

*Journal of Organometallic Chemistry*, 208 (1981) 11–21  
 Elsevier Sequoia S.A., (Lausanne — Printed in The Netherlands)

## SYNTHESE DE LA TELLUROCHROMONE, DE TELLUROCHROMANNONES ET D'ANALOGUES THIENOCONDENSES

NORBERT DEREU et MARCEL RENSON

*Université de Liège, Chimie Organique, B6, Sart-Tilman, 4000 Liège (Belgique)*

(Reçu le 7 avril 1980)

### Summary

Tellurochromone is prepared by intramolecular cyclisation of a  $\beta$ -(*o*-bromotelluroaroyl)enamine by means of hypophosphoric acid. Excess of  $H_3PO_2$  gives rise to tellurochromanone.

The reaction is applied to the synthesis of 2-methyltellurochromone and of tellurino[2,3-*b*; 3,2-*b* et 2,3-*c*]thiophenes.

### Résumé

La tellurochromone est préparée par cyclisation d'une  $\beta$ -*o*-bromotelluroaroyl-énamine au moyen de l'acide hypophosphoreux. L'utilisation d'un excès de  $H_3PO_2$  conduit à la tellurochromanone.

La réaction est appliquée à la synthèse de la méthyl-2 telluro chromone et de tellurino thiophènes [2,3-*b*; 3,2-*b* et 2,3-*c*] condensés.

Dans le cadre de la synthèse d'hétérocycles tellurés fondamentaux, nous avons synthétisé récemment la telluro-1 coumarine [1] et la telluro-2 isocoumarine [2]. La tellurochromone, isomère des hétérocycles précédents, n'avait pas encore été préparée, bien que son dérivé dihydrogéné, la tellurochromanone, ait été obtenu et publié récemment [3].

Les méthodes de synthèse utilisées pour la sélénochromone: déshydrogénation de la chromanone correspondante, (chloranile [4], perchlorate de triphénylméthyle [5], autres agents déshydrogénants), réaction de Simonis [6] en utilisant un tellurophénol masqué, conduisent à un échec. La cyclisation électrophile par  $AlCl_3$  du chlorure de phénylchalcogéno-3 acryloyle, appliquée à la synthèse de la thiochromone [7] et de la sélénochromone [8], donne dans le cas du dérivé telluré une carbodételluration sur le carbone hypso [9] avec formation de benzoyl-1 chlorotelluro-2 éthylène [8]. Finalement, la tellurochromone a été obtenue par une adaptation de la méthode de Föhlich [10] de synthèse de chromones oxygénées à partir de  $\beta$ -(*o*-hydroxybenzoyl)énamines.

## 1. Synthèse de la tellurochromone et de la tellurochromannone (Schéma 1)

La formation d'une  $\beta$ -aroylénamine *ortho*-tellurée n'a pas été possible à partir de l'*o*-méthyltelluroacétophénone, mais a pu être réalisée par condensation du diméthylacétal du diméthylformamide sur l'*o*-bromotelluroacétophénone (**1b**). L'énamine **2b1** ainsi formée présente un spectre de masse et un spectre de RMN correspondant à la formule attendue. En milieu basique ou par action du diméthylcadmium, on obtient le diméthylaminométhylène-2 telluroindoxyle (**3**), obtenu également par condensation du telluroindoxyle avec l'acétal du DMF, et qui redonne **2b1** par action de HBr dans l'acide acétique.

Par action du diéthylcadmium, l'énamine **2b1** donne l'éther éthyltelluré correspondant, et par reflux en présence de zinc dans un mélange toluène/DMF, elle conduit au ditellurure, d'analyse et de spectre de masse corrects. La comparaison de la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de **2b1** en IR ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ), avec celle de l'énamine non tellurée ( $1644\text{ cm}^{-1}$ ), du telluroéther éthylé ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) et du ditellurure ( $1622\text{ cm}^{-1}$ ) donne des valeurs trop proches pour correspondre à une structure dans laquelle l'oxygène du carbonyle est voisin du tellure [11]. Comme l'énamine **2b1** cyclise en cycle à cinq chaînons via la conformation A (Schéma 2) il faut pour obtenir le cycle à six chaînons, la tellurochromone, passer par la conformation B et provoquer une inversion de polarité sur l'atome de tellure. Dans un halogénure de tellurényle, le tellure  $\text{Te}^{\delta+}$  attaquera en effet le carbone le plus négatif en  $\alpha$  du carbonyle. L'inversion de polarité souhaitée devrait, en effet, conduire à un  $\text{Te}^{\delta-}$ , qui attaquerait alors le carbone voisin de l'amine. Cette inversion a été réalisée par l'acide hypophosphoreux dans la pyridine (voir Schéma 2). Avec un rapport molaire 2/1, la tellurochromone **4b1** (F.  $130^\circ\text{C}$ ) a pu être obtenue après un chauffage d'une heure avec un rendement de 45%. Elle est caractérisée par son analyse élémentaire C, H, Te, par son spectre de masse, dont l'ion moléculaire correspond au rapport isotopique correct pour un atome de tellure par molécule, et par une étude structurale qui fait l'objet de l'article suivant [12].

SCHEMA 1

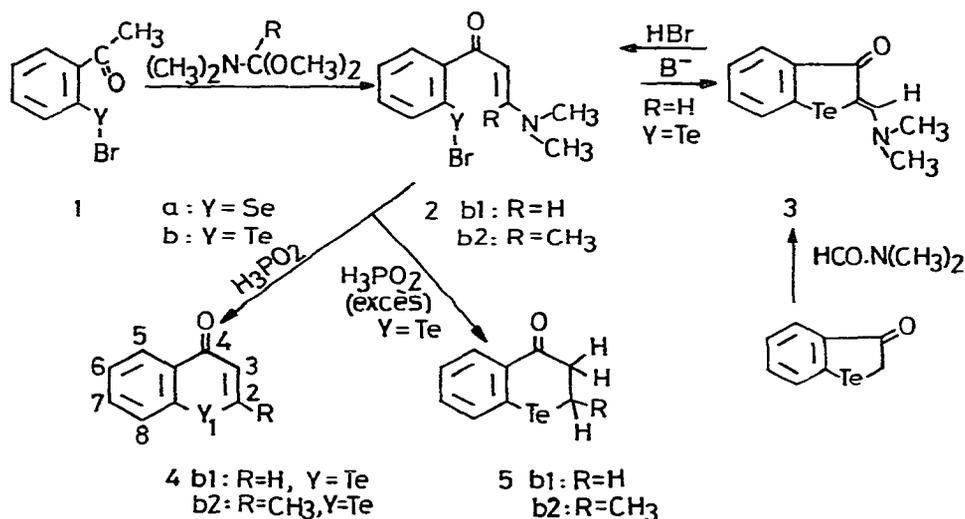
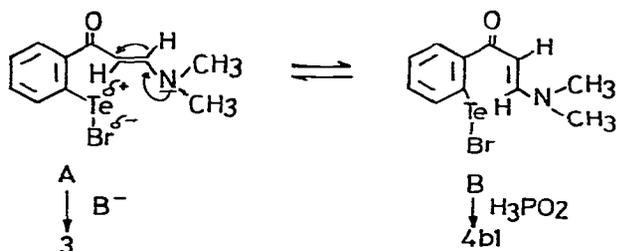


SCHÉMA 2



cycle à cinq chaînons

cycle à six chaînons

En utilisant une stoechiométrie moindre, on isole surtout l'*o*-chlorotellurobenzoyl-2 diméthylamino-1 éthylène (F. 250–255°C) analogue chloré de l'*o*-bromotelluroénamine de départ et produit d'hydrolyse chlorhydrique du milieu réactionnel; sa structure est confirmée par voie sûre en condensant l'*o*-chlorotelluroacétophénone et l'acétal du DMF, par spectrométrie de masse (présence d'un atome de chlore et d'un atome de tellure par molécule), ainsi que par RMN. Cette chlorotelluroénamine est le produit d'hydrolyse d'un premier intermédiaire réactionnel, car ni la tellurochromone, ni l'énamine de départ ne la fournissent dans les mêmes conditions.

En utilisant un chauffage prolongé, ou une stoechiométrie 3/1, on isole au contraire comme seul produit la tellurochromannone **5b1** [3], avec un rendement de 60%, ce qui constitue une nouvelle méthode de synthèse de cette substance. En spectrométrie de masse, la tellurochromone montre un pic moléculaire ( $M^+ = 260$ ) nettement plus intense que la tellurochromannone, qui traduit la stabilité plus grande de la molécule. Les fragmentations principales à partir du pic moléculaire sont celles attendues pour les chromones [13]: pertes de CO et d'acétylène par rétro Diels–Alder, confirmées par métastables. Ces pertes relatives sont mentionnées dans le Tableau 1. L'augmentation de l'importance relative de la perte d'acétylène quand on descend dans la famille des chalcogènes est en accord avec la stabilité décroissante de la liaison C(2)–Y.

Les principaux pics de fragmentation de la tellurochromone basée sur  $^{130}\text{Te}$ , sont:  $M^+$ : 260 (100%); ( $M^+ - \text{CO}$ ): 232 (21%); ( $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ ): 234 (79%); ( $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{CO}$ ): 206 (53%); ( $M^+ - \text{Te}$ ): 130 (9.6%);  $\text{Te}^+$ : 130 (12%); ( $M^+ - \text{CO} - \text{Te}$ ): 102 (41%); ( $M^+ - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{Te}$ ): 76 (72%).

TABLEAU 1

PERTES RELATIVES DE CO ET  $\text{C}_2\text{H}_2$  EN SPECTROMÉTRIE DE MASSE DE CHROMONES (70 eV)

4-1	–CO	– $\text{C}_2\text{H}_2$
Y = O	58%	42%
Y = S	44%	56%
Y = Se	24%	76%
Y = Te	21%	79%

TABLEAU 2  
SPECTRES RMN DE MÉTHYL-2 CHALCOGÉNOCHROMONES

	H <sub>3</sub> (ppm)	CH <sub>3</sub> (ppm)	J(CH <sub>3</sub> -H(3)) (Hz)
X = O	6.03	2.25	0.65
X = S	6.74	2.35	1.15
X = Se	6.88	2.41	1.18
X = Te	7.05	2.47	1.3

## 2. Méthyl-2 tellurochromone

L'énamine **2b2** a pu être obtenue de la même manière que l'énamine **2b1**, mais avec un rendement moindre (45%). Sa cyclisation en chromone est plus rapide que dans le cas précédent. L'utilisation de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> en rapport 1/1 dans la pyridine donne la méthyl-2 tellurochromone (**4b2**) avec un rendement de 45%. L'utilisation d'un rapport 2/1 en H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> donne la méthyl-2 tellurochromannone [3] **5b2** avec un rendement de 65%. La méthyl-2 tellurochromone est caractérisée par une analyse élémentaire correcte, une  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en IR à 1600 cm<sup>-1</sup> (KBr), son spectre RMN du proton (CDCl<sub>3</sub>, HMDS):  $\delta(\text{ppm})$ : 2.47 (CH<sub>3</sub>, d,  $J(\text{CH}_3\text{-H}(3))$  1.3 Hz;  $J(^{125}\text{Te}-\text{C}-\text{CH}_3)$  30.3 Hz, preuve de la cyclisation); 7.02 (H(3), d); 7.2-7.6 (m, H(6), H(7), H(8)); 8.5-8.7 (m, H(5)). Par rapport aux autres chromones chalcogénées, on a les valeurs suivantes de comparaison (Tableau 2). Le  $\delta(\text{H}(3))$  accuse une variation linéaire en fonction de l'électronégativité de l'hétéroatome ( $\rho = 0.997$ ), de même que le couplage allylique ( $\rho = 0.998$ ). Le spectre de masse confirme également la structure, avec la répartition isotopique correcte des ions tellurés: sur la base de <sup>130</sup>Te, on a:  $M^{++}$ : 274 (100%); ( $M^{++} - \text{CO}$ ): 246 (12%); ( $M^{++} - \text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{CH}$ ): 234 (79.5%); ( $M^{++} - \text{C}_3\text{H}_4 - \text{CO}$ ): 206 (82%); ( $M^{++} - \text{Te}$ ): 144 (18%); ( $M^{++} - \text{CO} - \text{Te}$ ): 116 (23%); ( $M^{++} - \text{CO} - \text{Te} - \text{H}'$ ): 115 (34%); ( $M^{++} - \text{C}_3\text{H}_3 - \text{CO} - \text{Te}$ ): 76 (82%).

Malheureusement, l'énamine nécessaire à la préparation de la méthyl-3 tellurochromone n'a pas pu se réaliser au stade de la condensation entre l'*o*-bromotelluropropiophénone et l'acétal du DMF.

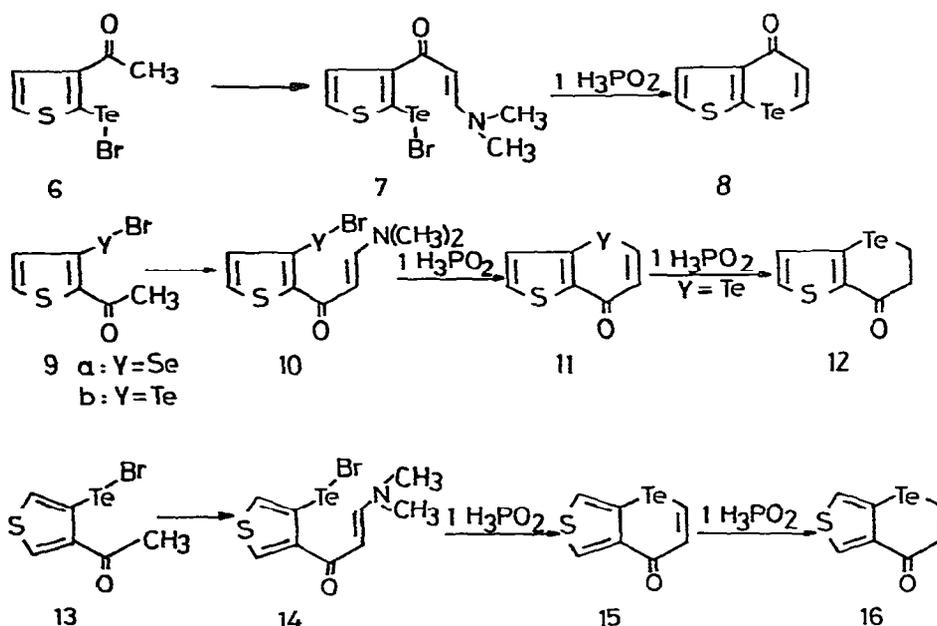
## 3. Application à la synthèse de la sélénochromone

La condensation de l'*o*-bromosélénoacétophénone (**1a**) avec l'acétal du DMF est très difficile, probablement en raison de l'acidité moindre des protons du CH<sub>3</sub>. Le rendement en énamine **2a1** (F. 108-112°C) n'est que de 3%. Mais la cyclisation en sélénochromone par H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> est quantitative. La sélénochromone a été identifiée par comparaison avec un échantillon connu [4].

## 4. Application à la synthèse d'analogues thiophéniques (Schema 3)

Les halogénures de thiophène tellurényle *o*-acétylés **6**, **9b** et **13** sont décrits dans un publication récente [14]. La condensation en énamines **7** (F. 204-207°C; 68%), **10b** (F. 250-253°C; 75%) et **14** (F. 249-253°C; 60%) est similaire aux cas précédents. La cyclisation de l'énamine **7** se produit avec une forte décompo-

SCHÉMA 3



sition en tellure, signe de la faible stabilité de la liaison  $\text{C}(2)_{(\text{thiophène})}-\text{Te}$ .

La telluropyrone 8 (oxo-4 tellurino[2,3-*b*]thiophène) (F. 156–159°C), a pu être isolée avec un très mauvais rendement (5%) par chromatographie sur couche mince (benzène/acétate d'éthyle 80/20,  $R_F = 0.5$ ). Le dérivé dihydrogéné correspondant et le diacétyl-3,3' ditellure de dithiényl-2,2' ont été mis en évidence par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase vapeur, mais n'ont pas pu être isolés. L'énamine 10b par contre se cyclise très facilement sans précipitation de tellure. Par l'action de 1  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (pyridine à reflux, 4 h), on obtient 60% de telluropyrone 11b (oxo-7 tellurino[3,2-*b*]thiophène) (F. 139–142°C). Avec 2  $\text{H}_3\text{PO}_2$  dans la pyridine pendant 2 h, on isole le dérivé dihydrogéné 12 avec un rendement de 65% (F. 105–107°C). Ces réactions sont très sélectives. Le dérivé 12 a été identifié à celui obtenu par cyclisation électrophile [3] du chlorure de  $\beta$ -(thiényl-3 telluro)propionyle, alors que dans cette même réaction l'isomère telluré en 2 se détruit également par perte de tellure.

L'énamine 14 a pu être cyclisée également, mais plus difficilement. Avec 1  $\text{H}_3\text{PO}_2$  dans la pyridine à reflux (5 h), on isole la telluropyrone 15 (oxo-7 tellurino[2,3-*c*]thiophène) (F. 118–120°C). Avec une quantité double de  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , on parvient à obtenir le dérivé 16 après un isolement difficile.

L'énamine séléninée 10a a également été obtenue difficilement (Rdt. 5–10%), mais sa cyclisation en sélénopyrone correspondante 11a (oxo-7 sélénino[3,2-*b*]thiophène) (F. 130–133°C) est quantitative.

Les telluropyrones et pyranones thiénocondensées ont été caractérisées par leur analyse élémentaire; leur spectre RMN du proton ( $\text{CDCl}_3$  et HMDS) est très caractéristique. Dans le cas du dérivé 8, l'attribution des signaux à H(2) et H(3) a été réalisée grâce aux sels de lanthanide ( $\delta$ , ppm) (voir aussi Fig. 1).

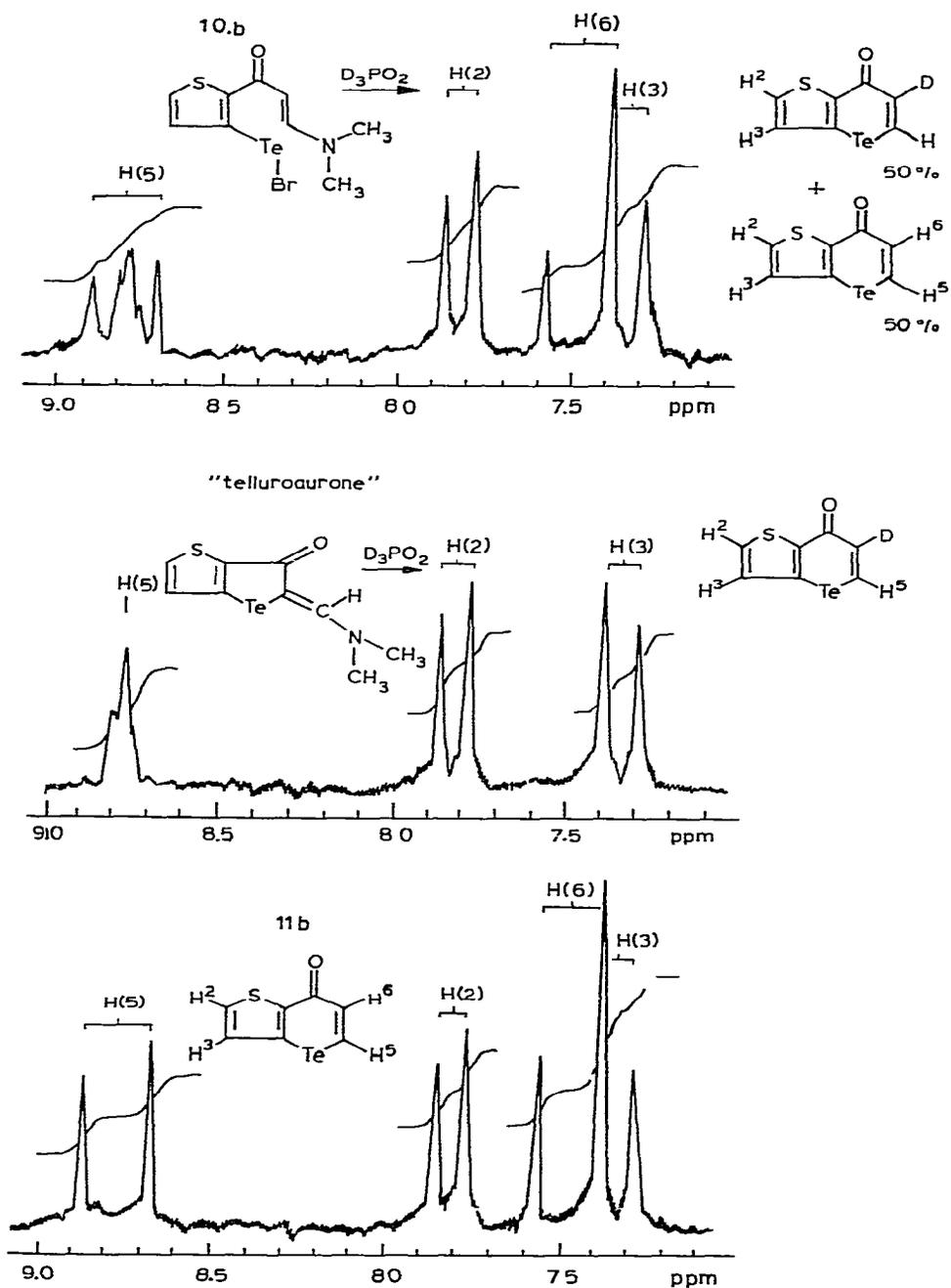


Fig. 1.

**8:** H(2): 7.59 (d); H(3): 7.98 (d) ( $J(H(2)-H(3)) = 5.3$  Hz); H(5): 7.43 (d); H(6): 8.60 (d) ( $J(H(5)-H(6)) = 11.3$  Hz).

**11:** H(2): 7.80 (d); H(3): 7.35 ( $J(H(2)-H(3)) = 5$  Hz); H(5): 8.80 (d); H(6): 7.47 ( $J(H(5)-H(6)) = 11.2$  Hz).

**15:** H(2): 7.47 (d); H(4): 8.50 (d); H(5): 7.29 (d); H(7): 8.69 ( $J(\text{H}(2)\text{—H}(7)) = 3.3$  Hz;  $J(\text{H}(4)\text{—H}(5)) 11.5$  Hz).

Les spectres de masse à basse résolution des pyrones **8**, **11a**, **11b**, **15** et de leurs éventuels dérivés dihydrogénés confirment la structure proposée. Comme la tellurochromone, les telluropyrones ont un ion moléculaire très intense, qui est en général le pic de base sauf pour **8** (98% du pic de base). Les fragmentations primaires sont similaires à celles de la tellurochromone (perte de CO et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:  $M^+ - \text{CO}$ : **8**: 100%; **11b**: 80%; **15**: 77%;  $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ : **8**: 98%; **11b**: 77%; **15**: 83%). Pour les dérivés dihydrogénés correspondants, la perte de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> par rétro Diels—Alder constitue le pic de base, et les pics moléculaires ont respectivement les abondances: 74% (**12**) et 47% (**16**). Dans aucun des spectres, nous n'avons pu mettre en évidence de pic à  $M^+ - \text{Te}$ , ni de pic correspondant à une dégradation primaire du cycle thiophénique.

## 5. Etude du mécanisme de la réaction

### a. Arguments en faveur d'une attaque primaire sur le tellure

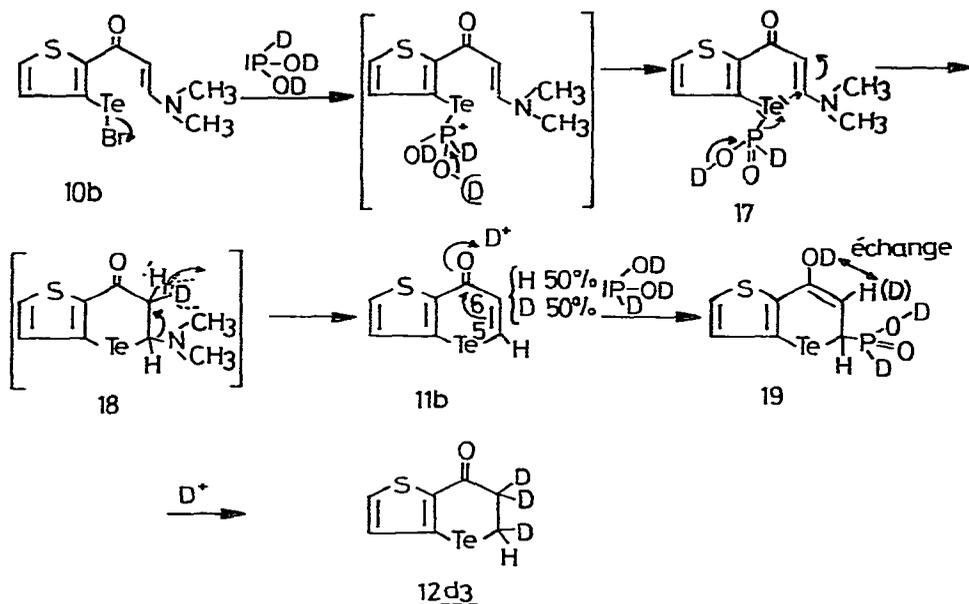
Pour des raisons pratiques (grande sélectivité, isolement aisé, spectres de RMN plus caractéristiques), nous réaliserons notre étude sur l'énamine thiophénique **10b**, et nous utiliserons H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> ou D<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> anhydres obtenus par une voie décrite [15]. L'analyse des produits obtenus a été réalisée par RMN et par spectrométrie de masse. Nous admettons [16] que la forme active de l'acide hypophosphoreux dans une réaction non radicalaire est la forme nucléophile acide phosphoneux H—P(OH)<sub>2</sub>, bien que la forme acide phosphinique H<sub>2</sub>P(O)OH soit largement prépondérante [17]. A l'appui de cette thèse, on n'observe aucune réaction en milieu basique, où H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> est bloqué sous la forme d'anion phosphinate. L'attaque primaire de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> ne se réalise pas sur la fonction énamine, car l'énamine non tellurée correspondante reste inchangée après 10 h de reflux dans la pyridine en présence d'un large excès de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. L'attaque primaire se réalise en fait sur le tellure. La réaction de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> sur les halogénures de tellurényle, pour donner des ditellures après hydrolyse est connue [18]. De fait, après une durée de chauffage courte et hydrolyse simple ou chlorhydrique, on isole respectivement le ditellure et le chlorure de tellurényle correspondants.

Or, ce dérivé chloré ne peut être obtenu, ni par hydrolyse chlorhydrique de l'énamine de départ en l'absence de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, ni par hydrolyse de la tellurochromone. Il doit donc résulter de l'hydrolyse chlorhydrique d'un premier intermédiaire de réaction de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> sur le tellure. Cet intermédiaire ne peut être le ditellure, qui ne se coupe pas par hydrolyse chlorhydrique. Il devrait résulter d'une attaque nucléophile sur le tellure par le doublet libre du phosphore car l'action du phosphite de triéthyle P(OEt)<sub>3</sub> sur l'énamine bromée de départ fournit après hydrolyse les mêmes dérivés (ditellure ou chlorure de tellurényle) qu'après un chauffage court dans H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. Nous proposons donc un premier intermédiaire du type **17**.

### b. Mécanisme de la cyclisation en telluropyrone

La cyclisation de l'énamine **10b** a été réalisée par D<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. La telluropyrone **11b** obtenue a été comparée en RMN au dérivé non deutérié (H(5) = d; H(6) = d)

SCHÉMA 4



et au dérivé deutérié en 6 obtenu par action de  $D_3PO_2$  sur l'analogue thiophénique de la telluroaurone 3 (H(5) = triplet mal résolu, disparition de H(6)). La telluropyrone obtenue présente un spectre RMN qui apparaît en fait comme la moyenne arithmétique des spectres RMN des deux dérivés précédents (Schema 4), que l'hydrolyse se réalise par HCl ou DCl. Ce fait est d'ailleurs confirmé par spectrométrie de masse. Il est la preuve d'un mécanisme de cyclisation par addition-élimination, la substitution simple de la diméthylamine par le tellure en milieu  $D_3PO_2/DCl$  devant conduire à un composé complètement deutérié.

Enfin, l'élimination de diméthylamine se réalise avant l'hydrolyse, car la telluropyrone est mise en évidence par RMN de la solution réactionnelle lorsque la réduction est effectuée dans la pyridine- $d_5$ .

### c. Réduction de la telluropyrone en dihydrotelluropyrone

La tellurochromone, préalablement isolée, se réduit bien par  $H_3PO_2$  en tellurochromannone. Elle constitue donc un stade intermédiaire de cette réduction. Cette réduction d'une chromone en chromannone par  $H_3PO_2$  est caractéristique de la série tellurée. En effet, dans les mêmes conditions, les autres chalcogénochromones (O, S, Se) sont par contre stables vis-à-vis de  $H_3PO_2$ . Par ailleurs, la réduction de l'énamine séléniée 2a1 s'arrête toujours au stade de la sélénochromone, quelle que soit la durée du chauffage et le rapport molaire

L'utilisation de  $D_3PO_2$  en excès, soit sur l'énamine 10b, soit sur la telluropyrone 11b donne une dihydrotelluropyrone 12 trideutériée, avec un deutérium en position 5 et deux en position 6, et ceci, indépendamment de l'hydrolyse par HCl/ $H_2O$  ou DCl/ $D_2O$ . La RMN donne en effet un seul proton à  $\delta$  3.16 ( $CDCl_3$ , TMS), dont le signal ne se subdivise pas par des sels de lanthanides au contraire

du dérivé tétrahydrogéné, qui se déplace comme H(5) et est marqué par un couplage de 30.5 Hz avec  $^{125}\text{Te}$ . L'atome d'hydrogène en  $\alpha$  du carbonyle a donc été échangé lors de la réduction; or la dihydrotelluropyrone **12** ne donne pas d'échange isotopique dans les conditions de la réaction avec  $\text{D}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{DCl}$  et  $\text{D}_2\text{O}$ . D'autre part, la réduction ne procède pas par ouverture du cycle telluropyrone après attaque sur le tellure, car la dihydrotelluropyrone, certainement moins stable, reste inchangée dans ces conditions. On peut par contre proposer une attaque de  $\text{D}_3\text{PO}_2$  sur le carbone voisin du tellure, avec formation d'un intermédiaire phosphoré **19**. Cette attaque est en accord avec une densité de charge plus grande sur cet atome [12] dans la tellurochromone que dans les autres chalcogénochromones et expliquerait cette réduction sélective. L'intermédiaire phosphoré subirait alors la deutério déphosphoration en **12** par hydrolyse acide, prouvée plusieurs fois dans notre laboratoire [19]. L'intermédiaire phosphoré **19** pourrait rendre compte de l'échange H-D grâce à la proximité spatiale d'un deutérium labile et d'une fonction P—O—D.

## Partie expérimentale

Tous les produits nouveaux donnent des analyses élémentaires C, H, N correctes à une erreur relative de  $\pm 0.5\%$  près. Les spectres IR ont été déterminés en solution dans  $\text{CCl}_4$  ou en phase solide (KBr) à l'aide d'un appareil Perkin—Elmer R21. Les spectres de RMN ont été déterminés à l'aide d'un appareil Varian T60. Les spectres de masse sont déterminés au moyen d'un spectromètre Varian MAT 112 à 70 eV, par introduction directe ou par chromatographie gazeuse couplée au spectromètre de masse.

### 1. *o*-Bromotelluroaroylénamines

On chauffe à reflux pendant 20 min 0.05 mole d'*o*-bromotellurocétone et 0.05 mole du diméthylacétal du DMF (R = H) ou du diméthylacétamide (R =  $\text{CH}_3$ ) dans 100 ml de xylène. On filtre après refroidissement:

**2b1**: 80% (F. 264—266°C) (DMF). RMN (pyridine- $d_5$ ; HMDS):  $\text{H}_\alpha$ : 5.84 ppm (d,  $J(\text{H}_\alpha\text{—H}_\beta)$  12 Hz);  $\text{H}_\beta$ : 7.80 ppm (d);  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ : 2.86 (3, s) et 2.67 (3, s).  $m/z$ : 388 ( $M^{++}$  basé sur  $^{130}\text{Te}$  et  $^{81}\text{Br}$ : 14%); 304 ( $M^{++}$  — Br $^-$ : 53%); 303 ( $M^{++}$  — HBr: 100%); 288 ( $M^{++}$  — HBr —  $\text{CH}_3$ : 24%); 286 ( $M^{++}$  — HBr — OH $^-$ : 34%); 260 ( $M^{++}$  — HBr —  $\text{CH}_3$  —  $\text{N}=\text{CH}_2$ : 50%); 234 ( $\text{C}_7\text{H}_4\text{OTe}^{++}$ : 13.5%); 206 ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{Te}^{++}$ : 23%); 173 ( $M^{++}$  — HBr — Te: 33%).

**2b2**: 45% (F. 239—244°C). Signaux caractéristiques en RMN (pyridine- $d_5$ ; HMDS): 2.27 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{—C}$ ); 2.79 ppm (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 5.74 ppm (1, s,  $\text{H}_\alpha$ ).

**7**: 68% (F. 204—207°C). RMN (pyridine- $d_5$ ):  $\delta$ (ppm) 2.58 (s,  $\text{CH}_3\text{—N}$ ); 2.82 (s,  $\text{CH}_3\text{N}$ ); 5.58 ( $\text{H}_\alpha$ , d,  $J$  12.1 Hz); 7.51 (H(4)—H(5)); 7.71 ( $\text{H}_\beta$ , d).

**10**: 75% (F. 250—253°C). RMN (pyridine- $d_5$ ):  $\delta$ (ppm) 2.56 (s,  $\text{CH}_3\text{—N}$ ); 2.81 (s,  $\text{CH}_3\text{—N}$ ); 5.32 ( $\text{H}_\alpha$ , d,  $J$  12.2 Hz) 7.63 (H(4)—H(5)); 7.67 ( $\text{H}_\beta$ , d).

**14**: 60% (F. 249—253°C). RMN (pyridine- $d_5$ ):  $\delta$ (ppm) 2.55 (s,  $\text{CH}_3\text{—N}$ ); 2.81 (s,  $\text{CH}_3\text{—N}$ ); 5.66 ( $\text{H}_\alpha$ , d,  $J_{\alpha,\beta}$  12.1 Hz: 7.43 (H(5), d,  $J_{2,3}$  23.6 Hz); 7.7 ( $\text{H}_{\beta,d}$ ); 8.38 (H(2), d).

## 2. Dérivés de l'énamine 2b1

*β*-(*o*-Ethyltellurobenzoyl)-2 *N*-diméthylamino-1 éthylène. A 2 g d'énamine 2b1 dans 200 ml de tétrahydrofurane, on ajoute un léger excès de diéthylcadmium dans l'éther, et on chauffe 30 minutes. Après hydrolyse et traitement habituel, on isole 0.8 g de dérivé éthylé F. 73–75°C (hexane). Rdt. 45%. RMN (CDCl<sub>3</sub>, HMDS): δ(ppm): 1.55 (t, *J*(CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>) 7.5 Hz); 2.55 (q, TeCH<sub>2</sub>); 2.86 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 5.63 (d, H<sub>α</sub>, *J*<sub>α,β</sub> 11.5 Hz); 7.70 (d, H<sub>β</sub>).

2*H*-Diméthylamino méthylène-2 oxo-3 benzo(*b*)tellurophène. On chauffe à reflux pendant 30 min 3.8 g (0.01 mole) d'énamine 2b1 en présence de 0.01 mole de triéthylamine dans 50 ml de diméthylformamide. Par hydrolyse sur un mélange eau/HCl, on obtient 3 g du composé cyclique (Rdt. 100%) F. 189–190°C (benzène);  $\nu$ (C=O) (KBr): 1618 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>, HMDS): δ(ppm): 3.04 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 8.39 (s, CH=) massif aromatique (intégr. 4). *m/z* = 303 basé sur <sup>130</sup>Te, pic de base; suite de la dégradation semblable à celle de l'énamine de départ.

Ditellurure. On chauffe pendant 30 min 1.9 g (0.005 mole) d'énamine 2b1 en présence de zinc au reflux du toluène. Le ditellurure est obtenu par filtration du zinc et élimination du toluène (Rdt. 1.3 g, 80%), F. 210–215°C. *m/z* = 608 (basé sur <sup>130</sup>Te, pic de base = 303, correspondant à l'énamine cyclique précédente).

## 3. Tellurochromone et telluropyrones thiénocondensées

On chauffe 0.005 mole d'énamine et 0.25 g de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> anhydre pendant 90 min. au reflux de la pyridine (20 min. pour 2b2, 4 h pour 10b, 5 h pour 14). Après hydrolyse sur HCl/glace, et isolement habituel, on chromatographie le résidu sur couche mince de gel de silice avec un mélange 80/20 de benzène/acétate d'éthyle. On isole la fraction de *R<sub>F</sub>* = 0.7. Les substances peuvent être recristallisées dans le benzène. 4b1: F. 130°C (45%); 4b2: F. 99–100°C (45%); 8: F. 156–159°C (5%); 11b: F. 139–142°C (60%); 15: F. 118–120°C (10%).

La sélénoypyronne 11a (F. 130–133°C) a été obtenue avec un rendement quantitatif: RMN (CDCl<sub>3</sub>, HMDS): δ(ppm): 7.17 (d, H(6), *J*<sub>5,6</sub> 10.2 Hz); 7.29 (d, H(3), *J*(H(2)–H(3)) 5.3 Hz); 7.79 (d, H<sub>2</sub>); 8.25 (d, H<sub>5</sub>); (*m/z* = 216).

## 4. Tellurochromannones et telluropyrannones thiénocondensées

On soumet 0.01 mole d'énamine et 0.75 g de H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> à un reflux d'une heure. Le produit obtenu après traitement habituel est isolé et recristallisé (hexane benzène) dans le cas de 5b1 (0.8 g, 60%), 5b2 (0.9 g, 65%) et 12 (65%, F. 105–107°C).

Pour les autres composés thiénocondensés, on chromatographie dans un mélange 80/20 de cyclohexane-acétate d'éthyle et on recueille le produit de *R<sub>F</sub>* = 0.7. Les produits ont été caractérisés par leur spectre de masse après chromatographie en phase vapeur.

## Remerciements

Nous remercions vivement le Fonds de la Recherche Fondamentale Collec-

tive, pour l'octroi d'un subside pour l'achat d'un spectromètre de masse Varian MAT 112.

## Bibliographie

- 1 J.-L. Piette, L. Christiaens, A. Luxen et M. Renson, à paraître.
- 2 A. Luxen, L. Christiaens et M. Renson, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 3535.
- 3 N. Dereu, J.-L. Piette, J. van Coppenolle et M. Renson, *J. Heterocyclic Chem.*, 12 (1975) 423.
- 4 M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73 (1964) 483.
- 5 J. Degani, R. Fochi et C. Vincenzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 94 (1964) 451.
- 6 A. Ruwet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 75 (1966) 260.
- 7 W. Croscall et L. Freimuller, USP. 253229; *Chem. Abstr.*, 45 (1951) 3420.
- 8 A. Luxen et L. Christiaens, Université de Liège, résultats non publiés.
- 9 J.-L. Piette, Ph. Thibaut et M. Renson, *Tetrahedron*, 34 (1978) 655.
- 10 B. Föhlisch, *Chem. Ber.* 104 (1971) 348.
- 11 M. Baiwir, G. Llabres et J.-L. Piette, *J. Appl. Cryst.* 8 (1975) 397.
- 12 N. Dereu, M. Renson, Y. Mollier et G. le Coustumer, *J. Organometal. Chem.*, 208 (1981) 23.
- 13 S. Drewes, *Progress in Mass Spectrometry, Chroman and Related Compounds*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1974.
- 14 N. Dereu et J.-L. Piette, *Bull. Soc. Chim. France*, (1979) 623.
- 15 S. Fitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 61.
- 16 T. Horak et V. Ettel, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 2410.
- 17 D. Voigt, M. Labarze et J. Jaureguy, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 3087; H. Gutowsky, D. McCall et C. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 279; J. van Wazer, C. Callis, J. Shoolery et A. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5715.
- 18 N. Petragani et M. de Moura Campos, *Tetrahedron*, 21 (1965) 13.
- 19 M. Evers, R. Weber, Ph. Thibaut, L. Cristiaens, M. Renson, A. Croisy et P. Jacquignon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, (1976) 2452.