

SYNTHÈSE VÉLOCÉE ET RAPIDE D'ALKYLSLENO ET ALKYLTELLUROARENES
AU MOYEN D'ETHERS-COURONNES

André Luxen et Léon Christiaens *

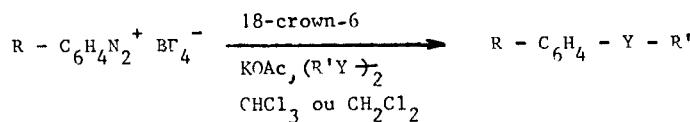
Chimie Organique Hétérocyclique
Université de Liège
Institut de Chimie, B.6.
Sart-Tilman, 4000 LIEGE (Belgique)

Abstract : A phase transfer catalytic synthesis of alkylseleno and alkyltelluro-arenes is described from arenediazonium tetrafluoroborates and dialkyldichalcogenides.

L'obtention de chalcogénures mixtes d'alkyle et d'aryle substitués en position ortho est cruciale pour la synthèse d'hétérocycles chalcogénés. Plusieurs solutions ont été apportées à ce problème, basées notamment sur la voie des organométalliques $la-c$ ou de la substitution nucléophile $1d-1$. Néanmoins, ces méthodes sont limitées, d'une part par la réactivité des substituants vis-à-vis des réactifs lithiés, et d'autre part par l'activation des nucléofuges en série aromatique. Dans ce travail, nous abordons l'introduction du chalcogène par une voie radicalaire nouvelle. Les quelques travaux dans ce sens décrits jusqu'à présent en série sélénier ou tellurée conduisent à des séléniums de diaryle $2a$, tellurures de diaryle $2b$ ou à leurs dérivés dichlorés $2c$ mais jamais à des chalcogénures d'alkyle et d'aryle. Or, ces derniers sont essentiels car ils permettent un clivage sélectif de la liaison chalcogène-carbone aliphatique avec formation d'intermédiaires nécessaires à l'élaboration éventuelle d'hétérocycles chalcogénés.

La synthèse de bromo et d'iodoarènes décrite récemment par G.W. Goekel³ nous a incités à étudier la possibilité d'obtenir des chalcogénures d'alkyle et d'aryle à partir de tétrafluoroborates d'arenediazonium. Nous avons pu montrer que les intermédiaires radicalaires postulés par cette technique³ réagissent avec des chalcogénures de dialkyle pour conduire aux chalcogénures d'alkyle et d'aryle recherchés avec des rendements très satisfaisants (tableau).

Tableau (a, b)



R	Y	R'	Eb °C/mm Hg ou F(solvant)	Rdt %	R	Y	R'	Eb °C/mm Hg ou F(solvant)	Rdt %
COCH ₃ -2	Te	Et	175-178/11	21	CN-2	Te	Ft	chromato	43
F-2	Te	Et	chromato ^f	30	NO ₂ -2	Te	Et	chromato	40
Cl-2	Se	Et	120/10	47	NO ₂ -2	Se	CH ₃	66-67 °(*)	25
Cl-2	Te	Et	100/1	39	CH ₂ OH-2	Se	CH ₃	140-142/1	56
Br-2	Se	Et	140/10	45	CH ₃ (N-COCH ₃) ₂ -2	Se	CH ₃	100-102(H)	40
Br-2	Te	Et	112-115/1	45					
I-2	Se	Et	130/1	49					
I-2	Te	Et	126/1	25	OCH ₃ -2	Te	Et	113/4	63
CH ₃ -2	Te	Et ^g	140/1	30	SCH ₃ -2	Te	Et	120/4	30
CH ₃ -3	Se	CH ₃	75/11	38	SCH ₃ -2	S	CH ₃	112/10	35
CH ₃ -3	Te	Ft	chromato	53	SeCH ₃ -2	Te	Et	145-150/1	48
CH ₃ -4	S	CH ₃	78/11	73					
CH ₃ -4	Se	Et	100/11	44	SeCH ₃ -2	Se	CH ₃	137-139/1	50
CH ₃ -4	Te	Et	150/11	48	COOCH ₃ -2	Te	Et	150-153/1	45
COOH-2	Te	Et	135 (T)	48	COOCH ₃ -2	Se	CH ₃	145/1	28

(a) La pureté de tous les composés isolés a été vérifiée par C.P.V. et C.C.M.

Tous les composés connus sont identiques à ceux décrits dans la littérature. Ils sont marqués d'une croix. Tous les nouveaux composés ont été identifiés par la R.M.N. du proton, du ¹³C, du ⁷⁷Se et du ¹²⁵Te ainsi que par spectrométrie de masse ; ces résultats seront décrits ailleurs.

(b) Les tétrafluoroborates utilisés ont été synthétisés par voie aqueuse^{4a} ou aérolique^{4b}

(c) L'utilisation du ditellurure de diéthyle au lieu de diméthyle se justifie par son accès et son utilisation plus aisées.

- ④ M = méthanol; H = hexane; T = toluène
- ⑤ Les rendements déterminés en produits isolés sont calculés sur la base du tétrafluoroborate mis en oeuvre.
- ⑥ Lorsque le produit ne peut pas être isolé par distillation ou recristallisation, nous l'avons purifié par chromatographie sur silice en éluant par l'hexane.
- ⑦ Le produit principal de la réaction est l'indazole.

Bien que les rendements enregistrés soient plus faibles que pour la fixation du brome ou de l'iode³, la méthode constitue une amélioration certaine par rapport aux méthodes décrites, tant par sa rapidité que par sa simplicité. De plus, elle permet l'obtention aisée d'o-dichalcogénures, dont les chalcogènes sont ou non identiques sauf le dérivé o-ditelluré qui n'a pas pu être obtenu. La seule limitation est l'accès aux tétrafluoroborates d'arènediazonium qui sont parfois instables^{4a} mais qui sont actuellement très accessibles par voie aprotique^{4b}. La stoechiométrie du dichalcogénure utilisé semble cruciale dans la réaction. En effet, différents essais ont montré que l'utilisation de trois équivalents de dichalcogénure (l'excès peut être récupéré) est indispensable pour obtenir les rendements observés. Si on diminue la proportion de ce réactif, il se forme d'autres entités chimiques intéressantes qui seront décrites ailleurs.

L'apport de notre méthode est remarquable surtout en série tellurée, d'une part parce qu'elle ouvre l'accès à de nouveaux systèmes hétérocycliques actuellement à l'étude et d'autre part parce qu'elle simplifie l'obtention de molécules chalcogénées de base à l'échelle préparative (0,1 mole) à partir d'amines généralement peu onéreuses. Cette méthode permet également la formation de sulfures de la même manière ainsi que, en modifiant les conditions expérimentales, la formation de chalcogénures de diaryles. Des essais de marquage au ⁷⁵Se de substances naturelles par cette technique sont actuellement en cours.

Préparation type : o-iodo tellurophénétole

Une suspension de 15,9 g ($5 \cdot 10^{-2}$ mole) de tétrafluoroborate d'orthoiodobenzènediazonium dans 100 ml de chloroforme pur contenant 100 mg de 18-crown-6 et 23,4 g ($7,5 \cdot 10^{-2}$ mole) de ditellurure de diéthyle est agitée violemment à 0° et à l'abri de la lumière et 10g d'acétate de potassium fondu et broyé sont ajoutés en une fois. Après agitation à température ordinaire pendant quatre heures, le mélange réactionnel est filtré. Le solide résiduel est lavé au chloroforme. Les phases organiques sont lavées à l'eau, sèchées et concentrées sous vide. Le résidu est distillé, recristallisé ou chromatographié.

Remerciements

Nous sommes reconnaissants au Professeur Marcel RENSON pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail qui a été réalisé avec la collaboration technique de Monsieur Pierre PREUD'HOMME que nous remercions.

Nous remercions également le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'octroi de crédits ayant permis l'acquisition d'un système de séparation performant sur couche mince ainsi que la "Se and Te Development Association" pour un don généreux de sélénium et de tellure.

Références

- 1.a. L. Christiaens et M. Renson, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 133 (1970)
- b. J-L. Piette et M. Renson, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 367 (1970)
- c. L. Christiaens, résultats personnels
- d. L. Laitem, L. Christiaens et M. Renson, C.R. Acad. Sc. Paris, 278, 275 (1974)
- e. J-L. Piette, Ph. Thibaut et M. Renson, Tetrahedron, 34, 655 (1978)
- f. M. Renson et L. Christiaens, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 511 (1970)
- g. H. Suzuki, H. Abe et A. Osuka, Chem. Lett. 151 (1981)
- h. H. Suzuki, H. Abe, N. Ohmasa et A. Osuka, Chem. Lett. 1115 (1981)
- i. H.J. Cristau, B. Chabaud, A. Chêne et H. Chastol, Synthesis, 892 (1981)
- 2.a. Y. Tamura, M. Fujita, L-C. Chen, M. Inoue et Y. Kita, J. Org. Chem., 46, 3564 (1981)
- b. I.D. Sadekov, A.A. Ladatko et V.I. Minkin, J. Gen. Chem. of U.R.S.S., 47, 2194 (1977)
- c. I.D. Sadekov et A.A. Maksimenko, J. Org. Chem. of U.R.S.S., 14, 2411 (1978)
3. S.H. Korzeniowski et G.W. Gokel, Tetrahedron Letters, 1871 (1977)
- 4.a. The Schiemann reaction. A. Roe, Organic Reactions, 5, 193-228, J. Wiley (1949)
- b. M.P. Doyle et W.J. Bryker, J. Org. Chem., 44, 1572 (1979)

(Received in France 1 July 1982)