

Synthèse de ferrocènes hétérodisubstitués à ancrage soufre ou sélénium via un précurseur original $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2, 2\text{THF}$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$). Nouvelle préparation des ferrocènes 1,1'-dithiol et -disélenol

R. Broussier, A. Abdulla et B. Gautheron

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (UA 33), Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel 21000 Dijon (France)

(Reçu le 4 mars 1987)

Abstract

The reaction of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2, \text{TMEDA}$ (1 mol) with E (S or Se) (2 mol) in a THF/toluene mixture leads directly to the new reagent, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2, 2\text{THF}$. This complex reacts cleanly with various electrophiles (alkyl halides, acyl chlorides and anhydrides) to give new families of open chains or cyclic heterodichalcogenated ferrocenes. The method described here is more efficient and convenient than that previously employed.

Résumé

La réaction de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2, \text{TMEDA}]$ (1 mole) avec $\text{E} = \text{S}$ ou Se (2 moles d'atomes) dans un mélange THF/toluène donne directement un réactif nouveau: $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ELi})_2, 2\text{THF}]$. Ce complexe réagit avec une grande variété d'électrophiles (halogénures d'alkyle, chlorures d'acide et anhydrides) et conduit à de nouvelles familles de ferrocènes hétérodichalcogénés à chaînes ouvertes ou pontantes. La voie de synthèse que nous présentons est plus efficace et plus commode que celles précédemment décrites.

Introduction

La découverte récente d'une méthode de synthèse des dérivés hétérodisubstitués du ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{EH})_2$ (**4** et **5**) avec respectivement $\text{E} = \text{S}$ [1] et $\text{E} = \text{Se}$ [2] a permis d'accéder à de nombreuses familles de ferrocénophanes. Malheureusement, la synthèse des précurseurs **4** et **5** n'est pas immédiate. Par ailleurs, l'éventail des dérivés $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{ER})_2$ qui constituent une classe intéressante de ligands bidentates

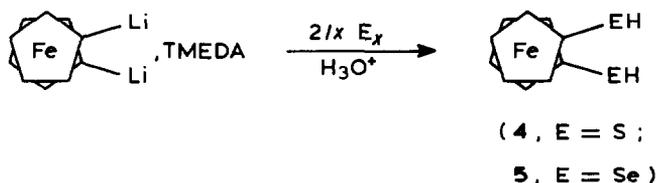


Schéma 2.

Cette nouvelle voie d'accès est intéressante car elle permet, pour de meilleurs rendements que ceux obtenus jusqu'à présent, un gain de temps et une économie de réactifs appréciables. La synthèse initiale demande, en effet, deux journées de manipulations, utilise une grande quantité de solvant pour les diverses extractions et nécessite une chromatographie ou une sublimation au stade intermédiaire, alors que la synthèse que nous proposons est réalisée en moins de trois heures dans un seul ballon, sans autre réactif que le soufre ou le sélénium.

Nous avons cherché à identifier et à utiliser l'espèce intermédiaire entre **1** et **4** ou **5** qui se forme dans le mélange réactionnel avant l'hydrolyse. On observe, en effet, après addition de soufre ou de sélénium à la solution de **1**, l'apparition d'un précipité. Cette nouvelle espèce, peu soluble dans le milieu toluène/tétrahydrofuranne, est isolée du mélange réactionnel par filtration. Le solide obtenu présente une solubilité très faible dans l'ensemble des solvants aprotiques usuels. Il n'est pas stable thermiquement et il est très difficile de le débarrasser des dernières traces d'espèces solvatantes (en particulier la TMEDA): en conséquence, les analyses pondérales n'ont pas donné des résultats suffisamment satisfaisants et reproductibles.

Néanmoins, la formule **6** (Schéma 3) que nous proposons pour ce nouveau réactif est absolument compatible avec le spectre de RMN ^1H observé dans le méthanol- d_4 et nous semble établie sans ambiguïté par les transformations que nous avons pu réaliser: par exemple, la formation de **4** ou **5** par hydrolyse acide (Schéma 4).

Il s'agit d'un adduit entre le sel de lithium des ferrocènes dichalcogénols **4** et **5** et le tétrahydrofuranne. A l'état solide, le composé **6** peut être conservé plusieurs mois sous atmosphère inerte. Cette possibilité d'isoler et de conserver facilement **6** est originale en regard des données de la littérature. Si on connaît quelques exemples d'organolithiens réagissant dans les solvants éthers avec le sélénium pour conduire aux sels de lithium des sélénols, ces sels ne sont habituellement pas isolés. Dès leur formation, ils sont utilisés, in situ, pour préparer des sélénols, séléniures ou sélénoesters; d'ailleurs, avec des rendements très faibles [7]. Dans le cas du soufre, ce procédé d'introduction d'un groupe thiol a été très largement utilisé en série aromatique et hétérocyclique [8].

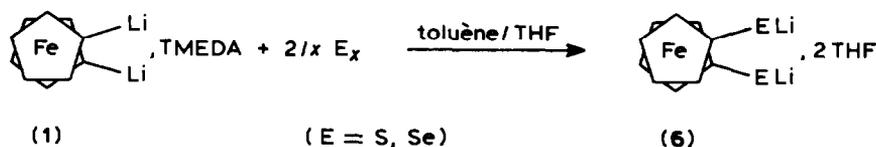


Schéma 3.

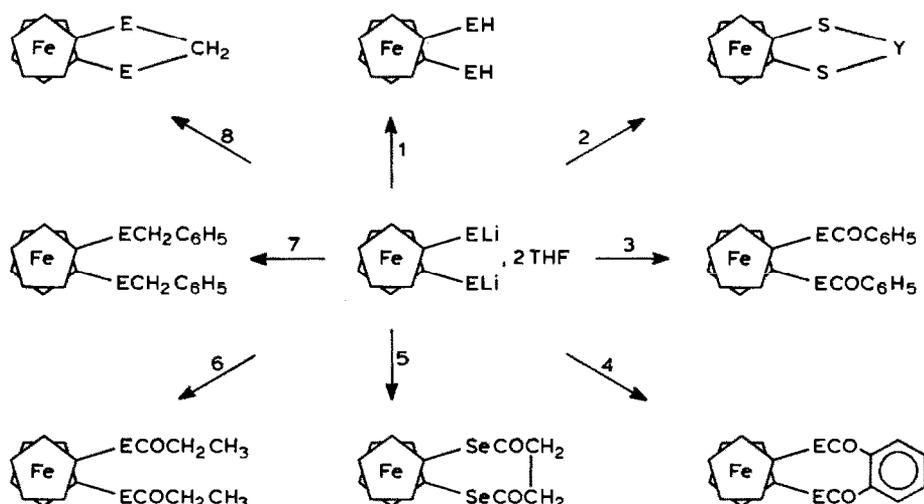


Schéma 4. E = S ou Se; 1, H₃O⁺; 2, Y = S ou Se; 3, C₆H₅COCl; 4, *o*-C₆H₄(COCl)₂; 5, (CH₂COCl)₂; 6, (CH₃CH₂CO)₂O; 7, C₆H₅CH₂Cl; 8, CH₂I₂.

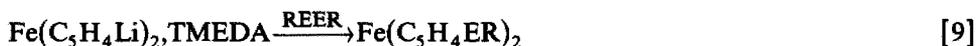
En ce qui concerne la chimie des dérivés ferrocéniques, le complexe **6** offre une alternative intéressante à l'utilisation des chalcogénols **4** et **5**. Jusqu'à présent, la littérature décrit seulement l'utilisation, en milieu hydroalcoolique, du sel de sodium [2,6] et du sel de plomb [4] pour réaliser des synthèses qui n'avaient pas abouti en utilisant **4**.

Dans notre cas, le complexe **6** peut être utilisé au cours de manipulations nécessitant un milieu parfaitement anhydre.

Il permet de préparer une grande variété de ferrocènes hétérodichalcogénés. Le Schéma 4 présente diverses transformations que nous avons réalisées à partir du sel de lithium.

On constate qu'il est évidemment possible de réaliser, plus directement, des synthèses déjà effectuées par la méthode à la triéthylamine utilisant **4** ou **5**. L'action sur les chlorures d'acide et les anhydrides d'acide constitue un apport nouveau qui permet d'accéder à de nouvelles familles de composés à chaîne ouverte ou cyclique.

C'est la voie de synthèse la plus générale qui existe actuellement pour préparer les ligands bidentates que sont les ferrocènes hétérodichalcogénés. L'éventail des molécules que nous pouvons préparer semble encore plus grand que celui que permet l'utilisation classique de **4** ou **5** associée à la dernière méthode signalée dans la littérature [9], car cette méthode implique de posséder des dichalcogénures variés et pas toujours d'un accès aisé:



(E = S, R = Me, *i*-Pr, *i*-Bu, Ph, CH₂Ph; E = Se, R = Me, Ph)

Les molécules nouvelles présentées dans le Schéma 4 ont été identifiées par leur analyse centésimale, leur spectre de RMN ¹H et leur spectre de masse. Par cette dernière technique, on observe dans tous les cas l'ion moléculaire. La fragmentation est celle que l'on observe habituellement pour les dérivés chalcogénés [7b]. L'ion

moléculaire et les fragments essentiels montrent des amas isotopiques identiques aux amas calculés.

Partie expérimentale

Pour les synthèses des complexes organométalliques altérables au contact de l'atmosphère, nous avons utilisé les techniques dérivant de celles des "tubes de Schlenk". Les solvants ont été tout d'abord desséchés et désoxygénés à l'aide du complexe sodium-benzophénone, puis distillés au moment de leur emploi. Leur transfert est assuré par des seringues purgées à l'argon. Les points de fusion ont été déterminés, à l'air, sur un banc chauffant Kofler. Les analyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS. Les spectres de RMN ^1H ont été tracés sur un appareil Varian A 60. Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence interne. Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil Finnigan type 3300 par ionisation électronique (tension d'accélération 70 eV) ou sur un appareil VG 70-70 F à basse résolution (température de la source: 200 °C, courant d'émission 100 μA , ionisation par impact électronique à 70 eV). La purification de nos produits est effectuée par la technique de chromatographie rapide mise au point par Still et coll. [10]. La silice utilisée est du Kieselgel 60 (Merck 9385).

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2, 2\text{THF}$

A une solution de 3.2 g (10.2 mmol) de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2, \text{TMEDA}$ [1] dans 40 cm^3 d'un mélange de toluène/THF (1/1), on ajoute une suspension de 0.65 g (20.3 mmol) de soufre dans un mélange de 30 cm^3 de toluène/tétrahydrofurane (1/1). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 h, puis filtré. Le précipité est lavé deux fois ($2 \times 40 \text{ cm}^3$) à l'éther et séché; on obtient 2.6 g (6.4 mmol, 63%) d'un solide jaune très sensible à l'air. RMN ^1H : CD_3OD ; δ (ppm): 1.91 (m, 2), 3.76 (m, 3), 4.07 (t, 1).

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$

A une suspension de 3 g (7.38 mmol) de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2, 2\text{THF}$ dans 20 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute 1.5 cm^3 d'un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'eau (1/5). La phase étherée est séparée et évaporée sous pression réduite. On obtient 1.75 g (7 mmol, 95%) de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})_2$ [1].

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeLi})_2, 2\text{THF}$

Le mode opératoire est analogue à celui décrit pour la préparation de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SLi})_2, 2\text{THF}$. A partir de 1.76 g (22 mmol) de sélénium en poudre et 3.5 g (11 mmol) de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Li})_2, \text{TMEDA}$, on obtient 2.8 g (5.6 mmol, 51%) de solide orange. RMN ^1H : CD_3OD ; δ (ppm): 1.91 (m, 2), 3.76 (m, 3), 4.11 (t, 1).

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeH})_2$

Ce composé a été obtenu par action d'un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'eau (1/5) sur une suspension de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeLi})_2, 2\text{THF}$. Ainsi, 3 g (6 mmol) de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SeLi})_2, 2\text{THF}$ donnent 2 g (5.8 mmol, 97%) d'un solide jaune très sensible à l'air [2].

$Fe(C_5H_4SCH_2C_6H_5)_2$

0.42 cm³ (3.64 mmol) de C₆H₅CH₂Cl sont ajoutés à une suspension de 0.74 g (1.82 mmol) de Fe(C₅H₄SLi)₂,2THF dans 30 cm³ de toluène. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante. Après filtration, le surnageant est évaporé sous pression réduite, le résidu est recristallisé dans l'heptane.

On obtient 0.4 g (0.93 mmol, 51%) de cristaux orangés (*F* 91° C) (litt. 9a, *F* non indiqué). RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 3.73 (s,2), 4.13 (m,4), 7.17 (m, 5). Spectre de masse: 430 [*M*⁺]; 339 [*M* - C₆H₅CH₂]⁺; 243 [*M* - C₆H₅CH₂SC₅H₄]⁺; 152 [FeC₅H₄S]⁺; 91 [C₆H₅CH₂]⁺. Trouvé: C, 67.27; H, 5.06; S, 14.62. C₂₄H₂₂FeS₂ calc.: C, 66.97; H, 5.15; S, 14.89%.

 $Fe(C_5H_4SeCH_2C_6H_5)_2$

Le mode opératoire est analogue au précédent. 0.55 g (1.1 mmol) de Fe(C₅H₄SeLi)₂,2THF et 0.26 cm³ (2.3 mmol) de C₆H₅CH₂Cl permettent d'obtenir 0.48 g (0.92 mmol, 84%) de cristaux oranges (*F* 101° C). RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 3.8 (s, 2), 4.13 (m, 4), 7.17 (m, 5). Spectre de masse: 526 [*M*⁺]; 435 [*M* - CH₂C₆H₅]⁺; 344 [C₁₀H₈FeSe₂]⁺; 291 [FeC₅H₄SeCH₂C₆H₅]⁺; 265 [C₅H₄FeC₅H₄SeH]⁺; 209 [*M* - C₆H₅CH₂SeH - SeH]⁺; 184 [C₁₀H₈Fe]⁺; 153 [C₁₂H₉]⁺; 128 [C₁₀H₈]⁺; 91 [C₆H₅CH₂]⁺. Trouvé: C, 54.70; H, 4.03; Se, 31.07. C₂₄H₂₂FeSe₂ calc.: C, 54.99; H, 4.22; Se, 30.12%.

 $Fe(C_5H_4SCO)_2C_6H_4$

A 0.7 g (1.72 mmol) de Fe(C₅H₄SLi)₂,2THF en suspension dans 30 cm³ de toluène, on ajoute 0.25 cm³ (1.72 mmol) de *o*-C₆H₄(COCl)₂. Après 1 h d'agitation à température ambiante, on filtre; le surnageant est évaporé sous pression réduite, le résidu est soumis à une chromatographie rapide sur gel de silice (éluant: benzène, *l* 15 cm, Ø 3 cm). Après élimination d'une première fraction jaune pâle, on récupère la fraction qui contient le produit; l'évaporation du benzène laisse un résidu jaune qui est recristallisé dans le toluène. On obtient 0.19 g (0.5 mmol, 29%) de cristaux jaunes (*F* 231° C). RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 4.33 (m,1), 4.5 (m,3), 7.9 (m,2). Trouvé: C, 56.42; H, 3.16; S, 16.05. C₁₈H₂₂FeO₂S₂ calc.: C, 56.83; H, 3.18; S, 16.86%.

 $Fe(C_5H_4SeCO)_2C_6H_4$

A 1 g (2 mmol) de Fe(C₅H₄SeLi)₂,2THF dans 20 cm³ de toluène, on ajoute 0.29 cm³ (2 mmol) de *o*-C₆H₄(COCl)₂. Le mélange est maintenu sous agitation à 60° C pendant 2 h. Après filtration, le solvant est éliminé de la solution surnageante. Une chromatographie rapide (éluant: benzène, *l* 15 cm, Ø 3 cm) permet de récupérer le produit qui correspond à la deuxième bande d'éluion. Après évaporation du solvant, le solide restant est recristallisé dans le toluène; on obtient 0.33 g (0.7 mmol, 35%) de cristaux jaunes (*F* 260° C). RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 3.8 (s, 2), 4.13 (m, 4), 7.17 (m, 5). Spectre de masse: 476 [*M*⁺]; 344 [C₁₀H₈FeSe₂]⁺; 316 [C₅H₄SeHFeC₅H₄SeH]⁺; 264 [C₅H₄FeC₅H₄Se]⁺; 200 [C₅H₄FeSe]⁺; 184 [C₅H₄FeC₅H₄]⁺; 174 [FeC₈H₆O]⁺; 128 [C₁₀H₈]⁺; 104 [C₆H₄CO]⁺; 76 [C₆H₄]⁺. Analyse (elle correspond à la stoechiométrie Fe(C₅H₄SeCO)₂C₆H₄, C₆H₅CH₃). Trouvé: C, 52.75; H, 3.24; Se, 28.00. C₂₅H₂₀FeO₂Se₂ calc.: C, 53.03; H, 3.56; Se, 27.89%.

Fe(C₅H₄SCOC₆H₅)₂

0.26 cm³ (2.9 mmol) de C₆H₅COCl est ajouté à une suspension de 0.57 g (1.4 mmol) de Fe(C₅H₄SLi)₂,2THF. Le milieu réactionnel est agité pendant 2 h à température ambiante, puis filtré. Le surnageant est évaporé à sec sous pression réduite. La purification est effectuée par chromatographie rapide (éluant: benzène, *l* 15 cm, Ø 3 cm). On observe deux bandes d'éluion: la première, jaune, est évaporée à sec; la deuxième rouge est peu importante et n'a pas été récupérée. Le résidu solide est recristallisé dans l'heptane; on obtient 0.32 g (0.7 mmol, 50%) de cristaux jaunes (*F* 170 °C). RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 4.52 (m, 4), 7.5 (m, 3), 8 (m, 2). Spectre de masse: 458 [*M*⁺]; 257 [FeC₅H₄SCOC₆H₅]⁺; 229 [FeC₅H₄SC₆H₅]⁺; 105 [C₆H₅CO]⁺; 77 [C₆H₅]⁺. Trouvé: C, 62.77; H, 3.77; S, 14.44. C₂₄H₁₈FeO₂S₂ calc.: C, 62.83; H, 3.95; S, 13.97%.

Fe(C₅H₄SeCOC₆H₅)₂

A 0.35 g (0.7 mmol) de Fe(C₅H₄SeLi)₂,2THF dans 20 cm³ de toluène, on ajoute 0.13 cm³ (1.4 mmol) de C₆H₅COCl. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 2 h à température ambiante, puis filtré. Le filtrat toluénique est évaporé. Le résidu solide est lavé à l'heptane froid puis recristallisé dans le toluène. La solution laisse déposer des cristaux jaunes que l'on recueille (0.33 g; 0.6 mmol; 85%), *F* 159 °C. RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 4.45 (m,4), 7.5 (m,2), 7.92 (m,3). Spectre de masse: 554 [*M*⁺]; 344 [C₁₀H₈FeSe₂]⁺; 264 [C₅H₄FeC₅H₄Se]⁺; 105 [C₆H₅CO]⁺; 77 [C₆H₅]⁺. Trouvé: C, 52.40; H, 3.27; Se, 28.92. C₂₄H₁₈FeO₂Se₂ calc.: C, 52.21; H, 3.28; Se, 28.59%.

Fe(C₅H₄SeCOCH₂)₂

On ajoute 0.1 cm³ (0.9 mmol) de ClCOCH₂CH₂COCl à une suspension de 0.37 g (0.74 mmol) de Fe(C₅H₄SeLi)₂,2THF dans 20 cm³ de toluène. Le milieu réactionnel est chauffé à l'ébullition pendant 2 h. Après filtration, le filtrat est évaporé. Le résidu est soumis à une chromatographie rapide sur gel de silice en utilisant le benzène comme éluant (*l* 15 cm, Ø 3 cm). Après élimination d'une première fraction jaune pâle, l'éluat est évaporé et le résidu est recristallisé dans l'heptane. On obtient 0.18 g (0.36 mmol, 49%) de cristaux jaunes (*F* 202 °C). RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 3 (m, 2), 4.11 (m, 1), 4.4 (m, 3). Spectre de masse: 428 [*M*⁺]; 345 [C₅H₄SeHFeC₅H₄Se]⁺; 344 [C₁₀H₈FeSe₂]⁺; 265 [C₅H₄FeC₅H₄SeH]⁺; 264 [C₁₀H₈FeSe]⁺; 200 [C₅H₄FeSe]⁺; 184 [C₁₀H₈Fe]⁺; 174 [FeC₈H₆O]⁺; 128 [C₁₀H₈]⁺. Trouvé: C, 39.40; H, 2.61; Se, 36.91. C₁₄H₁₂FeO₂Se₂ calc.: C, 39.47; H, 2.83; Se, 37.06%.

Fe(C₅H₄SCOCH₂CH₃)₂

Ce produit huileux a été préparé à partir de 1 g (2.5 mmol) de Fe(C₅H₄SLi)₂,2THF dans 40 cm³ de toluène, et de 1.3 cm³ (10 mmol) de (CH₃CH₂CO)₂O. Le milieu réactionnel est agité 2 h puis filtré. Le surnageant est évaporé à sec sous pression réduite et le résidu est soumis à une chromatographie rapide (éluant; benzène, *l* 15 cm, Ø 3 cm). La deuxième bande d'éluion correspondant au produit est évaporée. Le résidu, à température ambiante, est une huile orange (*F* 5 °C). On cristallise dans le pentane à -30 °C. RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 1.15 (t, 2), 2.58 (q, 3), 4.3 (m, 4). Spectre de masse: 362 [*M*⁺]; 306 [C₅H₄SCOC₂H₅FeC₅H₄SH]⁺; 250 [C₅H₄SHFeC₅H₄SH]⁺; 209 [CH₃CH₂COSC₅-H₄Fe]⁺; 153 [CH₃CH₂COSC₅H₄]⁺. Trouvé: C, 53.49; H, 4.93; S, 17.62.

$C_{16}H_{18}FeO_2S_2$ calc.: C, 53.04; H, 5.01; S, 17.70%.

$Fe(C_5H_4SeCOCH_2CH_3)_2$

A partir de 1 g (2 mmol) de $Fe(C_5H_4SeLi)_2 \cdot 2THF$ et 1 cm³ (7.8 mmol) de $(CH_3CH_2CO)_2O$, on récupère, en utilisant les conditions décrites ci-dessus, une huile rouge orangée. RMN ¹H: CDCl₃; δ (ppm): 1.15 (t, 2), 2.65 (q, 3), 4.25 (m, 1), 4.35 (m, 3). Spectre de masse: 458 [*M*⁺]; 401 [*M* - CH₃CH₂CO]⁺; 344 [C₅H₄FeC₅H₄Se₂]⁺; 265 [C₅H₄FeC₅H₄SeH]⁺; 200 [C₅H₄FeSe]⁺; 184 [C₅H₄Fe-C₅H₄]⁺; 128 [C₁₀H₈]⁺. Trouvé: C, 42.42; H, 4.03; Se, 33.64. $C_{16}H_{18}FeO_2Se_2$ calc.: C, 42.14; H, 3.98; Se, 34.62%.

$Fe(C_5H_4S)_2Se$

0.25 g (0.62 mmol) de $Fe(C_5H_4SLi)_2 \cdot 2THF$ et 0.15 g (1.9 mmol) de sélénium en poudre sont ajoutés à 20 cm³ de toluène. Le milieu réactionnel est agité pendant 30 min à température ambiante. Après filtration et évaporation à sec du filtrat, le résidu est recristallisé dans l'hexane. On obtient 0.065 g (0.2 mmol, 32%) (*F* 145–147°C) [2] de cristaux jaunes.

$Fe(C_5H_4Se)_2CH_2$

A une suspension de 0.4 g (0.8 mmol) de $Fe(C_5H_4SeLi)_2 \cdot 2THF$ dans 20 cm³ de toluène, on ajoute 0.07 cm³ (0.87 mmol) de CH₂I₂. Le milieu réactionnel est agité 1 h à température ambiante, puis filtré. Le filtrat est évaporé à sec, le résidu est recristallisé dans l'heptane; on obtient 0.15 g (0.42 mmol, 52%) de cristaux orangés (*F* 220°C) [4].

$Fe(C_5H_4S)_2CH_2$

Le mode opératoire est analogue au précédent. A partir de 0.4 g (1 mmol) de $Fe(C_5H_4SLi)_2 \cdot 2THF$ et 0.08 cm³ (1 mmol) de CH₂I₂, on obtient 0.12 g (0.45 mmol, 45%) de cristaux orangés (*F* 183°C) [5a].

$(C_5H_4FeC_5H_4)_S_3$ (modification dans l'isolement du produit)

Le mode opératoire est identique à celui décrit en réf. 1 mais la sublimation finale est remplacée par une chromatographie rapide utilisant l'hexane comme éluant.

$(C_5H_4FeC_5H_4)Se_3$ (nouvelle technique d'accès)

A une solution de 3.8 g (12.1 mmol) de $Fe(C_5H_4Li)_2 \cdot TMEDA$ dans 60 cm³ d'un mélange de toluène/THF (1/1), on ajoute 2.9 g de sélénium en poudre (36.7 mmol).

Après quinze minutes d'agitation, on ajoute 4 cm³ d'eau. Le mélange est évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu est soumis à une chromatographie rapide sur gel de silice (éluant: hexane/éther, 100/1, l 25 cm, φ 3 cm).

Après élimination d'une première fraction jaune, la deuxième fraction orangée est récupérée et évaporée à sec. On obtient 1.58 g (3.75 mmol, 31%) de cristaux oranges (*F* 145–147°C) [2].

References

- 1 J.J. Bishop, A. Davison, M.L. Katcher, D.W. Lichtenberg, R.E. Merrill et J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 27 (1971) 241.
- 2 A.G. Osborne, R.E. Hollands, J.A.K. Howard et R.F. Bryan, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 395.

- 3 B. Gautheron et G. Tainturier, *J. Organomet. Chem.*, 262 (1984) C30.
- 4 A.G. Osborne, R.E. Hollands, R.F. Bryan et S. Lockhart, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) 129.
- 5 (a) A. Davison et J.C. Smart, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 321; (b) B. Czech, A. Piorko et R. Annunziata, *ibid.*, 255 (1983) 365; (c) A.G. Osborne, A.J. Black, R.E. Hollands, R.F. Bryan et S. Lockhart, *ibid.*, 287 (1985) 39 et 288 (1985) 207.
- 6 (a) M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine et S. Akabori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 421 et 1929; (b) M. Sato, S. Tanaka, S. Ebine, K. Morinaga et S. Akabori, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 247 et 289 (1985) 91.
- 7 D.L. Klayman et W.H.H. Gunther, *Organic Selenium Compounds: their chemistry and biology*, J. Wiley et Sons, New York, 1973, (a) p. 78; (b) p. 963.
- 8 S. Patai, *The Chemistry of the thiol group*, J. Wiley et Sons, New York, 1974, p. 211.
- 9 (a) B. McCulloch, D.L. Ward, J.D. Woolins et C.H. Brubaker Jr., *Organometallics*, 4 (1985) 1425; (b) R.V. Honeychuck, M.O. Okoroafor, L.H. Shen et C.H. Brubaker Jr., *ibid.*, 5 (1986) 482.
- 10 W.C. Still, M. Kahn et A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2923.