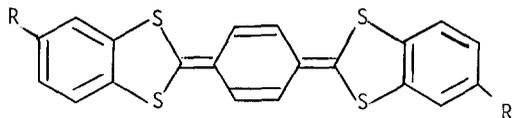


SYNTHESE ET PROPRIETES DE DIFFERENTS SELS DERIVES
 DU CYCLOHEXADIENE-2,5 BIS-DIYLIDENE-1,4 (DIMETHYL-4,5 DITHIOLE-1,3)

J.-M. FABRE, E. TORREILLES et L. GIRAL
 Laboratoire de Chimie Organique Structurale
 Place E. Bataillon 34060 MONTPELLIER

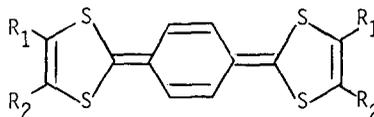
L'avènement de conducteurs électriques parmi les sels de transfert de charge organiques du type tétrathioufulvalène - tétracyanoquinodiméthane (TTF - TCNQ) (1) a provoqué un grand intérêt autour de ces composés.

C'est ainsi que récemment des chercheurs japonais d'une part (2, 3) et américains d'autre part (4, 5) se sont attachés à préparer des donneurs d'électrons π nouveaux I :



Ia : R = H

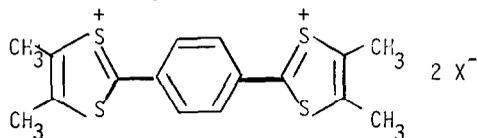
Ib : R = CH₃



IIa : R₁ = R₂ = H (CHDT)

IIb : R₁ = R₂ = CH₃ (TMCHDT)

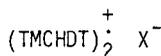
De même en ce qui nous concerne nous travaillons actuellement sur la préparation de IIa signalé par MILES et Coll. (6) dans un brevet sans qu'aucune caractéristique de ce composé ne soit donnée et sur celle de IIb. C'est au cours de ces travaux que nous avons été amené à synthétiser les sels III et IV qui font l'objet du présent article.



IIIa : X⁻ = ClO₄⁻

IIIb : X⁻ = BF₄⁻

IIIc : X⁻ = HSO₄⁻



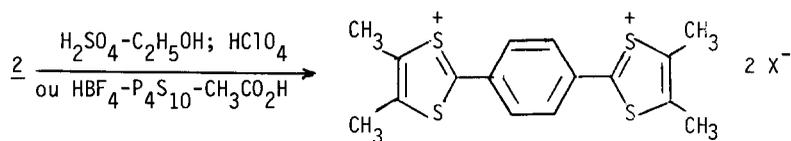
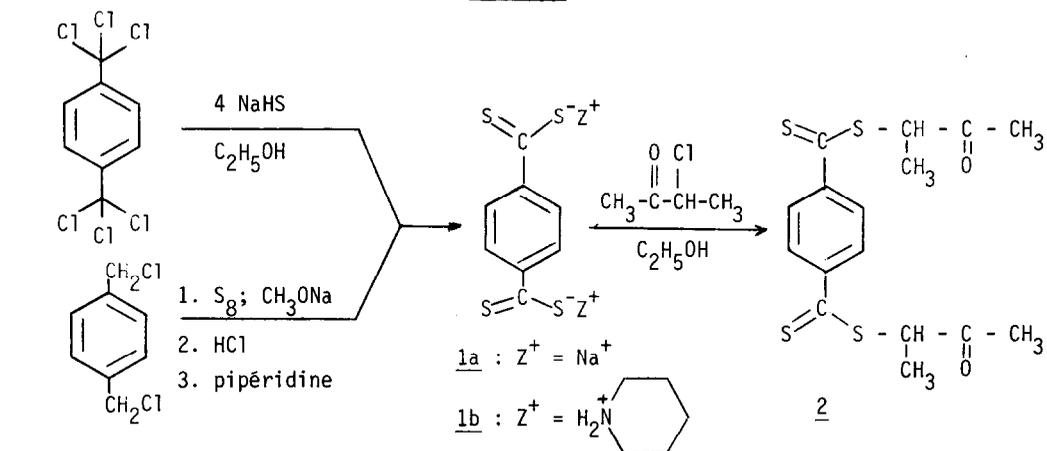
IVa : X⁻ = ClO₄⁻

IVb : X⁻ = BF₄⁻

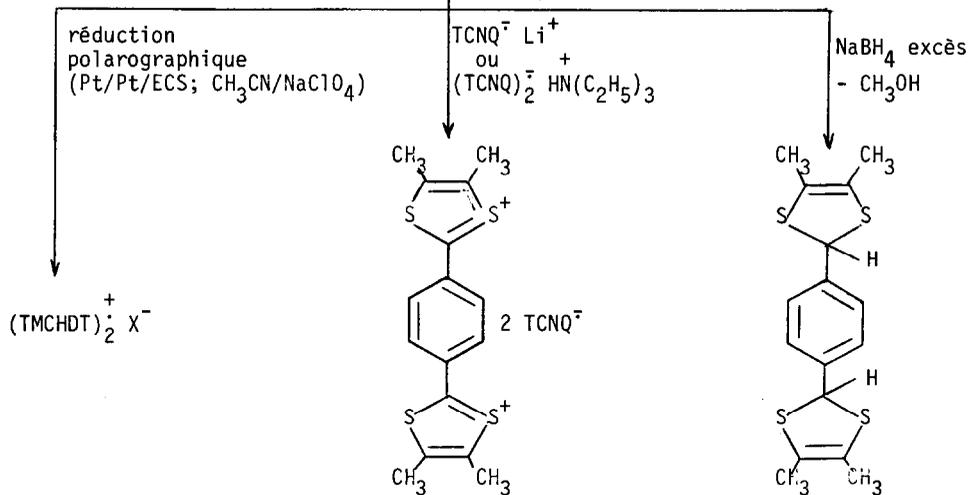
L'association avec le TCNQ est également envisagée. La préparation des sels nouveaux de type III et IV a été réalisée d'après le schéma réactionnel I représenté en tenant compte des données de la littérature (2, 6).

En traitant à reflux le chlorure de p-xylylène par le soufre en milieu méthanolate de sodium - méthanol, le sel de sodium de l'acide terethiophtalique 1a qui en découle, hydrolysé en milieu chlorhydrique dilué, conduit après extraction au chloroforme, à une solution

SCHEMA I :



IIIa : $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$
 IIIb : $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$
 IIIc : $\text{X}^- = \text{HSO}_4^-$
 (IIIa ou IIIb)



IVa : $\text{X}^- = \text{ClO}_4^- : [\text{TMCHDT}]_2^+ \text{ClO}_4^-$
 IVb : $\text{X}^- = \text{BF}_4^- : [\text{TMCHDT}]_2^+ \text{BF}_4^-$

V : $\text{TMCHDT}^{2+} (\text{TCNQ}^-)_2$

VI
 I Ib

violette de l'acide correspondant. L'addition d'un excès de pipéridine à celle-ci mène aisément au sel 1b de pipéridinium qui précipite (2). Notons que le sel de sodium 1a intermédiaire peut également être obtenu à partir de l'hexachloro- $\alpha\alpha\alpha, \alpha'\alpha'\alpha'$ p-xylyène mis en présence d'hydrogénosulfure de sodium en suspension dans l'éthanol absolu (6).

La condensation à température ambiante de deux équivalents de chloro-2 butanone à une du sel 1b dans l'éthanol, donne après recristallisation (C_2H_5OH) 2 avec un rendement de 65%. 2 est un solide rouge cristallisé ($F = 90-91^\circ C$), RMN ($CDCl_3$) : CH_3 - (6H) ; (d) 1,56 ppm; acétyle (6H) : 2,33 ppm ; H (2H) : (q) 4,86 ppm ; aromatique (4H) : (s) 7,98 ppm. IR ($CHCl_3$), $\nu(C=O)$: 1710 cm^{-1} ; $\nu(C=S)$: 1190 et 1220 cm^{-1} ; masse : $M = 340$.

En ce qui concerne la cyclisation en milieu acide de 2, le disulfate est obtenu en traitant par l'acide sulfurique concentré et froid. De la solution homogène qui en résulte, le sel IIIc est isolé par précipitation à l'acétate d'éthyle. Ce solide marron est repris à l'éthanol et après filtration reprécipité à l'éther en un sel jaune clair ($F = 240^\circ C$) identifié par microanalyse et RMN (Tableau).

Le perchlorate correspondant IIIa également jaune clair est obtenu de la manière habituelle (2) Le difluoroborate quant à lui (solide jaune citron, $F = 290^\circ C$) a été synthétisé en adaptant le mode opératoire décrit par A. TAKAMIZAWA *et Coll.* (7) à propos de la préparation de sels d'immonium-2 phényl-4 dithiole-1,3. Ainsi l'on porte à reflux dans l'acide acétique 2 en présence d'acide fluoroborique à 50% et de pentasulfure de phosphore. Après évaporation du solvant, le résidu est dilué dans l'acétonitrile. IIIb est précipité par addition d'un excès d'éther.

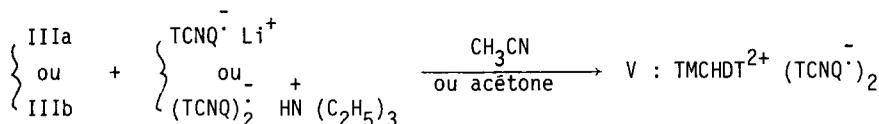
TABLEAU : Spectres de RMN des sels IIIa, b et c pris dans l'acide trifluoroacétique avec le TMS comme référence interne (δ en ppm).

		IIIa	IIIb	IIIc
CF ₃ COOH + TMS	CH ₃ - (12 H)	2,83 (s)	2,88 (s)	2,90 (s)
	H aromatiques (4 H)	8,16 (s)	8,26 (s)	8,30 (s)

(s) = singulet.

Contrairement à l'hydrogénosulfate IIIc, les sels IIIa et IIIb sont solubles dans l'acétonitrile.

a) - Ils permettent d'accéder très facilement par double décomposition (8) au sel de TCNQ correspondant V, comme le met en évidence l'analyse élémentaire.



Ce sel V non stoechiométrique est obtenu comme une poudre vert noir polycristalline ($F > 330^\circ C$) semiconductrice (σ ambiante = $10^{-3}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Nous avons déjà noté un tel résultat avec le TETTF - $(\text{TCNQ})_2$ qui présente des similitudes avec TMCHDT - $(\text{TCNQ})_2$. Compte tenu des corrélations structure - conductivité mises en évidence dans la littérature (1) et par nos travaux antérieurs (9, 10), la semiconductivité de TETTF - $(\text{TCNQ})_2$ s'explique

par sa structure de type " alterné " : DAA DAA... (D = donneur d'électron π : TETTF ou tétra-éthyltétrathiofulvalène ; A = accepteur d'électron π : TCNQ) (11). Nous vérifions actuellement l'hypothèse d'une telle structure pour TMCHDT - (TCNQ)₂.

b) - A partir de ces mêmes sels IIIa et IIIb nous avons préparé les composés IVa et IVb. Nous avons obtenu IVa et IVb par réduction polarographique de IIIa et IIIb (12) respectivement. Ceux-ci se présentent sous forme de fines aiguilles à reflets métalliques bleutés ($F_{IVb} = 251^\circ\text{C}$) apparaissant sur l'électrode de travail et dont l'analyse élémentaire correspond à la formule proposée (schéma). Cette méthode électrochimique permet donc non seulement la synthèse de IVa et IVb mais est également ici un moyen de croissance cristalline.

Contrairement au sel de TCNQ V, les sels d'ions radicaux IVa et IVb sont conducteurs à température ambiante ($\sigma_{\text{amb.}} \approx 10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Là encore des résultats antérieurs, nous laissaient prévoir ce résultat. En effet, nous avons préparé et étudié les corrélations structure - conductivité d'une série de sels semblables à IV, constituée du cation radical TMTTF⁺ associé respectivement à des anions minéraux : BF_4^- ; ClO_4^- ; Br^- ; SCN^- ; PF_6^- etc... (13, 14). La structure et l'étude de la variation thermique de la conductivité de IV est actuellement en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

c) - Enfin et en regard des résultats prometteurs déjà obtenus en ce qui concerne les propriétés conductrices de IV, nous avons réduit chimiquement par ion hydrure (4) IIIa et IIIb. Cette réaction réalisée dans le méthanol avec un excès de borohydrure de sodium, conduit avec un rendement voisin de 95%, au produit de réduction attendu VI (F = 83°C ; RMN (CDCl_3) : CH_3 (12H) : (s) 1,86 ppm, H (2H) : (s) 5,75 ppm, H aromatiques (4H) : (s) 7,46 ppm ; masse : M = 338). Ceci dans le but d'accéder à côté de (TMCHDT)₂⁺ ClO_4^- (ou BF_4^-) : IVa et IVb, à un nouveau sel de transfert de charge TMCHDT⁺ TCNQ^- à propriétés électriques remarquables.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A.F. Garito et A.J. Heeger, Accounts of chemical Research, 7, 232, 1974 et références citées.
- 2) Y. Ueno, M. Bahry et M. Okawara, Tetrahedron Letters, 52, 4607, 1977.
- 3) Y. Ueno, A. Nakayama et M. Okawara, J.C.S. chem. Comm., 74, 1978.
- 4) M.V. Lakshmikantham et M.P. Cava, J. org. chem., 43, 82, 1978.
- 5) M. Sato, M.V. Lakshmikantham, M.P. Cava et A.F. Garito, J. org. chem., 43, 2084, 1978.
- 6) M.G. Miles, J.D. Wilson et M.H. Cohen, U.S. Patent, 3, 779, 814, 1973.
- 7) A. Takamizawa et K. Hirai, Chem. pharm. Bull., 17, 1924, 1969.
- 8) F. Wudl et M.L. Kaplan ; E.J. Hufnagel et E.W. Southwick Jr., J. org. chem., 39, 3608, 1974.
- 9) M. Chanaa, Thèse de 3ème cycle (Chimie Organique) MONTPELLIER, 1977.
- 10) A. Mas, J.M. Fabre, E. Torreilles, L. Giral et G. Brun, Tetrahedron Letters, 30, 2579, 1977.
- 11) J.L. Galigné, J.M. Fabre et L. Giral, Acta Crystallographica, B, 33, 3827, 1977.
- 12) Réduction électrochimique (PRT-40 TACUSSEL) : - solvant CH_3CN ; électrolyte support NaClO_4 0,1 M ; potentiel fixe de : -0,200 V ; montage à trois électrodes : - électrode de travail Pt (tournant) 0,02 cm^3 ; - électrode de référence : E.C.S. (calomel à KCl saturé) ; - Contre électrode : Pt fixe. - $E_{1/2}^I = -0,070$ volt ; $E_{1/2}^C$ non visible du fait de la saturation de l'électrode de travail par le sel de réduction IV.
- 13) G. Brun, S. Peytavin, B. Liautard, M. Maurin ; E. Torreilles, J.M. Fabre et L. Giral, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 284 C, 211, 1977.
- 14) J.L. Galigné, B. Liautard, S. Peytavin, G. Brun, J.M. Fabre, E. Torreilles et L. Giral, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 285 C, 475, 1977.

(Received in France 15 July 1978; received in UK for publication 24 July 1978)