

PRECURSEURS DE NOUVEAUX TETRATHIAFULVALENES: ALCOYLTHIO-4 AMINO-2 DITHIOLES-1,3 ET LES ALCOYLTHIO-4 ALCOXY-2 DITHIOLES-1,3 PREPARES A PARTIR DES DITHIOLES MESOIONIQUES

A. SOUZI et A. ROBERT*

Groupe de Recherches de Chimie Structurale, équipe associée au CNRS, Université de Rennes,
 35042 Rennes, France

(Received in France 5 April 1983)

Résumé—La réduction par NaBH_4 d' amino-2 thioxo-4 dithioles-1,3 mésoioniques en présence d'un halogénure d'alcyle constitue une nouvelle voie d'accès aux alcoylthio-4 amino-2 dithioles-1,3 qui sont aisément transformés en alcoxy-2 alcoylthio-4 dithioles-1,3. En milieu acide ces composés conduisent avec de bons rendements à de nouveaux tétrathiafulvalènes dissymétriquement substitués.

Abstract— NaBH_4 reduction of mesoionic 2-amino 4-thioxo 1,3-dithioles in the presence of an alkyl halide is a new route to 4-alkylthio-2-amino-1,3-dithioles which are easily converted into 2-alkoxy-4 alkylthio 1,3-dithioles. In an acidic medium, these compounds lead in good yields to new dissymmetrically substituted tetra-thiafulvalenes.

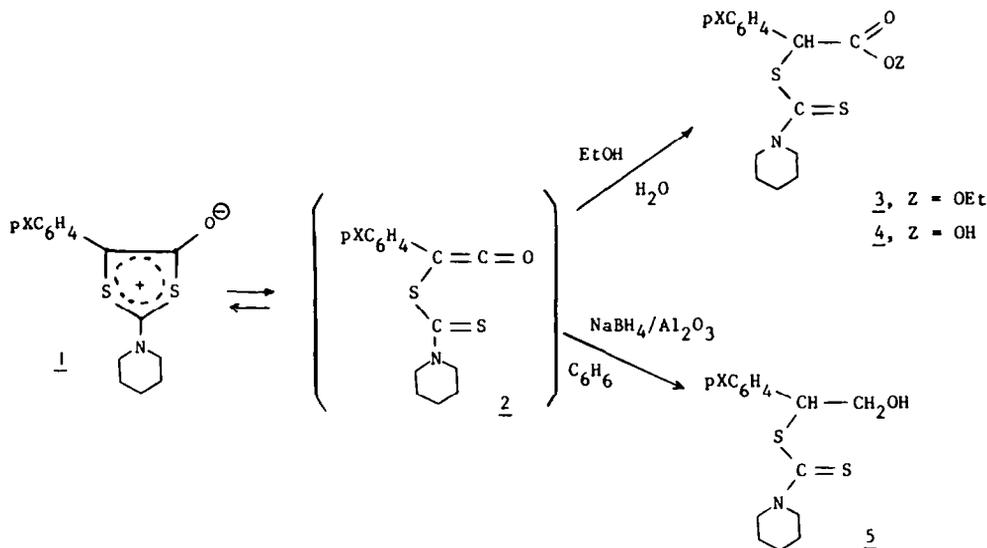
L'intérêt suscité par les tétrathiafulvalènes (TTF), matériaux de base pour l'élaboration des "métaux organiques",¹ a conduit à la mise au point de plusieurs méthodes de synthèses pour ces composés.^{2,3} Il faut cependant noter que la plupart des TTF qui sont actuellement connus, sont substitués par des groupes alcoyles ou aryles, ou par des groupes fonctionnels attracteurs d'électrons. Très peu de composés de cette série sont substitués par des groupements donneurs d'électrons. Le tétrathiafulvalène symétriquement substitué par quatre groupes thiométhoxy a cependant été bien étudié.^(4 et réf. citées) Nous nous proposons de décrire une voie d'accès aux amino-2 alcoylthio-4 dithioles-1,3 **7**, aux alcoxy-2 alcoylthio-4 dithioles-1,3 **8** et de montrer que ces composés sont

d'excellents précurseurs de nouveaux TTF substitués par deux groupes alcoylthio et par deux groupes alcoyles ou aryles.

Les dithioles mésoioniques **1** sont aisément préparés à partir des gem dicyano époxydes⁵ et il nous a par suite semblé intéressant de tenter de les réduire en hydroxy-4 amino-2 dithioles-1,3.

Les dithioles mésoioniques **1** réagissent rapidement sous une forme tautomère cétène **2** et sont de plus thermiquement instables.⁶ Cette réactivité des composés **1** permet de comprendre la formation des composés ouverts **3**, **4** ou **5** que nous avons toujours observés dans diverses conditions de réduction (Schéma 1 et Partie Expérimentale).

Les dithioles mésoioniques **6** sont obtenus de façon



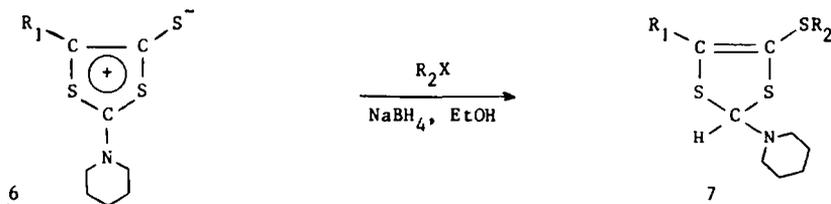


Schéma 2.

quantitative par simple réaction des dithioles mésotioniques 1 avec CS_2 .⁶ Les dithioles mésotioniques 6 sont thermiquement stables et ne sont pas ouverts par l'éthanol. Ils sont réduits par le borohydrure de sodium en présence d'un halogénure d'alkyle pour donner les alkylthio-4, amino-2 dithioles-1,3 7 (Schéma 2).

Il est bien connu que les amino-2 dithioles 1,3, analogues des composés 7, éliminent aisément le groupe amino en milieu acide pour donner les cations dithioliums correspondants.^{2,3} Dans ces cations dithioliums, l'hydrogène en position 2 est suffisamment acide pour donner lieu à la formation d'un carbène.⁷⁻⁹ Nous avons mis à profit ces propriétés pour transformer les amino-2 dithioles-1,3 7 en alkoxy-2 dithioles-1,3 8. Les composés 8 sont obtenus de façon quantitative en traitant les dithioles 7 par un alcool en milieu acide. Il est vraisemblable que la réaction procède par l'intermédiaire d'un carbène puisque le dithiole deutérié 9 réagit avec l'éthanol ou le méthanol en présence d'acide chlorhydrique concentré pour donner le dithiole 8 ($R_1 = \text{pClC}_6\text{H}_4$, $R_2 = \text{Me}$, $R_3 = \text{Et}$) non deutérié en position 2 (Schéma 3).

Il est intéressant de noter ici que les alkoxy-2

dithioles-1,3 8 peuvent donner des réactions similaires en milieu acide. Nous avons en effet montré que les dithioles 8, $R_3 = \text{Et}$, sont aisément transformés en dithioles 8, $R_3 = \text{CH}_3$ lorsqu'ils sont traités par du méthanol en présence d'acide sulfurique.

Une méthode courante de synthèse des TTF consiste à faire réagir de la triéthylamine sur un sel de ditholium préalablement isolé. Le rôle de la triéthylamine est de générer un carbène *in situ*.² Cependant, les difficultés de purification des TTF ainsi préparés sont souvent liées à la présence du sel de triéthylammonium formé au cours de la réaction. Le problème de purification se complique encore lorsque les tétrathiafulvalènes préparés peuvent exister sous plusieurs formes isomères. Nous avons vu plus haut que les dithioles 7 donnent des carbènes en milieu acide et on peut donc espérer les transformer en TTF dans ces conditions. Cependant, afin d'éviter la présence des sels de pipéridinium nous avons pensé qu'il était plus judicieux de choisir les alkoxy-2 dithioles-1,3 comme matériaux de départ puisque nous avons montré que ces composés 8 donnent également des carbènes en milieu acide.

Après 20 min d'ébullition dans le benzène, en prés-

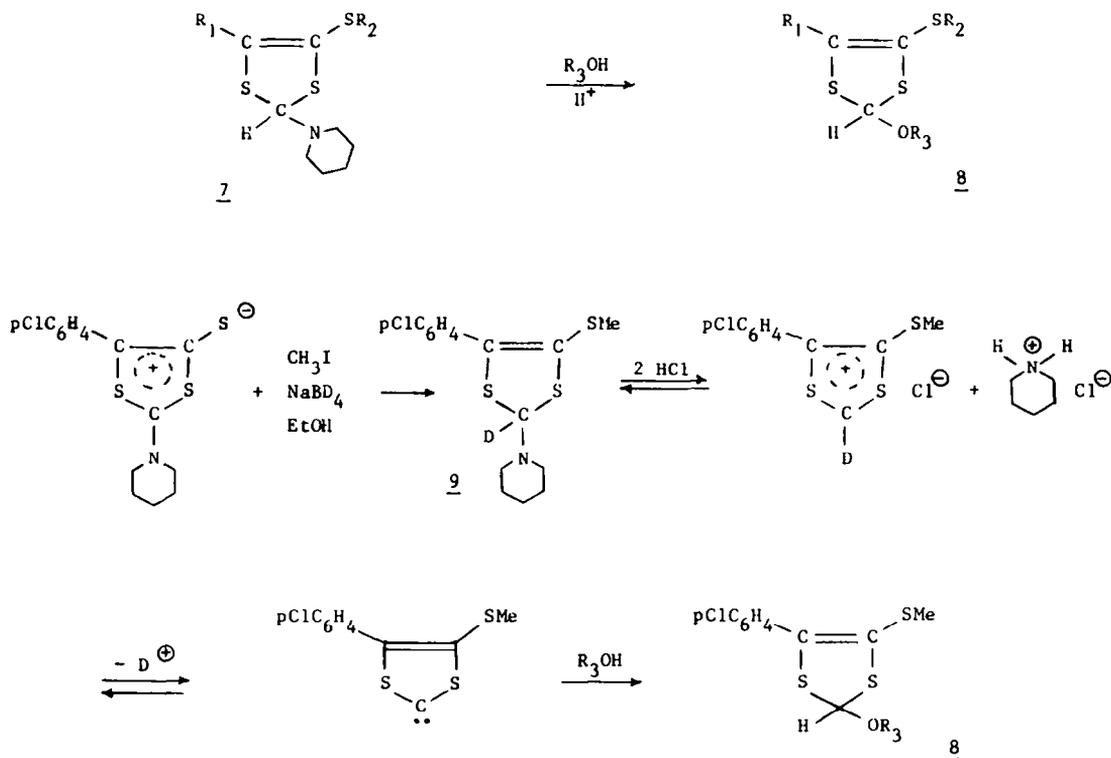


Schéma 3.

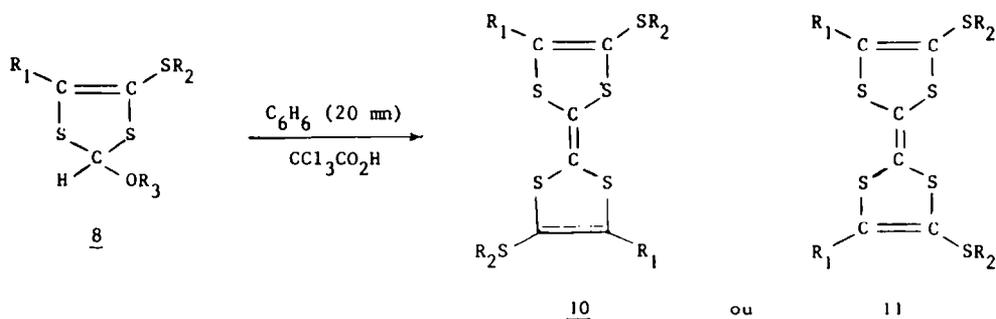


Schéma 4.

ence d'acide trichloroacétique, les alcoxy-2 dithioles-1,3 **8** sont transformés en TTF avec de bons rendements (Schéma 4). Il est tout à fait remarquable qu'un seul TTF (**10** ou **11**) est obtenu dans ces conditions de réaction. Une étude par diffraction des rayons est actuellement en cours pour préciser la structure **10** ou **11** des composés obtenus.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN (^1H) sont enregistrés à 80 MHz avec un spectrographe Bruker WP 80. Les résultats sont donnés en 10^{-6} (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (référence interne). Les spectres de masse sont enregistrés avec un

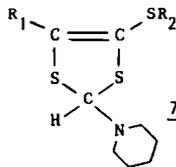
spectromètre de masse Varian MAT 311, les spectres IR avec un spectromètre Perkin-Elmer no. 225. Les points de fusion sont pris à l'aide d'un banc Kofler ou d'une platine chauffante équipée d'un microscope.

Essais de réduction des dithioles mésoioniques 1

Nous décrivons les essais les plus significatifs que nous avons effectués dans ce domaine et nous nous limiterons à l'exemple du dithiole mésoionique **1**, X = Cl.

Action du borohydrure de sodium dans l'éthanol. 2 mmoles du dithiole **6** (X = Cl) sont dissoutes à l'ébullition dans 20 ml d'éthanol et on ajoute immédiatement 17 mmoles de NaBH_4 . Après 5 min d'agitation, on dilue par 60 ml d'eau et on extrait la solution 2 fois par 60 ml d'éther. L'éther est

Tableau 1. Amino-2 dithioles-1,3



R_1	R_2^a	$F^\circ C^b$	Rdt%	RMN CDCl_3				Formule brute	Masse	
				δ_{R_1}	δ_{R_2}	δ_H	δ_N		calc.	tr.
$p\text{ClC}_6\text{H}_4$	CH_3	75	92	7,36(m, 4H)	2,30(s, 3H)	5,91(s, 1H)	1,47(m, 6H) 2,59(m, 4H)	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NS}_3\text{Cl}$	343,0203	343,029
$p\text{ClC}_6\text{H}_4$	C_2H_5	78	93	7,37(m, 4H)	1,16(t, 3H) 2,67(q, 2H)	5,96(s, 1H)	1,50(m, 6H) 2,57(m, 4H)	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NS}_3\text{Cl}$	357,0446	357,042
C_6H_5	CH_3	huile	94	1,05(t, 3H) 2,51(q, 2H)	2,25(s, 3H)	5,87(s, 1H)	1,41(m, 6H) 2,45(m, 4H)	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NS}_3$	261,0679	261,065
C_2H_5	CH_3	huile	94	7,35(m, 5H)	2,25(s, 3H)	5,89(s, 1H)	1,42(m, 6H) 2,55(m, 4H)	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NS}_3$	309,0679	309,067
$p\text{ClC}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	115	94	7,20(m, 4H)	3,90(s, 2H) 7,20(m, 5H)	5,90(s, 1H)	1,37(m, 6H) 2,42(m, 4H)	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NS}_3\text{Cl}$	419,0603	419,059
C_6H_5	C_2H_5	65	92	7,37(m, 5H)	1,11(t, 3H) 2,67(q, 2H)	5,92(s, 1H)	1,44(m, 6H) 2,60(m, 4H)	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NS}_3$	323,0836	323,084

a) Halogénures d'alcoyles utilisés : CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

b) Les solides sont recristallisés dans de l'éthanol et présentent une analyse centésimale correcte ; les huiles n'ont pas été distillées mais sont suffisamment pures pour être directement utilisées dans l'étape suivante.

séché sur sulfate de sodium puis évaporé. Le précipité obtenu est recristallisé dans de l'éthanol et identifié à l'ester 3 (X = Cl). L'ester 3 résulte d'une simple réaction de 1 (X = Cl) avec l'éthanol.⁵

Action du borohydrure de sodium supporté sur alumine. Il est connu que le borohydrure de sodium, supporté sur alumine est un réducteur actif même dans un milieu inerte comme le benzène.¹⁰ Après avoir dissous 2 mmoles du dérivé mésoionique 1 (X = Cl) dans 60 ml de benzène sec à l'ébullition et sous atmosphère d'azote, on arrête le chauffage et on introduit en une seule fois 4 g de NaBH₄/Al₂O₃ (9.5 mmoles de NaBH₄) préparé selon Réf. 10.

Après 30 min la solution est décolorée, on essore le résidu solide et on lave le filtrat avec de l'eau. La solution benzénique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est évaporé. On récupère 0.4 g d'huile qui est purifiée par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant éther 80%—éther de pétrole 20%). Les spectres IR ($\nu_{OH} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ (F) 3400 cm^{-1} (large) dans CCl₄, et RMN_(CDCl₃) 1.6 (m, 6H); 3.95 (m, 4H), 4.02 (d, 2H); 5.43 (t, 1H); 7.32 (m, 4H), permettent de proposer la structure 5 (X = Cl) pour ce composé. Ce même composé 5 est également obtenu de façon quantitative lorsqu'à un mélange intime de 0.5 g (1.6 mmoles) du dérivé mésoionique 1 (X = Cl) et de 0.12 g de NaBH₄ (3.2 mmoles) on ajoute 15 ml d'éthanol et que l'on agite le milieu à la température ambiante durant 20 min. Après dilution par 40 ml d'eau puis extraction par deux fois avec 80 ml d'éther, on sèche l'éther sur sulfate de sodium puis on l'évapore. L'huile obtenue (0.55 g) correspond à l'alcool 5.

Action de l'acide formique. On sait que l'acide formique est un bon réducteur des sels d'iminium.¹¹ En milieu acide formique, le dérivé mésoionique 1 peut se protoner pour

conduire à un formiate de dithiolium qui pourrait donc être réduit dans ce milieu. 10 ml d'acide formique sont placés dans un ballon sous atmosphère d'azote et 0.5 g (1.6 mmoles) du dérivé mésoionique 1 (X = Cl) est introduit une seule fois. Après 5 min la solution est décolorée. On porte alors le milieu réactionnel à reflux durant 5 hr. Après dilution, et extraction à l'éther, le solvant est séché sur sulfate de sodium puis évaporé. L'acide 4 (X = Cl) est obtenu de façon quantitative.⁵

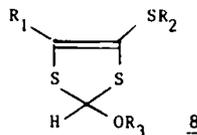
Action du cycloheptatriène. Il a été montré que certains cations dithiolium peuvent arracher un ion hydrure au cycloheptatriène pour donner le sel de tropilium, thermodynamiquement plus stable et le dithiole correspondant.^{12,13} Le dithiole mésoionique 1, X = Cl, donne un trifluoroacétate de dithiolium-1,3 par réaction avec l'acide trifluoroacétique. Nous n'avons cependant pas observé la formation des dithioles-1,3 par addition de cycloheptatriène.

0.5 g (1.6 mmole) du dérivé mésoionique 1 (X = Cl) est introduit dans 10 ml d'acétonitrile sec, additionné de 2 gouttes d'acide trifluoroacétique. On ajoute alors goutte à goutte 0.3 g de cycloheptatriène (3.2 mmoles) sous atmosphère d'azote et sous agitation. Le milieu initialement hétérogène devient lentement homogène (en 15 min). Après 20 minutes d'agitation, on ajoute 20 ml d'eau. Après extraction à l'éther, le solvant est séché sur Na₂SO₄ puis évaporé. L'acide 4 (X = Cl) est obtenu de façon quantitative.⁵

Synthèse des dithioles-1,3 7

2 mmoles du dithiole mésoionique 6 préparé selon la Réf. 6 sont introduites dans un mélange de 20 ml d'éthanol et de 17 mmoles d'un halogénure d'alcoyle. On ajoute alors NaBH₄ en excès (3 mmoles) et on agite la solution jusqu'à

Tableau 2. Alcoxy-2 dithioles-1,3

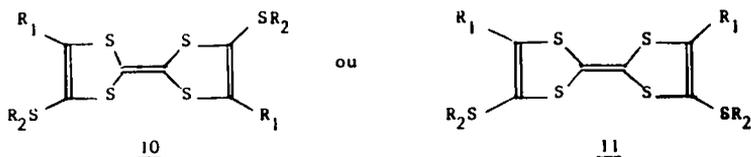


R ₁	R ₂ ^a	R ₃	RdtZ	RMN CDCl ₃				Formule brute	Masse	
				δ_{R_1}	δ_{R_2}	δ_{R_3}	δ_H		calc.	M ⁺ . tr.
pClC ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	85	7, 34 (m, 4H)	2, 29 (s, 3H)	1, 19 (t, 3H) 3, 57 (q, 2H)	6, 54 (s, 1H)	C ₁₂ H ₁₃ OS ₃ Cl	303, 9817	303, 981
pClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	91	7, 36 (m, 4H)	2, 32 (s, 3H)	3, 32 (s, 3H)	6, 56 (s, 1H)	C ₁₁ H ₁₁ OS ₃ Cl	289, 9660	289, 965
pMeC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	87	7, 25 (m, 4H) 2, 27 (s, 3H)	2, 30 (s, 3H)	3, 31 (s, 3H)	6, 52 (s, 1H)	C ₁₂ H ₁₄ OS ₃	269, 9665	269, 965
pMeC ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	93	2, 27 (s, 3H) 7, 17 (m, 4H)	2, 30 (s, 3H)	1, 19 (t, 3H) 3, 60 (q, 2H)	6, 51 (s, 1H)	C ₁₃ H ₁₆ OS ₃	284, 0363	284, 036
pClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	86	7, 17 (m, 4H)	3, 87 (d, 2H) 7, 17 (m, 5H)	1, 12 (t, 3H) 3, 42 (q, 2H)	6, 45 (s, 1H)	C ₁₈ H ₁₇ OS ₃ Cl	380, 0130	380, 012

a) Halogénures d'alcoyles utilisés : CH₃I, C₂H₅I, C₆H₅CH₂Cl.

b) Les composés 8 se présentent sous forme d'huiles qui ont été purifiées par chromatographie sur colonne d'alumine. Ces huiles non distillées sont directement utilisées pour la synthèse des TTF 10 ou 11.

Tableau 3. Tétrathiafulvalènes



R ₁	R ₂	F ^o C a	Rdt% b	RMN (CDCl ₃)		Formule brute	Masse	
				R ₁	R ₂		calc.	tr.
pClC ₆ H ₄	CH ₃	186	76	7,36(m, 8H)	2,26(s, 6H)	C ₂₀ H ₁₄ S ₆ Cl ₂	515,8797	515,877
pClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	130	71	7,37(m, 8H)	1,12; 2,66 (t, 6H); (q, 4H)	C ₂₂ H ₁₈ S ₆ Cl ₂	543,9106	543,911
C ₆ H ₅	CH ₃	173	66	7,39(m, 10H)	2,29(s, 6H)	C ₂₀ H ₁₆ S ₆	447,9676	447,967
C ₂ H ₅	CH ₃	86	69	1,06; 2,52 (t, 6H); (q, 4H)	2,25(s, 6H)	C ₁₂ H ₁₆ S ₆	351,9576	351,956
pClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	170	30	7,20(m, 8H)	3,90(s, 4H) 7,20(m, 10H)	C ₃₂ H ₂₂ S ₆ Cl ₂	667,9423	667,942
pCH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	190	38	7,27(m, 8H) 2,31(s, 6H)	2,36(s, 6H)	C ₂₂ H ₂₀ S ₆	475,9889	475,989
CH ₃	CH ₃	136	43	2,05(s, 6H)	2,25(s, 6H)	C ₁₀ H ₁₂ S ₆	323,9263	323,926

a) Recristallisés dans CH₃CN.

b) Rendements calculés à partir du dérivé mésoionique 5.

sa décoloration (15 min). On dilue par 60 ml d'eau et on extrait le milieu 2 fois par 60 ml d'éther. L'éther est séché sur Na₂SO₄ puis évaporé. Une huile, ou un précipité est isolé selon la nature de R₁ et R₂. La structure 7 attribuée à ces composés repose sur les caractéristiques physiques rassemblées dans le Tableau 1. L' amino-2 dithiole-1,3 9 est préparé selon le même mode opératoire mais en remplaçant le borohydrure de sodium par du borodéutériure de sodium.

Synthèse des alcoxy-2 dithioles-1,3 8

Les alcoxy-2 dithioles-1,3 8 peuvent être préparés directement à partir des dithioles mésoioniques 6 sans qu'il soit nécessaire d'isoler les amino-2 dithioles 1,3 7 intermédiaires.

2 mmoles du dithiole mésoionique 6 sont introduites dans un mélange de 20 ml d'alcool (éthanol ou méthanol selon la nature de R₃) et de 17 mmoles d'halogénure d'alcoyle. On ajoute NaBH₄ en excès (3 mmoles) et on agite la solution jusqu'à sa décoloration. On ajoute alors 3 ml de HCl concentré jusqu'à obtention d'un précipité orangé et après 5 min d'agitation supplémentaire, on dilue par 60 ml de H₂O, on extrait 2 fois avec 60 ml d'éther. La phase étherée est lavée jusqu'à pH neutre des eaux de lavage, puis est séchée sur Na₂SO₄. L'évaporation de l'éther conduit à une huile qui dans la limite de la sensibilité de la RMN apparaît comme étant uniquement composée de l'alcoxy-2 dithiole-1,3 8. Ces composés sont purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant éther anhydre + 20% éther de pétrole), et sont caractérisés par les propriétés physiques rassemblées dans le Tableau 2.

Nous avons mis en évidence l'échange rapide du groupement alcoxy en position 2, dans les conditions suivantes. A 0,2 g de composé 8 (R₁ = pClC₆H₄; R₂ = Me; R₃ = Et) en solution dans 10 ml de méthanol redistillé sur Ca, on ajoute

2 gouttes d'acide sulfurique concentré. Après 20 min de réaction on dilue par 50 ml d'eau et on extrait avec de l'éther. La phase étherée séchée sur Na₂SO₄ puis évaporée conduit quantitativement au dithiole 8 (R₁ = pClC₆H₄; R₂ = R₃ = Me).

Synthèse des tétrathiafulvalènes 10 ou 11

1,6 mmoles d'alcoxy-2 dithiole-1,3 7 sont dissoutes dans 40 ml de benzène sec. On ajoute 0,3 g d'acide trifluoroacétique et on porte à l'ébullition pendant 20 min. La solution est ensuite refroidie et filtrée sur une colonne d'alumine. L'évaporation du filtrat rouge obtenu donne une huile qui est reprise par de l'éther ou par un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Le solide rouge qui précipite est recristallisé dans de l'acétonitrile. Les structures 10 ou 11 que nous avons attribuées à ces composés sont établies à partir des spectres de RMN et de masse (Tableau 3). Tous ces composés présentent par ailleurs des microanalyses satisfaisantes. Un seul TTF 10 (ou 11) est observé par RMN dans l'huile brute obtenue en fin de réaction.

RÉFÉRENCES

- J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **12**, 79 (1979).
- M. Narita et C. U. Pittman, *Synthesis* 489 (1976).
- N. Lozac'h et M. Stavaux, dans *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Edité par A. R. Katritzky et A. J. Boulton), Vol. 27, p. 151. Academic Press, New York (1980).
- M. F. Hurley and J. L. Chambers, *J. Org. Chem.* **46**, 775 (1981).
- A. Souizi et A. Robert, *Comp. Rend. Acad. Sci.* **295**(II), 571 (1982).
- A. Souizi et A. Robert, *Synthesis* 1059 (1982).

- ⁷H. Prinzbach, H. Berger et A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **77**, 453 (1965).
- ⁸J. Nakayama, *Synthesis* 436 (1975).
- ⁹D. Buza et W. Gradowska, *Pol. J. Chem.* **54**, 717 (1980).
- ¹⁰E. Santaniello, F. Pointi, A. Manzocchi, *Synthesis* 891 (1978).
- ¹¹J. V. Paukstelis, *Enamines* (Edité par A. G. Cook), p. 189. Dekker, New York (1969).
- ¹²J. Nakayama, K. Jujiwara et M. Hoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 3567 (1976).
- ¹³K. Hirai, *Tetrahedron* **27**, 4003 (1971).