

Preliminary communication

NOUVEAUX MODELES POLYSILICIÉS A PARTIR D'INDOLES, DU BENZOTHIOPHENE ET DU BENZOFURANNE

CLAUDE BIRAN, BLAISE EFENDENE et JACQUES DUNOGUES

*Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain associé au CNRS (L.A. 35),
 Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)*

(Reçu le 11 avril 1983)

Summary

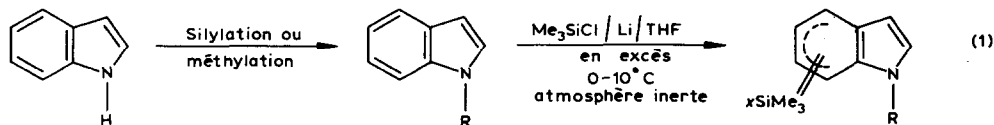
Direct polysilylation of bicyclic heterosubstrates was performed without (in the case of indole or its *N*-methyl or *N*-trimethylsilyl derivatives) or with (benzothiophene, benzofuranne) ring-opening. Hexasilylation from benzothiophene occurred with desulfurization.

Dans le cadre de nos travaux concernant la polyfonctionnalisation par voie organosilicique de substrats organiques [1], nous avons précédemment étudié la polysilylation de composés aromatiques à noyaux condensés (naphtalène [2,3], acénaphthylène [4,5], pyrène [6] etc.) et, par ailleurs, nous avons examiné la réactivité d'hétérocycles possédant un certain degré d'aromaticité tels que le thiophène [7] et le furanne [8].

Nous décrivons ici nos premiers résultats obtenus dans le cas de dérivés aromatiques à noyaux condensés possédant un hétéroatome (N, S, O): indole, *N*-méthylindole, benzothiophène et benzofuranne. Simultanément à nos travaux, Barrett et al. [9] ont étudié l'action du réactif $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Li}/\text{THF}$ sur l'indole.

1. Résultats

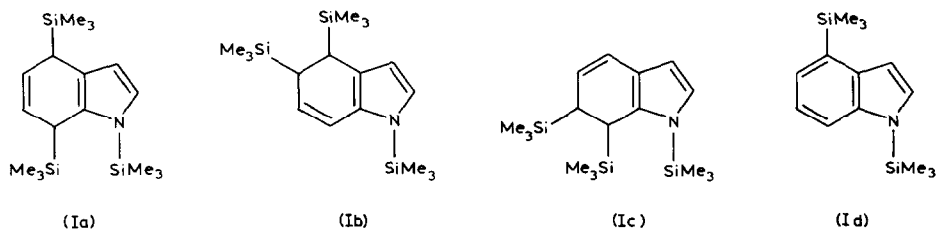
1.1. Cas de l'indole et du *N*-méthylindole. En présence de lithium et de THF, le *N*-triméthylsilylindole (quantitativement synthétisé au préalable à partir de l'indole) et le *N*-méthylindole, réagissent comme montré sur l'équation 1.



(R = SiMe_3 , $x = 2$, Rdt. 80% ;

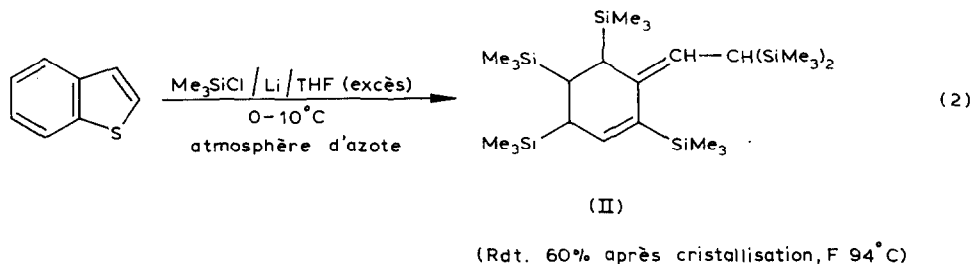
R = Me, $x > 2$, le produit n'a été caractérisé qu'après aromatisation)

Signalons que Barrett et al. [9] ont postulé la formation de Ia par silylation du *N*-triméthylsilylindole mais sans l'étayer par des données physicochimiques.



Cette hypothèse reposait sur la comparaison avec la réaction classique de Birch donnée par l'indole [10] et sur le fait que l'aromatisation (en présence de benzoquinone) donnait Id. En ce qui nous concerne, nous avons isolé, à partir du *N*-triméthylsilylindole, un produit cristallisé (rdt. 80%) dont la structure, incompatible avec Ia, est en accord avec Ib ou Ic (cf. partie expérimentale). Comme observé avec le naphthalène [3], l'addition sur deux carbones vicinaux est donc préférentielle. Des considérations stériques nous ont conduits à retenir la structure Ib compatible avec le composé Id isolé après aromatisation du cycle à 6 chaînons et identifié sans ambiguïté par analyse aux rayons X [9]. Les recherches sont poursuivies pour isoler les autres produits formés et tenter de déterminer leur structure par analyse aux rayons X.

1.2. Cas du benzothiophène. La réaction conduit préférentiellement à un produit ne contenant pas de soufre, identifié par RMN, UV et spectrométrie de masse (éq. 2).

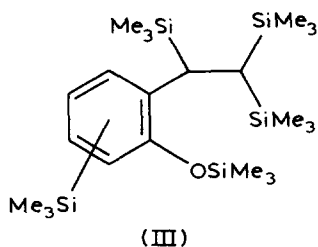


La configuration de la double liaison exocyclique n'a pas été déterminée.

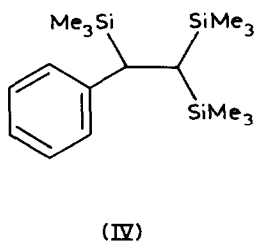
La formation de II est fondée, d'une part, sur l'addition de groupes silyles à des doubles liaisons ou aux extrémités de systèmes insaturés [12] et, d'autre part sur la silylation réductrice avec élimination de bis(triméthylsilyl)thiane, comme cela avait été observé dans le cas du thiophène [7].

Il est à noter que, comme la réduction de Birch, la silylation réductrice permet la désulfuration d'hydrocarbures aromatiques soufrés tels que le benzothiophène, ce qui pourrait constituer une voie d'investigation dans la chimie des produits pétroliers lourds tels que les asphaltènes. Nous poursuivons nos recherches dans ce domaine.

1.3. Cas du benzofuranne. A température ambiante et avec un excès d'agent de silylation ($\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$), le benzofuranne nous a conduits à deux produits principaux (III et IV).



(F 90°C, rdt. ~ 40%)



(Liquide, rdt. ~ 20%)

2. Partie expérimentale

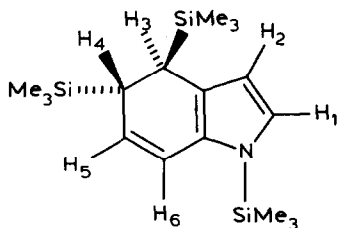
Ce travail constituant une communication préliminaire, nous donnerons seulement ici quelques éléments essentiels concernant la synthèse et l'identification des produits obtenus.

Alors que nous avons utilisé le *N*-méthyl-indole commercial, le *N*-triméthylsilyl-indole [11], a été obtenu quasi quantitativement par addition de l'indole, à température ambiante, sous atmosphère inerte et sèche et avec agitation, au réactif 1 Me₃SiCl/0.5 Mg/1 HMPT (2% d'excès par rapport à la stoechiométrie) au sein du THF comme solvant et chauffage 48 h au reflux.

Les réactions de silylation ont été conduites selon un protocole déjà décrit [3,13], soit à 0–10°C, dans le cas de l'indole, du *N*-méthylindole et du benzothiophène, soit à température ambiante dans le cas du benzofuranne et en utilisant un large excès d'agent de silylation.

Notons que, pour les produits Ib, II et III, la RMN du ¹³C, qui sera donnée dans le mémoire définitif, est compatible avec les formules proposées.

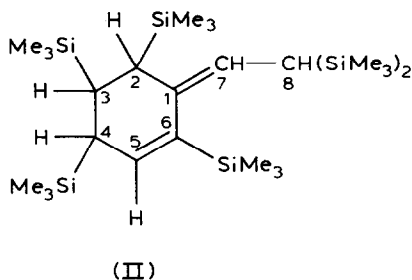
Identification de Ib. En spectrométrie de masse, on observe notamment le pic moléculaire (*M* = 335) et des signaux à 262 (*M* – 73), 189 (*M* – 73 – 73), 174 (*M* – 73 – 73 – 15) etc. En RMN (CCl₄, réf. int. TMS) δ (ppm), outre les 3 singulets (3 × 9H) correspondant aux groupes SiMe₃ (–0.15, –0.08 et 0.35 (NSiMe₃)), on observe un système AB (H(1), H(2)) le système indolique centré à 6.1 (*J*₁₂ 3 Hz) et un système ABX: partie (H(5), H(6)) centrée à 5.8 (*J*₅₆ 9.5 Hz, *J*₄₅ 6 Hz, *J*₄₆ très faible); partie X (H(4)) centrée à 1.73. Enfin H(3) se présente sous la forme d'un "singulet" peu élargi à 2.03, *J*₃₄ étant très faible, ceci indique que les deux groupes SiMe₃ liés à un atome de carbone *sp*³ sont en position pseudo-axiale et donc *trans* l'un par rapport à l'autre.



Notons qu'un dérivé de disilylation en 1,4 donnerait un spectre RMN totalement différent ainsi que cela a pu être vérifié sur d'autres modèles [14].

Identification de II. La spectrométrie de masse haute résolution confirme l'absence de soufre et la formule brute ($M = 540$) issue de la formation d'un dérivé hexasilicié.

En RMN du proton, les 6 signaux correspondant aux groupes SiMe_3 sont distincts en utilisant un appareil fonctionnant à 270 MHz, alors que 5 seulement sont visibles en opérant avec un appareil fonctionnant à 60 MHz: -0.04 (9H), 0.02 (9H), 0.05 (18H), 0.10 (9H) et 0.12 (9H). Nous observons aussi deux doublets très peu élargis centrés à 5.23 (H(7)) (J_{78} 12 Hz) 5.93 (H(5)) (J_{45} 4 Hz), ainsi que les protons portés par les atomes de carbone sp^3 : 1s élargi à 1.29 (H(3)) faiblement couplé avec H(2) et H(4)); 1d (H(8)) à 1.52 ; 1m (H(4)) couplé avec H(5) très faiblement avec H(3); 1 signal élargi (H(2)) faiblement couplé à 2.26 ppm;



Enfin on observe, en IR, une bande d'absorption à 1570 cm^{-1} compatible avec l'existence de l'enchaînement et, en UV, on observe un λ_{max} à 273 nm qui

rappellerait plutôt une double liaison *s-cis* alors que la valeur de $\epsilon = 25637$ est en parfait accord avec la structure *s-trans*. Une analyse aux rayons X de ce composé est envisagée pour en permettre une description plus complète au niveau de la stéréochimie.

Identification de III. En spectrométrie de masse, on observe le pic moléculaire correspondant à la masse molécule $M = 482$, les pics 467 ($M - 15$) 409 ($M - 73$) etc. En haute résolution, la présence de 5 Si et 1 O a été confirmée et, par ailleurs, en IR, la bande d'absorption $\nu(\text{C}-\text{O}(\text{Si}))$ est présente à 1110 cm^{-1} . En UV, on observe λ_{max} à 284 et 292 nm ($\epsilon = 2705$).

En RMN ^1H (60 MHz), on observe 3 signaux correspondant aux groupes SiMe_3 à -0.10 ($3 \times 9\text{ H}$), 0.23 (9 H) et 0.30 (9H) (les 5 signaux sont distincts à 270 MHz): 2 doublets à 0.31 (1H) et 3.54 (1H) (J 2.5 Hz mesuré à 270 MHz) ($\text{CH}-\text{Si}_2$ et CHSiC_{Ar} respectivement); les 3H aromatiques sortent sous la forme d'un singulet à 6.66 (H aromatique isolé) et d'un spectre AA'BB' centré à 7.08 ppm.

Identification de IV. IV n'a pas été obtenu pur, mais souillé de III; il possède les mêmes signaux caractéristiques du groupe $\text{CHSi}-\text{CHSi}_2$ (mêmes déplacements chimiques et mêmes constantes de couplage). En outre, il possède 2 signaux correspondant aux groupes Me_3Si à -0.10 (18H, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$) et 0.23 (9H, $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}-\text{Ph}$) ainsi qu'un massif (5H aromatiques) entre 6.66 et 7.48 .

Remerciements. Nous remercions B. Clin, P. Lalanne et M. Pétraud pour la réalisation de certains spectres RMN ainsi que A.G.M. Barrett qui nous a commu-

niqué les spectres du triméthylsilyl-4 indole et du bis(triméthylsilyl)-1,4 indole, qui ne figurent pas dans leur publication.

Références

- 1 (a) R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 11; (b) J. Dunoguès, *Chemtech*, (1982) 373.
- 2 J. Dunoguès, R. Calas, C. Biran et N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) C50.
- 3 M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1227.
- 4 M. Laguerre, G. Félix, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 4275.
- 5 G. Félix, M. Laguerre, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 1423.
- 6 M. Laguerre, J. Dunoguès et al., résultats non publiés.
- 7 M. Laguerre, J. Dunoguès, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C17.
- 8 C. Biran, N. Duffaut, J. Dunoguès et R. Calas, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 279.
- 9 A.G.M. Barrett, D. Dauzonne et D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 636.
- 10 Voir les 6 références données dans l'article de A.G.M. Barrett et al. [9].
- 11 L. Birkhofer, P. Richter et A. Ritter, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 204.
- 12 R. Calas et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem. Library*, 2 (1976) 277.
- 13 M. Laguerre, J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 49.
- 14 R. Calas et J. Dunoguès, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 272 (1971) 554.