

Heterocycles tellures: Synthèse et propriétés de tellurochromannones-4

Norbert Dereu (1a), Jean-Louis Piette, Jacques Van Coppenolle (1b) et Marcel Renson

Université de Liège, Institut de Chimie Organique, 1 bis, quai Roosevelt, 4000 LIEGE (Belgique)

Reçu le 11 septembre 1974

La tellurochromannone-4 (**3a**) peut, parallèlement à la sélénochromannone, constituer la base de plusieurs hétérocycles tellurés nouveaux. Jusqu'à présent cependant, un seul dérivé de cette famille est décrit. Il s'agit de la phényl-2 tellurochromannone (telluroflavannone) obtenue par une méthode d'ailleurs particulière et avec mauvais rendement (2).

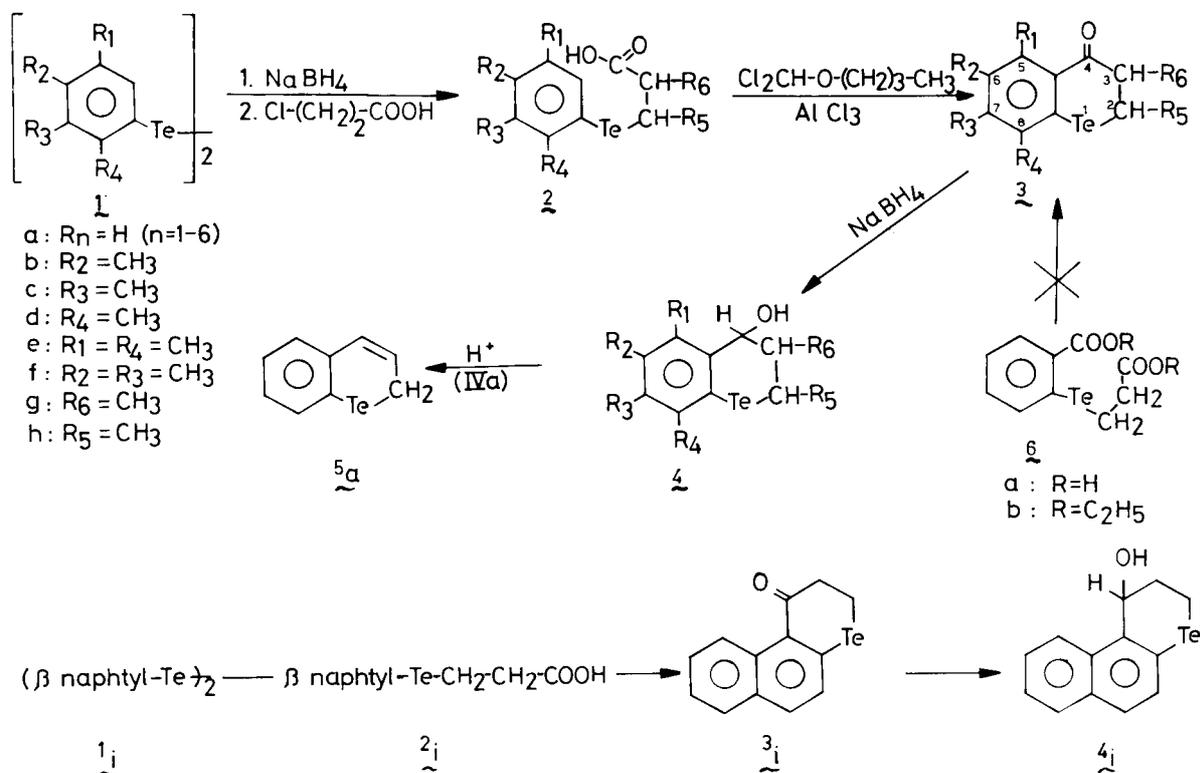
Des essais d'obtention de **3a** par pyrolyse de l'acide β (o-carboxyphényltelluro)propionique (**6a**) ou par réaction de Dieckmann sur son diester (**6b**) ont conduit à la rupture de la liaison Te-Caliphaticque, avec formation notamment dans le 1er cas d'acide ditellurosali-cylique. La cyclisation directe des acides β phényltelluropropioniques (**2**) au moyen de l'acide polyphosphorique suivant une méthode appliquée avec succès à la sélénochroman-none (3), ou au moyen de l'ester polyphosphorique,

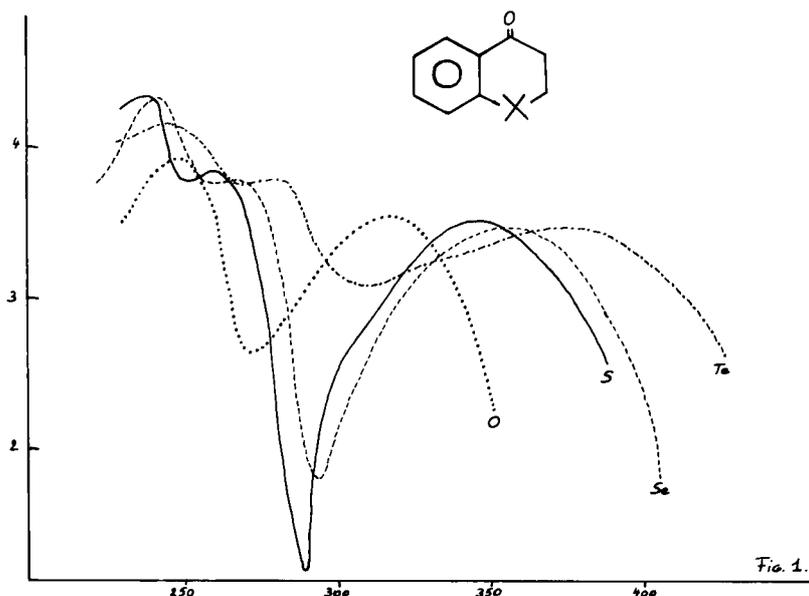
conduit également à une destruction avec précipitation de tellure.

Nous avons finalement mis au point la préparation de **3a** par une réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire sur le chlorure de l'acide **2a**. Celui-ci a été obtenu par action sur l'acide **2a** du butyldichlorométhyléther, réactif désormais classique qui respecte les liaisons Te-Caliphaticques au même titre que les liaisons Se-Caliphaticques (4).

La réaction a pu être réalisée après une étude systématique et une longue mise au point des conditions réactionnelles (température, temps de contact des réactifs, solvant). Ainsi, à température ordinaire dans le dichlorométhane par exemple, il y a décomposition en ditellure de diphényle, alors qu'à -70° il n'y a pas de réaction.

La tellurochromannone-4 finalement obtenue à l'état pur avec un rendement de 60% est un solide cristallin





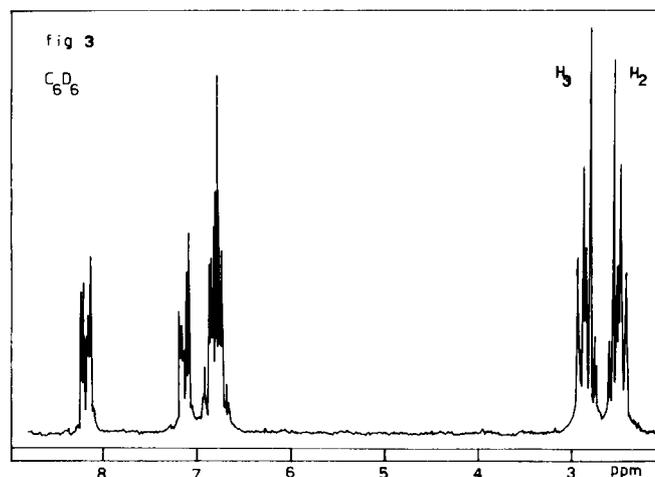
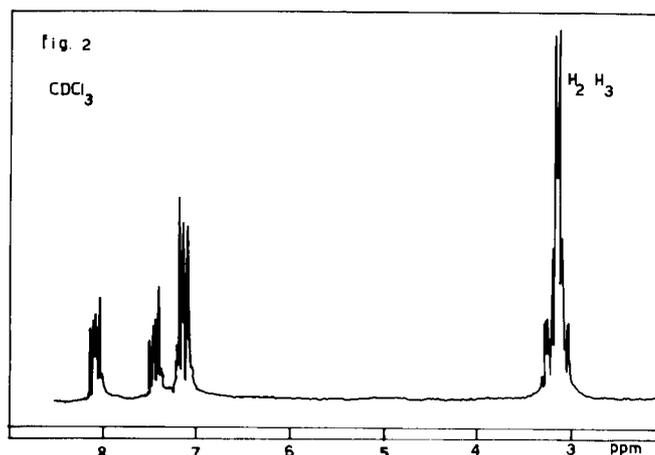
jaunâtre fondant à 34°.

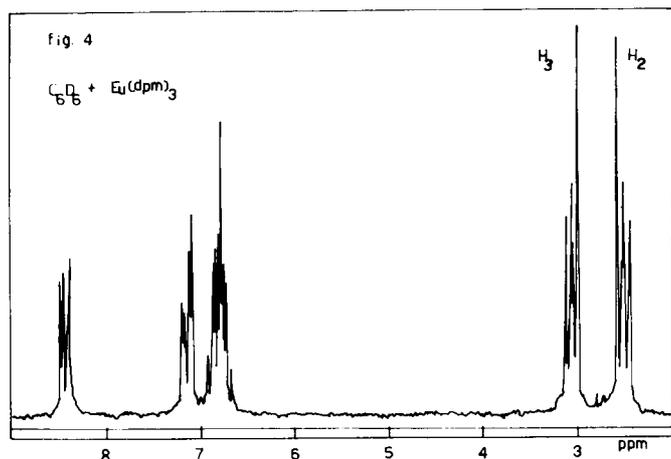
Sa structure a été caractérisée avec certitude par les arguments suivants:

- (1) une analyse élémentaire C, H, Te correcte;
- (2) la formation d'une dinitro-2,4 phénylhydrazone d'analyse élémentaire C, H, N correcte;
- (3) la formation avec CH_3I d'un dérivé de "quaternisation" sur le tellure d'analyse correcte;
- (4) un spectre IR très similaire dans tout le domaine 4000-900 cm^{-1} (tétrachlorure de carbone) à celui de la thio-I et de la sélénio-I chromanone-4, avec notamment la présence d'une fréquence ν (C=O) à 1679 cm^{-1} (Te) pour 1685 cm^{-1} (Se) et 1687 cm^{-1} (S).

(5) un spectre UV (éthanol) parallèle à celui des chromanones (O, S, Se) isologues, au déplacement bathochrome près (fig. 1): λ max (en nm) (ϵ max): O: 249 (9600); 319 (7270); S: 238 (51850); 260 (9225); 346 (6995); Se: 243 (49150); 266 (8865); 355 (6535); Te: 246 (14300); 283 (8900); 375 (6560).

(6) le spectre RMN du proton, dont la partie aromatique renferme 4 protons non équivalents, avec déblindage de deux protons (H_5 et H_8), l'un important ($\delta = 8,1$ ppm deutériochloroforme), l'autre moins marqué ($\delta = 7,4$ ppm). La partie hétérocyclique présente un système A_2B_2 très mal résolu dans le deutériochloroforme et centré vers $\delta = 3,1$ ppm, mais très bien différencié par effet ASIS en deux massifs caractéristiques dans le benzène (d_6) (fig. 2 et 3). L'attribution du massif à champ faible aux protons H_3 a pu être réalisée grâce aux complexes d'euporium, qui donnent une séparation accrue. C'est par cette méthode qu'on a pu également attribuer à H_5 le massif du proton aromatique le plus déblindé, car son déplacement est plus marqué que celui du second massif





déblindé (fig. 4). L'interprétation des déplacements est univoque car notre expérience personnelle nous a montré que les telluroéthers ne se complexent pas de manière visible avec les sels d'euprium.

(7) Le spectre de masse à basse résolution (70 ev, T° 40°) dont le pic parent confirme le poids moléculaire (m/e = 262 basé sur ¹³⁰Te, abondance 74,4). La répartition isotopique et les fragmentations confirment la présence d'un atome-g de tellure par mole. Les pics observés montrent un parallélisme étroit avec ceux des isologues sulfuré (5) et sélénié (6). On y trouve successivement une perte de masse 28 (m/e = 234, pic de base, m*/e = 209) qui a été prouvée par haute résolution (5) être due à une perte de C₂H₄ par rétro Diels-Alder plutôt que de CO. Il y aurait alors perte du carbonyle pour conduire à l'ion radical C₆H₄Te^{•+} (m/e = 204, abondance 62,8 m*/e = 181) qui à son tour par perte de tellure, donnerait l'ion radical benzyne C₆H₄^{•+} (abondance 52). On observe également un petit pic à m/e = 104, qui pourrait résulter d'une perte de tellure, à partir du pic de base, mais aussi des petits pics à m/e = 102, 103 et 105, inexplicables par ce schéma. Leur présence ne permet pas d'exclure par la basse résolution une fragmentation éventuellement très faible par perte de CO puis de Te à partir du pic parent, qui pourrait donner C₈H₈^{•+} (m/e = 104) $\xrightarrow{-H}$ C₈H₇^{•+} (m/e = 103) $\xrightarrow{-H}$ C₈H₆^{•+} (m/e = 102).

La méthode de synthèse a pu être généralisée avec succès à la préparation de plusieurs tellurochromannones (3c-i). La cyclisation échoue dans le cas de l'acide 2b et des acides β (méthyl-4 phényl; diméthyl-2,4 phényl; méthoxy-2 phényl et 1-naphtyl) telluropropioniques.

Les tellurochromannones (3) ont été réduites par le borohydrure de sodium en tellurochromannols (4). Le spectre de RMN de 4a (deutériochloroforme) présente les caractéristiques suivantes: les protons aromatiques vers 7 ppm; le proton H₄ sous forme d'un multiplet

centré à 4,6 ppm, qui se simplifie grossièrement en triplet par addition de méthanol (d₄); deux multiplets centrés respectivement vers 3,1 ppm (intégration 2, protons H₂) et 2,1 ppm (intégration 3, protons H₃ + OH). L'intégration de ce dernier multiplet se ramène en effet à deux protons par deutériation, ainsi que dans le DMSO (d₆), où le signal de l'hydroxyle apparaît sous forme d'un doublet à 5,4 ppm.

Le tellurochromanol (4a) a été déshydraté en 2 H-tellurochromène par distillation sous vide poussé en présence de bisulfate de potassium. Le tellurochromène a été identifié par son analyse élémentaire C, H, son spectre de masse avec un pic parent de masse attendue (m/e = 246, basé sur ¹³⁰Te, abondance 25,9), une perte de tellure comme fragmentation principale (m/e = 116, abondance 92,4) et un pic de base à m/e = 115; sa structure a été confirmée par le spectre RMN. Ce dernier montre le système A₂MX attendu pour l'hétérocycle. L'étalement du spectre déterminé sur le H A 100 du produit en solution dans le deutériochloroforme donne les valeurs suivantes: δ H₂ = 3,26 ppm; δ H₃ = 5,31 ppm; δ H₄ = 6,10 ppm avec les constantes de couplage suivantes: J_{2,3} = 5,9 Hz; J_{3,4} = 10,8 Hz; J_{2,4} = 1,5 Hz. Le triplet du proton H₄ est en outre dédoublé par un couplage intercyclique H₄-H₈ (J = 0,5 Hz). On y distingue aussi le couplage de H₂ avec ¹²⁵Te (J₁₂₅Te-H₂ = 32 Hz), le déblindage du proton H₈ voisin du tellure ainsi que, grâce au chatouillage de spin, un couplage intercyclique H₃-H₆.

Des recherches sont actuellement en cours pour valoriser l'utilisation de la tellurochromannone pour la formation d'autres hétérocycles tellurés.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Ditellures aromatiques (1).

Les ditellures aromatiques sont préparés suivant la méthode décrite antérieurement (7). Ont été préparés les ditellures R-Te-Te-R suivants: R = C₆H₅ (7) F. 67° (43%); *p*-CH₃-C₆H₄ (7) F. 52° (58%); *o*-CH₃-C₆H₄ liquide (50%); *m*-CH₃-C₆H₄ F. 32° (62%); α naphtyl F. 119-122° (66%); β naphtyl F. 119-121° (25%); *o*-CH₃O-C₆H₄ F. 82-83° (45%).

II. Acides β aryltelluropropioniques (2).

Ces acides sont préparés par réduction du ditellure précédent au moyen de borohydrure de sodium et condensation avec l'acide β chloropropionique suivant la méthode décrite antérieurement pour 2a (7). Ont été obtenus de cette manière les acides 2 suivants (rendement en produit recristallisé). Leurs analyses C, H sont correctes aux erreurs expérimentales permises: 2a: F. 65-67° (80%); 2b: F. 66-68° (76%); 2c: F. 31° (56,5%); 2d: F. 77-78° (76%); 2e: F. 78-80° (40%); 2f: F. 88-90° (78%); 2g: liquide (94%); 2h: liquide (75%); 2i: F. 109-113° (67%); aryl = α naphtyl F. 107-108° (20%); aryl = *o* CH₃O-C₆H₄ F. 104-105° (85%); aryl = diméthyl-2,4 C₆H₃: F. 85-87° (35%).

III. Tellurochromannes-4 (3).

Le chlorure de l'acide **2a** est préparé à partir de 27,8 g d'acide (0,1 mole) et 15,6 g de butyldichlorométhyléther en présence de quelques grains de chlorure de zinc anhydre, par chauffage à 50°. Dès cessation du dégagement de HCl, le produit de la réaction est dissous dans 100 ml de tétrachlorure de carbone, traité au noir animal, filtré et évaporé sous vide sur bain d'eau. Une solution du chlorure d'acide ainsi formé dans 150 ml de dichlorométhane est placée dans un tricol refroidi à -70°. On ajoute par petites fractions 15 g de chlorure d'aluminium anhydre et on laisse revenir progressivement vers -5° en une demi-heure. Le respect scrupuleux de ces dernières conditions est essentiel pour le rendement et la pureté de l'opération. On hydrolyse alors immédiatement sur la glace, extrait à l'éther et lave au carbonate disodique. Après traitement habituel, le résidu est distillé sous vide (Eb. 150°/0,8 mm Hg). La tellurochromanone se solidifie sous forme de cristaux jaunes dès qu'on amorce la cristallisation. Pour un échantillon analytique, on la recristallise soit dans l'hexane en présence d'un peu de benzène, soit dans le méthanol F. 34°.

Analyse: C: 41,9; H: 3,1; Te: 49,2. Calculé pour C₉H₈O₂Te: C: 41,60; H: 3,08; Te: 49,38. Dinitro-2,4 phénylhydrazone: cristaux mauves F. 215° dec. (acide acétique).

Analyse: C: 40,8; H: 2,8; N: 12,5. Calculé: C: 40,96; H: 2,72; N: 12,73. "Quaternaire" iodo méthylé sur le tellure: F. 168° (éthanol).

Analyse: C: 29,8; H: 2,7. Calculé: C: 29,90; H: 2,75. Par cette même méthode ont été préparées les tellurochromannes (3) suivantes: F. (Rdt).

Analyse: **3c**: (méthyl-7): 48-50° (45%); C: 43,8; H: 3,6. Calculé: 43,86; H: 3,65. **3d**: (méthyl-3): 48-49° (45%); C: 43,3; H: 3,5. Calculé: C: 43,86; H: 3,65. **3e**: (diméthyl-5,8): 41-42° (13,5%); C: 45,8; H: 4,3. Calculé: C: 45,90; H: 4,17. **3f**: (diméthyl-6,7): 85-88° (2%); C: 46,3; H: 4,2. Calculé: C: 45,90; H: 4,17. **3g**: (méthyl-3): 62-63° (55%); C: 43,7; H: 3,7. Calculé: C: 43,86; H: 3,65. **3h**: (méthyl-2): 24-25° (60%); C: 43,8; H: 3,7. Calculé: C: 43,86; H: 3,65. **3i**: (benzo f): 104-106° (66%); C: 50,4; H: 3,4. Calculé: C: 50,39; H: 3,26.

IV. Tellurochromannols-4 (4).

A une solution de 13 g (0,05 mole) de tellurochromanone (**3a**) dans 150 ml d'éthanol, on ajoute sous agitation 1,2 g de borhydrure de sodium par portions. Après une demi-heure de chauffage sur bain d'eau, puis isolement habituel, on obtient après recristallisation 8,3 g (66%) d'aiguilles incolores de formule **4a** fondant à 124°.

Analyse: C: 41,6; H: 3,9. Calculé pour C₉H₁₀O₂Te: C: 41,28; H: 3,82. Par la même méthode, les tellurochromannols (4) suivants ont été obtenus: **4c**: F. 133-134° (55%); C: 43,6; H: 4,5. Calculé: C: 43,54; H: 4,35. **4d**: F. 86-87° (63%); C: 43,6; H: 4,3. Calculé: C: 43,54; H: 4,35. **4g**: F. 79-81° (74%); C: 43,2; H: 4,2. Calculé: C: 43,54; H: 4,35. **4h**: F. 105-107° (65%); C: 43,3; H: 4,3. Calculé: C: 43,54; H: 4,35. **4i**: F. 127-128° (60%); C: 50,4; H: 3,7. Calculé: C: 50,06; H: 3,85.

V. 2H-tellurochromène (5a)

Cette substance a été obtenue par distillation du tellurochromannol en présence de bisulfate de potassium (liquide jaune-orange - Eb. 140°/0,8 mm Hg. Rdt.: 8%)

Analyse: C: 44,3; H: 3,4. Calculé pour C₉H₈Te: C: 44,30; H: 3,28.

VI. Acide o carboxyphényltelluropropionique (6a)

Cet acide a été préparé au bain d'eau chaude par réduction au moyen de 1,6 g de borhydrure de sodium dans 35 ml d'une solution de soude normale, d'une solution de 12 g d'acide ditellurosaliicylique (8) dans 20 ml de soude à 10%, puis addition du sel sodique de l'acide β chloropropionique (obtenu par action du carbonate disodique sur 5,2 g d'acide). Après purification habituelle, et recristallisation dans l'éthanol-eau, le rendement est de 70% - F. 178-182° (déc). Le dichlorure d'acide préparé par le butyldichlorométhyléther suivant la méthode décrite au § III, fond à 80-85° (aiguilles jaunes) et s'obtient avec un rendement de 80%. On prépare le diester **5b** par action d'éthanol-pyridine sur ce dichlorure avec un rendement de 86%. C'est un liquide jaunâtre (Eb. 170-175°/2 mm Hg).

Analyse: C: 44,3; H: 4,7. Calculé pour C₁₄H₁₈O₄Te: C: 44,50; H: 4,79.

VII. Spectres.

Les spectres RMN ont été déterminés sur un appareil Varian T 60 ou HA 100. Les conditions sont précisées dans la partie théorique.

VIII. Remerciements.

Le spectre de masse de la tellurochromanone a été relevé à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles à Gif/sur/Yvette, par l'intermédiaire de Monsieur Jacquignon, Maître de Recherches, que nous remercions vivement.

Nos remerciements s'adressent au Fonds National de la Recherche Scientifique, pour l'octroi d'un mandat d'Aspirant (J. Van Coppenolle) et à l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture pour l'octroi d'une bourse de spécialisation. (N. Dereu).

BIBLIOGRAPHIE

- (1a) Titulaire d'une Bourse de Spécialisation de l'IRSI^A (1b) Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.
- (2) J. L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **80**, 669 (1971).
- (3) M. Renson, *ibid.*, **73**, 483 (1964).
- (4) A. Ruwet et M. Renson, *ibid.*, **75**, 157 (1966).
- (5) A. Harrison, M. Thomas et I. Still, *Org. Mass Spectrom.*, **3**, 899 (1970).
- (6) N. P. Buu-Hoï, M. Mangane, O. Perin-Roussel, M. Renson, A. Ruwet et M. Maréchal, *J. Heterocyclic Chem.*, **6**, 825 (1969).
- (7) J. L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **79**, 353 (1970).
- (8) J. L. Piette et M. Renson, *ibid.*, **79**, 367 (1970).

English Summary.

A general method of preparation of tellurochromanones is described by Friedel-Crafts intramolecular cyclisation of the corresponding acids. The structure was determined by chemical evidence, analysis, uv, ir and nmr spectra. The first tellurochromannols and tellurochromene are also described.