

Preliminary communication

SILYLATION DU THIOPHENE: UNE SYNTHÈSE ORIGINALE ET PRATIQUE DE L'HEXAMETHYLDISILYLTHIANE ET DE BUTENYLSILANES

MICHEL LAGUERRE, JACQUES DUNOGUES, NORBERT DUFFAUT et RAYMOND CALAS

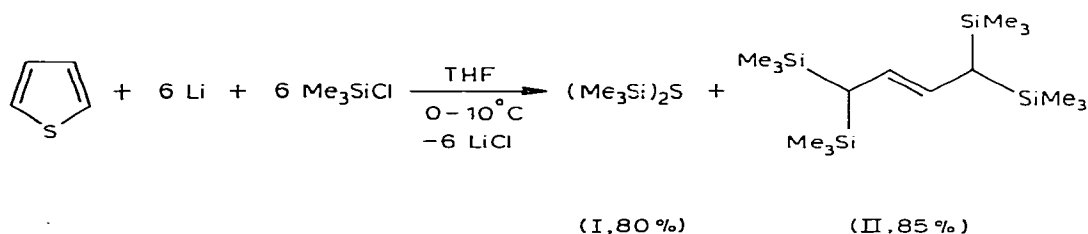
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (No. 35) — Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 19 mars 1980)

Summary

Complete silylation of thiophene by the $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ reagent affords the easily separated hexamethyldisilylthiane (80%) and 1,1,4,4-tetrakis(trimethylsilyl)-2-butene (85%). The latter leads to the unexpected 4,4-bis(trimethylsilyl)-1-butene (75%) when treated with excess ICl . The reductive silylation in this case is a convenient method for desulphuration.

Dans le cadre de nos études concernant la silylation de systèmes aromatiques mononucléaires par le réactif $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ [1, 2] nous avons étendu nos recherches au thiophène. En opérant avec un très gros excès d'agent de silylation, ce dernier est si puissant qu'il entraîne une ouverture du cycle et nous observons la formation d'hexaméthylidisilylthiane et d'un dérivé tétrasilicié:

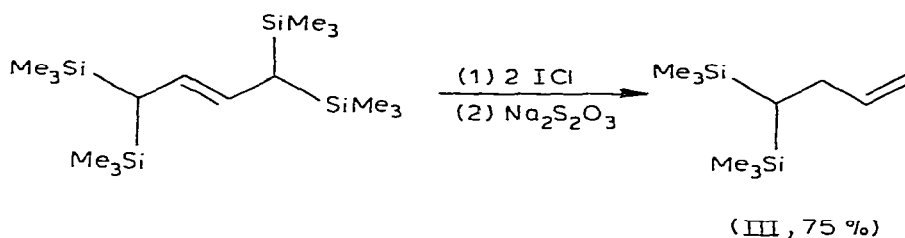


Cette réaction constitue un mode de préparation, compétitif au laboratoire, de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$, composé très hydrolysable, dont une voie d'accès moins pratique que celle que nous proposons (action de H_2S sur l'hexaméthylidisilazane en présence de triméthylsilylimidazole) a récemment été rapportée [3]. En effet $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ est aisément séparé par distillation.

En outre le dérivé tétrasilicié obtenu avait déjà été préparé au laboratoire [4] par action du système $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ sur le furanne mais dans des conditions dures (96 h à 100°C) et avec un rendement très faible ($\sim 10\%$, malgré les tentatives d'optimisation [5]). La structure *trans* de ce dérivé a pu être établie par RMN (cf. partie expérimentale).

La formation de ce produit suppose, sans préjuger de l'ordre dans lequel ces réactions interviennent, une ouverture du cycle, une désulfuration par silylation réductrice amenant la formation de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ et la disilylation en 1,4 du système conjugué: cette réaction met donc en évidence l'aptitude du réactif $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ à provoquer la désulfuration.

Par ailleurs la tentative de synthèse d'un bis(triméthylsilyl)-butadiène par le processus halogénéation/deshalogénosilylation n'a pas été couronnée de succès: l'action de ICl en excès a conduit au bis(triméthylsilyl)-4,4 butène-1 tout-à-fait inattendu:



La formation de ce dernier paraît ne pouvoir s'expliquer que par un double processus halogénéation/deshalogénosilylation suivi d'une deshalogénéation lors du traitement par le thiosulfate de sodium. Des études complémentaires sont nécessaires afin d'approfondir le mécanisme de formation de III.

Par ailleurs nous développerons les propriétés chimiques de II, précurseur de dérivés butényliques polyfonctionnels et surtout nous généraliserons la réaction de désulfuration de dérivés polyaromatiques soufrés.

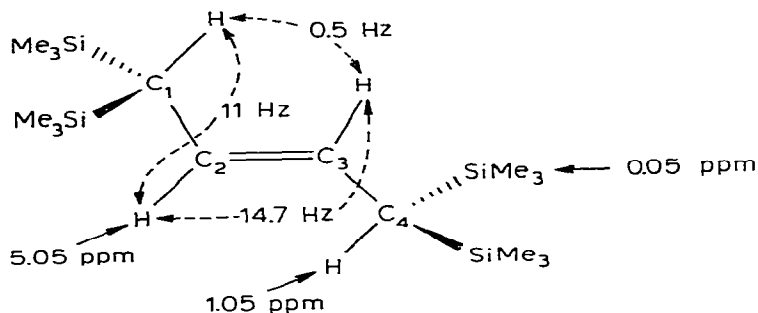
Partie expérimentale

La silylation du thiophène a été réalisée selon le mode opératoire précédemment décrit dans le cas du benzène [1] mais en utilisant les quantités de réactifs suivantes: Li : ~ 0.25 mol, 1.8 g; Me_3SiCl : ~ 0.37 mol, 40 g; THF: 150 ml; thiophène: 0.05 mol, 4.2 g.

Après réaction $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (I, 7.1 g, $\sim 80\%$) est séparé par distillation, Eb. $40-50^\circ\text{C}/10$ mmHg (Lit. [3] Eb. $163^\circ\text{C}/760$ mmHg). II, résidu restant après élimination de I est distillé (Eb. $135-140^\circ\text{C}/10$ mmHg) et recristallisé dans l'alcool (F: 68°C).

II a été identifié par comparaison de son spectre RMN à celui d'un échantillon de référence [4]. Par RMN, nous avons pu attribuer à ce dérivé une structure *trans*: en effet en RMN du proton nous observons un spectre de type $\text{AA}'\text{XX}'$ qui a pu être résolu par simulation sur un appareil Brüker fonction-

nant à 270 MHz (δ (ppm), J (Hz)):



On peut donc raisonnablement déduire que II possède une structure *trans* J_{23} 14.7 Hz; d'autre part J_{12} 11 Hz montre que II possède une gêne à la libre rotation autour de C(1) C(2) et C(3) C(4) et que la conformation la plus favorisée est celle indiquée ci-dessus.

Le spectre RMN ¹³C confirme la présence d'un seul stéréoisomère: 12C primaires (SiMe₃), 0 ppm (réf. interne); 2C tertiaires (CHSi₂), 25.0 ppm; 2C tertiaires (—HC=) à 125.6 ppm, avec J_1 (C(2)H(2)) 150 Hz, et J_2 (C(2)H(3)) $\approx J_2$ (C(2)H(1)) = 6.5 Hz.

Le composé III a été synthétisé comme suit: à 6.8 g (0.02 mol) de II dans 80 ml de CH₂Cl₂ sont ajoutés, à 0°C, 6.5 g (0.04 mol) de ICl en une seule fois. La température est maintenue à 0°C pendant 3 h puis 2 h à 25°C. Après évaporation du solvant le produit brut est hydrolysé par une solution concentrée de thiosulfate de sodium, puis extrait à l'éther. La phase organique est lavée, séchée et évaporée. Le résidu, qui a repris une forte coloration est filtré sur silice puis élué avec 100 ml de pentane. On récupère alors 3.6 g (0.015 mol) (75%) de III par distillation (Eb. 75°C/30 mmHg).

III possède les bandes d'absorption caractéristiques du groupe SiMe₃ (1250, 840, 755 cm⁻¹) du groupe vinyle terminal (3065, 992 et 910 cm⁻¹ en plus de ν (C=C) à 1640 cm⁻¹). En RMN (δ (ppm), solvant CCl₄, réf. int. CHCl₃ à 7.27) l'on observe: 1 triplet (1H) (Si—CH—Si \leq) à 0.08 (J 6 Hz), 1 singulet (18H) (2 Me₃Si) à 0.13, 1 massif très complexe (2H) (à l'allure de triplet centré à 2.33), et 1 massif complexe (3H) entre 4.6 et 6.3 ayant l'allure d'un spectre ABC caractéristique d'un groupe —CH=CH₂ fixé lui-même sur un groupe —CH₂—. Ceci confirme la structure proposé pour III.

Bibliographie

- 1 M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 112 (1976) 49.
- 2 M. Laguerre, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 319.
- 3 D.N. Harp et K. Steliou, *Synthesis*, (1976) 721.
- 4 C. Biran, N. Duffaut, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 279.
- 5 M. Laguerre, Thèse Dr.-Ing., Bordeaux, 1977, p. 29.