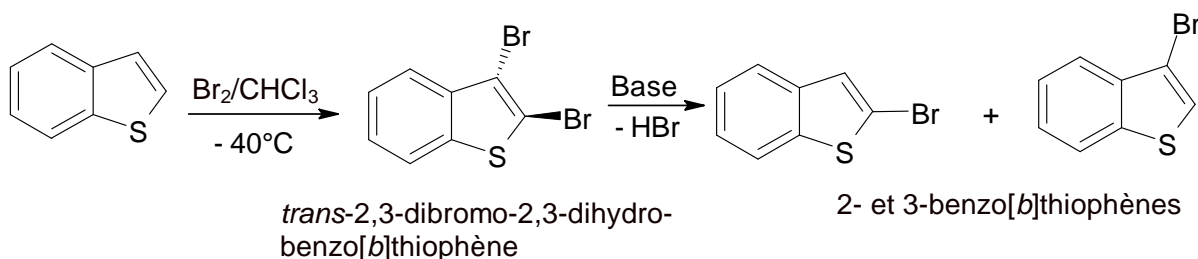
- Nitration



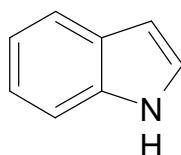
- Acylation



- Bromation



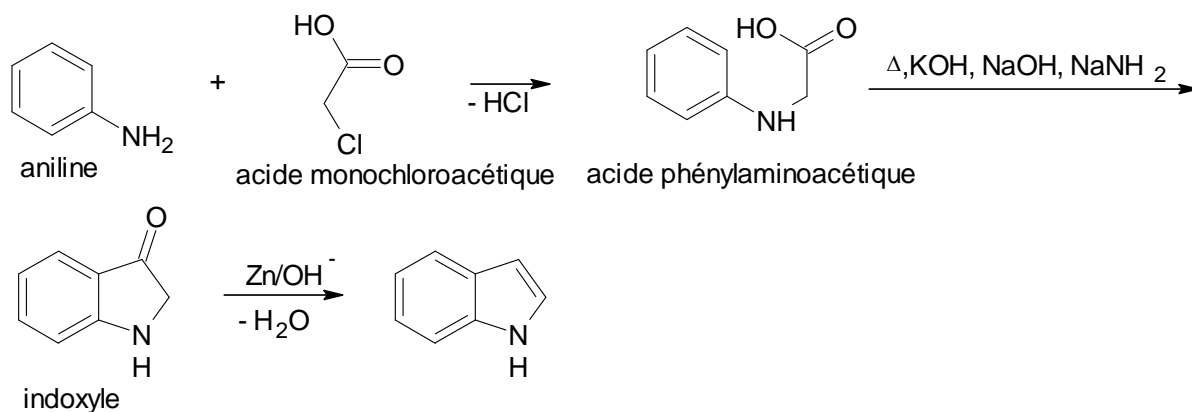
5. 3. Indole



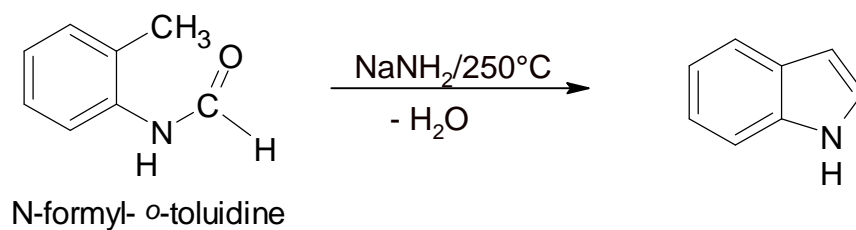
Il forme des cristaux incolores, $t_f=52^\circ\text{C}$. Il se rencontre dans le goudron de la houille et dans l'huile essentielle des fleurs de jasmin. Concentré il a une odeur désagréable (odeur des matières fécales) mais dilué il a une odeur agréable fleurie de jasmin.

Préparation

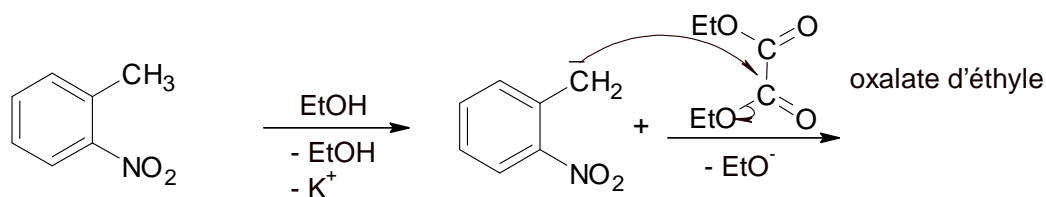
a) A partir de l'indoxyle (indol-3(2H)-one) qui est synthétisé comme suit :



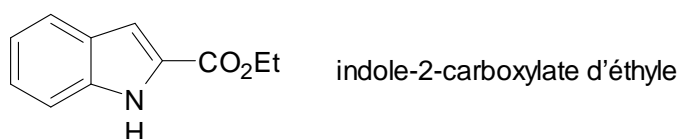
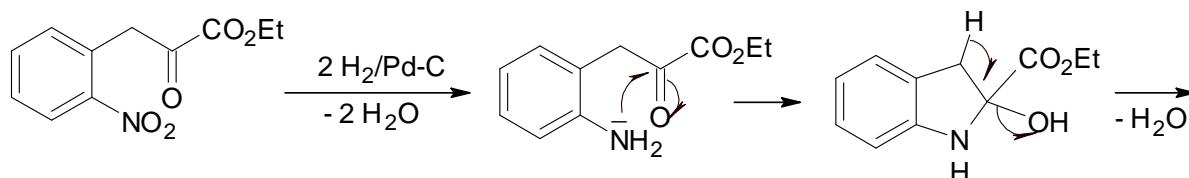
b) Synthèse de Madelung



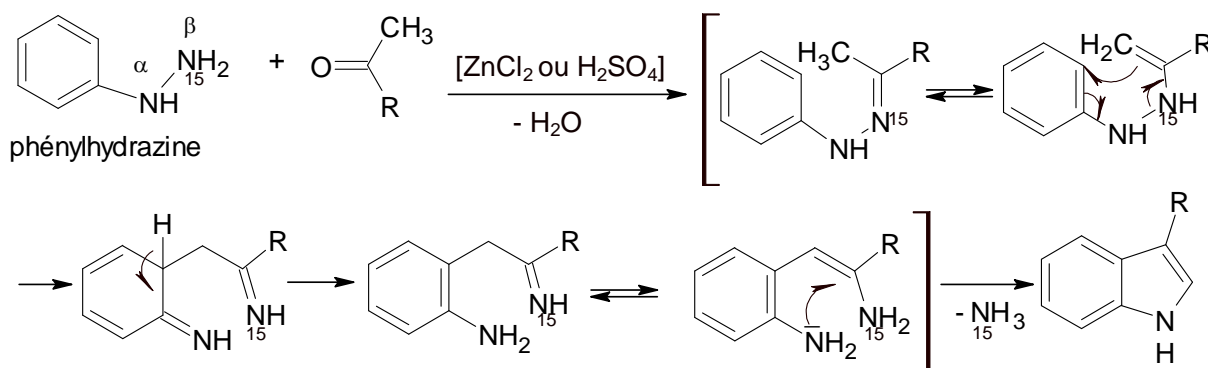
c) Synthèse de Reiser



N-formyl- *o*-toluidine

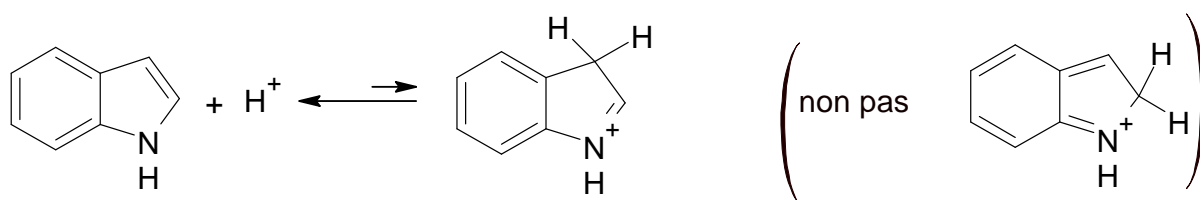


d) Synthèse de Fischer (la plus utilisée)



Propriétés chimiques

L'indole est moins basique que le pyrrole. Il fixe un proton à la position 3 et garde ainsi la structure benzoïde π sextet électronique dans le benzène.

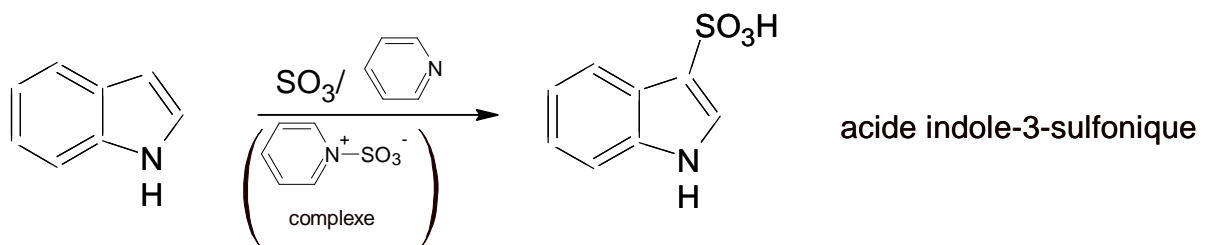
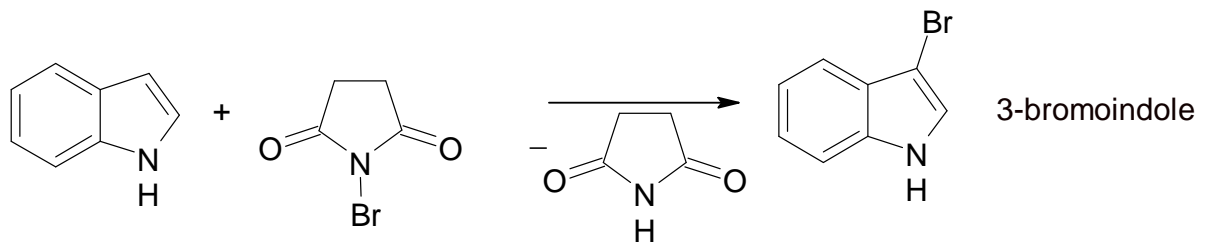
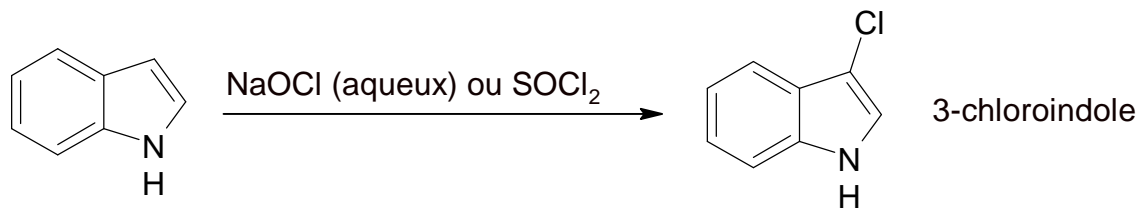


Réactions de substitution

L'indole réagit avec les électrophiles plus lentement que le pyrrole mais plus rapidement que le benzo[*b*]thiophène et le benzo[*b*]furane.

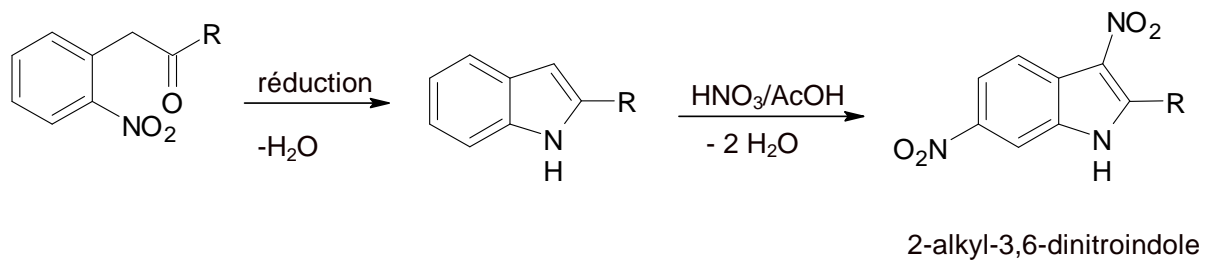
A l'inverse du pyrrole et du benzo[*b*]furane la substitution électrophile a lieu à la position 3.

- Halogénéation

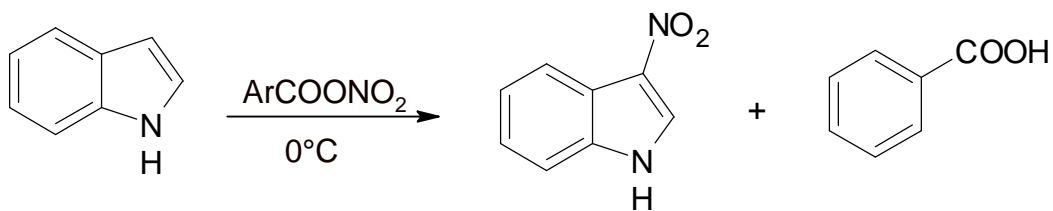
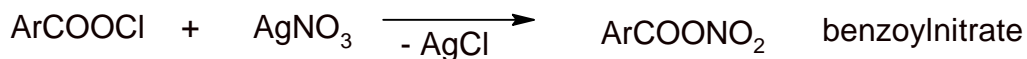


- Nitration

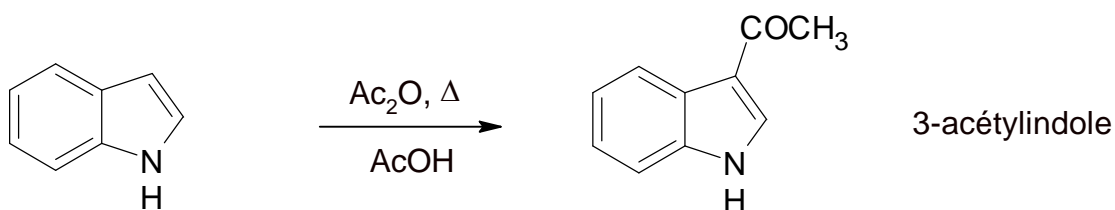
L'action de l'acide nitrique sur l'indole oxyde le cycle pyrrole et mène à une polymérisation. Mais l'indole substitué à la position 2 réagit avec l'acide nitrique dans l'acide acétique.



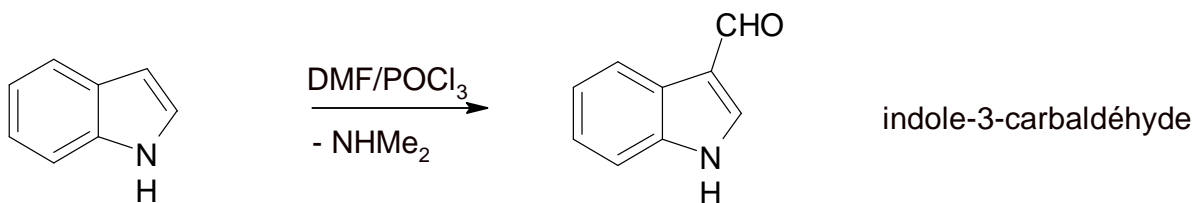
L'indole non substitué peut être nitré avec le benzoynitrate à 0°C .



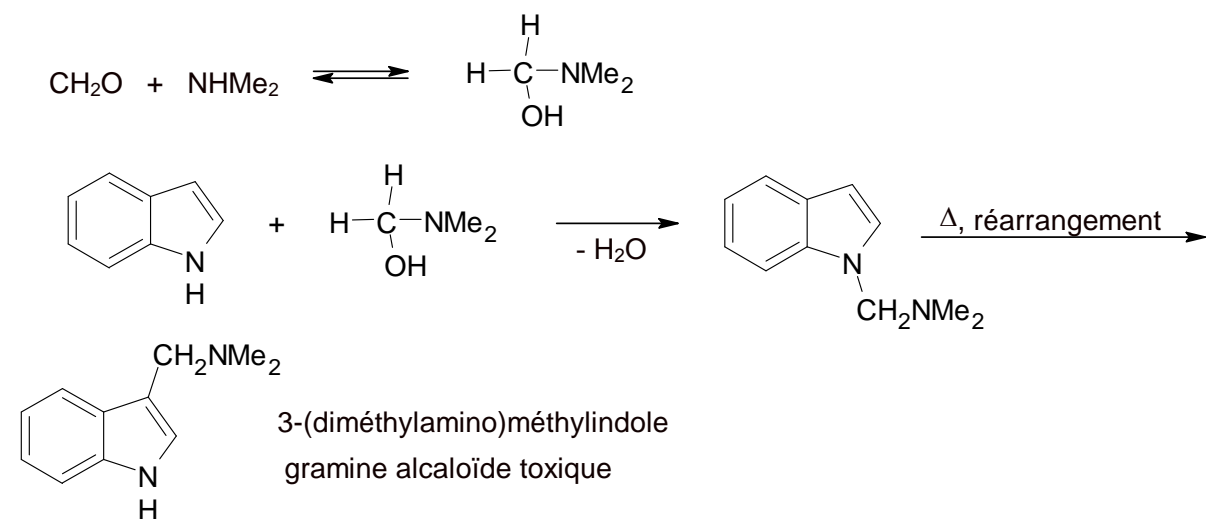
- Acylation



- Formylation de Vilsmeier-Haack

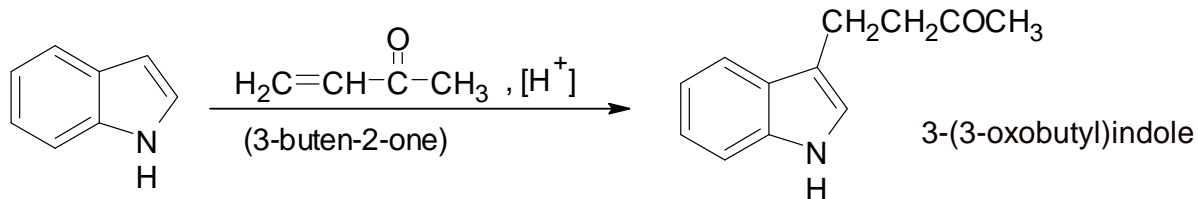


- Réaction de Mannich

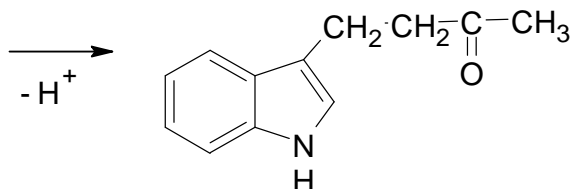
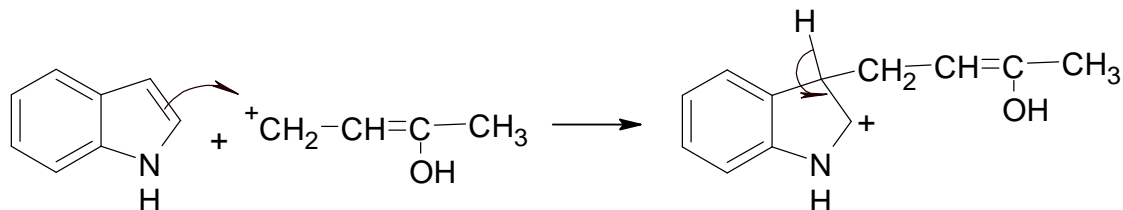
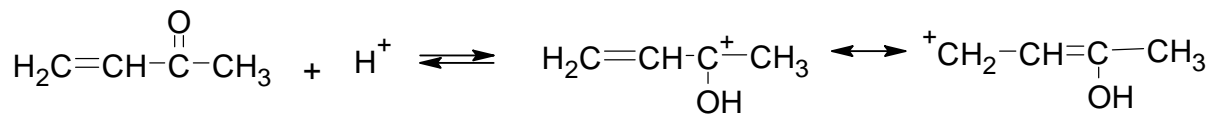


Réactions d'addition

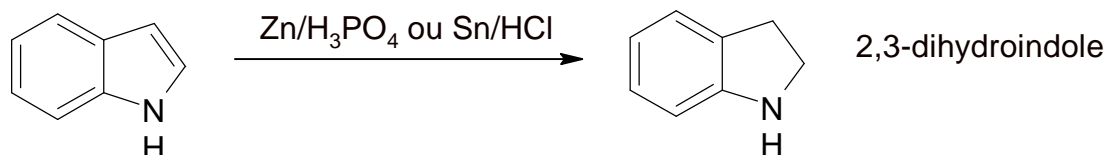
- Addition de Michael



Mécanisme



- Réduction



- Oxydation

