

Synthèse de dérivés du tétrathiafulvalène à propriétés mésomorphogènes

Catherine Polycarpe, Eliane Torreilles et Louis Giral*

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, U.S.T.L.,
34060 Montpellier Cedex, France

Annick Babeau, Nguyen-Hun Tinh et Henri Gasparoux

Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire,
33405 Talence Cedex, France
Reçu le 15 juillet 1982

Nous décrivons la synthèse de bis (alkyl-4 phényl) et bis (alkoxy-4 phényl) tétrathiafulvalènes originaux. Certains d'entre eux présentent un polymorphisme dont on a précisé les températures de transition.

J. Heterocyclic Chem., **21**, 1741 (1984).

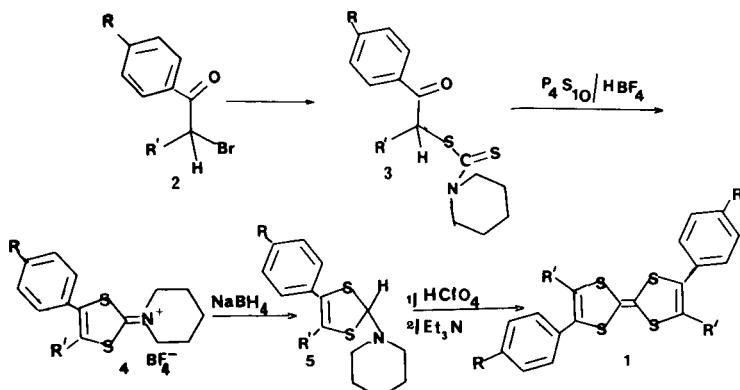
Ces dernières années les tétrathiafulvalènes de type **1** ont fait l'objet d'une étude intensive [1]. Leur aptitude à s'associer par transfert de charge à des accepteurs tels que les tetracyanoquinodiméthanes a été exploitée dans le but d'obtenir des composés organiques conducteurs [1]. Il est bien établi qu'il existe une étroite relation entre la structure de ces dérivés et leurs propriétés métalliques.

Par ailleurs A. M. Giroud et coll. [2] ont montré que des tétrathiafulvalènes *trans* disubstitués par des groupements phényles porteurs, en para, d'une longue chaîne alkyle (C_nH_{2n+1} avec $n = 4$ et 10) pouvaient également posséder des propriétés mésomorphogènes les apparentant ainsi aux cristaux liquides. C'est l'arrangement qui est en général responsable du type de mésophase observée [3].

Nous avons préparé des dérivés du type **1** originaux susceptibles de par leur structure d'appartenir aux deux catégories de composés précédemment définies.

Dans le schéma 1 sont résumées les différentes étapes de leur synthèse réalisée selon les méthodes déjà décrites [4, 5, 6].

SCHEMA 1

[a] $R = C_nH_{2n+1}$;[b] $R = O-C_nH_{2n+1}$;[c] $R = OH$ [d] $R = O-CO-C_nH_{2n+1}$;[e] $R = O-C_nH_{2n+1}$;R' = H, avec ($n = 4, 8$)R' = H, avec ($n = 4, 8, 10$)

R' = H

R' = H, avec ($n = 5, 12$)R' = $(O-C_nH_{2n+1})-4$

(n = 4, 8, 10)

Tableau I

Caractéristiques physiques de tétrathiafulvalènes disubstitués-2,6 **1a**, **1b**, **1d** et tétrasubstitués **1e**

Composés	F° [b]	K	S _G	(°C) [c] S _C	N	I	¹ H rmn (deutériochloroforme) -R	δ ppm R'
1a (n = 4)		= 136	= 145		= 191	=	q δ _A = 7,30, δ _B = 7,13 (J = 10,5 Hz) (8H), t, 2,59 (4H), m, 1,46-0,91 (14H)	s 6,40 (2H)
(n [a] = 4)	138						q δ _A = 7,30, δ _B = 7,13 (J = 10,5 Hz) (8H), t, 2,59 (4H), m, 1,46-0,91 (14H)	s, 6,40 (2H)
(n = 8)		= 164	= 184		= 189	=	q δ _A = 7,30, δ _B = 7,13 (J = 10,5 Hz) (8H), t, 2,59 (4H), m 1,48-0,90 (30H)	s, 6,40 (2H)
1b (n = 4)		= 171	= 186	—	= 210	=	q δ _A = 8,10, δ _B = 6,87 (J = 11 Hz) (8H), t, 3,92 (4H), m, 1,47-0,91 (14H)	s, 6,35 (2H)
(n = 8)		= 146	= 156	= 172	—	=	q δ _A = 8,10, δ _B = 6,87 (J = 11 Hz) (8H), t, 3,92 (4H), m, 1,47-0,86 (30H)	s 6,35 (2H)
(n = 10)		= 157	—	= 207	—	=	q δ _A = 8,10, δ _B = 6,87 (J = 11 Hz) (8H), t, 3,92 (4H), m 1,47-0,82 (38H)	s 6,35 (2H)
1d (n = 5)		= 186	= 195	—	—	=	q δ _A = 7,43, δ _B = 7,09 (J = 11 Hz) (8H), t, 2,56 (4H), m 1,76-0,93 (18H)	s 7,20 (2H)
(n = 6)		= 175	= 187	= 192	—	=	q δ _A = 7,49, δ _B = 7,09 (J = 11 Hz) (8H), t, 2,56 (4H), m, 1,76-0,91 (26H)	s 7,20 (2H)
(n = 7)		= 174	= 182	= 214	—	=	q δ _A = 7,43, δ _B = 7,09 (J = 11 Hz) (8H), t, 2,56 (4H), m, 1,76-0,82 (30H)	s 7,20 (2H)
(n = 8)		= 171	= 174	= 207	—	=	q δ _A = 7,49, δ _B = 7,09 (J = 11 Hz) (8H), t, 2,56 (4H), m 1,76-0,82 (34H)	s 7,20 (2H)
(n = 9)		= 165	= 165	= 205	—	=	q δ _A = 7,43, δ _B = 7,09 (J = 11 Hz) (8H), t, 2,56 (4H), m 1,76-0,82 (38H)	s 7,20 (2H)
(n = 10)		= 162	—	= 198	—	=	q δ _A = 7,49, δ _B = 7,09 (J = 11 Hz) (8H), t, 2,56 (4H), m 1,76-0,82 (42H)	s 7,20 (2H)
(n = 11)		= 160,5	—	= 200	—	=	q δ _A = 7,43, δ _B = 7,09 (J = 11 Hz) (8 Hz), t, 2,56 (4H), m 1,76-0,81 (46H)	s 7,20 (2H)
(n = 12)		= 157	—	= 194	—	=	q δ _A = 7,43, δ _B = 7,09 (J = 11 Hz) (8H), t, 2,56 (4H), m, 1,76-0,81 (50H)	s 7,20 (2H)
1e (n = 4)	172						q δ _A = 8,10, δ _B = 6,87 (J = 11 Hz) (16H), t 3,92 (8H), m 1,47-0,92 (28H)	
(n = 8)	121						q δ _A = 8,10, δ _B = 6,87 (J = 11 Hz) (16H), t 3,92 (8H), m 1,47-0,88 (60H)	
(n = 10)	127						q δ _A = 8,10, δ _B = 6,87 (J = 11 Hz) (16H), t 3,92 (8H), m 1,42-0,86 (76H)	

[a] Cas du di(*n*-butyl)-2,7 tétrathiafulvalène. [b] F° = Température du point de fusion. [c] K, S_G, S_C, N, I, signifient: phase cristal, phase smectique G, phase smectique C, phase nématische, phase isotopique. Les signes = et - signifient que le type de mésophase est observé ou non et le chiffre entre les colonnes indique la température de transition de phase [9].

du diphenyl-2,6 tétrathiafulvalène **1f** [1]. Une simple recristallisation du produit brut de la réaction donne presque quantitativement le dérivé **1f** dont la configuration a été confirmée par l'analyse radiocristallographique [8]. Les caractéristiques physiques des tétrathiafulvalènes **1** obtenus ont été déterminées à partir d'échantillons résultant de plusieurs recristallisations successives et donnant des points de fusion constants. Nous les avons notées dans le tableau 1 et attribuées dans tous les cas à l'isomère *trans*. Les premiers résultats de l'analyse cristallographique effectuée sur certains de ces composés **1** vérifient cette attribution, ils feront l'objet d'une prochaine publication. Nous pensons avoir mis en évidence la présence des isomères *cis* et *trans* dans le seul cas de la synthèse du bis

(butyl-4 phényle)-2,6 tétrathiafulvalène **1a** (n = 4) en traitant le produit brut de la réaction comme indiqué ci-après.

Notons que le *trans* bis (butyl-4 phényle)-2,6 tétrathiafulvalène **1a** (n = 4) est le seul composé isolé, avec un rendement de 30%, par Mueller-Westerhoff [2], par condensation de deux molécules de (*n*-butyl-4 phényle)-4 dithiole-1,3 thione-2 en milieu triéthylphosphite-toluène.

Par notre mode opératoire nous recueillons un solide (rendement de la dernière étape: 70%) qui par recristallisation dans l'éther donne deux sortes de cristaux. Les uns, obtenus en très faible quantité, ont la forme d'aiguilles très fines et rouges, les autres sont parallélépipédiques et de couleur jaune-orangé. Ces deux espèces ont des caractéristiques identiques: même microanalyse, même masse

Tableau II

Produits	Rdt %	R _f [a]	rmn ¹ H (deutériochloroforme)	Produits	Rdt. %	F°	rmn ¹ H (deutériochloroform) [a]
			δ ppm [b]				δ ppm
2b (n = 4)	65	0,39	(q 4H, Ph) δ _A = 7,90, δ _B = 6,89, J _{AB} = 11,5 Hz (s 2H, CH ₂ Br) δ = 4,35 (t 2H, OCH ₂) δ = 3,97 (m 7H) δ = 1,65-0,95	3a (n = 8)	80	95	(q 4H, Ph) δ _A = 8,09, δ _B = 6,87, J _{AB} = 11 Hz (s 2H, S-CH ₂) δ = 4,90 (m 17H) δ = 1,43-0,85
2b (n = 8)	60	0,26	(q 4H, Ph) δ _A = 7,90, δ _B = 6,89, J _{AB} = 11,5 Hz (s 2H, CH ₂ Br) δ = 4,35 (t 2H, OCH ₂) δ = 3,97 (m 15H) δ = 1,64-0,90	3b (n = 4)	85	90	(q 4H, Ph) δ _A = 8,13, δ _B = 6,87, J _{AB} = 10,5 Hz (s 2H, S-CH ₂) δ = 4,90 (m 4H, pipéridino et 2H, OCH ₂) δ = 3,93-4,20 (m 6H, pipéridino) δ = 1,80-1,63 (m 7H) δ = 1,04-0,80
2b (n = 10)	58	0,39	(q 4H, Ph) δ _A = 7,90, δ _B = 6,89, J _{AB} = 11,5 Hz (s 2H, CH ₂ Br) δ = 4,36 (t 2H, OCH ₂) δ = 3,97 (m 19H) δ = 1,64-0,90	3b (n = 8)	90	90	(q 4H, Ph) δ _A = 8,13, δ _B = 6,90 J _{AB} = 10,5 Hz (s 2H, S-CH ₂) δ = 4,90 (m 4H, pipéridino et 2H, OCH ₂) δ = 4,20-3,90 (m 6H, pipéridino) δ = 1,80-1,65 (m 15H) δ = 1,40-0,8
2e (n = 4)	96		(q 4H, O-Ph-CO) δ _A = 7,92, δ _B = 7,49, J _{AB} = 11,0 Hz (q 4H, O-Ph) δ _A = 7,28, δ _B = 6,92 J _{AB} = 3 Hz (s 1H, CHBr) δ = 6,25 (m 4H, CH ₂ O) δ = 4,08-3,80 (m 14H) δ = 1,30-0,88	3b (n = 10)	85	98	(q 4H, Ph) δ _A = 8,13, δ _B = 6,90, J _{AB} = 10,5 Hz (s 2H, S-CH ₂) δ = 4,90 (m 4H, pipéridino et 2H, OCH ₂) δ = 4,20-3,90 (m 6H, pipéridino) δ = 1,80-1,65 (m 19H) δ = 1,40-0,80
2e (n = 8)	95		(q 4H, O-Ph-CO) δ _A = 7,92, δ _B = 7,50, J _{AB} = 10,5 Hz (q 4H, O-Ph) δ _A = 7,28, δ _B = 6,92, J _{AB} = 3 Hz (s 1H, CHBr) δ = 6,25 (m 4H, CH ₂ O) δ = 4,08-3,80 (m 30H) δ = 1,30-0,80	3e (n = 4)	90	65	(q 4H, O-CO-Ph) δ _A = 8,00, δ _B = 7,34, J _{AB} = 10,5 Hz (q 4H, O-Ph) δ _A = 6,90, δ _B = 6,70, J _{AB} = 3 Hz (s 1H, CO-CH) δ = 7,03 (m 4H, pipéridino et 2H, OCH ₂) δ = 4,20-3,90 (m 6H, pipéridino) δ = 1,80-1,65 (m 19H) δ = 1,40-0,80
2e (n = 10)	96		(q 4H, O-Ph-CO) δ _A = 7,92, δ _B = 7,49, J _{AB} = 11 Hz (q 4H, O-Ph) δ _A = 7,28, δ _B = 6,93, J _{AB} = 3 Hz (s 1H, CHBr) δ = 4,08-3,80 (m 38H) δ = 1,30-0,37	3e (n = 8)	85	50	(q 4H, O-CO-Ph) δ _A = 8,00, δ _B = 7,33, J _{AB} = 10,5 Hz (q 4H, O-Ph) δ _A = 6,90, δ _B = 6,70, J _{AB} = 3 Hz (s 1H, CO-CH) δ = 7,03 (m 4H, pipéridino et 2H, OCH ₂) δ = 4,20-3,90 (m 6H, pipéridino et 30H) δ = 1,80-0,80

[a] ccm (Kieselgel 60 F 254; hexane: chloroforme, 3:1). [b] s, m, t, q, signifient singulet, multiplet, triplet, quartet.

Tableau III continué

Produits	Rdt. %	F°	rmn ¹ H (deutériochloroform) [a]	Produits	Rdt. %	F°	rmn ¹ H (deutériochloroform) [a]
			δ ppm				δ ppm
3a (n = 4)	80	96	(q 4H, Ph) δ _A = 7,50, δ _B = 6,87, J _{AB} = 10,5 Hz (2H, S-CH ₂) δ = 4,90 (m 4H, pipéridino) δ = 3,93-4,20 (m 6H, pipéridino) δ = 1,80-1,63 (m 9H) δ = 1,70-0,95	3e (n = 10)	90	58	(q 4H, O-CO-PH) δ _A = 8,01, δ _B = 7,33, J _{AB} = 10,5 Hz (q 4H, O-Ph) δ _A = 6,90, δ _B = 6,70, J _{AB} = 3 Hz (s 1H, COCH) δ = 7,03 (m 4H, pipéridino et 2H, OCH ₂) δ = 4,20-3,90 (m 6H, pipéridino et 3H) δ = 1,80-0,90

[a] s, t, m, q, signifient singulet, multiplet, triplet, quartet.

Tableau IV

Produits	Rdt. %	rmn ¹ H (deutériochloroforme) [a]
		δ ppm
5a (n = 4)	95	(q 4H, Ph) δ _A = 7,24, δ _B = 6,34, J _{AB} = 11 Hz (s 1H) δ = 6,17 (s 1H) δ = 6,04 (m 4H, pipéridino) δ = 2,56-2,48 (m 6H, pipéridino) δ = 1,53-1,40 (m 9H) δ = 1,30-0,90
5a (n = 8)	85	(q 4H, Ph) δ _A = 7,33, δ _B = 6,39, J _{AB} = 11 Hz (s 1H) δ = 6,23 (s 1H) δ = 6,11 (m 4H, pipéridino) δ = 2,57-2,49 (m 6H, pipéridino) δ = 1,53-1,40 (m 17H) δ = 1,30-0,90
5b (n = 4)	80	(q 4H, Ph) δ _A = 7,45, δ _B = 6,80, J _{AB} = 11 Hz (s 1H) δ = 6,25 (s 1H) δ = 6,21 (t 2H, OCH ₂) δ = 3,92 (m 4H, pipéridino) δ = 2,54-2,48 (m 6H, pipéridino) δ = 1,52-1,40 (m 7H) δ = 1,30-0,85
5b (n = 10)	95	(q 4H, Ph) δ _A = 7,45, δ _B = 6,75, J _{AB} = 11 Hz (s 1H) δ = 6,25 (s 1H) δ = 6,21 (t 2H, OCH ₂) δ = 3,92 (m 4H, pipéridino) δ = 2,55-2,48 (m 6H, pipéridino) δ = 1,50-1,40 (m 19H) δ = 1,30-0,88
5e (n = 4)	90	(q 8H, Ph) δ _A = 7,12, δ _B = 6,53, J _{AB} = 11 Hz (s 1H) δ = 5,80 (t 4H, OCH ₂) δ = 3,83 (m 4H, pipéridino) δ = 2,55-2,48 (m 6H, pipéridino) δ = 1,50-1,41 (m 14H) δ = 1,20-0,28
5e (n = 8)	95	(q 8H, Ph) δ _A = 7,12, δ _B = 6,56, J _{AB} = 11 Hz (s 1H) δ = 5,80 (t 4H, OCH ₂) δ = 3,83 (m 4H, pipéridino) δ = 2,55-2,48 (m 6H, pipéridino) δ = 1,50-1,42 (m 30H) δ = 1,20-0,88
5e (n = 10)	95	(q 8H, Ph) δ _A = 7,12, δ _B = 6,53, J _{AB} = 11 Hz (s 1H) δ = 5,80 (t 4H, OCH ₂) δ = 3,83 (m 4H, pipéridino) δ = 2,55-2,48 (m 6H, pipéridino) δ = 1,50-1,40 (m 38H) δ = 1,28-0,88

[a] s, t, m, q, signifient singulelet, triplet, multiplet, quartet.

Tableau V

Résultats de la microanalyse des tétrathiafulvalènes 1

			Analyse %		
			calculé (trouvé)	C	S
1a (n = 4)	Composés	Formule	H	66,66 (5,97)	27,35 (27,38)
		C₂₆H₂₈S₄	5,98	66,66 (5,97)	27,35 (27,38)
		(n [a] = 4)	5,98	66,66 (5,98)	27,35 (27,37)
1a (n = 8)	(n = 8)	C₃₄H₄₄S₄	7,58 (7,58)	70,34 (70,30)	22,06 (22,20)
			7,58	70,34 (7,58)	22,06 (22,20)
			7,58	70,34 (7,58)	22,06 (22,20)
1b (n = 4)	1b (n = 4)	C₂₆H₂₈O₂S₄	5,60 (5,60)	62,40 (62,52)	25,60 (25,53)
			5,60	62,40 (5,60)	25,60 (25,53)
			5,60	62,40 (5,60)	25,60 (25,53)
1b (n = 8)	(n = 8)	C₃₄H₄₄O₂S₄	7,18 (7,18)	66,66 (66,60)	20,91 (20,80)
			7,18	66,66 (7,18)	20,91 (20,80)
			7,18	66,66 (7,18)	20,91 (20,80)
1b (n = 10)	(n = 10)	C₃₈H₅₂O₂S₄	7,78 (7,77)	68,26 (68,19)	19,16 (19,05)
			7,78	68,26 (7,77)	19,16 (19,05)
			7,78	68,26 (7,77)	19,16 (19,05)
1d (n = 5)	1d (n = 5)	C₃₀H₃₂O₄S₄	5,47 (5,51)	61,64 (61,45)	21,91 (21,88)
			5,47	61,64 (5,51)	21,91 (21,88)
			5,47	61,64 (5,51)	21,91 (21,88)
1d (n = 6)	(n = 6)	C₃₂H₃₆O₄S₄	5,88 (5,87)	62,74 (62,67)	20,91 (20,80)
			5,88	62,74 (5,87)	20,91 (20,80)
			5,88	62,74 (5,87)	20,91 (20,80)
1d (n = 7)	(n = 7)	C₃₄H₄₀O₄S₄	6,25 (6,25)	63,75 (63,62)	20,00 (19,91)
			6,25	63,75 (6,25)	20,00 (19,91)
			6,25	63,75 (6,25)	20,00 (19,91)
1d (n = 8)	(n = 8)	C₃₆H₄₄O₄S₄	6,58 (6,57)	64,67 (64,60)	19,16 (19,10)
			6,58	64,67 (6,57)	19,16 (19,10)
			6,58	64,67 (6,57)	19,16 (19,10)
1d (n = 9)	(n = 9)	C₃₈H₄₈O₄S₄	6,89 (6,87)	65,51 (65,45)	18,39 (18,29)
			6,89	65,51 (6,87)	18,39 (18,29)
			6,89	65,51 (6,87)	18,39 (18,29)
1d (n = 10)	(n = 10)	C₄₀H₅₂O₄S₄	7,18 (7,18)	66,29 (66,32)	17,67 (17,58)
			7,18	66,29 (7,18)	17,67 (17,58)
			7,18	66,29 (7,18)	17,67 (17,58)
1d (n = 11)	(n = 11)	C₄₂H₅₆O₄S₄	7,44 (7,43)	67,02 (66,92)	17,02 (16,98)
			7,44	67,02 (7,43)	17,02 (16,98)
			7,44	67,02 (7,43)	17,02 (16,98)
1d (n = 12)	(n = 12)	C₄₄H₆₀O₄S₄	7,69 (7,67)	67,69 (67,60)	16,40 (16,31)
			7,69	67,69 (7,67)	16,40 (16,31)
			7,69	67,69 (7,67)	16,40 (16,31)
1e (n = 4)	1e (n = 4)	C₄₆H₅₂O₄S₄	6,53 (6,52)	69,34 (69,28)	16,09 (16,10)
			6,53	69,34 (6,52)	16,09 (16,10)
			6,53	69,34 (6,52)	16,09 (16,10)
1e (n = 8)	(n = 8)	C₆₂H₈₄O₄S₄	8,23 (8,23)	72,94 (72,89)	12,54 (12,51)
			8,23	72,94 (8,23)	12,54 (12,51)
			8,23	72,94 (8,23)	12,54 (12,51)
1e (n = 10)	(n = 10)	C₇₀H₁₀₀O₄S₄	8,83 (8,81)	74,20 (74,16)	11,30 (11,22)
			8,83	74,20 (8,81)	11,30 (11,22)
			8,83	74,20 (8,81)	11,30 (11,22)

moléculaire (déterminée par spectrométrie de masse), même temps de rétention (ccm et hplc en phase inversée, éluant: méthanol). Leurs spectres de rmn sont semblables, seule l'allure du signal du proton vinylique à δ 6,40 ppm diffère. C'est un singulelet élargi pour le dérivé rouge et un singulet fin pour le composé jaune. Par contre leurs comportements thermodynamiques sont nettement différents. Les cristaux jaunes présentent des mésophases (tableau 1). Les cristaux rouges fondent à 138°. Dans les deux cas, nous avons donc à faire à des composés purs. Seuls les premiers s'apparentent à la famille des cristaux liquides. Ce résultat paraît logique au regard de la structure qui dans le seul cas du dérivé *trans* correspond à une molécule ayant la forme d'un bâtonnet [3]. Dans le tableau 1, on constate que la phase smectique S_G, que l'on observe pour

[a] Cas du di(*n*-butyl)-2,7 tétrathiafulvalène.

les dérivés à chaînes courtes ($n = 4$), disparaît dès que ces chaînes s'allongent ($n = 9$ à 10 carbones). Enfin les tétrathiafulvalènes tétrasubstitués **1e**, ont des points de fusion élevés et ne possèdent pas de propriétés mésomorphiques. Ceci est sûrement dû à leur trop grand degré de symétrie [7]. L'effet de l'introduction d'une dissymétrie dans ce type de composé **1d**, est en cours d'étude, ainsi que la détermination de la structure de certains de ces hétérocycles **1** isolés sous forme de monocristaux [10].

PARTIE EXPERIMENTALE

α -Bromométhyl (*n*-alkoxy)-4 phénylettones **2b**.

D'une façon générale 0,1 mole de méthyl (*n*-alkoxy)-4 phénylettonne sont dissous dans 40 ml d'acide acétique glacial à 60°, on ajoute 0,1 mole de brome en une demi-heure, immédiatement après l'acide acétique est chassé sous vide. Le résidu est repris à l'éther, lavé à l'eau, au thiosulfate de sodium et à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et après évaporation du solvant, l'extrait sec est chromatographié sur colonne. Les produits ainsi préparés sont notés dans le tableau II.

Bis (*n*-alkoxy-4 phényl)-1,2 bromo-2 éthanones **2e**.

Mode opératoire général.

On additionne 0,1 mole de brome à une suspension de 0,1 mole de bis (*n*-alkoxy-4 phényl)-1,2 éthanone dans 100 ml d'éther anhydre. Le mélange est agité pendant une heure à température ambiante. Après filtration la solution est lavée à l'eau et au thiosulfate de sodium. Le résidu huileux obtenu après évaporation du solvant est utilisé sans purification ultérieure. Il subit une déshydrohalogénéation s'il est chromatographié sur colonne de silice. L'identité des produits est déduite de leurs spectres de rmn (tableau II).

N-Pipéridine dithiocarboxylates de *p*-alkyl ou *p*-alkoxyphénol-2 oxo-2 éthyle, **3**.

Mode opératoire général.

On verse goutte à goutte 1 mole de pipéridine sur 0,5 mole de sulfure de carbone maintenue à 0°. Le sel formé est chauffé 30 minutes à 50° puis dissous dans 1500 ml d'éthanol; 0,5 mole de dérivé monobromé **2** est ajouté à température ambiante. Puis le mélange est porté au reflux du solvant pendant 10 heures. Après évaporation sous vide du solvant le résidu est extrait au chloroforme. Après traitement habituel on isole une huile qui est recrystallisée dans de l'éthanol. Les produits ainsi préparés sont notés dans le tableau III.

Perchlorates de *N*-(*n*-alkyl-4 ou *n*-alkoxy-4 phényl)-4 dithiole-1,3 ylidène-2] pipéridinium (**4a**,**4b**) et des perchlorates de *N*-(bis (*n*-alkoxy-4 phényl)-4,5 dithiole-1,3 ylidène-2) pipéridinium, **4e**.

Mode opératoire général.

Le mélange de 0,01 mole de carbamate **3**, de 2 ml d'acide hydrofluorobrique, de 0,05 mole de pentasulfure de phosphore et de 30 ml d'acide acétique glacial, est maintenu à 120°, sous agitation, pendant 20 heures. Après évaporation sous vide du solvant, on dissout le résidu obtenu dans de l'éthanol, on peut parfois isoler l'ionium sous forme de fluoroborate par addition d'éther ou alors, on ajoute 2 ml d'acide perchlorique et par addition d'éther on précipite le perchlorate qui est rapidement isolé par filtration et utilisé sans purification ultérieure.

(*n*-Alkyl-4 ou *n*-alkoxy-4 phényl)-4 pipéridino-2 dithiole-1,3 **5a** et **5b** et des bis (*n*-alkoxy-4 phényl)-4,5 pipéridino-2 dithiole-1,3, **5e**.

Mode opératoire général.

Le fluoroborate ou le perchlorate **4** (0,01 mole) étant en suspension dans 30 ml d'éthanol maintenu à 0°, on ajoute par petites portions 0,0025 mole de borohydrure de sodium. Le mélange réactionnel est ensuite laissé 2 heures sous agitation à température ambiante. Puis après évaporation du solvant le résidu est extrait à l'éther selon les processus habituel. On obtient ainsi le plus souvent une huile dont les caractéristiques sont données dans le tableau IV.

Perchlorates de (*n*-alkyl et *n*-alkoxy-4 phényl)-4 dithiolylium-1,3 et de perchlorate de di-*n*-alkoxy-4 phényl)-4,5 dithiolylium-1,3.

Mode opératoire général.

A du dithiole-1,3 (0,05 mole) **5** dissout dans le minimum d'éthanol à 0° on ajoute goutte à goutte 11 ml d'acide perchlorique à 70%, puis par addition d'éther on précipite le fluoroborate de dithiolylium-1,3 correspondant. Ce dernier est isolé par filtration et utilisé immédiatement.

Tétrathiafulvalènes **1a**, **1b**, **1e**.

A une solution agitée à 0° de perchlorate de dithiole-1,3 ylium (0,075 mole) dans 7 ml d'acétonitrile, on a jouté goutte à goutte 20 ml de triéthylamine. Ensuite par addition de 50 ml d'eau distillée on précipite le tétrathiafulvalène **1** dont les caractéristiques sont notées dans le tableau I et les résultats de leurs microanalyses dans le tableau V.

Tétrathiafulvalènes **1d**.

On dissout dans 1 ml de pyridine sèche 200 mg (0,51510⁻³ mole) de bis (*p*-hydroxyphényl)-2,6 tétrathiafulvalène. On introduit goutte à goutte (0,51510⁻³ mole) de chlorure de l'acide convenable. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures à température ambiante puis, après un repos, 24 heures à l'abri de la lumière, il est versé dans un mélange acide sulfurique glace et extrait à l'éther. Après avoir séché sur sulfate de sodium et chassé le solvant sous vide, on recueille un solide que est chromatographié sur gel de silice, l'éluant étant le benzène. On obtient le tétrathiafulvalène **1d** avec un rendement compris entre 55-60 %. Les caractéristiques des dérivés **1d** ainsi préparés figurent dans le tableau I et les résultats de leurs microanalyses dans le tableau V.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- [1] J. M. Fabre, E. Torreilles, M. Vigroux et L. Giral, *J. Chem. Res. (M)*, 4572 (1980).
 - [2] M. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, R. J. Cox et A. M. Giroud, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 497 (1980).
 - [3] G. W. Gray, "Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals", Academic Press, London, 1962.
 - [4] A. Takamizawa, K. Hiraï, *Chem. Pharm. Bull.*, **17**, 1924 (1969).
 - [5] J. P. Ferraris, T. O. Pohler, A. N. Bloch et D. O. Cowan, *Tetrahedron Letters*, 2553 (1973).
 - [6] P. Calas, J. M. Fabre, M. Khalife-El-Saleh, A. Mas, E. Torreilles et L. Giral, *C. R. Acad. Sci. (Paris) Série C*, **281**, 1037 (1975).
 - [7] C. M. Pittman, Jr., M. Narita et Y. F. Liang, *J. Org. Chem.*, **41**, 2855 (1976).
 - [8] A. Escande et J. Lapasset, *Crystal. Struct. Commun.*, **8**, 1009 (1979).
 - [9] Les mésophases et les températures de transition sont déterminées au microscope polarisant équipé d'un système de chauffage et de refroidissement (Mettler FP₅) et d'un Calorimètre différentiel (Dupont 990).
 - [10] A paraître.
 - English Summary.
- We report the synthesis of di(4-alkoxyphenyl)- and di(4-alkanoyloxy-phenyl)tetrathiafulvalenes. Their polymorphism has been investigated.