

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE PAR VOIE ORGANOMETALLIQUE DE NOUVEAUX BENZODISELENOHETEROCYCLES

Ph. Meunier^a; B. Gautheron^a; A. Mazouz^a

^a Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associe au CNRS (UA 33), Faculté des Sciences, Dijon, France

To cite this Article Meunier, Ph. , Gautheron, B. and Mazouz, A.(1987) 'SYNTHESE PAR VOIE ORGANOMETALLIQUE DE NOUVEAUX BENZODISELENOHETEROCYCLES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 33: 1, 33 — 36

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708074279

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074279>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE PAR VOIE ORGANOMETALLIQUE DE NOUVEAUX BENZODISELENOHETEROCYCLES

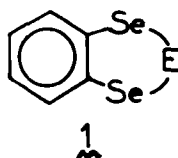
Ph. MEUNIER, B. GAUTHERON et A. MAZOUZ

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (UA 33), Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel 21100 Dijon (France)

(Received November 20, 1986; in final form January 13, 1987)

The reaction between difunctional electrophiles and o-phenylenediselenobis-tertiobutylzirconocene (2) leads to new diselenium benzoheterocyclic compounds. In some cases (weak electrophiles), the direct reaction does not take place and the reagent has to be reacted with the potassium diselenolate obtained from the cleavage of 2 by t-BuOK.

Les dérivés organosélénisés acycliques et cycliques présentent un très grand intérêt dans des domaines extrêmement variés comme par exemple les conducteurs organiques¹ et la pharmacologie.² Cet intérêt incita les chimistes à trouver et développer de nouvelles voies d'accès à ces composés.³ Cependant, il apparaît à l'examen des diverses publications qu'il n'existe pas de méthode générale de préparation des systèmes hétérocycliques disélénisés 1.



Récemment,⁴ nous avons décrit une méthode d'accès aux dérivés disubstitués du benzène o-disélenol qui fait intervenir un complexe organométallique. Nous avons étendu l'exploitation de la méthode et nous montrons dans la présente communication nos premiers résultats concernant la synthèse d'une grande variété de molécules hétérocycliques 1 en utilisant l'action d'électrophiles bifonctionnels sur l'o-benzènedisélénato-bis(η^5 -butylcyclopentadiényl)zirconium (IV) (2).

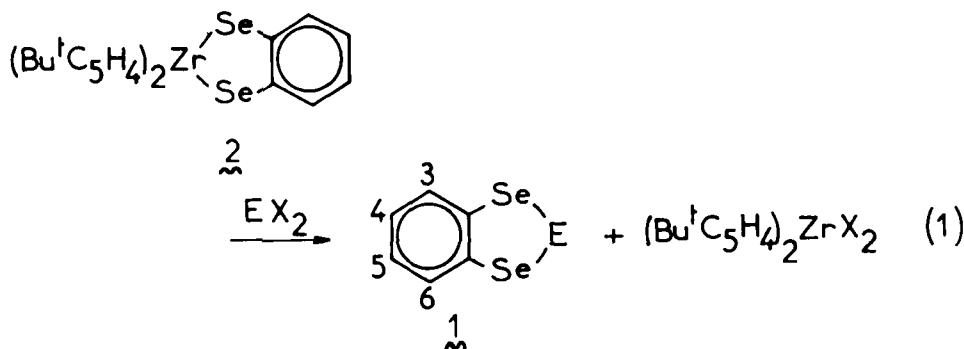


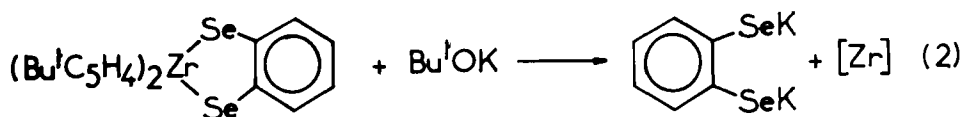
TABLEAU I
Caractéristiques des composés 1

Composé 1	EX ₂	RMN ¹ H ^a	M ^{±b} (abondance %)	ν _{CO} ^c	Rdt %	F (°C)
1a	Cl ₂ SnPh ₂	6.98(dd, 2H, H-4, H-5), 7.48(m, 6H, Ph), 7.65(dd, 2H, H-3, H-6), 7.78(m, 4H, Ph) 7.11(dd, 2H, H-4, H-5), 7.23(m, 3H, Ph), 7.56(m, 4H, Ph, H-3, H-6)	510 (9) 344 (51)		70	137
1b	Cl ₂ PPh	3.51(s, 2H, CH ₂), 7.20(m, 2H, H-4, H-5), 7.44(m, 1H, H-6), 7.68(m, 1H, H-3) 3.43(s, 4H, CH ₂), 7.30(dd, 2H, H-4, H-5), 8.02(dd, 2H, H-3, H-6)	278 (26) 292 (21)	1688	65	huile
1c	ClCH ₂ COCI	7.17-8.02(m, Ph, H-3, H-6) 4.30(s, 4H, CH ₂), 7.02(m, 6H, Ph, H-4, H-5), 7.60(m, 2H, H-3, H-6)	368 (61) 340 (17)	1683	67	121
1d	CH ₂ CCOCH ₂ Cl			1662	60	218
1e	C ₆ H ₄ (COCl) ₂ -ortho				60	138
1f	C ₆ H ₄ (CH ₂ Cl) ₂ -ortho					
1g	 BrH ₂ C CH ₂ Br	3.93(s, 4H, CH ₂), 6.93-7.35(m, 8H, H-3 à H-6 et H-bithiophène)	428 (10)		57	110
1h	CICOC ₃ H ₄ FeC ₃ H ₄ COCI ^d	4.67(pt, 4H, C ₃ H ₄), 5.03(pt, 4H, C ₃ H ₄), 7.44(dd, 2H, H-4, H-5), 7.88(dd, 2H, H-3, H-6) 4.43(s, 2H, CH ₂), 7.02(dd, 2H, H-4, H-5) 7.27(dd, 2H, H-3, H-6)	476 (19) 250 (40)	1664 1684	10	242
1i	CH ₂ I ₂	7.27(dd, 2H, H-3, H-6) 3.30(s, 4H, CH ₂), 7.06(dd, 2H, H-4, H-5), 7.48(dd, 2H, H-3, H-6)	264 (30)		60	huile
1j	Br(CH ₂) ₂ Br				56	huile

^a Solvant CDCl₃ (δ ppm), référence interne TMS, 28°C (dd = double doublet, m = multiplet, s = singulet, pt = pseudotriplet).
^b Ion moléculaire, impact électronique, 70 eV.
^c Infra-rouge, suspension dans KBr en cm⁻¹.
^d C₃H₄ = ligand cyclopentadiényle.

Pour illustrer la méthode décrite, nous avons fait réagir des électrophiles très diversifiés et les principales caractéristiques des hétérocycles obtenus sont résumées dans le tableau I.

La réaction (1) ne peut toutefois pas être utilisée avec les électrophiles faibles (diiodométhane et dibromo-1,2 éthane par exemple). Dans ce cas, nous avons transformé **2** en benzènedisélénotate de potassium (Equation 2) avant de faire réagir l'électrophile (Equation 3).



$$\begin{array}{l}
 \text{C}_6\text{H}_4(\text{SeK})_2 \xrightarrow{\text{CH}_2\text{I}_2} \text{1i} + 2\text{KI} \\
 \text{C}_6\text{H}_4(\text{SeK})_2 \xrightarrow{\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}} \text{1i} + 2\text{KBr}
 \end{array}
 \quad (3)$$

jusqu'à maintenant de préciser le devenir de la partie métallocénique du réactif de départ.

Le sel de potassium obtenu dissous dans 40 cm³ de THF est traité par l'électrophile convenable comme mentionné ci-dessus.

Par cette méthode, nous avons pu isoler les deux composés **1i** et **1j** (tableau I).

Les résultats analytiques sont obtenus avec une précision de 0.3% sur les éléments carbone et hydrogène et d'environ 1% sur le sélénium. Les caractéristiques spectrales des divers composés **1** sont en parfait accord avec les structures proposées.

Les spectres de masse montrent des amas isotopiques identiques à ceux simulés par un programme de calcul. Les spectres de RMN protonique comportent tous deux doublets qui traduisent l'existence d'un système de spins du type AA'XX' caractéristique d'un groupement phényle ortho-disubstitué. Dans quelques cas, cependant, ces signaux sont masqués par ceux du reste de la molécule. Les spectres IR sont compatibles avec la présence de vibrateurs carbonyles.

Les deux méthodes décrites permettent de préparer très simplement une large gamme de squelettes composés d'un hétérocycle disélénié orthocondensé à un noyau benzénique.

REFERENCES

1. Consulter par exemple: S. Es-Seddiki, G. Le Coustumer, Y. Mollier et M. Devaud, *Tetrahedron Letters*, 2771 (1981); V. Y. Lee, E. M. Engler, R. R. Schumaker et S. S. P. Parin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 235 (1983).
2. Par exemple: P. Srivastava et R. Robins, *J. Med. Chem.*, **26**, 445 (1983); D. Streeter et D. Robins, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **115**, 544 (1983); B. M. Goldstein, F. Takusagawa, H. M. Berman, P. Srivastava et R. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 1395 (1985).
3. Par exemple: J. V. Weber, P. Faller, G. Kirsch et M. Schneider, *Synthesis*, 1044 (1984); H. J. Cristau, B. Chabaud, R. Labaudinière et H. Cristol, *Organometallics*, **4**, 657 (1985); L. Engman et J. S. E. Hellberg, *J. Organomet. Chem.*, **296**, 357 (1985); K. Lerstrup, M. Lee, F. M. Wiygul, T. J. Kistenmacher et D. O. Cowan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 294 (1983).
4. P. Meunier, B. Gautheron et A. Mazouz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 424 (1986).