

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHÈSE DE 4,4''-DIALKYL α -TERTHIOPHÈNES ET D' α -QUINQUÉTHIOPHÈNES

V. Duchenet^a; C. G. Andrieu^a; J. M. Catel^a; G. Le Coustumer^a

^a Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, URA 480, ISMRA et Université de Caen, CAEN, France

To cite this Article Duchenet, V. , Andrieu, C. G. , Catel, J. M. and Coustumer, G. Le(1996) 'SYNTHÈSE DE 4,4''-DIALKYL α -TERTHIOPHÈNES ET D' α -QUINQUÉTHIOPHÈNES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 118: 1, 117 – 128

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608038806

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608038806>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHÈSE DE 4,4''-DIALKYL α -TERTHIOPHÈNES ET D' α -QUINQUÉTHIOPHÈNES

V. DUCHENET, C.G. ANDRIEU, J.M. CATEL et G. LE COUSTUMER*

*Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, URA 480, ISMRA et Université
de Caen, Boulevard du Maréchal Juin, F 14032 CAEN, France*

(Received 21 May 1996; In final form 23 July 1996)

Une méthode générale d'accès à des 4,4''-dialkyl α -terthiophènes a été développée. Elle permet en outre d'atteindre aisément à partir d' α -terthiophènes dibromés des α -quinquéthiophènes symétriquement bi et tétrasubstitués adaptés à l'étude des mécanismes de polymérisation électrochimique.

4,4''-dialkyl α -terthiophenes have been conveniently synthesized. Substituted α -quinquethiophenes are easily obtained from specifically dibrominated α -terthiophenes and are excellent models for electrochemical polymerization studies.

Keywords: Thiophenes; α -terthiophenes; α -quinquethiophenes

INTRODUCTION

Les oligo (α -thiophène) constituent une classe importante de composés en raison de la variété des domaines où ils manifestent des propriétés intéressantes:

- activité biologique de α -terthiophènes présents dans plusieurs plantes de la famille des *Composées* contre les nématodes, larves et oeufs d'insectes ainsi que divers microorganismes.^{1,2}
- précurseurs de polymères conducteurs avec un meilleur contrôle de la nature des enchaînements dans les poly (3-alkyl-thiophène), avec l'utilisation de régioisomères bien définis de bi:^{3,4,5} et terthiophènes^{6,7} ainsi que la modélisation de ces polymères conducteurs avec l'élaboration de sexi^{8,9}, d'octi^{10,11} et même d'undéci¹² et de duodécithiophènes¹³ diversement substitués.

*Corresponding author.

Nous décrivons dans ce mémoire une méthode générale d'accès aux 4,4''-dialkyl α -terthiophènes difficilement accessibles par les méthodes existantes et une synthèse facile à mettre en oeuvre d' α -quinquéthiophènes symétriquement bi et tétra-substitués.

RESULTATS

a) Synthèse des 4,4''-Dialkylterthiophènes

Si la plupart des trimères comportant des entités furanique, thiophénique et sélénophénique sont accessibles de manière satisfaisante selon la méthode décrite par M. Kumada¹⁴ (schéma 1), de faibles rendements sont cependant observés dans les réactions mettant en jeu le 2-bromo 4-méthylthiophène¹⁵:

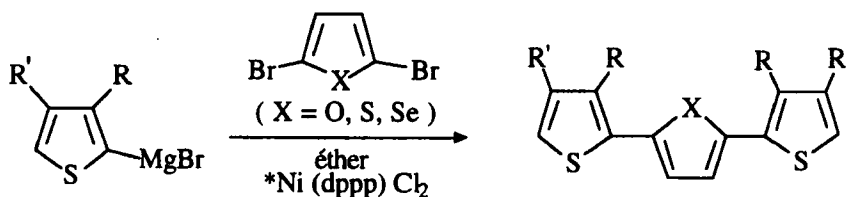


SCHÉMA 1 *Chlorure de bis(diphénylphosphino)propane nickel II.

Cette chute de rendement, attribuée à une tendance à l'homocouplage duréactif de Grignard, ajoutée à l'accès peu aisé aux 2-bromo-4-alkyl-thiophènes^{16,17} rend peu efficace cette approche pour la synthèse d' α -terthiophènes substitués en 4 et 4'' par un groupement alkyle. L'autre principale voie d'accès à ces trimères repose sur la sulfuration des 1,4-bis-(2-thiényl)butane-1,4-diones **4**. Si elle permet d'introduire des substituants sur l'hétérocycle central, cette méthode n'a été que peu utilisée^{10,18} avec des cycles thiophéniques périphériques substitués. Les méthodes proposées dans la littérature ne se différencient alors qu'au niveau de la synthèse des diones **4**, la double acylation de Friedel et Crafts entre le thiophène **1** et le chlorure de succinyle **3** décrite récemment¹⁹ étant la plus directe.

Pour notre part nous avons constaté (cf schéma 2, partie A) que la simple bromation de la 1,4-bis-(2-thiényl)butane-1,4-dione en présence d'un excès de chlorure d'aluminium permet de préparer la 1,4-bis-(4-bromo-2-thiényl)butane-1,4-dione **4x** avec un rendement de 58%. Il est à noter que la dione **4x** peut également être obtenue (Rdt: 27%) en réalisant la bromation in situ sans isoler la

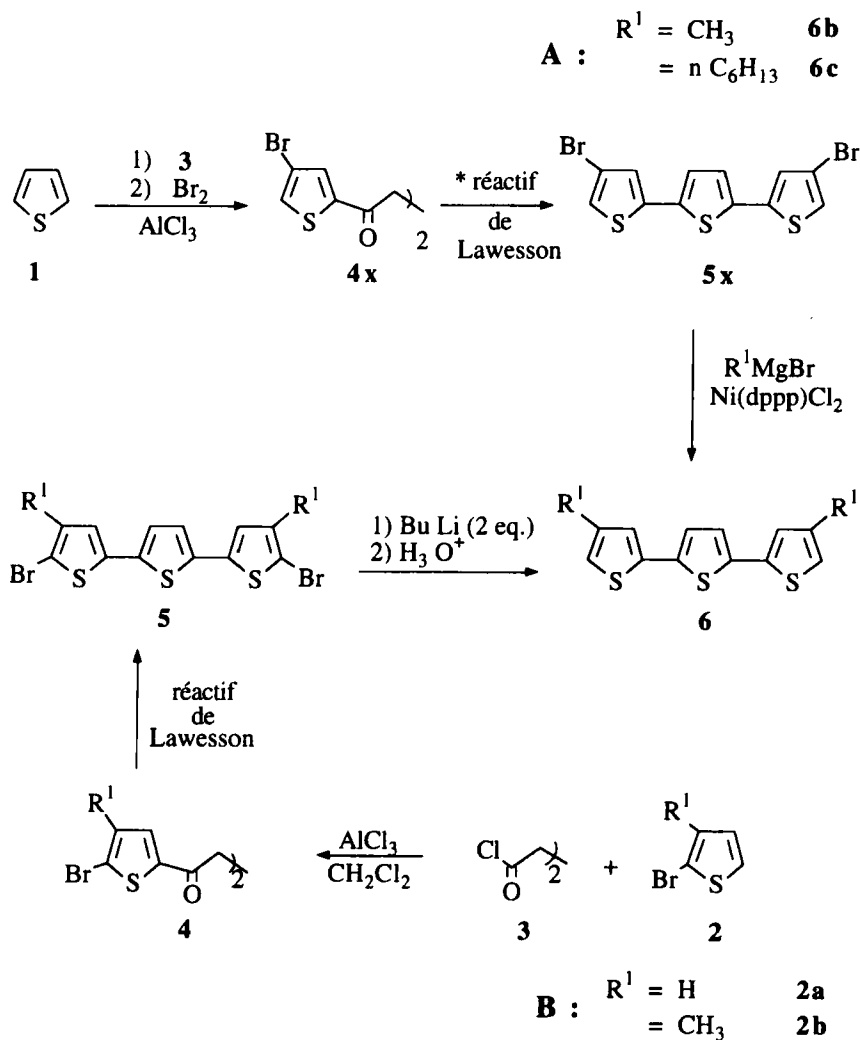


SCHÉMA 2 *2,4-bis (4-méthoxyphényl)-1,3 dithia-2,4-diphosphétane-2,4 disulfure.

1,4-bis-(2-thiényl)butane-1,4-dione. La sulfuration par le réactif de Lawesson conduit ensuite au 4,4''-dibromo-2,2':5',2''-terthiophène **5x** qui est enfin aisément alkylé pour fournir les 4,4''-dialkylterthiophènes **6**. Dans la mesure où la plupart des terthiophènes fonctionnalisés connus le sont en position 5 et/ou 5'' beaucoup plus réactives, le terthiophène **5x** est un précurseur de choix pour la synthèse de nouveaux terthiophènes 4,4'' difonctionnalisés.

Il est à noter que l'introduction de groupements alkyles sur les positions 4 et 4'' d' α -terthiophènes peut améliorer à la fois leur aptitude à la polymérisation en stabilisant le cation radical sur les cycles périphériques²⁰ et la qualité des polymères obtenus en limitant les couplages $\alpha\beta$ et $\beta\beta$ toujours susceptibles d'intervenir lors des réactions de polymérisation.

b) Synthèse d' α -Quinquéthiophènes

Au delà de leur intérêt en tant que molécules modèles, les oligo (α -thiophène), dans la mesure où ils présentent déjà des chaînes conjuguées suffisamment longues, se sont révélés des matériaux intrinsèquement intéressants dans les domaines non seulement du transport de charge mais aussi de l'électroluminescence et de l'optique non linéaire.²¹ L' α -sexithiophène a d'ailleurs été utilisé comme semi-conducteur dans la réalisation de transistors à effet de champ en couche mince.²²

Récemment l'intérêt de disposer d' α -bromoterthiophènes pour la préparation d' α -oligothiophènes a été mis en évidence^{10,23,24}. Par réaction de Friedel et Crafts (cf schéma 2, partie B) entre le chlorure de succinyle **3** et le 2-bromothiophène **2a** ou le 2-bromo-3-méthylthiophène **2b** il est possible d'obtenir les butane-1,4-diones **4** correspondantes avec des rendements voisins de 40%. Si le protocole que nous avons utilisé est comparable à celui décrit¹⁹ pour la préparation de la 1,4-bis-(2-thiényl)-butane-1,4-dione, il est à noter que la proportion de chlorure d'aluminium affecte considérablement les rendements: 10-25-32 et 38% avec respectivement 1,2-1,7-2,5 et 3 équivalents par rapport au monomère **2b**. L'excès en chlorure d'aluminium est à rapprocher de celui en chlorure ferrique nécessaire lors de la polymérisation chimique du 3-méthylthiophène²⁵ et suggère que la réaction ait lieu essentiellement à la surface de l'acide de Léwis. L'utilisation d'un excellent solvant du chlorure d'aluminium comme le nitrométhane ne permet d'obtenir la dione **4b** qu'avec un très faible rendement (12%). En opérant à 85°C dans le 1,2-dichloroéthane on aboutit à un matériau polymérique non hydrolysable tandis qu'à 0°C dans l'éther de pétrole on obtient essentiellement l'acide correspondant au produit de mono-substitution. L'action du réactif de Lawesson sur les diones **4a** et **4b** conduit alors avec de bons rendements aux 5,5''-dibromoterthiophènes **5** correspondants. La réaction de Friedel et Crafts ne nous a pas permis d'obtenir la dione **4c** ($R^1 = nC_6H_{13}$) avec un rendement significatif.

A partir des α -quaterthiophènes, les oligo (α -thiophène) peu ou non substitués présentent l'inconvénient d'être peu solubles dans les solvants organiques. La méthode de M. Kumada appliquée aux 5,5''-dibromoterthiophènes **5** (cf schéma

3) permet alors de préparer, avec des rendements satisfaisants, une variété d' α -quinquéthiophènes **7** symétriquement bi ou tétrasubstitués possédant une assez bonne solubilité. Parmi les dérivés substitués **7** préparés, à notre connaissance, seul le composé **7bx** est décrit dans la littérature¹¹; il est alors obtenu par une synthèse relativement complexe nécessitant huit étapes. L'étude électrochimique des α -quinquéthiophènes **7** a permis de mesurer les constantes de vitesse de dimérisation et de démontrer l'existence d'un couplage entre deux cations radicaux, mécanisme longtemps suspecté²⁶.

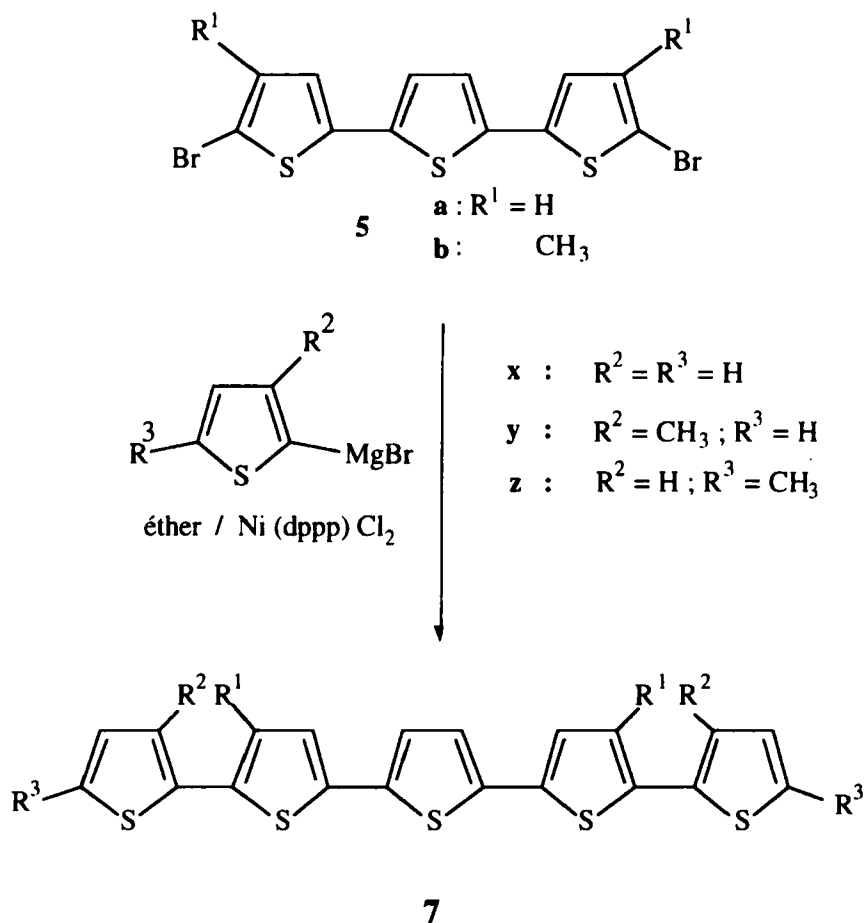


SCHÉMA 3

CONCLUSION

Nous avons décrit une nouvelle voie d'accès aux 4,4''-dialkylterthiophènes **6** et à leurs analogues 5,5''-dibromés **5** en illustrant l'intérêt synthétique de ces derniers pour l'élaboration d' α -oligothiophènes. De plus, à partir des diverses 1,4-bis-(2-thiényl)butane-1,4-diones **4** préparées, la synthèse d' α -trihétérocycles dibromés comportant en position centrale un noyau furanique ou pyrrolique devrait permettre l'accès à de nouveaux α -trihétérocycles et α -copolymères substitués. Cette autre possibilité est actuellement développée au laboratoire.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 sur un spectrographe BRUCKER AC 250, les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS ($\delta = 0$) et les constantes de couplage J en Hertz. Les abréviations concernant les multiplicités sont les suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet, qd = quadruplet, qt = quintuplet, sx = sextuplet, m = multiplet et M = massif. Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil NERMAG RIBER R10. L'intensité relative des pics est donnée par rapport au pic le plus intense m/e (%). Les pics moléculaires sont indiqués en caractères gras. Les spectres IR ont été enregistrés au moyen d'un appareil PERKIN-ELMER 684. Les bandes d'absorption caractéristiques sont données en cm^{-1} . Les points de fusion ont été déterminés sur banc KOFLER et n'ont pas été corrigés. Les microanalyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Les résultats sont exprimés en pourcentage. Le 2-bromothiophène est commercial alors que le 2-bromo-3-méthylthiophène est préparé à partir du 3-méthylthiophène (Rdt: 82%) d'après la méthode de bromation du thiophène décrite dans la littérature²⁷.

1) Synthèse des 1,4-bis-(2-thiényl)butane-1,4-diones **4**

Dans un bicol de 100 ml surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule à brome sont placés 24 g (0,15 mol) de chlorure d'aluminium en suspension dans 30 ml de CH_2Cl_2 . On chauffe à 40°C avant d'ajouter goutte à goutte un mélange de 2-bromothiophène **2a** (7,3 g 0,045 mol) et de chlorure de succinyle **3** (3,6 g/0,023 mol) en solution dans 10 ml de CH_2Cl_2 . Le mélange réactionnel devient pourpre et après l'addition, l'agitation et le chauffage à 40°C sont poursuivis pendant une nuit. On hydrolyse ensuite en jetant avec précaution sur 300 g de glace. On obtient alors une poudre noire qui est essorée et lavée à l'

éthanol jusqu' à obtention d'une poudre marron dont la décoloration est poursuivie en la chauffant avec son poids de charbon végétal à ébullition dans le chloroforme pendant 30 mn. Après filtration à chaud et évaporation on récupère 4,1 g (Rdt: 45%) de dione **4a** sous la forme d' une poudre beige directement utilisée pour les étapes suivantes. La purification de **4a** peut être achevée par filtration sur gel de silice en éluant avec du dichlorométhane.

1,4-Bis-[2-(5-bromo)-thiényl] butane-1,4-dione 4a

poudre blanche; Rdt: 45%; F: 177°C Analyse ($C_{12}H_8O_2S_2Br_2$) calc. %: C 35,5 H 2,0 S 15,8 obs. %: C 35,4 H 2,0 S 15,4; RMN 1H : 3,29 (s, 4H); 7,11 (d, 2H, J = 4 Hz); 7,54 (d, 2H, J = 4 Hz); RMN ^{13}C : 32,4; 122,9; 131,3; 132,3; 145,0; 190,2; Masse: 410 (15); 408 (24,5); **406** (13,5); 219 (37); 217 (31); 191 (100); 190 (8); 189 (97,5); 82 (52); 81 (16); IR: 1654.

1,4-Bis-[2-(5-bromo)-4 méthyl]-thiényl] butane-1,4-dione 4b

poudre blanche; Rdt: 38% F: 216°C; Analyse ($C_{14}H_{12}O_2S_2Br_2$) calc. %: C 38,6 H 2,8 obs. %: C 38,9 H 2,7; RMN 1H : 2,25 (s, 6H); 3,25 (s, 4H); 7,50 (s, 2H); RMN ^{13}C : 15,5; 33,1; 108,7; 111,2; 129,7; 137,7; 187,9; Masse: 233 (19,1); 231 (14,5); 205 (89,5); 203 (100); 96 (H1,5); IR: 1653

On opère comme précédemment en utilisant 6,7 g (0,08 mol) de thiophène **1**, 6,2 g (0,04 mol) de chlorure de succinyle **3** et 32 g (0,24 mol) de chlorure d'aluminium. La bromation est ensuite réalisée en additionnant, à 0°C sous argon, 13 g (0,081 mol) de brome. L'addition est effectuée en 15 mn puis on maintient pendant 8 h à 0°C. On hydrolyse alors en jetant avec précautions sur 400 g de glace. On extrait ensuite avec du chloroforme (3 × 300 ml) avant de laver avec une solution saturée de $NaHCO_3$ (2 × 200 ml). Après séchage sur sulfate de sodium, la phase organique est chauffée à reflux en présence de 10 g de charbon végétal pendant 30 mn. Après filtration et concentration, le résidu, repris à l'éthanol, est essoré. Après deux cristallisations dans le 1,2-dichloroéthane on obtient 4 g (Rdt: 27%) de dione **4x** sous forme de poudre légèrement jaune utilisée pour les étapes suivantes. La purification de cette dione peut être achevée par filtration sur gel de silice en éluant avec du chloroforme.

1,4-Bis-[2-(4-bromo)-thiényl] butane-1,4-dione 4x

poudre blanche; Rdt: 27%; F: 172°C; Analyse ($C_{12}H_8O_2S_2Br_2$) calc. %: C 35,5 H 2,0 S 15,8 obs. %: C 35,8 H 2,1 S 16,1; RMN 1H : 3,35 (s, 4H); 7,54 (d, 2H, J = 1,3 Hz); 7,70 (d, 2H, J = 1,3 Hz); RMN ^{13}C : 32,8; 110,7; 131,0; 134,2;

144,4; 189,6; Masse: 410 (2); 408 (3,5); **406** (3); 219 (22,5); 217 (25); 191 (57); 189 (61); 82 (100); 81 (36,5); IR: 1652

2) Synthèse des Dibromoterthiophènes 5

Dans un tricol de 250 ml muni d'une arrivée d'argon et d'un réfrigérant, la dione **4** (11 mmol) est mise à chauffer au reflux du benzène (150 ml) pendant 2 heures en présence de 5 g de réactif de Lawesson (12 mmol). Après refroidissement, le benzène est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le résidu, trituré en présence d'éthanol (30 ml), est essoré puis filtré sur une colonne de silice (éluant = cyclohexane).

5,5''-Dibromo-2,2':5',2''-terthiophène 5a

poudre jaune citron: R_F : 0,24; Rdt: 72%; F: 156°C [Litt. (1): 156–157°C]; RMN ^1H : 6,90 (d, 2H, $J = 3,9$ Hz); 6,98 (d, 2H, $J = 3,9$ Hz); 7,00 (s, 2H); RMN ^{13}C : 111,3; 124,0; 124,6; 130,7; 136,0; 139,3; Masse: 408 (63); 406 (100); **404** (58); 327 (13); 325 (10); 283 (17); 281 (21); 247 (7,5); 246 (9) 203 (15); 201 (13,5); 81 (12); 79 (5,5).

5,5''-Dibromo-4,4''-diméthyl-2,2':5',2''-terthiophène 5b

poudre jaune citron: R_F : 0,76 Rdt: 65%; F: 140°C; Analyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_3\text{Br}_2$) calc. %: C 38,7 H 2,3 S 22,1 obs. %: C 39,4 H 2,3 S 21,8; RMN ^1H : 2,18 (s, 6H); 6,84 (s, 2H); 6,96 (s, 2H); RMN ^{13}C : 15,3 108,5; 124,4; 125,6; 135,7; 136,2; 138,2; Masse: 436 (11,5); 434 (21); **432** (11); 356 (9); 354 (8); 190 (49); 272 (16,46); 81 (20,5); 79 (7,5); 41 (100).

4,4''-Dibromo-2,2':5',2''-terthiophène 5x

poudre jaune citron: R_F : 0,76; Rdt: 63,5%; F: 140°C; Analyse ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_3\text{Br}_2$) calc. %: C 35,7 H 1,5 S 23,8 obs. %: C 35,6 H 1,5 S 24,1; RMN ^1H : 7,08 (s, 2 H, qui coïncide avec d, 2H, $J = 1,35$ Hz); 7,13 (d, 2 H, $J = 1,35$ Hz); RMN ^{13}C : 110,5; 121,7; 124,9; 126,2; 135,6; 137,9; Masse: 408 (7,5); 406 (24,5); **404** (10); 203 (24,5); 201 (17); 81 (32); 79 (7,5); 45 (100).

3) Synthèse des 4,4''-Dialkylterthiophènes 6

A partir de 5b: dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'argon 5,75 ml de solution de butyllithium (solution à 1,6 mol. l^{-1} dans l'hexane, soit 9,2 mmol) sont refroidis à $-70^{\circ}C$. 2 g (4,6 mmol) du dibromoterthiophène **5b** sont dissous dans 15 ml de THF anhydre, puis additionnés lentement. L'addition terminée, l'agitation est poursuivie durant 30 minutes à la même température. Puis le milieu réactionnel est hydrolysé à température ambiante et extrait au dichlorométhane. Après séchage sur $MgSO_4$, la phase organique est concentrée au rotavapor. Le produit brut est ensuite chromatographié sur colonne de silice (éluant = cyclohexane).

4,4''-Diméthyl-2,2':5',2''-terthiophène 6b

cristaux jaune d'or: R_F : 0,30; Rdt: 87%; F: $87^{\circ}C$; Analyse ($C_{14}H_{12}S_3$) calc. %: C 60,8 H 4,4 obs. %: C 61,1 H 4,5; RMN 1H : 2,26 (d, 6H, $J = 0,5$ Hz); 6,78; (d de qd, 2H, $J = 0,5$ et 1 Hz); 6,97 (d, 2H, $J = 1$ Hz); 7,02 (s, 2H); RMN ^{13}C : 15,9; 119,9; 124,1; 126,0; 136,4; 137,0; 138,6; Masse: 278 (14,5); 277 (20,5); **276** (100); 84 (19,5).

A partir de 5x: dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'argon, 0,46 g de magnésium (18,9 mmol) sont recouverts d'éther sulfurique anhydre. Après addition de 2,1 g de 1-bromohexane (12,6 mmol) dans 7 ml d'éther, la réaction est poursuivie 3 heures à reflux de l'éther. Le magnésien formé est alors transvasé sous argon dans une ampoule à brome, puis ajouté lentement à une solution de 0,85 g de **5x** (2,1 mmol) dans 10 ml d'éther sulfurique en présence de catalyseur $Ni(dppp)Cl_2$. Après 12 heures de chauffage, le milieu réactionnel subit une hydrolyse acide, puis à l'eau glacée. La phase aqueuse est lavée plusieurs fois à l'éther et les phases étherées, regroupées, sont lavées à l'eau, séchées sur $MgSO_4$ puis concentrées à l'évaporateur rotatif. Le produit brut est alors chromatographié sur colonne de silice (éluant = cyclohexane).

4,4''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène 6c

liquide jaune d'or: R_F : 0,54; Rdt: 60%; Analyse ($C_{24}H_{32}S_3$) calc. %: C 69,2 H 7,8 S 23,1 obs. %: C 68,6 H 7,6 S 23,4; RMN 1H : 0,89 (t, 6H, $J = 6,5$ Hz); 1,31 (M, 12H); 1,62 (qt, 4H, $J = 7,6$ Hz); 2,58 (t, 4H, $J = 7,6$ Hz); 6,79 (d, 2H, $J = 1,2$ Hz); 7,00 (d, 2H, $J = 1,2$ Hz); 7,03 (s, 2H); RMN ^{13}C : 14,2; 22,7; 29,1; 30,5; 30,6; 31,8; 119,2; 124,1; 125,1; 136,4; 136,9; 144,3; Masse: 418 (2); 417

(4); **416** (8,5); 276 (4); 71 (4); 70 (5); 69 (6); 57 (17); 56 (1,5); 55 (16); 43 (100); 42 (9); 41 (90).

4) Synthèse d' α -Quinquéthiophènes 7

A une solution de dibromoterthiophène **5a** ou **5b** (1 éq) et de catalyseur Ni(dp-pp)Cl₂ dans l'éther sulfurique anhydre est ajouté, sous atmosphère inerte, le magnésien d'un bromothiophène (6 éq théoriques) préparé dans l'éther sulfurique durant 6 heures. On maintient le milieu réactionnel à 30°C pendant une nuit. Le milieu réactionnel subit alors une hydrolyse acide, puis à l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther et les phases étherées, regroupées, sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO₄ puis concentrées au rotavapor. Le produit brut est alors chromatographié sur colonne de silice (éluant = cyclohexane).

3,3'''-Diméthyle -2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquéthiophène 7ay

poudre orange; R_F: 0,20; Rdt: 68%; F: 139°C; Analyse (C₂₂H₁₆S₅) calc.: % C 60,0 H 3,7 S 36,3 obs. % C 58,9 H 3,5 S 34,1; RMN ¹H: 2,43 (s, 6H); 6,90 (d, 2H, J = 4,9 Hz); 7,04 (d, 2H, J = 3,8 Hz); 7,09 (s, 2H); 7,12 (d, 2H, J = 3,8 Hz); 7,15 (d, 2H, J = 4,9 Hz); RMN ¹³C: 15,6; 123,6; 124,1; 124,3; 126,2; 130,3; 131,3; 131,6; 134,0; 134,3; 136,1 Masse: 442 (21,5); 441 (28); **440** (100); 220 (26); 84 (26,5); 58 (21); 51 (27); 49 (56).

4',4'''-Diméthyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquéthiophène 7bx

poudre rouge orangé irisée; R_F: 0,15; Rdt: 51%; F: 140°C [Lit.¹¹: non mentionné]; Analyse (C₂₂H₁₆S₅) calc. %: C 60,0 H 3,7 S 36,4 obs. %: C 59,7 H 3,6 S 36,4; RMN ¹H: 2,38 (s, 6H); 6,97 (s, 2H); 7,05 (s, 2H); 7,07 (dd, 2H, J = 3,6 et 5,1 Hz); 7,15 (dd, 2H, J = 1,1 et 3,6 Hz); 7,31 (dd, 2H, J = 1,1 et 5,1 Hz); RMN ¹³C: 15,6; 124,3; 125,3; 125,6; 127,6; 127,9; 130,4; 134,4; 134,8; 136,0; 136,2; Masse: 442 (26); 441 (44,5); **440** (94); 358 (38); 220 (20); 127 (20); 84 (43); 49 (35); 45 (45); 43 (100); 41 (41).

3,3',4',4'''-Tétraméthyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquéthiophène 7by

huile marron rouge; R_F: 0,17; Rdt: 84%; Analyse (C₂₄H₂₀S₅) calc. %: C 61,5 H 4,3 S 34,2 obs. % C 61,7 H 4,5 S 34,4; RMN ¹H: 2,17 (s, 6H); 2,23 (s, 6H); 6,93 (d, 2H, J = 5,19 Hz); 7,01 (s, 2H); 7,04 (s, 2H); 7,28 (d, 2H, J = 5,19 Hz);

RMN ^{13}C : 15,0; 124,2; 125,3; 126,7; 128,8; 130,1; 130,3; 136,1; 136,3; 136,9; 137,4; Masse: 470 (26); 469 (31); **468** (100); 374 (12); 373 (17); 372 (72,5). Le quinquéthiophène **7by** a été formé en utilisant le magnésien du 2-iodo-3-méthylthiophène (11).

5,3',4'',5'''-Tétraméthyl-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquéthiophène **7bz**

poudre rouge; R_f : 0,15; Rdt: 84%; F: 137°C; Analyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{S}_5$) calc. %: C 61,5 H 4,3 S 34,2 obs. %: C 60,8 H 4,2 S 34,3; RMN ^1H : 2,35 (s, 6H); 2,51 (s, 6H); 6,71 (d, 2H, $J = 3,5$ Hz); 6,93 (d, 2H, $J = 3,5$ Hz); 6,94 (s, 2H); 7,02 (s, 2H); RMN ^{13}C : 15,4; 124,2 125,5; 127,8; 127,9; 130,8; 133,9; 134,1; 135,9 140,1. Masse: 470 (26); 469 (30); **468** (100); 373 (7,5); 372 (24); 99 (9); 98 (20); 97 (34).

Remerciements

Les auteurs remercient la société Rhône-Poulenc Agrochimie pour son assistance financière.

References

- [1] C. Evans, D. Weir, J.C. Scaiano, A. Mac Eachern, J.T. Arnason, P. Morand, B. Hollebhone, L. C. Leicht, B.J.R. et Philogène Leicht, *Photochemistry and Photobiology*, **44**, 441 (1986).
- [2] A. Mac Eachern, C. Soucy, L.C. Leitch, J.T. Arnason, P. et Morand, *Tetrahedron*, **44**, 2403 (1988).
- [3] M. Zagorska, B. et Krische, *Polymer*, **31**, 1379 (1990).
- [4] R.M. Souto Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, F. et Wudl, *Macromolecules*, **23**, 1268 (1990).
- [5] G. Barbarella, A. Bongini, M. et Zambianchi, *Adv. Mater.*, **3**, 494 (1991).
- [6] M.C. Gallazzi, L. Castellani, R.A. Marin, G. et Zerbi, *J. Polymer. Sci.*, **12**, 3339 (1993).
- [7] L. De Witt, G.J. Blanchard, E. Le Goff, M.E. Benz, J.H. Liao, M.G. et Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12158 (1993).
- [8] P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. et Mehring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 76 (1993).
- [9] D. Delabouglise, M. Hmyene, G. Horowitz, A. Yassar, F. et Garnier, *Adv. Mater.*, **4**, 107 (1992).
- [10] J.M. Maud, P. Haudry, G. Llewellyn, A. Vlahov, A.R. Hepburn, J.M. Marshall, D. M. et Goldie, *Synth. Met.*, **55**, 851 (1993).
- [11] J.M. Tour, et R. Wu., *Macromolecules*, **25**, 1901 (1992).
- [12] W. Ten Hoeve, H. Wynberg, E.E. Havinga, E.W. et Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5887 (1991).
- [13] A. Yassar, D. Delabouglise, M. Hmyene, B. Nessak, G. Horowitz, F. et Garnier, *Adv. Mater.*, **4**, 490 (1992).
- [14] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. et Suzuki, *Tetrahedron*, **38**, 3347 (1982).
- [15] H. Zimmer, R. Shabana, A. Galal, H.B. Mark, S.Gronowitz, A.B. et Hörmfeld, *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, **42**, 171 (1989).

- [16] G. Consiglio, D. Spinelli, S. Gronowitz, A.B. Hörnfeld, B. et Maltesson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 625 (1982).
- [17] C. Arbizzani, G. Barbarella, A. Bongini, M. Mastragustino, M. et Zambianchi, *Synth. Met.*, **52**, 329 (1992).
- [18] H.J. Kooreman, H. et Wynberg, *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas*, **86**, 37 (1967).
- [19] A. Merz, F. et Ellinger, *Synthesis*, 462 (1991).
- [20] J. Roncali, A. Gorgues, M. et Jubault, *Chem. Mater.*, **5**, 1456 (1993).
- [21] H. Thienpont, G.L.J.A. Rikken, E.W. Meijer, W. Ten Hoeve, H et Wynberg, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2141 (1990).
- [22] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. et Garnier, *J. App. Phys.*, **67**, 528 (1990).
- [23] P. Bäuerle, F. Würthner, G. Götz, F. et Effenberger, *Synthesis*, 1099 (1993).
- [24] P. Bäuerle, F. Pfau, H. Schlupp, F. Würthner, K.U. Gaudl, M. Balparda Caro, P. et Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 489 (1993).
- [25] V.M. Niemi, P. Knuuttila, J.E. Österholm, J. et Korvola, *Polymer*, **33**, 1559 (1992).
- [26] P. Audebert, J.M. Catel, G. Le Coustumer, V. et Hapiot Duchenet Ph., *J. Phys. Chem.*, **99**, 11923 (1995).
- [27] M.A. Brandsma, L. et Keegstra, *Synthesis*, 890 (1988).