

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 DIRECTE DE METHYL-3 ET DE DIMETHYL-2,4 SELENOPHENES ET TELLUROPHENES

Jean-Marie Catel<sup>a</sup>; Clément Mahatsekake<sup>a</sup>; Claude Andrieu<sup>a</sup>; Yves Mollier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des composés thioorganiques, Unité associée au C.N.R.S. n° 480, I.S.M.Ra., Université de Caen, Caen, Cedex

**To cite this Article** Catel, Jean-Marie , Mahatsekake, Clément , Andrieu, Claude and Mollier, Yves(1987) 'SYNTHESE DIRECTE DE METHYL-3 ET DE DIMETHYL-2,4 SELENOPHENES ET TELLUROPHENES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 34: 3, 119 — 121

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648708074315

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074315>

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.

## SHORT COMMUNICATION

### Synthese Directe de Methyl-3 et de Dimethyl-2,4 Selenophenes et Tellurophenes

JEAN-MARIE CATEL, CLÉMENT MAHATSEKAKE,  
CLAUDE ANDRIEU et YVES MOLLIER

*Laboratoire des composés thioorganiques, Unité associée au C.N.R.S. n° 480,  
I.S.M.Ra., Université de Caen, 14032 Caen Cedex*

(Received March 15, 1987)

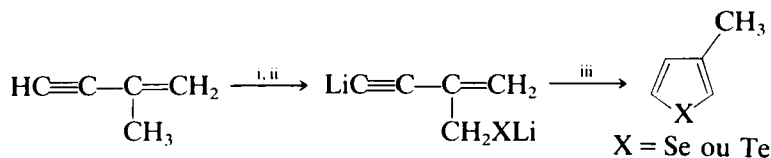
3-Methyl and 2,4-dimethyl selenophenes and tellurophenes can be prepared in a convenient synthesis from acetylenic chlorohydrins without the need for hydrogen selenide and telluride.

Dans le domaine des polymères conducteurs, le polythiophène et surtout le poly(méthyl-3 thiophène) ont révélé des propriétés physicochimiques très intéressantes: bonne conductivité électrique à l'état dopé, plus grande stabilité à l'air que le polyacétylène, facilité de dopage et de dédopage.<sup>1,2,3</sup>

Depuis 1982, de très nombreux articles ont été consacrés à ce sujet. En collaboration avec G. Tourillon (laboratoire Lure-Orsay), nous nous sommes proposé de poursuivre les investigations dans la série du sélénophène et du tellurophène. Le poly(méthyl-3 sélénophène) présente en outre l'intérêt de préciser le mécanisme de conduction grâce à l'observation des spectres Xanes et Exafs au seuil du sélénium. C'est pourquoi nous avons été amené à rechercher des méthodes simples permettant d'obtenir des monomères très purs.

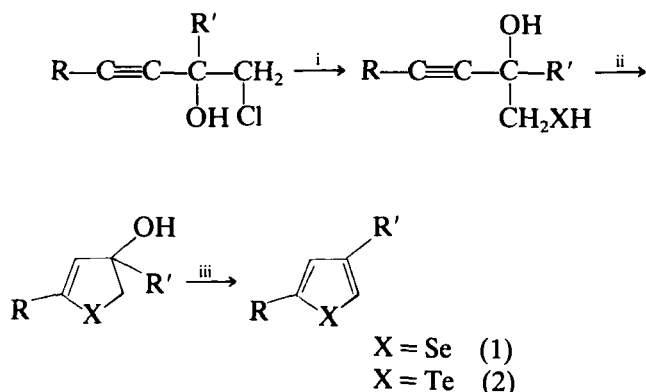
La synthèse du méthyl-3 sélénophène (**1b**) à partir de l'hétérocycle non substitué nécessite cinq étapes;<sup>4,5</sup> cette méthode a été utilisée récemment par G. Dian, B. Barbey et B. Decroix<sup>6</sup> pour accéder au polymère par électrochimie. L. Brandsma *et al.*<sup>7</sup> ont décrit un accès direct au composé (**1b**) ainsi qu'à son homologue telluré (**2b**) par action du sélénium ou du tellure sur le dérivé dilithié de l'isoprénylacétylène.

Cependant le prix élevé des réactifs et la mise en oeuvre délicate, notamment



#### Schéma 1: Réactifs

- i) BuLi-tBuOK puis LiBr
- ii) Se (rouge) ou Te (gris)
- iii) tBuOH-HMPT, chauffage



i) NaXH  
 Schéma 2: Réactifs ii) KOH  
 iii) AcOH/EtOH (1/8) chauffage

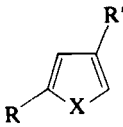
sur de grandes quantités, de cette méthode nous ont conduit à envisager une approche différente.

D'après F. Perviev *et al.*<sup>8</sup> la synthèse de dialkyl-2,4 sélénophènes peut être réalisée par cyclisation d'époxydes acétyléniques par l'hydrogène sélénié. Nous avons alors envisagé d'utiliser des précurseurs de ces époxydes, les chlorhydrines acétyléniques. A partir de ces chlorhydrines diversement substituées le chalcogène peut être introduit par simple substitution au moyen des ions nucléophiles hydrogénoséleniure<sup>9</sup> et hydrogénotellurure<sup>10</sup> facilement accessibles. On évite ainsi l'utilisation de l'hydrogène sélénié (et de l'hydrogène telluré) tout en gagnant une étape dans la synthèse.

Ensuite la cyclisation, par addition intramoléculaire sur la triple liaison, est réalisée en milieu basique.<sup>11</sup> L'alcool intermédiaire est enfin aisément déshydraté en milieu acétique. Les alcools conduisant aux hétérocycles (1b) et (2b) ont d'ailleurs été isolés et purifiés.

Cette méthode permet donc d'accéder aux méthyl-3 sélénophène (1b) et tellurophène (2b) selon un processus très simple avec des rendements com-

Dérivés du sélénophène (1) et du tellurophène (2)

<div style="text-align: center;">  </div>				
Composé	R	R'	Eb <sub>(lit.)</sub> °C/mmHg	Rdt %*
(2a)	H	H	91/100 <sup>12</sup>	10
(1b)	H	CH <sub>3</sub>	28/15 <sup>5</sup>	47
(2b)	H	CH <sub>3</sub>	72/14 <sup>5</sup>	40
(1c)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	157/740 <sup>13</sup>	45
(2c)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	78/12	50

\* Par rapport à la chlorhydrine en déshydratant l'alcool brut.

parables à ceux de L. Brandsma *et al.* Toutefois, il est surprenant de constater qu'elle est peu adaptée à la synthèse du tellurophène (**2a**) alors qu'elle constitue une méthode intéressante de synthèse directe de dialkyl-2,4 sélénophènes et tellurophènes.

## PARTIE EXPERIMENTALE

**Produits.** Les chlorhydrines acétyléniques sont préparées selon les indications de la littérature<sup>14</sup> par réaction des magnésiens acétyléniques avec le chloracétaldéhyde<sup>15</sup> ou la chloroacétone commerciale.

**Procédure générale.** Les opérations suivantes sont réalisées sous atmosphère inerte en utilisant des solvants préalablement distillés sous argon.

L'hydrogénosélénure de sodium et l'hydrogénéotellure de sodium sont préparés en solution dans 150 ml de DMF selon les indications de la littérature<sup>16</sup> à partir de 0,1 mole de chalcogène. A cette solution refroidie à 0°C on ajoute en 30 minutes 0,08 mole de chlorohydrine en solution dans 20 ml de EtOH. On laisse réagir 1 h à température ambiante avant d'ajouter environ 0,1 mole de potasse en poudre. On chauffe alors pendant 2 heures dans un bain d'huile à 100°C. Après refroidissement on jette dans l'eau et extrait à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau, séchée et concentrée.

L'alcool brut, repris par un mélange AcOH/EtOH (1/8) (100 ml pour 15 g) est chauffé à reflux pendant 2 heures. Après avoir jeté dans l'eau, extrait à l'éther, lavé, séché et concentré la phase étherée, le résidu est distillé sous vide.

**Caractérisation.** Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), en accord avec les structures et les données de la littérature, sont enregistrés respectivement sur un spectromètre Varian EM 360 à 60 MHz et sur un appareil Bruker WP 60 avec le TMS comme référence interne.

Composé (**2c**) RMN <sup>1</sup>H δ ppm: 2,1 (3H, s); 2,5 (3H, s); 7,1 (1H, s); 7,8 (1H, s).

RMN <sup>13</sup>C δ ppm: 116,0 (C5); 139,2 (C3); 142,0 (C2); 146,6 (C4).

## REFERENCES

1. G. Tourillon et F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173 (1982).
2. F. Garnier, G. Tourillon, J. Y. Barraud et H. Dexpert, *J. Mat. Sci.*, **20**, 2687 (1985).
3. M. Sato, S. Tanaka et K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 713 (1985).
4. J. Morel, C. Paulmier, M. Garreau et G. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4497 (1971).
5. S. Gronowitz, I. Johnson et A. B. Hornfeldt, *Chem. Script.*, **7**, 111 (1975).
6. G. Dian, B. Barbey et B. Decroix, *Synt. Met.*, **13**, 281 (1986).
7. W. Kulik, H. O. Verkruijsse, R. L. P. de Jong, H. Hommes et L. Brandsma, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2203 (1983).
8. F. Ya. Perviev, N. I. Kudryashova et D. N. Glebovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **26**, 3331 (1956).
9. D. L. Klayman et T. Scott-Griffin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 197 (1973).
10. D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, 1574 (1975).
11. M. R. Detty, B. S. Murray et M. D. Seidler, *J. Org. Chem.*, **47**, 1968 (1982).
12. F. Fringuelli et A. Taticchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, 1, 199 (1972).
13. Yu. K. Yur'ev, N. K. Sadovaya et M. A. Gal'bershtam, *Zh. Obshch. Khim.*, **28**, 620 (1958).
14. E. R. M. Jones, L. S. Kattebøl et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 4765 (1956).
15. R. Lespieau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **43**, 199 (1928).
16. A. Moradpour, V. Peyrussan, I. Johansen et K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **48**, 388 (1983).