

Jean-Pierre Monhéard*

Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire,
U.E.R. Sciences, 23 rue du Docteur Paul Michelon,
F-42023 Saint-Etienne Cédex, France

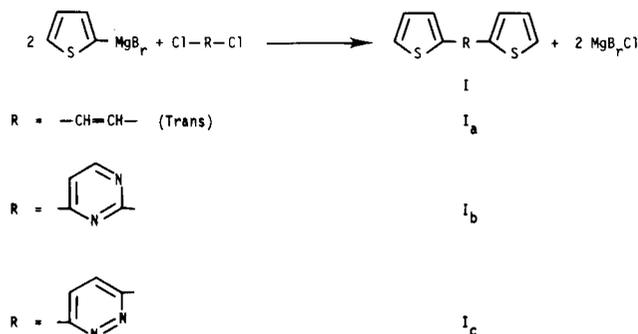
Jean-Claude Dubois

Thomson C.S.F. Laboratoire Central de Recherches,
Domaine de Corbeville, P.B. 10,
F-91401 Orsay Cédex, France
Reçu le 7 Septembre 1984

La condensation du réactif de Grignard du bromo-2-thiophène avec les dérivés bihalogénés, tels que le dichloro-1,2-éthène (*Z*), la dichloro-2,4-pyrimidine et la dichloro-3,6-pyridazine, en présence de catalyseur à base de métal de transition permet d'obtenir, en une seule étape, des dérivés polycycliques, comportant deux noyaux thiophènes.

J. Heterocyclic Chem., **22**, 719 (1985).

La polymérisation électrochimique d'hétérocycles a fait l'objet de divers travaux; elle s'effectue par l'intermédiaire des deux hydrogènes mobiles en α de l'hétéroatome et a été réalisée avec le pyrrole [1], le thiophène [2], le sélénothiophène [3], ainsi qu'avec des systèmes bicycliques tels que le bithiophène-2,2' [4] ou le bisélénothiophène-2,2' [5]. Les polymères obtenus, dopés par un perchlorate, présentent, le plus souvent, de bonnes propriétés conductrices ainsi qu'un caractère électrochrome. Afin d'étudier les facteurs régissant la polymérisation électrochimique, nous nous sommes intéressés à une méthode de synthèse rapide de composés comportant deux noyaux thiophènes, séparés par une double liaison ou un hétérocycle; il a été récemment publié les préparations du dithiényl-2-furanne-2,5 [6] et du dithiényl-2-pyrrole-2,5 [7]. Nous avons synthétisé le transdithiényl-2-éthène-1,2 (*I_a*), ainsi que les dithiényl-2-pyrimidine-2,4 (*I_b*) et dithiényl-2-pyridazine-3,6 (*I_c*). Le dithiényl-2-éthène-1,2 a été obtenu par des auteurs soviétiques [8], par une condensation de type Wittig entre un sel de phosphonium du thiophène chlorométhyl-2 et le thiophène carboxaldéhyde-2 avec des rendements d'environ 50%. Il peut être également préparé par réaction du thiényl-2-diméthylphosphonate sur le thiophène carboxaldéhyde-2 avec un rendement de 68% [9], par réarrangement de Cope du thiényl-2-cyclopropane vinyle-2 [10] en faibles rendements, ou encore par thermolyse, du sel de sodium de la tosylhydrazone du thiényl-2-carboxaldéhyde [11], et du thiényl-2-diazométhane [12] en donnant, cependant, un mélange d'isomère *cis* et *trans*. Les dithiényl-2-pyrimidine-2,4 et pyridazine 3,6 ne semblent pas avoir été décrits; cependant, la préparation de dithiényl-2-pyrimidine-2,4 substitués en position 6 du cycle pyrimidique a été réalisée par condensation d' α -oxocétène avec un carboxamide [13].



Nous avons appliqué la réaction de couplage d'un réactif de Grignard [14] [15] avec un dérivé bihalogéné en présence d'un catalyseur à base de métal de transition, le dichloro(bis diphénylphosphinopropane-1,3) nickel II (NiDPP).

Pour les trois produits *I_a*, *I_b*, *I_c*, les rendements bruts, avant purification, sont d'environ 90%. Cependant, cette méthode de couplage n'est pas applicable à tous les hétérocycles: les réactions du magnésien de l'iodo-2-sélénothiophène dans le tétrahydrofurane avec l'iodo-2-sélénothiophène ou le bromo-2-thiophène, ou du dérivé de Grignard du pyrrole avec le bromo-2-thiophène ont toutes deux échoué.

Les études de polymérisation électrochimique et des propriétés des polymères sont en cours.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer Hitachi R25A. Les points de fusion ont été mesurés sur un banc Köfler préalablement étalonné. Les dichloro-1,2-éthène (*trans*), dichloro-2,4-pyrimidine, dichloro-3,6-pyridazine ainsi que le bromo-2-thiophène sont des produits commerciaux (Aldrich). Les microanalyses ont été effectuées au service central d'analyse du C.N.R.S. à Vernaison, France.

Dithiényle-2-éthène-1,2 (I_a).

On ajoute, sous courant d'azote, 0,1 mole de bromo-2-thiophène dans 40 ml d'éther anhydre à 2,3 g de magnésium en poudre, en suspension dans l'éther (10 ml). Après disparition complète du magnésium, on introduit 100 mg de catalyseur (NiDPP) préparés selon [14]; le ballon tricol est refroidi par un mélange glace-sel et environ 0,05 mole de dichloro-1,2-éthène (4,85 g), dissous dans 30 ml d'éther anhydre, sont alors versés goutte à goutte, durant trente minutes; l'introduction directe du dérivé bichloré provoque une violente réaction exothermique. Le mélange est ensuite progressivement réchauffé, puis porté à reflux durant deux heures, et laissé au repos quarante-huit heures, à température ambiante. La solution brunâtre est ensuite versée dans 100 ml d'eau + 2 ml d'acide chlorhydrique concentré, extraite à l'éther, puis séchée. Après évaporation du solvant, on obtient 8 g de produit brun. Le produit est purifié par recristallisation dans un mélange alcool-eau (30%) et devient jaune clair, $F = 133-134^\circ$ Litt [8] 133° ; rmn (deutériorchloroforme): δ ppm 7,20 (multiplet 6 H), 6,98 (singulet 2 H, CH=CH-).

Anal. Calculé pour $C_{10}H_8S_2$: C, 62,50; H, 4,16; S, 33,33. Trouvé: C, 62,53; H, 4,11; S, 33,15.

Dithiényle-2-pyrimidine-2,4 (I_b).

Le mode opératoire est identique; le rendement en produit brut (huile) est de 85%; après une journée à -18° dans le méthanol additionné d'eau, l'huile précipite sous forme d'aiguilles jaune foncé et est recristallisée dans un mélange méthanol-eau (30%), $F = 79-80^\circ$; rmn (deutériorchloroforme): δ ppm 7,15 (multiplet, 3 H), 7,50 (doublet, 2 H, $J = 6$ Hz), 7,80 (doublet, 1 H, $J = 5$ Hz), 8,15 (doublet, 1 H, $J = 4$ Hz), 8,60 (doublet, 1 H, $J = 4$ Hz).

Anal. Calculé pour $C_{12}H_8N_2S_2$: C, 59,01; H, 3,28; N, 11,47; S, 26,23. Trouvé: C, 58,97; H, 3,38; N, 11,37; S, 26,28.

Dithiényle-2-pyridazine 3,6 (I_c).

Le mode opératoire est identique; cependant, la réaction est entièrement effectuée à température ambiante pour éviter la formation de polymère. Après 48 heures d'agitation, le mélange est filtré, lavé à l'eau acidulée; le rendement en produit brut est de 90%. Le composé, insoluble dans l'éther, est recristallisé dans un mélange acétone-eau, $F = 175-176^\circ$; rmn (deutériorchloroforme): δ ppm 7,10 à 7,30 (multiplet, 2 H), 7,40 à 7,85 (multiplet, 6 H).

Anal. Calculé pour $C_{12}H_8N_2S_2$: C, 59,01; H, 3,27; N, 11,47; S, 26,23. Trouvé: C, 59,17; H, 3,19; N, 11,32; S, 26,00.

Remerciement.

Ce travail a bénéficié d'une aide du Centre National d'Etudes des Télécommunications, dans le cadre d'un contrat 83 35081 "Polymères Electrochromes".

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] A. F. Diaz, *Chem. Script.*, **17**, 145 (1981).
- [2] K. Kaneto, K. Yoshino et Y. Inuishi, *J. Appl. Phys.*, **21**, 576 (1982).
- [3] K. Yoshino, K. Kaneto, S. Inoue et K. Tsukagoshi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**, 698 (1983).
- [4] M. Gazard, J. C. Dubois, M. Champagne, F. Garnier et G. Tourrillon, *J. Electroanal. Chem.*, **148**, 299 (1983).
- [5] M. Gazard, J. P. Monthéard, M. Champagne et J. C. Dubois, *Brev. Fr.*, 83 17314 (1983).
- [6] J. Kagan et S. K. Arora, *Heterocycles*, **20**, 1941 (1983).
- [7] H. Wyndberg et J. Metselaar, *Synth. Commun.*, **14**, 1 (1984).
- [8] Y. K. Yur'ev et D. Eckhardt, *Zh. Obshch. Khim.*, **31**, 3356 (1961); *Chem. Abstr.*, **62**, 4661 (1962).
- [9] A. A. Zimmerman, C. M. Orlando, Jr., M. H. Gianni et K. Weiss, *J. Org. Chem.*, **34**, 73 (1969).
- [10] G. Maas et C. Hummel, *Chem. Ber.*, **113**, 3679 (1980).
- [11] R. V. Hoffman, G. G. Orphanides et H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7927 (1978).
- [12] B. K. R. Shankar et H. Shechter, *Tetrahedron Letters*, 2277 (1982).
- [13] K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli et G. Theodorakis, *J. Org. Chem.*, **48**, 4841 (1983).
- [14] M. Kumada, K. Tamao et K. Sumitani, *Org. Synth.*, **58**, 127 (1978).
- [15] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajime, M. Kumada, A. Minato et K. Suzuki, *Tetrahedron*, **38**, 3347 (1982).

English Summary.

The condensation of 2-thienylmagnesium bromide with (*Z*)-1,2-dichloroethene 2,4-dichloropyrimidine, 3,6-dichloropyridazine and with a transition metal catalyst is described. The yields of these reactions are very good; 1,2-bis(2-thienyl)ethene and two new heterocyclic compounds 2,4-bis(2-thienyl)pyrimidine and 3,6-bis(2-thienyl)pyridazine were obtained in one step from commercial products.