

## OBTENTION DE SELENOPYSULTONES LORS DE L'OXYDATION DE THIO-1 CHROMENES PAR LE DIOXYDE DE SELENIUM

J. VAN COPPENOLLE<sup>a</sup> et M. RENSON\*

Institut de Chimie Organique, Université de Liège, 1 Bis, quai Roosevelt, 4000 Liege, Belgique

(Received in France 7 January 1975; Received in the UK for publication 17 March 1975)

**Abstract**—Selenium dioxide oxidation of 1-thiochromene leads to 3-formyl (5,6)benzo-1,2 thiaseleninne-1,1-dioxide, which is a representative of a hitherto unknown class of heterocyclic compounds. Pyrolysis of this compound leads to 2-formyl benzo(b)selenophen, by loss of sulphur dioxide. The reaction can be applied to other 1 thiochromenes but no similar behaviour has been observed for their selenium isologues.

**Résumé**—Dans certaines conditions opératoires, l'oxydation du thio-1 chromène par le dioxyde de sélénium permet d'obtenir la formyl-3 benzo(5,6) thiasélinne-1,2 1,1-dioxyde, représentant une classe encore inconnue de composés hétérocycliques. Cette substance perd SO<sub>2</sub> par pyrolyse, et mène au formyl-2 benzo(b)sélinophène. La réaction peut être étendue à d'autres chromènes soufrés, mais n'a pas d'équivalent dans la série séléniée.

L'oxydation du thio-1 chromène **1** par SeO<sub>2</sub> dans différentes conditions opératoires fournit généralement un mélange de substances, notamment la thio-1 coumarine, la thio-1 chromone, la [benzo(b)thiényl-2']-2 thio-1 chromone, le dithiocinnamaldehyde et le formyl-2 benzo(b)thiophène.<sup>1,2</sup> Les rendements relatifs de ces divers composés dépendent étroitement d'un certain nombre de paramètres expérimentaux (température, durée de réaction, nature du solvant, rapport moléculaire oxydant/substrat).

Dans le cas particulier de l'oxydation dans la pyridine à température ordinaire, une substance nouvelle peut être isolée, qui présente une température de fusion de 150°. Sa teneur relativement faible en carbone (39.86%) et en hydrogène (2.26%) laisse supposer une insertion dans la molécule, de sélénium provenant de l'agent d'oxydation; le dosage du soufre (11.93%) et du sélénium (28.93%) confirme cette hypothèse. Le spectre infra-rouge de la substance présente une analogie très marquée avec celui d'un cinnamaldehyde. ( $\nu_{C=O} = 1660 \text{ cm}^{-1}/\text{KBr}$ ).

Le spectre de <sup>1</sup>H-RMN (Tableau 2) confirme la

présence d'une fonction aldéhyde (signal déblindé à  $\delta = 9.70 \text{ ppm}$ ); un autre signal très déblindé ( $\delta = 8.95 \text{ ppm}$ ) est visible. Le spectre de masse fait apparaître, comme prévu, la répartition isotopique du sélénium. D'autre part, on constate que l'espèce correspondant au pic moléculaire M ( $m/e = 274, ^{80}\text{Se}$ ) se fragmente en deux autres de masses 210 ( $^{80}\text{Se}$ ), et 64, cette dernière correspondant au dioxyde de soufre. La dégradation 274→210 est confirmée par la présence d'un pic métastable centré sur  $m/e \approx 161$  (calc 160.9). D'autre part, le fragment de masse 210 présente le même schéma de fragmentation ultérieure que le formyl-2 benzo(b)sélinophène.<sup>3</sup> Par ailleurs, la pyrolyse de la substance mène effectivement au formyl-2 benzo(b)sélinophène avec dégagement de SO<sub>2</sub>. La formule brute est donc C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>SSe.

A partir des données qui précèdent, trois structures **2**, **3**, **4** (Schéma 1) peuvent être avancées a priori. La structure **4** est éliminée sur des bases expérimentales; la pyrolyse du produit d'oxydation du méthyl-8 thio-1 chromène permet d'isoler le formyl-2 méthyl-7 benzo(b)sélinophène, identifié par synthèse sûre, et non le méthyl-4 isomère, comme ce devrait être le cas. La

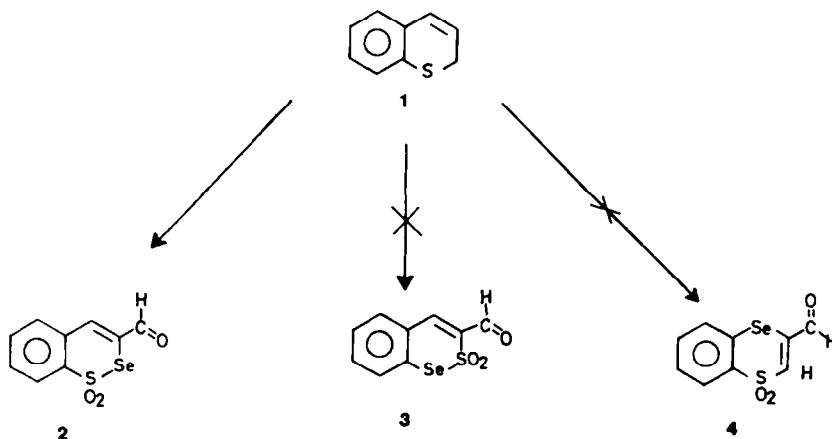


Schéma 1.

<sup>a</sup> Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

structure 3, elle aussi, est en contradiction avec le comportement habituel du thio-1 chromène,<sup>1</sup> en ceci qu'elle résulterait d'une rupture de la liaison carbone aromatique-soufre, dans des conditions où la liaison carbone aliphatique-soufre, plus labile, resterait intacte.

On se trouve donc ramené à la structure 2, qui est celle d'une sélénopysultone (fonction chimique jusqu'ici inconnue) (formyl-3 benzo [5,6]thiaséleninone-1,2 dioxyde-1,1. Cette structure a été confirmée d'une manière définitive par le schéma de diffraction X (l'étude de rayons X fera l'objet d'une publication séparée).

La réaction d'obtention de la sélénosultone peut être étendue, avec un rendement comparable, à des thio-1 chromènes méthylés dans l'homocycle.

Il est à remarquer que dans tous les cas, le rendement est défavorisé par une augmentation de température, en raison de la compétition cinétique avec d'autres chemins réactionnels.

Par contre, ce rendement est nettement amélioré par l'augmentation du rapport molaire  $\text{SeO}_2$ /chromène; cette augmentation permet, parallèlement, de réduire considérablement la durée de réaction (Rdt: 12% en 15 jours pour un rapport 2/1; 35% en 3 jours pour un rapport 4/1).

Les Tableaux 1 et 2 rendent compte, respectivement, des résultats d'analyse et des données RMN correspondant aux substances obtenues. La formyl-3 sélénosultone 2 peut être transformée, par des méthodes classiques, en

Tableau 1.

R	Formule brute	F	Analyses			
			% calculé		% trouvé	
			F	C	H	C
H	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{SSe}$	150°	39.56	2.19	39.8	2.2
2,4 DNP†	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6\text{SSe}$	302°	39.71	2.21	39.5	2.1
$\text{CH}_3$ -6	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{SSe}$	144°	41.81	2.79	41.8	2.7
$\text{CH}_3$ -7	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{SSe}$	135°	41.81	2.79	41.9	2.7
$\text{CH}_3$ -8	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{SSe}$	149°	41.81	2.79	41.9	2.7
Di $\text{CH}_3$ -5,8	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SSe}$	155°	43.85	3.32	43.9	3.4
Di $\text{CH}_3$ -6,7	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SSe}$	171°	43.85	3.32	43.9	3.4
Di $\text{CH}_3$ -6,8	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{SSe}$	151°	43.85	3.32	43.9	3.1

†Dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Tableau 2. Spectres RMN des sélénosultones†

R	$\text{H}_{\text{a,b}}$	$\text{H}_c$	
—	9.70	8.05	$\text{H}_c + \text{H}_b + \text{H}_7 + \text{H}_8$ : de 7.59 à 7.85
$\text{CH}_3$ -6	9.67	7.98	$\text{H}_c$ : 7.45; $(\text{CH}_3)_b$ : 2.48; $\text{H}_7$ : 7.49; $\text{H}_8$ : 7.89; $J_{7,8} = 8.8$ Hz
$\text{CH}_3$ -7	9.67	8.00	$\text{H}_c + \text{H}_b$ : 7.52; $(\text{CH}_3)_7$ : 2.48; $\text{H}_8$ : 7.82
$\text{CH}_3$ -8	9.68	7.98	$\text{H}_c + \text{H}_b + \text{H}_7$ : de 7.41 à 7.51; $(\text{CH}_3)_8$ : 2.75
Di $\text{CH}_3$ -5,8	9.72	8.18	$(\text{CH}_3)_5$ : 2.50; $\text{H}_b + \text{H}_7$ : 7.33; $(\text{CH}_3)_8$ : 2.69
Di $\text{CH}_3$ -6,7	9.64	7.94	$\text{H}_c$ : 7.39; $(\text{CH}_3)_6 + (\text{CH}_3)_7$ : 2.36; $\text{H}_8$ : 7.77
Di $\text{CH}_3$ -6,8	9.63	7.91	$\text{H}_c + \text{H}_7$ : 7.24; $(\text{CH}_3)_6$ : 2.38; $(\text{CH}_3)_8$ : 2.69

†100 MHz; solvant  $\text{CDCl}_3$ ; réf.: HMDS;  $\delta$  en ppm, J en Hz.

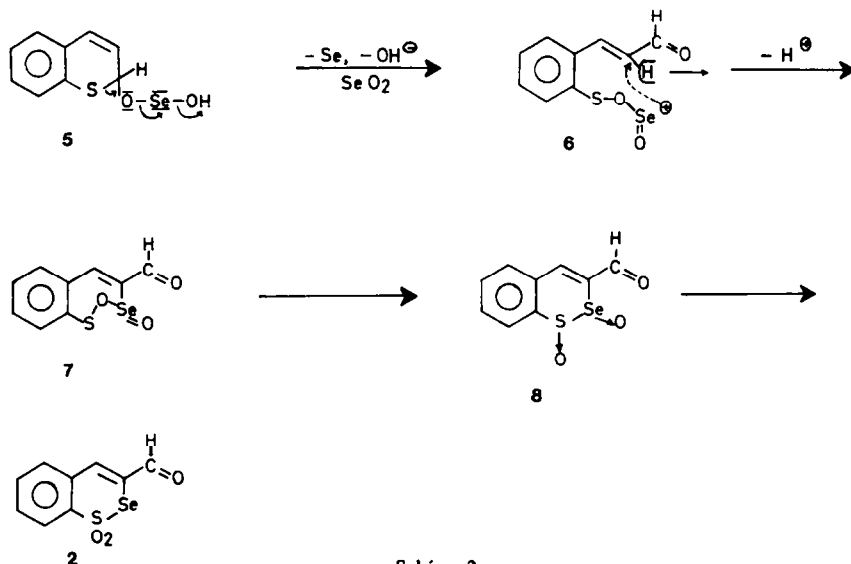


Schéma 2.

dérivés carboxylé et éthoxycarbonylé correspondants. Le dérivé carboxylé peut être simultanément décarboxylé et désulfonylé sous l'action de la chaleur en benzo(b)séléno-phène.

En fonction des données de la littérature relatives au mécanisme d'oxydation par  $\text{SeO}_2$ ,<sup>5</sup> on peut avancer comme premier stade de l'oxydation du thio-1 chromène l'intermédiaire 5 (Schéma 2). On peut dès lors supposer que l'action d'une nouvelle molécule de  $\text{SeO}_2$ , dont l'excès favorise la formation de 2, mènerait à une nouvelle espèce 6 dont la cyclisation conduirait à l'insertion du sélénium dans le cycle avec formation d'un intermédiaire 7, anhydride mixte d'un acide sulfénique et d'un acide séléniinique. De la même manière que les anhydrides sulféniques n'existent qu'avec la structure de thioisulfina-

tes  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{S}-\text{R}$ ,<sup>6</sup> l'intermédiaire 7 se réarrangerait immédiatement en un sulfoxyde-sélénoxyde 8, qu'une dismutation finale stabiliserait sous forme du sélénosulfonate, de la sélénosultone 2. C'est dans ce sens que doit se faire la dismutation. Il est bien connu en effet que la soufre atteint plus facilement que le sélénium l'état d'oxydation maximum.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### Synthèse des thio-1 chromènes

Elle est réalisée selon la méthode décrite pour les séléno-1 chromènes.<sup>7</sup>

##### Oxydation des thio-1 chromènes en séléno-sultones

A une solution de 0.05 mole de chromène dans 50 ml de pyridine, on ajoute d'un seul coup et en agitant vigoureusement 22 g (0.2 mole) de  $\text{SeO}_2$ . L'agitation est maintenue pendant 72 h à température ambiante. Le sélénium est éliminé par filtration. Le filtrat est versé sur un mélange  $\text{HCl}$ -glace pilée, et le produit de réaction est extrait au chloroforme. La phase organique est lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporée. La sultone est précipitée dans le résidu brut par agitation avec un peu de benzène, filtrée, puis recristallisée dans le benzène. Rendement: 35%.

##### Obtention de la carboxy-3 et de l'éthoxycarbonyl-3 sélénosultones

A une solution de 2.7 g (0.01 mole) de formyl-3 sélénosultone dans 150 ml d'éthanol, on ajoute en même temps, par

l'intermédiaire de deux entonnoirs à robinets, une solution de 3.4 g (0.02 mole) de  $\text{AgNO}_3$  dans 25 ml d'eau et une solution de 1.5 g de  $\text{NaOH}$  dans 25 ml d'eau. Il est essentiel que l'addition se fasse goutte à goutte et de manière à ce que le nitrate d'argent se trouve en léger excès par rapport à la soude pendant tout le temps de l'addition. On maintient l'agitation pendant 5 h à 20°. L'argent est éliminé par filtration, et le filtrat est acidifié par  $\text{HCl}$  dilué. L'acide précipité est filtré, lavé, et redissous dans une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cette solution est traitée au noir animal (à froid) et filtrée. L'acide est reprécipité, filtré, lavé, séché.

Rendement: 80%. F 270-277° (déc). Trouvé: C, 37.54; H, 2.1; Calculé pour  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{SSe}$ : C, 37.37; H, 2.08%.

L'ester éthylique est obtenu, de manière classique, en traitant l'acide par le butyldichlorométhyléther et en faisant réagir le chlorure d'acide formé avec l'éthanol absolu en présence de pyridine.

Rendement: 50% (principale impureté: benzo(b)séléno-phène). F 85°. Trouvé: C, 41.6; H, 3.2; Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SSe}$ : C, 41.64; H, 3.15%. RMN:  $\delta$  (ppm): 1.28 (t) ( $\text{CH}_3$ ); 4.33 (q) ( $\text{CH}_2$ ); J = 7 Hz; 7.5 à 7.8 ( $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_8$ ); 8.23 ( $\text{H}_9$ ); (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; HMDS).

**Remerciements**—Nous remercions M. P. Jacquignon (Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91-Gif-sur-Yvette, France), grâce à qui ont pu être réalisés les dosages de soufre et de sélénium et le spectre de masse de la sélénosultone, ainsi que M. le Prof. Durant (Facultés Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique), à qui nous devons l'étude radiocristallographique de cette substance.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>A. Ruwet, J. Meessen et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* **78**, 479 (1969).
- <sup>2</sup>J. Van Coppenolle et M. Renson, *Compt. Rend.* sous presse.
- <sup>3</sup>N. P. Buu-Hoi, M. Mangane, M. Renson et L. Christiaens, *J. Chem. Soc. (B)* 971 (1969).
- <sup>4</sup>"pysultone": en raison de l'analogie structurale avec l' $\alpha$ -pyrone, voir: W. E. Barnett, M. G. Newton et J. A. McCarmack, *J. Chem. Comm.* (1972) 264.
- <sup>5</sup>K. B. Wiberg et S. D. Nielsen. *J. org. Chem.* **29**, 3353 (1964); <sup>b</sup>E. N. Trachtenberg, C. H. Nelson et J. R. Carver, *J. Org. Chem.* **35**, 1653 (1970); <sup>c</sup>K. B. Sharpless et R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7154 (1972); <sup>d</sup>D. Arigoni, A. Vasella, K. B. Sharpless et H. P. Jensen, *Ibid.* **95**, 7217 (1973).
- <sup>6</sup>E. Vinkler et F. Klivenyi, *Acta Chem. Acad. Sci. Hung.* **11**, 15 (1957); *Chem. Abst.* **52**, 6242 (1958).
- <sup>7</sup>M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* **73**, 483 (1964); <sup>b</sup>J. M. Danze et M. Renson, *Ibid.* **75**, 169 (1966).