

OXYDATION DE TELLURO-1 CHROMENES

NORBERT DEREU * et MARCEL RENSON *

Université de Liège, Chimie Organique, B 6, Sart-Tilman, 4000 Liège (Belgique)

(Reçu le 2 juin 1983)

Summary

Oxidation of 1-tellurochromenes by selenium dioxide leads by ring contraction to *o*-ditellurocinnamaldehydes and 2 formylbenzo[*b*]tellurophenes. The first derivative of tellurolo[3,2-*b*]thiophene obtained by this method is described. With a methyl group attached at C(3), ring contraction becomes impossible, and a selenium insertion product, bis(2-formylbenzenetellurenyl) selenide, is obtained.

Résumé

L'oxydation de telluro-1 chromènes par le dioxyde de sélénium conduit, soit à des *o*-ditellurocinnamaldéhydes, soit à des produits de contraction de cycle dérivés du benzo[*b*]tellurophène. Le premier dérivé du tellurolo[3,2-*b*]thiophène est décrit par cette méthode.

Si le chromène est méthylé en C(3), la contraction de cycle devient impossible et on obtient, à côté du ditellurocinnamaldéhyde correspondant, un produit d'insertion du sélénium qui est un diséléniure de bis(formyl-2 benzène) tellurényle.

L'oxydation de chromènes soufrés et séléniés constitue une approche intéressante pour la synthèse d'hétérocycles chalcogénés [1]. En particulier, les thio-1 chromènes sont riches en potentialités puisque, suivant les paramètres expérimentaux (température, durée de réaction, nature du solvant et de l'oxydant, rapport molaire oxydant/substrat), on peut mettre en évidence et obtenir, souvent avec des rendements acceptables, des thio-1 coumarines, des thio-1 chromones, des formyl-2 benzo[*b*]thiophènes [1], des dithiocinnamaldéhydes ou leur *S,S*-dioxyde [2], des (benzo[*b*]thiényl-2')-2 thio-1 chromones [3], et une sélénosultone, nouveau système hétérocyclique résultant de l'insertion de SeO₂ [4]. Une simplification se produit pour les séléno-1 chromènes, qui ne donnent plus que quatre types de dérivés

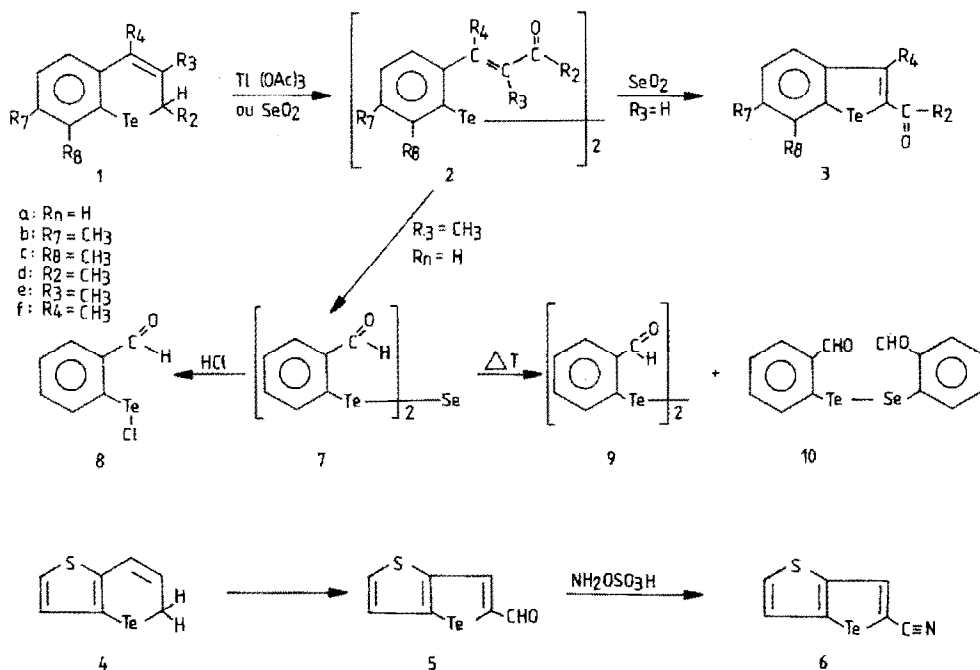
* Adresse actuelle: A. Nattermann & Cie GmbH, Chemical Research Department, Postfach 350120, D 5000 Köln 30 (R.F.A.).

d'oxydation: des disélénocinnamaldéhydes, des séléno-1 coumarines, des séléno-1 chromones et des formyl-2 benzo[*b*]-sélénophènes [1,2]. De plus, la contraction de cycle γ est favorisée. Ainsi, par action de SeO_2 dans l'éthanol et après 4 h de reflux, les rapports relatifs cinnamaldéhydes coumarines chromones dérivé de contraction de cycle sont de 50/10/30/10 pour le thio-1 chromène et 40/5/5/40 pour le séléno-1 chromène [2]. L'obtention de coumarines est favorisée, surtout en série sulfurée, par l'oxydant $\text{CrO}_3 \cdot 2$ pyridines [2].

Dans ce travail, nous étudions la possibilité d'utilisation parallèle de telluro-1 chromènes comme précurseurs d'hétérocycles tellurés. Nous avons décrit antérieurement la préparation du telluro-1 chromène non substitué [5]. Les autres telluro-1 chromènes nécessaires à cette étude ont été obtenus à partir des tellurochromannols correspondants [5] par une méthode similaire. Sauf indication différente une température de réaction de 60°C a été choisie.

1. Telluro-1 chromènes non substituées sur l'hétérocycle (Schéma 1)

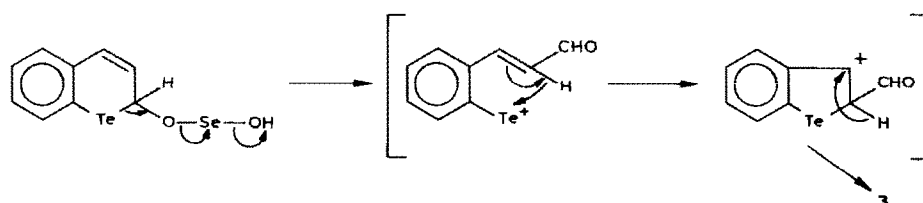
L'utilisation du complexe $\text{CrO}_3 \cdot 2$ pyridines comme agent d'oxydation de telluro-1 chromènes est un échec total. Le triacétate de thallium dans la pyridine ou l'acide acétique conduit avec un bon rendement (75%) au ditellurocinnamaldéhyde (**2a**) et son action s'arrête à ce stade. Le dioxyde de sélénium donne un mélange aisément séparable dans le benzène par chromatographie sur couche mince de gel de silice, de ditellurocinnamaldéhyde (**2a**) (R_f 0.25) et de formyl-2 benzo[*b*]tellurophène (**3a**) (R_f 0.65), déjà synthétisé par formylation du benzo[*b*]tellurophène [6]. L'intermédiaire **2a** n'est toutefois observé que pour des rapports molaires SeO_2 /tellurochromènes



SCHEMA 1

inférieurs à un et est favorisé par l'utilisation d'un solvant protique (éthanol, acide acétique). Isolé à l'état pur, il peut d'ailleurs être transformé quantitativement en produit **3a** par un excès de SeO_2 dans des conditions très douces. L'oxydation des chromènes tellurés est encore moins complexe que celle des chromènes séléniés, car aucune trace de telluro-1 chromone ou de telluro-1 coumarine, dont nous disposions comme références [7] n'a jamais pu y être mise en évidence. Les telluro-1 chromènes conviennent donc surtout bien comme précurseurs de benzo[*b*]tellurophènes.

La facilité de contraction de cycle pourrait s'interpréter par une coupure plus aisée de la liaison carbone-tellure dans le premier intermédiaire postulé en s'appuyant sur les différents mécanismes d'oxydation par SeO_2 proposés dans la littérature [8].



La présence d'un méthyle sur l'homocycle ne modifie pas l'évolution de la réaction. Ainsi, les méthyl-7 et méthyl-8 tellurochromènes (**1b** et **1c**) peuvent être oxydés aisément en formyl-2 méthyl-6 benzo[*b*]tellurophène **3b** et formyl-2 méthyl-7 benzo[*b*]tellurophène **3c**.

De même, si on remplace l'homocycle benzénique par un cycle thiophénique en partant du 5*H*-tellurino [5,6-*b*]thiophène (**4**) [7a] la réaction évolue encore préférentiellement vers un rétrécissement de cycle avec formation du formyl-5 tellurolo[3,2-*b*]thiophène (**5**), premier représentant de nouveaux systèmes hétérocycliques, les tellurolothiophènes. Le groupement formyle peut y être transformé aisément en groupement nitrile par l'action de l'acide hydroxylamine *o*-sulfonique [9].

2. Méthyl-2 telluro-1 chromène (**1d**)

Parallèlement, l'oxydation par SeO_2 conduit à l'acétyl-2 benzo[*b*]tellurophène (**3d**), déjà obtenu antérieurement par cyclisation directe [6] et par acétylation du benzo[*b*]tellurophène [6,10]. Les rendements obtenus (10–15%) sont cependant nettement plus faibles que pour les dérivés formylés, en raison d'une résinification importante.

3. Méthyl-4 telluro-1 chromène (**1f**)

Lorsque l'oxydation se produit à température ordinaire, on observe par hydrolyse chlorhydrique ou bromhydrique l'obtention respectivement du dérivé dichloré ou dibromé sur le tellure du chromène de départ. Ce dérivé dihalogéné, identique à celui obtenu par l'action directe de l'halogène sur le méthyl-4 tellurochromène, ne se forme pas par hydrolyse similaire en l'absence de SeO_2 . Il semble donc qu'il y ait préalablement oxydation sur le tellure et que ce soit ce produit d'oxydation primaire, peut-être un telluroxyde, qui évolue par hydrolyse chlorhydrique. Ce n'est qu'à des

températures plus élevées (plus de 40°C et de préférence 80 à 100°C) qu'on observe, parallèlement aux autres cas, le phénomène de restriction de cycle en formyl-2 méthyl-3 benzo[*b*]tellurophène (3f).

4. Méthyl-3 telluro-1 chromène (1e)

La présence d'un méthyle en 3 doit normalement modifier fondamentalement la réaction d'oxydation. En effet, elle empêche la cyclisation par contraction de cycle.

La stoechiométrie a ici une importance cruciale. Pour un rapport SeO₂/méthyl-3 tellurochromène inférieur à deux, l' α,α' -dimethylditelluro cinnamaldéhyde (2e) est toujours le produit majoritaire (Rdt. max. 60%). Pour une stoechiométrie de 1.5, un produit secondaire (F. 147-149°C, $\nu(\text{C}=\text{O})$ (KBr) 1635 cm⁻¹ (Rdt. max. 15%), séparable du produit 2e, apparaît, qui a été identifié comme étant un produit d'insertion du sélénium, le séléniure de bis(formyl-2 benzène tellurényle) (7). Ce même produit apparaît d'ailleurs également lors de l'oxydation par SeO₂ du dialdéhyde 2e lui-même, ainsi que par oxydation du ditellurosalicylaldéhyde (9) [11], qui n'a cependant jamais été détecté comme intermédiaire. Cette réaction d'insertion ne se passe pas avec les disulfures ou diséléniures similaires.

La structure du dérivé 7 a été établie notamment par l'analyse élémentaire et par la spectrométrie de masse, où l'ion moléculaire, peu intense, apparaît à $m/z = 550$ et présente la répartition isotopique correspondant à deux atomes de tellure et un atome de sélénium par molécule. On observe également des massifs de faible intensité à $m/z = 470$, avec la répartition isotopique de deux tellures ($M^{++} - \text{Se}$), et à $m/z = 420$ ($M^{++} - \text{Te}$) et 362 ($M^{-} - \text{Te} - 2\text{CHO}$) avec la répartition isotopique de TeSe. Les massifs importants se situent à $m/z = 340$ (9; $m^{++} - \text{Se} - \text{Te}$); 312 (2.5; $M^{++} - \text{Se} - \text{Te} - \text{CO}$); 290 (6; $M^{++} - \text{Te}_2$); 261 (36; $M^{++} - \text{Te}_2 - \text{CHO}$); 235 (58; C₆H₄(CHO)Te⁺); 152 (44; C₁₂H₈⁺); 105 (97; C₆H₅CO⁺), 77 (100, C₆H₅⁺) et 76 (41, C₆H₄⁺).

La structure du composé 7 est aussi en accord avec la RMN du proton ($\delta(\text{CHO})$ 10.07s) ainsi qu'avec les RMN du ¹³C, du ¹²⁵Te et du ⁷⁷Se, réalisées dans une étude plus générale d'oxydation de ditellures par SeO₂ parue récemment [11,12]. Le composé 7 se distingue du ditellurosalicylaldéhyde par sa couleur (orange contre jaune), par une légère différence de R_f (0.1 contre 0.07) en chromatographie sur gel de silice (solvant CCl₄) ainsi que par une partie plus déblindée du massif aromatique centrée sur 8.5 ppm, et absente dans les ditellure et diséléniure correspondants.

Le composé 7 est transformé quantitativement par le chlorure d'hydrogène en chlorure de formyl-2 benzénétellurényle (8), ce qui confirme la position centrale du sélénium, et par sublimation sous pression réduite en un mélange de ditellurosalicylaldéhyde (9) et du séléniure et tellure mixte correspondant 10.

Lorsque la stoechiométrie dépasse le rapport 2, des réactions d'oxydation sur l'atome de tellure s'ajoutent aux autres réactions, et aucun produit identifiable n'est obtenu.

Partie expérimentale

Tous les produits nouveaux obtenus présentent une analyse élémentaire correcte. Les spectres de RMN du proton ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre Varian T60, dans le tétrachlorure de carbone pour les tellurochromènes, ou le

chloroforme pour les autres substances, avec l'hexaméthylidisiloxane (HMDS) comme référence interne. Les valeurs sont données en δ (ppm). Les spectres de masse ont été déterminés à 70 eV sur un appareil Varian MAT 112.

1. Telluro-1 chromènes 1

Les tellurochromènes sont obtenus par distillation sous vide poussé des tellurochromannols en présence d'hydrogénosulfate de potassium.

1a: Eb. 140°/0.8 mmHg, (Rdt. 87%). RMN: H(2) 3.26; H(3) 5.31; H(4) 6.10 ppm ($J(\text{H}(2)\text{--H}(3))$ 5.9 Hz; $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 10.8 Hz; $J(\text{H}(2)\text{--H}(4))$ 1.5 Hz).

1b: Eb. 125°/1 mmHg (Rdt. 78%). RMN: H(2) 3.31; H(3) 5.28; H(4) 6.14; CH₃ 2.18 ppm ($J(\text{H}(2)\text{--H}(3))$ 5.8 Hz; $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 10.4 Hz; $J(\text{H}(2)\text{--H}(4))$ 1.5 Hz).

1c: Eb. 120°/0.8 mmHg (Rdt. 80%). RMN: H(2) 3.21; H(3) 5.23; H(4) 6.14; CH₃ 2.16 ppm. ($J(\text{H}(2)\text{--H}(3))$ 5.8 Hz; $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 10.4 Hz; $J(\text{H}(2)\text{--H}(4))$ 1.4 Hz).

1d: Eb. 125°/1 mmHg (Rdt. 75%). RMN: H(2) 3.82; H(3) 5.23; H(4) 6.16; CH₃ 1.66 ppm. ($J(\text{H}(2)\text{--H}(3))$ 5.6 Hz; $J(\text{H}(3)\text{--H}(4))$ 10.2 Hz; $J(\text{H}(2)\text{--CH}_3)$ 7.0 Hz).

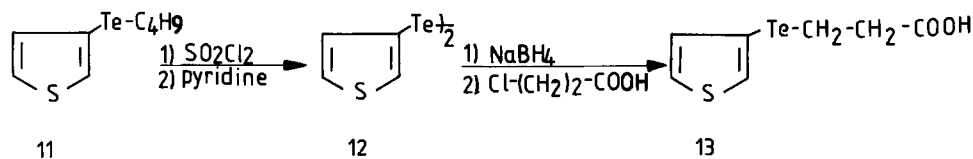
1e: Eb. 120°/0.8 mmHg (Rdt. 85%). RMN: H(2) 3.18; H(4) 6.0; CH₃ 1.92 ppm.

1f: Eb. 125°/1 mmHg (Rdt. 80%). RMN: H(2) 3.0; H(3) 5.50; CH₃ 1.95 ppm ($J(\text{H}(2)\text{--H}(3))$ 6.9; $J(\text{H}(3)\text{--CH}_3)$ 1.2 Hz).

2. Synthèse du 5H-telluropyranno[5,6-b]thiophène (4) (Schema 2)

Butylltelluro-3 thiophène (11). Une solution de 0.2 mole de bromo-3 thiophène dans 50 ml d'éther est ajoutée à 0.2 mole de n-butyllithium préalablement refroidi à -78°C. Après addition totale, on agite pendant 15 minutes à la même température. On joute alors 25.4 g de tellure et on laisse revenir progressivement à température ordinaire. Après repos d'une nuit, on hydrolyse sur de l'eau glacée. On sépare la phase organique, la lave à l'eau et la sèche sur sulfate de magnésium. Après élimination de l'éther, on distille sous vide poussé. Eb. 103°C/0.8 mmHg. Rdt. 66%.

Ditellure de dithiényle-3,3' (12). On ajoute goutte à goutte 0.1 mole de chlorure de sulfuryle à 0.1 mole de butylltelluro-3 thiophène en solution dans 50 ml de dichlorométhane. Après l'addition totale du chlorure de sulfuryle, on évapore le



SCHEMA 2

dichlorométhane et on traite le résidu obtenu par 100 ml de pyridine à reflux pendant une demi-heure. On hydrolyse alors sur HCl/H₂O et on obtient un précipité abondant. Après décantation de l'eau, on extrait le résidu au chloroforme bouillant. La phase chloroformique est séchée et filtrée. L'évaporation du chloroforme permet d'obtenir le ditellure de dithiényl-3,3' avec un rendement de 57%. Le produit obtenu de la sorte (F. 99°C) est suffisamment pur pour la suite des réactions.

Acide β-(thiényl-3 telluro)propionique (13). Obtenu d'après la méthode décrite dans la référence 5. F. 76–77°C. Rdt. 70%.

Oxo-7 dihydro-5,6 tellurino[3,2-b]thiophène (14). Obtenu d'après la méthode de synthèse de tellurochromannones décrite préalablement, mais en utilisant de préférence SnCl₄ comme acide de Lewis [5]. Peut également être obtenu d'après la référence 7a. F. 105–107°C. Rdt. 65% RMN: (H(2) 7.61; H(3) 7.04; H(5) et H(6) 3.14 ppm (*J*(H(2)–H(3)) 5.1 Hz).

Hydroxy-7 dihydro-5,6 tellurino[3,2-b]thiophène (15). Obtenu selon la méthode de synthèse des tellurochromanols décrite antérieurement [5]. F. 140–142°C. Rdt. 64%.

5H-Tellurino[5,6-b]thiophène (4). Même méthode que pour les telluro-1 chromènes Rdt. 25% (liquide). RMN: H(2) 7.65; H(3) 7.05; H(5) 3.38; H(6) 5.33; H(7) 6.22 ppm (*J*(H(2)–H(3)) 5.0 Hz; *J*(H(5)–H(6)) 5.9 Hz; *J*(H(6) – H(7)) 10.4 Hz).

3. Oxydation des tellurochromènes par SeO₂

A une solution de 0.02 mole de tellurochromène **1** dans 30 ml de pyridine, on ajoute, selon le rapport molaire désiré, 1.1 g (rapport 0.5/1), 2.2 g (1/1) ou 3.3 g (1.5/1) de dioxyde de sélénium. On maintient à la température désirée sous agitation pendant une demi-heure. On élimine alors le sélénium par filtration, et on le lave avec 5 ml de pyridine. Après traitement habituel, le produit brut de réaction est recristallisé ou purifié par chromatographie préparative.

Ditellurocinnamaldéhyde (2a). Obtenu sélectivement et avec 75% de rendement en remplaçant le SeO₂ par une mole de Tl(Ac)₃ à température ordinaire. F. 139–141°C RMN: H_α 6.39; H_β 7.59; CHO 9.24 ppm. (*J*(H_α–H_β) 15.7 Hz; *J*(H_{ald}–H_α) 7.5 Hz).

Benzo[b]tellurophènes nouveaux. 3b: F. 154–155°C, Rdt. 60% (rapport 0.5/1). RMN: H(3) 8.53; H(4) 7.71; H(5) 7.28; H(7) 6.99; CH₃ 2.39; CHO 9.59 ppm.

3c: F. 52–53°C, Rdt. 25% (rapport 0.5/1). RMN: H(3) 8.48; H(4) 7.77; H(5) 7.14; H(6) 7.70; CH₃ 2.33; CHO 9.65 ppm.

3f: F. 106–109°C, Rdt. 40% (rapport 0.5/1, température de réaction 100°C). RMN: CH₃ 2.60; CHO 9.97; H_{arom.} massif 7.1–8.

Formyl-5 tellurolo[3,2-b]thiophène (5). F. 122–125°C, Rdt. 40% (rapport 0.5/1). RMN: H(2) 7.50; H(3) 7.30; H(6) 8.48; CHO 9.55 ppm (*J*(H(2)–H(3)) 5.3 Hz; *J*(H(3)–H(6)) 0.65 Hz; *J*(H(6)–CHO) 0.4 Hz). *m/z* = 266 basé sur ¹³⁰Te (100); 265 (74; M⁺–H); 238 (20; M⁺–CO); 237 (24; M⁺–CHO); 130 (12, Te⁺); 108 (92; M⁺–CO–Te).

4. Cyano-5 tellurolo[3,2-b]thiophène (6)

A une suspension de 0.5 g de l'aldéhyde **5** dans 5 ml d'eau, on ajoute sous agitation vigoureuse une solution de 0.3 g d'acide hydroxylamine *O*-sulfonique dans 1 ml d'eau. Après 20 minutes, on ajoute lentement 1 ml d'une solution de carbonate de sodium 2 *N* puis 3 ml de soude 2 *N*, on extrait au dichlorométhane puis après évaporation, on soumet le produit brut à une chromatographie préparative sur gel de

silice (éluant: benzène, R_f 0.65). On obtient 0.3 g (60%) de dérivé 6. F. 151–154°C; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2100 cm^{-1} (KBr). RMN: H(2) 7.54; H(3) 7.30; H(6) 8.30 ppm ($J(\text{H}(2)-\text{H}(3))$ 5.3 Hz). $m/z = 263$ (46; M^+); 133 (100; $\text{M}^+ - \text{Te}$); 130 (13; Te^+).

Remerciements

L'un de nous (Norbert Dereu) remercie l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA), pour l'octroi d'une bourse de spécialisation.

Bibliographie

- 1 A. Ruwet, J. Meessen et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 78 (1969) 479.
- 2 J. Van Coppenolle, thèse de doctorat, Université de Liège, 1975.
- 3 J. Van Coppenolle et M. Renson, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 280 (1975) 283.
- 4 J. Van Coppenolle et M. Renson, *Tetrahedron*, 31 (1975) 2099.
- 5 N. Dereu, J.-L. Piette, J. Van Coppenolle et M. Renson, *J. Heterocyclic Chem.*, 12 (1975) 423.
- 6 J.L. Piette, J.-M. Talbot, J.-C. Genard et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France* (1973) 2468.
- 7 N. Dereu et M. Renson, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 11; (b) J.-L. Piette, A. Luxen, L. Christiaens et M. Renson, *J. Heterocyclic Chem.*, sous presse.
- 8 (a) K. Wiberg et S. Nielsen, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3353;
 (b) E. Trachtenberg, C. Nelson et J. Carver, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1653;
 (c) K. Sharpless et R. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7154;
 (d) D. Arigoni, A. Vasella, K. Sharpless et H. Jenssen, *ibid.*, 95 (1973) 7217.
- 9 J. Streith, C. Fizet et H. Fritz, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 2786.
- 10 J.-M. Talbot, J.-L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 89 (1980) 763.
- 11 N. Dereu, R. Zingaro, E. Meyers et M. Renson, *Organometallics*, 1 (1982) 111.
- 12 N. Dereu, R. Zingaro et E. Meyers, *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1981) 1353 et 1345.