

PHENYLSELENOFLUORATION D'ALCYNES

Christine SALUZZO, Gérard ALVERNHE et Daniel ANKER*

Université Claude Bernard - Lab. de Chimie Organique 3, associé au CNRS,
43, Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE Cedex (France)

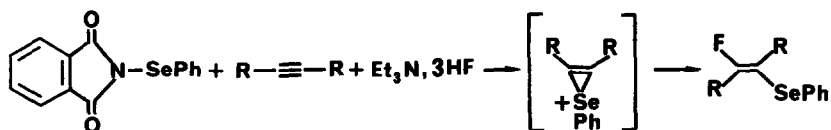
Günter HAUFE

Karl-Marx Universität, Sektion Chemie, Liebigstrasse 18, 7010 LEIPZIG (R.D.A.)

Summary : *The electrophilic anti-addition of the elements of benzeneselenenyl fluoride towards carbone-carbone triple bonds is performed by a one-pot reaction of N-phenylselenophthalimide and triethylamine tris-hydrofluoride with disubstituted alkynes ; starting from monosubstituted alkynes, the reaction proceeds further to afford vinylic diselenated compounds after hydrofluoric acid elimination. Some products of mono-addition could be transformed into vinylic or allenic fluorides.*

Alors que les additions électrophiles d'halogénures de benzènesélenényle sur les alcènes ont été largement étudiées, on rencontre beaucoup moins d'exemples dans la littérature concernant une telle addition sur les alcynes. Les premiers travaux se rapportant à l'addition du chlorure de benzènesélenényle sont dus à KATAEV et coll. (1). La réaction a été également appliquée à des alcools propargyliques (2) ou acétyléniques (3). SCHMID et GARRAT (4) ont clairement montré qu'en utilisant l'hexafluoroantimoniate de benzènesélenényle, le premier produit formé est un sel de sélénirénium qui peut ensuite subir une *trans*-ouverture par un ion chlorure conduisant à un alcène E. D'autres auteurs ont également utilisé cette addition électrophile en remplaçant le chlore de PhSeCl par OCOF₃(5), SO₂Ar (6) ou un groupement phtalimido (7) ; dans ce dernier cas, le nucléophile est une fonction acide carboxylique portée par la molécule et le résultat est une lactonisation en ester d'énol interne.

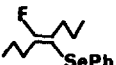
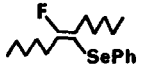
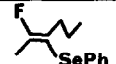
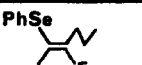
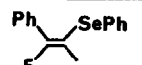
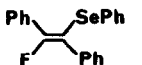
Dans le cadre de nos travaux concernant l'introduction simultanée d'un atome de fluor et d'un substituant méthylthio (8) ou phénylséleno (9) dans une molécule organique par addition formelle de PhSeF sur des alcènes, il semblait intéressant de réaliser cette addition sur les alcynes car une telle réaction n'avait jamais été utilisée pour obtenir des fluoroséleniures vinyliques. De plus, ces composés peuvent être considérés comme des précurseurs de fluorures vinyliques (réduction du groupement SePh) ou de fluoroallènes (cis-élimination à partir des sélén oxydes correspondants). Nous avons réalisé l'addition sur les alcynes en utilisant le N-phénylsélenophthalimide (NPSPh) en présence de trifluorohydrate de triéthylamine (TFTEA) (10) dans les mêmes conditions que précédemment lors de l'addition sur les alcènes (9) :



Le mode opératoire type est le suivant : à une solution de l'alkyne dans du dichlorométhane sec (1 mmol dans 4 ml), on ajoute 1,5 (ou 3) équivalent de NPSPh, puis 6 équivalents de TFTEA. Le contenu du récipient hermétiquement bouché est soumis à une agitation magnétique. Après réaction, le mélange réactionnel est versé sur de

l'éther et de l'hydrogénocarbonate de sodium en solution aqueuse. Les produits organiques sont extraits par de l'éther puis, après séchage et évaporation des solvants et de la triéthylamine, le résidu est repris par de l'éther de pétrole ; le phtalimide est éliminé par filtration et le filtrat est chromatographié sur gel de silice. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2.

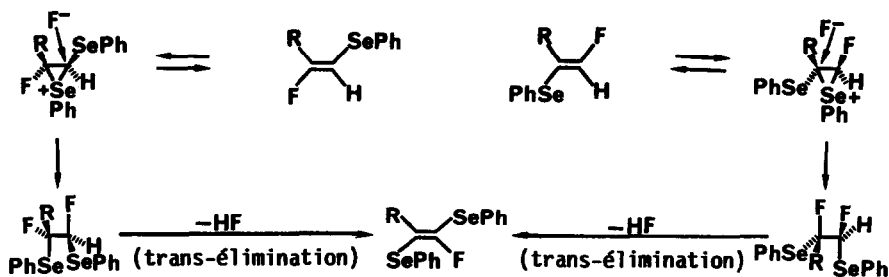
Tableau 1 : Phénylsélenofluoruration d'alcynes disubstitués par action du NPSP^{a)} en présence de TFTEA dans le dichlorométhane.

n°	alcynes	produits	rdt	durée(h)(t)C	δ	RMN ¹⁹ F J
1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		86 %	46 (25)	- 92	t ³ J _{H,F} = 23
2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$		94 %	120 (25)	- 92,5	t ³ J _{H,F} = 24
3	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		48 % ^d	60 (25)	- 84	q ³ J _{H,F} = 17
			42 % ^d		- 92	t ³ J _{H,F} = 23,5
4	Ph---CH_3		86 % ^e	7 (50)	- 84	q ⁴ J _{H,F} = 4
5	Ph---Ph		57 %	75 (50)	- 81	s

a) On utilise 1,5 équivalent par rapport à l'alcyne ; b) rendements en produits purifiés ; c) valeurs obtenues à 75MHz dans le chloroforme d avec le trichlorofluorométhane comme référence interne ; d) les deux isomères n'ont pas été séparés ; e) on observe (RMN ¹⁹F) la présence de l'autre régioisomère (2 %).

La réaction est bien de caractère ionique car, pour l'essai 4, l'addition d'AIBN ou de *t*-butyl-*p*-crésol ne provoque respectivement ni accélération ni ralentissement appréciable de la réaction. On remarque également la grande régiosélectivité due au substituant phényle (comparaison entre les essais 3 et 4, tableau 1).

On constate que la phénylsélenofluoruration d'alcynes monosubstitués est plus complexe. En effet, on observe dans le cas des alkylacétylènes la formation des deux régioisomères en faible quantité et de trois produits monofluorés diséleniés qui résultent d'une deuxième addition formelle de PhSeF suivie d'une *trans*-élimination de HF (tableau 2). Le dérivé disélenié majoritaire peut être formé à partir des deux produits de mono-addition. L'ouverture majoritaire des deux ions épisélenonium correspond à l'attaque du fluorure sur le carbone porteur du groupe phénylséleno ; la même régiosélectivité, induite par un atome d'oxygène, est observée lors de la phénylsélenénylation d'acétates d'énols (13) :



Dans le cas du phénylacétylène, le noyau aromatique conduit à une nette régiosélectivité et deux produits peuvent être isolés : un produit de mono-addition et un produit de di-addition correspondant tous les deux à une attaque du fluorure sur le carbone benzylique.

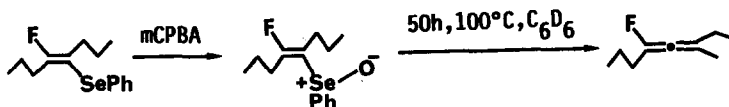
On peut également préciser que les vitesses de la première et de la deuxième addition formelle de PhSeF sont voisines ; en effet, l'utilisation de 0,9 équivalent de NPSF conduit à la formation simultanée des produits **1**, **2** et **3** dans les cas A et B (les produits **4** et **5** n'étant décelables qu'à l'état de traces) ainsi que des produits **1** et **4** dans le cas C (l'examen par RMN ^{19}F du produit brut permet de mettre en évidence une faible quantité d'un produit qui n'a pu être isolé mais qui paraît correspondre à l'isomère Z de **1C**). A notre connaissance de telles di-additions n'ont jamais été décrites par action d'halogénures de phénylsélényle sur les alcynes.

Tableau 2 : Phénylsélenofluoruration d'alcynes monosubstitués par action du NPSF^{a)} en présence de TFTEA dans le dichlorométhane.

alcynes	produits	rendements % ^b			durée (h) (température°C)			δ RMN ^{19}F ^c		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
R-C≡CH A: R = n-butyle B: R = n-hexyle C: R = phényle		11 ^d	6,5 ^d	30				-84	-84	-89
		7 ^d	1 ^d					-106	-106	
		28	48		120 (25)	24 (45)	7 (50)	-71	-71	
		4 ^e	5 ^e	43				-66	-66	-60
		4 ^e	5 ^e					-67	-67	

a) 3 équivalents par rapport à l'alkyne ; b) Rendements après purification par chromatographie ; c) valeurs obtenues à 75 MHz dans le chloroforme d avec le trifluorométhane comme référence interne ; d,e) produits non séparables.

A titre d'exemple, les composés obtenus dans les essais 4 et 5 du tableau 1 ont été réduits ($\text{Ph}_3\text{SnH/AIBN}$, benzène, 85°C , 3 h) et conduisent aux fluorures vinyliques correspondants dans lesquels le substituant phénylsélénio est remplacé par un hydrogène avec des rendements respectifs de 55 % et 60 %. Le produit issu de l'essai 1 du tableau 1 a pu être oxydé en sélénoxyde (*m*-CPBA) puis soumis à une *cis*-élimination thermique en présence de DABCO (14) pour conduire au fluoroallène correspondant avec 60 % de rendement (déterminé par RMN du mélange réactionnel) :



Des travaux sont en cours concernant la phénylsélenofluoruration d'alcynes fonctionnalisés, en particulier à partir d'alcools propargyliques pour définir les critères de régiosélectivité. Les conditions d'acidité relativement douces de la réaction permettent d'envisager son utilisation sur des composés acido-sensibles tels que les acétals acétyléniques.

La structure des composés des tableaux 1 et 2 a été établie par RMN ^{19}F (75 MHz), ^1H (300 MHz) et ^{13}C (75 MHz).

Références et notes

- 1 - E.G. KATAEV et T.G. MANNAFOV, *J. Org. Chem. (USSR)*, **6**, 1959 (1970) ;
E.G. KATAEV, T.G. MANNAFOV et O.O.I. SAIDOV, *J. Org. Chem. (USSR)*, **7**, 2229 (1971) ;
E.G. KATAEV, T.G. MANNAFOV et Yu.Yu. SAMITOV, *J. Org. Chem. (USSR)*, **11**, 2324 (1974).
- 2 - D.G. GARRATT, P.L. BEAULIEU et V.M. MORISSET, *Canad. J. Chem.*, **59**, 927 (1981).
- 3 - C.N. FILER, D. AHERN, R. FAZIO et E.J. SHELTON, *J. Org. Chem.*, **45**, 1313 (1980).
- 4 - G.H. SCHMID et D.G. GARRATT, *Tetrahedron Letters*, **46**, 3991 (1975).
- 5 - H.J. REICH, *J. Org. Chem.*, **39**, 428 (1974).
- 6 - T.G. BACK, M. VIJAYA KRISHNA et K. RAMAN MURALIDHARAN, *Tetrahedron Letters*, **28**, 1737 (1987) ;
- T.G. BACK, M. VIJAYA KRISHNA et K. RAMAN MURALIDHARAN, *J. Org. Chem.*, **54**, 4146 (1989).
- 7 - T. TORU, S. FUJITA et E. MAEKAWA, *JCS Chem. Comm.*, 1082 (1985).
- 8 - G. HAUFE, G. ALVERNHE, D. ANKER, A. LAURENT et C. SALUZZO, *Tetrahedron Letters*, **29**, 2311 (1988).
- 9 - C. SALUZZO, G. ALVERNHE, D. ANKER et G. HAUFE, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
- 10 - Ce complexe, dont la composition est $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$, a été décrit par FRANZ (11) ; il est commercialisé par les Sociétés ALDRICH, FLUKA et MERCK. Bien qu'assez peu nucléophile (12) en tant que donneur de fluorure, il est peu acide contrairement au complexe pyridine, 9HF . Il peut être manipulé dans des récipients en pyrex mais il est préférable de l'utiliser dans des récipients en polyéthylène ou en polypropylène.
- 11 - R. FRANZ, *J. Fluorine Chem.*, **15**, 423 (1980).
- 12 - D. PICQ et D. ANKER, *Carbohydr. Res.*, **166**, 309 (1987).
- 13 - D.L.J. CLIVE, *Tetrahedron*, **34**, 1049 (1978) et références citées.
- 14 - T.G. BACK, S. COLLINS, U. GOKHALE et K-W. LAW, *J. Org. Chem.*, **48**, 4776 (1983).