

De la Synthèse du Formyl-2 hydroxy-3 sélénophène et de l'Acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène

J. Morel, C. Paulmier et P. Pastour

Laboratoire de Chimie Organique, U.E.R. Institut Scientifique de Haute Normandie
76-Mont Saint Aignan, France

Received October 14, 1971

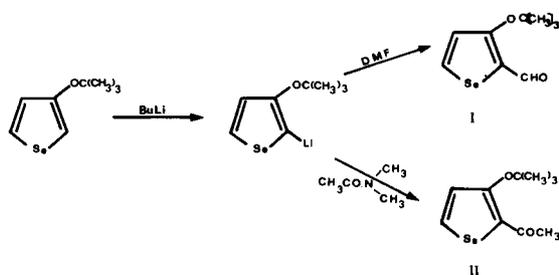
Le formyl-2 hydroxy-3 sélénophène et l'acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène ont été synthétisés par désalkylation d'éthers *tert*-butoxylés; pour ces deux composés l'importance des liaisons hydrogènes est mise en évidence.

Nous avons décrit la synthèse d'oxo-sélénolènes (1), forme mésomère des deux monohydroxy-sélénophènes obtenus, soit par désalkylation d'éthers *tert*-butoxylés, soit par oxydation d'acides boroniques; par extension de ces méthodes nous avons synthétisé des hydroxy-sélénophènes *ortho* substitués par des groupes formyle ou acétyle.

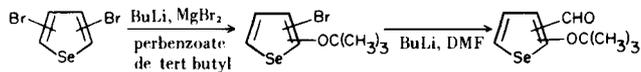
I. Synthèse de *tert*-Butoxyformyl sélénophènes et de *tert*-Butoxyacetyl sélénophène.

Les différentes voies empruntées sont schématisées ci-dessous:

1°) A partir du *tert*-butoxy-3 sélénophène:

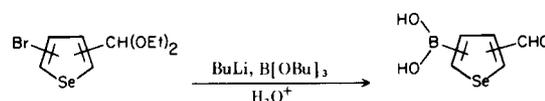
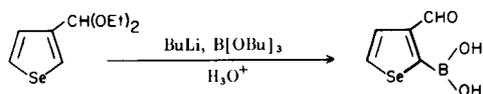


2°) A partir de dibromo-2,3 ou -3,4 sélénophène:



II. Synthèse d'Acides Formylsélénophène-boroniques.

Ces acides s'obtiennent par métallation, soit du diéthoxyméthyl-3 sélénophène, soit des bromo diéthoxyméthylsélénophènes.



III. Formyl-2 hydroxy-3 sélénophène et Acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène.

Le formyl-2 hydroxy-3 sélénophène a pu être obtenu par désalkylation du composé (1); le noyau des autres éthers, isomères de position, s'ouvre lorsque ces derniers sont soumis à l'action, soit de l'acide *p*-toluènesulfonique, soit de l'Amberlite en milieu aqueux; enfin par oxydation des acides boroniques, seul l'acide formyl-2 sélénophène-3 a conduit au formyl-2 hydroxy-3 sélénophène (composé 3).

Le composé (2), par désalkylation, conduit à l'acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène (composé 4).

Ces résultats concordent avec ceux que Gronowitz et Bugge (2) ont obtenus en série thiophénique.

Dans le tableau ci-dessous, nous rassemblons les principales caractéristiques des spectres ir et rmn.

Deux remarques s'imposent:

1°) L'absence de couplage entre le proton 5 et le proton aldéhydique dans le cas du formyl-2 hydroxy-3 sélénophène peut être imputable à l'existence exclusive du rotamère *Se-trans* responsable d'un couplage trop faible pour être observé: ce composé se trouve donc entièrement sous une forme chélatée, ce qui est vérifié par le spectre ir qui est caractérisé par un abaissement du nombre d'onde de la bande d'absorption du carbonyle de 45 cm^{-1} par rapport au spectre du dérivé *tert*-butoxylé dans lequel toute liaison hydrogène est impossible. Signalons enfin la présence dans ce spectre d'une bande d'absorption de $\nu\text{-OH}$ à 2885 cm^{-1} , caractéristique d'une importante chélation.

2°) Les déplacements chimiques des protons H_4 et H_5

TABLEAU I

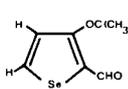
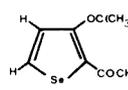
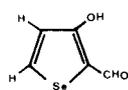
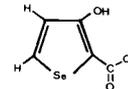
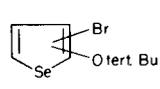
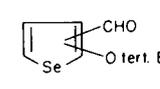
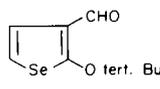
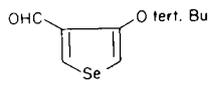
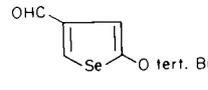
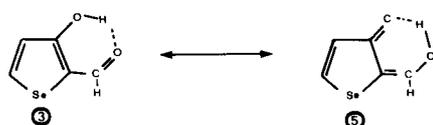
	δ_{H_4}	δ_{H_5}	$\begin{array}{c} \delta H \\ \text{---C} \\ \text{=O} \end{array}$	J-4,5	J-2,5	$\nu >C=O$
	7,22	8,25	9,88	6	1	1650 cm^{-1}
	7,35	8,15		6		1645 cm^{-1}
	7,15	8,4	9,63	6		1605 cm^{-1} $\nu\text{-OH}$ 2885 cm^{-1}
	7,15	8,15		6		liquide NaCl 1605 cm^{-1} KBr 1550 cm^{-1} $\nu\text{-OH}$ 3000 cm^{-1}

TABLEAU II

	Quantité de 	Quantité de BuLi/N	Quantité de 	Analyse $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}$ Calc. % C 46,76 H 5,23
	5,4 g.	10 cm^3 2,3 N	2 g.	$\text{Eb}_1 = 110^\circ$ Tr. % 47,3 5,0
	11,5 g.	25 cm^3 2,3 N	3 g.	$\text{Eb}_1 = 110^\circ$ Tr. % 46,4 5,2
	3,7 g.	6 cm^3 2,3 N	1 g.	$\text{Eb}_{0,1} = 80^\circ$ Tr. % 47,2 5,3

sont du même ordre de grandeur que le substituant en 3 de l'hétérocycle, soit un groupement hydroxylé ou *tert*-butoxylé, ceci exclut une participation de la structure 5 qui impliquerait de larges différences pour les valeurs des déplacements chimiques pour H_4 et H_5 .

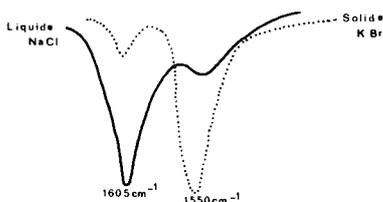


Jakobsen et Lawesson (2) ont, en série thiophénique, fait des constatations analogues.

Certaines anomalies sont observées dans le cas de l'acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène.

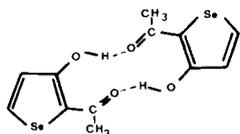
1°) Ce composé est caractérisé par de faibles constantes physiques comparativement au dérivé formylé correspondant et à l'acétyl-2 *tert*-butoxy-3 sélénophène (nous avons obtenu cet acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène sous la forme d'une huile qui a cristallisé après un séjour de 75 heures au congélateur à -30°).

2°) Quelques remarques s'imposent en ce qui concerne le spectre ir: si le composé est à l'état cristallisé dans le bromure de potassium, nous relevons une absorption à 1550 cm^{-1} attribuable à $\nu > \text{C}=\text{O}$; par contre si le spectre est tracé à l'aide d'une solution placée entre deux fenêtres de chlorure de sodium, nous observons une absorption $\nu > \text{C}=\text{O}$ à 1605 cm^{-1} .

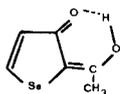
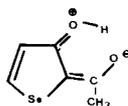
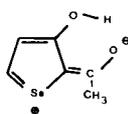


Dans la région $3600\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$ sous forme liquide, nous observons un $\nu\text{-OH}$ à 3300 cm^{-1} en dispersion dans le bromure de potassium, un $\nu\text{-OH}$ vers 3000 cm^{-1} . Nous pouvons émettre l'hypothèse, comme Jakobsen et Lawesson l'ont fait en série thiophénique (3) (4), que la stabilisation de la forme énol est probablement due, en ce cas, aux effets -I et -M du groupe acétyle et à une liaison intra ou intermoléculaire combinée avec une certaine aromaticité du noyau du sélénophène.

À l'état liquide nous avons chélation intramoléculaire à l'état cristallisé il y aurait chélation intermoléculaire.



Nous rejetons la possibilité de la contribution de structures polaires du type:



et cela pour les mêmes raisons qui ont été invoquées pour le formyl-2 hydroxy-3 sélénophène.

Conclusion:

En raison de la fragilité du noyau de sélénophène, seuls ont pu être isolés et étudiés, le formyl-2 hydroxy-3

sélénophène et l'homologue acétylé; ces deux composés n'existent que sous forme chélatée.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Synthèse du Bromo-*tert*-butoxysélénophène.

1) Synthèse du Bromo-4 *tert*-butoxy-3 sélénophène.

A 50 g. de dibromo-3,4 sélénophène dissous dans 150 cm^3 d'éther sulfurique anhydre, sous atmosphère d'argon, sont ajoutés 85 cm^3 de butyllithium 2,2 *N* à une température maintenue à -70° ; après une nuit de repos, à cette température, on additionne rapidement une solution dans l'éther sulfurique de bromure de magnésium obtenue par action de 32 g. de brome, sous azote, sur 5,5 g. de magnésium. Durant une heure la température est remontée progressivement à 0° , puis 28 g. de perbenzoate de *tert*-butyle dissous dans 50 cm^3 d'éther sulfurique sont ajoutés.

L'agitation dure trois heures à une température de 0° . Le mélange réactionnel est hydrolysé, acidifié, extrait plusieurs fois par l'éther sulfurique, les couches étherées sont lavées avec de la soude normale, puis à l'eau jusqu'à neutralité, concentrées. A ce stade de la manipulation un spectre ir du concentrat est réalisé, si une raie à 1760 cm^{-1} apparaît, on traite la solution par du bromure d'éthyle magnésium.

Par distillation sous pression réduite, on obtient 13,5 g. de bromo-4 *tert*-butoxy-3 sélénophène $E_{b_{0,9}} = 72^\circ$.

Analyse $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrOSe}$: Calc. % C 34,07; H 3,93. Tr. % C 33,7; H 3,9.

2) Synthèse du Bromo-4 *tert*-butoxy-2 sélénophène.

En utilisant le même mode opératoire que pour le bromo-4 *tert*-butoxy-3 sélénophène, à partir de 40 g. de dibromo-2,4 sélénophène, nous obtenons 11 g. de bromo-4 *tert*-butoxy-2 sélénophène $E_{b_{0,9}} = 81^\circ$.

Analyse $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrOSe}$: Calc. % C 34,07; H 3,93. Tr. % C 34,6; H 4,2.

3) Synthèse du Bromo-3 *tert*-butoxy-2 sélénophène.

A 60 g. de dibromo-2,3 sélénophène dissous dans 100 cm^3 d'éther sulfurique anhydre, sous argon, on ajoute en maintenant, de façon impérative, la température inférieure à -70° , 90 cm^3 d'une solution de butyllithium 2,2 *N*. Après dix minutes d'agitation à cette température, on additionne la solution de bromure de magnésium et la manipulation est terminée comme dans le cas du bromo-4 *tert*-butoxy-3 sélénophène; 20 g. de bromo-3 *tert*-butoxy-2 sélénophène sont obtenus $E_{b_1} = 82^\circ$.

Analyse $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrOSe}$: Calc. % C 34,07; H 3,93. Tr. % C 34,6; H 4,2.

II. Synthèse de *tert*-Butoxy-formyl sélénophènes.

Sous argon, une solution de butyllithium titrée est ajoutée à -70° , après deux heures d'agitation, une quantité calculée de diméthylformamide dissous dans l'éther sulfurique est additionnée; deux heures après l'hydrolyse est effectuée.

La couche organique est décantée, séchée sur sulfate de magnésium, concentrée; le *tert*-butoxy-formyl sélénophène est isolé par chromatographie sur colonne de Florisil, le bromo-*tert*-butoxy sélénophène qui n'a pas réagi passe très rapidement par élution à l'éther de pétrole ($50-60^\circ$), par élution au benzène le *tert*-butoxy formyl sélénophène est recueilli.

tert-Butoxy-3 formyl-2 sélénophène.

Vingt cm^3 d'une solution de butyllithium 1,7 *N* sont ad-

ditionnés, sous atmosphère d'argon à -30° , 1 g. de *tert*-butoxy-3 sélénophène dissous dans 50 cm^3 d'éther sulfurique anhydre; la température remonte à -10° au cours de l'addition puis, après un reflux d'une heure, on ajoute 2,5 g. de diméthylformamide dissous dans 10 cm^3 d'éther.

On hydrolyse après trente minutes de reflux, extrait plusieurs fois à l'éther sulfurique, sèche sur sulfate de magnésium, distille sous pression réduite. Deux et demi g. de *tert*-butoxy-3 formyl-2 sélénophène sont obtenus; $E_{b_1} = 62^{\circ}$.

Analyse $C_9H_{12}O_2Se$: Calc. % C 46,76; H 5,23. Tr. % C 47,0; H 5,0.

Acétyl-2 *tert*-butoxy-3 sélénophène.

Selon le mode opératoire ci-dessus, en partant de 3 g. de *tert*-butoxy-3 sélénophène, 7 cm^3 de butyllithium 2,2 *N*, 1,5 g. de *N,N*-diméthylacétamide, nous obtenons 2 g. d'acétyl-2 *tert*-butoxy-3 sélénophène; $E_{b_{0,5}} = 104^{\circ}$.

Analyse $C_{10}H_{14}O_2Se$: Calc. % C 48,98; H 5,75. Tr. % C 48,7; H 5,7.

III. Synthèse des Formyl-2 hydroxy-3 et des Acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène.

Dans un ballon à distiller, avec tube effilé alimenté en argon, on chauffe à 160° pendant trois minutes les composés *tert*-butoxylés correspondants en présence d'acide *p*-toluène sulfonique et on distille sous pression réduite immédiatement; formyl-2 hydroxy-3 sélénophène $F = 104^{\circ}$.

Analyse $C_5H_4O_2Se$: Calc. % C 34,31; H 2,30. Tr. % C 34,8; H 2,5.

Acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène $F = 54^{\circ}$.

Analyse $C_6H_6O_2Se$: Calc. % C 38,11; H 3,20. Tr. % C 38,5; H 3,4.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. Morel, Thèse Doctorat ès-Sciences, Rouen (1970).
- (2) S. Gronowitz et A. Bugge, *Acta Chem. Scand.*, **60**, 261 (1966).
- (3) H. J. Jakobsen et S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **23**, 871 (1967).
- (4) H. J. Jakobsen et S. O. Lawesson, *ibid.*, **21**, 3331 (1965).