

PREMIERES SYNTHESES DE TETRATHIAFULVALENES AMPHIPHILES A PARTIR DE PIPERIDINO-2 THIOXO-4 DITHIOLES MESOIONIQUES.

F. Bertho, A. Robert *

Groupe de Recherches de Chimie structurale, U.A. C.N.R.S. 704, Université de Rennes, 35042 Rennes.

P. Batail

Physique des Solides, U.A. 2 C.N.R.S., Université de Paris Sud, Orsay.

P. Robin

LCR Thomson Csf, Domaine de Corbeville, Orsay.

(Received in Belgium 2 October 1989)

Résumé - Des thioxo-4 dithioles mésoioniques substitués en 5 par un groupe R^1 lipophile ou R^1 hydrophile sont obtenus à partir de dicyano époxydes. Leur alcoylation par un dérivé halogéné R^2X hydrophile (ou hydrophile potentiel) ou R^2X lipophile, suivie d'une réduction conduit à des dithioles amphiphiles précurseurs de tétrathiafulvalènes amphiphiles.

Abstract - 4-Thioxo mesoionic dithioles substituted at the position five by a R^1 lipophilic group or by a R^1 hydrophilic group, are obtained from gem dicyano epoxides. Their alcoylation with an hydrophilic (or potentially hydrophilic) R^2X derivative, or with a lipophilic R^2X derivative, followed by a reduction, gives rise to amphiphilic dithioles which are the precursors of the amphiphilic tetrathiafulvalenes.

Depuis la découverte de la conductivité électrique du complexe par transfert de charge entre le tétrathiafulvalène (TTF) et le tetracyanoquinodiméthane (TCNQ)^{1,2}, un effort de recherche important a porté sur la synthèse d'autres complexes conducteurs avec des nouveaux donneurs et des nouveaux accepteurs. Trois mises au point ont été consacrées à la synthèse des TTF^{3,4,5}.

La technique de Langmuir-Blodgett (LB) est un outil puissant pour organiser des molécules organiques en couches monomoléculaires^{6,7} et des matériaux organiques conducteurs obtenus selon cette technique seraient d'un intérêt majeur en microélectronique⁸. Des recherches récentes ont été réalisées dans ce domaine et des films conducteurs de LB ont été obtenus à partir de sels "semi-amphiphiles"⁹ de radicaux anions du TCNQ¹⁰⁻¹⁵, ou à partir d'un complexe par transfert de charge entre le tétraméthyltétrathiafulvalène et un TCNQ substitué par un groupe lipophile (octadécyl TCNQ)¹⁶⁻¹⁷ ou encore à partir d'un complexe par transfert de charge entre un TTF substitué par des chaînes lipophiles et le tétrafluorotétracyanoquinodiméthane⁹.

On trouve dans la littérature plusieurs synthèses de TTF substitués par des groupements lipophiles¹⁸⁻²² mais à notre connaissance aucun TTF amphiphile c'est à dire substitué à la fois par un lipophile et par un hydrophile n'a été décrit jusqu'ici. Les TTF, simplement substitués par des groupes lipophiles ne permettent pas l'élaboration de films de LB⁹.

Nous montrerons ici que la méthode de synthèse des TTF que nous avons mise au point ²³ permet d'accéder pour la première fois à des TTF amphiphiles.

Le principe de la synthèse que nous avons imaginée consiste à utiliser les amino-2 thioxo-4 dithioles mésoioniques **1** comme produits de départ, à alcoyler ces composés et à réduire in situ par NaBH₄ le sel de dithiolium formé. Le solvant étant l'éthanol, l'acidification du milieu en fin de réaction peut donner directement l'éthoxy-2 dithiole **2**. Lorsque **2** en solution dans du benzène bouillant est traité par CCl₃CO₂H, on obtient, après passage du milieu réactionnel sur une colonne de silice, les TTF **3** ²³ (schéma 1).

Nous avons montré que les TTF **3**, R¹ = aryle, R² = alcoyle, ont une structure trans à l'état solide et qu'un équilibre trans ⇌ cis a lieu en solution en présence de traces d'acide ²⁴.

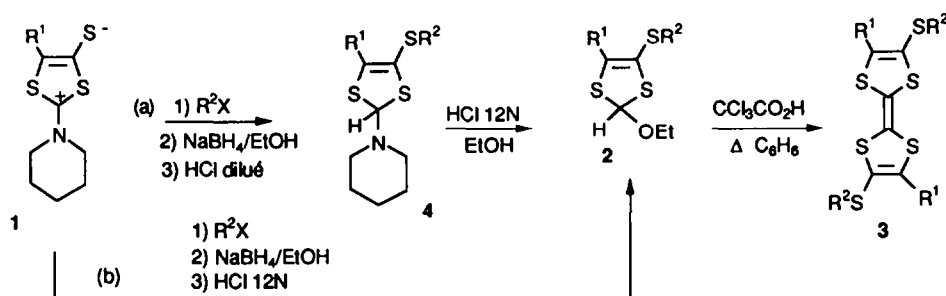


Schéma 1

Nous avons généralisé la méthode de synthèse décrite dans le schéma 1 et préparé pour la première fois des TTF amphiphiles **3** caractérisés par la présence simultanée des groupements R¹ lipophiles et R² hydrophiles ou par des groupements R¹ hydrophiles et R² lipophiles. Les groupements lipophiles sont du type CH₃(CH₂)_n (n = 8, 10, 17) et les groupements hydrophiles des groupements CO₂H; NH₂; SH.

TTF **3 substitués par deux groupements lipophiles et par deux fonctions hydrophiles acides carboxyliques**

Les amino-2 thioxo-4 dithioles mésoioniques **1** sont obtenus par une suite de réactions décrites dans le schéma 2 en adaptant des modes opératoires déjà décrits ²⁵⁻²⁸.

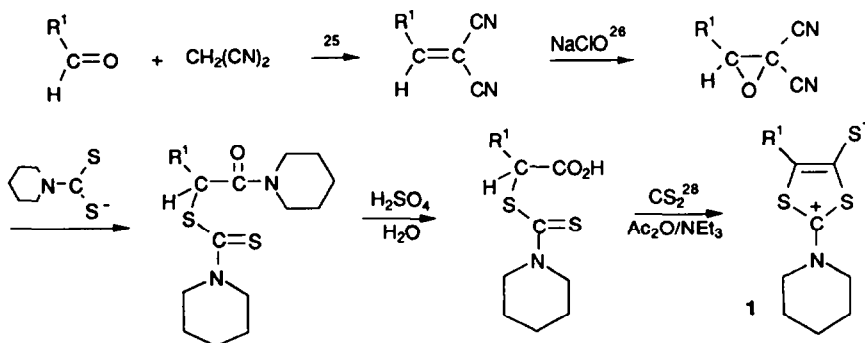


Schéma 2

Les piperidino-2 dithioles mésoioniques **1** réagissent facilement avec les halogénures d'alcoyles R^2X pour donner les halogénures de dithiolium correspondants que l'on réduit en quelques minutes par $NaBH_4$ au sein de l'éthanol (schéma 1). Lorsqu'en fin de réaction le milieu est acidifié par HCl dilué on peut isoler les piperidino-2 thioalcoyl-4 dithioles correspondants (voie a, schéma 1), mais nous préférons traiter le milieu réactionnel par HCl 12N (voie b du schéma 1) puisque dans ces conditions on isole directement les éthoxy-2 thioalcoyl-4 dithioles **2**. L'étape ultime de notre réaction consiste à protonner l'éthoxy dithiole **2** par CCl_3CO_2H au sein du benzène bouillant, ce qui provoque l'élimination de EtOH et la formation d'un trichloracétate de dithiolium en équilibre avec le carbène correspondant. Une réaction intermoléculaire entre ces deux entités réactives conduit aux TTF **3**. On remarquera que la formation des TTF **3** est également possible à partir des piperidino-2 thioalcoyl dithioles **4** en traitant ces derniers par CCl_3CO_2H . Cependant, la formation des TTF **3** est, dans ce cas, accompagnée par l'élimination d'un trichloracétate de piperidinium, et la purification des TTF **3** est plus délicate que lorsque ces composés sont générés à partir des éthoxy-2 thioalcoyl dithioles **2**.

Les TTF **3** peuvent a priori exister sous deux formes isomères trans ou cis. Nous ne sommes pas parvenu à isoler des cristaux convenables pour une étude par diffraction X si bien que contrairement à d'autres TTF analogues mais non amphiphiles ^{24,28}, nous ne pouvons pas affirmer qu'ils existent sous une configuration trans à l'état solide. Nous montrerons cependant dans un article ultérieur que les formes cis et trans sont en équilibre en solution dans $CDCl_3$ tandis que le TTF **3** ($R^1 = pCO_2HC_6H_4$, $R^2 = CH_3(CH_2)_{17}$) adopte très probablement la configuration cis dans des films de BL.

TTF **3** substitués par deux groupements lipophiles et par deux fonctions amines.

Des sels d'ammonium quaternaires ²⁹ et des amines substituées par un groupement lipophile ³⁰ ont été utilisés pour réaliser des couches de LB. Compte tenu de nos objectifs, il nous semblait intéressant de préparer des TTF substitués par des groupements amino, d'autant qu'à notre connaissance, de tels TTF substitués n'avaient pas encore été décrits. Puisque des dérivés ω dihalogénés peuvent alcoyler les piperidino-2 thioxo-4 dithioles mésoioniques **1** ³¹ nous avons décidé de préparer les TTF **3** $R^2 = (CH_2)_nBr$ puis, par réaction avec l'azidure de Na, de les convertir en TTF **3** ($R^2 = (CH_2)_nN_3$) et enfin de réduire ces TTF **3** ($R^2 = (CH_2)_nNH_2$). La suite des réactions mises en oeuvre est résumée dans le schéma 3.

Les éthoxy dithioles **2** ($R^2 = (CH_2)_nBr$) et les tétrathiafulvalènes **3** ($R^2 = (CH_2)_nBr$) sont obtenus avec de bons rendements. Dans tous les cas, les composés sont huileux sauf le TTF **3** pour lequel $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$ et $R^2 = (CH_2)_6Br$. Les caractéristiques RMN 1H , de masse et d'analyse centésimale des TTF **3** ($R^2 = (CH_2)_nBr$) sont données dans la partie expérimentale.

Les TTF **3** ($R^2 = (CH_2)_nBr$) réagissent avec un excès d'azoture de sodium pour conduire aux TTF diazotures **3** ($R^2 = (CH_2)_nN_3$) avec de bons rendements. La réduction des azides **3** par le triméthylphosphite ³² en présence d'eau ou d'acide acétique permet d'isoler les TTF phosphoramidates **3** ($R^2 = (CH_2)_nNHPO(OMe)_2$) puis par hydrolyse les TTF amines **3** ($R^2 = (CH_2)_nNH_2$).

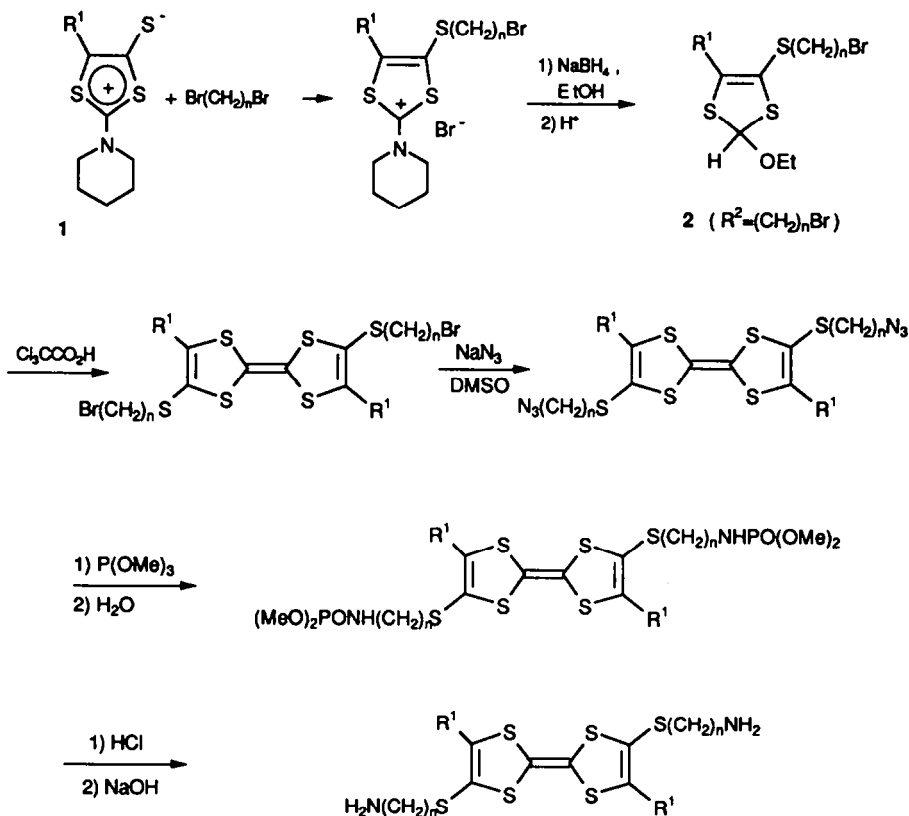


Schéma 3

Les phosphoramidates **3** ($R^2 = (CH_2)_nNHPO(OMe)_2$) sont caractérisés par RMN 1H et IR. Traités par HCl gazeux dans le benzène, les phosphoramidates **3** ($R^2 = (CH_2)_nNHPO(OMe)_2$) donnent facilement les chlorures d'amines **3** ($R^2 = (CH_2)_nNH_2, HCl$) qui sont obtenus sous forme d'une poudre ou d'une huile noire. En milieu basique (NaOH N), ces chlorures sont ensuite transformés en amines **3** ($R^2 = (CH_2)_nNH_2$).

TTF 3 substitués par deux groupements lipophiles et par deux groupements hydrophiles thiols.

A notre connaissance aucun TTF directement substitué par un groupement mercapto n'est mentionné dans la littérature. Compte tenu de nos objectifs, il nous a semblé intéressant de tenter de préparer de tels TTF substitués. En effet, la substitution par le groupement hydrophile mercapto devrait permettre d'élaborer des films de Langmuir-Blodgett à partir de ces TTF. De plus, puisque les thiols sont facilement oxydables en disulfures, il devrait être possible de réticuler ces films par polymérisation oxydante. Des films de Langmuir-Blodgett plus résistants pourraient ainsi être accessibles.

Pour introduire la fonction thiol, plusieurs approches ont été examinées :

- La formation d'un bromure de dithiolium par action de HBr sur le dithiole mésoionique **1** suivie d'une réduction par NaBH₄. Le sel de dithiolium se forme rapidement mais de façon réversible et ce sont seulement les produits de réduction du dithiole mésoionique qui sont observés.

- La réaction de CH₃COCl ou de ClSiMe₃ avec les dérivés mésoioniques **1** permet de former des sels de dithiolium présentant un groupement thiol protégé respectivement par COCH₃ et SiMe₃. Cependant, là encore, les sels se forment de façon réversible et leur réduction ne permet pas d'obtenir les éthoxy-2 dithioles protégés **2** (R² = COCH₃, SiMe₃).

- La réaction de ClCO₂Et ou ClCO₂Me avec les dérivés mésoioniques **1** permet en revanche de préparer les TTF **3** correspondants à la fonction thiol protégée. Nous ne sommes cependant pas parvenu à déprotéger ni en milieu acide, ni en milieu basique ces TTF en TTF **3** (R² = H).

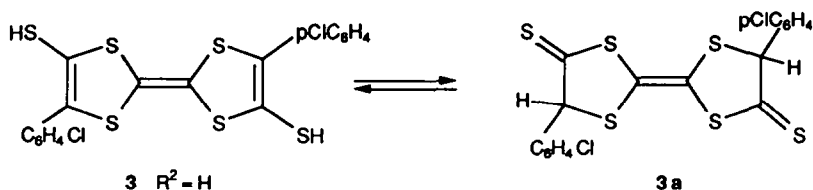
- La déprotection des TTF **3** (R² = CH₃) par oxydation à l'aide d'un peracide³³ ne nous a pas non plus permis de préparer des TTF thiols **3** (R² = H).

- Les résultats les plus intéressants ont été obtenus lorsque nous avons utilisé les groupements protecteurs de la fonction thiol, diphenylméthane³⁴ et tertibutyl étain³⁵.

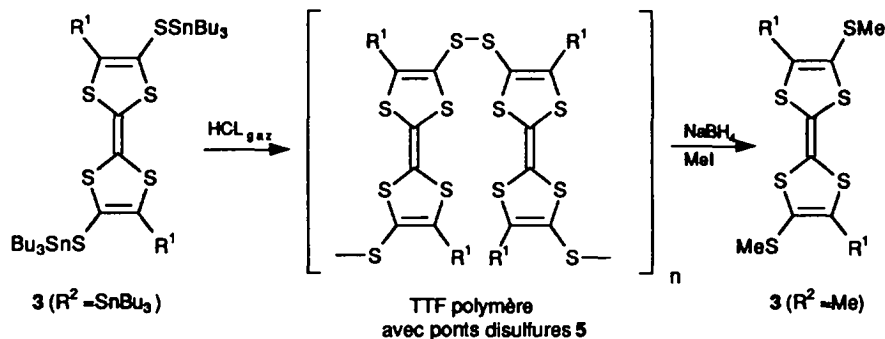
Nous décrivons uniquement ces derniers résultats.

Les TTF **3** (R² = CHPh₂) sont facilement obtenus en appliquant la suite des réactions du schéma 1. Les TTF **3** (R² = SnBu₃) résultent de la réaction de **3** (R² = CHPh₂) avec l'hydru de t.butyl étain en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) selon un procédé récemment décrit par Watanabe et al.³⁶

Pour libérer les fonctions thiols des TTF **3** (R² = CHPh₂), nous avons traité ces composés par du sodium dans de l'ammoniac liquide³⁷. La formation du TTF **3** (R² = H) s'accompagne de la formation de tétraphényléthane que nous avons identifié en le comparant à un échantillon de référence. Le spectre RMN ¹H (CDCl₃) du composé huileux obtenu nous conduit à proposer la forme tautomère **3a** (δ_{CH} = 5,77 ppm). Cependant le composé **3a**, instable n'a pas pu être convenablement purifié et sa structure n'est pas définitivement établie.



La déprotection des TTF **3** (R² = SnBu₃) par élution sur une colonne de silice³⁷, conduit à un mélange contenant (Bu₃Sn)₂ qu'il n'a pas été possible de fractionner. En revanche, la déprotection par HCl gazeux libère Bu₃SnCl et conduit à la formation d'un TTF polymère **5** présentant des ponts disulfures. Le solide obtenu est pratiquement insoluble dans les solvants organiques usuels. En IR, la bande νSH attendue pour le TTF monomère **3** (R² = H) n'est pas observée conformément à ce qui pouvait être attendu pour un TTF polymère de structure **5**. Le solide que nous avons isolé ne réagit pas avec CH₃I. En revanche, il réagit avec NaBH₄ en présence de CH₃I et conduit de façon quantitative au TTF **3** (R² = CH₃) que nous avons identifié en le comparant à un échantillon de référence²³.



Conclusion - La méthode de synthèse des TTF que nous avons mis au point permet d'accéder pour la première fois à des TTF amphiphiles. Les groupes hydrophiles qui fonctionnalisent ces TTF peuvent être des acides carboxyliques ou des amines. Les tentatives que nous avons réalisées pour fixer un thiol directement sur le noyau TTF n'ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés. Cependant, la formation d'un TTF polymère présentant une structure originale avec des ponts disulfures mérite d'être soulignée. Un premier travail montre que notre objectif de réaliser des couches de LB à partir des TTF amphiphiles peut être atteint. En effet, pour la première fois, des couches exclusivement constituées par des molécules de TTF et parfaitement organisées ont été élaborées à partir des TTF 3 ($R^1 = \text{pCO}_2\text{HC}_6\text{H}_4$, $R^2 = (\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$)³⁸.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN ¹H sont enregistrés à 80 MHz avec un appareil à ondes continues BRUKER WP 80, ou à 300 MHz avec un spectrographe BRUKER AM 300. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (référence interne). Les spectres de masse sont enregistrés avec un spectromètre VARIAN MAT 311, les spectres IR avec un spectromètre PERKIN-ELMER n° 1420. Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un banc chauffant KOFLER.

Synthèse des pipéridino-2 thioxo-4 dithioles mésoioniques 1

Ces dérivés mésoioniques sont préparés en trois étapes à partir des gem dicyano époxydes correspondants selon un procédé déjà décrit²⁸. Nous avons adapté la dernière étape de la synthèse en utilisant les conditions opératoires suivantes : On porte à ébullition 5 g d'acide dithiocarbamate dans un mélange anhydride acétique (25 ml), disulfure de carbone (25 ml) et triéthylamine (10 ml) pendant 1 heure. Si R^1 est aromatique, le mésoionique 1 précipite. Il est filtré et lavé à l'éther anhydre jusqu'à obtention d'un filtrat incolore. Si R^1 est un aliphatique, la solution est additionnée d'éther anhydre puis placée au réfrigérateur. Le mésoionique précipite après 1 à 2 heures. Il est filtré et lavé par de l'éther anhydre tant que les eaux de lavage sont colorées. Les dithioles mésoioniques sont recristallisables dans de l'acétonitrile mais sont en général directement utilisés pour la suite des réactions.

Nous ne donnerons ici que les caractéristiques RMN ¹H et de masse des dithioles mésoioniques 1 qui n'avaient pas encore été décrits : 1, $R^1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$; Rdt % 65 ; F = 120°C ; RMN ($\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) δR^1 : 0,92 (t, 3H) ; 1,33 (m, 14H) ; 2,77 (t, 2H) , $\Delta C_5H_{10}N$: 1,85 (m, 6H) ; 3,70 (m, 4H). Masse calculée $C_{17}H_{29}NS_3$ (343,1462) trouvée (343,147).

1, $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; Rdt % 90; $F = 119^\circ C$; RMN ($CDCl_3 + CF_3CO_2H$) δR^1 : 0,87 (t, 3H); 1,25 (m, 18H); 2,70 (t, 2H); $\delta C_5H_{10}N$: 1,78 (m, 6H); 3,67 (m, 4H). Masse calculée $C_{19}H_{33}NS_3$: 371,1775; Trouvée 371,177. Lorsque nous avons voulu préparer le dithiole mésoionique 1, $R^1 = pCO_2HC_6H_4$ en traitant le dithiocarbamate acide correspondant par de l'anhydride acétique en présence de triéthylamine, nous avons isolé le dithiole mésoionique 1, $R^1 = pCH_3COOCOC_6H_4$, Rdt 78 %. $F > 260^\circ C$. RMN 1H ($CDCl_3 + CF_3CO_2H$) δR^1 : 2,16 (s, 3H); 7,92 (m, 4H); $\delta C_5H_{10}N$: 1,87 (m, 6H); 3,87 (m, 4H). Le pic moléculaire de ce composé n'est pas observé en spectroscopie de masse puisqu'il se décompose dans la source du spectromètre. IR (Nujol) νCO 1805 cm^{-1} (F); 1735 cm^{-1} (F).

Synthèse des éthoxy-2 dithioles-1,3 2

2 mmoles de dithioles mésoioniques 1 en suspension dans 40 cc d'acétone séché sur $CaCl_2$, sont additionnées de 8 mmoles du dérivé halogéné R^2Br . L'ensemble est porté à reflux jusqu'à décoloration du milieu réactionnel. La solution (certains sels de thiazolium 4 précipitent partiellement dans le milieu) est concentrée. On additionne 50 ml d'éther anhydre sur le résidu d'évaporation. Suivant les cas, le sel 4 prend en masse ou reste huileux.

- Si le sel précipite, il est filtré puis lavé soigneusement à l'éther anhydre pour entraîner l'excès de dérivé halogéné.

- Si le sel est huileux, il est lavé à l'éther anhydre en éliminant, entre chaque nouvelle addition d'éther, le surnageant qui contient l'excès de dérivé halogéné. On additionne en général 5 x 50 ml d'éther anhydre (jusqu'à éther de lavage limpide). En fin de lavage on évapore à sec.

Le sel est alors dissous dans 30 ml d'éthanol (si la dissolution n'est pas totale on rajoute un peu de $CHCl_3$). La solution est refroidie par de la glace et on additionne 200 mg de $NaBH_4$ (5 mmoles). Au bout de 10 minutes on ajoute 1 ml de l'acide chlorhydrique 12N. Après 1 heure à la température ambiante, on dilue le milieu réactionnel par 60 ml d'eau et on extrait par 2 x 60 ml d'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, séchées et évaporées. Les éthoxy dithioles 2 sont isolés, avec de bons rendements et sont utilisés bruts par la suite. On signalera que l'éthoxy dithiole 2 ($R^1 = pHO_2CC_6H_4$ et $R^2 = (CH_2)_{17}CH_3$) est obtenu selon le même mode opératoire à partir du mésoionique 1 ($R^1 = pH_3CCOOCOC_6H_4$).

2. $R^1 = pCO_2HC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_{17}CH_3$; Rdt 91 %; $F = 89^\circ C$. RMN ($CDCl_3$): 0,85 (t, 3H); 1,25 (m, 38H); 2,77 (m, 2H); 3,67 (q, 2H); 7,87 (m, 4H). IR Nujol (cm^{-1}) 3300-2500 L; 1678 e; 1670 F; 950 L.

2. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_{10}CO_2H$; Rdt 88 % (huile). RMN ($CDCl_3$): 1,22 (m, 19H); 2,30 (t, 2H); 2,75 (m, 2H); 3,60 (q, 2H); 6,50 (s, 1H); 7,47 (m, 4H); 8,45 (L, 1H). IR Nujol (cm^{-1}) 3500-2500 L; 1703 F; 950 L.

2. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_{10}CO_2H$; Rdt 96 % (huile). RMN ($CDCl_3$): 0,85 (t, 3H); 1,17 (t, 3H); 1,27 (m, 34H); 2,32 (t, 2H); 2,65 (m, 4H); 3,50 (q, 2H); 6,53 (s, 1H); 7,15 (L, 1H). IR Nujol (cm^{-1}) 3300-2500 L; 1700 F; 950 L.

2. $R^1 = CH_3(CH_2)_8$; $R^2 = (CH_2)_3Br$; Rdt 91 %. RMN ($CDCl_3$): 0,95 (t, 3H); 1,25 (t, 3H); 1,32 (m, 14H); 2,20 (m, 2H); 2,65 (t, 2H); 2,90 (m, 2H); 3,50 (t, 2H); 3,55 (q, 2H); 6,52 (s, 1H).

2. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_3Br$; Rdt 66 %. RMN ($CDCl_3$): 0,85 (t, 3H); 1,18 (t, 3H); 1,24 (m, 18H); 2,15 (m, 2H); 2,60 (t, 2H); 2,82 (m, 2H); 3,50 (t, 2H); 3,50 (q, 2H); 6,51 (s, 1H).

2. $R^1 = pMeC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_3Br$; Rdt 91 %. RMN ($CDCl_3$): 1,25 (t, 3H); 2,05 (m, 2H); 2,35 (s, 3H); 2,80 (m, 2H); 3,22 (t, 2H); 3,65 (q, 4H); 6,47 (s, 1H); 7,25 (m, 4H).

2. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_3Br$; Rdt 81 %. RMN ($CDCl_3$): 0,90 (t, 3H); 1,20 (t, 3H); 1,30 (m, 18H); 1,80 (m, 4H); 2,60 (m, 2H); 2,70 (m, 2H); 3,42 (t, 2H); 3,51 (q, 2H); 6,52 (s, 1H).

2. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_6Br$; Rdt 79 %. RMN ($CDCl_3$): 0,80 (t, 3H); 1,11 (t, 3H); 1,12-2,05 (m, 26H); 2,60 (m, 4H); 3,34 (t, 2H); 3,45 (q, 2H); 6,50 (s, 1H).

2. $R^1 = pMeC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_6Br$; Rdt 92 %. RMN ($CDCl_3$) : 1,25 (t, 3H) ; 1,25-1,95 (m, 8H) ; 2,33 (s, 3H) ; 2,70 (m, 2H) ; 3,30 (t, 2H) ; 3,65 (q, 4H) ; 6,50 (s, 1H) ; 7,26 (m, 4H).

2. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = CHPh_2$; Rdt 93 % ; F = 104°C (EtOH). RMN ($CDCl_3$) : 0,94 (t, 3H) ; 3,00 (m, 2H) ; 5,57 (s, 1H) ; 6,51 (s, 1H) ; 7,20 (m, 14H).

2. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = CHPh_2$; Rdt 97 % ; F = 95°C (EtOH). RMN ($CDCl_3$) : 0,87 (t, 3H) ; 2,30 (s, 3H) ; 2,90 (m, 2H) ; 5,67 (s, 1H) ; 6,52 (s, 1H) ; 7,20 (m, 14H).

2. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = CHPh_2$; Rdt 82 % (huile). RMN ($CDCl_3$) : 0,85 (t, 3H) ; 1,00 (t, 3H) ; 1,21 (m, 18H) ; 2,37 (t, 2H) ; 3,05 (m, 2H) ; 5,56 (s, 1H) ; 6,5 (s, 1H) ; 7,27 (m, 10H).

Synthèse des tetrathiafulvalènes 3 à partir des éthoxy dithioles 2

A 2 mmoles de dithioles 2, en solution dans 50 ml de benzène anhydre, on additionne 300 mg d'acide trichloroacétique. Le mélange est porté à reflux pendant 1 heure. Le milieu se colore fortement en rouge.

- Si R^1 ou R^2 porte la fonction acide carboxylique, la phase benzénique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée et évaporée. L'huile est reprise par de l'éther anhydre (50 cc) puis placée au réfrigérateur. Après environ une heure, le TTF 3 correspondant précipite. Il est alors filtré.

- Si R^1 et R^2 ne portent pas de fonction acide carboxylique, la phase benzénique est passée sur une colonne d'alumine Merck 90 (Art. 1097). Après évaporation l'huile obtenue est reprise par de l'éther anhydre et l'ensemble est placé au réfrigérateur. Suivant les cas le TTF 3 correspondant précipite et est filtré ou la solution étherée est évaporée et le TTF est obtenu sous forme huileuse.

3. $R^1 = pCO_2HC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_{17}CH_3$; Rdt 90 % ; F = 153°C (CH_3CO_2Et) ; RMN (C_5D_5N) 0,87 (t, 6H) ; 1,29 (m, 60H) ; 1,57 (m, 4H) ; 2,88 (t, 4H) ; 7,30 (s, 1H) ; 8,19 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3300-2200 L ; 1685 F ; 950 L. M^tcalc. (tr.) 1012,4693 (1012,465) analyse calc. (tr.) C % 63,35 (63,42) ; H % 8,37 (8,36) ; S % 18,98 (18,69).

3. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_{10}CO_2H$; Rdt 66 % ; F = 139°C (CH_3CN) ; RMN ($CDCl_3$) 1,20 (m, 32H) ; 2,30 (t, 4H) ; 2,57 (m, 4H) ; 7,37 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3300-2500 L ; 1705 F ; 950 L. Analyse calc. (tr.) C % 55,98 (56,07) ; H % 5,87 (5,88) ; S % 22,42 (22,80) ; Cl % 8,26 (8,29).

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_{10}CO_2H$; Rdt 60 % ; F = 119°C (CH_3CN) ; RMN ($CDCl_3$) 0,90 (t, 6H) ; 1,30 (m, 68H) ; 2,42 (t, 8H) ; 2,70 (m, 8H) ; 8,35 (s, 1H). IR Nujol (cm^{-1}) 3300-2500 L ; 1700 F ; 925 L. Analyse calc. (tr.) C % 63,50 (62,86) ; H % 9,38 (9,44) ; S % 20,34 (20,16).

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = CH_2CO_2Me$; Rdt 78 % ; F = 58°C (CH_3CN) ; RMN ($CDCl_3$) 0,81 (t, 6H) ; 1,20 (m, 36H) ; 2,54 (m, 6H) ; 3,39 (s, 4H) ; 3,67 (s, 6H). IR Nujol (cm^{-1}) 1725 F. Masse calc. (tr.) 720,2503 (720,247). Analyse calc. (tr.) C % 56,62 (56,84) ; H % 7,82 (7,60) ; S % 26,67 (26,85).

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_8$; $R^2 = (CH_2)_3Br$; Rdt 91 % (huile). RMN ($CDCl_3$) 0,95 (t, 6H) ; 1,34 (m, 28H) ; 2,21 (m, 4H) ; 2,60 (m, 4H) ; 2,87 (m, 4H) ; 3,51 (m, 4H).

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_3Br$; Rdt 99 % (huile). RMN ($CDCl_3$) 0,88 (t, 6H) ; 1,27 (m, 36H) ; 2,10 (m, 4H) ; 2,52 (m, 4H) ; 2,85 (t, 4H) ; 3,50 (t, 4H).

3. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_3Br$; Rdt 90 % (huile). RMN ($CDCl_3$) 2,05 (m, 4H) ; 2,87 (t, 4H) ; 3,29 (t, 4H) ; 7,35 (m, 8H).

3. $R^1 = pMeC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_3Br$; Rdt 86 % (huile). RMN ($CDCl_3$) 1,95 (m, 4H) ; 2,30 (s, 6H) ; 2,80 (t, 4H) ; 3,20 (t, 4H) ; 7,25 (m, 8H).

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_4Br$; Rdt 97 % (huile). RMN ($CDCl_3$) 0,90 (t, 6H) ; 1,27 (m, 36H) ; 1,85 (m, 8H) ; 2,57 (t, 4H) ; 2,74 (t, 4H) ; 3,40 (t, 4H).

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_6Br$; Rdt 95 % ; F = 58°C (CH_3CO_2Et). RMN ($CDCl_3$) 0,81 (t, 6H) ; 1,02-2,00 (m, 52H) ; 2,42 (t, 4H) ; 2,65 (t, 4H) ; 3,35 (t, 4H). Analyse calc. (tr.) C % 53,19 (53,26) ; H % 7,81 (7,73) ; S % 21,30 (21,38) ; Br % 17,69 (17,11).

3. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_6Br$; Rdt 87 % (huile). RMN ($CDCl_3$) 0,85-1,92 (m, 16H) ; 2,66 (t, 4H) ; 3,27 (t, 4H) ; 7,35 (m, 8H).

3. $R^1 = pMeC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_6Br$; Rdt 89 %. RMN ($CDCl_3$) 1,10-1,90 (m, 16H); 2,35 (s, 6H); 2,70 (t, 4H); 3,30 (t, 4H); 7,27 (m, 8H).

3. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = CHPh_2$; Rdt 98 %; F = 218°C (CH_3CO_2Et). RMN ($CDCl_3$) 5,50 (s, 2H); 7,18 (m, 20H). Analyse calc. (tr.) C % 64,28 (64,10); H % 3,67 (3,54); S % 23,40 (23,15); Cl % 8,62 (8,34).

3. $R^1 = pMeC_6H_4$; $R^2 = CHPh_2$; Rdt 92 %; F = 222°C (EtOH). RMN ($CDCl_3$) 2,31 (s, 6H); 5,50 (s, 2H); 7,14 (m, 28H).

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = CHPh_2$; Rdt 93 %; F = 86°C (EtOH). RMN ($CDCl_3$) 0,86 (t, 6H); 1,22 (m, 36H); 2,12 (m, 4H); 5,41 (s, 2H); 7,27 (m, 20H).

Synthèse du sel TTF 3 ($R^1 = pCO_2HC_6H_4$, $R^2 = (CH_2)_{17}CH_3$), ($C_5H_{11}N$)⁺

A 0,5 mole de TTF 3 ($R^1 = pHO_2CC_6H_4$, $R^2 = (CH_2)_{17}CH_3$) en solution dans 20 ml de THF, on ajoute 1,25 mmole de pipéridine. On laisse 20 minutes à température ambiante, sous agitation. On dilue alors le milieu réactionnel par 200 ml d'éther anhydre. Une huile se forme puis un précipité après une nuit au réfrigérateur. Ce précipité est filtré et présente une analyse élémentaire correcte. Même en présence d'un excès de pipéridine (5 mmoles) nous avons toujours obtenu un mono sel de piperidinium du TTF 3 ($R^1 = pHO_2CC_6H_4$, $R^2 = (CH_2)_{17}CH_3$). Rdt 90 %; F = 85-90°C (EtOH); RMN ($CDCl_3$) 0,95 (t, 6H); 1,32 (m, 64H); 1,80 (m, 6H); 2,80 (t, 4H); 3,17 (m, 4H); 6,77 (s, 1H); 8,17 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 2040-1850 L; 1715 F; 950 L. Analyse calc. (tr.) C % 66,67 (66,65); H % 8,71 (8,74); S % 17,51 (17,64); N % 1,27 (1,06).

Synthèse du TTF 3 ($R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$, $R^2 = CH_2CO_2H$)

0,5 mmole de TTF 3 ($R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$, $R^2 = CH_2CO_2Me$) est mise en solution dans 40 ml de dioxane. On y ajoute de la soude N en large excès et on porte à reflux pendant 1 heure. Après avoir dilué le milieu on extrait par 50 ml d'éther. La phase aqueuse est rendue acide par de l'acide chlorhydrique 4N puis extraite par 2 x 50 ml d'éther. L'éther est lavé à l'eau jusqu'à pH neutre des eaux de lavage puis séché. Après évaporation, l'huile résiduelle précipite par addition d'éther de pétrole. Le TTF 3 ($R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$, $R^2 = CH_2CO_2H$) est alors filtré. Rdt 88 %; F = 90-95°C (CH_3CN); RMN (C_5D_5N) 0,85 (t, 6H); 1,26 (m, 36H); 2,75 (t, 4H); 3,87 (s, 4H); 5,89 (s, 1H). IR Nujol (cm^{-1}) 3400-2500 L; 1700 F; 930 L. Masse calc. (tr.) 692,2189 (692,220). Analyse calc. (tr.) C % 55,45 (55,65); H % 7,56 (7,76); S % 27,76 (27,88).

Synthèse des TTF diazides 3 ($R^2 = (CH_2)_nN_3$)

Nous appliquons aux tétrathiafulvalènes le mode opératoire décrit dans la littérature ³⁹.

1 mmole de THF 3 ($R^2 = (CH_2)_nBr$) est placée dans 20 ml de DMSO. On ajoute, sous agitation, 3 mmoles de NaN_3 en poudre. Le milieu réactionnel est agité à 60°C pendant 12 à 20 heures. Lorsque la réaction est terminée (contrôle RMN 1H) on dilue par 100 ml d'eau. Le mélange est épuisé au dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau et séchées. Le solvant est éliminé sous vide et le diazide 3 ($R^2 = (CH_2)_nN_3$) est obtenu sous forme huileuse. Il est utilisé sans autres purifications par la suite des réactions.

3. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_3N_3$; Rdt 87 %. RMN ($CDCl_3$) 1,72 (m, 4H); 2,75 (t, 4H); 3,16 (t, 4H); 7,40 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 2100 F.

3. $R^1 = pMeC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_3N_3$; Rdt 92 %. RMN ($CDCl_3$) 1,69 (m, 4H); 2,31 (s, 6H); 2,70 (t, 4H); 3,10 (t, 4H); 7,25 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 2100 F.

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_6N_3$; Rdt 85 %. RMN ($CDCl_3$) 0,82 (t, 6H); 1,12-1,87 (m, 52H); 2,42 (t, 4H); 2,66 (t, 4H); 3,19 (t, 4H). IR Nujol (cm^{-1}) 2098 F.

3. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_6N_3$; Rdt 86 %. RMN ($CDCl_3$) 0,92-1,87 (m, 16H); 2,69 (t, 4H); 3,16 (t, 4H). IR Nujol (cm^{-1}) 2098 F.

3. $R^1 = pMeC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_6N_3$; Rdt 87 %. RMN ($CDCl_3$) 1,00-1,80 (m, 16H); 2,35 (s, 6H); 2,70 (t, 4H); 3,17 (t, 4H); 7,27 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 2100 F.

Synthèse des TTF diamines 3 ($R^2 = (CH_2)_nNH_2$) : réduction des diazides par le phosphite de triméthyle.

A une solution de 1 mmole de diazide 3 ($R^2 = (CH_2)_nN_3$) dans 15 ml de THF, on ajoute sous agitation 2 mmoles de phosphite de triméthyle et 0,20 ml d'eau. La solution est portée à 45°C pendant 15 à 20 heures. La réaction terminée (contrôles IR et RMN 1H), le solvant est évaporé et l'huile résiduelle est séchée par entraînement azéotropique avec du benzène. On isole ainsi les phosphoramidates 3 ($R^2 = (CH_2)_nNH-PO(O Me)_2$) sous forme huileuse avec un rendement quasi quantitatif.

3. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_3NHPO(OMe)_2$. RMN ($CDCl_3$) 1,69 (m, 4H); 2,75 (m, 8H); 3,62 (d, $^3J_{PH} = 12$ Hz, 12H); 7,35 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3220 L.

3. $R^1 = pMeC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_3NHPO(OMe)_2$. RMN ($CDCl_3$) 1,70 (m, 4H); 2,32 (s, 6H); 2,71 (m, 8H); 3,60 (d, $^3J_{PH} = 10$ Hz, 12H); 7,24 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3220 L.

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$; $R^2 = (CH_2)_6NHPO(OMe)_2$. RMN ($CDCl_3$) 0,81 (t, 6H); 0,80-1,87 (m, 40H); 2,65 (m, 12H); 3,65 (d, $^3J_{PH} = 11$ Hz, 12H). IR Nujol (cm^{-1}) 3220 L.

3. $R^1 = pClC_6H_4$; $R^2 = (CH_2)_6NHPO(OMe)_2$. RMN ($CDCl_3$) 1,00-1,87 (m, 4H); 2,75 (m, 8H); 3,65 (d, $^3J_{PH} = 12$ Hz, 12H); 7,37 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3230 L.

Ces phosphoramidates sont ensuite dissous dans 50 ml de benzène anhydre et on y fait buller de l'acide chlorhydrique sec. On observe un changement instantané de coloration et on passe d'une solution rouge à un milieu hétérogène noir.

- Lorsque R^1 est un groupement aliphatique, le chlorhydrate d'amine ($R^2 = (CH_2)_nNH_2$, HCl) est une huile qui est décantée, lavée soigneusement au benzène puis évaporée à sec.

- Lorsque R^1 est aromatique, le chlorhydrate d'amine 3 correspondant ($R^2 = (CH_2)_nNH_2$, HCl) précipite. Il est filtré, lavé au benzène puis séché. Ces chlorhydrates 3 ($R^2 = (CH_2)_nNH_3Cl^+$) sont ensuite mis en suspension dans du chloroforme et traité par de la soude N. L'évaporation de $CHCl_3$ permet d'obtenir les diamines 3 ($R^2 = (CH_2)_nNH_2$) sous forme huileuse.

3. $R^1 = pClC_6H_4$, $R^2 = (CH_2)_3NH_2$. RMN ($CDCl_3$) 1,65 (m, 4H); 2,70 (m, 8H); 7,37 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3300f; 3400f.

3. $R^1 = pMeC_6H_4$, $R^2 = (CH_2)_3NH_2$. RMN ($CDCl_3$) 1,32 (m, 2H); 1,65 (m, 2H); 2,32 (s, 6H); 2,57 (t, 4H); 2,72 (t, 4H); 7,25 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3310f; 3410f.

3. $R^1 = CH_3(CH_2)_{10}$, $R^2 = (CH_2)_6NH_2$. RMN ($CDCl_3$) 0,81 (t, 6H); 1,00-1,87 (m, 52H); 2,42 (m, 4H); 2,60 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3340f; 3405f.

3. $R^1 = pClC_6H_4$, $R^2 = (CH_2)_6NH_2$. RMN ($CDCl_3$) 1,00-1,87 (m, 16H); 2,17 (m, 4H); 2,68 (m, 4H); 7,39 (m, 8H). IR Nujol (cm^{-1}) 3320f; 3400f.

Synthèse des tétrathiafulvalènes 3 ($R^2 = SnBu_3$)

On place 0,5 mmole de TTF 3 ($R^2 = CHPh_2$) dans 10 ml de benzène anhydre. On y ajoute 1,20 mmole de Bu_3SnH et une quantité catalytique d'AIBN. L'ensemble est porté à 80°C, sous atmosphère d'azote, pendant un temps t (réaction suivie par RMN 1H). Lorsque R^1 est un groupement aromatique, t = 10 heures. Lorsque R^1 est un groupement aliphatique, t = 5 heures. Le benzène est alors évaporé, l'huile obtenue est placée dans de l'éther anhydre. On filtre un précipité qui contient de l'AIBN et du tétraphénylthane (Ph_2CH-

CHPh₂). Le filtrat est évaporé puis distillé sous 10⁻² mbar à 120°C à l'aide d'un four tubulaire à gradient de température (Buchi GKR 50). Le TTF 3 (R² = SnBu₃) ne distille pas, il reste dans la boule terminale ainsi débarrassé de l'excès de Bu₃SnH et du diphenylméthane libéré lors de la réaction. Le TTF 3 (R² = SnBu₃) contient encore un peu de diphenylméthane qui est aisément isolé par précipitation dans l'éther anhydre.

3. R¹ = pClC₆H₄ ; R² = SnBu₃. RMN (CDCl₃) 0,62-2,00 (m, 54H) ; 7,25 (m, 8H).

3. R¹ = pMeC₆H₄ ; R² = SnBu₃. RMN (CDCl₃) 0,70-1,87 (m, 54H) ; 2,30 (s, 6H) ; 7,17 (m, 8H). Masse FAB calc. (tr.) 1068,068 (1068,06).

3. CH₃(CH₂)₁₀. RMN (CDCl₃) 0,62-2,00 (m, 96H) ; 2,45 (t, 4H).

Rupture des liaisons soufre-étain : Synthèse de TTF polymères possédant des ponts disulfures

Le mode opératoire suivant a été retenu pour réaliser la rupture des liaisons S-Sn des TTF 3 (R² = SnBu₃).

0,5 mmole de TTF 3 (R¹ = pMeC₆H₄, R² = SnBu₃) est mise en solution dans 15 ml de CH₂Cl₂ et 60 ml de méthanol. Dans cette solution orange on fait buller HCl gazeux. On essore le précipité marron qui se forme. Le spectre RMN ¹H de ce composé montre qu'il ne présente plus de groupement SnBu₃. Nous lui avons attribué la structure polymère 5. Le filtrat quant à lui est évaporé et donne une huile qui correspond au chlorure de tributylétain.

Pour étayer la structure TTF polymère 5, R¹ = pMeC₆H₄ nous avons réduit ce composé par NaBH₄ en présence de CH₃I afin de le caractériser sous la forme du TTF 3, R¹ = pCH₃C₆H₄, R² = CH₃ déjà décrit²³ : 0,3 g du précipité est mis en solution dans 40 ml de MeI et 15 ml d'éthanol. On y verse 400 mg de NaBH₄. Il y a réaction de façon quasi instantanée (dégagement gazeux et le milieu passe du marron à l'orange). On dilue après 10 minutes le milieu par 50 ml de HCl 0.5 N et on extrait par CH₂Cl₂. Cette phase organique est lavée à l'eau, séchée puis évaporée. L'huile obtenue est analysée par RMN ¹H. Nous mettons en évidence la formation du TTF 3, R¹ = pMeC₆H₄ et R² = Me (δ(CDCl₃) : 2.32 (s, 6H) ; 2.35 (s, 6H) ; 7.27 (m, 8H).

Nous avons également vérifié que le solide 5 n'est pas alcoylé par CH₃I même en présence de NaH. Ce composé ne peut donc pas correspondre au TTF 3 (R² = H) et s'écrit donc vraisemblablement sous la forme polymère 5.

Réduction du TTF 3 (R¹ = pClC₆H₄, R² = CHPh₂) par Na dans NH₃ liquide

On condense dans un tricol sous atmosphère d'azote, environ 20 ml d'ammoniac liquide grâce à un bain à -80°C (air liquide/éthanol). On enlève alors le bain froid et on ajoute 0,50 mmole de TTF 3 (R¹ = pClC₆H₄, R² = CHPh₂). A ce stade on additionne progressivement un excès de sodium (5 fois la stoechiométrie) coupé en petits morceaux de telle sorte que le milieu réactionnel soit maintenu bleu pendant 20 minutes. Après addition de NH₄Cl, on laisse évaporer NH₃ pendant 3 heures à température ambiante sous courant d'azote. On dilue ensuite le milieu par 60 ml d'eau glacée puis on extrait par 2 x 40 ml de CH₂Cl₂. La phase aqueuse est acidifiée par HCl au 1/3 et réextraite par 2 x 40 ml de CH₂Cl₂. Ces deux dernières phases organiques sont séchées puis évaporées. L'huile résiduelle analysée par RMN ¹H est constituée de triphénylméthane et de la forme tautomère 3a du TTF 3 (R² = H). La structure 3a n'est cependant pas établie avec certitude puisque nous ne sommes pas parvenus à fractionner ce mélange.

Bibliographie

- 1 Ferraris, J. ; Cowan, D.O. ; Walutka, V. ; Perlstein, J.H., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948-949.
- 2 Coleman, L.B. ; Cohen, M.J. ; Sandman, D.J. ; Yamagishi, F.G. ; Garito, A.F. ; Heeger, A.J., *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, 1125-1132
- 3 Narita, M. ; Pittman, U., *Synthesis*, **1976**, 489-514.
- 4 Krief, A., *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 1209-1252.
- 5 Schukat, G. ; Richter, A.M. ; Fanghänel, E., *Sulfur reports*, **1987**, *7*, 155-240.
- 6 Roberts, G.G., *Contemp. phys.*, **1984**, *25*, 109-128.
- 7 Gaines, G. Jr., "Insoluble Monolayers at liquid-gaz interface" (Wiley Interscience, New York), 1966.
- 8 Sadaharu, S. ; Ayashi, N. ; Shigeo, Y., *Brevet Européen n° 86301250.6*, du 21.02.86, Matsushita, Electric Industrial Co., Japan.
- 9 Richard, J. ; Vandevyver, M. ; Barraud, A. ; Morand, J.P. ; Lapouyade, R. ; Delhaes, P. ; Jacquinet, J.F. ; Roulliay, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 754-756.
- 10 Ruau-del-Teixier, A. ; Vandevyver, M. ; Barraud, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, *120*, 319-322.
- 11 Ruau-del-Teixier, A. ; Barraud, A. ; Vandevyver, M. ; Belbeoch, B. ; Roulliay, M., *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 711-717.
- 12 Vandevyver, M. ; Barraud, A. ; Lesieur, P. ; Richard, J. ; Ruau-del-Teixier, A., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *83*, 599-602.
- 13 Vandevyver, M. ; Lesieur, P. ; Richard, J. ; Ruau-del-Teixier, A. ; Barraud, A. ; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *134*, 337.
- 14 Barraud, A. ; Lequan, M. ; Lequan, R.M. ; Lesieur, P. ; Richard, J. ; Ruau-del-Teixier, A. ; Vandevyver, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 797-798.
- 15 Vandevyver, M. ; Richard, J. ; Barraud, A. ; Ruau-del-Teixier, A. ; Lequan, M. ; Lequan, R.M., *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 6754-6763.
- 16 Nakamura, T. ; Takei, F. ; Tanaka, M. ; Matsumoto, M. ; Seliguchi, T. ; Kawabata, Y. ; Saito, G., *Chem. Lett.*, **1986**, 323-324.
- 17 Kawabata, Y. ; Nakamura, T. ; Matsumoto, M. ; Tanaka, M. ; Sekiguchi, T. ; Komizu, H. ; Manda, E. ; Saito, G., *Synth. Met.*, **1987**, *19*, 663.
- 18 Mueller-Westerhoff, U.T. ; Nazzari, A. ; Cox, R.J. ; Giroud, A.M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 497-498.
- 19 Wu, P. ; Saito, G. ; Imaeda, K. ; Shi, Z. ; Mori, T. ; Enoki, T. ; Inokuchi, H., *Chem. Lett.*, **1986**, 441-444.
- 20 Okada, N. ; Yomachi, H. ; Shinozaki, F. ; Oshima, K. ; Saito, G., *Chem. Lett.*, **1986**, 1861-1864.
- 21 Yamochi, H. ; Iwasawa, N. ; Vrayama, H. ; Saito, G., *Chem. Lett.*, **1987**, 2265-2268.
- 22 Dhindsa, A.S. ; Bryce, M.R. ; Tukada, J.P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 1391-1392.
- 23 Souizi, A. ; Robert, A., *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1817-1822.
- 24 Souizi, A. ; Robert, A., *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 1610-1611.
- 25 Gardner, P.D. ; Brandon, R.L., *J. Org. Chem.*, **1957**, *22*, 1704-1705.
- 26 Baudy, M. ; Robert, A. ; Foucaud, A., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3732-3736.
- 27 Souizi, A. ; Robert, A., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1982**, *295(II)*, 571-573.
- 28 Souizi, A. ; Robert, A., *Synthesis*, **1982**, 1059-1060.
- 29 Nakamura, T. ; Matsumoto, M. ; Takei, F. ; Tanaka, M. ; Sekiguchi, T. ; Manoa, E., *Chem. Lett.*, **1986**, 709-712.
- 30 Decher, G. ; Tieke, B. ; Bosshard, C. ; Günter, P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 933-934.
- 31 Souizi, A., Thèse de Doctorat, Rennes, **1985**.
- 32 Zidani, A., Thèse de 3ème Cycle, Rennes, **1985**. Nous remercions M. Vaultier qui nous a conseillé l'utilisation de cette méthode.
- 33 Young, R.N. ; Gauthier, J.Y. ; Coombs, W., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, 1753-1756.
- 34 Greene, T.W., "Protective group in organic synthesis", J. Wiley, New York, **1981**, 193.
- 35 Gutierrez, C.G. ; Stringham, R.A. ; Nitasaka, T. ; Glasscock, K.G., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3393-3395.
- 36 Watanabe, Y. ; Araki, T. ; Ueno, Y. ; Endo, T., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 5385-5388.
- 37 Adams, R. ; Ferreti, A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 4939-4940.
- 38 Bertho, F. ; Talham, D. ; Robert, A. ; Batail, P. ; Megtert, S. ; Robin, P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. non lin. opt.* **1988**, *156*, 339-345.
- 39 Knouzi, N. ; Vaultier, M. ; Carrié, R., *Bull. Soc. Chim. France*, **1985**, 815-819.