

Michel Farnier, Michèle Brost, Bernard Hanquet et Roger Guilard\*

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au C.N.R.S (UA 33),

Faculté des Sciences "Gabriel", 6, Bd Gabriel, 21100, Dijon, France

Reçu le 9 Juillet 1985

Deux modes aisés de préparation d'azido dithiényl-1,2 éthènes sont décrits. La synthèse d'azido dithiényl-1,2 éthanes est réalisée via la métallation (*n*-Buli) suivie de l'action du tosylazide sur des bromo dithiényl-1,2 éthanes. Les structures des dérivés isolés sont établies sur la base des données rmn <sup>1</sup>H, ir et de spectrométrie de masse.

*J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 517 (1986).

Poursuivant la synthèse d'hétérocycles azotés à partir d'azides thiophéniques [1], nous avons cherché à disposer d'azido dithiényl-1,2 éthènes et éthanes pour étudier ultérieurement leurs possibilités de cyclisation.

Parmi les divers produits a priori envisageables, notre choix s'est porté sur des thiophènes  $\beta$ -substitués par le reste azide. En effet, lorsque le groupe azide est greffé en position  $\alpha$  d'un cycle thiophénique, les dérivés sont le plus souvent peu stables [2,3]. Nous décrivons successivement dans cet article la synthèse des azido dithiényl-1,2 éthènes et celle des éthanes correspondants.

#### Synthèse des azido dithiényl-1,2 éthènes, **6** et **12**.

Lorsque nous avons entrepris cette étude, aucun azido dithiényl-1,2 éthène n'avait été isolé. En revanche, un certain nombre d'halogéno (en particulier de bromo) dithiényl-1,2 éthènes avaient été synthétisés par Yom-Tov et Gronowitz [4,5,6]. Trois voies d'accès aux azido dithiényl-1,2 éthènes étaient a priori envisageables.

La première voie concernait la substitution nucléophile directe par l'ion azoture des dérivés halogénés correspondants. Compte tenu des échecs rencontrés par Gronowitz et Coll. [7] dans leurs essais de substitution nucléophile au départ des aldéhydes bromés, nous avons effectué nos essais sur les (iodo-3' thiényl-2')-1 (thiényl-2" ou -3")-2 éthènes (**2a**) ou (**2b**). Ces deux dithiényl éthènes **2a** et **2b** ont été obtenus avec un rendement de 80% par condensation de l'aldéhyde iodé **1** sur les thényl-2 ou -3 phosphonates de diéthyle en opérant dans le diméthylformamide en présence de méthanoate de sodium (Schéma 1). Mais au départ des composés **2a** et **2b**, tous nos essais de substitution nucléophile directe de l'iode par le groupe azide se sont soldés par des échecs, même en opérant dans un solvant polaire (diméthylsulfoxyde) et à température relativement élevée (140°).

La seconde voie consistait à traiter le dérivé lithié d'un halogéno dithiényl éthène par le *p*-toluènesulfonyl azide (TsN<sub>3</sub>): la condensation des thényl-2 et -3 phosphonates de diéthyle sur le bromo-3 formyl-2 thiophène **3** conduit aux dithiényl-1,2 éthènes **5a** et **5b** (Schéma 2). Ceux-ci, traités à -70° par le *n*-butyllithium puis par le *p*-toluènesulfonyl azide permettent d'accéder aux azides correspondants **6a**

et **6b** avec un rendement de 50%. A partir des dithiényl-1,2 éthènes bromés **11a** et **11b** (obtenus au départ de l'aldéhyde bromé **9**), nous isolons les azides **12a** et **12b** (Schéma 3) avec des rendements équivalents. Il convient de souligner que cette méthode avait déjà été utilisée avec succès par Spagnolo et Coll. [2,3] pour préparer divers azidothiophènes [2] et azidobithiényles [3].

La troisième voie d'accès aux azido dithiényl éthènes consistait en la condensation d'un thényl phosphonate de diéthyle sur un azido formyl thiophène selon la réaction de Wittig modifiée par Wadworth et Emmons. Les seuls ortho azido aldéhydes thiophéniques aisément accessibles en raison de leur relative stabilité sont l'azido-3 thiophénecarbaldéhyde-2 **4** obtenu selon Gronowitz et Coll. [7] avec un rendement de 65% par substitution nucléophile de l'aldéhyde bromé **3**, et l'azido-4 thiophénecarbaldéhyde-3 **10** synthétisé selon Spagnolo et Zanirato [2] à partir de l'aldéhyde bromé **9**. La condensation des azido aldéhydes **4** et **10** sur les thényl phosphonates de diéthyle a été effectuée dans le diméthylformamide en présence de méthanoate de sodium (Schémas 2 et 3): les azido dithiényl-1,2 éthènes **6a**, **6b**, **12a** et **12b** sont ainsi obtenus avec des rendements variant de 45 à 55%.

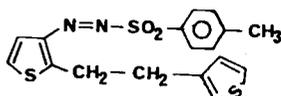
Ainsi deux des trois voies de synthèse envisagées livrent les produits recherchés avec des rendements sensiblement équivalents et peuvent être indifféremment utilisées.

#### Synthèse des azidodithiényl-1,2 éthanes, **8** et **14**.

Pour préparer les azido dithiényl-1,2 éthanes, il n'est pas possible de procéder à l'hydrogénation directe de la liaison éthylénique des azido dithiényl-1,2 éthènes car on observerait la réduction concomitante de la fonction azide. La seule possibilité de synthèse consiste donc en une hydrogénation au stade des dérivés bromés, puis en une transformation des bromo dithiényl éthanes en azides. Les bromo dithiényl-1,2 éthanes **7a**, **7b**, **13a** et **13b** sont préparés avec de très bons rendements (de l'ordre de 95%) à partir des bromo dithiényl-1,2 éthènes correspondants par hydrogénation catalytique selon la méthode utilisée par Yom-Tov et Gronowitz [4,6] en opérant en présence de tris(triphénylphosphine)rhodium(I) (TTRhCl). Par action du *n*-butyllithium suivie de celle du *p*-toluènesulfonyl

azide, les bromo dithiényl-1,2 éthanes **7a**, **7b**, **13a**, et **13b** sont transformés en les azides correspondants **8a**, **8b**, **14a** et **14b**, avec des rendements compris entre 40 et 50% (Schémas 2 et 3).

Il est à noter que, aussi bien au départ des bromo dithiényl éthènes que des bromo dithiényl éthanes, l'action de l'organolithien suivie de celle de  $\text{TsN}_3$  ne permet jamais d'obtenir l'azide correspondant avec un rendement supérieur à 50 ou 55%. Or, dans tous les cas, nous constatons la formation d'un produit secondaire insoluble dans les solvants d'éluion utilisés lors de la purification chromatographique des azides. Nous avons cherché à préciser la nature de ce produit secondaire en l'isolant dans un cas particulier: ainsi, au départ du bromo dithiényl éthane **7b**, outre l'azide **8b**, nous avons obtenu un produit **15** dont les caractéristiques analytiques et spectroscopiques sont en accord avec la structure ci-dessous:



15

Sachant que les azides organiques perdent aisément une molécule d'azote, ce dérivé résulte vraisemblablement de la condensation, après perte d'azote, d'une molécule de l'azide **8b** avec le *p*-toluènesulfonylazide. Cette condensation est imputable, pour une part, au léger excès (10%) de *p*-toluènesulfonyl azide mis en oeuvre.

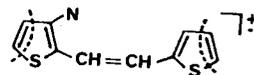
L'étude de la décomposition thermique des azido dithiényl-1,2 éthènes et éthanes synthétisés fait l'objet de l'article suivant [8].

#### Caractéristiques spectroscopiques.

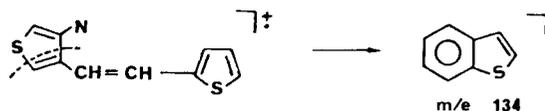
Tous les azides synthétisés présentent en infrarouge une absorption intense caractéristique située vers  $2130\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres de masse des azido dithiényl-1,2 éthènes (Tableau 1) font apparaître une différence notable entre les azides **6a** et **6b** (disubstitution 2-3) et les azides **12a** et **12b** (disubstitution 3-4). En effet, pour les azides **6a** et **6b** on observe des pics intenses à  $m/e$  205, 204 (pics de base) et 153, alors que pour les azides **12a** et **12b**, le pic à 153 est absent et le pic de base correspond à une masse de 134. Ces résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante: les pics à  $m/e$  205 et 204 correspondent aux ions  $[\text{M}-\text{N}_2]^+$  et  $[\text{M}-\text{N}_2-\text{H}]^+$ . Ces fragments sont les plus abondants pour les azides **6a** et **6b** car dans ce cas, et comme le montrera l'étude de la décomposition thermique des azido dithiényl éthènes [8], on peut envisager la formation de thiényl thiéno pyrroles selon:



En revanche, de tels arrangements moléculaires ne sont pas observés au départ des azides **12a** et **12b** dérivés de thiophènes 3,4-disubstitués. Le pic à  $m/e$  153 résulte du départ de deux fragments  $\text{C}_2\text{H}_2$  selon:



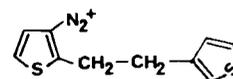
Cette fragmentation n'est pas possible dans le cas des azides **12a** et **12b**. Pour ces azides, le pic de base à  $m/e$  134 correspond très vraisemblablement, après perte préalable d'azote, à la formation d'un benzothiophène selon:



La formation de cet ion, déjà observée pour les dithiényl éthènes [9a], n'apparaîtrait qu'en très faible abondance pour les azides **6a** et **6b** en raison de la stabilisation du nitrène intermédiaire sous forme de thiéno pyrrole.

L'étude des spectres de masse des azido dithiényl-1,2 éthanes apporte moins d'informations: dans tous les cas apparaît un pic de base à  $m/e$  97 dû au cation thiopyrilium [9b] dont la formation est également observée pour les halogéno dithiényl éthanes.

Pour le *p*-toluènesulfonyldiazo dithiényléthane **15**, le pic moléculaire n'apparaît pas sur le spectre de masse, mais on relève la présence de deux fragments abondants à  $m/e$  97 (cation thiopyrilium) et  $m/e$  221 (pic de base) correspondant à l'ion:



En  $\text{rnm } ^1\text{H}$ , comme pour les bromo dithiényl éthènes et éthanes déjà décrits par Yom-Tov et Gronowitz [4,6], il est souvent impossible d'attribuer complètement les signaux observés car les protons éthyléniques et ceux des deux cycles thiophéniques résonnent dans la même zone de fréquence. Les attributions indiquées dans la partie expérimentale tiennent compte des valeurs des constantes de couplage observées classiquement en série thiophénique et du blindage induit par un groupe azide sur les protons

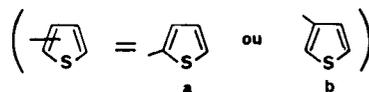
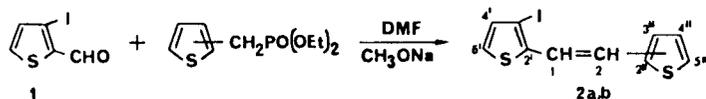


Schéma 1

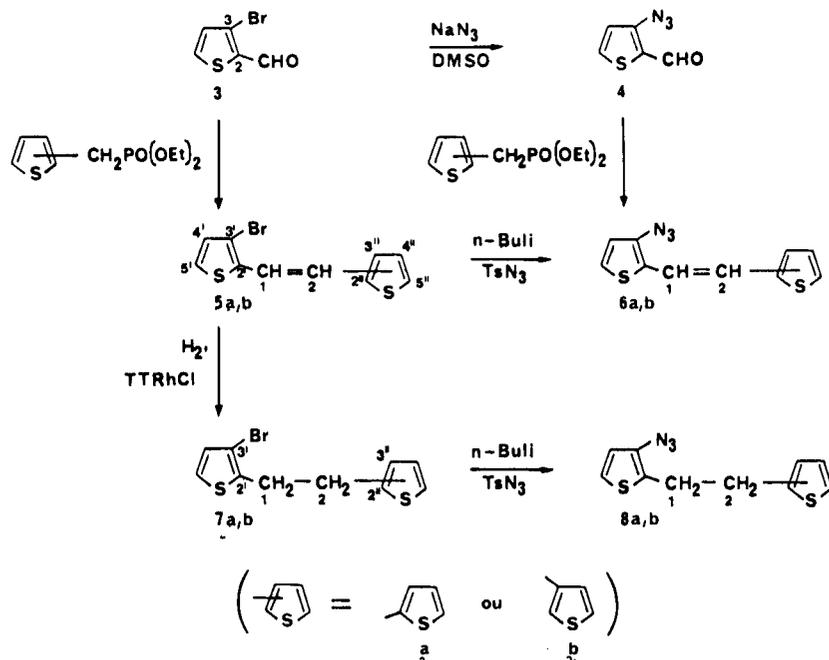


Schéma 2

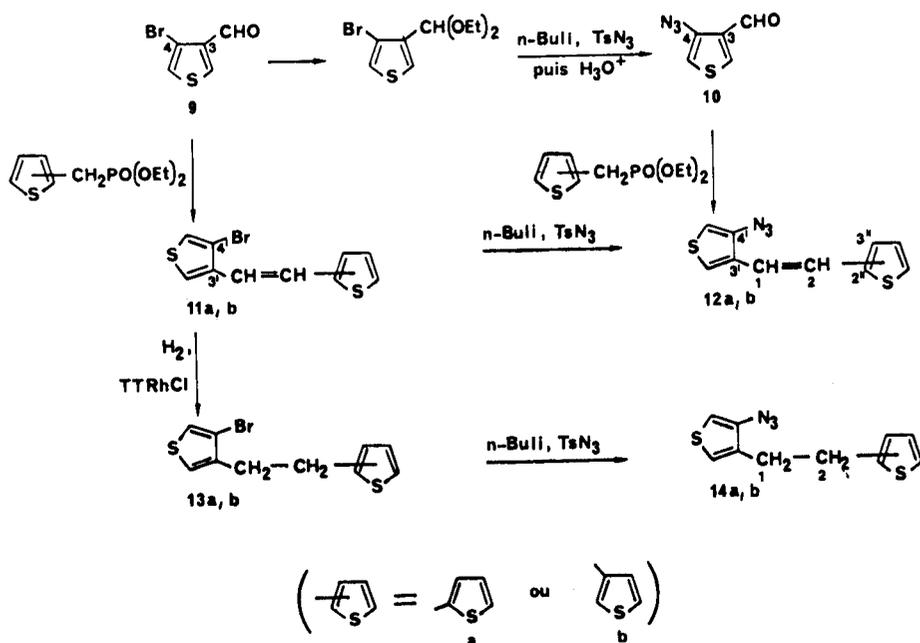


Schéma 3

thiophéniques situés en ortho. Cet effet est mis en évidence à partir du spectre de l'azido-3 thiophène relevé dans le deutériochloroforme: on note un blindage de 0,51 ppm pour  $H_2$  ( $\delta = 6,79$  ppm) et de 0,28 ppm pour  $H_4$  ( $\delta = 6,82$  ppm). Dans le cas des azides **6b**, **12a** et **12b**, la constante de couplage entre les protons  $H_1$  et  $H_2$  peut être

précisée et sa valeur (16,1 à 16,3 Hz) permet de conclure à une configuration E des deux cycles thiophéniques par rapport à la double liaison éthylénique. A noter qu'après recristallisation, et comme pour les bromo dithiényl éthènes [6], les isomères E sont isolés à l'état pur.

Tableau 1

Principaux ions de fragmentation des azido dithiényl éthènes

Composé No.	m/e	233 (M <sup>+</sup> )	205	204	153	134
<b>6a</b>	1	26	72	100	81	7
<b>6b</b>	1	44	100	93	67	8
<b>12a</b>	1	32	37	66	0	100
<b>12b</b>	1	40	46	77	0	100

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été déterminés sur un blanc de Kofler et ne sont pas corrigés. Les spectres ir ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman 4240 à partir de dispersions à 1% dans l'iodure de césium. Les spectres de masse ont été obtenus sur appareil Finnigan 3300 (70 eV, 0,4 mA). Les spectres de rmn ont été relevés à 100 MHz sur un appareil Jeol FX 100. Les valeurs de  $\delta$  sont exprimées en ppm, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne (s: singulet, d: doublet, m: multiplet). Les analyses ont été effectuées par le Laboratoire Central de Microanalyses du C.N.R.S.

Les dérivés thiophéniques de départ ont été préparés par les méthodes citées en référence: bromo-3 thiophénecarbaldéhyde-2 (**3**) et bromo-4 thiophénecarbaldéhyde-3 (**9**) [10]; iodo-3 thiophénecarbaldéhyde-2 (**1**) [11]; azido-3 thiophénecarbaldéhyde-2 (**4**) [7]; azido-4 thiophénecarbaldéhyde-3 (**10**) [2]; thényl-2 et thényl-3 phosphonates de diéthyle [4].

Procédé général de synthèse des halogéno dithiényl-1,2 éthènes **2**, **5**, **11**.

La synthèse des bromo dithiényl-1,2 éthènes (**5a**), (**11a**) et (**11b**) avait déjà été décrite par Yom-Tov et Gronowitz [4,6]. Les halogéno dithiényl-1,2 éthènes originaux ont été préparés selon le mode opératoire proposé par ces auteurs:

(Iodo-3' thiényl-2'')-1 (thiényl-2'')-2 éthène (**2a**).

Une solution de 11,9 g (0,05 mole) d'iodo-3 thiophénecarbaldéhyde-2 (**1**) et 11,7 g (0,05 mole) de thényl-2 phosphonate de diéthyle dans 50 ml de *N,N*-diméthylformamide est additionnée goutte à goutte, à 0°, à une suspension de 4,05 g (0,075 mole) de méthanoate de sodium dans 35 ml de *N,N*-diméthylformamide. A la fin de l'addition, l'agitation est maintenue 30 minutes à 0°, puis 5 heures à température ambiante. Après hydrolyse par de l'eau glacée, on extrait à l'éther. La phase étherée est traitée par une solution normale de bisulfite de sodium, puis lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée et évaporée. Le résidu est élué sur colonne d'acide silicique par le mélange éther-hexane (1/4). On recueille 12,7 g (rendement 80%) du composé **2a**,  $F = 65^\circ$  (solvant de recristallisation/éther:hexane, 1:5); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  6,95-7,29 (m, 7H).

*Anal.* Calculé pour  $C_{10}H_7IS_2$ : C, 37,74; H, 2,22; S, 20,15; I, 39,88. Trouvé: C, 37,75; H, 2,10; S, 20,13; I, 39,88.

(Iodo-3' thiényl-2'')-1 (thiényl-3'')-2 éthène (**2b**).

Ce composé est obtenu avec un rendement de 80% à partir de 11,9 g (0,05 mole) de l'aldéhyde **1** et 11,7 g (0,05 mole) de thényl-3 phosphonate de diéthyle,  $F = 60^\circ$  (solvant de recristallisation/éther:hexane, 1:5); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$ , 7,02 (s, H-1 et H-2, 2H), 7,05 (d, H-4', 1H), 7,15 (d, H-5', 1H,  $J_{4'5'} = 5,4$  Hz), 7,29-7,36 (m, H-2'' H-4'' et H-5'', 3H).

*Anal.* Calculé pour  $C_{10}H_7IS_2$ : C, 37,74; H, 2,22; S, 20,15; I, 39,88. Trouvé: C, 37,51; H, 2,39; S, 19,96; I, 39,70.

(Bromo-3' thiényl-2'')-1 (thiényl-3'')-2 éthène (**5b**).

Après élution sur silice par le mélange chlorure de méthylène-éther de pétrole (1/10) et recristallisation dans l'éthanol, on recueille le composé **5b** avec un rendement de 50%,  $F = 41^\circ$ ; rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  6,96 (d, H-4', 1H), 6,98 (d, H-2, 1H), 7,10 (2d, H-1, 1H,  $J_{12} = 16,1$  Hz,  $J_{15'} = 0,6$  Hz), 7,14 (m, H-5', 1H,  $J_{4'5'} = 5,3$  Hz), 7,25-7,36 (m, H-2'' H-4'' et

H-5'', 3H).

*Anal.* Calculé pour  $C_{10}H_7BrS_2$ : C, 44,28; H, 2,60; S, 23,65; Br, 29,47. Trouvé: C, 44,03; H, 2,59; S, 23,51; Br, 29,65.

Synthèse des halogéno dithiényl-1,2 éthanes, **7** et **13**.

Les bromo dithiényl-1,2 éthanes (**7a**), (**13a**) et (**13b**) ont été préparés selon les modalités décrites dans la littérature [4,6].

(Bromo-3' thiényl-2'')-1 (thiényl-3'')-2 éthane (**7b**).

Le composé **7b** est obtenu avec un rendement de 95% par hydrogénation catalytique en présence du chlorure de tris(triphénylphosphine)rhodium(I) selon le mode opératoire préconisé par Yom-Tov et Gronowitz [4,6]; spectre de masse: 274 (M+2<sup>+</sup>, 3), 272 (M<sup>+</sup>, 4), 193 (M-Br<sup>+</sup>, 14), 97 (100); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  2,93 (s,  $CH_2CH_2$ , 4H), 6,89-7,29 (m, 5H).

*Anal.* Calculé pour  $C_{10}H_9BrS_2$ : C, 43,96; H, 3,32; S, 23,47; Br, 29,25. Trouvé: C, 44,12; H, 3,53; S, 23,51; Br, 29,47.

Synthèse des azido dithiényl-1,2 éthènes, **6** et **12**.

Chaque azido dithiényl-1,2 éthène a été préparé selon deux voies: action du *n*-butyllithium, puis du tosyl azide sur les bromo dithiényl-1,2 éthènes (méthode A) et condensation d'un thényl phosphonate de diéthyle sur un azido aldéhyde thiophénique (méthode B).

(Azido-3' thiényl-2'')-1 (thiényl-2'')-2 éthène (**6a**).

Méthode A.

A une solution de 8,13 g (0,03 mole) de **5a** dans 50 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte, sous agitation et à  $-70^\circ$ , 0,033 mole de *n*-butyllithium dans l'éther anhydre. L'agitation est maintenue 45 minutes à  $-70^\circ$  avant d'introduire goutte à goutte une solution de 6,5 g (0,033 mole) de *p*-toluènesulfonyl azide dans 50 ml d'éther anhydre. A la fin de l'addition, on poursuit l'agitation 5 heures à  $-70^\circ$ , puis on laisse revenir le milieu réactionnel vers 0° et on verse sur 200 ml d'une solution normale de bisulfite de sodium. La phase étherée est décantée et la phase aqueuse extraite à l'éther. Les phases étherées sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité, séchées, et évaporées. Le résidu est élué sur colonne d'acide silicique par le mélange chlorure de méthylène-hexane (1/9). On isole après recristallisation dans l'hexane, 3,5 g (rendement 50%) de l'azide **6a**,  $F = 65^\circ$  déc; ir: 2130  $cm^{-1}$  ( $N_3$ ); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  6,85-7,18 (m, 7H).

*Anal.* Calculé pour  $C_{10}H_7N_3S_2$ : C, 51,48; H, 3,02. Trouvé: C, 51,80; H, 3,21.

Méthode B.

A 1,62 g (0,03 mole) de méthanoate de sodium dans 15 ml de *N,N*-diméthylformamide, on ajoute goutte à goutte et à 0°, une solution de 3,06 g (0,02 mole) de l'azide **4** et 4,68 g (0,02 mole) de thényl-2 phosphonate de diéthyle dans 25 ml de *N,N*-diméthylformamide. A la fin de l'addition, l'agitation est maintenue 30 minutes à 0°, puis 2 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est versé sur 200 ml d'eau glacée puis extrait à l'éther. La phase étherée est lavée par une solution normale de bisulfite de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité, séchée et évaporée. Le résidu est chromatographié sur acide silicique (éluant/éther:hexane, 1:3) et on obtient 2,4 g (rendement 52%) de l'azide **6a** qui a un point de fusion et des caractéristiques spectroscopiques identiques à celles du produit obtenu par le méthode A.

(Azido-3' thiényl-2'')-1 (thényl-3'')-2 éthène (**6b**).

Selon les procédés décrits pour l'obtention de l'azide **6a**, le composé **6b** est obtenu avec des rendements de 50% (méthode A) et 45% (méthode B),  $F = 74^\circ$  (solvant de recristallisation:hexane); ir: 2120  $cm^{-1}$  ( $N_3$ ); rmn (deutériorchloroforme):  $\delta$  6,86 (d, H-2, 1H,  $J_{12} = 16,1$  Hz), 6,89 (d, H-4', 1H,  $J_{4'5'} = 5,4$  Hz), 6,99 (2d, H-1, 1H,  $J_{15'} = 0,6$  Hz), 7,16 (m, H-5', 1H), 7,22-7,31 (m, H-2'' H-4'' et H-5'', 3H).

*Anal.* Calculé pour  $C_{10}H_7N_3S_2$ : C, 51,48; H, 3,02. Trouvé: C, 51,81; H, 3,00.

(Azido-4' thiényl-3'')-1 (thiényl-2'')-2 éthène (**12a**).

Après élution sur acide silicique par un mélange éther-hexane (1/2) et

recristallisation (éther/hexane, 1/3), on recueille l'azide **12a** avec des rendements de 45% (méthode A) et 55% (méthode B),  $F = 58^\circ$ ; ir: 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  6,75 (d, H-1, 1H,  $J_{12} = 16,2$  Hz), 6,86 (2d, H-5', 1H,  $J_{2'5'} = 3,3$  Hz,  $J_{15'} = 0,3$  Hz), 6,92-7,36 (m, H-2 H-2' H-3'' H-4'' et H-5'', 5H).

*Anal.* Calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$ : C, 51,48; H, 3,02. Trouvé: C, 51,39; H, 3,04.

(Azido-4' thiényl-3'')-1 (thiényl-3'')-2 éthène (**12b**).

Après élution sur silice par un mélange chlorure de méthylène-éther de pétrole (1/10) et recristallisation dans le mélange éther-hexane (1/2), on isole l'azide **12b** avec un rendement de 50% (méthodes A et B),  $F = 77^\circ$ ; ir: 2140  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  6,78 (d, H-1, 1H,  $J_{12} = 16,3$  Hz), 6,86 (2d, H-5', 1H,  $J_{2'5'} = 3,3$  Hz et  $J_{15'} = 0,3$  Hz), 7,12 (d, H-2, 1H), 7,21-7,32 (m, H-2' H-2'' H-4'' et H-5'', 4H).

*Anal.* Calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$ : C, 51,48; H, 3,02; S, 27,49. Trouvé: C, 51,70; H, 3,01; S, 27,29.

Synthèse des azido dithiényl-1,2 éthanes, **8** et **14**.

Tous les azido dithiényl-1,2 éthanes synthétisés sont isolés sous forme d'une huile jaune orangée et n'ont pu être caractérisés que par des données spectroscopiques.

(Azido-3' thiényl-2'')-1 (thiényl-3'')-2 éthane (**8b**).

A une solution de 5,46 g (0,02 mole) du dérivé **7b** dans 30 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte, sous agitation et à  $-70^\circ$ , une solution de *n*-butyllithium (15 ml à 1,5 N) dans l'hexane. On laisse une heure à  $-70^\circ$  avant l'addition, goutte à goutte, d'une solution de 4,3 g (0,022 mole) de *p*-toluènesulfonyl azide dans 30 ml d'éther anhydre. L'agitation est maintenue pendant 5 heures à  $-70^\circ$  avant de laisser revenir le milieu réactionnel vers  $-10^\circ$ . On verse sur 100 ml d'une solution glacée d'hyposulfite de sodium. La phase étherée décantée est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée et évaporée. Le résidu est repris par un mélange éther-hexane (1/10).

La partie soluble est éluee sur acide silicique par le mélange précédent et on obtient 1,9 g (rendement 40%) de l'azide **8b**; ir: 2120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  2,95 (s, 2H), 2,92-3,22 (m, 2H), 6,75-7,29 (m, 5H thiophéniques).

La partie insoluble est éluee sur acide silicique par le mélange acétohexane (2/5). On recueille, après recristallisation dans le mélange éther-hexane (1/1), 500 mg de (*p*-toluènesulfonyldiazo-3' thiényl-2'')-1 (thiényl-3'')-2 éthane (**15**),  $F = 122^\circ$ ; spectre de masse: 221 (100), 97 (62); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  2,40 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 2,70-2,84 (m, 2H), 3,11-3,27 (m, 2H), 6,70-7,86 (m, 9H thiophéniques et benzéniques).

*Anal.* Calculé pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ : C, 54,22; H, 4,28; N, 7,44; O, 8,51; S, 25,55. Trouvé: C, 54,13; H, 4,15; N, 7,35; O, 8,50; S, 25,69.

(Azido-3' thiényl-2'')-1 (thiényl-2'')-2 éthane (**8a**).

L'azide **8a** est obtenu avec un rendement de 40%; ir: 2120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  3,19 (s, 4H), 6,78-7,16 (m, 5H thiophéniques).

(Azido-4' thiényl-3'')-1 (thiényl-2'')-2 éthane (**14a**).

L'azide **14a** est obtenu avec un rendement de 50%; ir: 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  2,94-3,22 (m, 4H), 6,76-7,29 (m, 5H thiophéniques).

(Azido-4' thiényl-3'')-1 (thiényl-3'')-2 éthane (**14b**).

L'azide **14b** est obtenu avec un rendement de 45%; ir: 2130  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N}_3$ ); rmn (deutériochloroforme):  $\delta$  2,95 (s, 2H), 2,63-3,02 (m, 2H), 6,80-7,28 (m, 5H thiophéniques).

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1a] M. Farnier, S. Soth et P. Fournari, *Can. J. Chem.*, **54**, 1074 (1976); [b] S. Soth, M. Farnier et C. Paulmier, *ibid.*, **56**, 1429 (1978); [c] J. P. Boukou-Poba, M. Farnier et R. Guillard, *Tetrahedron Letters* 1717 (1979).  
 [2] P. Spagnolo et P. Zanirato, *J. Org. Chem.*, **43**, 3539 (1978).  
 [3] P. Spagnolo, P. Zanirato et S. Gronowitz, *ibid.*, **47**, 3177 (1982).  
 [4] B. Yom-Tov et S. Gronowitz, *Chem. Scr.*, **3**, 37 (1973).  
 [5] B. Yom-Tov et S. Gronowitz, *ibid.*, **3**, 165 (1973).  
 [6] B. Yom-Tov et S. Gronowitz, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 285 (1978).  
 [7] S. Gronowitz, C. Westerlund et A.-B. Hörnfeldt, *Acta Chem. Scand.*, **B**, **29**, 224 (1975).  
 [8] M. Farnier, M. Brost, B. Hanquet et R. Guillard, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 513 (1986).  
 [9a] Q. N. Porter et J. Baldas, "Mass spectrometry of heterocyclic compounds", Wiley Interscience, N. Y., 1971, p 251; [b] *ibid.*, p 245.  
 [10] P. Fournari, R. Guillard et M. Person, *Bull. Soc. Chim. France*, 4115 (1967).  
 [11] R. Guillard, P. Fournari et M. Person, *Bull. Soc. Chim. France*, 4121 (1967).

## English Summary.

Two convenient preparations of azido-1,2-dithienylethenes are described. The synthesis of azido-1,2-dithienylethanes proceeds *via* metalation (*n*-Buli) and subsequent treatment by tosylazide of bromo-1,2-dithienylethanes. The structures of the obtained derivatives were established on the basis of  $^1\text{H}$  nmr, ir, and mass spectral data.