

I. Synthèse et propriétés

Roland Weber (1), Jean-Louis Piette et Marcel Renson*

Université de Liège, Institut de Chimie Organique, B. 6, Sart-Tilman par 4000 Liège, Belgique

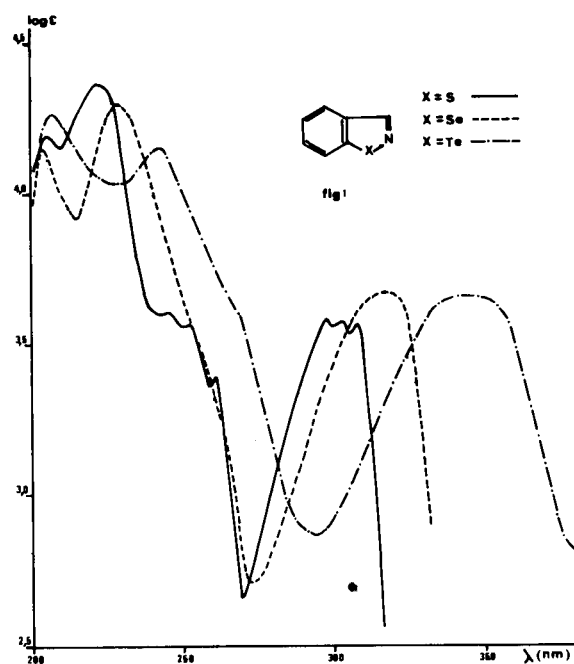
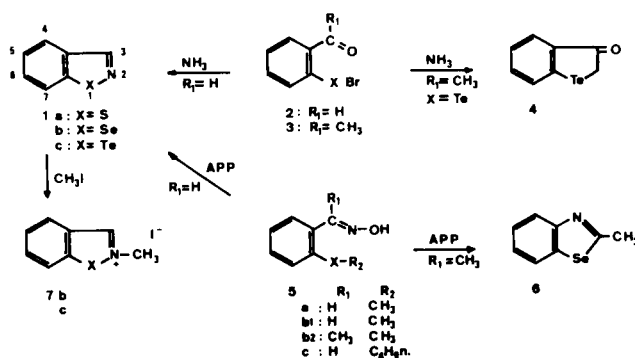
Reçu le 4 Novembre 1977

Nous décrivons la synthèse, par deux méthodes différentes, d'un nouvel hétérocycle telluré de base, le benzisotellurazole-1,2, et nous en comparons les propriétés avec celles des analogues sulfuré et sélénié correspondants.

J. Heterocyclic Chem., 15, 865 (1978)

Si l'obtention des cycles isothiazole (2,3) et isosélénezole (4-8) est maintenant bien connue, celle de leur analogue telluré ou d'un de ses dérivés n'a jamais été signalée à notre connaissance.

Nous décrivons ici un premier représentant de ce système hétérocyclique nouveau: le benzisotellurazole-1,2 (1c). Ce composé a été préparé par action de l'ammoniac sur l'*o*-bromotelluro benzaldéhyde (2) selon une méthode que nous avons employée précédemment avec succès dans le cas du benzisothiazole-1,2 (1a) (5) et du benzisosélénezole-1,2 (1b) (5). Contrairement à la série séléniée, cette méthode n'a pu être appliquée à la synthèse parallèle du méthyl-3 benzisotellurazole-1,2 à partir de l'*o*-bromotelluroacétophénone (3). On obtient en effet dans ce cas une cyclodéshydrobromation avec formation de telluroindoxyle (4), déjà obtenu à partir du même produit de départ dans d'autres conditions basiques (9). Par ailleurs, un échantillon identique du même benzisotellurazole-1,2 a été obtenu par action de l'acide polyphosphorique sur l'*o*-butyltellurobenzaldoxime (5c). Cette deuxième méthode similaire en fait à la cyclisation de l'*o*-mercapto benzaldoxime dans les mêmes conditions (10), a été élargie avec succès à la synthèse des analogues sulfuré et sélénié (1a) et (1b) à partir respectivement des *o*-méthylthio et *o*-méthylsélénobenzaldoximes (5a) et (5b). Cette dernière cyclisation peut s'interpréter par attaque électrophile d'un ion iménium intermédiaire sur le chalcogène voisin. Toutefois, dans le cas de l'oxime de l'acétophénone séléniée (5b₂), on obtient via un réarrangement de Beckman le méthyl-2 benzosélénezole (6) isomère, identifié à un échantillon de structure univoque (11). Le benzisotellurazole-1,2 (1c) se présente sous la forme d'un solide jaune de point de fusion 173°; de plus, il est peu soluble dans les solvants habituels. Ces deux propriétés paraissent anormales par comparaison avec les propriétés correspondantes relevées pour les analogues sulfuré (F. 39°) et sélénié (F. 57°), par ailleurs nettement plus solubles. Toutefois, l'analyse élémentaire C, H, N est correcte et les propriétés physicochimiques sont en parfait accord avec la structure 1c proposée, et parallèles à celles des correspondants sulfuré et sélénié 1a et 1b. Ainsi, le spectre ultra-violet (figure 1) a une allure générale similaire et présente un déplacement bathochrome caractéristique de la série S, Se, Te; λ max (log ϵ) (solvant: éthanol): S: 204



(4,19), 222 (4,36), 303 (3,57); Se: 203 (4,15), 228 (4,30), 318 (3,67); Te: 207 (4,27), 242 (4,15), 344 (3,65). Les spectres ir (bromure de potassium) du dérivé telluré obtenu et du benzisosélénezole-1,2 sont extrêmement similaires. En résonance magnétique nucléaire du proton (DMSO-d₆, référence interne HMDS), la similitude est grande également avec le benzisosélénezole-1,2. On observe en effet, à côté de deux massifs correspondant aux protons benzéniques à $\delta = 7,2-7,5$ ppm (H₅ et H₆) et $\delta = 7,9-8,3$ ppm (H₄ et H₇), un singulet à 10,16 ppm, qui peut être attribué à H₃. Le proton H₃ se retrouve dans les

isostères sulfuré et sélénié correspondants, et se reconnaît par son élargissement caractéristique, mais il est nettement déblindé dans le composé telluré: Se ($\delta = 9,15$ ppm, DMSO- d_6); S ($\delta = 8,73$ ppm, tétrachlorure de carbone). Il est également déblindé par rapport au H_3 du benzo[*b*]tellurophène ($\delta = 7,84$, tétrachlorure de carbone) (12), de la même manière que le H_3 du benzosélénezole-1,2 est déblindé par rapport au H_3 du benzo[*b*]séléno-phène ($\delta = 7,42$, tétrachlorure de carbone). Enfin, l'existence d'un couplage de 35 Hz entre ^{125}Te et le proton H_3 (dans le benzosélénezole: $J_{77}Se-H_3 = 24$ Hz) est un argument supplémentaire en faveur de la structure proposée. En rmn du ^{13}C , le signal du carbone hétérocyclique C_3 se situe à $\delta = 168,3$ ppm, pour $\delta = 160,7$ ppm dans le composé sélénié **1b** (deutérochloroforme; référence interne HMDS). L'évolution va dans le même sens que pour le C_3 des benzo[*b*]séléno-phène et benzo[*b*]tellurophène (13), et pourrait être liée à un effet donneur décroissant du sélénium au tellure. Le spectre de masse confirme la formule moléculaire proposée: il présente un pic moléculaire correct à $m/z = 233$, valeur calculée pour ^{130}Te (pic de base), avec une répartition isotopique caractéristique d'un atome de tellure par molécule. De plus, on retrouve les dégradations classiques attendues, à l'expérience de la fragmentation du dérivé sélénié correspondant (14), et notamment la perte de HCN conduisant à l'ion $(C_6H_4Te)^{+}$ à $m/z = 206$ (27,5%), donnant lieu à une série d'autres ions monotellurés caractéristiques: $C_4H_2Te^{+}$ à $m/z = 180$ (2,3%); $(C_4HTe)^{+}$ (179; 2,3%); C_3HTe^{+} (167; 3,8%); $(C_2H_2Te)^{+}$ (156; 2,2%) et C_2HTe^{+} (155; 3,6%). La perte classique de tellure se marque par l'ion $(C_7H_5N)^{+}$ (103; 23,5%) et l'ion Te^{+} (130; 86%) à répartition isotopique correcte. Elle est confirmée par l'observation d'ions métastables à partir des ions $(C_7H_5N^+Te)^{+}$ et $(C_6H_4Te)^{+}$. Les autres ions significatifs présents sont $(C_7H_4N)^{+}$ (102; 13,5%) et les ions hydrocarbonés aux valeurs $m/z = 76$ (66%), 75 (28%), 74 (14,5%), 50 (22%). Le benzosélénezole présente une fragmentation très parallèle; on y retrouve notamment les ions $(C_7H_5NSe)^{+}$ (183 basé sur ^{80}Se , 100%, M^{+}), $(C_6H_4Se)^{+}$ (156, 38%), $(C_4H_2Se)^{+}$ (130, 7,6%), $(C_4HSe)^{+}$ (129, 3,6%), $(C_3HSe)^{+}$ (117, 11,6%), $(C_2H_2Se)^{+}$ (106, 6,8%). Dans trois de ces ions, nous avons pu observer la répartition isotopique correcte qui n'avait pas été retrouvée précédemment (14). Les pics allant de 102 à 105 (102: 5,2%; 103: 65,5%; 105: 2,5%) sont vraisemblablement dus à plusieurs ions voisins tels que respectivement $(C_7H_5N)^{+}$ (103), $(C_7H_4N)^{+}$ (102) et probablement $(C_2HSe)^{+}$ (105). Les autres ions inférieurs importants se retrouvent à $m/z = 80$ (7,5%), 78 (10,5%), 77 (11%), 76 (13%), 75 (11,5%), 74 (7,5%), 63 (7%), 50 (10,5%). Le benzothiazole présente également une dégradation très semblable (14,15). Chimiquement, le produit telluré obtenu subit une quaternisation sur l'azote

similaire à celle du benzosélénezole-1,2; on obtient ainsi les iodures de *N*-méthylbenzosélénezolium-1,2 (**7b**) et *N*-méthylbenzotellurazolium-1,2 (**7c**) dont les spectres rmn du proton (DMSO- d_6 -HMDS) sont très comparables. On trouve respectivement pour les composés **7b** et **7c** le proton H_3 à 9,50 et 9,65 ppm et le groupement méthyle à 4,10 et 3,67 ppm, avec $J_{H_3-NCH_3} = 1,4$ et 1,5 Hz. La comparaison de ces différentes propriétés indique que la composé telluré a bien la formule hétérocyclique nouvelle proposée. Les deux seuls faits anormaux signalés plus haut (t° de fusion et solubilité) semblent tous deux liés à un problème de structure cristalline. La structure cristalline, déterminée par radiocristallographie (16), non seulement confirme la structure proposée, mais met en outre en évidence pour le composé telluré une disposition particulière susceptible de rendre compte (16) des deux propriétés singulières que nous avons signalées.

PARTIE EXPERIMENTALE

Benzotellurazole-1,2 (**1c**).

Un courant d'ammoniac gazeux est envoyé à travers une solution de 3,1 g d'*o*-bromotellurobenzaldéhyde (17) **2** dans 20 ml de benzène sec à température ordinaire. Après réaction, on ajoute 5 ml d'ammoniaque concentré puis 10 ml d'eau sous agitation. On isole le produit **1c** par filtration du milieu réactionnel. On obtient 1,7 g (74%) après recristallisation dans le méthanol, F. 173°.

Anal. Calculé pour $C_7H_5N^+Te$: C, 36,42; H, 2,17; N, 6,07. Trouvé: C, 36,4; H, 2,3; N, 6,3.

Synthèse des hétérocycles **1a,b,c** et **6** via les oximes **5a,b,c** et **5b₂**.

On porte à reflux pendant 2 heures sous agitation 0,05 mole de composé carbonylé (*o*-méthylthiobenzaldéhyde (18), *o*-méthylsélénobenzaldéhyde (18), *o*-méthylsélénoacétophénone (18), *o*-butyltellurobenzaldéhyde (19)) avec 0,055 mole de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,06 mole d'acétate de potassium fondu dans 100 ml d'alcool absolu. Après élimination d'une partie de l'alcool, et isolement habituel via l'extraction au chloroforme, l'oxime brute est additionnée à de l'acide polyphosphorique (50 ml d'acide phosphorique à 85%, 100 g d'anhydride phosphorique) et le mélange est agité une heure à 100°. On verse ensuite sur un mélange de glace et d'ammoniaque. Les composés **1a** et **1b** sont isolés via une extraction et un entraînement à la vapeur d'eau selon une méthode décrite (5) (Rdt: 50 à 60% sur 0,05 mole); le benzotellurazole (**1c**) est obtenu par filtration, extraction au chloroforme, élimination du solvant et recristallisation (Rdt 40% sur 0,01 mole). Le méthyl-2 benzosélénezole (**6**) est purifié par extraction et distillation, Eb: 140°/12 mm (Rdt: 60% sur 0,015 mole). Les 4 échantillons sont identiques à des composés de structure univoque.

Iodure de *N*-méthylbenzosélénezolium-1,2 et benzotellurazolium-1,2 (**7b**) et (**7c**).

Après reflux durant 2 heures de 0,5 g des composés **1b** ou **1c** dans 15 ml d'alcool absolu en présence de 3 ml d'iode de méthyle, on isole les composés de quaternisation **7b** et **7c** par filtration après refroidissement.

Iodure de *N*-méthylbenzosélénezolium-1,2 (**7b**).

Ce composé avait F, 237-238° (éthanol).

Anal. Calculé pour C₈H₈INSe: C, 29,32; H, 2,47; N, 4,32.
Trouvé: C, 29,5; H, 2,4; N, 4,3.

Iodure de N-méthylbenzisotellurazolium-1,2 (**7c**).

Ce composé avait F, 158-160° (éthanol).

Anal. Calculé pour C₈H₈INTe: C, 25,77; H, 2,15; N, 3,75.
Trouvé: C, 25,7; H, 2,4; N, 3,5.

Les spectres uv ont été déterminés sur un appareil Beckman D B-T en solution dans l'éthanol. Les spectres ir ont été déterminés à l'aide d'un appareil Beckman ir 20 A, en pastille de bromure de potassium. Les spectres rmn ont été pris sur un appareil Varian T 60 (¹H) et Bruker HFx-90 (¹³C). Les spectres de masse ont été révélés sur un appareil Varian MAT 112 à 70 eV par injection directe (20° et 60° respectivement pour les composés **1b** et **1c**). La température de la source était de 225° (**1b**) et 210° (**1c**). Les ions métastables ont été observés sur un appareil Atlas CH-4 à 70 eV (t° source: 150°).

Remerciements.

L'un de nous (R.W.) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'octroi de mandats d'Aspirant. Nous remercions vivement le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective, pour l'aide financière accordée à notre laboratoire, et en particulier lors de l'acquisition du spectromètre de masse Varian MAT 112.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

(1) A l'époque où ce travail fut réalisé, Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

(2) R. Slock et K. Wooldridge, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **4**, 107 (1965).

(3) M. Davis, *ibid.*, **14**, 43 (1972).

(4) F. Wille, A. Ascherl, G. Kaupp et L. Capeller, *Angew. Chem.*, **74**, 753 (1962).

(5) R. Weber et M. Renson, *J. Heterocyclic Chem.*, **10**, 267 (1973).

(6) R. Weber et M. Renson, *ibid.*, **12**, 1091 (1975).

(7) R. Weber et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, 1124 (1976).

(8) J. Liebscher et H. Hartmann, *Synthesis*, 273 (1976).

(9) J. M. Talbot, J-L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, 296 (1976).

(10) A. Ricci et A. Martani, *Ann. Chim. (Rome)*, **53**, 577 (1963).

(11) L. M. Clark, *J. Chem. Soc.*, 2316 (1928).

(12) G. Llabres, M. Baiwir, J. Denoel, J-L. Piette et L. Christiaens, *Tetrahedron Letters*, 3177 (1972).

(13) L. Laitem et L. Christiaens, Université de Liège, résultats non publiés.

(14) A. Croisy, P. Jacquignon, R. Weber et M. Renson, *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 1321 (1972).

(15) A. Selva et E. Gaetani, *ibid.*, **7**, 327 (1973).

(16) H. Campsteyn, L. Dupont, J. Lamotte-Brasseur et M. Vermeire, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 745 (1978).

(17) J-L. Piette, R. Lysy et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, 3559 (1972).

(18) L. Laitem, L. Christiaens et M. Renson, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 278C, 275 (1974).

(19) J-L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **79**, 367 (1970).

English Summary.

Two different synthetic methods for 1,2-benzisotellurazole are described. The properties of this new heterocyclic system are compared with the analogous sulfur and selenium heterocycles.