

UN NOUVEAU TYPE D'OUVERTURE DE SÉLÉNOPHÈNES CONDENSÉS

F. B. ITEKE, L. CHRISTIAENS et M. RENSON*

Institut de Chimie Organique, Université de Liège, 1 bis, quai Roosevelt, 4000 Liège, Belgium

(Received in France 9 October 1975; Received in the UK for publication 20 October 1975)

Résumé—Un cycle sélénophénique condensé peut s'ouvrir par interconversion sélénium-métal lorsque l'atome de sélénium est fixé en position α d'un hétérocycle pentaatomique aromatique, comme dans le sélénophéno[2,3-b] thiophène. Dans des composés tricycliques où un noyau thiophénique et un noyau sélénophénique sont [2,3-b] condensés, le noyau sélénophénique s'ouvre, qu'il soit en position centrale ou latérale. Quand le composé tricyclique renferme deux sélénophènes [2,3-b] condensés, seul le noyau central s'ouvre par interconversion. Les isomères [3,2-b] condensés correspondants ne subissent pas d'ouverture.

Abstract—A condensed selenophene ring can be opened by selenium-metal interconversion, when the selenium atom is α to a five-membered aromatic ring, as in selenopheno [2,3-b] thiophene. In tricyclic compounds bearing [2,3-b] condensed thiophene and selenophene rings, the selenophene ring opens, whether in central or in lateral positions. When the tricyclic compound bears two [2,3-b] condensed selenophene rings, only the central selenophene ring opens by interconversion. Corresponding [3,2-b] isomers do not undergo this ring opening.

Récemment nous avons décrit¹ la synthèse de six isostères sélénés du phénanthrène et nous avons étudié leur comportement vis-à-vis d'agents électrophiles.² Nous examinons ici leurs réactions avec les dérivés organolithiques.

Les isomères [3,2-b] condensés **1'**, opposés aux organolithiques (R = Me, n(Bu) et Ph) subissent uniquement la métallation normale en α de l'hétéroatome et conduisent, après carbonatation, aux acides correspondants **2'** déjà connus.¹ Les hétérocycles [2,3-b] condensés **1** ne donnent le même résultat qu'avec un réactif plus doux: le diisopropylamide de lithium.

Par contre, ils se comportent différemment avec les organolithiques.

Comportement du sélénophéno [2,3-b] [1] benzothiophène¹ **1a**

Le méthyllithium réagit à -80°C avec **1a** pour donner, après carbonatation et estérification au diazométhane de

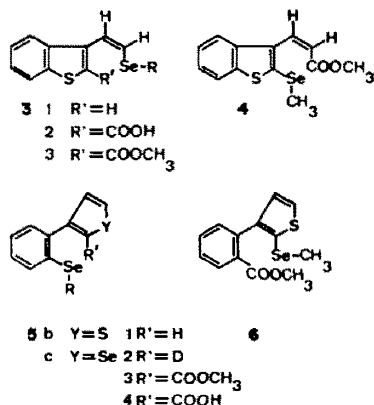
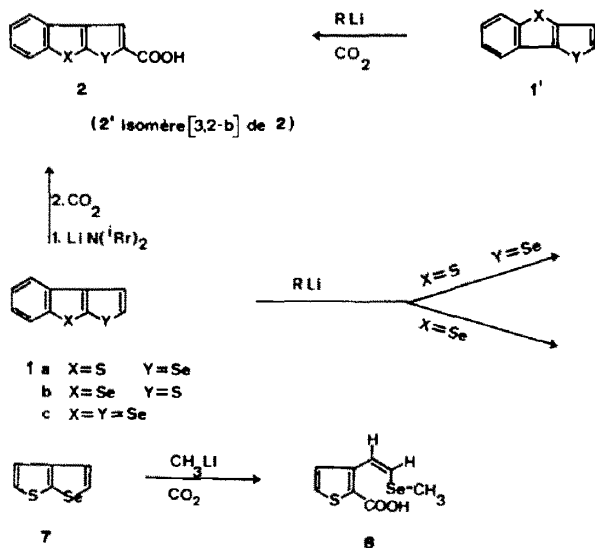
l'acide brut, un ester unique (CPV), de point de fusion 81° et différent de celui de l'acide **2a**.

A côté de quatre protons aromatiques, le spectre de RMN (δ) (C_6D_6 -HMDS) de cet ester montre la présence normale d'un OCH_3 (3.3 ppm), mais aussi d'un système AB ($\nu_A = 6.84$ ppm, $\nu_B = 7.18$ ppm, $J_{AB} = 11.8$ Hz) ainsi que d'un SeCH_3 inattendu (1.45 ppm, $^1J_{\text{Se-H}} = 11.2$ Hz).

Il y a donc eu ouverture du cycle sélénophénique et apparition d'une double liaison éthylénique de configuration cis.

La seule formule compatible avec ces données est celle de l'ester **3**, (R = Me) puisque son isomère **4**, également plausible, est déjà connu¹ et diffère du nouveau produit isolé.

Le spectre de masse (m/e 312 basé sur ^{76}Se) ainsi que l'analyse élémentaire (C, H) sont en accord avec la formule **3**, (R = Me). En confirmation, lorsqu'on hydrolyse le milieu réactionnel d'action de l'organolithique sans carbonater, on peut isoler quantitativement un seul produit qui a la structure **3**, (R = Me).



Son spectre de RMN (CCl_4 , HMDS) révèle (à côté de cinq protons aromatiques) un système AB ($\nu_A = 6.96$ ppm, $\nu_B = 6.50$ ppm, $J_{AB} = 10.5$ Hz) et un SeMe (2.08 ppm, $^1J_{77\text{Se-H}} = 11.2$ Hz). La partie B du système AB présente un couplage allylique ($J = 0.6$ Hz) avec H_2 comme le montre l'irradiation à 7.39 ppm, position du signal du H_2).

Métallation du [1] benzosélénolo [2,3-b] thiophène 1b

Nous avons alors examiné le comportement de 1b, possédant un sélénophène central. Ici encore, on n'isole qu'un seul ester de $F = 115^\circ\text{C}$ par métallation de 1b au moyen de MeLi puis action de $\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{N}_2$.

En RMN (C_6D_6 , HMDS) on observe, à côté de quatre protons aromatiques, un système AB ($\nu_2 = 6.76$ ppm, $\nu_3 = 6.68$ ppm, $J_{2,3} = 5.2$ Hz), un OMe (2.19 ppm) et un SeMe (1.67 ppm, $^1J_{77\text{Se-H}} = 13$ Hz). De nouveau, on a eu ouverture du cycle sélénophénique. La valeur de J_{AB} indique la présence d'un cycle thiophénique.

Les formules 5b3 ($R = \text{Me}$) et 6 sont a priori compatibles avec ces données puisque la spectrométrie de masse ($m/e = 312$ basé sur ^{80}Se) et l'analyse élémentaire (C, H) sont en accord avec une formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{SSe}$.

L'examen du spectre RMN de l'unique produit (CPV) obtenu par hydrolyse du milieu réactionnel sans carbonatation montre une importante complication du système de protons thiophéniques. Cette observation est en défaveur de 6, d'autant plus qu'en hydrolysant par D_2O le milieu réactionnel, la seule substance isolée montre à nouveau un système AB ($J = 5.2$ Hz) bien visible.

Une confirmation de la structure 5b3 ($R = \text{Me}$) a pu être trouvée en RMN du ^{13}C (TMS interne, CDCl_3 , δ). En effet, on retrouve, à côté de quatre carbones aromatiques C-H et quatre carbones quaternaires (non attribués), les carbones du MeSe (4.9 ppm), du MeO (49.8 ppm), du C_2 (129.3 ppm) et du C_3 (128 ppm).

De plus, la position du $\text{C}=\text{O}$ (160 ppm), est plus proche de celle du méthoxycarbonyl-2 thiophène (162 ppm) que de celle du benzoate de méthyle (166 ppm), ce qui constitue un élément supplémentaire en faveur de la formule 5b3 ($R = \text{Me}$).

Métallation de 1c

Enfin, nous avons examiné le cas de l'hétérocycle 1c à deux cycles sélénophéniques. Comme ci-dessus le seul ester de $F: 122^\circ$ obtenu présente en RMN (CDCl_3 , HMDS), à côté de quatre protons aromatiques, un système AB ($\nu_2 = 8.15$ ppm, $\nu_3 = 7.24$ ppm, $J_{2,3} = 5.6$ Hz), un OMe (2.01 ppm) et un SeMe (1.85 ppm, $^1J_{77\text{Se-H}} = 12$ Hz).

On observe de nouveau l'ouverture d'un seul cycle. Le déblindage de H_2 et H_3 par rapport à 5b3 ($R = \text{CH}_3$) ainsi que la valeur de $J_{2,3}$ sont en faveur d'un cycle sélénophénique restant. La spectrométrie de masse (pic parent à $m/e = 360$ basé sur ^{80}Se , présence de deux atomes de sélénium par molécule) et l'analyse élémentaire (C, H) sont en accord avec une formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}_2$. Par une étude parallèle à celle conduite ci-dessus en B, nous avons montré que l'ester obtenu a bien la structure 5c3 ($R = \text{Me}$).

DISCUSSION

Nous avons enfin réalisé la métallation de 1 par le n-butyllithium et le phényllithium. Dans chaque cas, nous avons isolé un seul produit d'ouverture 3 ou 5 ($R = n\text{Bu}$ ou Ph). Il semble donc que cette réaction d'ouverture d'un sélénophène paraïllement condensé soit générale.

Il faut cependant que l'atome de sélénium qui subit l'interconversion soit "géminal" par rapport à un autre atome de soufre ou sélénium puisqu'il est bien connu que le dibenzosélénophène se métalle normalement,² de même que les isomères [3,2-b] du type 1'.

Nous avons pu appliquer également cette réaction d'ouverture au sélénolo [2,3-b] thiophène.⁴ Ce dernier, opposé au méthyllithium donne 8 (78%; $F: 165^\circ$); RMN (acétone d_6 , HMDS, δ): H_A (7.57 ppm), H_B (6.68 ppm), J_{AB} (12.40 Hz), H_4 et H_5 (7.40 ppm), SeMe (2.16 ppm, $^1J_{77\text{Se-H}} = 12$ Hz).

En fait cette réaction d'ouverture n'est qu'un cas particulier intéressant de la réaction d'interconversion sélénium-métal déjà mise en évidence en 1949 par Gilman,⁵ qui avait obtenu de l'acide benzoïque en traitant le sélénioanisole par le n-butyllithium et l'anhydride carbonique.

Plus récemment^{6,7} des auteurs russes ont métallé les méthylsélénio-2 furanne, thiophène et sélénophène par le n-butyllithium. Ils obtiennent après carbonatation les acides carboxyliques correspondants en position 2. Par contre, et ceci est à rapprocher de la métallation des isomères [3,2-b] condensés 1', ces chercheurs ne signalent aucune désélénisation avec le méthylsélénio-3 thiophène.⁸

Tout récemment⁹ une étude similaire a été réalisée sur des méthylsélénio benzo[b]furannes, thiophènes et sélénophènes. Les résultats enregistrés montrent que lorsque le groupement SeMe est fixé en position 2, il subit très aisément l'interconversion sélénium-métal, tandis que lorsqu'il se trouve en position 3, la molécule peut se métaller normalement en position 2, alors que l'interconversion sélénium-métal en 3 est très minime.

C'est cependant la première fois à notre connaissance qu'une interconversion sélénium-métal est mise en évidence dans un cycle aromatique. La condition d'ouverture semble être que le sélénium soit fixé sur une position où la métallation et l'interconversion halogène-métal sont connus pour être favorisés.

L'interconversion soufre-métal est par contre nettement plus difficile puisque le thiéno [2,3-b] benzothiophène [1] se métalle normalement sans ouverture.¹⁰ Ce n'est que lorsque la liaison carbone-soufre est affaiblie, comme dans les S,S dioxides de dibenzothiophènes¹¹ ou les ions dibenzothiophéniums¹² qu'a lieu l'interconversion soufre-métal.

Les extensions possibles et le mécanisme de cette réaction d'ouverture sont à l'étude dans notre laboratoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les nouveaux produits isolés présentent une analyse (C, H) correcte.

Métallation

La métallation de 1' est conduite au sein de l'éther à reflux, celle de 1 dans le même solvant à -80°C .

Nous avons utilisé des quantités molaires d'agent métallant.

Les produits décrits sont obtenus avec un rendement quantitatif. Les différents esters d'ouverture ont été recristallisés dans un mélange hexane-benzène.

Remerciements—Nous remercions vivement le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'aide matérielle accordée à notre laboratoire. L'un de nous (F.B.I.) remercie l'Office belge de Coopération au Développement (O.C.D.), ainsi que le gouvernement de la République du Zaïre pour l'octroi d'une bourse d'étude. Les auteurs remercient également le Centre de RMN de l'Université de Liège, grâce auquel ils ont pu déterminer les spectres de RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹E. Iteke, L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4767 (1972).
- ²F. B. Iteke, L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 1975, sous presse.
- ³W. J. Burlant et E. S. Gould, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5775 (1954).
- ⁴A. Bugge, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1823 (1969).
- ⁵H. Gilman et F. J. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4064 (1969).
- ⁶Ya. Gol'dfarb, V. P. Litvinov et A. N. Sukyasyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 2585 (1967); *Chem. Abstr.* **69**, 59017 (1968).
- ⁷V. P. Litvinov, A. N. Sukyasyan et Ya. Gol'dfarb, *Khim. Geter. Soed.* 466 (1972); *Chem. Abstr.* **77**, 61726 (1972).
- ⁸Ya. Gol'dfarb, V. P. Litvinov et A. N. Sukyasyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1296 (1971); *Chem. Abstr.* **75**, 140592 (1971).
- ⁹A. N. Sukyasyan, V. P. Litvinov et Ya. Gol'dfarb, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* 1345 (1970).
- ^{9a}A. Tadino, Thèse de doctorat, Université de Liège (1973), Thèse annexe.
- ¹⁰N. Chapman, C. Hugues et R. Scrowston, *J. Chem. Soc. (C)*, 463 (1971).
- ¹¹M. Hori, T. Kataoka, H. Shimizu et M. Meyagaki, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* **22**, 1711 (1974).
- ¹²M. Hori *et al.*, *Ibid.* **22**, 2014 (1974).