

SYNTHESE D' α -HYDROXYALLENES α -FONCTIONNALISES A PARTIR D' α -PHENYLSELENOENALS

Patrice Lerouge et Claude Paulmier*

Laboratoire de synthèse de composés thio- et sélénorganiques

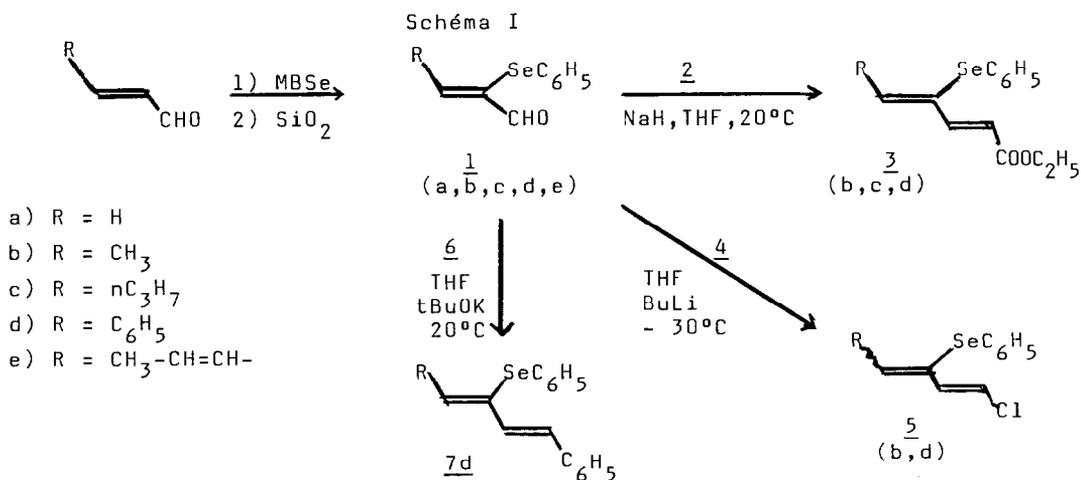
U.E.R. Sciences, Université de Haute-Normandie, F 76130 Mont-Saint-Aignan

SUMMARY : Morpholinobenzèneselenenamamide (MBS_e) react with enals to form α -phenylselenoenals which undergo Wittig and Horner reactions. We synthesise 1-substituted 3-phenylseleno-1,3 butadienes. Oxidation and subsequent 2,3-sigmatropic rearrangement lead to α -fonctionnalized α -hydroxyallenes. This compounds give access to 2,5 dihydrofurans.

Le morpholinobenzènesélénénamide (MBS_e) est un excellent réactif d' α -séléation d'aldéhydes. On accède avec d'excellents rendements aux α -phénylséno- et α,α di(phénylséno) aldéhydes¹, le réactif pouvant être préparé " in situ "². Reich et Renga³ ont montré, par ailleurs, que le N,N-diéthylbenzène sélénénamide réagissait avec les cétones conjuguées pour conduire, après élimination de diéthylamine, aux α -(phénylséno)cétones α,β -éthyléniques.

Nous montrons que le sélénénamide MBS_e permet l'accès aux α -phénylséno-énals 1⁴, à partir d'aldéhydes α,β -éthyléniques, avec d'excellents rendements (schéma I). Le produit d'addition sur l'énal (MBS_e, Hexane, 20°C, 18H) n'est pas isolé. Un passage de la solution sur colonne de gel de silice conduit à l'élimination de morpholine.

L'hexadiène-2,4 al donne également le produit d' α -séléation 1e. D'autres méthodes ont été utilisées pour synthétiser des énals α -séliés^{5,9}. Ainsi 1a^{5,9} 1b⁶ et 1d⁶ avaient déjà été préparés de différentes manières.



Les énales séléniés 1 b,c,d sont soumis à la réaction de Horner avec le carbanion du diéthylphosphonoacétate d'éthyle 2 (THF, NaH, 20°C, 2 H). Les esters diéniques correspondants 3 sont isolés après chromatographie sur gel de silice (Rdt ≈ 80 %)⁴. (Schéma I).

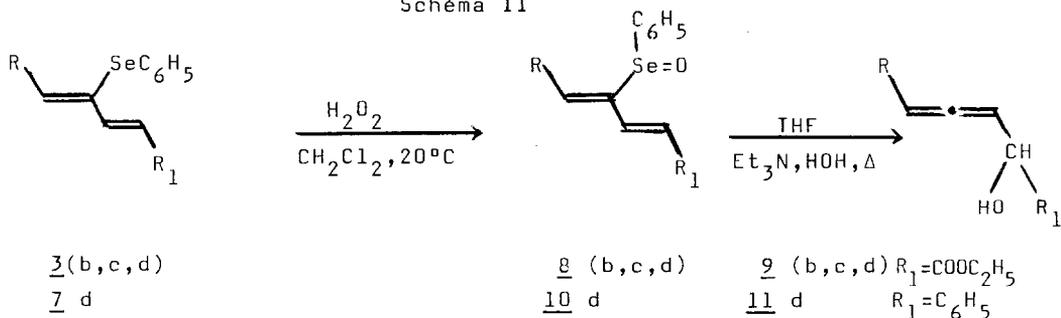
De même, par réaction de Wittig, en utilisant le chlorure de chlorométhyltriphenylphosphonium 4 (THF, BuLi, - 30°C, 1 H et + 20°C, 6 H) nous préparons les chloro-1 phénylsélénio-3 butadiènes-1,3 5b et 5d avec des rendements voisins⁴. (Schéma I).

L'action de l'ylure issu du chlorure de benzyltriphenylphosphonium 6 (THF, tBuOK, 20°C, 18 H) sur 1d mène au diène 7d⁴. (Schéma I).

Dans ces structures conjuguées 3, 5 et 7, le substituant sélénié n'occupe plus une position allylique comme dans le cas des γ-phénylsélénioesters α,β-éthyléniques décrits précédemment². Ces derniers fournissent des sélén oxydes instables qui subissent rapidement le réarrangement 2,3 sigmatropique conduisant à des α-hydroxyesters β,γ-éthyléniques. L'oxydation des esters diéniques séléniés 3 (H₂O₂, CHCl₂, 20°C, 30 min.) forme les sélén oxydes 8, stables, caractérisés par leur spectre RMN ¹H. Le réarrangement est réalisé au reflux du THF (THF, Et₃N, H₂O, 2 H). Nous isolons les α-hydroxyesters α-alléniques 9 (schéma II).

9b et 9c sont obtenus avec des rendements faibles et n'ont pu être purifiés. Par contre 9d est un allène stable préparé de façon convenable (Rdt = 72 %)⁴. L'étude de son spectre RMN ¹H et, en particulier des constantes de couplage⁴, montre l'existence des deux diastéréoisomères dans une conformation telle que la liaison C₂-H est éclipsée par la structure allénique. Cette diastéréoisomérisie résulte de la présence d'un centre et d'un axe d'asymétrie. La détermination de la conformation privilégiée par la constante de couplage ⁵J_{H₂H₅} est en accord avec la littérature¹⁰,¹¹. De la même façon le diène sélénié 7d mène au diphenyl-1,4 butadiène-2,3 ol 11d⁴ (Rdt = 65 %) (schéma II). Le même traitement appliqué aux diènes chlorés 5 ne conduit pas aux aldéhydes alléniques alors que, de façon analogue, nous accédions à des énales². L'instabilité de ces aldéhydes en est peut être la cause¹¹.

Schéma II



Le réarrangement 2,3-sigmatropique de sélénoxydes allyliques conduit à des alcools, le carbone sélénié passant de l'hybridation sp^3 à sp^2 . A notre connaissance, c'est la première fois que l'on met en évidence le réarrangement 2,3 sigmatropique d'un sélénoxyde avec changement d'hybridation du carbone sélénié de l'état sp^2 à l'état sp .

Ce résultat est aussi en accord avec les observations de Reich et Coll.¹² et montre, qu'à la différence des sulfoxydes allyliques, les sélénoxydes correspondants subissent le réarrangement même si la double liaison est conjuguée.

Deux groupes, avant nous, ont accédé à des structures alléniques en passant par des intermédiaires séléniés : Reich et Willis¹³ observent que la réaction de syn-élimination effectuée sur des sélénoxydes vinyliques fournit un mélange d'acétylénique et d'allène dans des proportions qui dépendent de la stéréochimie du séléniure de départ. Denis et Krief¹⁴ préparent le phényl-1 tridécadiène-1,2 (Rdt = 30 %) par élimination d'acide phénylsélénié du phényl-1 phénylséléno-2 tridécène-2 ol-1.

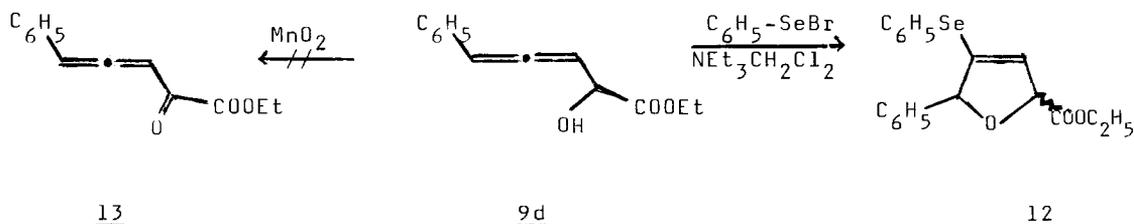
Nous ne trouvons dans la littérature, aucune trace d'autres travaux décrivant l'accès à des allènes bifonctionnels de structure 9 malgré l'intérêt porté à ce type de composés dont certains sont des substances naturelles¹¹.

De nombreuses publications ont décrit les possibilités d'hétérocyclisation de molécules éthyléniques portant un hétéroatome nucléophile, à l'aide d'halogénure de phénylséléniényle. Les alcools α -alléniques se comportent de la même manière pour former des dihydro-2,5 furannes¹⁵.

Par cette voie (C_6H_5SeBr , NEt_3 , CH_2Cl_2 , $20^\circ C$, 30 min.) l'alcool allénique 9d se cyclise en dihydro-2,5 phényl-5 phénylséléno-4 furanne-carboxylate d'éthyle-2 12 avec un rendement de 90 %⁴ (schéma III). Par contre tous les essais d'oxydation de 9d par le bioxyde de manganèse en ester céto-allénique 13 ont été des échecs. Comme dans le cas des aldéhydes alléniques, l'instabilité d'une telle structure est à envisager.

L'étude des propriétés des α -phénylsélénoaldéhydes α,β -éthyléniques est poursuivie dans notre laboratoire.

Schéma III



REFERENCES ET NOTES

- 1) C. Paulmier et P. Lerouge, Tetrahedron Lett., **23**, 1557 (1982)
- 2) P. Lerouge et C. Paulmier, note précédente
- 3) H.J. Reich et J.M. Renga, J. Org. Chem., **40**, 3313 (1975)
- 4) - Les énales séléniés sont des huiles. 1d⁶ présente deux isomères (Rdt=90%)
 La forme majoritaire cristallise (F = 62°C). 1b⁶ (Rdt=85%) et 1c (Rdt=88%) n'apparaissent que sous une seule forme. 1a^{5,9} et 1e sont obtenus avec des rendements respectifs de 55 et 75 %. Une étude RMN est en cours pour préciser la structure de ces énales.
 - Une étude RMN est également nécessaire pour étudier les diènes 3b, 3c, 3d, 5b, 5d (Rdts= 80 à 85%) et 7d (Rdt= 72%) pour attribuer les deux formes observables dans chaque cas. L'isomère majoritaire de 3d cristallise (F = 53°C).
 - Les allènes 9b et 9c, peu stables, n'ont pu être purifiés. Ils sont caractérisés ainsi que 9d (Rdt=72%) et 11d (Rdt=65%) par leurs spectres de masse, IR (1940-1960 cm⁻¹) et RMN ¹H.
9d (spectre RMN ¹H) 4,77 et 4,80 : H₂ 5,74 et 5,80 : H₃ 6,40 et 6,43 : H₅ avec J_{2,3} = 6,0 Hz, J_{3,5} = 6,6 Hz et J_{2,5} = 1,2 Hz. (Spectre RMN ¹³C) 69,0 et 69,2 : C₂ (J_{CH} = 148,7 Hz) 95,0 : C₃ (J_{CH} = 172 Hz) 98,1 et 98,4 : C₅ (J_{CH} = 164 Hz) 11d : (spectre RMN ¹H) 5,35 : H₂ 5,84 : H₃ 6,34 : H₄ avec J_{2,3} ≈ J_{3,5} ≈ 6,5 Hz et J_{2,5} ≈ 2 Hz.
 - Le phényl-5 phénylséléno-4 dihydro-2,5 furanecarboxylate d'éthyle 12 est caractérisé par ses spectres de masse, IR et RMN ¹H. Il est constitué des deux isomères cis et trans. L'un est deux fois plus abondant que l'autre. Une étude plus approfondie des spectres RMN ¹H et ¹³C est nécessaire pour attribuer les deux formes.
- 5) H.J. Reich et S.K. Shah, J. Am. Chem. Soc., **99**, 263 (1977)
- 6) G. Zima et D. Liotta, Synth. Comm., **9**, 697 (1979)
- 7) M. Shimizu, R. Takeda et I. Kuwajima, Tetrahedron Lett., 3461 (1979)
Bull. Chem. Soc. Jap., **54**, 3510 (1981)
- 8) K. Uneyama, K. Takano et S. Torii, Tetrahedron Lett., **23**, 1161 (1982)
- 9) Z. Janousek, S. Pietre, F. Gorissen-Hersens et V.G. Viehe, J. Organomet.Chem., **250**, 197 (1983)
- 10) M. Santelli, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 938 (1971)
 R.S. Macomber, J. Org. Chem., **36**, 999 (1971)
- 11) The Chemistry of the allènes, Ed. S.R. Landor, Vol. 3 (1982)
- 12) H.J. Reich, K.E. Yelm et S. Wollowitz, J. Am. Chem. Soc., **105**, 2503 (1983)
- 13) H.J. Reich et W.N. Willis, J. Am. Chem. Soc., **102**, 5967 (1980)
- 14) J.N. Denis et A. Krief, Tetrahedron Lett., **23**, 3411 (1982)
- 15) P.L. Beaulieu, V.M. Morisset et D.G. Garratt, Tetrahedron Lett., **21**, 129 (1980).

(Received in France 2 March 1984)