



HAL
open science

Contribution à l'étude des hétérocycles tellurés

Roger Close

► **To cite this version:**

Roger Close. Contribution à l'étude des hétérocycles tellurés. Chimie organique. Université Paul Verlaine - Metz, 1977. Français. NNT: 1977METZ001S . tel-01775586

HAL Id: tel-01775586

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775586v1>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

S/Mz - 77/1

THÈSE

présentée

A L'U.E.R. «SCIENCES EXACTES ET NATURELLES»
DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (III^e CYCLE)

Mention Chimie Organique

par

Roger CLOSE

Maitre ès-Sciences

Diplomé Chimiste de l'Université de Dijon

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19770015
Cote	S/M ₃ 77/1
Loc	

**Contribution à l'Étude
des Hétérocycles Tellures**



Soutenue le 24 mars 1977 devant la commission d'examen

Présidente : Mme D. CAGNIANT, Professeur

Examineurs : M. P. FALLER, Maître de Conférences

M. Y. MOLLIER, Professeur

M. M. RENSON, Professeur

UNIVERSITE DE METZ

Président : M. FERRARI Pierre

U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

Directeur : M. RHIN Georges

PROFESSEURS

M. LONCHAMP	Jean-Pierre	T.T.P. Physique
M. BARO	Raymond	T. Physique
Mme CAGNIANT	Denise	T.T.P. Chimie
M. LERAY	Joseph	P.S.C. Physique
M. BLOCH	Jean-Michel	T. Chimie
M. KLEIM	Roland	P.S.C. Physique
M. CHARLIER	Alphonse	P.S.C. Physique
M. TAVARD	Claude	P.S.C. Physique
M. WENDLING	Edgar	P.S.C. Chimie
M. BAUDELET	Bernard	P.S.C. Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. CERTIER	Michel	Physique
M. WEBER	Jean-Daniel	Mécanique
M. CARABATOS	Constantin	Physique
M. FALLER	Pierre	Chimie
M. RHIN	Georges	Mathématiques
Mme SEC	Antoinette	Mathématiques
M. DAX	Jean-Pierre	Mathématiques
M. SCHMITT	Bruno	Mathématiques
M. PLUVINAGE	Guy	Physique
M. HEIZMANN	Jean-Julien	Physique
M. ROUX	André	Mathématiques

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Metz, sous la direction de Madame D. CAGNIANT, Professeur, et de Monsieur P. CAGNIANT, Maître de recherche au CNRS.

Qu'il me soit permis de les remercier de l'aide et des conseils qu'ils m'ont toujours prodigués.

Je sais gré à Monsieur M. RENSON, Professeur à l'Université de Liège, à Monsieur Y. MOLLIER, Professeur à l'Université de Caen, et à Monsieur P. FALLER, Maître de Conférences à l'Université de Metz, qui ont bien accepté de juger ce travail.

A mes remerciements, j'associe Monsieur Y. MOLLIER et son équipe (Monsieur G. LE COUSTOMER et Monsieur C.G. ANDRIEU de l'Université de Caen) pour leur collaboration à une partie de ce travail.

Que tous mes camarades chercheurs et techniciens, trouvent ici l'expression de mon amitié sincère.

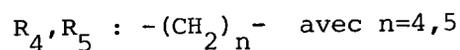
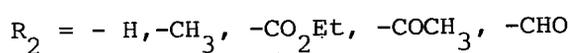
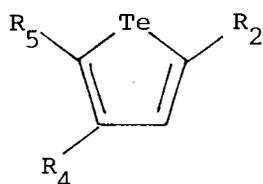
A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

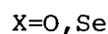
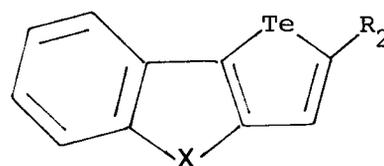
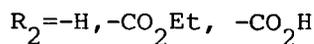
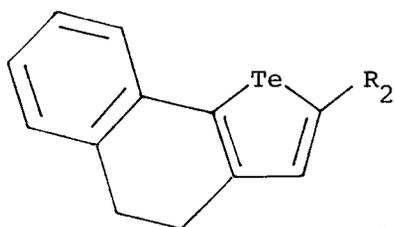
AVANT-PROPOS

Notre étude est consacrée à la synthèse de quelques hétérocycles tellurés simples et plus ou moins complexes.

C'est ainsi que nous avons mis au point une méthode d'accès aux dérivés substitués du tellurophène de structure générale ci-dessous.



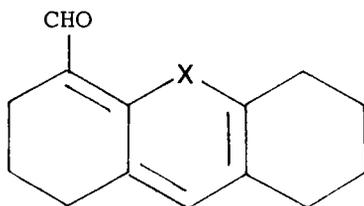
Nous en avons envisagé l'extension à la synthèse d'hétérocycles plus complexes dans lesquels le noyau tellurophénique est condensé à un système polycyclique ou hétérocyclique.



La méthode utilisée est basée sur la réactivité d'aldéhydes vinyliques β -chlorés vis à vis d'halocomposés de type $Y-CH_2-R_2$ en présence de Na_2Te avec $Y : -Br, -Cl$



Une réaction secondaire a permis l'accès à une autre série hétérocyclique, à squelette isotelluroxanthénique (X=Te).



Les particularités structurales de ce composé nous ont incités à en comparer les propriétés physicochimiques avec celles de ses analogues sulfuré et sélénié. Nous avons ainsi pu montrer l'évolution de la nature de la "liaison" X...O en fonction de X (X : S, Se, Te) et prouver l'existence d'une "liaison partielle" dans le cas où X=Te.

I - INTRODUCTION

I₁ - Index bibliographique

I₂ - Comparaison du développement actuel
des études en série hétérocyclique
oxygénée, sulfurée, sélénée et tellurée

I₃ - Etat actuel de la chimie des hétérocycles
tellurés

I₁ - Index Bibliographique

Le lecteur trouvera les principales références de la chimie des hétérocycles tellurés dans les ouvrages suivants :

- K.J. IRGOLIC "The Organic Chemistry of Tellurium" Gordon and Breach, New-York, 1974. Ce livre relate toutes les *publications de 1840* (Synthèse du premier composé organique telluré par Woëhler) à 1971. Le complément jusqu'en 1974 figure dans la mise au point suivante :

- K.J. IRGOLIC, J. Organometal. Chem. "Tellurium literature survey covering *the years 1972-1974*", 1975, 103, 91-196.

- J.L. PIETTE : "Synthèses et étude des propriétés des dérivés tellurés organiques aromatiques et d'hétérocycles tellurés" (Thèse de Doctorat Université de Liège. *Année Académique 1968-1969*).

- Les volumes 1, 2, 3 "Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium" (The Chemical Society Burlington House, London W1VOBN) couvrant la bibliographie *d'Avril 1969 à Mars 1974*.

Le volume 4 est en préparation :

- *Chemica Scripta* Vol. 8A, 1975.

Ce fascicule publie les conférences et communications ayant fait l'objet de "The Second International Symposium Chemistry on Organic Selenium and Tellurium Chemistry", including Biochemistry. Lund (Suède), 18-22, August 1975.

Dans notre exposé bibliographique nous nous intéresserons particulièrement à développer deux aspects des hétérocycles organiques tellurés :

- l'un général, concerne leur place par rapport à leurs analogues oxygénés, sulfurés et sélénisés

- l'autre, passe en revue les principales méthodes connues permettant de synthétiser plus précisément le *squelette tellurophénique*, simple ou plus ou moins condensé.

I₂ - Comparaison du développement actuel des études
en série hétérocyclique oxygénée, sulfurée,
sélénisée et tellurée

Une première observation se dégage immédiatement de l'étude bibliographique de la chimie des hétérocycles tellurés. Si l'on se réfère aux séries analogues oxygénées, sulfurées et sélénisées, on ne peut qu'être surpris par le petit nombre de recherches effectuées jusqu'à ce jour dans le domaine de la chimie des composés organiques du tellure.

En effet il est bien connu que la littérature consacrée aux *hétérocycles oxygénés*⁽¹⁻⁴⁾ est très riche et recouvre des séries très variées ; ceci s'explique en raison, d'une part de l'importance de ces systèmes (chromones, flavones, flavanones, furannes, benzofurannes, coumarines) dans grand nombre de *substances naturelles*, d'autre part la synthèse de nombreux hétérocycles oxygénés a été justifiée par leurs *propriétés pharmacologiques*.

Dans la *série sulfurée*, le nombre d'*hétérocycles d'origine naturelle* est nettement plus restreint, bien que certains hétérocycles (thiophène⁽⁵⁾, benzothiophène⁽⁶⁾ et systèmes plus complexes) aient été identifiés dans les fractions aromatiques des pétroles⁽⁷⁾, dans certaines familles de plantes⁽⁸⁾ (le benzothiophène serait un constituant de l'arôme du café⁽⁹⁾).

Par ailleurs, compte tenu des intéressantes propriétés de certains hétérocycles oxygénés, de très nombreux travaux ont été consacrés à la *synthèse* de leurs analogues sulfurés afin de mettre en évidence l'évolution des *propriétés physico-chimiques et pharmacologiques* ^(9,10) en fonction de la nature de l'hétéroatome.

C'est la même motivation qui est à l'origine du développement des études concernant les *hétérocycliques séléniés et tellurés* dont peu de représentants existent à *l'état naturel* (citons à titre d'exemple quelques amino acides séléniés).

Le caractère récent de ce développement nous incite à présenter un bref historique de cette question.

Si la découverte du sélénium par BERZELIUS date de 1818, l'ensemble de la littérature recouvrant la chimie des composés organiques séléniés ne comportait en 1920 qu'environ 200 publications ^(11a) et pendant de nombreuses années le sélénium a été considéré comme un élément particulièrement inintéressant du point de vue chimique et biologique. La moins grande stabilité des liaisons Se-Se et C-Se comparée à celle des liaisons S-S et C-S, l'odeur, particulièrement désagréable de certains composés séléniés, alliée à une forte toxicité sont, à des titres divers, autant de facteurs qui justifient le discrédit jeté sur la chimie organique du sélénium. La question de toxicité notamment apparut comme un véritable tabou jusqu'à ces dernières années.

Mais depuis 1950 et surtout au cours de la dernière décade, on a pu montrer que certains dérivés séléniés *présents en petite quantité* (0,04 à 0,1 ppm) étaient au contraire des facteurs essentiels à la vie ^(11b). La question de l'activité cancérogène ou au contraire antitumorale de dérivés séléniés est actuellement à l'ordre du jour ^(11c, 12a). L'éventualité de l'utilisation de composés séléniés en chimiothérapie commence à être prise en considération ("Potential Chemotherapeutic Agents" ^(11c)). Nous citerons enfin les essais d'utilisation d'amino acides séléniés au ⁷⁵Se ^(12b) comme agents "scintillateurs" pour la radiographie du pancréas et terminerons par la citation suivante de S. GRONOWITZ ^(13c) :

"An increased interest in pharmacologically active derivatives can also be noticed, after the realization that the toxicity of at least certain types of selenium derivatives is not as high as generally believed earlier".

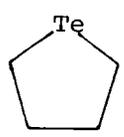
On assiste en fait actuellement à une augmentation considérable des travaux consacrés aux dérivés organiques séléniés notamment hétérocycliques, dont le lecteur trouvera une excellente documentation dans les références (13a-c).

Si la découverte du tellure élémentaire par J. MULLER date de 1782, les premiers *composés organiques tellurés* ne sont signalés qu'à partir de 1840. On relève 600 publications de 1840 à 1971, mais le net développement de cette chimie est apparu après 1960. Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune mention de *substance naturelle tellurée*.

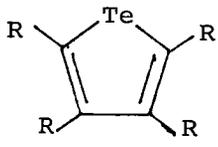
Quant à la chimie de *synthèse*, elle s'est longtemps cantonnée aux dérivés aliphatiques tels que tellures, ditellures, sels de telluronium connus depuis longtemps. Peu de composés hétérocycliques sont encore actuellement connus. Les considérations énumérées précédemment dans le cas du sélénium : fragilité de la liaison C-hétéroatome, taille de l'hétéroatome, odeur désagréable et toxicité potentielle (14-16), sont encore renforcées dans le cas du tellure.

Les données bibliographiques concernent essentiellement les hétérocycles tellurés :

- de la série pentagonale : tellurocyclopentane (17a-c), tellurophène (18a-d), benzo[b]tellurophène (19a,b), dibenzotellurophène (20a,b), "telluroaurones" (21), telluroindoxyle (22).

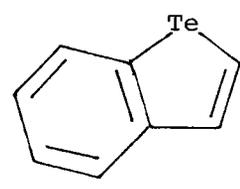


Tellurocyclopentane

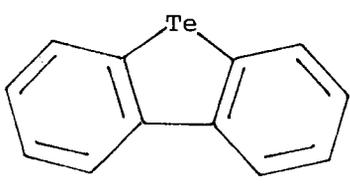


R : -H, -Cl, -C₆H₅

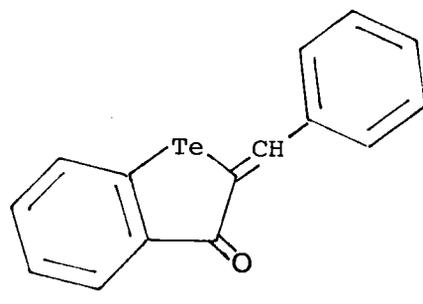
Tellurophène



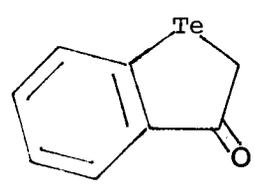
benzo[b]tellurophène



Dibenzotellurophène

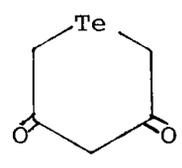
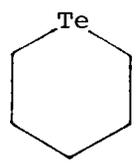


"Telluroaurones"

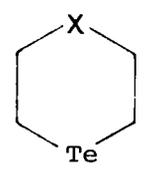


telluroindoxyle

- du telluranne⁽²³⁾, de la telluracyclohexadione-3,5⁽²⁴⁾



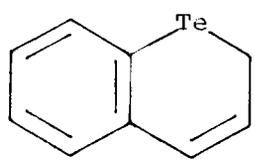
- de l'oxatelluranne-1,4⁽²⁵⁾
la thiotelluranne-1,4⁽²⁶⁾



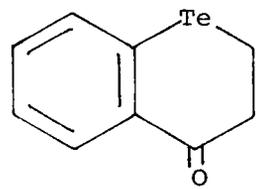
X : O, S

- des 2H/1 tellurochromène^(27a,b), 1 tellurochromannone^(27b)

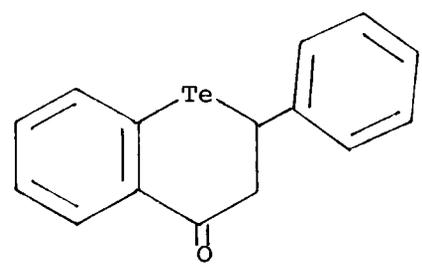
telluroflavone⁽²⁸⁾, 1 tellurocoumarine^(27b), telluroisochromanne⁽²⁹⁾



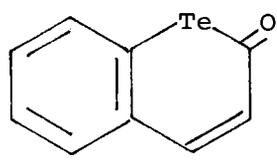
2H/1 tellurochromène



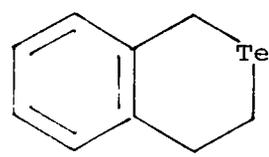
1 tellurochromannone



Telluroflavanone

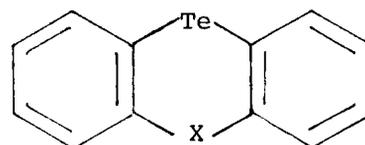


1 tellurocoumarine



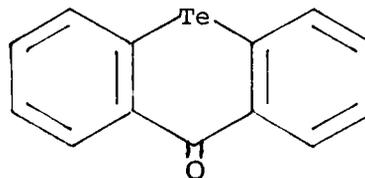
Telluroisochromanne

- de la dibenzo oxatellurine-1,4 ^(30a,b)
thiotellurine-1,4 ⁽³¹⁾

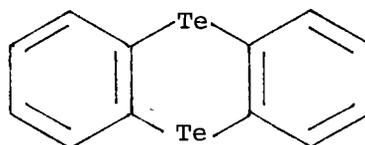


X : O, S

- de la telluroxanthone ^(27b)



- du telluroanthrène ⁽³²⁾



Plusieurs travaux ont fait l'objet de tests pharmacologiques ⁽¹⁶⁾ et complètent ceux faits à propos des composés sélénisés ⁽³³⁾. Citons en particulier l'activité antibactérienne de la telluracyclohexanedione-3,5 alliée à une toxicité prononcée ⁽³⁴⁾.

Il est certain que sur le plan des relations "*structure-activité physiologique et pharmacologique*", beaucoup d'études restent à faire dans le domaine des hétérocycles sélénisés et à fortiori tellurés. Dans l'état actuel, ces recherches auraient un caractère nettement académique et leur application pratique éventuelle demeure hypothétique.

Par contre sur le plan relation "*structure-réactivité chimique*" et "*structure-propriétés physico-chimiques*", le développement de la chimie de ces composés présente un intérêt particulier dans la série des hétérocycles pentagonaux. L'évolution des paramètres caractéristiques des hétéroatomes de la 6ème colonne (O, S, Se, Te) [taille ⁽³⁵⁾, électronégativité ⁽³⁵⁾, Tableau I] est à l'origine de la variation des paramètres structuraux du furanne, du thiophène, du sélénophène et du tellurophène (Tableau II) et de celle de leurs propriétés physicochimiques. Ces différences conditionnent également les méthodes de synthèse et la réactivité de ces hétérocycles.

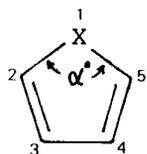
Tableau I

Paramètres caractéristiques des hétéroatomes
de la 6ème colonne (35)

X	Rayon covalent	Electronégativité
O	0,66	3,5
S	1,04	2,5
Se	1,17	2,4
Te	1,37	2,1

Tableau II

Angles valentiels et longueurs de liaison dans les
hétérocycles pentagonaux (36)



X	X-C ₂ (Å)	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	α °	α ° (37)
O	1,362	1,361	1,431	106,55	106,12
S	1,714	1,370	1,423	92,17	93,24
Se	1,855	1,369	1,433	87,76	89,6
Te	2,055	1,375	1,433	82,53	85

Ainsi a été étudiée l'évolution des constantes physico-chimiques [ex : pKa des acides-2 carboxyliques ⁽³⁸⁾, données spectroscopiques UV, IR, RMN ^(18b) (RMN du proton ¹H ^(39a) et du ¹³C ^(39b-e) du ⁷⁷Se ⁽⁴⁰⁾), spectres photoélectroniques ^(41a,b)], tant pour les hétérocycles de base que pour certains de leurs dérivés -2 substitués.

Des corrélations linéaires ont été établies entre l'électronégativité des hétéroatomes et certains paramètres de RMN ^(39d), entre les déplacements chimiques des protons et ceux du carbone ¹³C ^(39a,c) entre les pKa des acides -2 carboxyliques et la constante σ d'Hammett ^(36,42). Ces études systématiques ont pour but de déterminer l'influence de l'hétéroatome sur la transmission des effets électroniques des substituants en différentes positions. Elles permettent de donner des informations sur l'aromaticité et la réactivité chimique de ces hétérocycles. L'ensemble des études consacrées au critère d'"aromaticité" (RMN, longueur et indice de liaison, moments dipolaires) conduisent au classement suivant ⁽⁴³⁾:

Benzène - Thiophène - Sélénophène - Tellurophène - Furanne 

Aromaticité décroissante.

La transmission des effets électroniques des substituants serait pratiquement la même dans le cas des thiophène, sélénophène et tellurophène, le furanne présentant une plus grande sensibilité aux changements structuraux.

Des études analogues ont été menées dans le cas des benzo dérivés (benzo/ b /furanne, etc...) : évolution des constantes de dissociation des acides -2 carboxyliques ⁽³⁸⁾, spectres UV ⁽⁴⁴⁾, RMN ^(45a,b), spectres photoélectroniques ⁽⁴⁶⁾, propriétés magnétooptiques ⁽⁴⁷⁾.

I₃ - Etat actuel de la chimie du tellurophène et de ses dérivés -

Synthèse et réactivité

Notre travail étant principalement consacré à l'étude du noyau tellurophénique, nous ne développerons ici que les méthodes de synthèse actuellement connues permettant l'accès à ce squelette ; pour les autres hétérocycles tellurés, nous renvoyons le lecteur à l'index bibliographique (page 4).

Nous aborderons ainsi la chimie du tellurophène, puis celle de ses benzodérivés (Benzo[b]tellurophène, Dibenzotellurophène) envisagée d'abord du point de vue synthétique, puis du point de vue réactivité.

A - Synthèse

Parmi les méthodes permettant l'introduction du tellure dans une molécule organique, les plus utilisées font appel

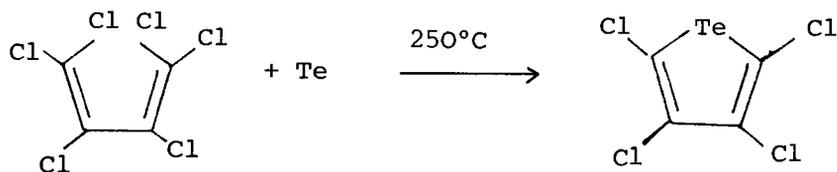
- au tellure élémentaire (Te)
- aux chlorures de tellure (TeCl₂ et TeCl₄)
- au tellurure de sodium Na₂Te⁽⁴⁸⁾

L'une ou l'autre de ces méthodes a trouvé son application dans la synthèse du tellurophène, de ses dérivés substitués et de ses dérivés plus condensés.

A₁ - Méthodes d'accès au noyau tellurophénique

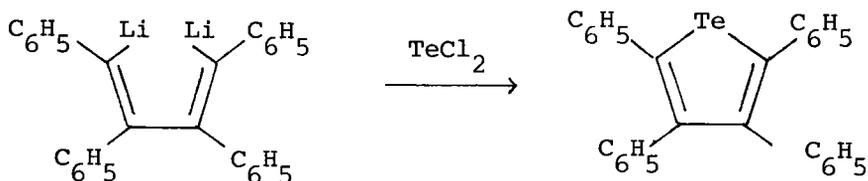
A_{1.1} - par emploi du tellure élémentaire

Le *seul exemple* relevé dans la bibliographie concerne la synthèse d'un tellurophène tétrasubstitué : le tétrachlorotellurophène, par W. MACK^(18c) en 1965, à partir de l'hexachloro-1,1,2,3,4,4 butadiène.

Schéma 1

A_{1.2} - par emploi du chlorure de tellure TeCl₂

Ici encore, le seul exemple relevé concerne la synthèse d'un tellurophène tétrasubstitué : le tétraphényltellurophène par BRAYE et coll. (18d). C'est en fait la première synthèse d'un noyau tellurophénique (1961).

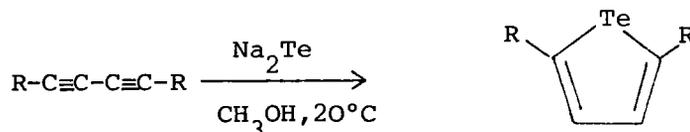
Schéma 2

A_{1.3} - par emploi du tellurure de sodium Na₂Te

W. MACK en 1966, en traitant le butadiyne par le tellurure de sodium, a obtenu le tellurophène avec un rendement de 69 % (18a). Ce procédé constitue la première synthèse de l'hétérocycle non substitué, les essais antérieurs par d'autres méthodes ayant échoué (49). Les conditions expérimentales de cette réaction ont été précisées ultérieurement par FRINGUELLI et coll. (18b,50) qui n'ont obtenu qu'un rendement de 47 %.

La même technique permet l'accès à des dérivés symétriques disubstitués en -2,5 avec des rendements variables (25 à 95 %).

Schéma 3



R	-H	-CH ₂ OH	-C(CH ₃) ₂ OH	-C ₆ H ₅
Rdt%	69	25	95	55

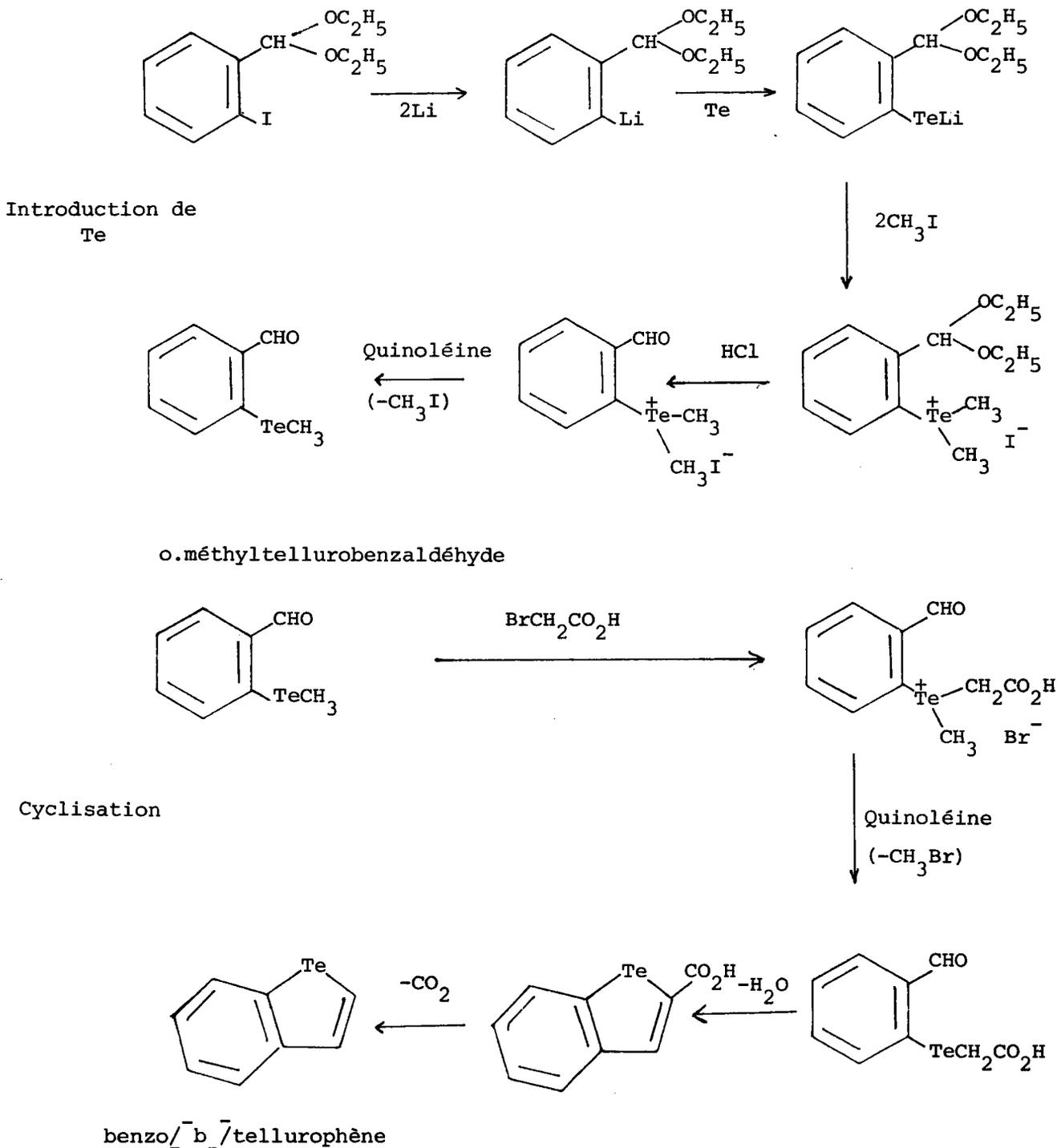
A₂ - Méthodes d'accès au benzo[*b*]tellurophène

A_{2.1} - En 1928, F.P. MAZZA et L. MELCHIONNA⁽⁵¹⁾ ont essayé en vain, de préparer le benzo[*b*]tellurophène par réduction du telluroindoxyle. Leurs résultats, non reproductibles, ont été mis en doute ultérieurement par W.V. FARRAR et coll.⁽⁵²⁾ et plus récemment par J.L. PIETTE et M. RENSON. Ceux-ci ont mis au point une autre méthode de synthèse du benzo[*b*]tellurophène^(19a):

elle consiste à introduire le tellure élémentaire dans une molécule organique appropriée à savoir le diéthyl acétal de l'o.iodobenzaldéhyde ; on obtient ainsi l'o.méthyltellurobenzaldéhyde.

Après condensation de ce dernier avec l'acide bromacétique on isole l'acide o.formylphényltelluroacétique, cyclisé ensuite en carboxy-2 benzo[b]tellurophène. L'hétérocycle de base est isolé après décarboxylation.

Schéma 4 : Synthèse du benzo[b]tellurophène

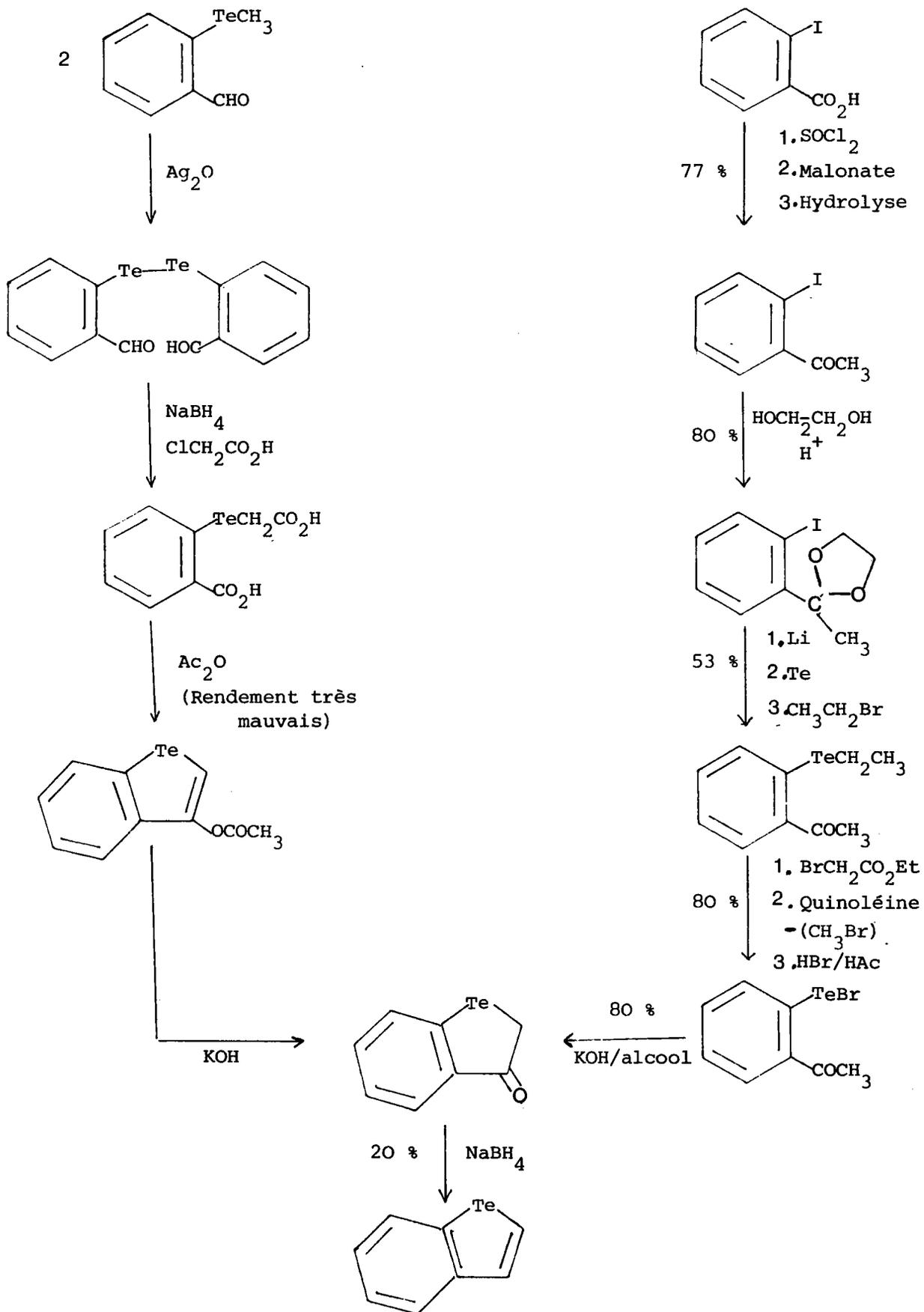


L'obtention des matières premières est très laborieuse, les réactions donnant lieu à des mélanges ou à des produits difficilement isolables. Ainsi la préparation du diéthylacétal de l'o.iodobenzaldéhyde comporte cinq étapes à partir de l'o.toluidine (rendement global de la synthèse : 36 %). A partir de ce diéthylacétal considéré comme matière première, le benzo[b]tellurophène est obtenu avec un rendement d'environ 2 %, d'où un rendement final à partir de l'o.toluidine de 0,7 %.

A_{2.2} - Tout récemment J.L. PIETTE et M. RENSON ont mis au point la préparation du telluroindoxyle⁽²²⁾. Ils ont ainsi démontré que ce produit n'avait pas été obtenu par MAZZA et coll.⁽⁵¹⁾ et qu'il pouvait conduire au benzo[b]tellurophène par réduction au moyen de NaBH₄, avec un rendement de 20 %. Le telluroindoxyle est obtenu avec 80 % de rendement à partir de l'o.bromotelluroacétophénone, synthétisée quant à elle, à partir de l'acide o.iodobenzoïque avec 26 % de rendement ; ceci porte le rendement de la synthèse du benzo[b]tellurophène à partir de ce dernier produit à 4,2 %.

Schéma 5 : Synthèse du telluroindoxyle : accès au

benzo[*b*]tellurophène.

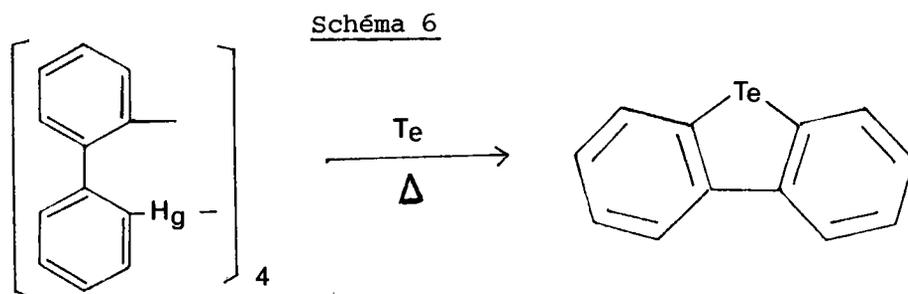


Par ces deux voies, le rendement final en benzo[b]tellurophène est très faible vu le grand nombre d'étapes intervenant dans la synthèse.

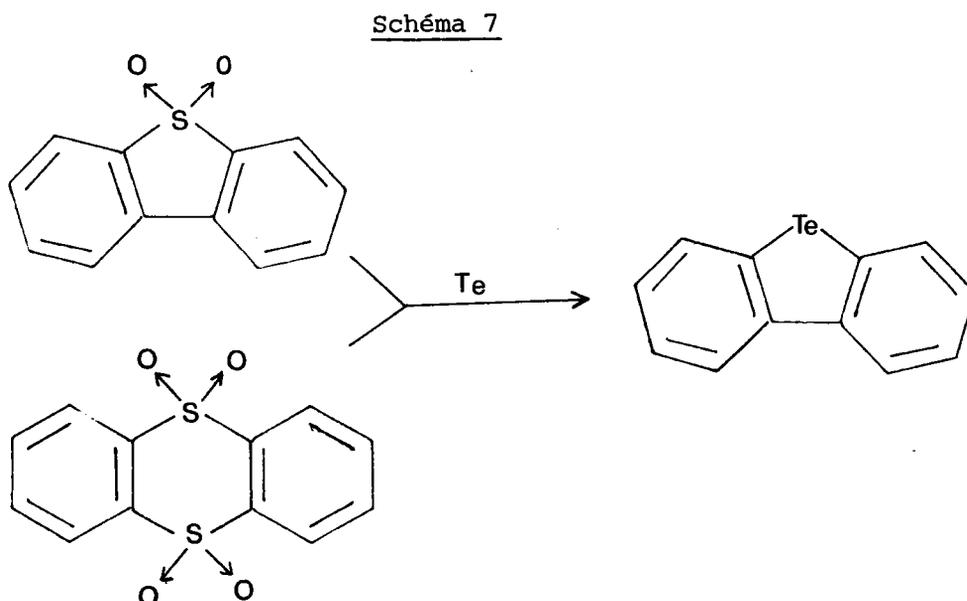
A₃ - Méthodes d'accès au dibenzotellurophène

A_{3.1} - par emploi du tellure élémentaire

La préparation du dibenzotellurophène et de certains de ses dérivés se fait avec de bons rendements (82 %) en traitant le composé mercurique ci-dessous avec le tellure ^(20b),



- ou par action du tellure sur la dibenzothiophène sulfone ⁽⁵³⁾ ou sur le thiantrène -5,5,10,10 tétroxide ⁽⁵⁴⁾.

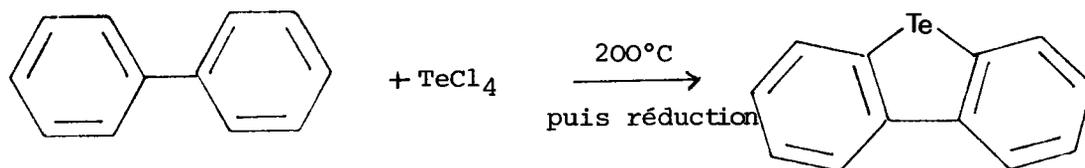


A_{3.2} - par emploi des chlorures de tellure (TeCl₂ ou TeCl₄)

Le dibenzotellurophène a été préparé :

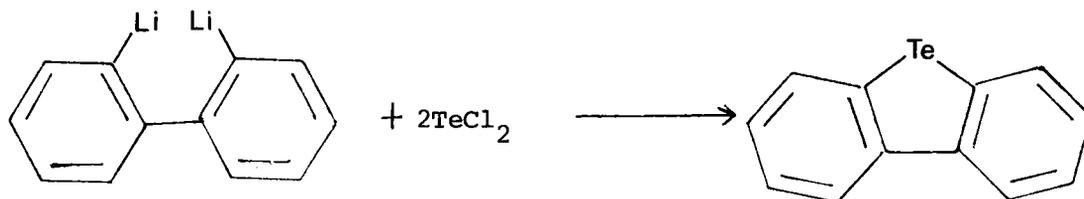
- avec un faible rendement par réaction de TeCl₄ sur le diphenyle à haute température (20a).

Schéma 8



- avec un bon rendement en traitant l'orthodilithiodiphényle, avec TeCl₂ (Rdt : 52 %) (20b).

Schéma 9



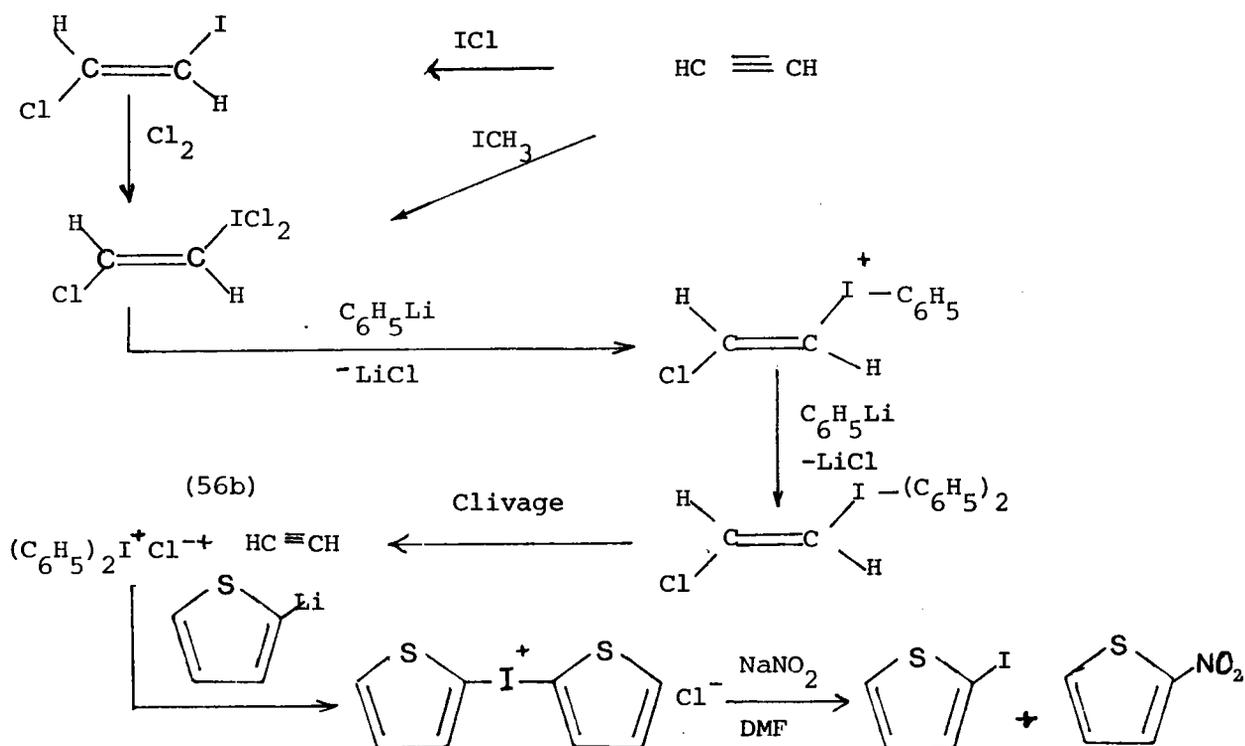
L'introduction de substituants sur l'hétérocycle au cours de son élaboration, a été réalisée dans un petit nombre de cas. Nous avons déjà signalé celui des dérivés symétriques di ou tétrasubstitués (diphényl-2,5, tétrachloro, tétraphényl) du tellurophène.

Récemment, des méthodes particulières ont été rapportées permettant l'accès aux dérivés halogénés en -2 et -3 en série furannique, thiophénique et sélénophénique par traitement du dérivé lithié correspondant avec l'hexachloroéthane⁽⁵⁵⁾. Cette méthode appliquée au lithio-2 tellurophène^(39c), à basse température, a permis d'obtenir des dérivés chlorés et bromés en -2, évitant ainsi les produits de quaternisation avec le tellure^(18a). Par contre la méthode de synthèse de l'iodo-2 et du nitro-2 thiophène, par attaque nucléophile de l'ion nitrite sur le chlorure de di-thiényl-2 idonium^(56a) transposée au sel de di-telluriényl-2 idonium^(39c), n'a conduit qu'à des faibles rendements en dérivé iodé en -2, le dérivé nitré demeurant inaccessible par cette voie.

Schéma 10

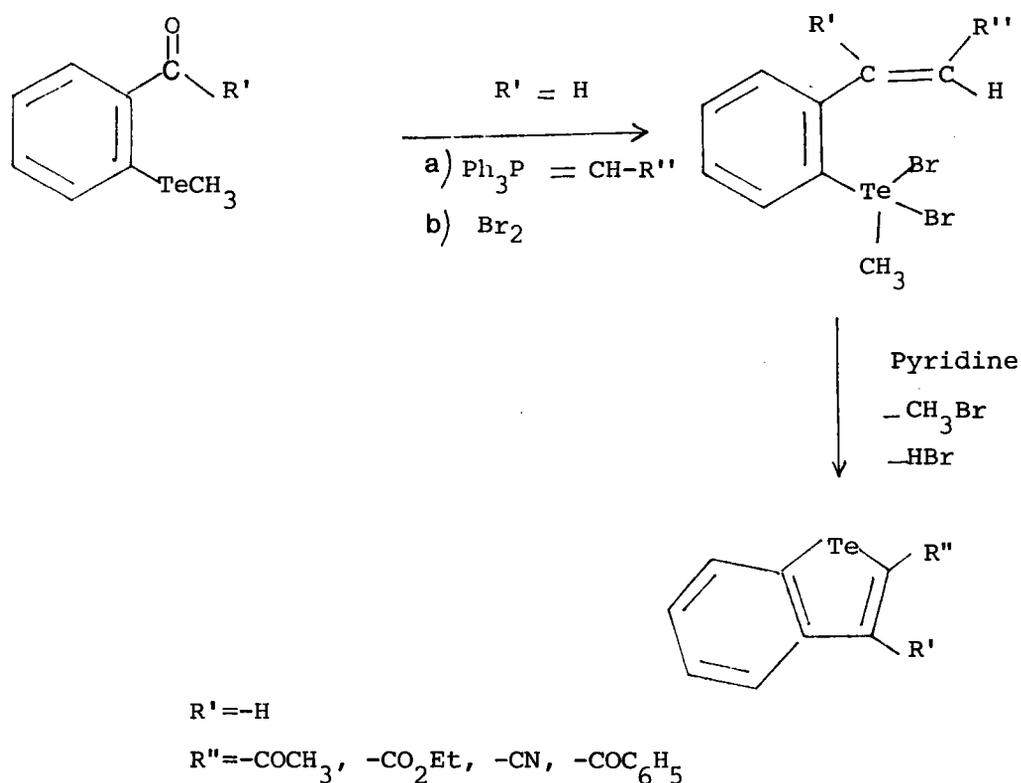
(56b)

Synthèse de l'iodo-2 et du nitro-2 thiophène



Récemment, l'accès aux *dérivés-2 substitués* (-CN, -COCH₃, -CO₂C₂H₅, -COC₆H₅) du benzo[*b*]tellurophène a été réalisé par cyclisation de substrats appropriés, en s'inspirant des méthodes décrites à propos de l'hétérocycle de base ^(19b).

Schéma 11 : Benzo[*b*]tellurophènes substitués en -2



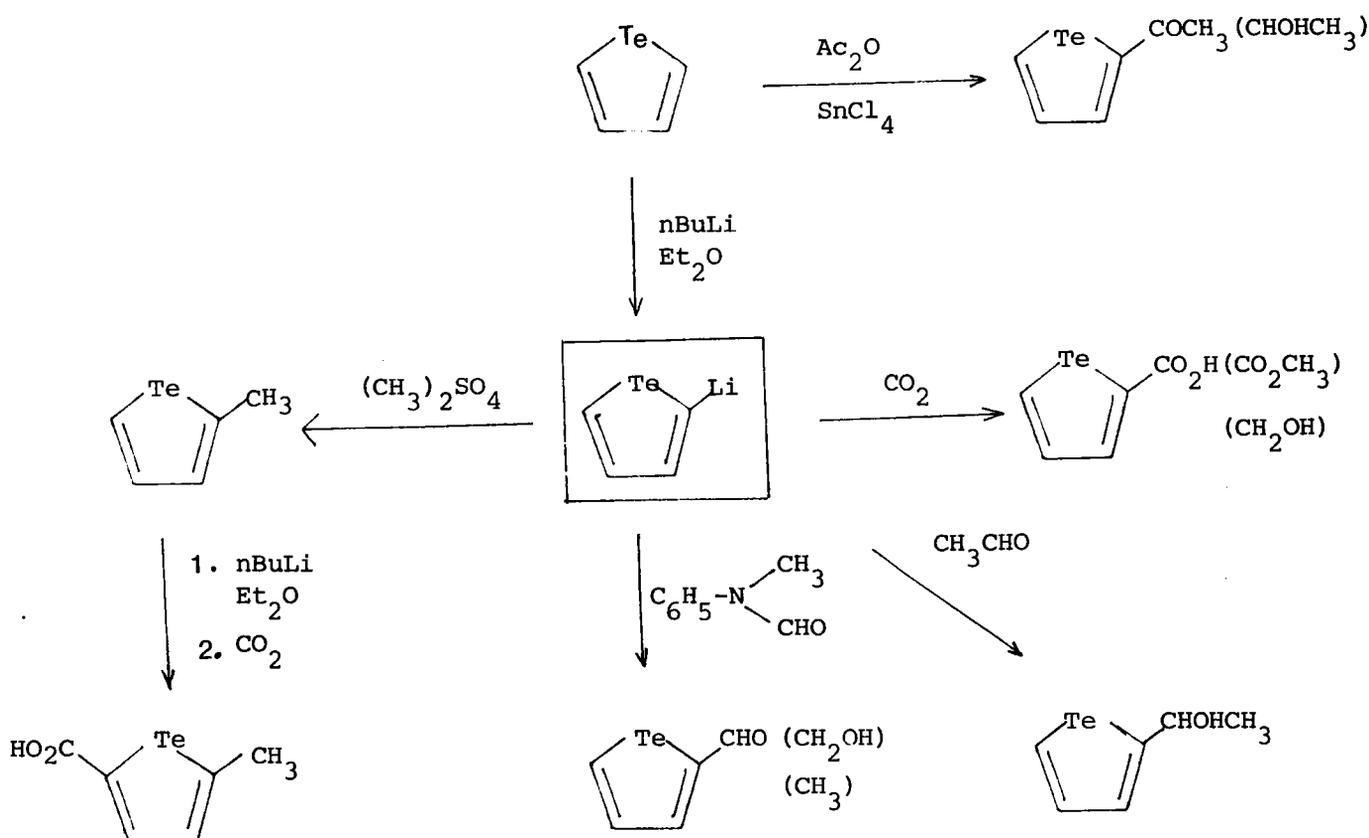
Tous les autres dérivés ont été obtenus par substitution des hétérocycles de base (tellurophène, benzo[*b*]tellurophène) ce qui nous conduit à examiner la réactivité de ces derniers.

B - Réactivité

Toutes les réactions envisagées mettent en évidence la réactivité prépondérante de la position -2 et la grande sensibilité du noyau aux acides minéraux (HNO_3) et de LEWIS (AlCl_3). Dans l'ensemble, le tellurophène se comporte donc, comme un hétérocycle pentagonal classique ⁽³⁶⁾.

B₁ - A partir du tellurophène, les principales réactions permettant l'obtention de ses différents dérivés substitués en -2, puis en -2,5, sont des réactions classiques d'acylation et de métallation ^(18b), le lithio-2 tellurophène étant le point de départ de la plupart des synthèses décrites.

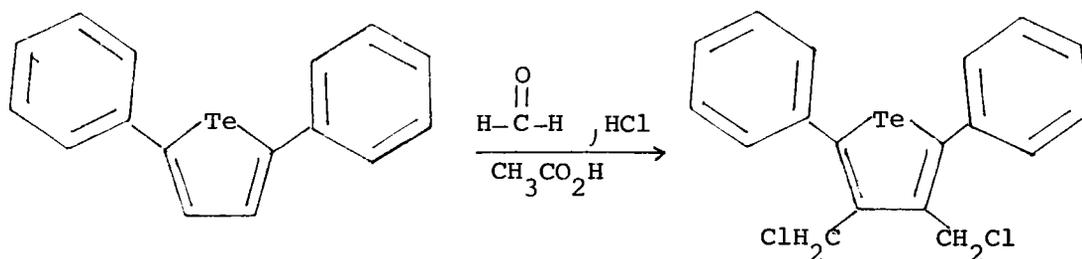
Schéma 12 : Réactivité du tellurophène



Les réactions sont univoques et aucun isomère en position -3 n'a pu être mis en évidence ⁽³⁶⁾.

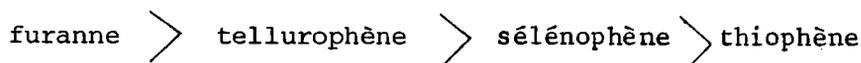
Toutefois, lorsque les positions -2 et -5 sont bloquées, la réaction peut se faire en -3 (et -4). Ainsi, tout récemment, la *dichlorométhylation en -3,4* du diphényl-2,5 tellurophène a été décrite, permettant l'accès aux dialdéhydes correspondants ⁽⁵⁷⁾.

Schéma 13



Cette réaction montre en outre la plus grande réactivité des positions -3 et -4 de l'hétérocycle par rapport à celles du noyau benzénique.

Des études de réactivités comparées ont été réalisées par FRINGUELLI et coll. ⁽⁵⁸⁾ ; étude des vitesses de formylation (COCl_2 , DMF), d'acétylation (Ac_2O , SnCl_4), de trifluoroacétylation du furanne, thiophène, sélénophène et tellurophène. L'ordre de réactivité est le suivant :



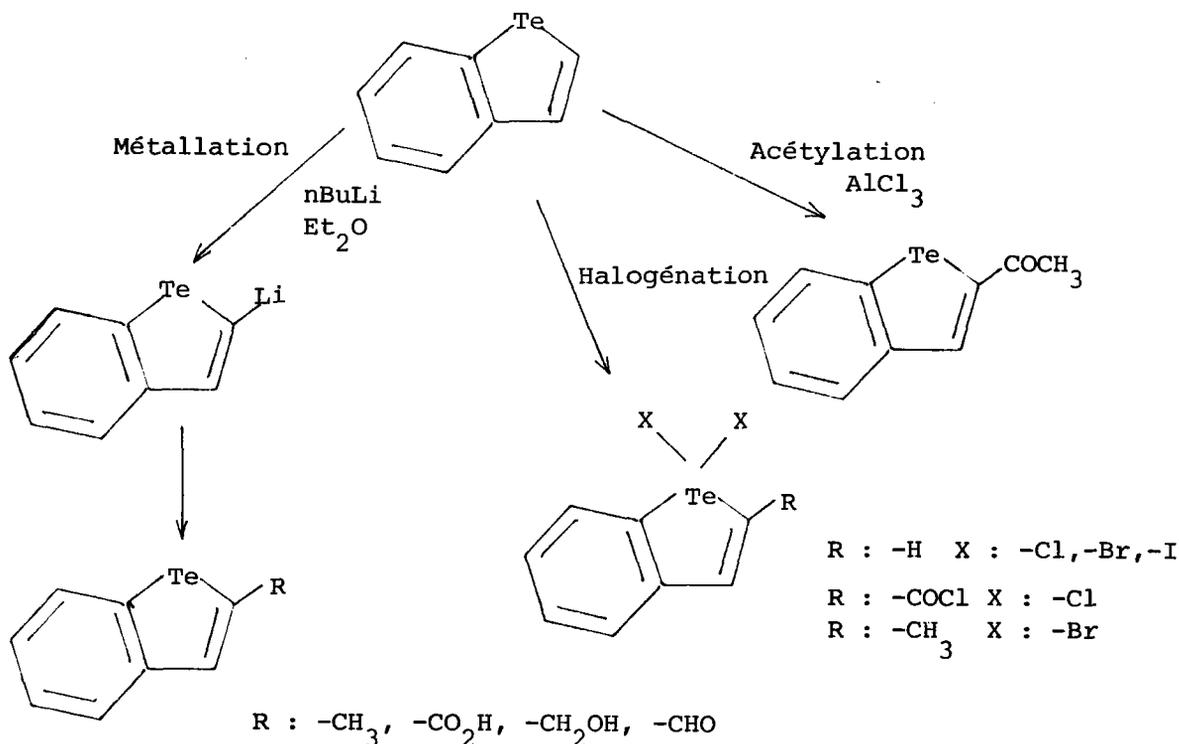
La sensibilité du noyau tellurophénique aux acides minéraux et aux acides de LEWIS se traduit par l'impossibilité de la nitration, les difficultés de la réaction de FRIEDEL-CRAFTS (emploi de SnCl_4 au lieu de AlCl_3). Quant à la réaction d'halogénéation, elle donne des produits d'addition sur l'hétéroatome.

B₂ - Par rapport à ses analogues sulfurés et séléniés, la substitution électrophile du *benzo[b]tellurophène* s'avère plus délicate ^(19b). On peut, dans certains cas, observer des réactions secondaires au niveau de l'hétéroatome accompagnées de quaternisation.

Ainsi, la réaction de FRIEDEL-CRAFTS se fait exclusivement en position -2, mais avec de mauvais rendements. La réaction d'halogénéation donne des produits d'addition sur l'atome de tellure.

Comme pour le tellurophène, la réaction de métallation au moyen du n-butyllithium permet d'accéder par des voies classiques, aux dérivés -2 substitués.

Schéma 14 : Réactivité du benzo[b]tellurophène



Les aspects comparatifs de la chimie des benzo[b]sélénophène et tellurophène ont fait l'objet d'une récente mise au point (M. RENSON *Chemica Scripta* 1975, 8A, page 29).

B₃ - Quant à la série du dibenzotellurophène, aucune étude de substitution n'est signalée jusqu'à ce jour dans la bibliographie.

Conclusion :

Ce bref exposé a pu montrer qu'un nombre relativement restreint de méthodes permet l'élaboration du noyau tellurophénique. Parmi les systèmes plus condensés, seuls ont été abordés le benzo- \bar{b} -tellurophène et le dibenzotellurophène ; aucun système polycyclique plus complexe ne figure dans la bibliographie à notre connaissance. On notera en général le nombre relativement important d'étapes intermédiaires qui entraîne une chute spectaculaire des rendements.

Par substitution directe, seuls les dérivés substitués en -2 ou -2,5 ont pu être obtenus avec des rendements plus ou moins variables selon les conditions expérimentales. En particulier, la fragilité du noyau interdit toute réaction brutale, telle celle de nitration.

Notre programme de recherches a conduit à la mise au point d'une méthode *générale, rapide*, permettant la synthèse non seulement de dérivés du tellurophène mais celle d'hétérocycles tellurophéniques polycycliques plus ou moins complexes. Elle permet en outre l'accès direct à divers composés fonctionnalisés en - α de l'hétéroatome, en particulier au dérivé nitré en -2.

II - METHODE GENERALE D'ELABORATION
DU NOYAU TELLUROPHENIQUE A PARTIR
DES β -CHLOROVINYLLALDEHYDES

II₁ - Introduction

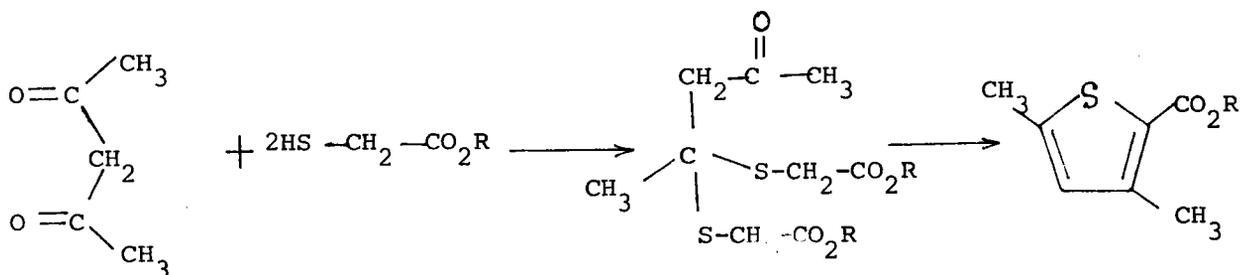
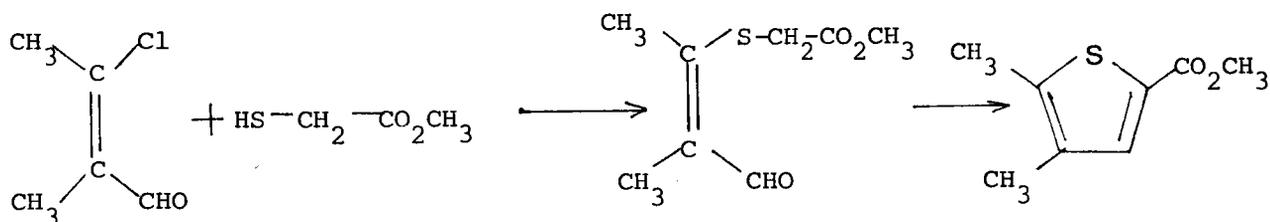
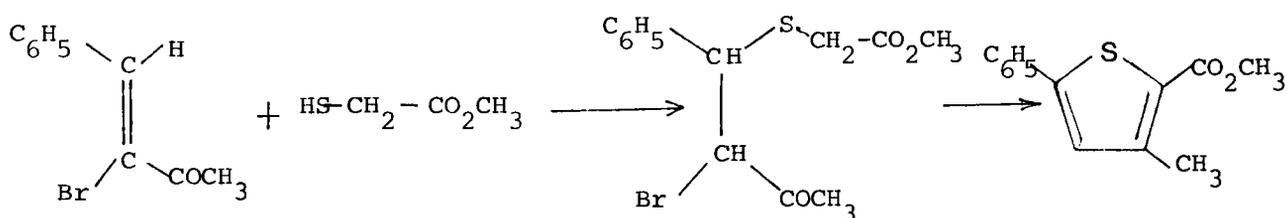
II₂ - Accès aux matières premières

II₃ - Synthèse des hétérocycles tellurophéniques

II₁ - Introduction

Il y a une quinzaine d'années, H. FIESELMANN⁽⁵⁹⁾ décrit une méthode de synthèse d'esters d'acides thiophène-2 carboxyliques par condensation d'esters thioglycoliques sur des composés carbonylés α, β insaturés ou sur des dicétones.

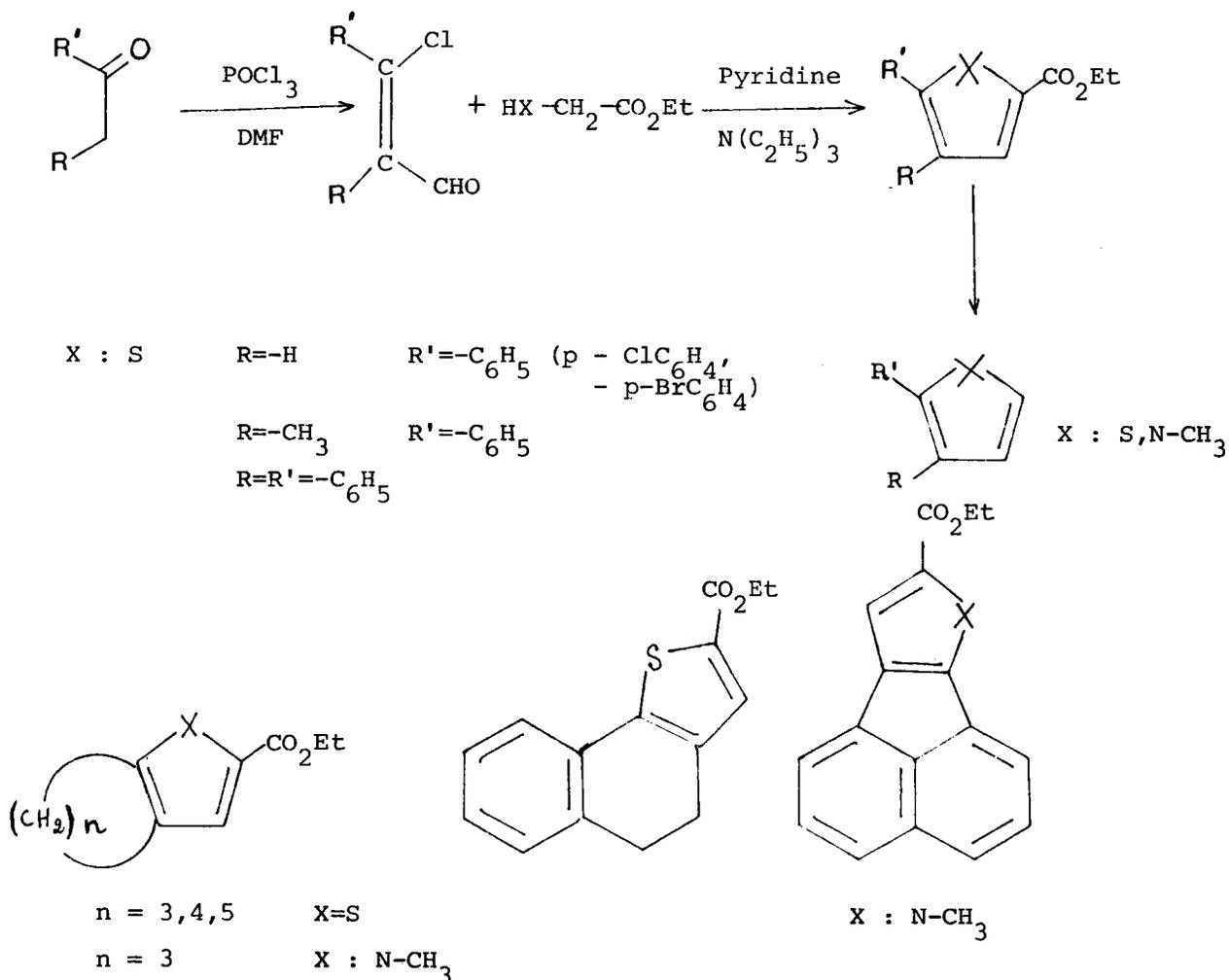
Schéma 15 : Synthèse d'esters d'acides thiophène-2
carboxyliques



R : -H, -CH₃

Ces travaux furent repris S. HAUPTMANN et coll. (60) pour la synthèse d'hétérocycles à noyaux thiophéniques et pyrroliques, par condensation d'un aldéhyde vinylique β -chloré avec un halocomposé de formule générale $HX-CH_2-CO_2Et$, suivi de carbocyclisation base catalysée.

Schéma 16 : Synthèse d'hétérocycles thiophéniques et pyrroliques (60)

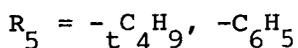
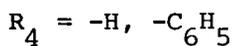
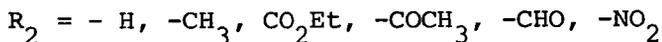
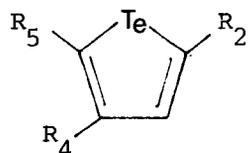


L'extension de cette réaction à la série séléniée a été particulièrement étudiée dans notre laboratoire. Dans un premier temps, a été envisagée la condensation d'un aldéhyde vinylique β -chloré avec l'acide sélénoacétique ou ses esters ; tous les essais ont échoué. Par ailleurs, la forte toxicité des produits réactionnels a suscité la recherche d'une autre méthode.

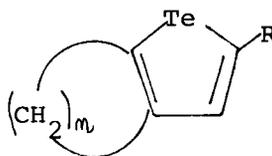
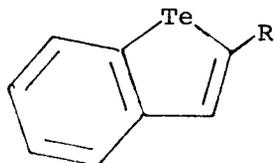
Une technique a été mise au point d'abord en série sélénophénique⁽⁶¹⁾ puis appliquée à la série thiophénique⁽⁶²⁾ ; elle consiste à condenser un aldéhyde vinylique β -chloré simple, polycyclique ou hétérocyclique⁽⁶³⁾, avec Na_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$), puis avec un halocomposé de formule générale $\text{Y-CH}_2\text{-R}_2$, R_2 étant un groupement électroattracteur tel que $-\text{CO}_2\text{Et}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$ etc... Après cyclisation base catalysée, on accède au composé hétérocyclique désiré, substitué en *position* -2 par le groupement R_2 . Les rendements sont de 65-80% à partir du produit de départ (alcoylcétones, cyclanones ou cétones hétérocycliques) transformé en le β -chlorovinyldaldéhyde correspondant par chloroformylation selon VILSMEIER-HAACK⁽⁶⁴⁾.

Nous avons orienté nos recherches vers l'application de cette méthode à la série tellurée, par l'étude de la condensation du tellurure de sodium avec les aldéhydes vinyliques β -chlorés, suivie de celle des dérivés du type $\text{Y-CH}_2\text{-R}_2$. Pour la présentation de nos résultats, nous exposerons successivement :

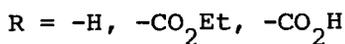
- la synthèse des dérivés du tellurophène



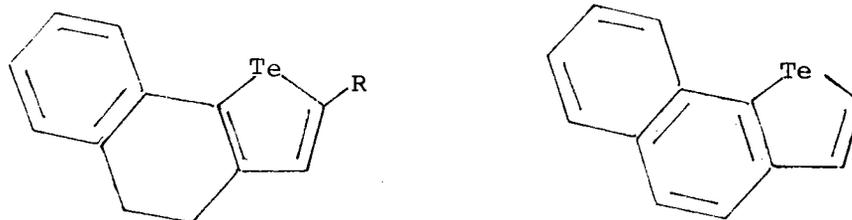
- la synthèse de systèmes bicycliques



$n = 4, 5$

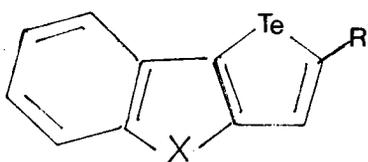


- la synthèse de systèmes polycycliques



R = -H, -CO₂Et, -CO₂H

- la synthèse de système polyhétérocycliques

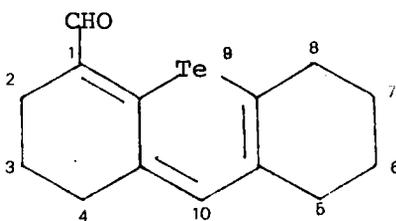


X : O, Se

R = -H, -CO₂Et, -CO₂H

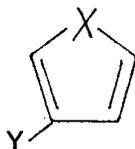
Au cours de cette étude, deux réactions secondaires particulièrement intéressantes ont pu être mises en évidence et sont exposées indépendamment (chapitres III et IV).

1°) accès au tellura-9 hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H-anthracène carbaldéhyde-1.



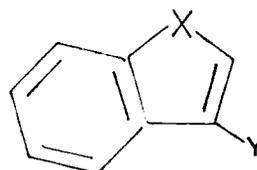
Certaines particularités spectrographiques UV et IR de ce composé ont attiré notre attention. Elles nous ont conduit à envisager les composés isologues sulfuré et sélénié et sont à l'origine de l'étude que nous présentons sur la liaison O...X (X, S, Se, Te), dans cette série. Cette étude a été réalisée grâce à la collaboration de M. Le Professeur MOLLIER et M. LE COUSTOMER de l'Université de Caen.

2°) réaction de "déformylation" d'aldéhydes vinyliques β -chlorés : application à la synthèse d'hétérocycles halogénés en position -3.



X : S

Y : -Br



X : O, S, Se

Y : -Cl, -Br

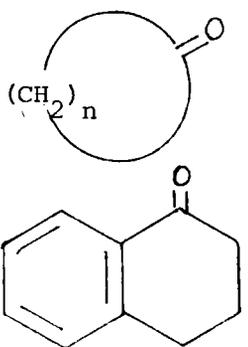
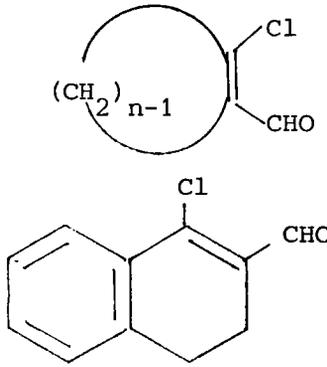
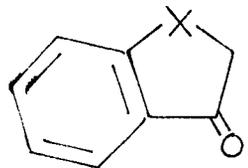
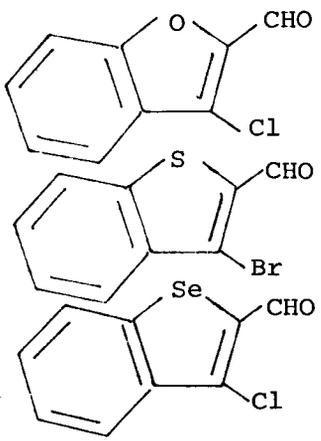
II₂ - Accès aux matières premières

L'élaboration des hétérocycles tellurés a nécessité la synthèse de quelques aldéhydes vinyliques β -chlorés et du tellure de sodium.

A - Synthèse des aldéhydes vinyliques β -chlorés

Les différents aldéhydes vinyliques β -chlorés ont été obtenus par chloroformylation selon VILSMEIER-HAACK⁽⁶⁴⁾ à partir des alcoylcétones, cyclanones et cétones hétérocycliques suivantes, et sont répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau III

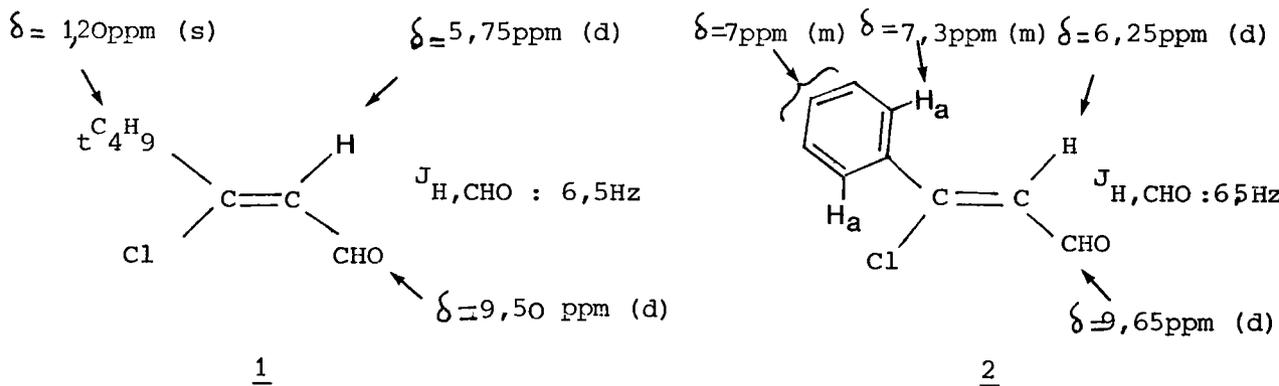
Cétones Aliphatiques	Dérivés chloroformylés correspondants	
$ \begin{array}{c} \text{t} \text{C}_4\text{H}_9 \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{l} \text{t} \text{C}_4\text{H}_9-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-(\text{CHO}) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}(\text{CHO}) \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{CHO})-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{CHO})-\text{CH}_3 \\ (\text{CHO})-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	$ \begin{array}{l} \underline{1} \\ \\ \underline{2} \\ \\ \underline{3} \\ \\ \underline{4a} \\ \underline{4b} \end{array} $
Cétones cycliques		
	$ \begin{array}{l} n=5 \\ \\ n=6 \end{array} $ 	$ \begin{array}{l} \underline{5} \\ \\ \underline{6} \\ \\ \underline{7} \end{array} $
Cétones hétérocycliques		
	$ \begin{array}{l} \text{X}=\text{O} \\ \\ \text{X}=\text{S} \\ \\ \text{X}=\text{Se} \end{array} $ 	$ \begin{array}{l} \underline{8} \\ \\ \underline{9} \\ \\ \underline{10} \\ \\ \text{et son dérivé méthylé en -5} \quad \underline{11} \end{array} $

La plupart de ces cétones sont des produits commerciaux. En ce qui concerne les cétones hétérocycliques, nous les avons préparées selon les méthodes de synthèse mises au point au laboratoire ⁽⁶⁵⁾, par cyclisation des acides o-carboxyarylhétéroacétiques.

L'application de la réaction de VILSMEIER-HAACK à ces différentes cétones, en présence de diméthylformamide (DMF) et d'oxychlorure de phosphore (POCl₃) conduit aux aldéhydes vinyliques β-chlorés correspondants avec un rendement de 50 à 80 %.

Dans le cas des cétones aliphatiques, les aldéhydes vinyliques β-chlorés correspondants peuvent être obtenus sous forme d'isomères E et Z. La détermination de la structure des aldéhydes obtenus a été réalisée par RMN, et nous conduit aux observations suivantes.

Dans le cas de la *t*-butylméthylcétone et de l'acétophénone on obtient un seul isomère. En effet la présence d'un seul doublet pour le proton aldéhydique (ou le proton éthylénique) pour chacun de ces composés prouve l'existence d'un seul isomère de type E ou Z. La différence notable (0,35 ppm) entre les Δ (δ CHO - δ H_{éthylénique}) (3,75 ppm et 3,40 ppm), pour ces deux aldéhydes 1 et 2, nous incite à leur attribuer une structure Z,



le proton éthylénique dans le cas du chloro-3 phényl-3 ène -2 propanal 2 subissant l'effet déblindant du noyau aromatique. Dans le cas des isomères E, l'environnement de ce proton serait pratiquement identique dans les deux aldéhydes.

Nous avons cherché à confirmer cette hypothèse par effet Overhauser.*

* Que Monsieur le Professeur DELPUECH et Monsieur NICOLE Assistant, de la Faculté des Sciences de Nancy I, trouvent ici nos remerciements pour la réalisation de cette détermination / mesures effectuées sur appareil BRUKER HX 90 /.

- cas de l'aldéhyde vinylique β -chloré 2

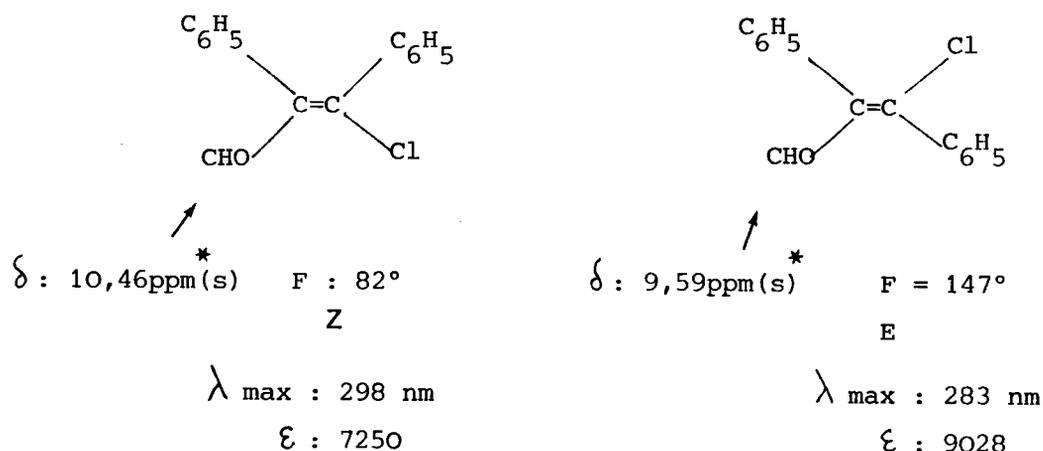
L'irradiation des protons H_a provoque une augmentation d'intensité du doublet correspondant au proton éthylénique d'environ 10 %, sans altérer le signal du proton aldéhydique. Ceci confirme notre hypothèse précédente et la structure Z proposée.

- cas de l'aldéhyde vinylique β -chloré 1

L'irradiation du groupement t butyle provoque à la fois une augmentation d'intensité des signaux respectifs aux protons éthylénique et aldéhydique. De même l'irradiation du proton éthylénique ou du proton aldéhydique, provoque une augmentation d'intensité du signal du radical t butyle. Les résultats ne sont pas concluants, nous les attribuons à l'encombrement spatial de ce radical. Par analogie avec le cas précédent, nous proposons donc une structure Z pour ce produit.

Dans le cas de la *désoxybenzoïne*, la réaction nous a conduit de même à *un seul isomère* ($\delta_{CHO} = 9,17$ ppm (s) solvant CCl_4) F : 147°. Les deux isomères possibles F : 82° et F : 147° ont par contre été obtenus par M. WEISSENFELS^(64f) dans les proportions respectives de 17 et 83 %.

Compte tenu de leurs propriétés spectrographiques UV et surtout RMN, ce dernier a attribué à l'isomère F : 82° la structure Z et à l'isomère F : 147° la structure E.



* solvant non précisé par les auteurs.

Deux critères sont en faveur de ce choix :

- analogie avec les valeurs relatives des coefficients d'extinction des cis et trans stilbènes [cis stilbène ϵ : 10450 trans stilbène ϵ : 29000)

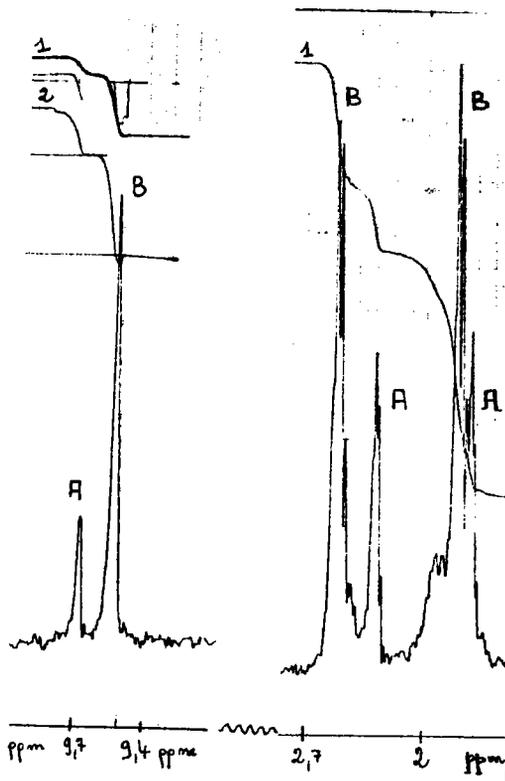
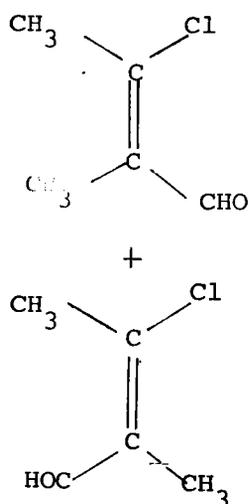
- en RMN, le déplacement chimique du proton aldéhydique est plus élevé dans la forme cis que dans la forme trans. Ceci serait dû à l'effet paramagnétique de l'atome d'halogène sur le proton aldéhydique.

Pour notre part l'obtention de l'isomère E est pratiquement unitaire, l'isomère Z n'ayant pu être décelé par le spectre RMN établi sur le produit brut avant recristallisation.

Avec la *butanone-2*, la chloroformylation a déjà été effectuée par ARNOLD et coll. ^(64c) et les a conduit au chloro-2 formyl-3 butène-2 4a de façon prépondérante, le chloro-3 ène-2 pentanal 4b n'étant décelé qu'à l'état de traces.

Pour notre part, ce dernier n'a même pas pu être mis en évidence (absence de groupement éthyle en RMN). Par contre la présence d'un mélange de deux chloro-2 formyl-3 butène-2, A et B, apparaît sur le spectre de RMN.

Spectre RMN : CCl₄



<u>Isomère A (33 %)</u>	<u>Isomère B (66 %)</u>
δ : CHO : 9,65 ppm	δ : CHO : 9,50 ppm
δ : CH ₃ : 2,27 ppm (quartet)	δ : CH ₃ : 2,5 ppm (quartet)
δ : CH ₃ : 1,70 ppm (quartet)	δ : CH ₃ : 1,8 ppm (quartet)

$$J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} < 1\text{Hz}$$

$$J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} \simeq 1,4 \text{ Hz}$$

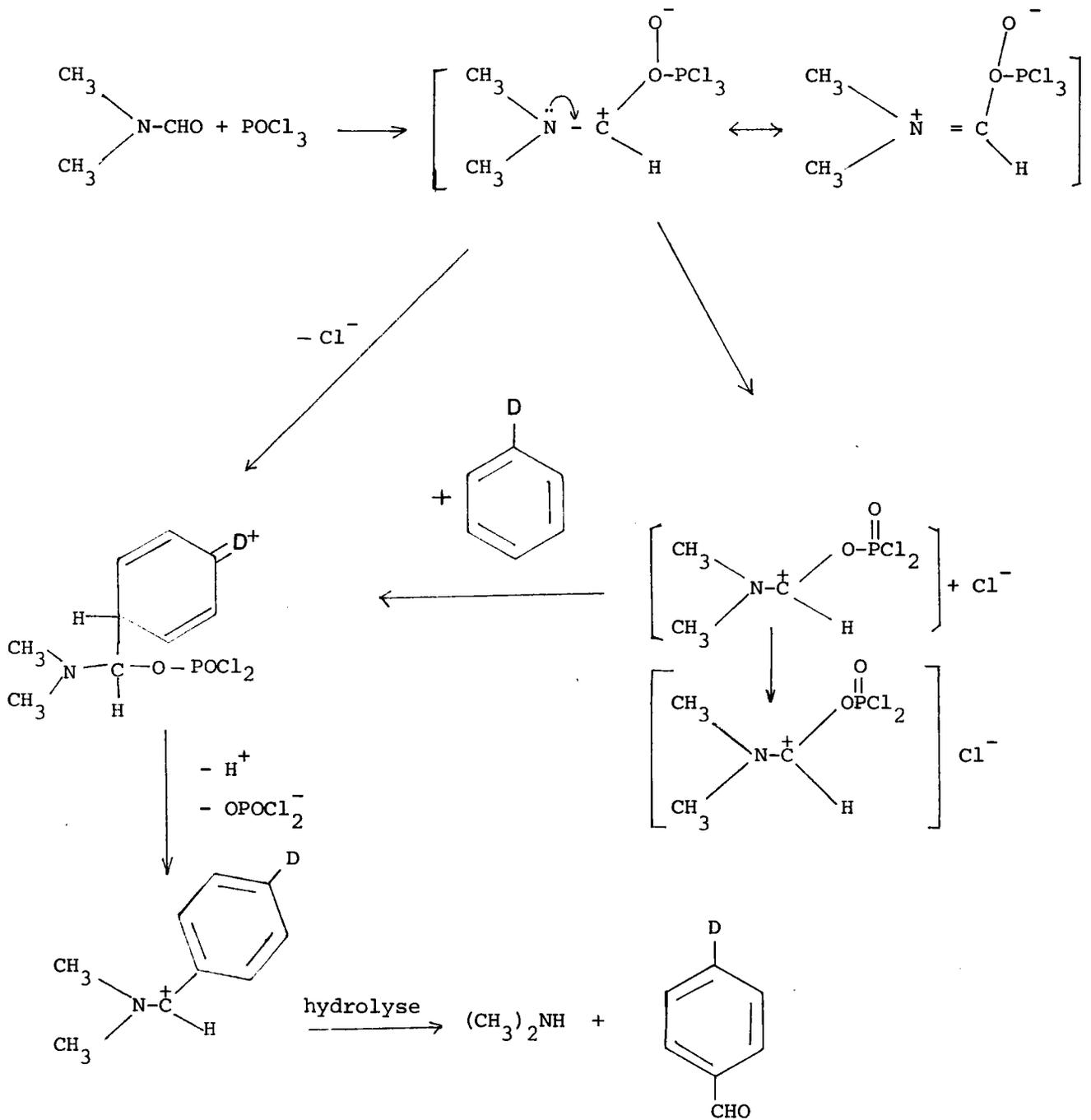
L'attribution de la structure cis à l'isomère A ($J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} < 1\text{Hz}$) et trans à l'isomère B ($J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} \simeq 1,4 \text{ Hz}$) est basée sur la valeur de la constante de couplage $^5J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3}$ *homoallylique*. Il est bien connu^(66, 67) que si cette constante est faible dans les deux cas elle permet pourtant l'identification des deux isomères compte tenu de :

$$J_{\text{cis}} < J_{\text{trans}}$$

Nous donnerons à titre d'exemple le cas des bromo-2 butènes cis et trans⁽⁶⁸⁾ : isomère cis $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} = 1,12 \pm 0,04 \text{ Hz}$ isomère trans $J_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} = 1,59 \pm 0,03 \text{ Hz}$.

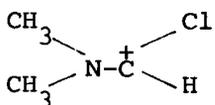
L'obtention d'isomères E et Z en quantité variable selon la nature de la cétone de départ, nous amènent à faire quelques commentaires sur le mécanisme réactionnel.

D'après le mécanisme généralement admis⁽⁶⁹⁾ la réaction de *formylation de VILSMEIER*, en présence de POCl₃-DMF se fait sur un composé possédant un site nucléophile activé $\bar{\Gamma}$ par exemple par un groupement D donneur d'électrons (effet + M) dans le cas du noyau benzénique $\bar{\Gamma}$ et procède selon le schéma suivant :

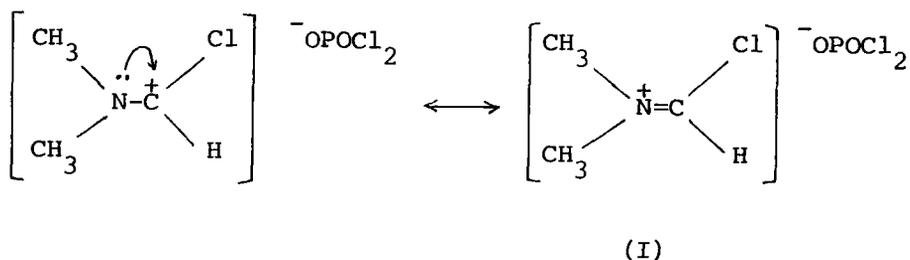


L'intermédiaire clé est le carbocation $\text{CH}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{O}^-\text{PCl}_3$.

Actuellement la plupart des auteurs font intervenir le carbocation



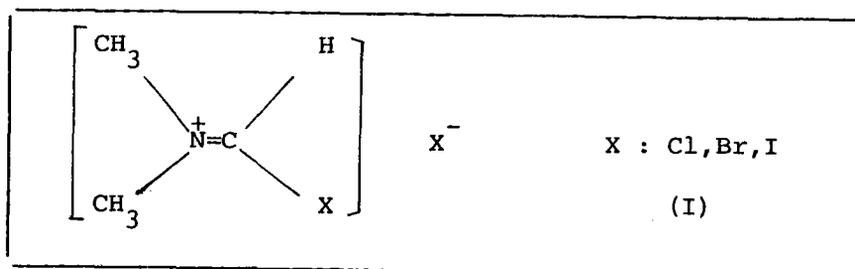
qui dérive aisément du précédent par départ de O^-PCl_2 .



Dans le cas des cétones, substrats ne présentant pas de site nucléophile particulièrement activé dans les conditions de la réaction, l'utilisation du mélange POCl_3 -DMF conduit généralement à la réaction de *chloroformylation*. Toutefois, selon les conditions expérimentales, la structure de la cétone, la réaction peut évoluer vers la formylation et donner lieu à des réactions secondaires (cyclisation par ex.).

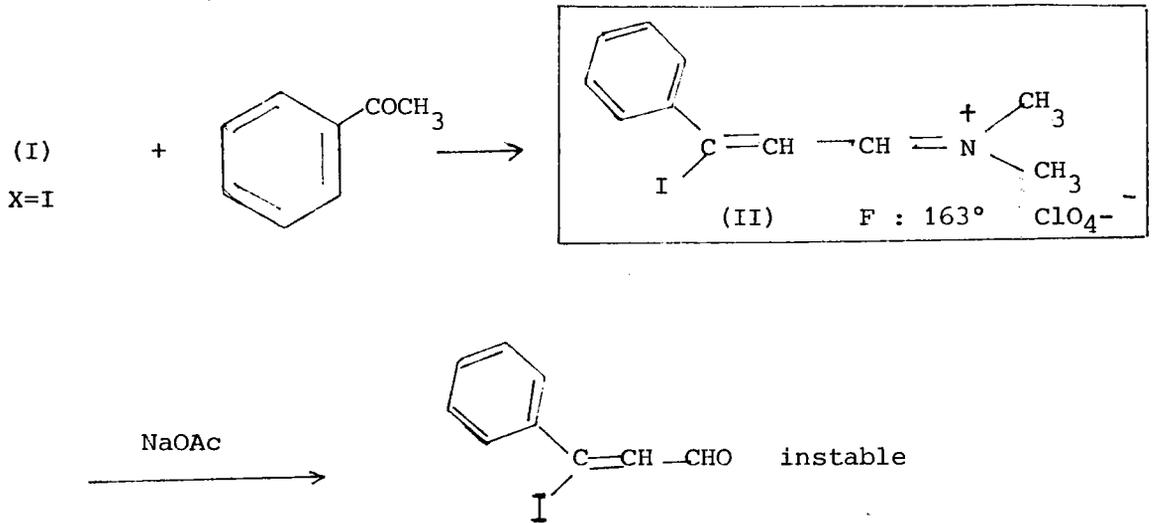
La *chloroformylation* a été particulièrement étudiée par Z. ARNOLD et coll. ^(64d) : deux types d'intermédiaires réactionnels (I) et (II) ont été mis en évidence.

La structure du carbocation du type (I) (X-Cl) a été confirmée par spectroscopie infrarouge, ainsi que celle des composés analogues suivants qui en dérivent (X=-Br, -I).



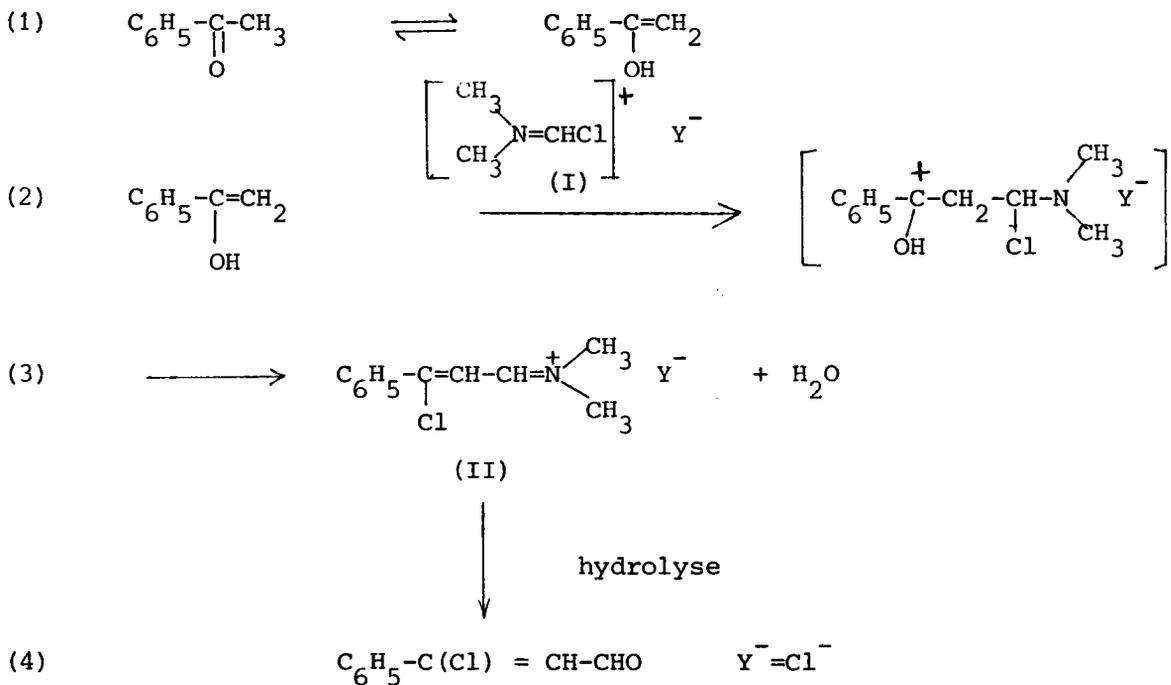
Le deuxième adduct isolé résulte de l'action de l'acétophénone sur l'intermédiaire (I) (X=I) en présence de NaClO_4 .

Schéma 18



Très récemment, à partir de l'acétophénone, PULST et WEISSENFELS (64e) ont proposé le mécanisme ci-dessous dans lequel interviennent effectivement les intermédiaires (I) et (II).

Schéma 19 : Synthèse de l'aldéhyde vinylique β -chloré de l'acétophénone - Mécanisme réactionnel

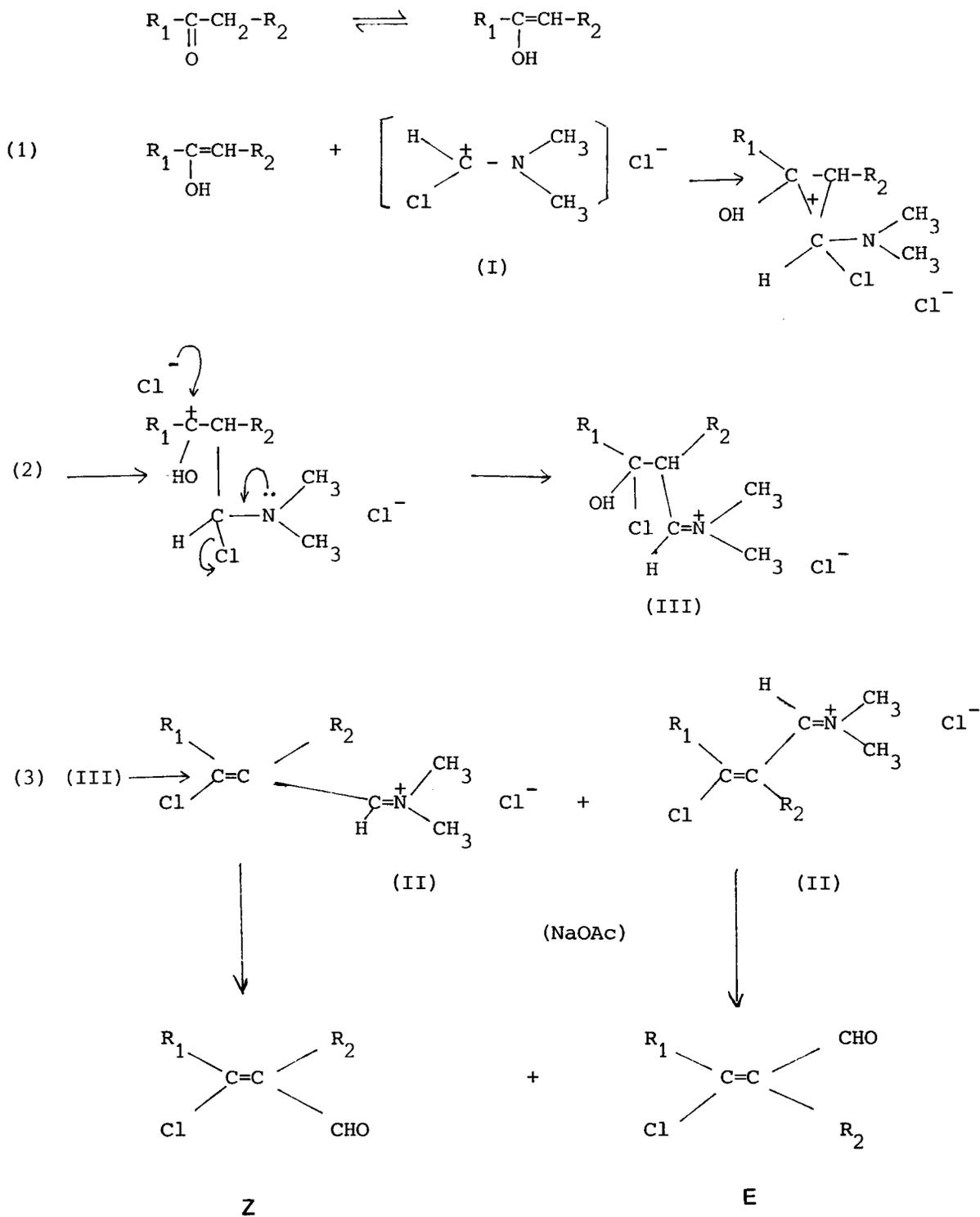


Si de nombreuses synthèses ont été effectuées pour la chloroformylation des cétones aliphatiques⁽⁶⁴⁾, alcoylaryliques⁽⁶⁴⁾, cyclaniques⁽⁶⁴⁾, stéroïdiques⁽⁷⁰⁾ et hétérocycliques⁽⁷¹⁾, peu d'études systématiques ne semblent avoir été faites sur la stéréochimie des aldéhydes vinyliques β -chlorés obtenus. Signalons toutefois, à part le cas précédemment cité de la désoxybenzoïne^(64f), les travaux de SCHULZE et coll.⁽⁷²⁾ consacrés à la stéréochimie des β -thiocyanate-vinylaldéhydes obtenus à partir des dérivés chloroformylés correspondants.

Ayant observé la variation des pourcentages des isomères E et Z des dérivés chloroformylés selon la nature de la cétone de départ, nous avons été tout particulièrement intéressés par l'aspect stéréochimique de la réaction de chloroformylation dès le début de ce travail. Parallèlement aux travaux cités^(64e), nous avons été amenés à rechercher un mécanisme réactionnel rendant compte de ces observations.

Le mécanisme proposé est dans ses premiers stades, identique à celui de PULST et coll. et fait intervenir l'énolisation de la cétone de départ.

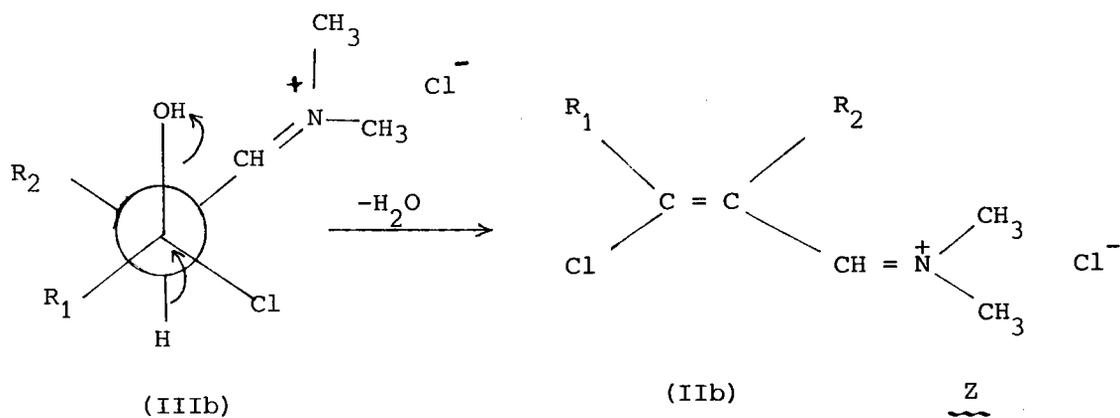
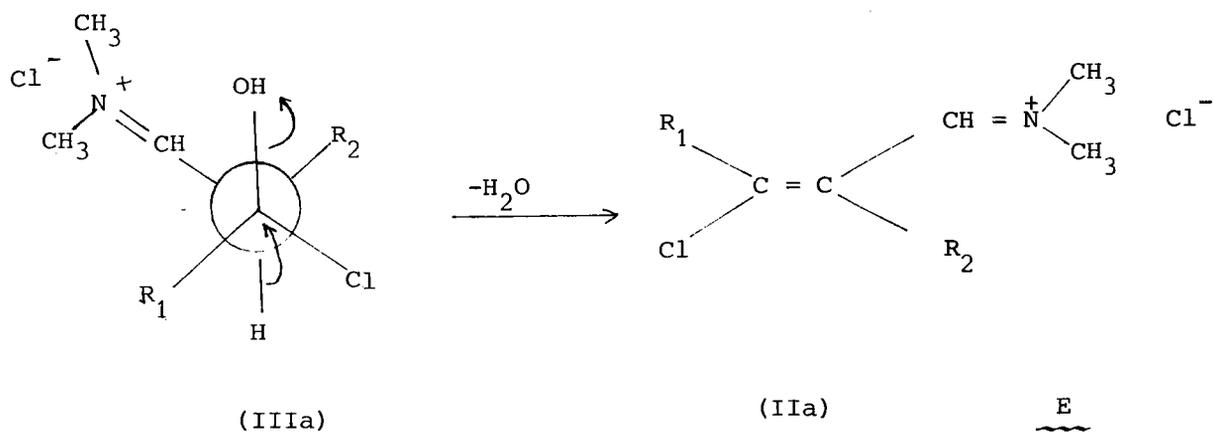
Schéma 20 : Mécanisme de chloroformylation



Nous envisageons successivement.

- l'addition du carbocation (I) sur la forme énol (eq.(1))
- formation de l'intermédiaire (III) (eq.(2))
- l'obtention de l'adduct (II) (eq.(3)) résulte d'une réaction d'élimination aux dépens de l'intermédiaire (III).

Schéma 21 : Stéréochimie de la réaction d'élimination - Formation des intermédiaires (IIa) et (IIb).



Selon la nature des radicaux R_1 et R_2 , la trans élimination se fera préférentiellement aux dépens de l'une ou l'autre des structures (IIIa) et (IIIb) ; on peut trouver là l'origine des différences observées, selon la cétone de départ, dans le pourcentage relatif des isomères E et Z.

Ainsi, lorsque $R_1 = -\underset{t}{C}_4H_9$, $-C_6H_5$; $R_2 = -H$, le conformère (IIIb) est nettement privilégié ; l'isomère Z est obtenu de façon pratiquement unitaire.

Lorsque $R_1 = R_2 = -CH_3$, d'une part l'énolisation se ferait exclusivement en faveur de $CH_3-\underset{|}{C} = CH-CH_3$, d'autre part le conformère (IIIb) contraire-

OH

ment au cas précédent serait moins favorable du fait de l'interaction des radicaux méthyles. Ainsi se trouve justifiée la prédominance de l'isomère E (66 %) sur l'isomère Z (33 %).

Cette prédominance de l'isomère E est encore renforcée dans le cas de la désoxybenzoïne ($R_1 = R_2 = -C_6H_5$) où la présence de deux groupements encombrants défavorise totalement le conformère (IIIb).

Tableau IV

Pourcentage des isomères E et Z en fonction de R_1 et R_2

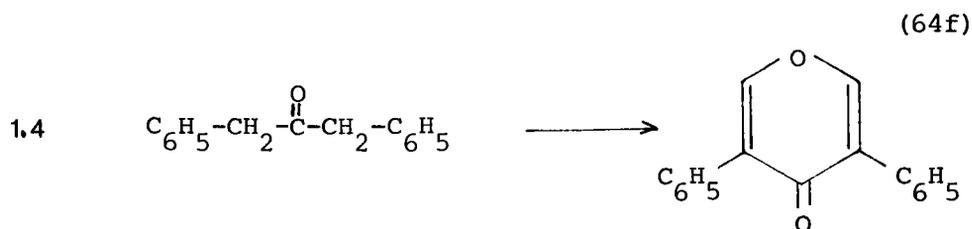
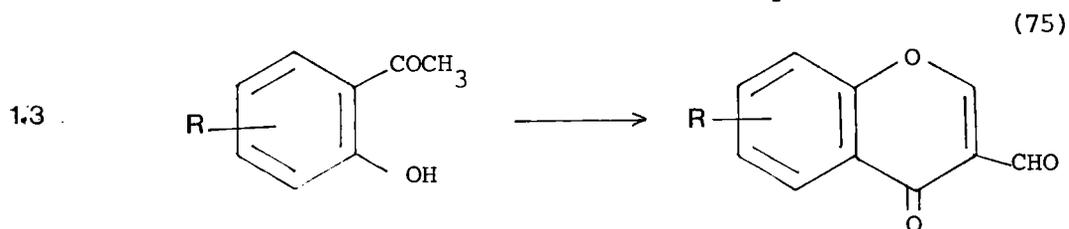
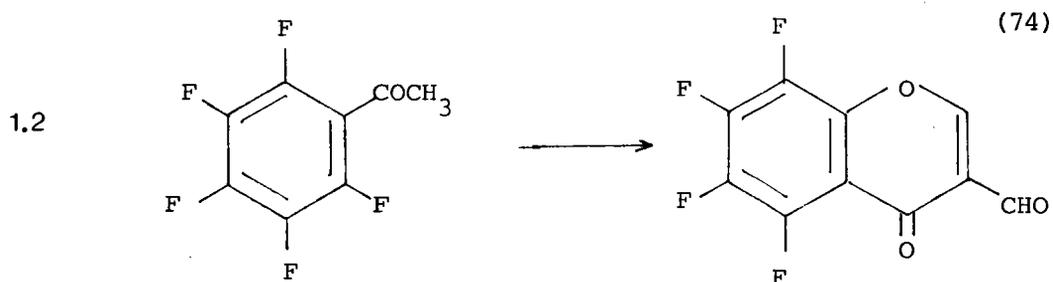
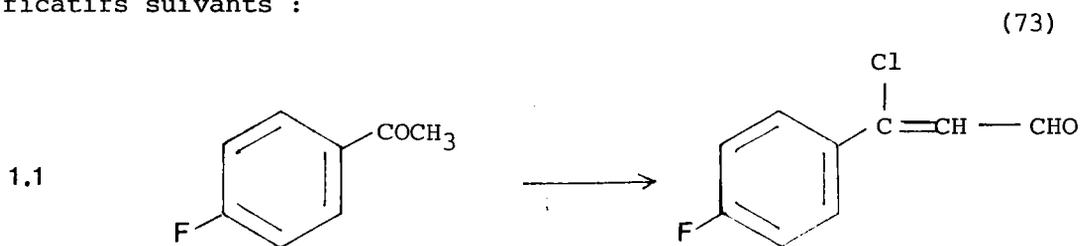
R_1	R_2	% E	% Z
$-\underset{t}{C}_4H_9$	- H	0	100
$-C_6H_5$	- H	0	100
$-CH_3$	$-CH_3$	66	33
$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	≈ 100 (64f) 83	ϵ (64f) 17

Ce mécanisme paraît séduisant dans la mesure où il permet une interprétation logique des résultats. L'élimination d'eau se fait au détriment de celle d'HCl (III \longrightarrow II eq. (3)), compte tenu du pouvoir déshydratant du mélange POCl_3 -DMF.

A l'appui de notre hypothèse nous apportons les arguments expérimentaux suivants.

1 - Evolution de la réaction vers une formylation (ou double formylation suivie de cyclisation) dans le cas où le groupement hydroxyle est stabilisé par liaison hydrogène.

Nous avons relevé dans la bibliographie les exemples significatifs suivants :

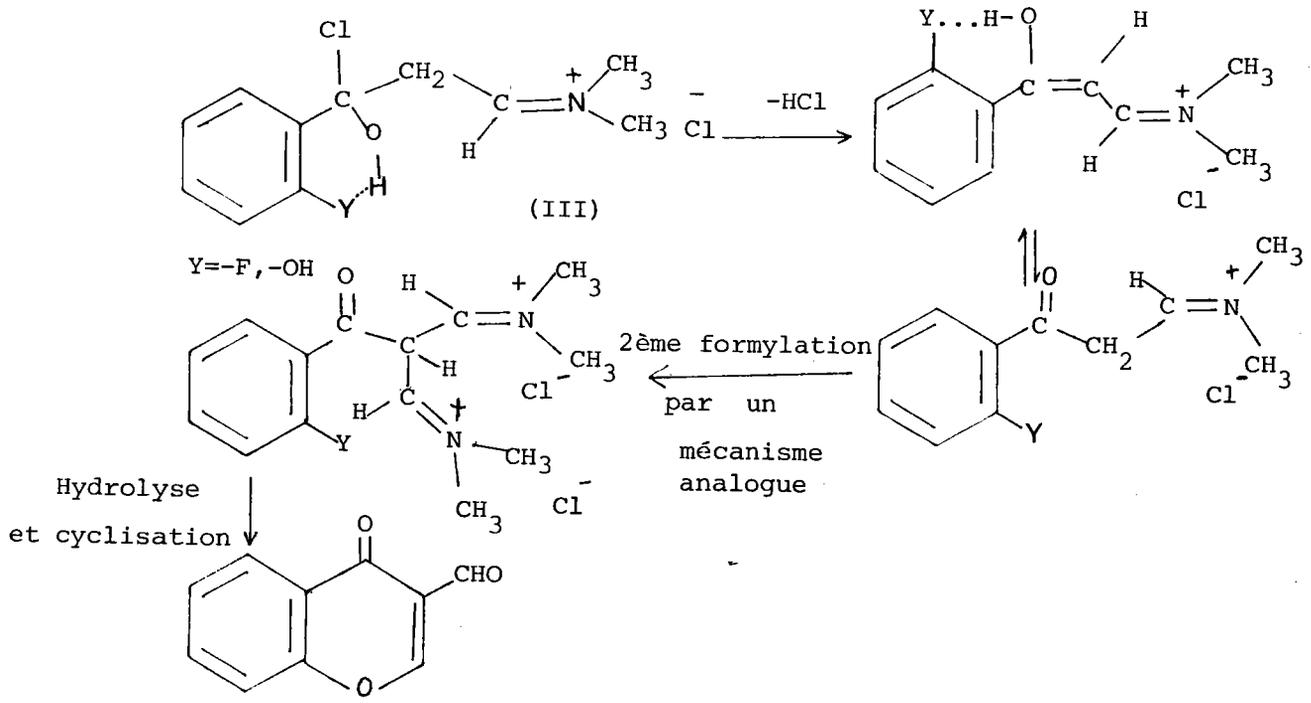


Il est remarquable de constater que dans le cas où le groupement hydroxyle de l'intermédiaire (III) (Schéma 20) peut être stabilisé par liaison hydrogène, soit avec un atome de fluor, soit un groupement hydroxyle ou enfin un noyau benzénique, la réaction évolue vers la formylation.

Exemples 1.2 et 1.3

Schéma 22

Réaction de VILSMEIER-HAACK sur l'o.hydroxy et la pentafluoro acétophénone



Exemple 1.1

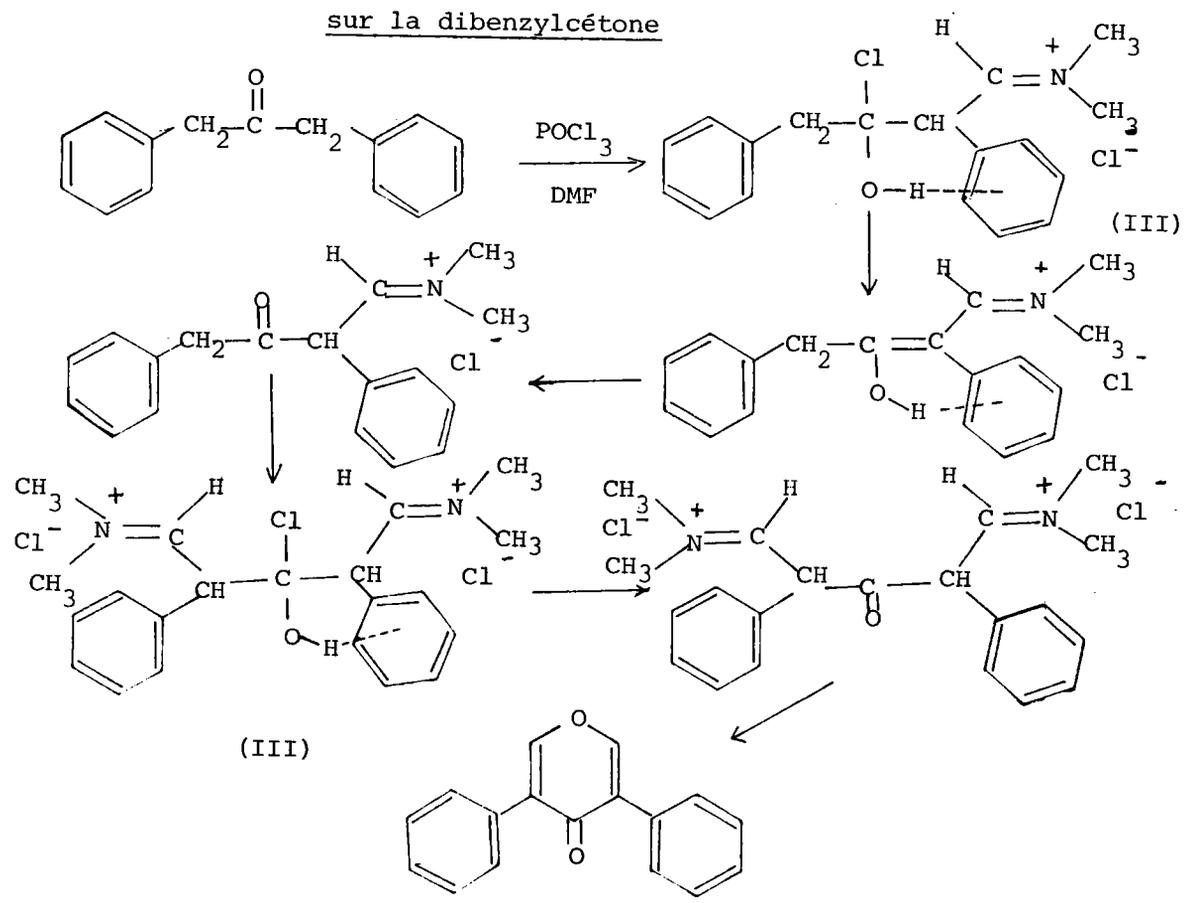
Dans le cas de la *para*fluoroacétophénone où la liaison hydrogène intramoléculaire ne peut exister, seule intervient la réaction de *chloroformylation*.

Exemple 1.4

Dans le cas de la dibenzylcétone, les intermédiaires de type (III) peuvent également conduire à une élimination préférentielle d'HCl, par suite de la chélation intramoléculaire de l'hydroxyle. En effet, les cas de liaisons hydrogènes intramoléculaires entre un groupement hydroxyle et un noyau benzénique sont bien connus dans les molécules du type phényléthanol^(76, 77). C'est précisément dans un tel cas que nous observons l'évolution de la réaction vers une double formylation suivie de cyclisation^(64f).

Schéma 23

Réaction de VILSMEIER-HAACK
sur la dibenzylcétone



En conclusion, dans le domaine de la formylation des cétones les seuls exemples que nous connaissions sont liés à la possibilité de chélation du groupement hydroxyle. Dans les autres cas, nous avons chloroformylation.

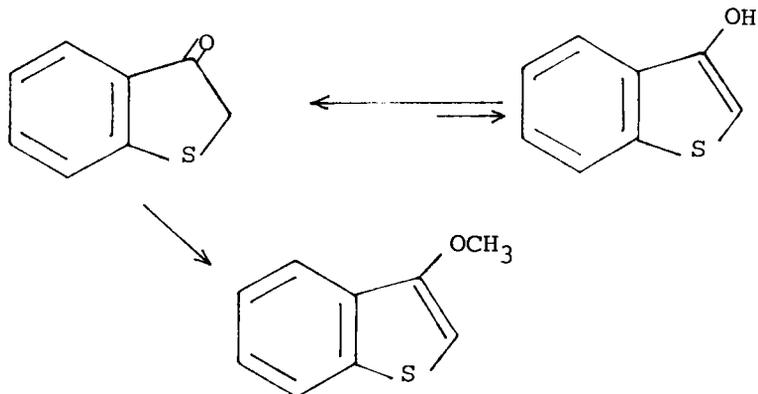
2 - Le premier stade du mécanisme, (énolisation de la cétone de départ), est actuellement admis par tous les auteurs qui se sont penchés sur cette question. Nous avons en outre relevé dans la littérature les exemples suivants, en accord avec cette hypothèse.

2.1 - Lors d'une étude de la réaction de VILSMEIER-HAACK sur les méthoxy-3 et-4 benzo[b]thiophènes, RICCI et coll. (78) ont montré que suivant la température et la position du substituant, la réaction évoluait de façon différente.

Dans le cas des méthoxy-4 (à 70-80°C) et méthoxy-3 benzo[b]thiophènes (à $t^{\circ} < 45^{\circ}\text{C}$) on a la réaction de formylation classique d'un système aromatique activé par un groupement donneur avec obtention respective des méthoxy-4 formyl- et méthoxy-3 formyl-2 benzo[b]thiophènes.

Par contre dans le cas du méthoxy-3 benzo[b]thiophène, si la réaction est conduite à une température voisine de 95°C, on obtient le chloro-3 formyl-2 benzo[b]thiophène.

Ceci traduit le caractère énolique prononcé de la liaison =C-O (CH₃) lorsqu'elle affecte l'hétérocycle, conformément à la tautomérie bien connue dans cette série hétérocyclique.



Parallèlement, la chloroformylation de l'acétate d'hydroxy-3 benzo[b]furanne a pu être réalisée au laboratoire* avec de bons rendements. Par contre, la même réaction s'est révélée impossible avec les analogues sulfuré et sélénié.

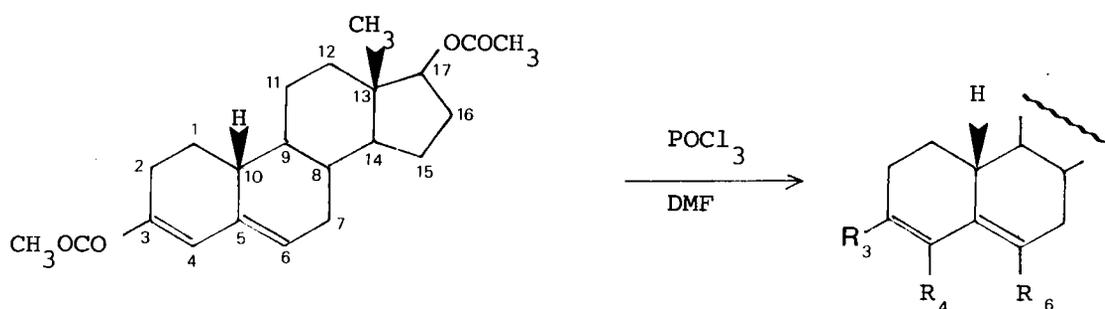
*Que M. KIRSCH, trouve ici nos remerciements pour sa collaboration.

2.2- D'autres exemples de chloroformylation directe d'un acétate d'énol figurent dans la bibliographie tel, celui réalisé en série stéroïdique sur le diacétoxy -3,17 β nor-19- $\Delta^{3,5}$ -androstadiène (70a).

Schéma 24

Réaction de VILSMEIER-HAACK sur le diacétoxy-3,17 β

nor-19- $\Delta^{3,5}$ -androstadiène



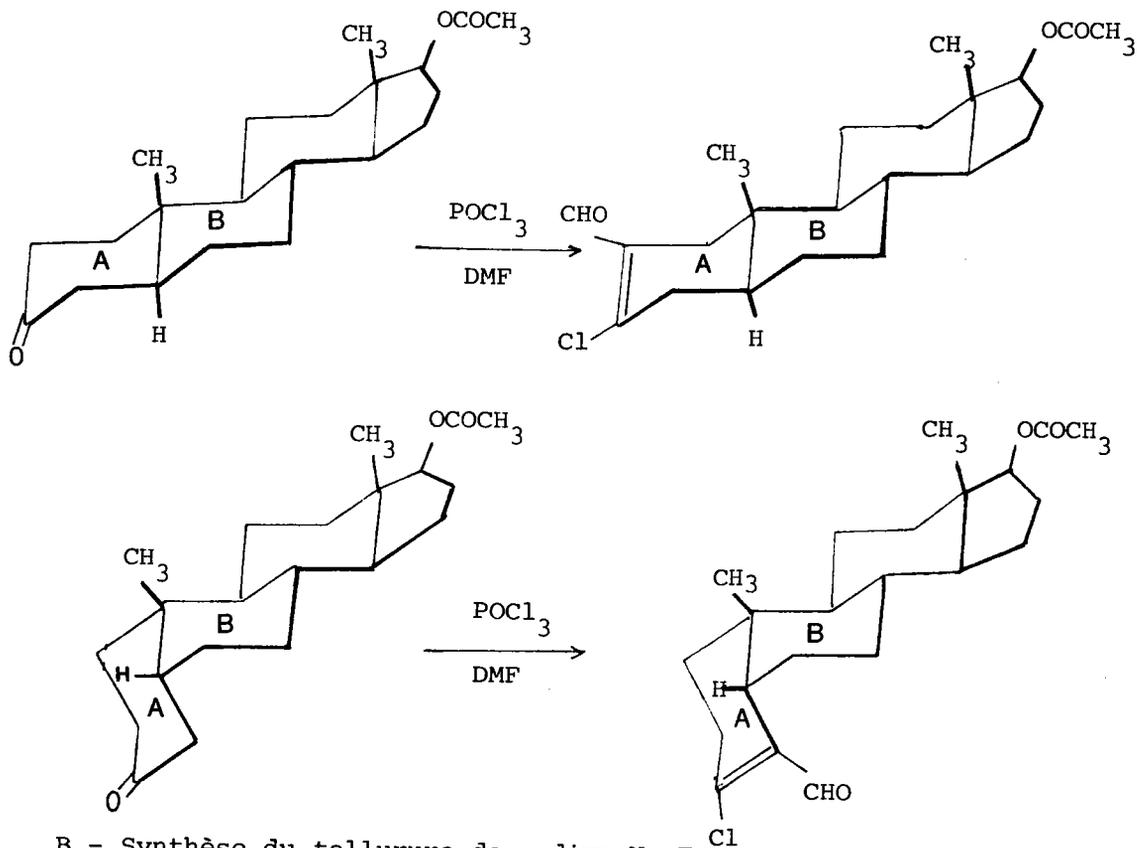
$R_3 = -Cl$	$R_4 = R_6 = -H$	
$R_3 = -Cl$	$R_4 = -CHO$	$R_6 = -H$
$R_3 = -Cl$	$R_4 = -H$	$R_6 = -CHO$
$R_3 = -OCOCH_3$	$R_4 = -H$	$R_6 = -CHO$

2.3- Toujours dans le domaine des stéroïdes, la corrélation entre la stéréochimie de l'énolisation et l'orientation de la chloroformylation apparaît nettement dans l'exemple suivant. En effet, il est bien connu que la formation de l'énol $\Delta^{3,4}$ est cinétiquement favorisée lorsque la jonction de cycle A/B est cis alors que l'énol $\Delta^{2,3}$ est favorisé dans le cas d'une jonction de cycle A/B trans (70b).

De façon corrélatrice, la chloroformylation des acétoxy-17 β androstane one-3, 5 α et 5 β conduit respectivement aux dérivés chloroformylés $\Delta^{2,3}$ et $\Delta^{3,4}$.

Schéma 25

Réaction de VILSMEIER-HAACK sur les acétoxy-17 β
androstane one-3, 5 α et 5 β



B - Synthèse du tellurure de sodium Na₂Te

Deux méthodes de synthèse sont classiques :

- l'une consiste à additionner le tellure dans une solution de soude en présence de sodium formaldéhyde sulfoxylate (Rongalite-C)
- l'autre consiste à condenser le sodium sur le tellure dans l'ammoniac liquide.

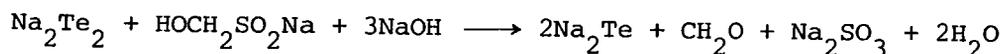
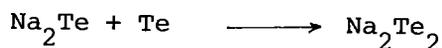
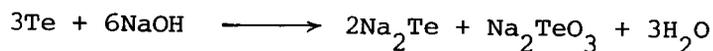
Remarque : le tellurure de sodium se décompose immédiatement au contact de l'air avec précipitation de tellure élémentaire ; à cet effet toutes les réactions devront être effectuées sous lent courant d'azote.

B₁ - Préparation de Na₂Te dans la rongalite

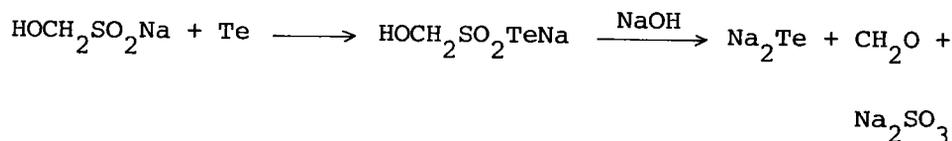
TSCHUGAEFF et CHLOPIN ⁽⁷⁹⁾ ont obtenu les tellures de sodium par action du tellure dans une solution de soude contenant du sodium formaldéhyde sulfoxylate (Rongalite-C).

Pour obtenir exclusivement le tellure de sodium, il faut choisir les proportions de rongalite par rapport au tellure entre 2,4-1 et 6,5-1.

TSCHUGAEFF a décrit les réactions suivantes :



Il est également possible d'envisager la formation de Na₂Te suivant ce processus réactionnel :



B₂ - Préparation de Na₂Te dans l'ammoniac liquide ⁽⁴⁸⁾

La préparation du tellure de sodium Na₂Te, de tellures Na₂Te₂, Na₂Te₄, par dissolution de sodium dans l'ammoniac liquide, a été longuement décrite par C. KRAUS et coll. ⁽⁴⁸⁾. Il a été possible de préparer le tellure de sodium de façon univoque, en condensant une mole de tellure sur deux moles de sodium dissous dans l'ammoniac liquide



La première préparation apparaît très simple, rapide et facilement réalisable ; elle présente cependant de nombreux inconvénients.

- Le tellurure de sodium se forme dans un milieu réactionnel très réducteur (présence de soude et de rongalite) ; compte tenu de son instabilité au contact de l'air, il ne peut être ni lavé, ni séché ; le choix du solvant de réaction est donc ainsi imposé. Cette méthode de préparation ne conduira pas à la synthèse du noyau tellurophénique. Par contre, elle nous a permis, de façon inattendue, d'accéder à une nouvelle classe d'hétérocycles tellurés à noyau isotelluroxanthénique (chapitre III).

La deuxième préparation présente des avantages certains :

- le tellurure de sodium obtenu pur et sec après évaporation de l'ammoniac, permet le choix du solvant

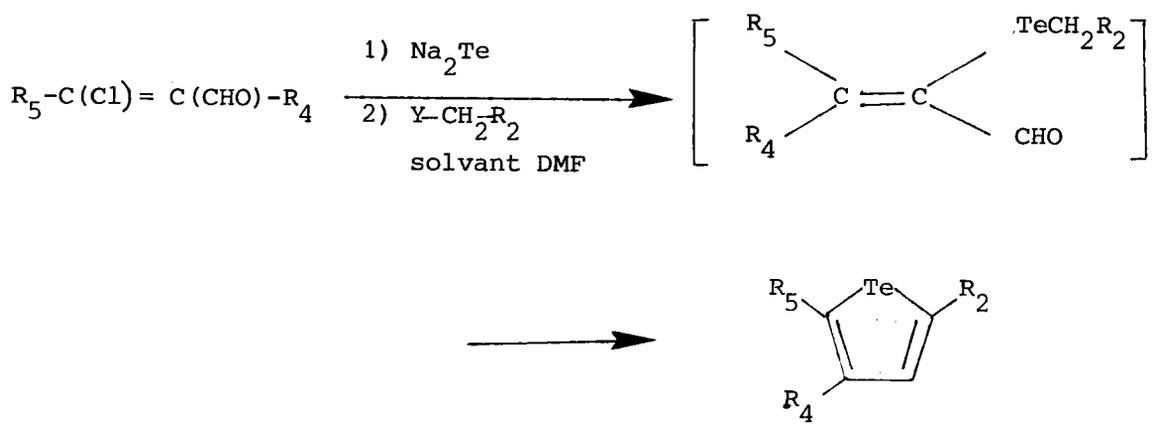
- elle nous conduira à l'élaboration du squelette tellurophénique, objectif principal de nos recherches.

Cependant on mettra en évidence une réaction secondaire, celle de "déformylation" de certains aldéhydes vinyliques β -chlorés (chapitre IV).

II₃ - Synthèse des hétérocycles tellurophéniques

Nous rappelons le schéma général proposé précédemment (page 29).

Schéma 26 : Synthèse des hétérocycles tellurés



Quels que soient les aldéhydes vinyliques β-chlorés de départ et l'halocomposé Y-CH₂-R₂, le mode opératoire mis au point est le même, moyennant de légères modifications ; il est décrit en détails dans la partie expérimentale (page 116). Les produits ont été purifiés soit par distillation, soit par cristallisation fractionnée, soit par chromatographie sur colonne selon les cas. Les attributions de structure reposent sur les données analytiques et spectroscopiques (UV, IR, RMN). Les esters (R=CO₂Et) sont hydrolysés dans les conditions usuelles par la soude hydroalcoolique avec des rendements de l'ordre de 95 %. Les acides correspondants (R₂=COOH) sont décarboxylés par chauffage dans la quinoléine en présence de bronze de cuivre avec des rendements très variables selon les cas (de 20 à 80 %). L'aromatisation de certains produits a pu être réalisée dans certains cas au moyen de la dichlorodicyanoquinone (DDQ) dans le benzène à reflux ou le dioxane à température ambiante suivant le cas.

Après avoir analysé les différents paramètres intervenant dans la réaction (schéma 26) nous présenterons successivement les synthèses réalisées aux dépens :

- a) du bromacétate d'éthyle et de son dérivé α méthylé
- b) de la chloracétone
- c) du chloroacétaldéhyde
- d) du bromonitrométhane

A la lumière des résultats obtenus, nous ferons un examen critique de la méthode proposée et dégagerons les principaux facteurs qui interviennent dans le mécanisme de la réaction. Nous terminerons par l'exposé des résultats spectroscopiques.

II₃₋₁ - Mise au point du mode opératoire optimum

Nous avons déjà signalé les échecs obtenus dès le début de notre travail aux dépens du tellure de sodium préparé par la méthode à la rongalite.

La mise au point de la condensation du tellure de sodium préparé dans l'ammoniac liquide avec les aldéhydes vinyliques β -chlorés et les halocomposés $Y-CH_2R_2$ a nécessité de nombreux tâtonnements, qui nous ont conduit aux observations suivantes.

D'une façon générale les rendements oscillent entre 35-50 % ; trois facteurs limitent ces rendements :

- précipitation de tellure élémentaire
- obtention de produits résineux
- existence de réactions parallèles

Tous nos efforts ont tenté de pallier ces inconvénients au maximum sans toutefois parvenir à les éviter totalement.

Nous envisagerons successivement le rôle

- de la température
- du solvant
- de la basicité du milieu, en particulier présence d'amidure de sodium
- de l'ordre d'addition des réactifs

II₃₋₁₋₁ - Rôle de la température

Lors de l'addition du dérivé chloroformylé au tellure de sodium mis en suspension dans le DMF, on note un échauffement notable qui se traduit par une chute spectaculaire du rendement et la production de résines. En opérant dans un bain de glace, les rendements se maintiennent alors aux environs de 35 à 50 %. Quant aux variations de température (échauffement), constatées lors de l'addition de l'halocomposé Y-CH₂-R₂, elles semblent avoir une influence minime, et nous opérons à ce stade à température ambiante.

II₃₋₁₋₂ - Rôle du solvant

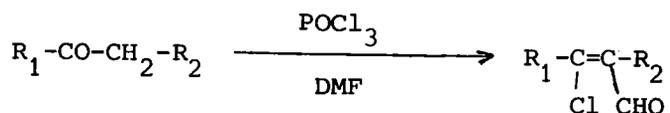
Après avoir chassé l'ammoniac liquide, le tellure de sodium est mis en suspension dans le solvant de réaction. Nous avons utilisé successivement le méthanol absolu, le benzène, le DMF. Seul, ce dernier solvant a pu être retenu, les rendements étant inacceptables avec les deux premiers.

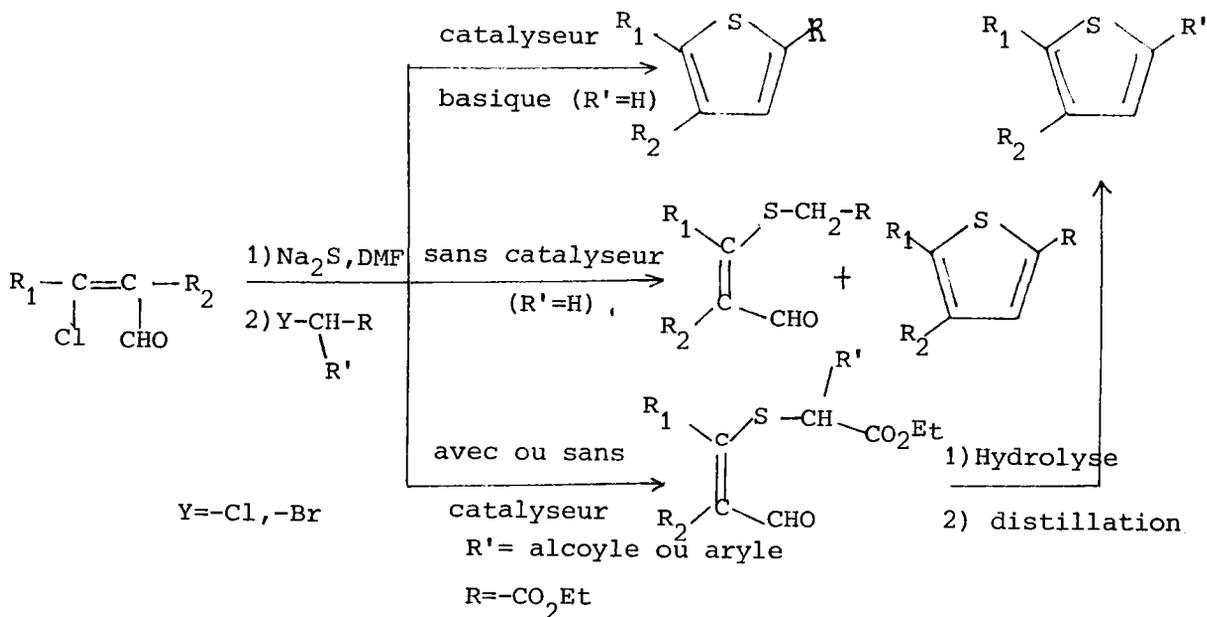
II₃₋₁₋₃ - Rôle de la basicité du milieu

L'importance de ce facteur sur le cours de la réaction a déjà été signalée par P. CAGNIANT et G. KIRSCH en série sulfurée⁽⁸⁰⁾.

L'obtention de l'aldéhyde-ester intermédiaire dépend en effet de la basicité du milieu comme le montre le schéma suivant.

Schéma 27 (80)





On rappelle qu'en série sulfurée, le sulfure de sodium (produit commercial) est additionné au DMF et ce mode opératoire permet d'opérer à souhait, en absence ou en présence (addition de potasse hydro-alcoolique) de catalyseur basique.

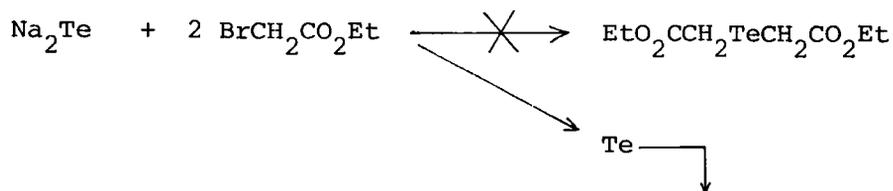
Dans notre cas, nous avons toujours opéré en milieu basique compte tenu de la présence d'ammoniac résiduel et d'amidure de sodium inévitablement formé. Dans ces conditions nous n'avons pratiquement jamais pu mettre en évidence l'intermédiaire non cyclisé et avons obtenu directement le squelette tellurophénique.

Au cours de cette réaction nous avons pu mettre en évidence l'action particulière de l'amidure de sodium sur certains aldéhydes vinyliques β -chlorés (ou bromés) qui sont le siège d'une réaction secondaire de "déformylation", avec formation du dérivé chloré (ou bromé) correspondant. L'étude de cette réaction fait l'objet du chapitre IV (page 108).

II₃₋₁₋₄ - Ordre d'addition des réactifs

Nous avons constaté de façon systématique la présence de tellure élémentaire lors du traitement final, par l'eau, du mélange réactionnel. Cette précipitation peut provenir de la décomposition du tellure de sodium non entré en réaction. Elle peut également provenir en partie, de l'action du bromacétate d'éthyle lui-même sur le tellure de sodium. En effet le tellure de bis-carbéthoxyméthyle pouvant constituer l'un des produits secondaires présents dans le mélange réactionnel (comme c'est le cas en série sulfurée et sélénée), nous en avons tenté la synthèse dans un but analytique, par action du bromacétate d'éthyle sur le tellure de sodium. Nous avons constaté, dès l'addition de l'ester bromé au tellure de sodium en suspension dans le DMF, une précipitation immédiate importante, de tellure élémentaire.

Schéma 28



Ceci prouve la grande fragilité du tellure de sodium vis à vis du bromacétate d'éthyle, et vraisemblablement vis à vis de tout composé $\text{Y-CH}_2\text{-R}_2$.

Aucun avantage ne peut donc résulter d'une inversion dans l'ordre adopté pour l'addition des réactifs ; celui-ci est le suivant : condensation de l'aldéhyde vinylique β -chloré sur le tellure de sodium, puis addition de l'halocomposé.

Ce mode opératoire a d'abord été mis au point aux dépens du chloro-2 formyl-1 cyclohexène.

Par variation du choix de l'aldéhyde vinylique β -chloré et de l'halocomposé $\text{Y-CH}_2\text{-R}_2$ nous avons envisagé les possibilités d'application à la synthèse d'hétérocycles tellurophéniques plus ou moins condensés et diversement fonctionnalisés en position -2 par le groupement R_2 .

Dans le cas des cétones acycliques, l'utilisation du bromacétate d'éthyle permet l'accès aux tellurophènes *alcoylés ou arylés en -2 ou en -2,3*. Ce dernier type de substitution ne peut être obtenu par aucune des méthodes actuellement connues qui conduisent quant à elles à des dérivés -2 substitués ou -2,5 disubstitués à partir du tellurophène, à des dérivés symétriques, disubstitués en -2,5 ou tétrasubstitués en -2,3,4,5 par synthèse totale.

Par utilisation de l' α bromopropionate d'éthyle on peut avoir accès à des α -méthyl-tellurophènes diversement substitués. Ainsi à partir de l'acétophénone, le composé intermédiaire non cyclisé n'a pas été isolé mais soumis directement à l'hydrolyse puis à la distillation ; nous avons ainsi obtenu le méthyl-2 phényl-5 tellurophène. Par contre, les essais effectués aux dépens de la désoxybenzoïne et de la cyclohexanone, s'ils ont permis de mettre en évidence la forme ouverte, n'ont conduit, après traitement final (hydrolyse + distillation), qu'à des produits mal définis. En conclusion, la méthode est donc plus délicate à mettre en oeuvre dans le cas d'esters ramifiés.

Selon le choix du réactif $Y-CH_2-R_2$, on peut avoir accès aux différents systèmes hétérocycliques *fonctionnalisés en position -2* par un groupement électroattracteur. Compte tenu de la sensibilité déjà signalée du noyau tellurophénique aux acides minéraux et aux acides de LEWIS, les réactions avec le bromonitrométhane ($R_2=NO_2$) ou la chloracétone ($R_2=-COCH_3$) sont particulièrement intéressantes. Nous avons ainsi pu obtenir en particulier le nitro-2 ^tbutyl-5 tellurophène et le nitro tétrahydro-4,5,6,7 benzo[b] tellurophène.

Ce sont les *premiers dérivés nitrés tellurophéniques* actuellement connus, puisque la nitration directe de ce noyau est impossible.

Les diverses synthèses réalisées, ainsi que les principaux paramètres spectroscopiques sont reportés sur les formules ci-après.

II₃₋₂ Synthèses réalisées aux dépens du bromacétate d'éthyle.

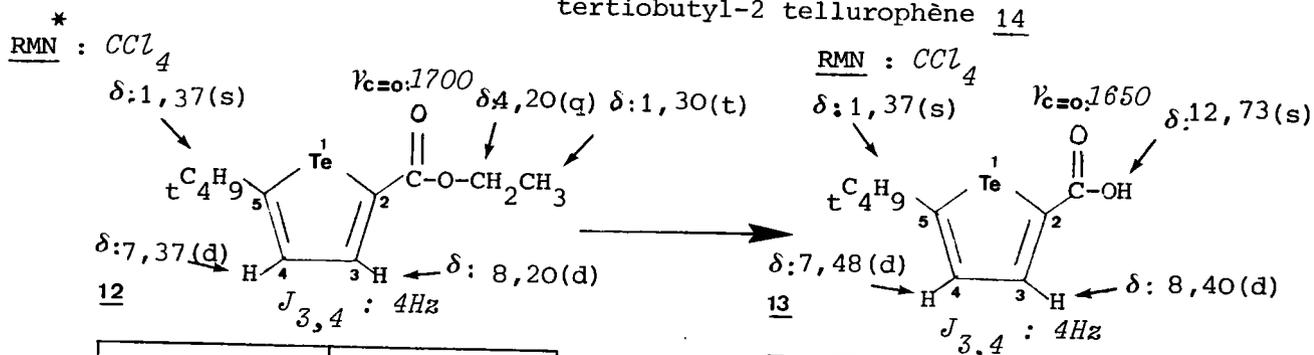
II₃₋₂₋₁ Dérivés du tellurophène.

A partir de la *t*-butylméthylcétone :

éthoxycarbonyl-2 *t*-butyl-5 tellurophène 12

carboxy-2 *t*-butyl-5 tellurophène 13

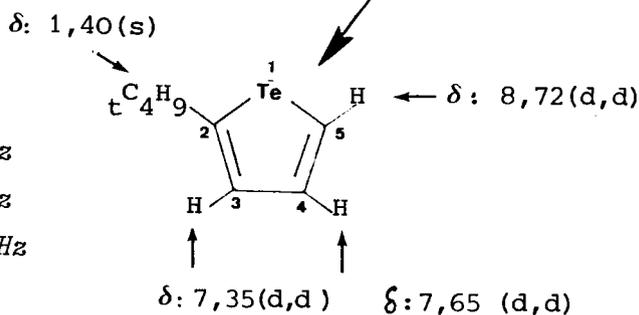
tertiobutyl-2 tellurophène 14



λ _{max}	γ _{C-H} (CS ₂)
327,285	822,745

λ _{max}	γ _{C-H} (KBr)
325,282	822,735

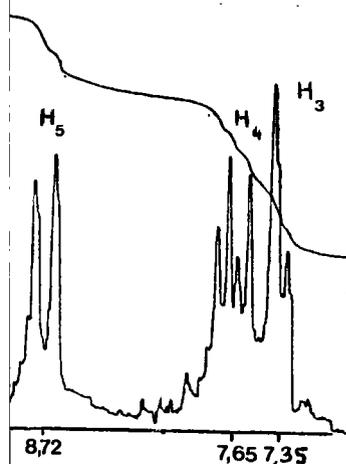
RMN : CCl₄*



λ _{max} (log ε)	γ _{C-H} (CS ₂)
280 (3,85)	830,745
253 (3,58)	670

*Tellurophène (18b) (CDCl₃)

δH₂: 8,87 δH₃: 7,78 ; J_{2,3} : 6,70 Hz ;
J_{2,4} : 1,30Hz ; J_{2,5} : 2,6 Hz ; J_{3,4} : 4,00 Hz.

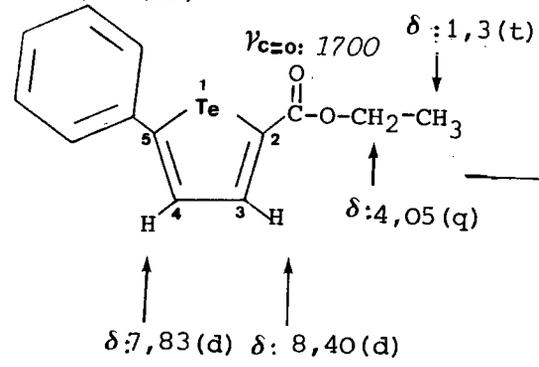


A partir de l'acétophénone :

- éthoxycarbonyl-2 phényl-5 tellurophène 15
- carboxy-2 phényl-5 tellurophène 16
- phényl-2 tellurophène 17

RMN : CCl₄

δ: 7,34 (Ar)



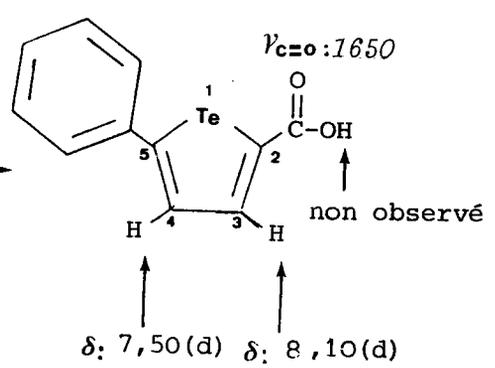
15

J_{3,4} : 4Hz

λ _{max}	γ _{C-H} (CS ₂)
332,230	820,780,752, 740,682

*
RMN : CCl₄ + DMSO

δ: 7,00 (Ar)



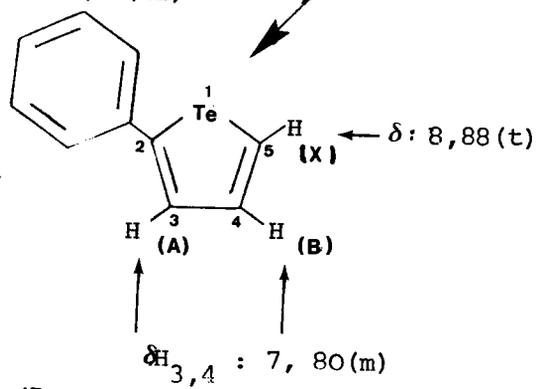
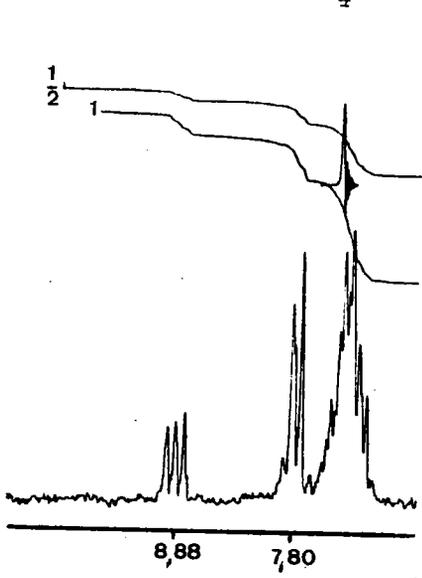
16

J_{3,4} : 4Hz

λ _{max}	γ _{C-H} (KBr)
327,230	830,750,740 680

*
RMN : CCl₄

δ: 7,43(Ar)



17

J_{AX} + J_{BX} = 8,98Hz

λ _{max} (log ε)	γ _{C-H} (CS ₂)
302 (4,06)	835,752,687, 677,647
293 (4,11)	

*Système ABX de simplicité décevante.

A partir de la *desoxybenzoïne* :

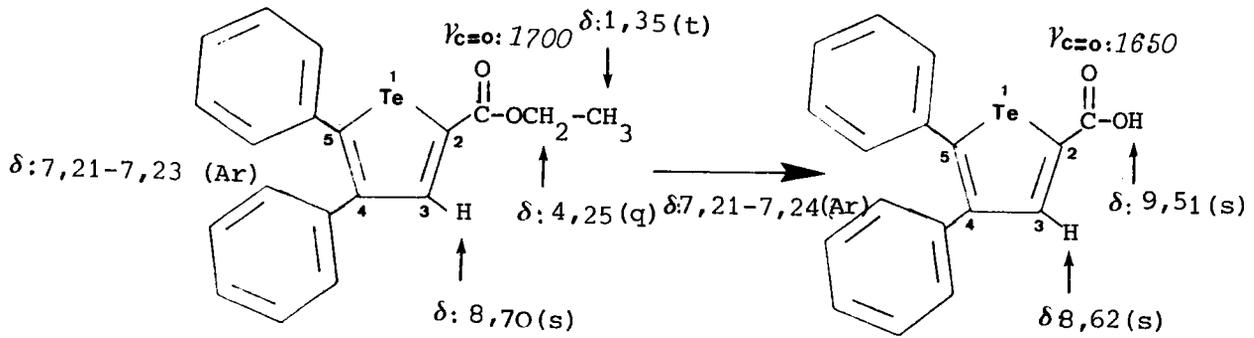
éthoxycarbonyl-2 diphényl-4,5 tellurophène 18

carboxy-2 diphényl-4,5 tellurophène 19

diphényl-2,3 tellurophène 20

RMN : CCl_4

RMN : $DMSO + CDCl_3$



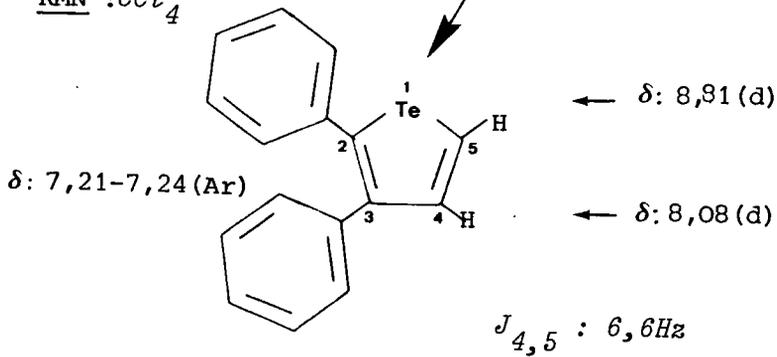
18

λ_{max}	χ_{C-H} (CS_2)
327,237	880,760 740,695

19

λ_{max}	χ_{C-H} (KBr)
327,237	770,750 720,690

RMN : CCl_4



20

λ_{max} ($\log \epsilon$)	χ_{C-H} (CS_2)
292 (4,40)	820, 750, 692

A partir de la *cyclohexanone* :

éthoxycarbonyl-2 tétrahydro-4,5,6,7

benzo[b]tellurophène 21

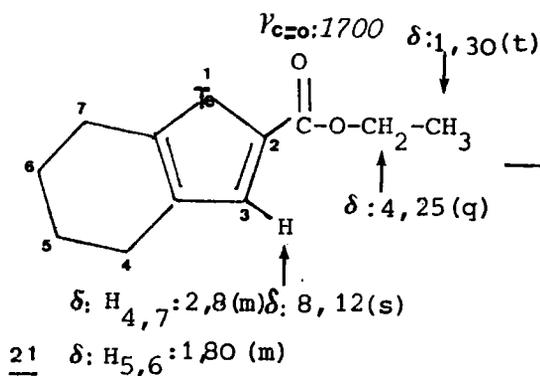
carboxy-2 tétrahydro-4,5,6,7

benzo[b]tellurophène 22

tétrahydro-4,5,6,7 benzo[b]tellurophène 23

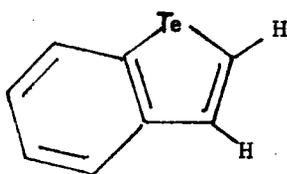
benzo[b]tellurophène 26

RMN : CCl₄ + CDCl₃



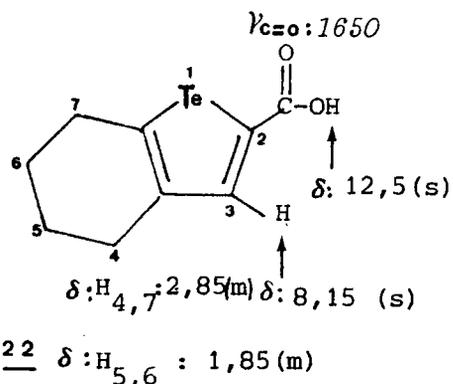
λ_{\max}	γ_{C-H} (CS ₂)
335, 290	762, 750, 690

RMN : CCl₄

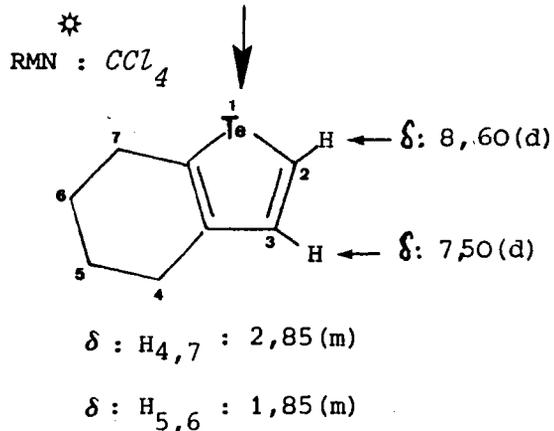


26

RMN : CCl₄ + DMSO



λ_{\max}	γ_{C-H} (KBr)
335, 290	870, 865, 750 728



23

$J_{2,3} : 6,6\text{Hz}$

λ_{\max} (log ε)	γ_{C-H} (CS ₂)
280 (3,91)	833 - 820, 720
264 (3,61)	690

A partir de la *cyclohexanone* :

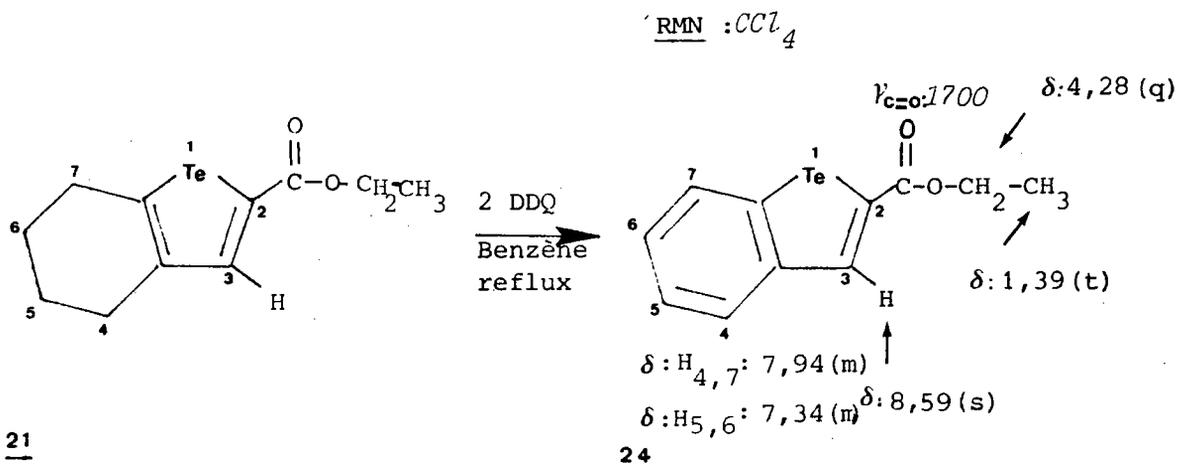
(deshydrogénation au

moyen du DDQ)

éthoxy carbonyl-2 benzo/b/tellurophène 24

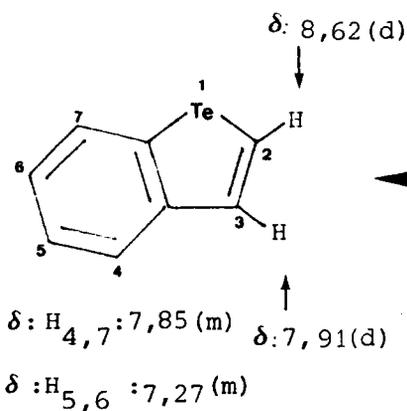
carboxy-2 benzo/b/tellurophène 25

benzo/b/tellurophène 26



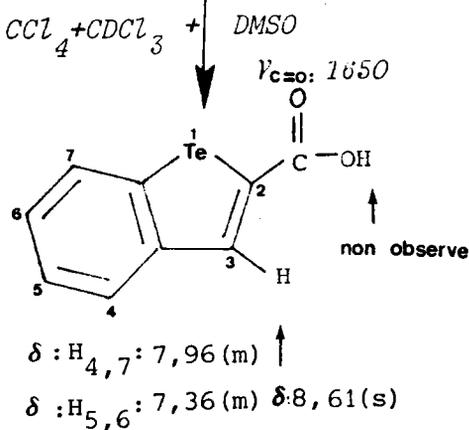
λ_{max}	γ_{C-H} (CS_2)
370, 335	870, 760
295, 260	710

*
RMN : CCl_4



λ_{max} (log ϵ)	γ_{C-H} (CS_2)
316 (4,10)	763, 725,
252 (4,31)	690

RMN : $CCl_4 + CDCl_3$ +



λ_{max}	γ_{C-H} (KBr)
370, 335	880, 760,
290, 260	710

* cf (45a) (CCl_4)

$\delta_{H_2}: 8,65$; $\delta_{H_3}: 7,91$; $\delta_{H_4}: 7,79$; $\delta_{H_7}: 7,90$; $\delta_{H_{5,6}}: 7,19$

A partir de la *cycloheptanone* :

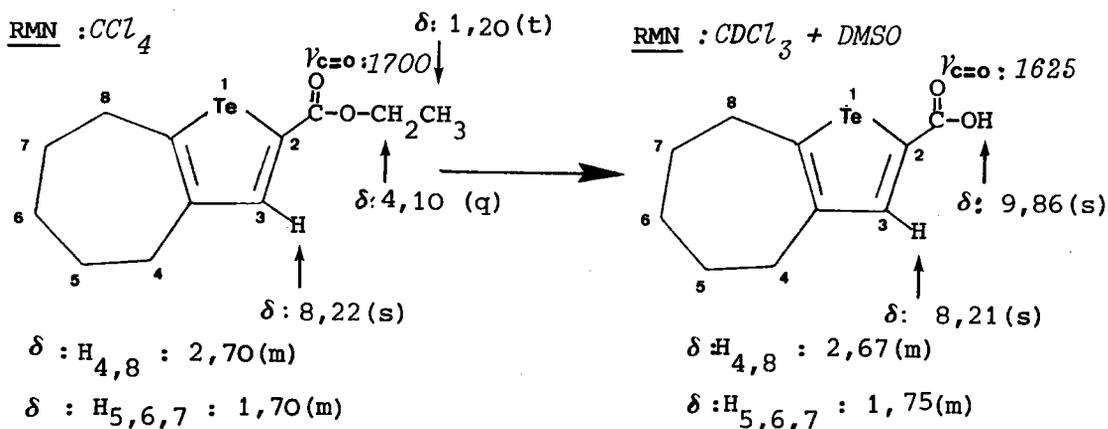
éthoxy carbonyl-2 tétrahydro-5,6,7,8-4H

cyclohepta[b]tellurophène 27

carboxy-2 tétrahydro-5,6,7,8-4H

cyclohepta[b]tellurophène 28

tétrahydro-5,6,7,8-4H-cyclohepta[b]tellurophène 29



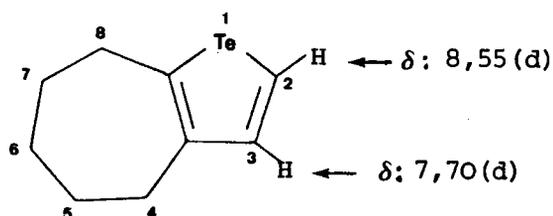
27

λ_{max}	γ_{C-H} (CS_2)
340, 295	880, 820 750

28

λ_{max}	γ_{C-H} (KBr)
334, 290	880, 820 750 720

RMN : CCl_4



$\delta : H_{4,8} : 2,85$ (m)

$\delta : H_{5,6,7} : 1,72$ (m)

$J_{2,3} : 6,6$ Hz

29

λ_{max} ($\log \epsilon$)	γ_{C-H} (CS_2)
281 (3,91)	820, 765
264 (3,61)	720, 680

II₃₋₂₋₃ - Dérivés tellurophéniques tricycliques

A partir de l' α tétralone :

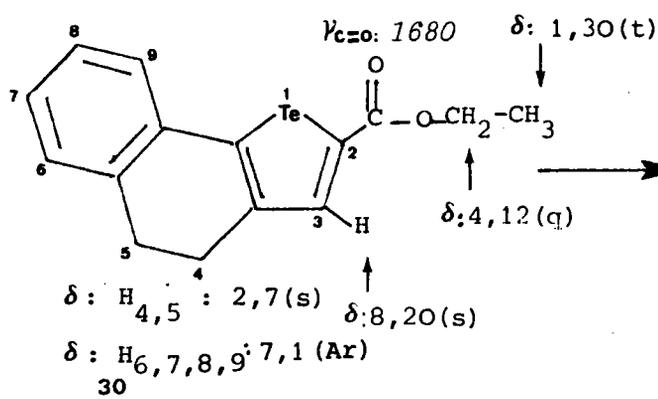
éthoxycarbonyl-2 dihydro-4,5 naphto[1,2-b]tellurophène 30

carboxy-2 dihydro-4,5 naphto[1,2-b]tellurophène 31

dihydro-4,5 naphto[1,2-b]tellurophène 32

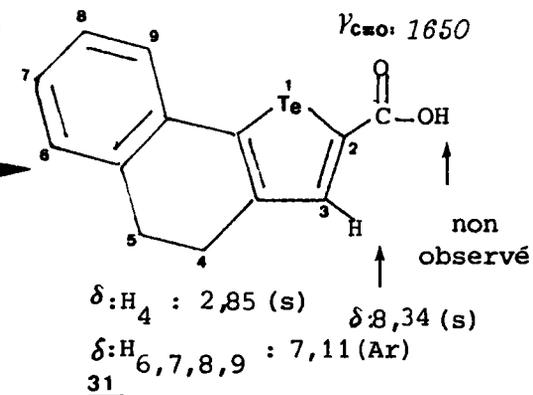
naphto[1,2-b]tellurophène 33

☆
RMN : CCl_4



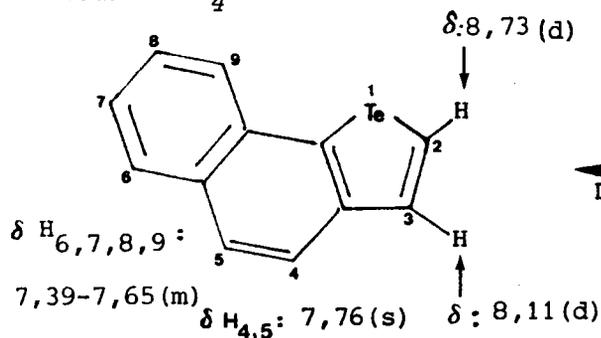
λ_{max}	χ_{C-H} (CS ₂)
350, 232	885, 760 725, 672

RMN : $CDCl_3$ + DMSO



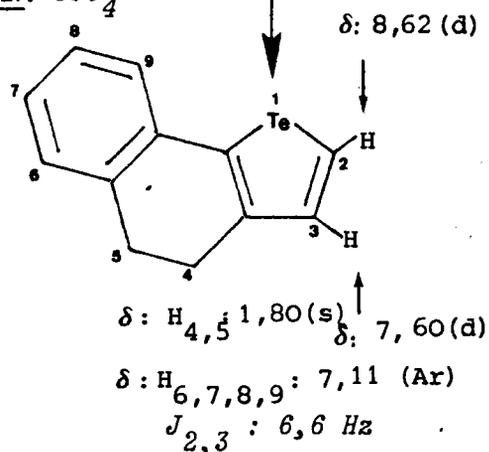
λ_{max}	χ_{C-H} (KBr)
347, 230	755, 730 715

RMN : CCl_4



λ_{max} (log ϵ)	χ_{C-H} (CS ₂)
358, 340, 292,	810, 750
247, 238	710

RMN : CCl_4



λ_{max} (log ϵ)	χ_{C-H} (KBr)
316 - 306 (4,06)	820, 750 685, 650

II₃₋₂₋₄ - Dérivés tellurophéniques polyhétérocycliques

A partir de la 2H benzofuranne-3 :

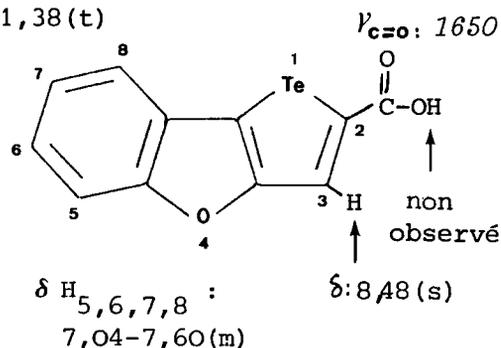
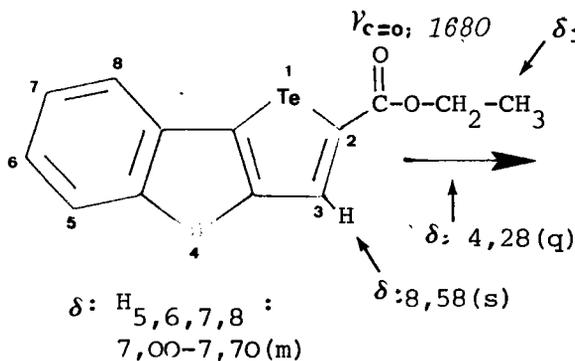
éthoxycarbonyl-2 telluro[3,2-b]/[1]benzofuranne 34

carboxy-2 telluro[3,2-b]/[1]benzofuranne 35

telluro[3,2-b]/[1]benzofuranne 36

RMN : CCl_4

RMN : $CDCl_3 + DMSO$ (peu soluble)



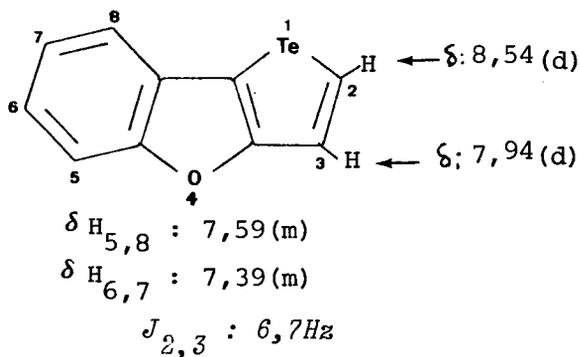
34

λ_{max}	γ_{C-H} (KBr)
340 - 330	840 - 750
247 - 237	

35

λ_{max}	γ_{C-H} (KBr)
340 - 330	840, 750,
247 - 237	740

RMN : CCl_4



36

λ_{max} (log ϵ)	γ_{C-H}
(cf page 84)	880 - 830
	740 - 710

A partir de la 3H benzosélénophénone-3 :

éthoxycarbonyl-2 telluro/[3,2-b]/[1]benzosélénophène 37

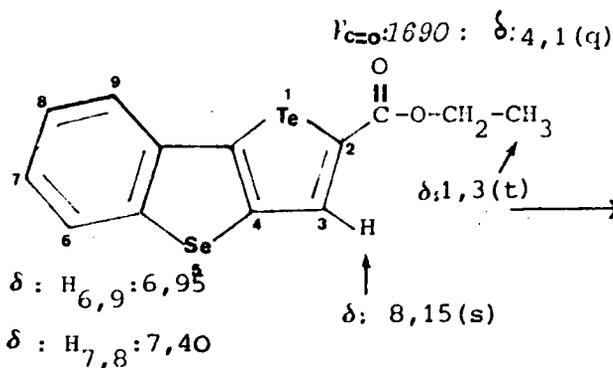
carboxy-2 telluro/[3,2-b]/[1]benzosélénophène 38

telluro/[3,2-b]/[1]benzosélénophène 39

A partir de la méthyl-5 3H benzosélénophénone-3

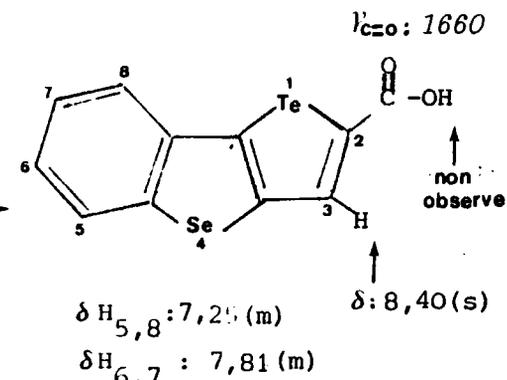
méthyl-7 telluro/[3,2-b]/[1]benzosélénophène 40

RMN : CCl_4



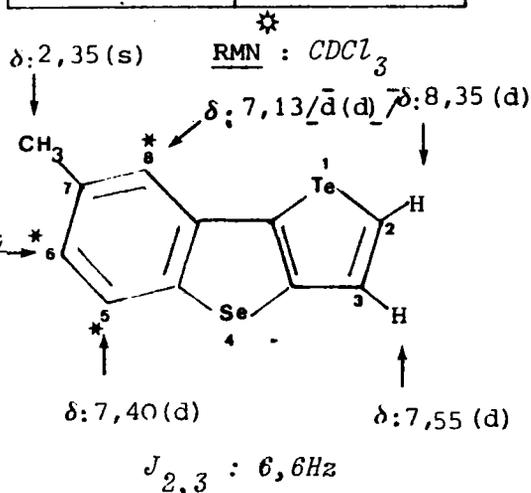
λ_{max}	ν_{C-H}
340-330	840 750
270-260	

RMN : $CDCl_3$ + DMSO (peu soluble)



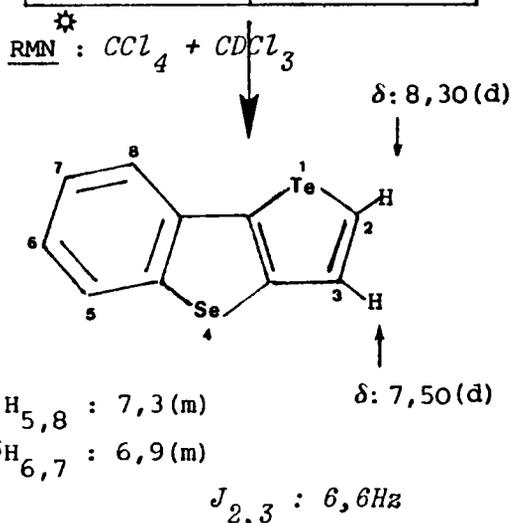
38

λ_{max}	ν_{C-H}
330-320	830 750
270-265	710



40

λ_{max} (log ϵ)	ν_{C-H}
(cf page 84)	860 820
	800 690



39

λ_{max}	ν_{C-H}
340 324	845-820
312 297	
252	740, 690

* $H_5: J_{5,6} = 8$ Hz ; $J_{5,8} = 0$; $H_6: J_{5,6} = 8$ Hz ; $J_{6,8} = 3$ Hz ; $J_{H_6, CH_3} < 1$ Hz
 $H_8: J_{6,8} = 3$ Hz ; $J_{5,8} = 0$; $J_{H_8, CH_3} < 1$ Hz.

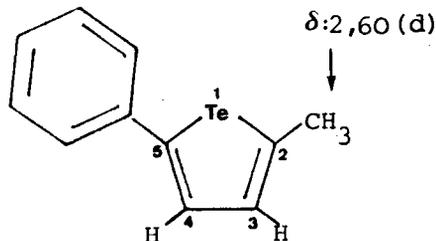
II₃₋₃ - Synthèse réalisée aux dépens de l'abromo propionate d'éthyle

A partir de l'acétophénone :

méthyl-5 phényl-2 tellurophène 41

RMN : CCl₄

δ: 7,32(Ar)



41

λ_{\max} (log ϵ)	γ_{C-H}
298 (4,10)	800 750
	687

δ: 7,52 (d) δ: 7,22 (q,q)

$J_{3,4}$: 4Hz - Couplage homoallylique : 1Hz

II₃₋₄ - Synthèses réalisées aux dépens de la chloracétone

III₃₋₄₋₁ - Dérivés du tellurophène

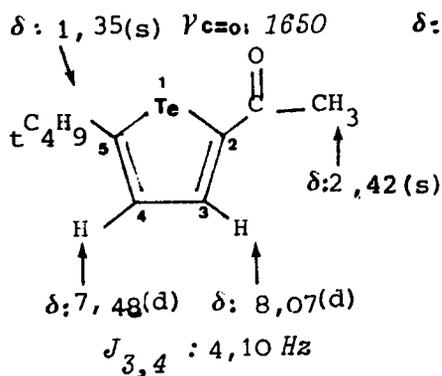
A partir de la *t*-butyl méthylcétone

acétyl-2 *t*-butyl-5 tellurophène 42

A partir de l'acétophénone

acétyl-2 phényl-5 tellurophène 43

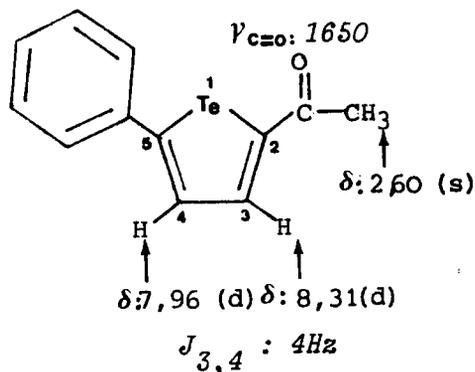
RMN : CCl₄



42

λ_{\max}	γ_{C-H}
350 (3,60)	801-800
300 (4,05)	660

RMN : CCl₄ + CDCl₃



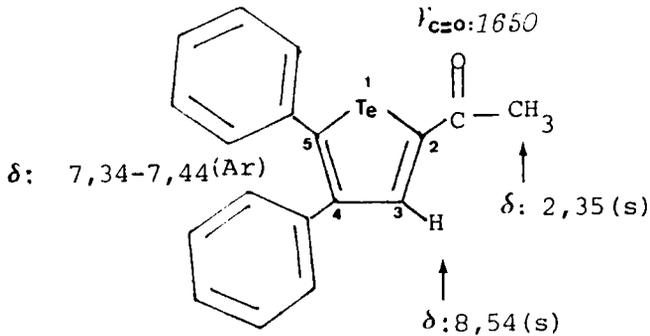
43

λ_{\max}	γ_{C-H} (KBr)
347 232	860, 810, 758
	680

A partir de la *désoxybenzoïne*

acétyl-2 diphényl-4,5 tellurophène 44

RMN : $CCl_4 + CDCl_3$



44

λ_{max}	χ_{C-H} (CS_2)
335 (4,01)	860 765
237 (4,20)	750 700

II₃₋₄₋₂ - Dérivés tellurophéniques bicycliques

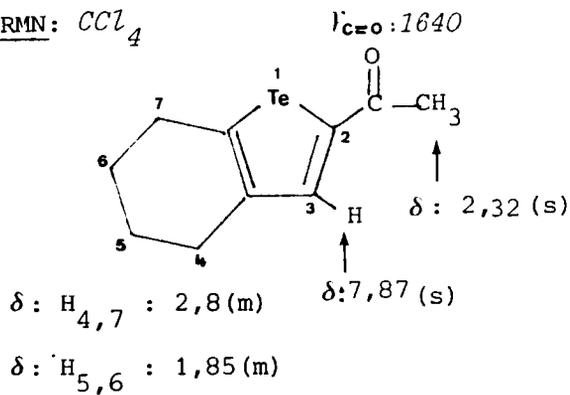
A partir de la *cyclohexanone* :

acétyl-2 tétrahydro-4,5,6,7 benzo[*b*]tellurophène 45

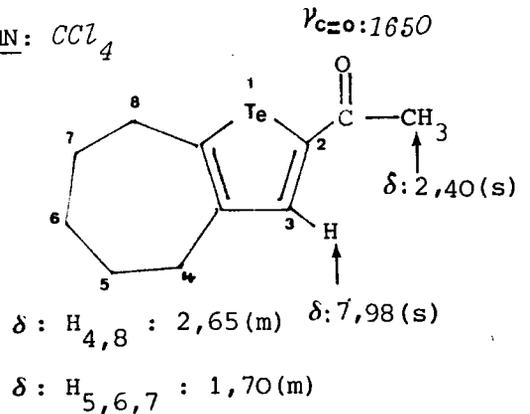
A partir de la *cycloheptanone* :

acétyl-2 tétrahydro-5,6,7,8 4H cyclohepta[*b*]tellurophène 46

RMN: CCl_4



RMN: CCl_4



45

λ_{max}	χ_{C-H} (KBr)
365 310	850 810
	740 700

46

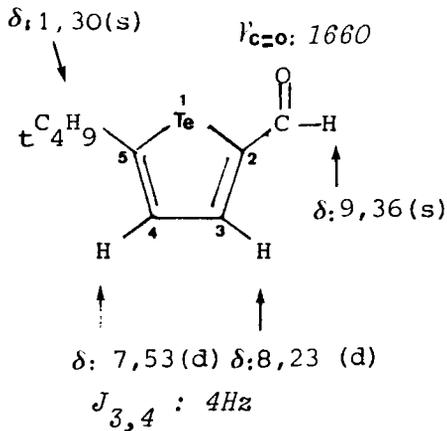
λ_{max}	χ_{C-H} (CS_2)
365 307	855, 824

II₃₋₅ - Synthèse réalisée aux dépens du chloracétaldéhyde

A partir de *t*-butylméthylcétone

formyl-2 *t*-butyl-5 tellurophène 47

RMN : CCl₄



47

λ_{max}	γ_{C-H}
352 (3,56)	802 705
302 (4,07)	

II₃₋₆ - synthèses réalisées aux dépens du bromonitrométhane

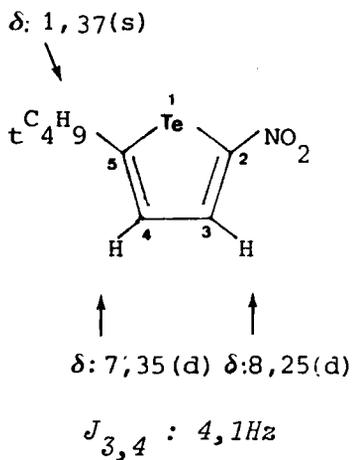
A partir de la *t*-butylméthylcétone

nitro-2 *t*-butyl-5 tellurophène 48

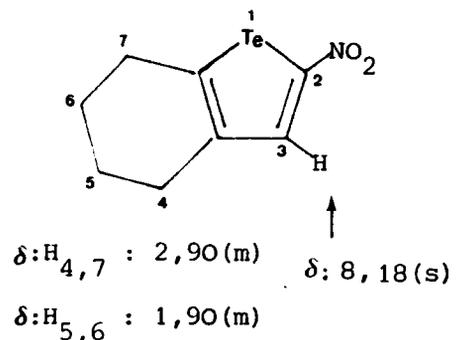
A partir de la cyclohexanone

nitro-2 tétrahydro-4,5,6,7 benzo[*b*]tellurophène 49

RMN : CCl₄



RMN : CDCl₃



48

λ_{max}	γ_{C-H}
335	822 790
235	730

49

λ_{max}	γ_{C-H}
345	840 820
237	780 740

Les résultats que nous venons de présenter appellent certaines remarques tant sur le plan de l'exploitation de la méthode de synthèse et de son originalité par rapport aux méthodes actuellement connues, que sur celui du mécanisme réactionnel.

Par ses diverses possibilités d'application et par les conditions pratiques de sa mise en oeuvre, la méthode proposée paraît particulièrement séduisante.

Elle permet l'annélation d'un hétérocycle tellurophénique sur un squelette quelconque à partir d'un composé cétonique choisi en conséquence.

C'est ainsi que par le même processus nous avons possibilité d'accès aux dérivés du tellurophène, du benzo[*b*]tellurophène, à des systèmes polycycliques et polyhétérocycliques plus complexes etc... et les quelques exemples choisis n'ont aucun caractère limitatif.

Cette généralité d'application nous paraît d'un intérêt primordial si nous nous plaçons dans le contexte des méthodes de synthèse des hétérocycles tellurophéniques, tel qu'il ressort de notre étude bibliographique présentée au début de ce mémoire ; seuls étaient accessibles quelques dérivés du tellurophène, du benzo[*b*]tellurophène et du dibenzotellurophène.

L'obtention univoque d'aldéhydes vinyliques β -chlorés apparaît être le seul facteur limitatif à l'application de notre procédé. C'est pourquoi dans cette étude nous avons limité notre choix aux cétones dont la chloroformylation ne pouvait être qu'unitaire, l'énolisation de ces cétones ne pouvant donner lieu à ambiguïté. La chloroformylation de la butanone-2 n'a été faite que pour préciser l'étude exposée au chapitre III. A priori nous attendions un mélange de composés chloroformylés et n'avions pas envisagé cette cétone comme substrat pour la synthèse d'un tellurophène substitué. Il est certain, d'après les résultats de la chloroformylation, que cette cétone peut permettre l'accès univoque au diméthyl-2,3 tellurophène contrairement à nos prévisions.

On notera à ce propos que le mécanisme proposé pour la chloroformylation faisant intervenir un stade énol, les possibilités offertes par les travaux de HOUSE et coll. (81) sur l'obtention spécifique d'un éther d'énol de structure donnée, peuvent trouver ici une application intéressante.

Un développement ultérieur de ce travail consistera à étendre ces réactions aux dérivés chloroformylés de l'acétone et de l'acétaldéhyde, ce dernier cas permettant l'obtention du tellurophène et de ses dérivés uniquement -2 substitués par R_2 .

Toutefois plusieurs facteurs limitent les possibilités offertes par cette méthode de synthèse.

1. il est évident que les dérivés fonctionnalisés en position -3, sont inaccessibles à partir des aldéhydes vinyliques β -chlorés.

2. l'univocité de la réaction peut être dans certains cas, tributaire de celle de l'énolisation (page 41).

3. nous avons constaté, lors de la mise au point du mode opératoire, l'impossibilité, quelles que soient les modifications apportées aux différents paramètres de la réaction, de dépasser un rendement de 50 %.

Plusieurs facteurs défavorables peuvent intervenir ; indépendamment de ceux effectivement constatés (*réaction de coupure avec précipitation de tellure élémentaire, résinification*), la structure de l'intermédiaire réactionnel non isolé (page 73) mérite à notre avis d'être envisagé à titre d'hypothèse.

Il est certain que la structure E ou Z du dérivé chloroformylé de départ, ne joue aucun rôle dans l'obtention du dérivé tellurophénique ; en particulier celle-ci n'est pas liée à une structure nécessairement Z. A titre d'exemple signalons le cas du diphenyl-2,3 tellurophène 20, obtenu à partir du dérivé chloroformylé 3 de structure unitaire E.

Ceci résulte du premier stade de la réaction, que l'on peut concevoir comme une addition de type MICHAEL (Schéma 29), du tellure de sodium sur l'aldéhyde vinylique β -chloré (eq. (1)). A ce stade, que l'on parte de l'isomère E ou Z de ce dernier, le passage par le carbocation, introduit la possibilité de libre rotation autour de la liaison C_1-C_2 .

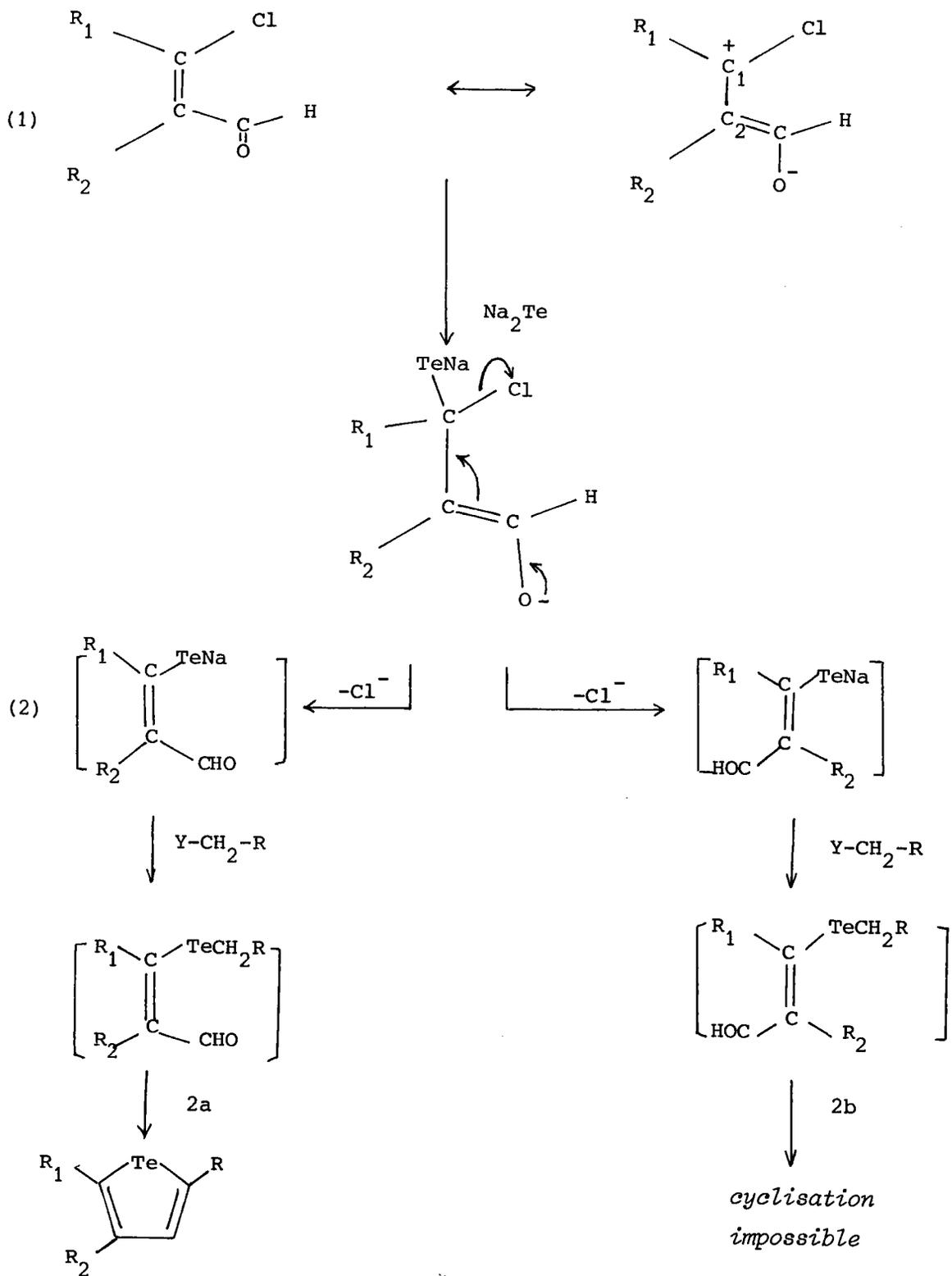
Par contre, lors du départ de l'anion Cl^- , il est évident que l'intermédiaire non isolé peut être obtenu sous forme Z ou E (2a ou 2b, eq (2)), seule la première pouvant conduire ultérieurement à cyclisation.

Schéma 29

Mécanisme de condensation d'un aldéhyde vinylique

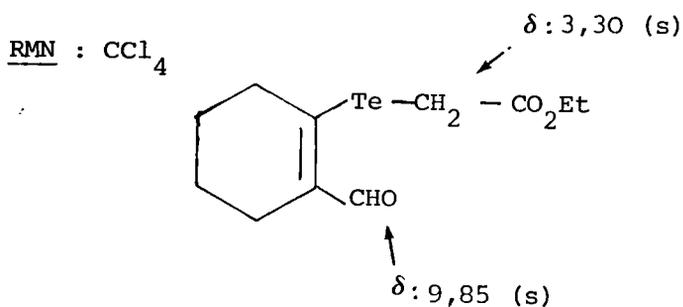
β -chloré de type $R_1-C(Cl)=CR_2(CHO)$ avec Na_2Te

et l'halocomposé $Y-CH_2-R$.



Malheureusement dans le cas des aldéhydes vinyliques β -chlorés, nous ne pouvons apporter aucune confirmation expérimentale de notre hypothèse, n'ayant jamais isolé cet intermédiaire.

Nous avons pu le mettre en évidence par spectroscopie de RMN dans un seul cas : le mélange brut, résultant de la condensation du chloro-1 formyl-2 cyclohexène-1 5 avec Na_2Te et le bromacétate d'éthyle, renferme à côté de l'ester tellurophénique 21, des quantités variables, d'un essai à l'autre, de l'ester intermédiaire suivant :

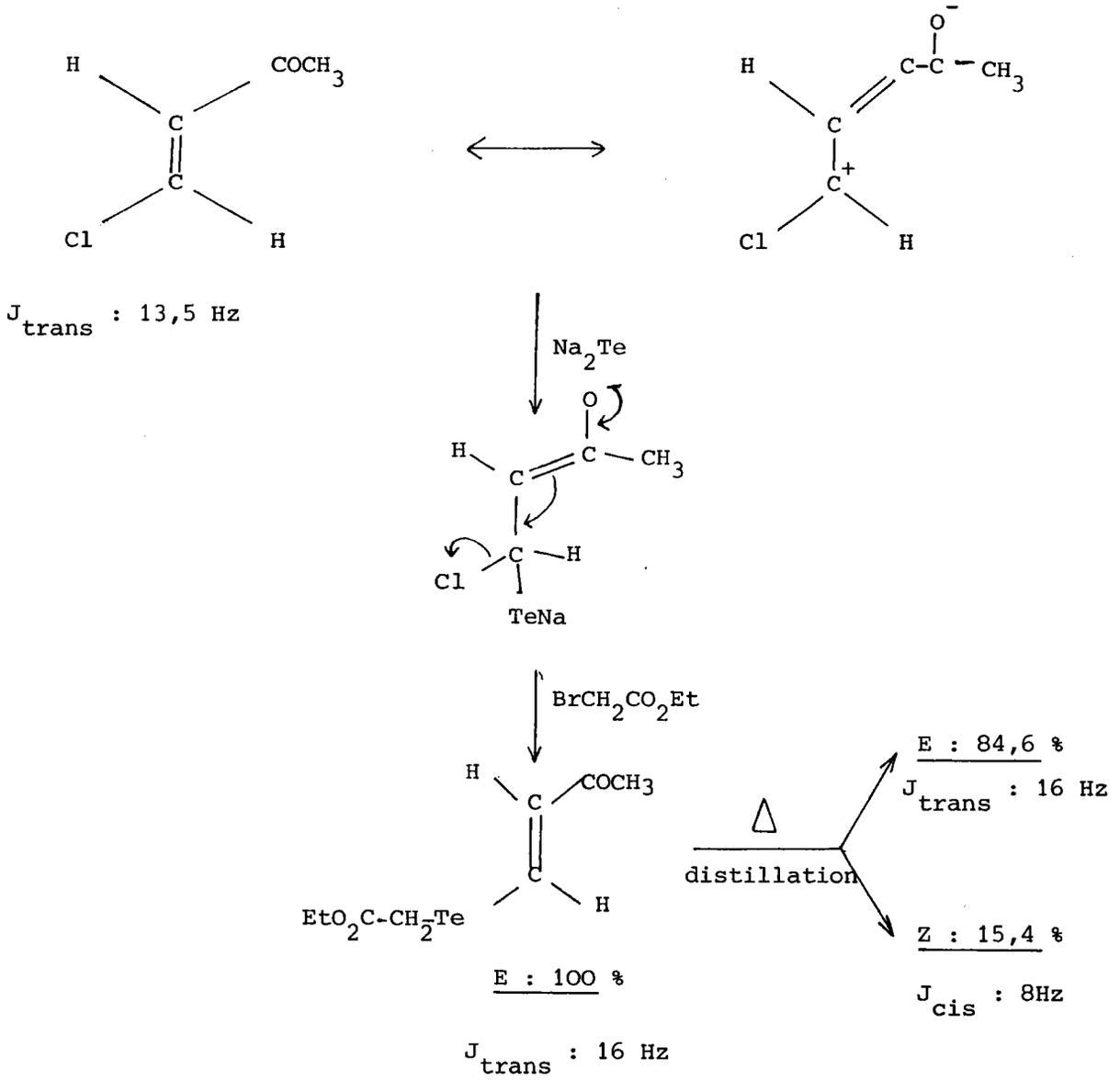


Nous avons pu le cycliser, par traitement à reflux dans le benzène, du mélange brut, par le tertiobutylate de potassium.

Signalons que dans le cas des cétones vinyliques β -chlorées, [point de départ envisagé pour l'obtention des dérivés -3 substitués du thiophène⁽⁸²⁾], le problème de la structure de l'intermédiaire se pose de la même façon, mais est facilité du fait de son isolement possible. C'est le cas en particulier de la condensation de Na_2Te , $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$ avec la β -chloro vinyl méthyl cétone.

Schéma 30

Condensation de la β -chlorovinyl méthyl cétone avec
le tellure de sodium et le bromacétate d'éthyle.



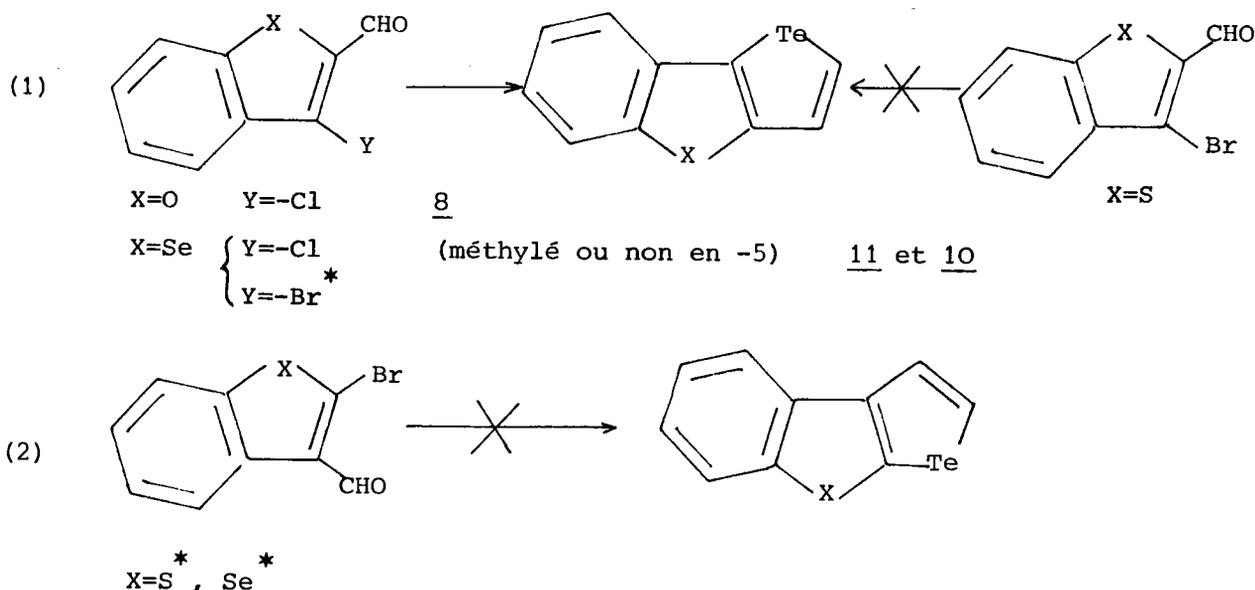
L'obtention de l'isomère E apparaît donc comme un facteur limitatif important à l'utilisation de cette méthode.

Il est logique d'admettre que le mélange d'isomères E et Z est conditionné par la nature des substituants intervenant dans les intermédiaires réactionnels des schémas 29 et 30. Dans le cas où $R_1=R_2=-(\text{CH}_2)_n-$ (schéma 29), la partie cyclanique impose évidemment la structure Z (2a).

4. Si la structure du composé chloroformylé de départ, par la nature de ses substituants peut intervenir dans la stéréochimie de l'ester telluré intermédiaire, elle apparaît également très importante dans le cas particulier des dérivés chloroformylés hétérocycliques à noyau benzo[*b*]furannique, thiophénique et sélénophénique.

Dans une étude entreprise en collaboration avec Monsieur le Professeur RENSON nous avons essayé d'appliquer notre méthode à la synthèse des composés bihétérocycliques tricycliques figurant dans le schéma suivant :

Schéma 31

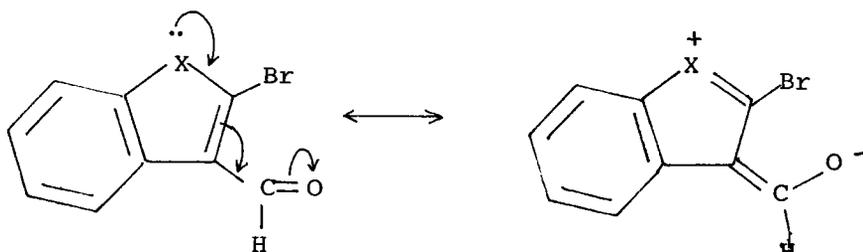


Des dérivés bromoformylés* ou chloroformylés ci-dessus, seuls les composés en série benzo[*b*]furannique et sélénophénique (eq. (1)) ont permis l'annélation du noyau tellurophénique.

Dans la série des dérivés formylés en -2 et halogénés en -3, on peut attribuer l'échec de la réaction en série sulfurée, au caractère aromatique plus prononcé du benzo[*b*]thiophène (eq. (1)).

En ce qui concerne les dérivés formylés en -3 et halogénés en -2, l'échec de la réaction, confirmé d'ailleurs par d'autres essais faits aux dépens de Na₂S et Na₂Se⁽⁸³⁾, pourrait être attribué à la participation à la conjugaison de l'hétéroatome, aux dépens de la formation du carbocation impliqué dans le mécanisme réactionnel proposé.

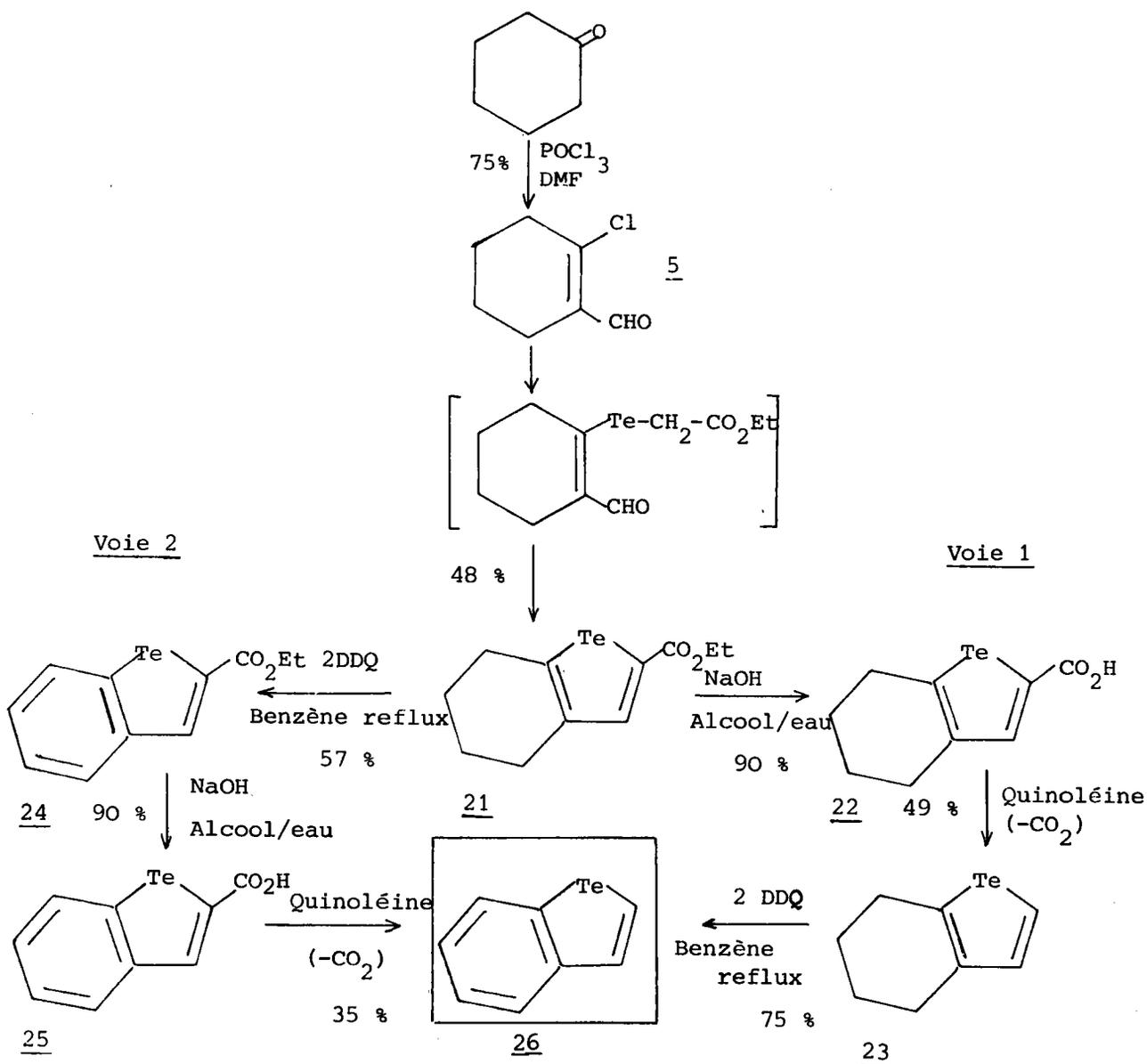
*Ces dérivés ont été synthétisés à LIEGE par l'équipe de M. le Professeur RENSON.



5. Enfin dans le cas où la méthode proposée nécessite une aromatisation dans son stade final (ex. : benzo[b]tellurophène), une autre difficulté apparaît selon la nature du substituant $Y-CH_2-R_2$ ($R_2 = -CO_2Et, -COCH_3, -CHO, \text{etc.}$). Compte tenu de la fragilité de liaison C-Te, notre choix s'est porté sur la dichlorodicyanoquinone (DDQ), comme réactif deshydrogénant.

Ainsi la synthèse du benzo[b]tellurophène (Schéma 32) a été effectuée selon deux voies, impliquant toutes deux une deshydrogénation au moyen du DDQ.

Schéma 32
Synthèse du benzo[b]tellurophène



La deshydrogénation du tétrahydro-4,5,6,7 benzo[b]tellurophène 23, *relativement aisée*, s'effectue dans le benzène à reflux, avec un rendement de 75 % ; le rendement global en benzo[b]tellurophène 26 à partir de la cyclohexanone (voie 1) est alors de 12 %.

Par contre la deshydrogénation de l'ester 21 en l'ester 24 *s'avère plus difficile* ; elle s'effectue par chauffage dans le benzène à reflux (2 heures au minimum pour 7g d'ester 21 engagé) avec un rendement de 57 %, inférieur au précédent ; le rendement global en benzo[b]tellurophène à partir de la cyclohexanone (voie 2) n'est alors que de 6,5 %.

De même, la déshydrogénation de l'acétyl-2 tétrahydro-4,5,6,7 benzo[b]tellurophène *n'a conduit qu'à des échecs*, même avec variation des conditions opératoires (DDQ-xylène reflux). D'autres conditions d'aromatisation sont donc à rechercher dans ce domaine.

III₃₋₈ - Examen des résultats spectroscopiques

Les déterminations spectroscopiques, réalisées au cours de cette étude, ont eu essentiellement un but analytique et, dans l'optique de ce travail, aucune considération d'ordre théorique ne sera abordée ici.

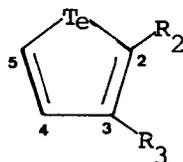
Néanmoins, compte tenu du très petit nombre de composés hétérocycliques tellurés actuellement connus, il nous a paru intéressant de regrouper nos résultats de façon à faire apparaître les critères spectrographiques UV et IR en fonction respectivement du système d'électrons π de la molécule (UV) et de la substitution de l'hétérocycle telluré (IR).

Spectrographie UV

Les spectres UV ont été déterminés dans l'éthanol (95°) ; les valeurs des $\log \epsilon$ sont indiquées entre parenthèses dans les différents tableaux . (Les valeurs entre crochets [$\lambda_{\max}(\log \epsilon)$] sont relatives aux points d'inflexion des courbes correspondantes).

Tableau V

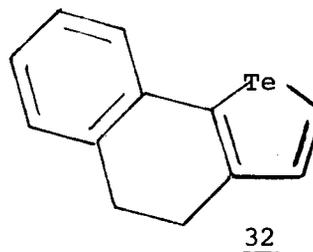
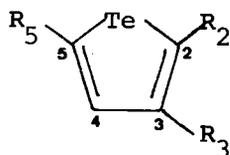
Alcoyl-tellurophènes et assimilés



R ₂	R ₃	λ max	
- H	- H	279 (3,93) ^(18b)	241 (3,36) ^(18b)
- _t C ₄ H ₉	- H	280 (3,85)	253 (3,58)
-(CH ₂) ₄ -		280 (3,91)	264 (3,61)
-(CH ₂) ₅ -		281 (3,91)	264 (3,61)

Tableau VI

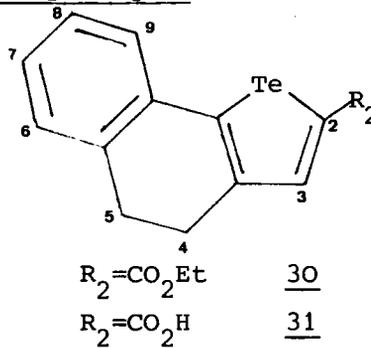
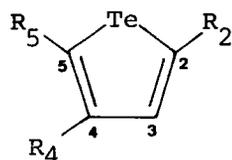
Aryl-tellurophènes



R ₂	R ₃	R ₅	λ max		
-C ₆ H ₅	-H	-H	$\overline{\overline{325 (3,79)}}$	302 (4,06)	293 (4,11)
-C ₆ H ₅	-H	-CH ₃	$\overline{\overline{325 (3,28)}}$	298 (4,10)	
-(C ₆ H ₄) ₃₂ -(CH ₂) ₂ -		-H	$\overline{\overline{332 (3,86)}}$	316-306 (4,06)	
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-H	292 (4,40)		

Tableau VII

Acides - Esters tellurophéniques

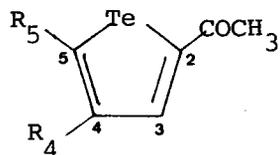
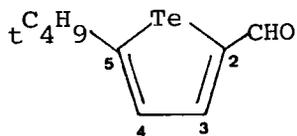


R_2	R_4	R_5	$\lambda \text{ max}^*$	
$-\text{CO}_2\text{Et}$	-H	$-\text{C}_4\text{H}_9$	327	285
$-\text{CO}_2\text{H}$			325	282
$-\text{CO}_2\text{Et}$	$-(\text{CH}_2)_4-$		335	290
$-\text{CO}_2\text{H}$			335	290
$-\text{CO}_2\text{Et}$	$-(\text{CH}_2)_5$		340	295
$-\text{CO}_2\text{H}$			334	290
$-\text{CO}_2\text{Et}$	<u>30</u>	$-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{CH}_2)_2-$	350	232
$-\text{CO}_2\text{H}$	<u>31</u>		347	230
$-\text{CO}_2\text{Et}$	-H	$-\text{C}_6\text{H}_5$	332	230
$-\text{CO}_2\text{H}$			327	230
$-\text{CO}_2\text{Et}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	327	237
$-\text{CO}_2\text{H}$			327	237

* Spectres qualitatifs

Tableau VIII

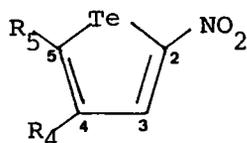
Dérivés carbonylés du tellurophène



R ₂	R ₄	R ₅	λ max	
-CHO	-H	- _t C ₄ H ₉	352 (3,56)	302 (4,07)
-COCH ₃	-H	- _t C ₄ H ₉	350 (3,60)	300 (4,05)
	-(CH ₂) ₄ -		365*	310*
	-(CH ₂) ₅ -		365*	307*
	-H	-C ₆ H ₅	347*	232*
	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	335 (4,01)	237 (4,20)

Tableau IX

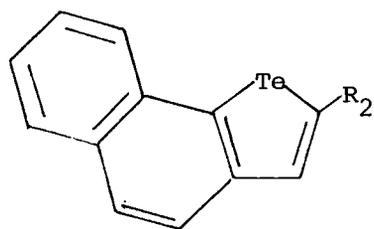
Dérivés nitrés du tellurophène



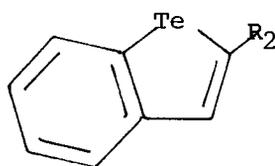
R ₄	R ₅	λ max *		
-H	- _t C ₄ H ₉	[375]	335	235
-(CH ₂) ₄ -		[390]	345	237

* Spectres qualitatifs

Tableau X



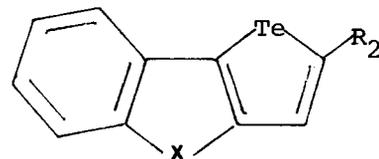
R₂=H 33



R₂=-CO₂Et 24

R₂=-CO₂H 25

R₂=-H 26



X=O R₂=CO₂Et 34

R₂=-CO₂H 35

X=Se R₂=-CO₂Et 37

R₂=-CO₂H 38

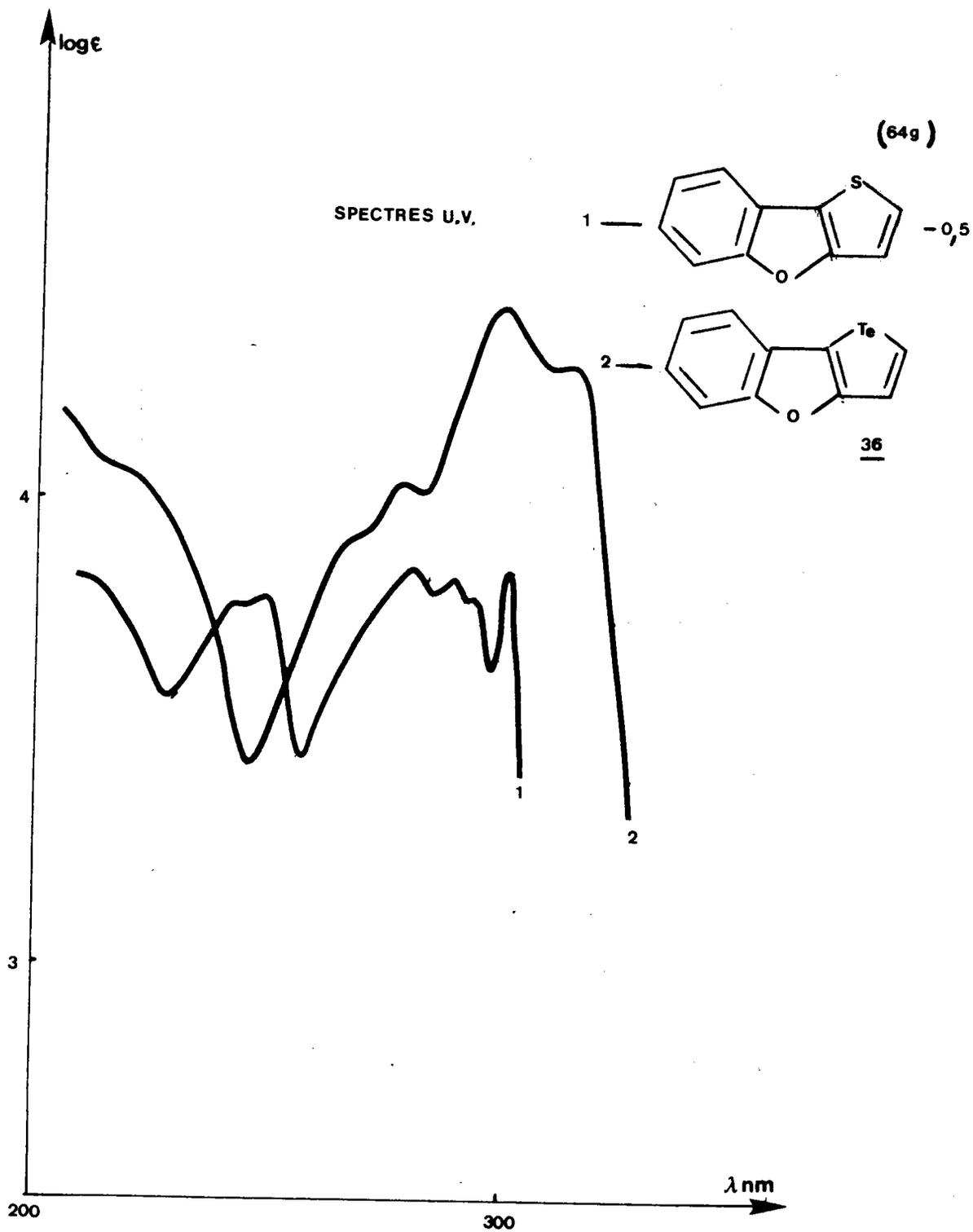
R ₂		λ max				
-H <u>33</u>		358 (3,77)	340 (3,59)	$\overline{322 (3,44)}$	$\overline{300 (4,04)}$	292 (4,14)
		$\overline{280 (4,05)}$	247 (4,60)	238 (4,44)		
-CO ₂ Et <u>24</u>		370	335	295	260	
-CO ₂ H <u>25</u>		370	335	290	260	
-H <u>26</u> *		316 (4,10)			252 (4,31)	
X=O	-CO ₂ Et <u>34</u>	340-330			247-237	
	-CO ₂ H <u>35</u>	340-330			247-237	
X=Se	-CO ₂ Et <u>37</u>	$\overline{370}$	340-330		270-260	
	-CO ₂ H <u>38</u>	$\overline{370}$	330-320		270-265	

* Benzo \overline{b} tellurophène (19a)

λ_{alcool} : 320 (4,20) ; 255 (4,42)
 λ_{max}

Figure 1*

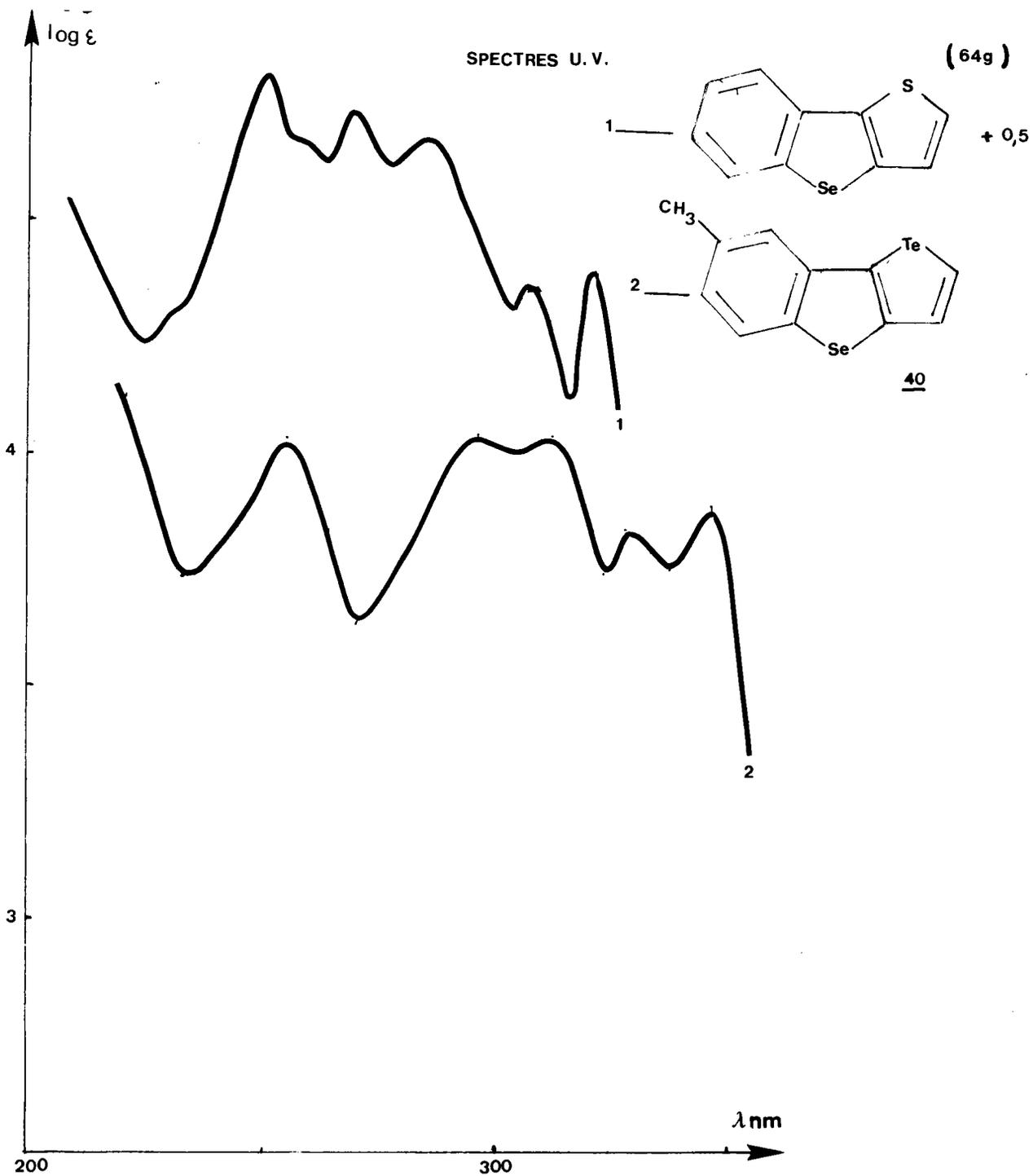
Spectres UV du telluro[3,2-b][1] benzofuranne 36
et du thiéno[3,2-b][1] benzofuranne



* le spectre 1 est décalé de -0,5

Figure 2 *

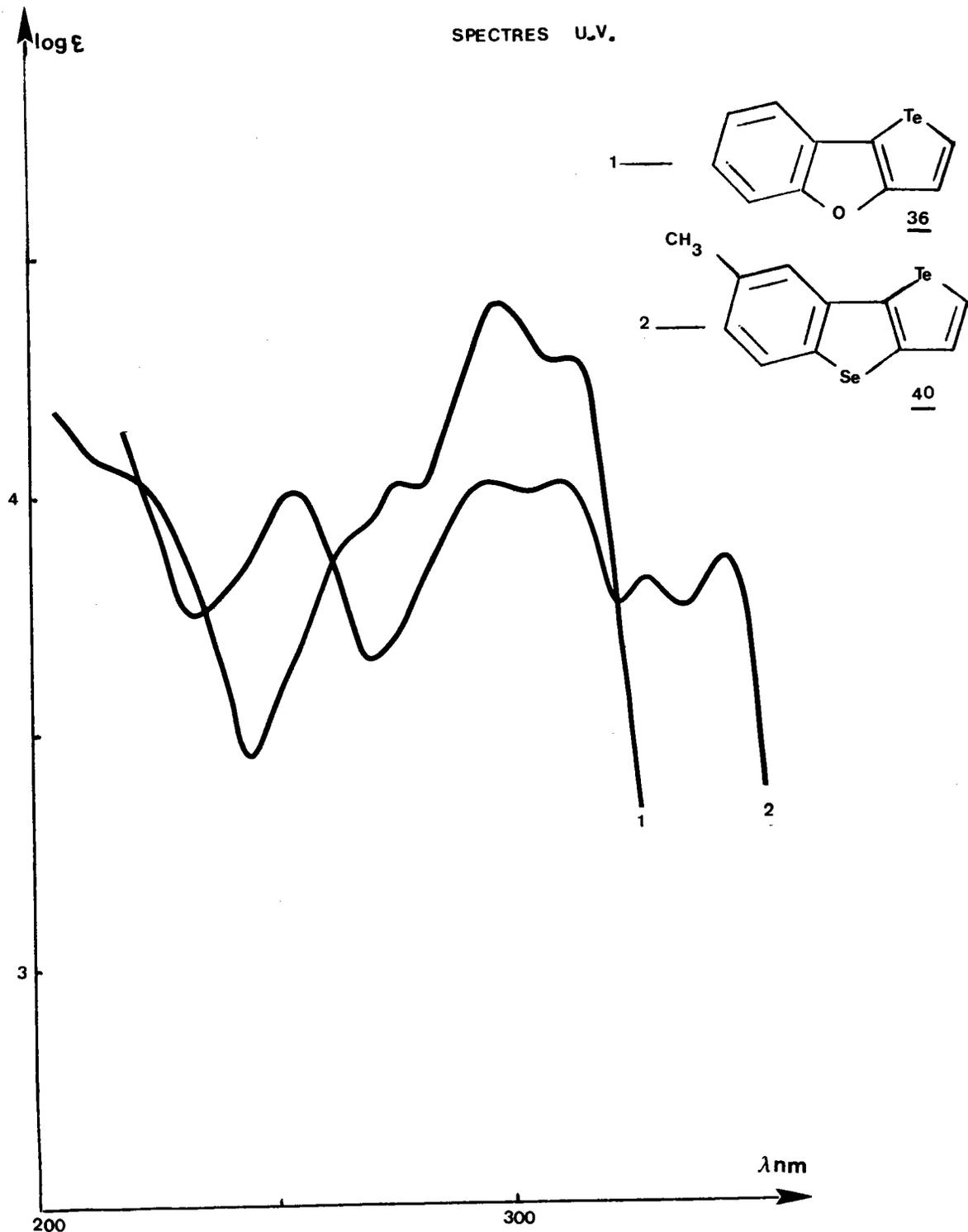
Spectres UV du méthyl-7 telluro[3,2-b][1]benzosélénophène 40 et du [1]benzosélénophéno[3,2-b]thiophène.



* le spectre 1 est décalé de + 0,5

Figure 3

Spectres UV du telluro[3,2-b] [1] benzofuranne 36
et du méthyl-7 telluro[3,2-b] [1] benzosélénophène 40

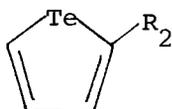


Spectrographie IR

Les spectres sont déterminés, selon les cas, en solution dans le CS₂ ou en pastilles de KBr. Les fortes bandes sont soulignées, les bandes moyennes sont indiquées en pointillées, les autres bandes sont faibles.

Tableau XI

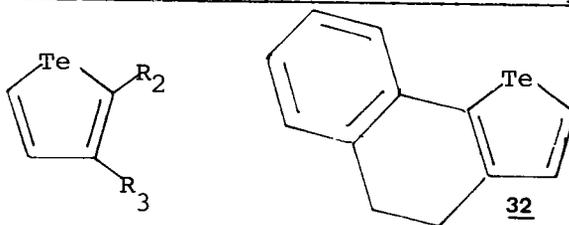
Dérivés -2 substitués du tellurophène



R ₂	Bandes relevées dans la région 650-900 cm ⁻¹ (γ C-H)			
-C ₄ H ₉	CS ₂	830	745	<u>670</u>
-C ₆ H ₅	CS ₂	<u>835</u>	<u>752</u>	<u>687</u> <u>672</u>
Monosubstitution du benzène 747 - 737 ; 694 - 701 (84)				

Tableau XII

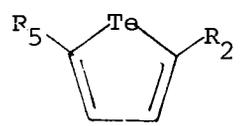
Dérivés -2,3 disubstitués du tellurophène



R ₂	R ₃	Bandes relevées dans la région 650-900 cm ⁻¹ (γ C-H)					
-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	CS ₂	820	<u>750</u>	<u>692</u>	Monosubstitution du benzène 747-737 ; 701-694 (84)	
-(CH ₂) ₄ -		CS ₂	833-820	720	<u>690</u>		
-(CH ₂) ₅ -		CS ₂	820	765	720	680	
-C ₆ H ₄ -(CH ₂) ₂ - <u>32</u>		KBr	820	<u>750</u>	685	650	Disubstitution -1,2 du benzène 760-740 (84)

Tableau XIII

Dérivés -2,5 disubstitués du tellurophène

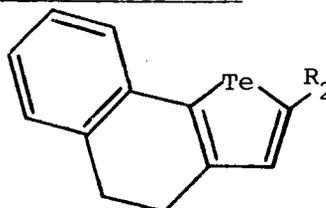
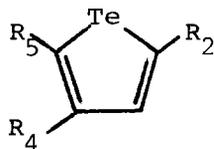


R ₂	R ₅	Bandes relevées dans la région 650-900 cm ⁻¹ (γ C-H)			
-CO ₂ Et	-C ₄ H ₉	CS ₂	<u>822</u>		<u>745</u>
-CO ₂ H		KBr	<u>822</u>		<u>735</u>
-CHO		CS ₂	<u>802</u>		<u>705</u>
-COCH ₃		KBr	<u>801-800</u>		<u>660</u>
-NO ₂		CS ₂	<u>822</u>	<u>790</u>	<u>730</u>
-CH ₃	-C ₆ H ₅	CS ₂	<u>800</u>	<u>750</u>	<u>687</u>
-CO ₂ Et		CS ₂	820	<u>780</u>	<u>752</u> <u>740</u> <u>682</u>
-CO ₂ H		KBr	<u>830</u>	<u>750</u> , <u>740</u>	<u>680</u>
-COCH ₃		KBr	<u>820</u>	<u>760</u> , <u>758</u>	<u>680</u>

Monosubstitution du benzène
747-737 ;
701-694⁽⁸⁴⁾

Tableau XIV

Dérivés-2,4,5 trisubstitués du tellurophène

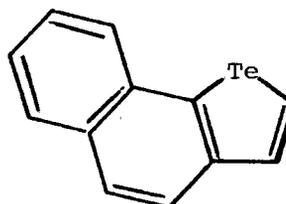
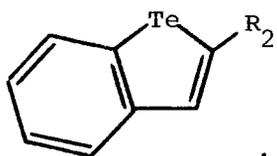


$R_2 : -CO_2Et$ 31

$R_2 : -CO_2H$ 32

R_4	R_5	R_2	Bandes relevées dans la région 650-900 cm^{-1} (γ_{CH})					
$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-CO_2Et$	CS_2 880	<u>760</u>	<u>740</u>	<u>695</u>	Monosubstitution du benzène 747 - 737 ; 701-694 ⁽⁸⁴⁾	
$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-CO_2H$	KBr	<u>770</u>	<u>750</u>	<u>720</u>		<u>690</u>
$-C_6H_5$	$-C_6H_5$	$-COCH_3$	CS_2 860	<u>765</u>	<u>750</u>	<u>700</u>		
$-(CH_2)_4^-$		$-CO_2Et$	CS_2	762, 750		690		
		$-CO_2H$	KBr	870, 865	<u>750</u>	<u>728</u>		
		$-COCH_3$	KBr	<u>850</u>	810	740	700	
		$-NO_2$	KBr	840	820	<u>780</u>	<u>740</u>	
$-(CH_2)_5^-$		$-CO_2Et$	CS_2 880	820	<u>750</u>			
		$-CO_2H$	KBr <u>880</u>	<u>820</u>	<u>750</u>	<u>720</u>		
		$-COCH_3$	CS_2	855, 824				
<u>31</u>		$-CO_2Et$	CS_2 885	<u>760</u>	725	672	Disubstitution -1,2 du benzène 760-740 ⁽⁸⁴⁾	
<u>32</u>		$-CO_2H$	KBr	<u>755</u>	730	715		

Tableau XV

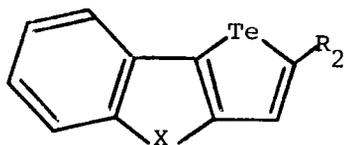


33

Bandes relevées dans la région 900 - 650 cm⁻¹ (γ CH)

R ₂		Disubstitution - 1,2 du benzène 760-740 (84)
-CO ₂ Et	CS ₂ 870 -----	710 -----
-CO ₂ H	KBr 880 -----	760 -----
-H	CS ₂ 725 690 ----- -----	763 -----
-H <u>33</u>	KBr 810 710 ----- -----	750 -----

Tableau XVI



		Bandes relevées dans la région 900-650 cm ⁻¹ (γ -CH)		
X	R ₂			Disubstitution 1-2 du benzène 760 - 740 (84)
O	-CO ₂ Et	KBr	840	<u>750</u>
	-CO ₂ H	KBr	840	<u>750</u> - <u>740</u>
Se	-CO ₂ Et	KBr	840	<u>750</u>
	-CO ₂ H	KBr	830 710 -----	<u>750</u>
O	-H	KBr	880-830 710 -----	<u>740</u>
Se	-H	KBr	845-820 690 -----	<u>740</u>

Dans le domaine de la *spectrographie ultraviolette*, nous noterons l'excellente cohérence des résultats dans la série des alcoyl-tellurophènes (Tableau V). L'introduction d'un radical phényle en -2 (composés 17 et 32) (Tableau VI), se traduit par un effet bathochrome analogue à celui observé lors du passage du benzène au diphényle. Par contre, l'introduction d'un deuxième radical phényle en -3 (composé 20) ne provoque pas d'extension de la conjugaison (contrairement au cas du terphényle), ce qui laisserait présager un défaut de coplanéité, consécutif à l'encombrement stérique des deux phényles en "ortho".

En *spectrographie infrarouge* (entre 900 et 650 cm^{-1}) à côté des bandes caractéristiques de la substitution du noyau benzénique, aisément identifiables, certaines corrélations peuvent être présentées avec toute la prudence qu'impose notre analyse toute qualitative et uniquement analogique.

- *monosubstitution en -2 du tellurophène* : deux bandes : 830 et 670 cm^{-1} (pour le thiophène vers 850 et $700-696\text{ cm}^{-1}$)

- *disubstitution -2,5*: une bande entre 800 et 820 cm^{-1} (pour le thiophène : forte bande vers 800 cm^{-1})

- *disubstitution -2,3*: une bande vers 690 cm^{-1} (pour le thiophène une bande entre 695 et 710 cm^{-1})

- *substitution -2,4,5* : aucune corrélation n'est possible.

Enfin, l'interprétation des *spectres de RMN* des dérivés monosubstitués du tellurophène est, dans la majorité des cas, réalisable par une analogie du premier ordre (cf série thiophénique) ; chaque proton donne lieu à un doublet de doublet, identifiable grâce aux constantes de couplage (une exception : le phényl-2 tellurophène 17, dont les protons hétérocycliques donnent un système ABX, de simplicité décevante).

Les influences sur les déplacements chimiques des effets électroniques et l'anisotropie des substituants, sont conformes aux résultats de la bibliographie ^(18b) et analogues à ceux observés en série thiophénique.

Remarque: de façon à éviter les erreurs dues à des variations du champ, les déplacements chimiques ont été déterminés par calibrage à l'aide du chloroforme en référence interne. Font exception les composés notés ^{*}, dont les déplacements en valeur absolue peuvent être sujet à caution.

III - ESSAI DE SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS TELLUROPHÉNIQUES
PAR UTILISATION DU TELLURE DE SODIUM
PRÉPARÉ PAR LA MÉTHODE À LA RONGALITE

Tellura-9 hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H anthracène
carbaldéhyde -1.

Étude structurale comparative avec ses analogues
sulfuré et sélénié.

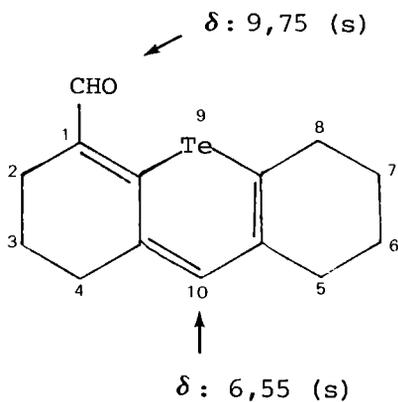
Dès le début de notre étude nous avons utilisé la méthode à la rongalite pour préparer le tellure de sodium, cette méthode s'étant révélée très satisfaisante en série séléniée.

Nous avons constaté l'impossibilité de synthétiser dans ces conditions l'éthoxy carbonyl-2 tétrahydro-4,5,6,7 benzo[b]tellurophène 21 par condensation du bromacétate d'éthyle avec le chloro-1 formyl-2 cyclohexène-1 5 et le tellure de sodium. En effet, l'examen du spectre de RMN du produit brut réactionnel révèle l'absence des signaux caractéristiques d'un groupement éthyle.

L'échec de cette réaction s'est trouvé confirmé au cours des nombreux essais qui ont été tentés, toujours aux dépens du dérivé 5: dans tous les cas, le traitement du mélange réactionnel, très coloré en rouge violacé, conduit après une purification souvent pénible (chromatographie, cristallisation), à un composé cristallisé (rouge grenat F : 87°). Les différents critères analytiques (analyse centésimale (C,H,Te*), spectrographies RMN, IR, UV, spectre de masse) nous ont permis de lui attribuer la structure du tellura-9 hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H-anthracène carbaldéhyde-1

RMN : CCl₄

53



$\delta_{H_{2,4,5,8}} : 2,70 \text{ (m)}$

$\delta_{H_{3,6,7}} : 1,80 \text{ (m)}$

Spectre de masse : m/e 327

Masse molaire : 327,87g

Analyse Centésimale	C%	H%	Te%
théorique	51,28	4,91	38,92
expérimentale	51,30	4,97	42

* Le dosage du tellure a été effectué par activation neutronique par l'intermédiaire du Centre de Recherches ELF-ERAP (SOLAIZE)-Que Messieurs ROSADO et BRAFMAN trouvent ici nos remerciements.

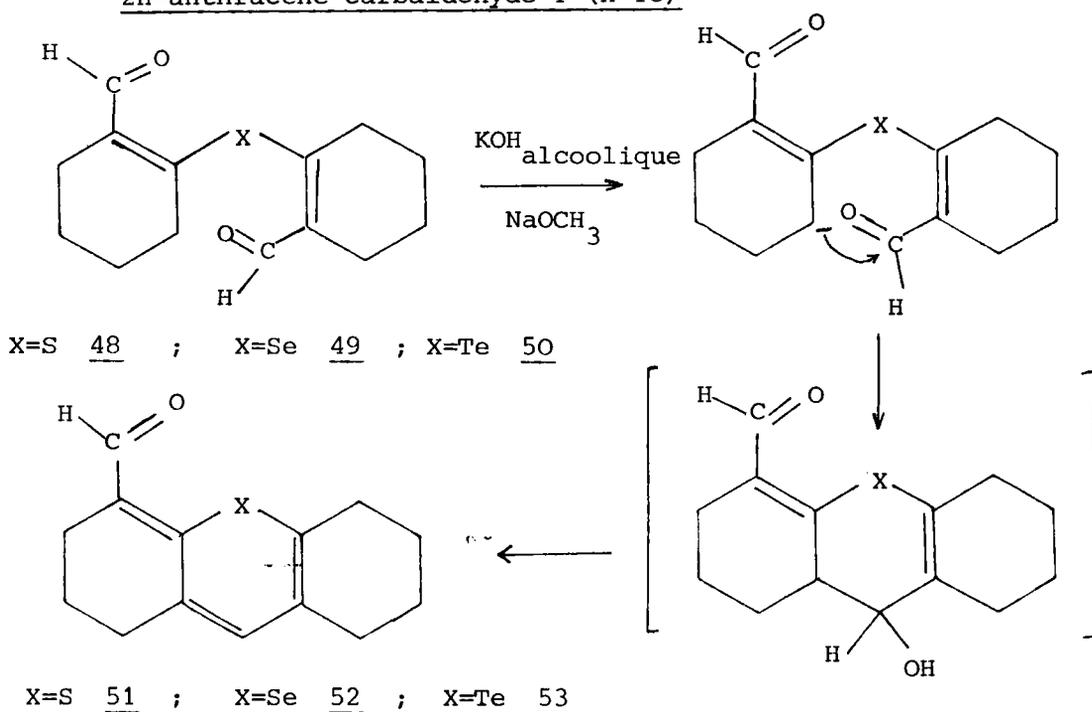
La confirmation de cette structure a été apportée par synthèse. Dans un premier temps, le tellure de bis-(formyl-2 cyclohexène-1 yl) a été préparé par condensation de 2 moles de chloro-1 formyl-2 cyclohexène-1 5 sur 1 mole de tellure de sodium préparé dans la rongalite.

La cyclisation ultérieure du dialdéhyde 50 en milieu alcoolique alcalin (KOH ou NaOCH₃), conduit au composé telluré hétérocyclique 53.

Ce processus explique la formation de ce composé lors de nos premiers essais (X=Te) de condensation de 5 avec le bromacétate d'éthyle et Na₂Te, cette réaction devenant la seule réaction possible dans ces conditions expérimentales.

Schéma 33

Synthèse du tellura-9 hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H-anthracène carbaldéhyde-1 (X=Te)

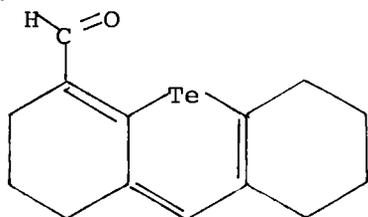


En série sulfurée, WEISSENFELS et PULST⁽⁸⁵⁾ au cours de la synthèse des formylméthylène-2-2H-thiopyrannes, par condensation de divers β-chlorovinylaldéhydes avec le sulfure de sodium (X=S), avaient préparé, entre autre, les analogues sulfurés des composés 52 et 53.

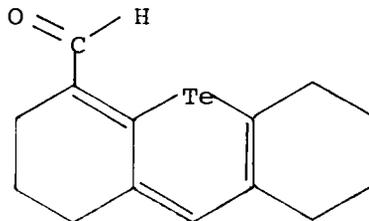
Par la même méthode nous avons eu accès, par utilisation du sélénure de sodium, aux analogues séléniés (X=Se) 49 et 52.

Lors de l'établissement de la structure du composé telluré 53, notre attention a été attirée par la valeur particulièrement faible de la fréquence de la vibration $\nu_{C=O}$ relative au groupement formyle. En admettant la coplanéité du système conjugué, la présence de ce groupement entraîne la prévision, à priori, de deux conformations et de différentes formes limites.

Conformères Te/O cis et Te/O trans

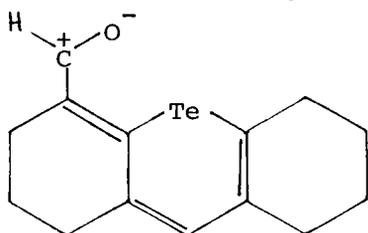


Conformère Te/O cis

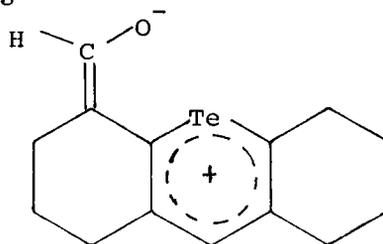


Conformère Te/O trans

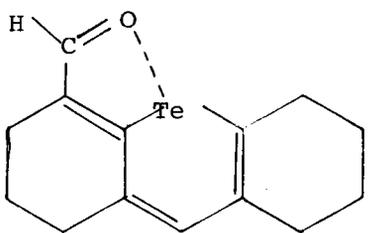
Formes limites du conformère Te/O cis



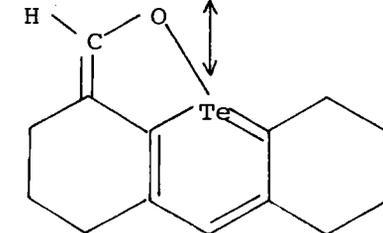
(A)



(B)



(D)

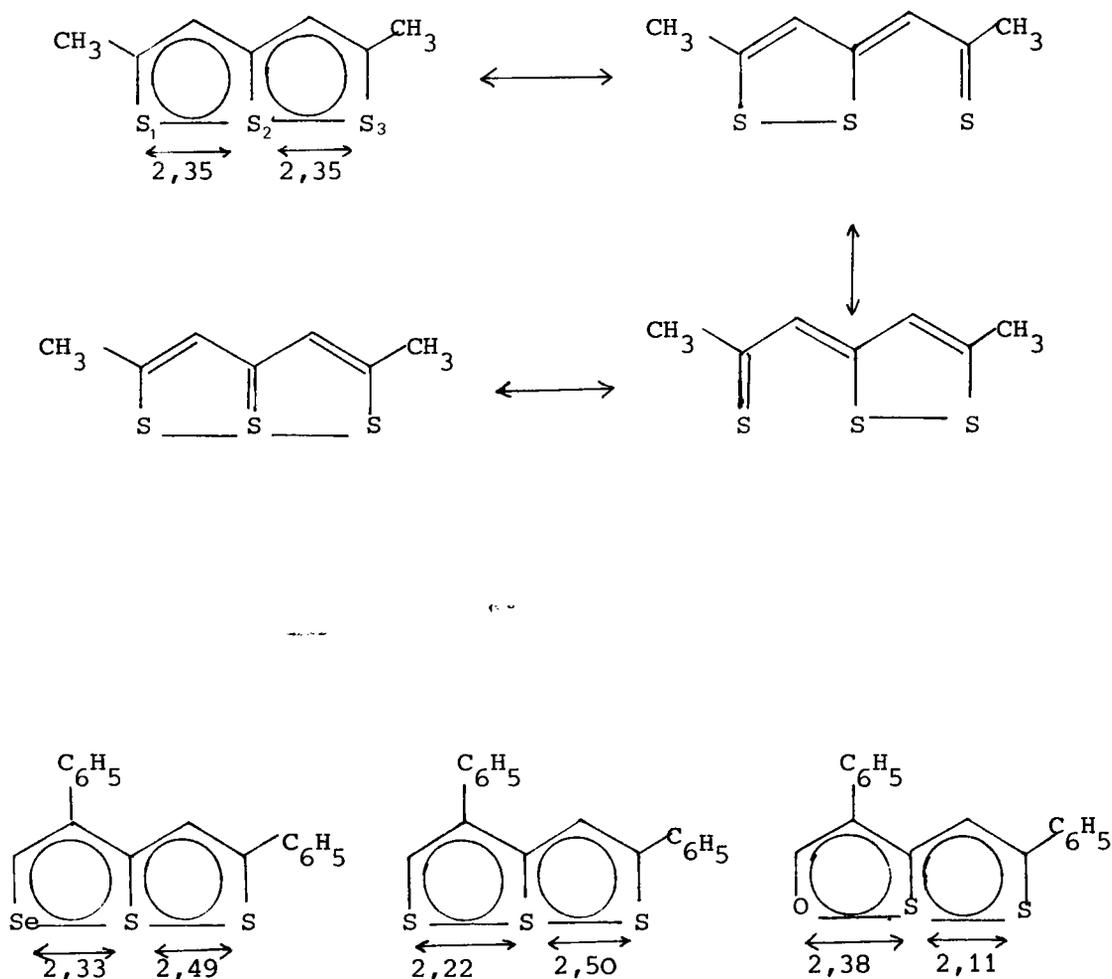


(C)

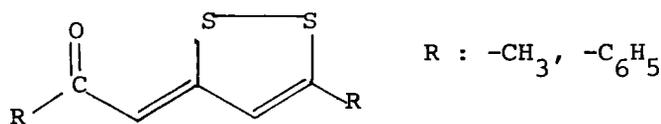
L'abaissement de la valeur de la vibration $\nu_{C=O}$ pourrait se justifier par une participation importante de telles formes limites (B) ou (C), favorisées par le caractère "aromatique" de l'hétérocycle central.

Par ailleurs l'existence d'une interaction entre les atomes d'oxygène et de tellure sous forme d'une "liaison covalente" partielle (structure D) constitue une autre hypothèse de travail. Il nous a paru intéressant de la placer dans un contexte plus général, en rappelant les différents exemples ayant permis de mettre en évidence ce type de liaison entre les hétéroatomes X...O, X étant le plus souvent le soufre, dans certains cas le sélénium ou même le tellure.

Citons d'abord le problème désormais classique des trithiapentalènes-1,6,6aS^{IV} et composés apparentés qui ont fait l'objet de nombreux travaux dont une mise au point a été publiée récemment⁽⁸⁶⁾. Le qualificatif "no bond resonance" est généralement donné à ce type de structure.



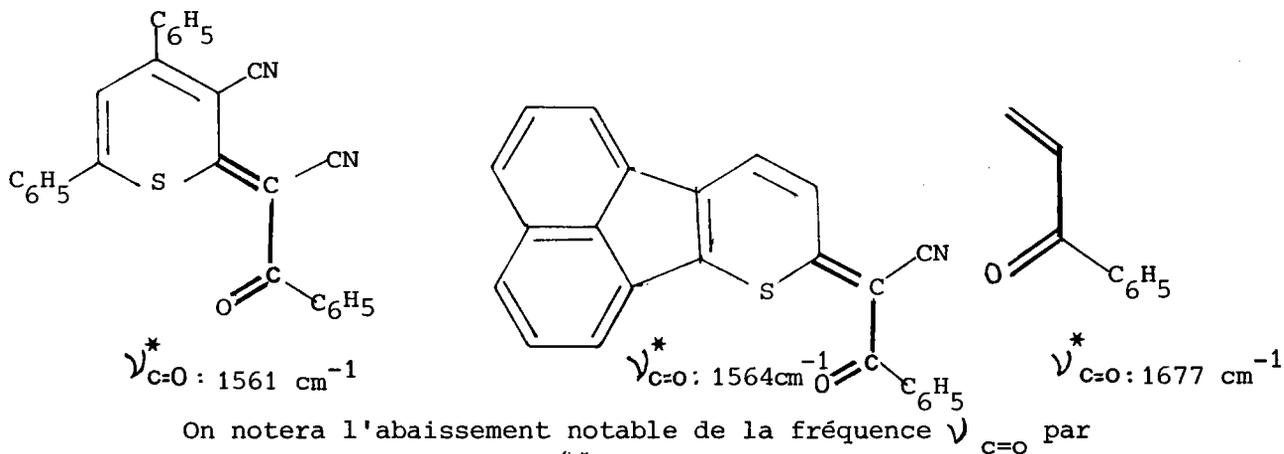
Dans ce domaine, les α - (dithiole-1,2 ylidène-3) cétones ont été particulièrement étudiées par Y. MOLLIER et coll. (87a-g).



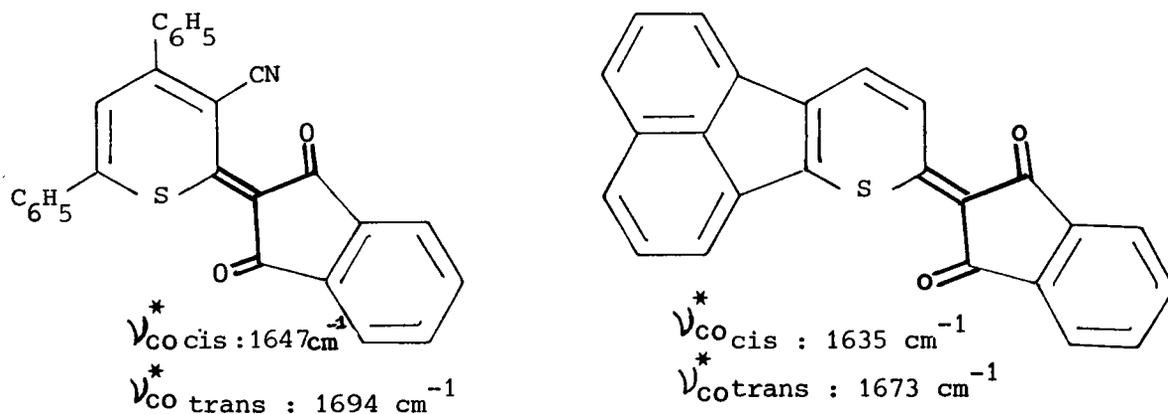
qui ont pu mettre en évidence une interaction liante O...S favorisant une structure O/S cis.

Cette configuration établie dans certains cas par diffraction de rayons X (87e-f,88) se traduit dans le spectre infrarouge par un important abaissement de la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ (87d) d'autant plus prononcé que la distance O...S est plus faible (87e-f).

Le même type d'interaction a été mis en évidence dans certaines α - (thiopyranylidène-2) cétones dans lesquelles on trouve un enchaînement de chromophores analogues à celui présent dans notre composé.



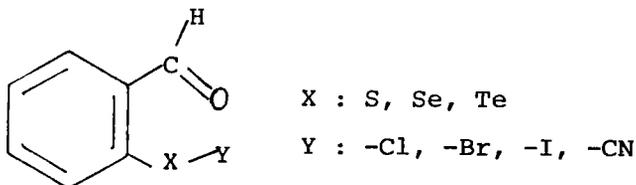
rapport à la phénylvinylcétone S-cis. Par contre, dans le cas des structures ci-dessous ;



* ν_{CO} = déterminations effectuées à l'état de pastille de KBr.

dans lesquelles la géométrie du cycle à 5 chaînons impose vraisemblablement une distance O...S plus élevée, aucune interaction n'existe entre les deux hétéroatomes, et les valeurs trouvées pour $\nu_{CO\ cis}$ restent dans le domaine normalement prévu.

Si les interactions précédentes concernaient uniquement la liaison O...S, l'analyse conformationnelle de benzaldéhydes o.substitués a été suivie par RMN du proton et rayons X dans la série S,Se,Te ^(89a-e).



De façon à préciser la nature de l'interaction Te/O dans le composé 53, nous avons, grâce à la collaboration de Messieurs Y. MOLLIER, C.G. ANDRIEU et G. LE COUSTOMER, entrepris l'étude de ce composé et celle de ses analogues sulfuré et sélénié à l'aide de différentes méthodes physicochimiques. La synthèse des dérivés 51,52,53 est décrite en partie expérimentale (page 120).

Le problème a été abordé par spectroscopies infrarouge, de résonance magnétique nucléaire [1H et ^{13}C et utilisation des complexes d'Europium], par étude des moments dipolaires.

III₁ - Détermination des fréquences $\nu_{C=O}$ dans les hétérocycles
 51,52,53 , par échange isotopique $^{16}O, ^{18}O$

De façon à déterminer sans ambiguïté la fréquence de la bande attribuée à la vibration $\nu_{C=O}$, la méthode utilisée par le Professeur Y. MOLLIER dans le cas des α -(dithiole-1,2 ylidène-3) cétones ^(87c) et des α -(thiopyranylidène-2) cétones ⁽⁹⁰⁾, a été appliquée au cas présent.

Les composés 51,52,53, ont été enrichis en ^{18}O par échange isotopique avec de l'eau à 81,6 % d' ^{18}O , en milieu perchlorique. Le dosage par spectrométrie de masse a montré un enrichissement isotopique de 31 %, 26 % et 25 % respectivement pour les composés sulfuré, sélénié et telluré.

Dans la région $1500-1700 \text{ cm}^{-1}$ une seule bande d'absorption subit un déplacement notable par suite de cet enrichissement. La détermination du déplacement isotopique est effectuée en compensant les bandes situées au même nombre d'onde pour le composé ^{16}O et celui enrichi en ^{18}O , par l'introduction sur le faisceau de référence d'une solution du composé ^{16}O , de concentration appropriée. Parallèlement ont été relevées les valeurs $\nu_{\text{C=O}}$ dans les dialdéhydes 48, 49, 50, et nous avons fait apparaître les différences $\Delta = \nu_{\text{C=O}} \text{ dialdéhyde} - \nu_{\text{C=O}} \text{ hétérocyclo}$, figurant dans le tableau suivant :

Tableau XVII

Fréquences $\nu_{\text{C=O}}^*$ dans les composés 51, 52, 53

		$\nu_1(^{16}\text{O})$	$\nu_2(^{18}\text{O})$	Compensation	$\nu_1(^{16}\text{O}) - \nu_2(^{18}\text{O})$	Δ^{**}	R^{***}
S	KBr	1612 1620 ⁽⁸⁵⁾	1599,5		12,5	51 50 ⁽⁸⁵⁾	0,32
	CHCl ₃	1615					
	C ₂ Cl ₄	1645	1612	1611,5	33,5	30	0,83
Se	KBr	1603	1590	1589	14	60	0,36
	C ₂ Cl ₄	1614,5	1599	1598	16,5	52,5	0,42
Te	KBr	1583	1572	1571	12	86	0,38
	C ₂ Cl ₄	1586	1573,5	1574	12	92,5	0,34

* Les spectres IR ont été déterminés en solution dans C₂Cl₄ et en pastille de KBr sur les composés ^{16}O et ^{18}O .

** $\Delta = \nu_{\text{CO}} \text{ dialdéhyde} - \nu_{\text{CO}} \text{ hétérocyclo}$

*** R = Rapport du déplacement isotopique observé $\nu_1(^{16}\text{O}) - \nu_2(^{18}\text{O})$ au déplacement calculé par application de la loi de HOOKE au vibreur carbonyle.

III - Mise en évidence de l'abaissement important
 2 de la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ dans les composés hétérocycliques
51, 52, 53 par rapport aux dialdéhydes de départ 48, 49, 50
Discussion des résultats.

L'examen des valeurs Δ montre un abaissement important de la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ des dialdéhydes quand on passe aux hétérocycles, cet abaissement augmentant du soufre, au sélénium, puis au tellure.

Selon FESTAL et MOLLIER^(87c), une évaluation toute approximative de la participation de la vibration de valence $\nu_{\text{C=O}}$ d'un composé carbonyle à la bande d'absorption qui lui est attribuée, peut être trouvée dans le rapport R défini comme suit :

$$R = \frac{(\nu_{\text{C=O}}^{16} - \nu_{\text{C=O}}^{18})_{\text{expérimental}}}{(\nu_{\text{C=O}}^{16} - \nu_{\text{C=O}}^{18})_{\text{calculé}}}$$

Nous avons fait figurer dans le tableau précédent les valeurs de ce rapport, compte tenu des déterminations expérimentales et de l'estimation $[\nu_1(^{16}\text{O}) - \nu_2(^{18}\text{O})]$, calculée en considérant la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ comme indépendante du reste de la molécule, par application de la loi de HOOKE.

$$(\nu_{\text{C=O}}^{16} - \nu_{\text{C=O}}^{18})_{\text{calculé}} = \nu_{\text{C=O}}^{16} \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_{\text{C=O}}^{16}}{\mu_{\text{C=O}}^{18}}} \right)$$

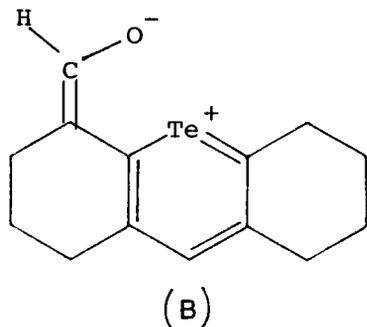
μ : masse réduite du groupement carbonyle

On constate une diminution de ce rapport R quand on passe du composé sulfuré (R = 0,83), sélénié, (R=0,42) puis telluré (R=0,34).

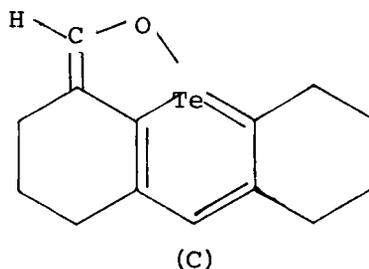
On peut en déduire une forte interaction au niveau du groupement carbonyle dans le cas du dérivé sélénié et surtout telluré. Cette interaction, beaucoup plus faible en série sulfurée, confère au groupement carbonyle un certain caractère de simple liaison. Etant liée à la nature de l'hétéroatome X, cette interaction implique par ailleurs que la conformation du groupement formyle est bien déterminée et de nature O/X cis.

La prise en considération des formes limites (B) permettrait de rendre compte du caractère de simple liaison pris par le carbonyle dans les composés 51, 52, 53.

En particulier, on pourrait concevoir une *interaction ionique* $O^- \dots Te^+$, illustrée par la structure de type B ci-dessous. La structure limite (C), rendrait compte des mêmes observations, impliquant une



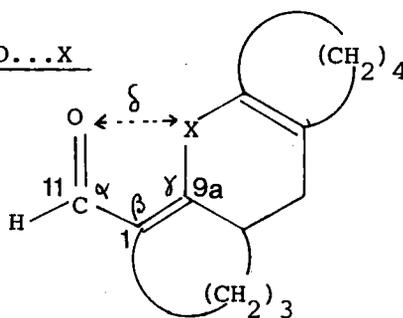
liaison covalente O-Te



La discussion de ces hypothèses de travail nous a conduit à approfondir les points suivants :

- estimation de la longueur $\delta = O \dots X$
- conformation O/X cis et O/X trans dans les composés 51, 52, 53
- comparaison des moments dipolaires expérimentaux avec les valeurs estimées pour les structures hypothétiques précédentes.

III₃ - Estimation de la liaison $\delta = O \dots X$



Compte tenu des paramètres structuraux dont on dispose dans la bibliographie se rapportant à un tel type de molécule, une valeur maxima de la longueur de liaison δ $O \dots X$ a pu être estimée (Tableau XVIII)

On utilise les paramètres suivants :

$C_1 - C_{11} = 1,43 \text{ \AA}$	$C - S = 1,74 \text{ \AA} \text{ (91)}$
$C_1 - C_{9a} = 1,39 \text{ \AA}$	$C - Se = 1,876 \text{ \AA} \text{ (89d)}$
$C_{11} - O = 1,26 \text{ \AA}$	$C - Te = 2,08 \text{ \AA} \text{ (89e)}$

Les angles valentiels α , β , γ , ont la valeur de 120° .

Tableau XVIII

Evaluation de la distance δ O...X
 Etude comparative avec la somme des rayons
 de VAN DER WAALS et covalents

X	δ_{A°	$\sum 1$ des rayons de Van der Waals $O_r + X_r$ (92)	$\sum 2$ des rayons covalents $O_r + X_r$ (92,93)	$\Delta_{C_2Cl_4}$ (tableau XVII)
S	2,47	3,25	1,71	30
Se	2,50	3,40	1,83	52,5
Te	2,55	3,60	2,03	92,5

* Il est à noter que dans des aldéhydes o. substitués par un groupement SeBr ou TeBr, des déterminations cristallographiques ont établies que la distance O-Se est égale à 2,30 Å $\left[\bar{\nu}_{C=O} = 1625 \text{ cm}^{-1} (\text{CCl}_4)^{(89d)} \right]$ et O-Te égale à 2,31 Å $\left[\bar{\nu}_{C=O} = 1558 \text{ cm}^{-1} (\text{CCl}_4)^{(89e)} \right]$.

On constate que :

- la distance δ est très inférieure à la somme $\sum 1$
- l'abaissement Δ est d'autant plus grand que δ se rapproche de la somme $\sum 2$.

Ces faits sont en accord avec une interaction entre l'oxygène du carbonyle et l'hétéroatome, interaction croissante de S à Se et Te.

- la distance δ est compatible avec les hypothèses de travail précédentes.



III₄ - Conformation O/X cis (ou O/X trans) dans les composés 51, 52, 53.

Les résultats spectroscopiques IR et RMN permettent de préciser la nature de ces conformations selon X.

Cas du composé (X=S) 51

Les déterminations par RMN de ¹H avec l'utilisation des chélates d'Europium permettent d'exclure la conformation O/S trans⁽⁹⁴⁾. Mais il est à noter que les déterminations par IR selon la *polarité du solvant et la température* ne permettent pas de conclure à une conformation unique O/S cis⁽⁹⁴⁾. En effet dans le tétrachloroéthylène, le profil de la bande $\nu_{C=O}$ n'évolue pas entre 300 et 394°K ; par contre dans un solvant polaire, le CD₃CN, on observe une modification de la bande $\nu_{C=O}$ (1622 cm⁻¹) et de son profil, lequel varie très notablement avec la température.

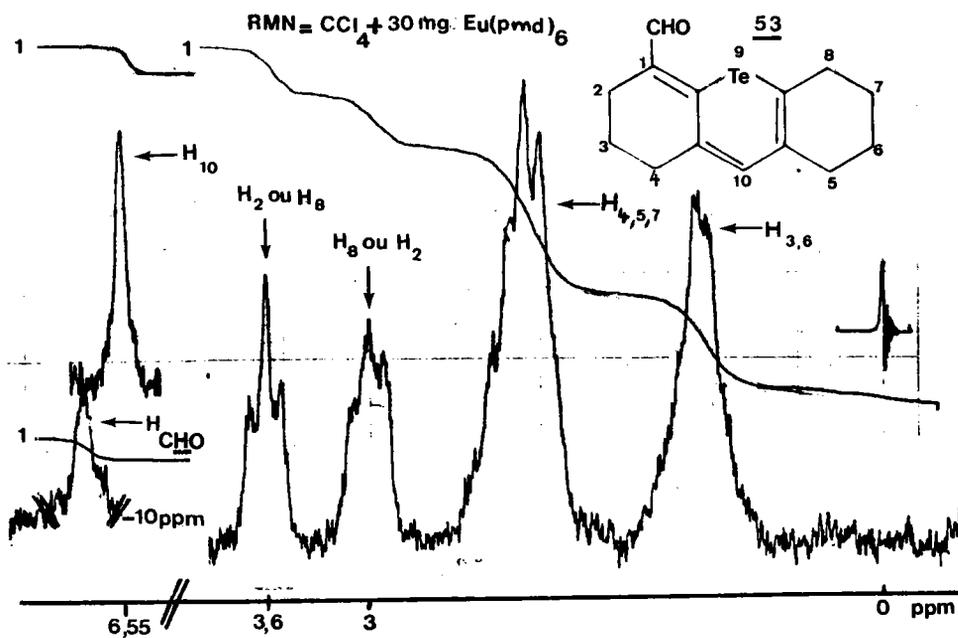
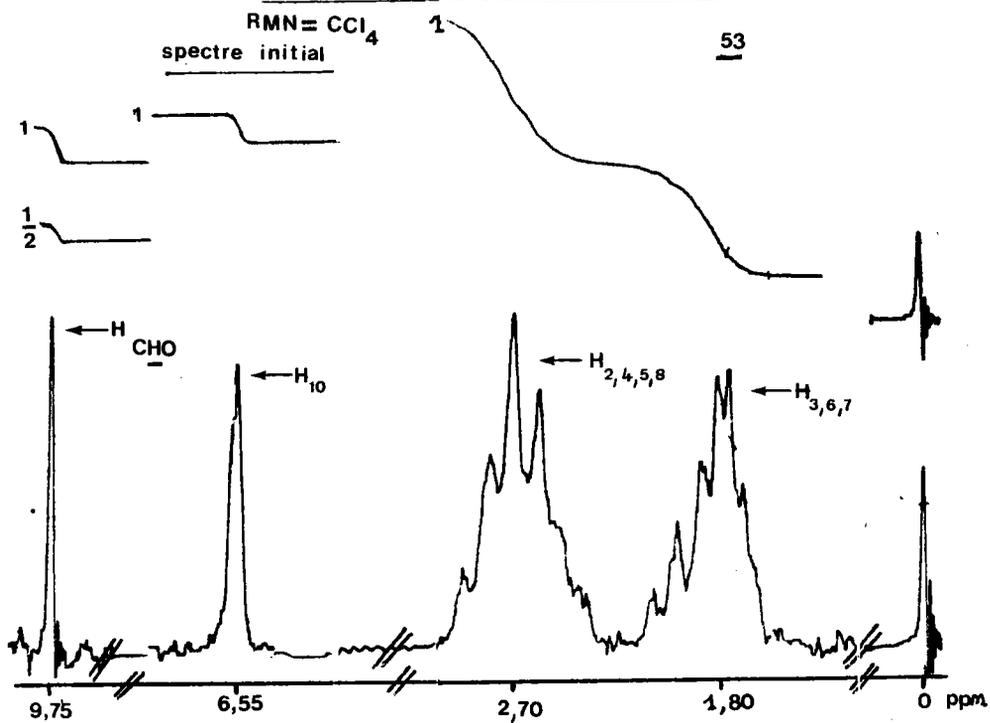
En conclusion si la conformation O/S cis semble privilégiée, l'interaction O...S étant très faible, il suffit d'augmenter la polarité du solvant pour obtenir la conformation O/S trans.

Cas des composés 52, 53 (X=Se et Te)

Les résultats précédents (Δ , R, δ) ont nettement montré l'accroissement de l'interaction O-X qui ne peut être compatible qu'avec une structure O/X cis.

La détermination du spectre de RMN du proton ¹H en présence de sel d'Europium, du composé telluré 53, confirme les résultats obtenus en série sulfurée [les valeurs $\frac{\delta_{CH_2(8)}}{\delta_{CH_2(2)}}$ d'après le spectre de RMN sont de 0,83 ou 1,20 selon l'attribution des signaux et ne sont compatibles qu'avec la valeur calculée pour une conformation O/Te cis⁽⁹⁴⁾]. Par ailleurs l'attribution des signaux du composé 53 est confirmée sans ambiguïté [δ_{CHO} : 9,75 ppm, déplacement d'environ 8,5 ppm vers les champs faibles et $\delta_{H_{10}}$: 6,55 ppm ne subissant aucune modification par chélation avec Eu(pmd)₆].

en présence du sel d'Europium



On notera à ce propos que les déplacements chimiques des protons des aldéhydes 51, 52, 53 se situent dans la même région que ceux des aldéhydes 48, 49, 50 (Tableau XX); celui du composé 53 se situe à un champ plus faible que celui de l'aldéhyde 50.

Les déplacements des protons (en-10) des composés 51 à 53 sont beaucoup plus proches de ceux de protons éthyléniques (cyclohexène-1 carbaldéhyde $\delta_{\text{H}} = 6,68 \text{ ppm}^{(95)}$) que de protons fixés sur un cycle thiopyrannone-2 (région 7 à 8 ppm^(96, 97)) ou dans un sel de thiapyrilium (9,52 ppm⁽⁹⁸⁾).

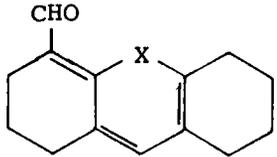
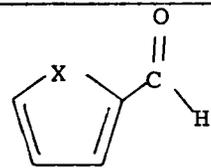
III_V - Moments dipolaires - Spectres de RMN (¹³C)

De façon à mettre en évidence la participation éventuelle des formes limites de type (B), nous avons envisagé, en appui à cette hypothèse, la détermination des moments dipolaires et la spectrographie du ¹³C.

Moments dipolaires : les résultats de ces déterminations⁽⁹⁴⁾, rassemblés dans le tableau XIX permettent de comparer les valeurs de ces moments avec ceux des formyl-2 thiophène, sélénophène et tellurophène de conformation S-cis.

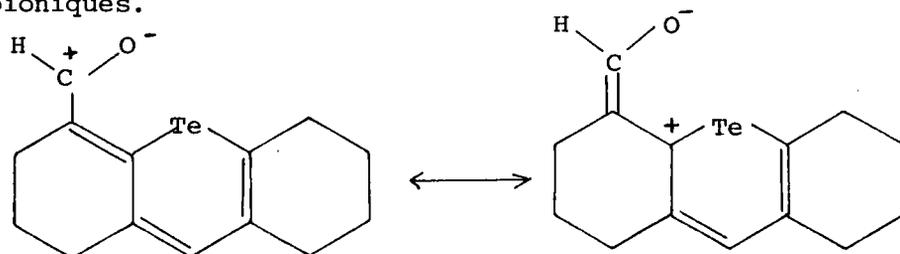
Tableau XIX

Moments dipolaires (μ) en Debye (C₆H₆)

X		
S	<u>51</u> 4,54 ± 0,09	3,48
Se	<u>52</u> 2,97 ± 0,10	3,38
Te	<u>53</u> 3,31 ± 0,04	3,31

La contribution des formes limites (B) devrait accroître notablement le moment dipolaire, particulièrement dans les composés 52 et 53 ; cette hypothèse n'est pas confirmée par l'expérience.

Spectrographie du ^{13}C : les déplacements chimiques du ^{13}C , étant très sensibles à la densité de charge, nous avons recherché si les $\delta^{13}\text{C}$ (CHO) et $\delta^{13}\text{C}_{9a}$, traduisaient de façon significative une contribution des structures mésoioniques.



Les résultats du tableau XX montrent que la densité électronique sur CHO tend plutôt à augmenter quand on passe du soufre, au sélénium, puis au tellure (composés 51 à 53) ; la variation de densité de charge sur C_{9a} est pratiquement insignifiante.

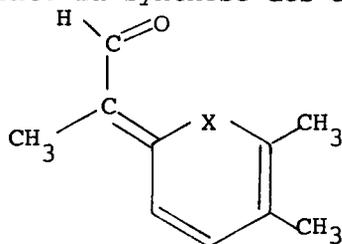
Tableau XX

Spectres R.M.N. ^1H et ^{13}C des composés 48 - 53

^{13}C (CHO)		$\Delta \delta$	$^{13}\text{C}_{9a}$		$\Delta \delta$
<u>48</u> : 190,7	<u>51</u> : 186,7	4	<u>48</u> : 151,4	<u>51</u> : 149,1	2,3
<u>49</u> : 192,8	<u>52</u> : 187,5	5,3	<u>49</u> : 151,0	<u>52</u> : 140,6	0,4
<u>50</u> : 196,2	<u>53</u> : 185,8	10,5	<u>50</u> : 146,6	<u>53</u> : 147,5	- 0,9
H (<u>CHO</u>)			H (H en 10)		
<u>48</u> : 9,85	<u>51</u> : 9,62		<u>51</u> : 6,31		
<u>49</u> : 9,65	<u>52</u> : 9,49		<u>52</u> : 6,30		
<u>50</u> : 9,35	<u>53</u> : 9,75		<u>53</u> : 6,55		

Remarque

Dans le but d'entreprendre une étude complémentaire dans cette série, nous avons tenté la synthèse des dérivés du type



X : S, Se, Te

Ceci ne nous a conduit, à partir de la butanone-2, qu'à des échecs, la condensation du dérivé chloroformylé correspondant 4a ne donnant que des polymères.

En conclusion, on peut admettre que :

- la participation des structures limites est négligeable
- l'abaissement des fréquences $\nu_{C=O}$ n'est pas dû à une polarité particulière du groupement carbonyle.

Dans ces conditions il s'agirait d'une *interaction entre l'oxygène et l'hétéroatome par "liaison partielle"*, interaction qui ne peut exister que dans le cas d'une *conformation "cis"* du groupement formyle. Cette interaction, négligeable en série sulfurée, augmenterait du sélénium au tellure.

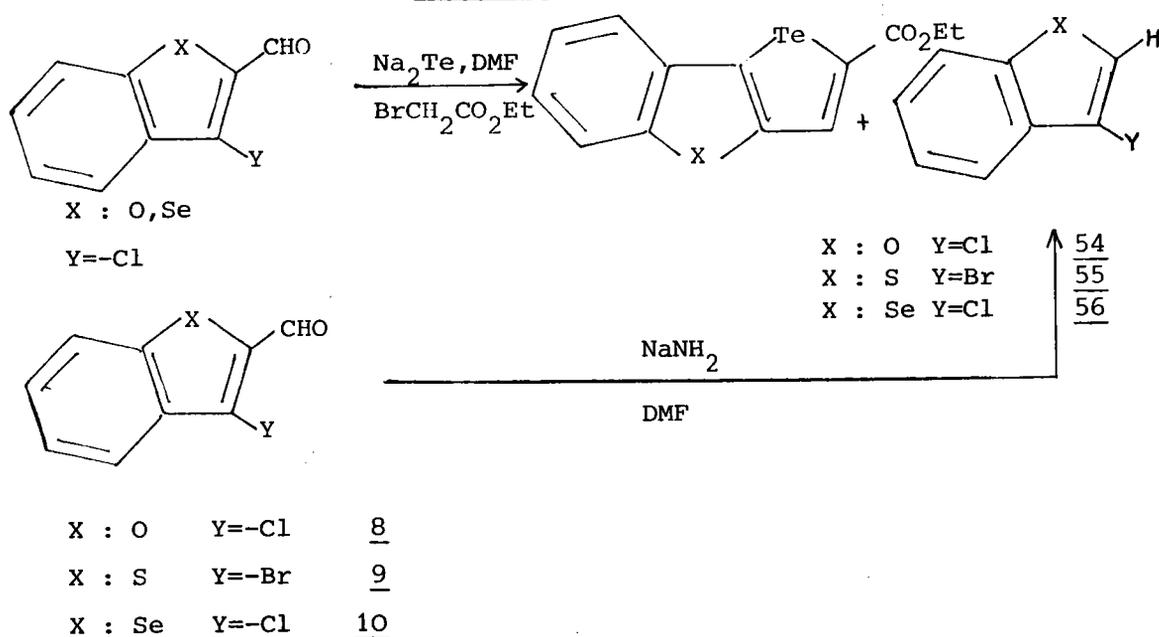
On peut éventuellement voir un argument chimique en faveur de cette interaction dans le fait, que nous n'avons pu quaterniser le tellure par action du chlore ou du brome sur le composé 53.

IV - Réaction de "déformylation"
de certains aldéhydes vinyliques
 β -chlorés (bromés).

Les premiers essais de synthèse des dérivés polyhétérocycliques 34 et 37, à partir des chloro-3 formyl-2 benzo-b-furanne 8 et sélénophène 10, nous ont conduits à l'isolement, en proportions variables, à côté de l'hétérocycle tellurophénique attendu, des chloro-3 benzo-b-furanne et benzo-b-sélénophène 54 et 56.

Schéma 34

Synthèse des halo-3 benzo-b-furanne, thiophène et sélénophène



Nous noterons que les aldéhydes vinyliques β -chlorés 8 et 10, étant relativement stables, nous avons pensé améliorer les rendements en réalisant la condensation à *température ambiante*, le tellure de sodium étant mis en suspension dans le DMF.

Les composés 54 et 56, bien connus, ont pu être isolés par distillation et aisément identifiés par RMN et analyse centésimale.

Le rôle joué par l'amidure de sodium, formé au cours de la préparation du tellure de sodium, lié au facteur température, apparaît nettement d'après les essais ci-après.

1. rôle de la température : nous avons pu éviter cette réaction parallèle en condensant l'aldéhyde vinylique β -chloré à froid (-15°C).

2. condensation de Na_2Te avec destruction préalable de l'amidure : le même résultat est obtenu, en détruisant par de l'eau, l'amidure de sodium formé lors de préparation du tellure de sodium, avant condensation ultérieure.

3. préparation des chloro-3 benzo[b]furanne 54 et benzo[b]sélénophène 56, et du bromo-3 benzo[b]thiophène 55 : de façon à prouver définitivement le rôle de l'amidure de sodium, nous avons soumis à son action (dans le DMF), les dérivés 8, 9, 10 (Schéma 34) en absence de tout autre réactif.

Nous avons obtenu successivement :

- le chloro-3 benzo[b]furanne (Rdt : 52 %) 54
- le bromo-3 benzo[b]thiophène (Rdt : 43 %) 55
- le chloro-3 benzo[b]sélénophène (Rdt : 40 %) 56

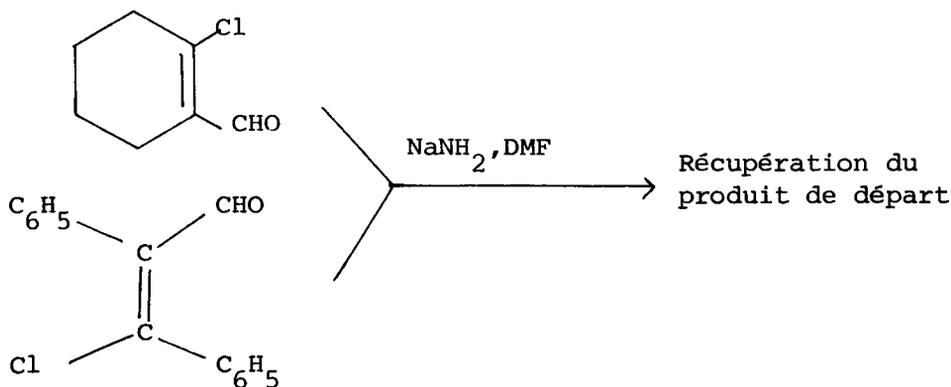
On dispose ainsi d'une méthode très acceptable de synthèse des benzo[b]dérivés halogénés en -3, particulièrement intéressante dans le cas des hétérocycles oxygénés et séléniés.

Elle rentre dans le cadre général bien connu, du clivage en milieu alcalin (KOH à 50 % à reflux, $NaNH_2$ dans NH_3 liquide) des benzaldéhydes ortho halogénés (en -2 ou -2,6) (99, 100) : cette réaction n'a lieu que lorsque, sur le noyau benzénique, les positions ortho du groupement formyle sont occupées par des halogènes (-Cl, -Br). Dans le cas contraire, on aboutit à la réaction de CANNIZZARO.

Ces observations sont confirmées par les différents essais que nous avons réalisés, dans le but d'exploiter cette réaction secondaire.

- cas d'aldéhydes β -chlorés non aromatiques

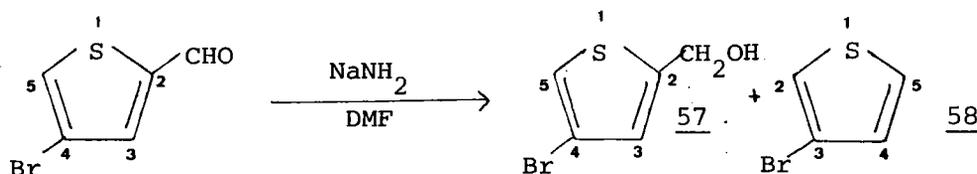
Schéma 35



- cas d'aldéhydes aromatiques chlorés, les groupements fonctionnels étant en "méta"

Schéma 36

Action de l'amidure de sodium sur le
bromo-4 formyl-2 thiophène



Rendement molaire : 10 et 6

Nous avons pu séparer le bromo-4 hydroxyméthyl-2 thiophène du bromo-3 thiophène par distillation. Ces deux produits ont été formés avec un très faible rendement. L'obtention de l'acool laisse supposer une réaction de CANNIZZARO, bien que l'acide correspondant n'ait pu être décelé.

La présence du bromo-3 thiophène résulte plus vraisemblablement de la décarboxylation de cet acide, que de la déformylation de l'aldéhyde.

V - PARTIE EXPERIMENTALE

V₁ - Techniques générales utilisées

V_{1.1} - Méthodes de synthèse. Les techniques classiques de synthèse ne sont développées que dans la mesure où nous y apportons une modification significative. Seules les méthodes présentant un caractère particulier feront l'objet de descriptions plus détaillées.

Par le terme "traitements usuels" nous désignerons l'ensemble des opérations suivantes : extraction par un solvant donné, lavage à l'eau, à la soude ou à l'acide chlorhydrique suivant le cas, séchage sur sulfate de sodium, évaporation du solvant.

V_{1.2} - Températures d'ébullition et de fusion. Les températures d'ébullition ne sont pas corrigées. Les points de fusion instantanée (F_{inst}) sont déterminés par projection sur banc chauffant KOFFLER, celui-ci étant préalablement étalonné.

Dans les autres cas on utilise soit la platine chauffante de KOFFLER sous binoculaire, soit le banc chauffant KOFFLER.

V_{1.3} - Les analyses centésimales ont été effectuées au laboratoire sur l'appareil C.H.N. d'Hewlett-Packard. Dans le cas de produits plus volatils, elles ont été effectuées par les soins du Service central de Microanalyse du CNRS. Les résultats analytiques, constantes physiques et description des différents produits sont présentés sous forme de tableaux.

V_{1.4} - Abréviations utilisées

Solvants

et : éthanol absolu
et-aq : éthanol aqueux
me : méthanol
b : benzène
e : éther de pétrole
b-e : benzène - éther de pétrole

- Synthèse

Rdt : Rendement

- Dérivés caractéristiques

- D.N.P.H. : dinitro-2,4 phénylhydrazone

T.N.F. : complexe avec la trinitro-2,4,7 fluorénone.

V_{1.5} - Techniques chromatographiques

Les chromatographies sur colonne ont été réalisées avec de l'alumine Merck d'activité II, III, à raison de 50g pour 1g de substance, dissoute dans le minimum d'éther de pétrole. L'élution est effectuée par des mélanges de polarité croissante allant de l'éther de pétrole au benzène, à l'éther anhydre puis au méthanol. Pour la chromatographie sur couche mince (CCM), nous utilisons des chromatoplaques de 0,25 mm d'épaisseur réalisées avec du Kieselgel 60F₂₅₄ (les mêmes caractéristiques se retrouvent sur les feuilles d'aluminium Merck pour CCM).

Successivement nous avons utilisé comme

solvant de développement un mélange de benzène, éther de pétrole ou benzène, éther anhydre en proportions variables.

solvant d'élution : le chloroforme.

V_{1.6} - Déterminations spectroscopiques

Spectres R.M.N.

Sur appareil Perkin-Elmer R12 dans le solvant approprié (CCl₄) avec le TMS comme référence interne.

Dans le cas de produits peu solubles (généralement les acides), on ajoutera quelques gouttes de CDCl₃ ou de DMSO deutéré.

Les déplacements chimiques ne sont pas extrapolés à dilution infinie et sont donnés en ppm.

Les abréviations suivantes ont été utilisées: (s) : singulet, (m) : multiplet, (d) : doublet, (t) : triplet, (q) : quartet, (Ar) : "aromatiques".

Spectres infrarouges

- Sur appareil Beckman IR5A, en solution dans le CS₂ ou le CCl₄, avec la concentration usuelle de 100 mg par cm³ (épaisseur de la cuve : 0,1 mm).

- Sur appareil Perkin-Elmer IR457* en utilisant la technique du pastillage (KBr) :

- Les valeurs indiquées sont en cm⁻¹.

Spectres UV

- Sur appareil Beckman DB GT en solution dans l'éthanol à 95 %

- Les λ max sont en nm (les log ε correspondants sont indiqués entre parenthèses dans les différents tableaux).

V₂ - Synthèse des 2H benzofurannone-3, 2H benzothiophénone-3
2H benzosélénophénone-3

La synthèse est faite à partir d'acides carboxy-2 aryloxy, arylthio ou arylsélénoacétiques selon les processus déjà décrits. (65)

V₃ - Synthèse des aldéhydes vinyliques β-chlorés par
chloroformylation selon VILSMEIER-HAACK (64)

220g de diméthylformamide (DMF) (3 Moles) sont additionnés goutte à goutte à 382g d'oxychlorure de phosphore (POCl₃) (2,5 Moles), ce dernier réactif étant maintenu à une température inférieure à 10°C. Après 1 heure de vive agitation (il se forme le complexe DMF-POCl₃), est additionnée très lentement 0,5 Mole de cétone dissoute dans le minimum de DMF.

* Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Chimie Minérale ; que Monsieur BLOCH trouve ici nos remerciements.

La température du bain doit être maintenue au voisinage de 0°C, car l'addition de la cétone provoque un échauffement de la solution ; des précautions sont donc à prendre pour éviter tout risque de polymérisation. L'agitation est poursuivie pendant 1 heure jusqu'à température ambiante. On chauffe ensuite pendant 2 heures entre 50 et 60°C. Après refroidissement de la solution, celle-ci est décomposée dans l'eau glacée en présence d'acétate de sodium (pH ≈ 6). Après les traitements usuels, on filtre ou distille suivant le cas. Les échantillons de produits relativement instables seront conservés au froid, en présence d'acétate de sodium.

V₄ - Synthèse du tellure de sodium Na₂Te

V₄₋₁ dans la rongalite ⁽⁷⁹⁾ : 11,2 g de soude en pastilles (0,28 mole) sont dissous dans 50 cm³ d'eau distillée, préalablement désoxygénée. Après refroidissement à 50-60°C, on ajoute sous vive agitation 14,2g de rongalite (0,12 Mole) (en une seule fois), puis 6,3g de tellure (0,05 At-g). La solution passe immédiatement au rouge foncé et après 1 heure d'agitation le tellure de sodium précipite sous la forme d'une poudre incolore. Celui-ci étant extrêmement instable à l'air, il faut nécessairement opérer sous un lent courant d'azote.

V₄₋₂ dans l'ammoniac liquide ⁽⁴⁸⁾

Dans un récipient placé à -50, -60°C (bain d'acétone additionné de carboglace), on verse 100 cm³ d'ammoniac liquide anhydre. On opère sous lent courant d'azote : 1,3 g de sodium (0,05 At-g + excès de 10 %), préalablement coupé en petits fragments, sont dissous progressivement dans l'ammoniac liquide, puis sont ajoutés 6,3g de Te (0,05 At-g). La réaction de condensation étant exothermique, quelques précautions sont à prendre:

- le tellure doit être ajouté par petites quantités
- la température du bain d'acétone doit être rigoureusement maintenue à basse température (-50°) pendant 3 heures. Après évaporation de l'ammoniac pendant la nuit (12 heures), on obtient un résidu sec et pulvérulent de tellure de sodium.

V₅ - Mode opératoire général de condensation d'un aldéhyde vinylique
 β -chloré avec Na₂Te et un halocomposé (Y-CH₂-R₂)⁽¹⁰¹⁾

Le tellure de sodium (0,1 Mole) est mis en suspension dans 100 ml de DMF, maintenu à la température du bain de glace et sous lent courant d'azote. Le dérivé chloroformylé (0,1 Mole), dissous dans deux fois son volume de DMF, est ajouté sous vive agitation et on laisse réagir 1 heure jusqu'à température ordinaire.

On ajoute alors l'halocomposé (0,1 Mole) (dissous dans deux fois son volume de DMF) goutte à goutte à température du bain de glace (échauffement) et poursuit l'agitation pendant 1 h 30 jusqu'à température ambiante.

On décompose sur glace et acétate de sodium, filtre le tellure, et les résines que l'on lave à l'éther. La solution étherée est séchée et évaporée. On distille ou recristallise le produit tellurophénique suivant le cas : les rendements varient de 25 à 48 %. Ces composés risquant d'être toxiques (surtout les dérivés nitrés), leur manipulation doit être entreprise avec le maximum de précautions (céphalées et nausées intenses).

V₆ - Saponification des esters

Cette réaction est faite suivant les conditions habituelles.

- préparation d'un mélange eau-alcool (50-50)
- addition de soude (excès de 10 % par rapport à l'ester engagé) et reflux pendant 1 heure
- filtration et acidification par HCl dilué à 20 %. L'acide attendu, précipite avec des rendements de l'ordre de 90 à 95%.

V₇ - Méthode générale de décarboxylation des acides

3g d'acide sont dissous dans le minimum de quinoléine, en présence de bronze de cuivre (20 mg). Le reflux est maintenu pendant 1 h 30 ; le bronze de cuivre disparaît rapidement.

Après refroidissement de la solution, on la verse dans de l'eau acidulée sous vive agitation, afin d'éliminer la quinoléine. On reprend par le chloroforme ; après les "traitements usuels" et distillation, le composé hétérocyclique est isolé avec des rendements variables de 30 à 65 % suivant les cas.

V₈ - Deshydrogénations au moyen de la dichlorodicyanoquinone (DDQ).

V₈₋₁ - Deshydrogénation du dihydro-4,5 naphto[1,2-b]tellurophène 32 en naphto[1,2-b]tellurophène 33

2,8g de composé 32 (0,01 Mole) sont dissous dans 50 cm³ de dioxanne ; 2,3g de DDQ (0,01 Mole) sont ajoutés. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 30 mn, la dichlorodicyanohydroquinone ainsi formée, précipite. On filtre sur célite, puis on chasse le dioxanne. Après distillation et recristallisation dans l'alcool, on isole le naphto[1,2-b]tellurophène 33, avec 95 % de rendement.

V₈₋₂ - Deshydrogénation de l'éthoxycarbonyl-2
tétrahydro-4,5,6,7 benzo/̄b̄tellurophène 21
en éthoxycarbonyl-2 benzo/̄b̄tellurophène 24

7,2g d'ester 21 (0,024 Mole) sont dissous dans 50 cm³ de benzène. Sont ensuite ajoutés 11,2g de DDQ (0,048 Mole) ; la solution est maintenue *sous reflux pendant au moins 2 heures*. Après refroidissement, la dichlorodicyanohydroquinone formée, est séparée par filtration sur célite. Le benzène est évaporé sous pression réduite . L'ester 24 ainsi obtenu, est distillé (Rdt : 57 %).

V₈₋₃ - deshydrogénation du tétrahydro-4,5,6,7
benzo/̄b̄tellurophène 23 en benzo/̄b̄tellurophène 26

La deshydrogénation se fait dans les mêmes conditions que précédemment (Benzène reflux) Rdt : 75 %.

V₉ - Préparation des thia, séléna, et tellura-9

hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H anthracène

carbaldehydes-1 51, 52, 53

V₉₋₁ - Sulfure, séléniure et tellure de bis

(formyl-2 cyclohexène-1-yl) 48, 49, 50,

Composé 48

A 0,1 Mole de chloro-1 formyl-2 cyclohexène-1^(64d) (14,4g) dissous dans le minimum de DMF, est ajoutée en une seule fois 0,05 Mole de Na₂S, 9H₂O (12g), en suspension dans le DMF. L'agitation est maintenue pendant 1 heure. Après décomposition du mélange réactionnel dans l'eau, on reprend par le chloroforme. Après les "traitements usuels", le produit est isolé après recristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole (b-e) avec un rendement de 82 %.

Composés 49 et 50

A partir du chloro-1 formyl-2 cyclohexène-1^(64c) la condensation avec Na₂Se et Na₂Te, préparés par la méthode à la rongalite (précédemment décrite) se fait dans les mêmes conditions que ci-dessus. Les dialdéhydes 49 et 50 sont obtenus, après recristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole, respectivement avec 81 et 46 % de rendement. Toutefois si Na₂Se peut être isolé et purifié par lavage rapide à l'eau suivi d'essorage, la grande instabilité de Na₂Te à l'air n'en permet pas l'isolement. Le mode opératoire adopté est le suivant ; le dérivé chloroformylé est ajouté dans le milieu réactionnel, sans isolement de Na₂Te et la suite des opérations est menée comme dans le cas du composé 48.

V₉₋₂ - thia, séléna et tellura-9 hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H

anthracène carbaldéhydes-1 51, 52, 53

0,1 Mole de dialdéhyde est dissoute dans le minimum d'alcool absolu. On ajoute rapidement à la solution 0,1 Mole de méthylate de sodium (ou de potasse), dissous respectivement dans le méthanol (ou l'alcool absolu). La coloration jaune initiale du mélange réactionnel passe rapidement au rouge foncé. L'agitation est maintenue pendant 10 mn. Après décomposition dans l'eau on reprend par l'éther. Après les "traitements usuels" on obtient dans les trois cas une huile rouge foncé, que l'on purifie par extraction à chaud à l'éther de pétrole et cristallisation par refroidissement, avec les rendements suivants :

X	S	Se	Te
Rdt / dial- déhyde	25	28	35

V₁₀ - Déformylation des aldéhydes aromatiques o.halogénés 8-10

V₁₀₋₁ - Synthèse du chloro-3 benzo/ b /furanne 54

bromo-3 benzo/ b /thiophène 55

chloro-3 benzo/ b /sélénophène 56

1g de sodium (0,04 At-g) est dissous dans 100 cm³ d'ammoniac liquide, maintenue pendant 2 heures à -50°C, par addition de carboglace dans un bain d'acétone. L'amidure de sodium ainsi formé est mis en suspension dans 50 cm³ de DMF ; 0,04 Mole d'aldéhyde vinylique β-chloré (8 ou 9 ou 10) est alors ajoutée en une seule fois.

La réaction est exothermique, l'agitation est maintenue pendant 2 heures. La solution est décomposée dans l'eau. Après les "traitements usuels" et distillation, on isole 54, 55, 56 avec des rendements respectifs de 48, 38, 43 %.

V₁₀₋₂ - Réaction de l'amidure de sodium sur le bromo-4
formyl-2 thiophène

La réaction se fait dans les mêmes conditions que précédemment. On isole respectivement le bromo-4 hydroxyméthyl-2 thiophène 57 et le bromo-3 thiophène 58.

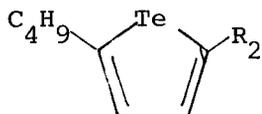
Tableau descriptif n° 1 : Les aldéhydes vinyliques β -chlorés

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect
<u>1</u>	C ₇ H ₁₁ OCl (147,63)	65	75-78/15		liquide incolore
<u>2</u>	C ₉ H ₇ OCl (166,60)	72	128/15 (99-103/2 ^(64c))		liquide jaune clair
<u>3</u>	C ₁₅ H ₁₁ OCl (242,70)	60		148 147 ^(64f)	Aiguilles incolores (et)
<u>4a</u>	C ₅ H ₇ OCl (118,5)	50	58/15 (53-55/23 ^(64c))		Liquide incolore
<u>5</u>	C ₇ H ₉ OCl (144,59)	75	90-92/15 (87/10 ^(64c))		Liquide jaune claire
<u>6</u>	C ₈ H ₁₁ OCl (166,63)	84	102/15 (95-98/13 ^(64c))		Liquide incolore
<u>7</u>	C ₁₁ H ₉ OCl (192,63)	83	133/2	37	Paillettes jaunes (e)
<u>8</u>	C ₉ H ₅ O ₂ Cl (180,58)	85		69 (72 ^(64g))	Cristaux jaunes
<u>9</u>	C ₉ H ₅ OBrS (241,10)			124	Aiguilles incolores
<u>10</u>	C ₉ H ₅ OClSe (243,54)	85		80 (83 ^(64g))	Cristaux rouge grenat
<u>11</u>	C ₁₀ H ₇ OClSe (257,50)	88		100	Cristaux jaunes

Remarque : Les aldéhydes vinyliques β -chlorés liquides ont été purifiés par distillation : quant aux produits solides ils n'ont pas été recristallisés dans tous les cas, leur pureté ayant été jugée suffisante pour la suite des synthèses.

Tableau descriptif n° 2 : Synthèses réalisées aux dépens du
bromacétate d'éthyle

Tableau 2-1



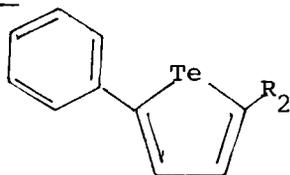
ester 12

acide 13

hétérocycle 14

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect n _D ^{20°}	C%		H%	
						cal	tr	cal	tr
<u>12</u>	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Te (307,85)	32	160/16		Huile jaune 1,5593	cal tr	42,91 42,50	5,24 5,35	
<u>13</u>	C ₉ H ₁₂ O ₂ Te (279,80)	90		153	Paillettes incolores (me-aq)	cal tr	38,63 38,42	4,23 4,29	
<u>14</u>	C ₈ H ₁₂ Te (235,79)	65	88/16		Huile incolore forte odeur aromatique 1,5789	cal tr	40,75 40,84	5,13 5,12	

Tableau 2-2



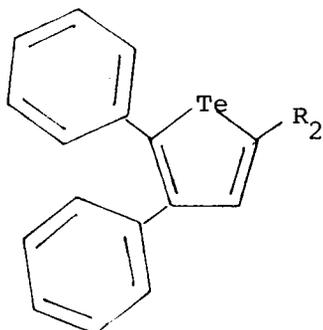
ester 15

acide 16

hétérocycle 17

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect	C%		H%	
						cal	tr	cal	tr
<u>15</u>	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ Te (327,84)	25		55	Cristaux incolores (me)	cal tr	47,62 47,82	3,69 3,76	
<u>16</u>	C ₁₁ H ₈ O ₂ Te (299,78)	92		200	Cristaux incolores (b-e)	cal tr	44,06 43,75	2,69 2,80	
<u>17</u>	C ₁₀ H ₈ Te (255,60)	65	120/2	49,5	Paillettes incolores (me-aq)	cal tr	46,95 46,58	3,15 3,06	

Tableau 2-3



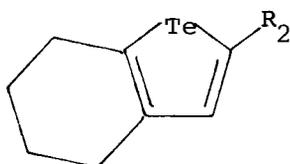
ester 18

acide 19

hétérocycle 20

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	F°C	Aspect	C%		H%	
					cal	tr	cal	tr
<u>18</u>	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ Te (403,93)	42	111	Cristaux jaunes (et-aq)	cal	56,49	3,99	
					tr	56,73	4,05	
<u>19</u>	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Te (375,88)	92	223	Cristaux jaune clair (b-e)	cal	54,31	3,22	
					tr	54,72	3,40	
<u>20</u>	C ₁₆ H ₁₂ Te (331,87)	45	90	Aiguilles jaune clair (et)	cal	57,90	3,64	
					tr	57,61	3,59	

Tableau 2-4



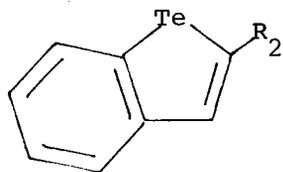
ester 21

acide 22

hétérocycle 23

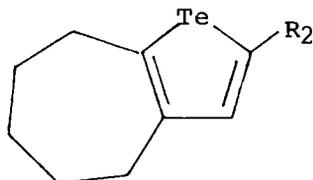
Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect	C%		H%	
						cal	tr	cal	tr
<u>21</u>	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Te (305,6)	48	165,5/16		Huile jaune 1,6118	cal	43,19	4,58	
						tr	43,23	4,62	
<u>22</u>	C ₉ H ₁₀ O ₂ Te (277,78)	90		190	Paillettes incolores (me-aq)	cal	38,91	3,63	
						tr	38,91	3,60	
<u>23</u>	C ₈ H ₁₀ Te (233,77)	49	135/17		Huile incolore réfringente d'odeur forte 1,6454	cal	41,10	4,31	
						tr	40,80	4,48	

Tableau 2-5

ester 24acide 25hétérocycle 26

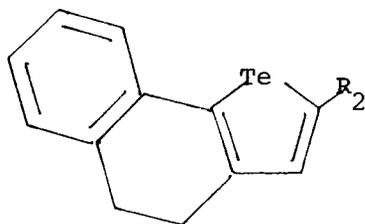
Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect 20 n _D	C%		H%	
						cal	tr	cal	tr
<u>24</u>	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ Te (301,80)	57	142/2,5		Huile jaune 1,6677	cal	43,77	3,34	
						tr	43,73	3,48	
<u>25</u>	C ₉ H ₆ O ₂ Te (273,60)	90		210	Cristaux jaune clair (b-e)	cal	39,48	2,21	
						tr	39,64	2,31	
<u>26</u>	C ₈ H ₆ Te (229,73)	35		65	Paillettes incolores (e)	cal	41,82	2,63	
						tr	41,47	2,65	

Tableau 2-6

ester 27acide 28hétérocycle 29

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect 20 n _D	C%		H%	
						cal	tr	cal	tr
<u>27</u>	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ Te (319,86)	29	154/0,2		Huile jaune 1,6000	cal	45,06	5,04	
						tr	44,95	5,22	
<u>28</u>	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ Te (291,81)	92		194	Cristaux rose pâle (et-aq)	cal	41,15	4,14	
						tr	40,81	4,22	
<u>29</u>	C ₉ H ₁₂ Te (247,80)	62	132,5/1		Huile incolore réfringente d'odeur forte 1,6361	cal	43,62	4,88	
						tr	43,31	4,87	

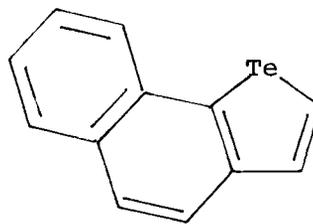
Tableau 2-7



ester 30

acide 31

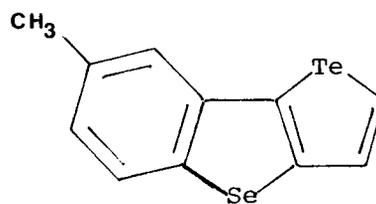
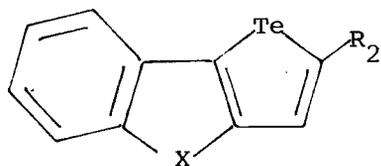
hétérocycle 32



hétérocycle 33

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect 20° n _D	C% H% N%			
						cal	tr		
<u>30</u>	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ Te (353,87)	30	195/0,3		Huile visqueuse 1,6599	cal	50,90	3,99	
						tr	51,10	4,11	
<u>31</u>	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ Te (325,82)	89		215	Fines aiguilles incolores (et-aq)	cal	47,92	3,09	
						tr	48,09	3,16	
<u>32</u>	C ₁₂ H ₁₀ Te (281,81)	54	167/0,7	45	Huile jaune pâle Larges paillettes incolores (et-aq)	cal	51,15	3,57	
						tr	51,33	3,72	
<u>33</u>	C ₁₂ H ₈ Te (279,79)	95		72,5	Paillettes beiges (et-aq)	cal	51,51	2,88	
						tr	51,88	2,85	
TNF	C ₂₅ H ₁₃ O ₇ TeN ₃ (594,99)			201	Paillettes rouge grenat (et)	cal	50,46	2,20	7,06
						tr	50,11	2,18	6,98
Picrate	C ₁₈ H ₁₁ O ₇ TeN ₃ (508,9)			158	Paillettes rouge orangé (et)	cal	42,48	2,18	8,26
						tr	42,13	2,27	8,03

Tableau 2-8



X=O ester 34

acide 35

hétérocycle 36

X=Se ester 37

acide 38

hétérocycle 39

hétérocycle 40

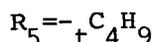
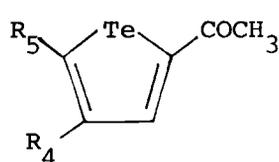
Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	F°C	Aspect	C%		H%			
					cal	tr	cal	tr		
<u>34</u>	C ₁₃ H ₁₀ O ₃ Te (341,82)	38	127	Cristaux jaunes (et-aq)	cal	45,68	2,95	tr	45,30	2,93
<u>35</u>	C ₁₁ H ₆ O ₃ Te (313,77)	92	258	Cristaux jaune pâle (b-e)	cal	42,10	1,93	tr	42,00	1,88
<u>36</u>	C ₁₀ H ₆ O ₂ Te (269,76)	48	50,5	Aiguilles jaune clair (et-aq)	cal	44,52	2,24	tr	44,70	2,38
<u>37</u>	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ SeTe (404,78)	35	108	Cristaux jaunes (et-aq)	cal	38,57	2,49	tr	38,61	2,45
<u>38</u>	C ₁₁ H ₆ O ₂ SeTe (376,73)	90	269	Cristaux jaunes (b-e)	cal	35,07	1,61	tr	34,89	1,60
<u>39</u>	C ₁₀ H ₆ SeTe (332,72)	51	111,5	Cristaux jaune clair (et-aq)	cal	36,10	1,82	tr	36,42	1,79
<u>40</u>	C ₁₁ H ₈ SeTe (346,74)		110	Cristaux incolores	cal	38,10	2,33	tr	38,40	2,41

Tableau descriptif n° 3 : Synthèse réalisée aux dépens de
1' α -bromopropionate d'éthyle.

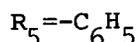
Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	F°C	Aspect	C%		H%	
					cal	tr	cal	tr
<u>41</u>	C ₁₁ H ₁₀ Te (269,80)	20	62,5	Aiguilles jaune pâle (me)	cal	48,97	3,73	
					tr	48,59	3,71	

Tableau descriptif n° 4 : Synthèses réalisées aux dépens de la
chloroacétone

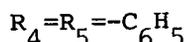
Tableau 4-1



42



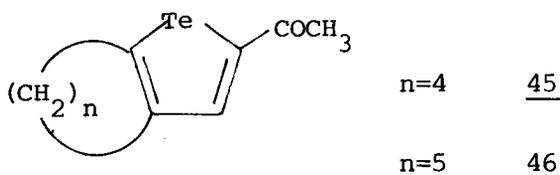
43



44

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect	C%			H%			N%		
						cal	tr		cal	tr		cal	tr	
<u>42</u>	C ₁₀ H ₁₄ OTe (277,82)	36	157/15	57	Paillettes incolores (me-aq)	cal	43,23	5,16						
						tr	42,97	5,18						
Oxime	C ₁₀ H ₁₅ OTeN (292,84)			150,5	Paillettes incolores (b-e)	cal	41,01	5,16		4,78				
						tr	40,73	5,28		4,71				
<u>43</u>	C ₁₂ H ₁₀ OTe (297,81)	24		104	Paillettes oranges (et-aq)	cal	48,40	3,38						
						tr	48,36	3,42						
Oxime	C ₁₂ H ₁₁ OTeN (312,83)			186	Cristaux brun clair (et-aq)	cal	46,07	3,55		4,48				
						tr	46,26	3,55		4,29				
<u>44</u>	C ₁₈ H ₁₄ OTe (373,90)	21		142,5	Cristaux orange clair (et-aq)	cal	57,82	3,77						
						tr	57,39	3,60						
Oxime	C ₁₈ H ₁₅ OTeN (388,92)			170	Cristaux jaunes (et-aq)	cal	55,98	3,84		3,60				
						tr	55,93	3,77		3,52				

Tableau 4-2



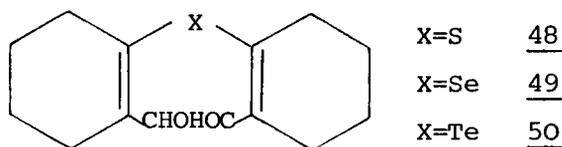
Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect	C%			H%			N%			
						cal	tr		cal	tr		cal	tr		
<u>45</u>	C ₁₀ H ₁₂ OTe (275,81)	36	157/0,4	100	Paillettes jaunes (b-e)	cal		43,54		4,39					
						tr		43,47		4,33					
Oxime	C ₁₀ H ₁₃ OTeN (290,82)			205,5	Paillettes beiges (b-e)	cal		41,30		4,51		4,82			
						tr		41,57		4,58		4,75			
<u>46</u>	C ₁₁ H ₁₄ OTe (289,60)	25		85	Cristaux oranges (et-aq)	cal		45,58		4,87					
						tr		45,37		4,98					
Oxime	C ₁₁ H ₁₅ OTeN (304,85)			170	Cristaux beiges (et-aq)	cal		43,34		4,96		4,60			
						tr		43,30		5,20		4,31			

Tableau descriptif n° 5 : Synthèse réalisée aux dépens
du chloracétaldéhyde.

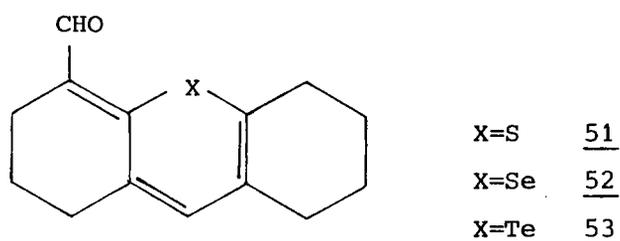
Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect	C%			H%			N%		
						cal	tr		cal	tr		cal	tr	
<u>47</u>	C ₉ H ₁₂ OTe (263,79)	26	153/17		Huile jaune d'odeur forte n _D ²⁰ : 1,5980	cal		40,97		4,59				
						tr		41,20		4,65				
Oxime	C ₉ H ₁₃ OTeN (278,81)			165,5	Paillettes incolores (b-e)	cal		38,77		4,70		5,02		
						tr		38,78		4,74		4,85		

Tableau descriptif n° 6 : Synthèses réalisées aux dépens
du bromonitrométhane.

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	F°C	Aspect		C%	H%	N%
<u>48</u>	$C_8H_{11}O_2TeN$ (280,78)	32	120/0,9	30	Huile jaune cristallisant Paillettes jaunes (me)	cal tr	34,21 34,52	3,95 4,11	4,91 4,86
<u>49</u>	$C_8H_9O_2TeN$ (278,77)	28		125,5	Larges paillettes jaune foncé (me)	cal tr	34,46 34,88	3,25 3,53	5,02 4,98

Tableau descriptif n° 7Tableau 7-1

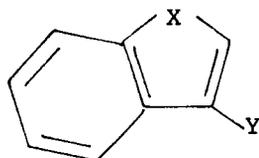
Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	F°C	Aspect	C%		H%	
					cal	tr	cal	tr
<u>48</u>	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ S (250,35)	82	139 (139-140 ⁽⁸⁵⁾)	Cristaux incolores (b-e)	cal	tr	67,18	7,25 7,20
<u>49</u>	C ₁₄ H ₁₈ O ₂ Se (297,24)	81	123	Cristaux incolores (b-e)	cal	tr	56,57	6,10 6,13
<u>50</u>	C ₄₄ H ₁₈ O ₂ Te (345,6)	46	130	Cristaux jaune pâle (b-e)	cal	tr	48,61	5,25 5,31

Tableau 7-2

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	F°C	Aspect	C%		H%	
					cal	tr	cal	tr
<u>51</u>	C ₁₄ H ₁₆ OS (232,34)	25	87 (87-88 ⁽⁸⁵⁾)	Paillettes rouge grenat (e)	cal	tr	72,39	6,94 6,86
<u>52</u>	C ₁₄ H ₁₆ OSe (279)	28	54	Paillettes rouge grenat (e)	cal	tr	60,21	5,77 5,59
<u>53</u>	C ₁₄ H ₁₆ OTe (327,60)	35	86	Paillettes rouge grenat (e)	cal	tr	51,28	4,91 4,97

Tableau descriptif n° 8

Tableau 8-1



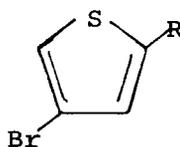
X=O Y=Cl 54

X=S Y=Br 55

X=Se Y=Cl 56

Composé	Formule (Masse molaire)	Rdt%	Eb°/mm	Aspect n _D ^{20°}	C%		H%
					cal	tr	
<u>54</u>	C ₈ H ₅ OCl (152,58)	48	79-80/17	Liquide rouge clair	cal	62,97	3,30
					tr	62,82	3,20
<u>55</u>	C ₈ H ₅ SBr (213,10)	38	136/16	Liquide incolore 1,6701	cal	45,09	2,36
					tr	44,80	2,41
<u>56</u>	C ₈ H ₅ SeCl (215,53)	43	125-127/9	Liquide rouge clair 1,6759	cal	44,58	2,33
					tr	44,19	2,34

Tableau 8-2



R=-CH₂OH 57

R=-H 58

Composé	Formule (Masse molaire)	Eb°/mm	Aspect n _D ^{20°}	C%		H%
				cal	tr	
<u>57</u>	C ₅ H ₅ OSBr (193,07)	142/15	Liquide incolore 1,6097	cal	31,10	2,61
				tr	30,80	2,55
<u>58</u>	C ₄ H ₃ SBr (163,05)	52/15	Liquide incolore	cal	29,46	1,85
				tr	29,67	1,99

Conclusion

Le propos de cette étude était de déterminer les possibilités de généralisation à la série tellurée, de la méthode de synthèse mise au point en séries analogues sulfurée et séléniée : condensation d'un β -chlorovinylaldéhyde avec le dérivé sodé correspondant Na_2X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) et un halocomposé $\text{Y-CH}_2\text{-R}_2$ ($\text{Y}=-\text{Br}, -\text{Cl}$; $\text{R}_2=-\text{CO}_2\text{Et}, \text{COCH}_3$ etc...).

Les résultats que nous venons de présenter montrent que, moyennant une période de tâtonnements assez laborieuse, nous avons pu atteindre en grande partie cet objectif, et au terme de ce travail, nous en dégagerons les aspects les plus importants.

Notre rappel bibliographique a permis de montrer le développement limité de la chimie des hétérocycles tellurés sur le plan des méthodes de synthèse et celui de la variété des systèmes hétérocycliques actuellement accessibles. Dans les seuls cas du *tellurophène* et du *benzo[b]tellurophène* par exemple, les méthodes de synthèse mises en jeu, sont soit restrictives quant aux possibilités de substitution (dérivés -2,5 ou -2,3,4,5 substitués symétriques), soit très contraignantes quant aux conditions expérimentales (grand nombre d'étapes intermédiaires, d'où chute du rendement ; sensibilité aux acides de Lewis, d'où impossibilité d'accès à certaines fonctions par substitution directe, ex. nitration).

Ceci met en relief les avantages de la méthode que nous proposons :

- *simplicité de la méthode* : à partir des β -chlorovinylaldéhydes, une seule étape permet l'accès au noyau tellurophénique, fonctionnalisé en position -2 (R_2)

- *diversité dans son application* : par le choix de la cétone de départ, on peut moduler à volonté la complexité du système tellurophénique.

Pour illustrer ces possibilités, nous avons choisi, à dessein, quelques exemples partant de composés cétoniques variés (cétones aliphatiques, cyclanones, α -tétralone, cétones hétérocycliques). Le choix de l'halocomposé ($\text{Y-CH}_2\text{-R}_2$) permet de varier la nature du substituant en position -2.

Le développement de ces recherches nous a permis de préciser la stéréochimie des dérivés chloroformylés obtenus, et d'apporter ainsi, quelques compléments au mécanisme de la réaction de VILSMEIER-HAACK.

Toutefois un certain nombre de facteurs peuvent limiter les conditions d'application de la méthode :

- *au niveau de la chloroformylation : diverses possibilités d'énolisation de la cétone de départ.*

Indépendamment des cas particuliers, où la réaction de VILSMEIER-HAACK conduit uniquement à la formylation de la cétone (intervention de liaisons H) , l'univocité de la réaction est liée à celle de l'énolisation.

- *au stade de la condensation du dérivé chloroformylé avec le tellurure de sodium et un halocomposé (suivie de cyclisation) : structure E ou Z de l'intermédiaire réactionnel.*

Suivant sa substitution, nous avons montré, que la structure de l'intermédiaire réactionnel, non isolé, pouvait être E ou Z, cette dernière pouvant seule donner lieu à cyclisation.

Indépendamment de la fragilité de la liaison C-Te (précipitation inévitable de tellure), ce facteur intervient de façon déterminante dans la limitation des rendements.

- *réaction parasite de déformylation de certains β chloro-vinylaldéhydes.* Dans le cas particulier d'aldéhydes aromatiques o.halogénés, (ex. : chloro-3 formyl-2 benzo/b/furanne), la présence d'amidure de sodium liée au processus d'obtention du tellurure de sodium, donne lieu à déformylation. Cette réaction parasite peut devenir prépondérante, et constituer à la limite, une intéressante voie de synthèse des dérivés halogénés en -3, dans les séries benzo/b/furannique et benzo/b/sélénophénique.

- *difficultés rencontrées au cours du processus d'aromatisation.*

Dans le cas, où une aromatisation nécessite l'intervention d'un catalyseur (ici le DDQ), la réaction apparaît assez délicate et nettement tributaire de la nature du substituant R_2 ; la recherche de nouvelles conditions d'aromatisation paraît dans ce cas nécessaire.

Enfin un développement inattendu de notre travail a été justifié par l'intérêt structural présenté par le *tellura-9 hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H anthracène carbaldéhyde -1*, seul obtenu lors des premiers essais d'obtention d'hétérocycles tellurés. Ceci a conduit à l'étude présentée sur *l'interaction O...X* avec X=S,Se,Te, dans cette classe d'hétérocycle à noyau hétéroxanthénique.

Dans le cadre de la poursuite de ce travail, il serait intéressant d'envisager la synthèse du *tellurophène non substitué*, de ses *dérivés méthylés en -2 et -2,3* et de rechercher l'accès aux *dérivés -3 substitués*, à partir de cétones vinyliques β -chlorées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. Les Hétérocycles oxygénés Lyon 5-10 Septembre 1955.
- (2) F.M. DEAN, Naturally occurring oxygen ring Compounds, Butterworths, London, 1963.
- (3) A. MUSTAFA, "Benzofurans" in the Chemistry of Heterocyclic Compounds Ed. A. Weissberger and E. Taylor, Wiley-Interscience, 1974, Vol. 29.
- (4) P. CAGNIANT et D. CAGNIANT "Recent Advances in the Chemistry of Benzo/b/furans "in Advances in Heterocyclic Chemistry, Ed. A.R. Katritzky A.J. Boulton, Academic Press, 1975, Vol. 18, p. 337-481.
- (5) H.D. HARTOUGH, "Thiophene and its Derivatives" Interscience Publishers, Inc., New-York, 1952.
- (6) B. IDDON, R.M. SCROWSTON "Recent Advances in the Chemistry of Benzo/b/thiophenes" in Advances in Heterocyclic Chemistry, Ed. A.R. Katritzky A.J. Boulton, Academic Press, 1970, Vol. 11.
- (7) A.P.I. American Petroleum Institute Research Project 60 Characterization of the heavy ends of Petroleum Report n° 14, Juillet 72 - Juin 73.
- (8) F. BOHLMANN et H.J. MANNHARDT, "Acetylenverbindung im Pflanzenreich" in Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe", Ed. L. Zechmeister 1975, Vol. 14, p. 1.
- (9) E. CAMPAIGNE, D.R. KNAPP, E.S. NEISS et T.R. BOSIN, "Biologically Active benzo/b/thiophen Derivatives" in Adv. Drug. Res., 1969, p. 8.
- (10) M. MARTIN-SMITH, S.T. REID, Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, 1959, Vol. 1, p. 507-564.
- (11)
 - a) D.L. KLAYMAN, W.H.H. GÜNTHER, Organic Selenium Compounds, their Chemistry and Biology, Wiley-Interscience, 1973.
 - b) D.L. KLAYMAN, W.H.H. GÜNTHER Ibid. p. 630.
 - c) D.L. KLAYMAN, W.H.H. GÜNTHER Ibid. p. 745.
- (12)
 - a) The Second International Symposium on Organic Selenium and Tellurium Chemistry Including Biochemistry, Lund (Sweden), 18-22 August, 1975.
 - b) Ibid. T. SADEH p. 2 et 3.
- (13)
 - a) Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium 1970, Vol 1 The Chemical Society Burlington House, London W1VOBN
 - b) 1973, Ibid. Vol. 2.
 - c) 1975, Ibid. Vol. 3.

- (14) N.J. SAX, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 3rd ed. Reinhold Publishing Corp., New-York, 1968.
- (15) W.M. GAFAFER, ed., *Occupational Diseases*, Publication n° 1097, U.S. Dept. of Health, Education and Welfare, Public Health Section, Government Printing office, Washington, 1964.
- (16) HANSEN, *Liebigs Ann.*, 1853, 86, 208.
- (17) a) A.M. DUFFIELD, H. BUDZIKIEWICZ et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 2920.
b) W.V. FARRAR et J.M. GULLAND, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 11.
c) G.T. MORGAN et F.H. BURSTALL, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 180.
- (18) a) W. MACK, *Angew. Chem.*, 1966, 78, 940.
b) F. FRINGUELLI et A. TATICCHI, *J. Chem. Soc.*, (Perkin I), 1972, p. 199.
c) W. MACK, *Angew. Chem.* 1965, 77, 260.
d) E.A. BRAYE, W. HÜBEL et J. CAPLIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4406.
- (19) a) J.L. PIETTE et M. RENSON, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1971, 80, 521.
b) J.L. PIETTE, J.M. TALBOT, J.C. GENARD et M. RENSON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 2468.
- (20) a) C. COURTOT et M.G. BASTANI, *C.R. Acad. Sc.*, 1936, 203, 197.
b) D. HELLWINKEL et G. FAHRBACH, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1823.
- (21) J.L. PIETTE, A. PETIT et M. RENSON, *C.R. Acad. Sc. (Série C)*, 1976, 276, 1035.
- (22) J.M. TALBOT, J.L. PIETTE et M. RENSON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1976, p. 294.
- (23) J.B. LAMBERT, D.H. JOHNSON, R.G. KESKE et C.E. MIXAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 8172.
- (24) K.J. IRGOLIC "The Organic Chemistry of Tellurium" Gordon and Breach Science Publishers New-York, London 1974, p. 297.
- (25) W.V. FARRAR et J.M. GULLAND, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 11.
- (26) J.O. Mc CULLONGHS, *Inorg. Chemie*, 1965, 4, 862.
- (27) a) A. RUWET, J. MEESEN et M. RENSON, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1969, 78, 459.
b) J.L. PIETTE, Thèse de Doctorat en Sciences Chimiques, Liège 1969.
- (28) J.L. PIETTE et M. RENSON, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1971, 80, 669.
- (29) F.G. HOLLIMAN et F.G. MANN, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 37.

- (30) a) H.D.K. DREW, J. Chem. Soc., 1926, p. 233.
b) J.G.H. CAMBELL et F.F. TURNER, J. Chem. Soc., 1938, p. 39.
- (31) A. GIOBA et O. MAIOR, Rev. Roum. Chim., 1970, 15, 1967.
- (32) A. SCHMIDT et H. SCHUMANN, Z. Naturforsch., 1964, 19b, 74.
- (33) Y. LACASSE et C. RICHER, Union médicale du Canada, 1976, 105, 1192.
- (34) K.J. IRGOLIC, "The Organic Chemistry of Tellurium", Gordon and Breach Science Publisher, New-York, London 1974, p. 369.
- (35) L. PAULING "The Nature of the Chemical Bond" Cornell University Press, Ithaca, 2rd edn., 1945.
- (36) G. MARINO, Chemica Scripta 1975, 8A, 23-28.
- (37) H. LUMBROSO, D.M. BERTIN, F. FRINGUELLI et A. TATICCHI, C.R. Acad. Sc. (Série C), 1973, 277, 203.
- (38) F. FRINGUELLI et A. TATICCHI, J. Heter. Chem., 1973, 10, 89.
- (39) a) S. GRONOWITZ, I. JOHNSON et A.B. HÖRNFELD, Chemica Scripta, 1975, 7, 111.
b) S. GRONOWITZ, I. JOHNSON et A.B. HÖRNFELD, Ibid. 211.
c) S. GRONOWITZ, I. JOHNSON et A.B. HÖRNFELD, Ibid. 76.
d) F. FRINGUELLI, S. GRONOWITZ, A.B. HÖRNFELDT, I. JOHNSON et A. TATICCHI, Acta Chem. Scand., 1974, 28, 175.
e) F. FRINGUELLI, S. GRONOWITZ, A.B. HÖRNFELDT, I. JOHNSON et A. TATICCHI, Acta Chem. Scand., 1976, 30, 605.
- (40) S. GRONOWITZ, J. JOHNSON et A.B. HÖRNFELDT, Chemica Scripta, 1975, 8, 8.
- (41) a) J.H.D. ELAND, J. of Mass.Spectrometry Ion Physics, 1969, 2, 471.
b) M.H. PALMER et S.M.F. KENNEDY, J. Chem. Soc., (Perkin II), 1974, p.1893.
- (42) F. FRINGUELLI, G. MARINO et A. TATICCHI, J. Chem. Soc. (Perkin II), 1972, p. 1738.
- (43) F. FRINGUELLI, G. MARINO, A. TATICCHI et G. GRANDOLINI, J. Chem. Soc. (Perkin II), 1974, p.332.
- (44) F. MOMICCHIOLI et A. RASTELLI, J. Mol. Spect., 1967, 22, 310.
- (45) a) P. FALLER et J. WEBER, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, p. 3193.
b) G. LLABRES, M. BAIWIR, J. DENOEL, J.L. PIETTE et L. CHRISTIAENS, Tetrahedron Letters, 1972, p. 3177.
- (46) J.F. MULLER, Helvetica Chemica Acta, 1975, 58, 2646.
- (47) P. CASSOUX, J.P. CANSELIER et M.F. BRUNIQUEL, Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, P. 2379.

- (48) - C.A. KRAUS, J. Amer. Chem. Soc., 1922, 44, 1222.
- C.A. KRAUS, C.Y. CHIN, *ibid.*, p. 1999.
- G. BRAUER, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Vol. 1,
2nd edn, Academic Press, New-York, 1963, p. 441.
- (49) W.G. ZOELLNER, Dissertations Abstr., 1959, 19, 3139.
F.A. McMAHON, Th.G. PEARSON et P.L. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1933, p.1644.
- (50) F. FINGUELLI et A. TATICCHI, Ann. Chim. (Rome), 1972, 62, 777.
- (51) F.P. MAZZA et E. MELCHIONNA, Rend. Acad. Sc. Fis Napoli, 1928, 34, 54 ;
Chem. Abstr., 1929, 23, 2955.
- (52) W.V. FARRAR, Research (London), 1951, 4, 177 ; Chem. Abstr., 1957, 45,
7543.
- (53) N.M. CULLINANE, A.G. RESS et C.A.J. PLUMMER, J. Chem. Soc., 1939, p. 15.
- (54) R. PASSERINI et G. PURELLO, Ann. Chim. (Rome), 1958, 48, 738.
- (55) S. GRONOWITZ, A.B. HÖRNFELDT et K. PETTERSON, Synth. Commun., 1973,
3, 213.
- (56) a) S. GRONOWITZ et B. HOLM, *Chemica Scripta* 1972, 2, 245.
b) F.M. BERINGER et R.A. NATHAN, J. Org. Chem., 1969, 34, 685.
- (57) E. MÜLLER, E. LUPPOLD et W. WINTER, Zeitschrift für Naturforschung,
1971, 31b, 367 ; Chem. Ber., 1976, 109, 3886.
- (58) F. FRINGUELLI, G. MARINO, G. SAVELLI et A. TATICCHI, J. Chem. Soc.,
1970, 89, 4953.
- (59) H. FIESSELMANN, Angew. Chem., 1960, 72, 573.
- (60) S. HAUPTMANN, M. WEISSENFELS, M. SCHOLZ, E.M. WERNER, H.J. KOHLER
et J. WEISFLOG, Tetrahedron Letters, 1968, 11, 1317.
- (61) P. CAGNIANT, P. PERIN, G. KIRSCH et D. CAGNIANT, C.R. Acad. Sc. (Série C),
1973, 277, 37.
- (62) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, C. R. Acad. Sc., (Série C), 1975, 281, 111.
- (63) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, C.R. Acad. Sc., (Série C), 1976, 283, 683.
- (64) a) S.S. PIZEY, Synthetic Reagents, Vol. 1, Ed. John Wiley and Sons,
1974, 63-67.
b) Z. ARNOLD et J. ZEMLICKA, Collect. Czechoslov., Chem. Comm., 1959,
24, 2378.
c) Z. ARNOLD et J. ZEMLICKA, *ibid.*, 2385.
d) Z. ARNOLD et A. HOLY, Collect. Czechoslov. Chem. Comm., 1959, 27,
2886.

- e) M. PULST et M. WEISSENFELS, Z. Chem., 1976, 16, 337.
- f) M. WEISSENFELS, M. PULST et P. SCHNEIDER, Z. Chem., 1973, 13, 175.
- g) L. PERRIN, Thèse 3ème cycle, METZ, 1973.
- G. KIRSCH, Thèse 3ème cycle, METZ, 1973.
- (65) P. CAGNIANT, G. KIRSCH et D. CAGNIANT, C.R. Acad. Sc. (Série C), 1972, 274, 711.
- (66) R.R. FRASER, Can. J. Chem., 1960, 38, 549.
- (67) N.S. BHACCA et D.H. WILLIAMS, "Applications of RMN Spectroscopy in Organic Chemistry," Holden-Day, Inc. 1964, p. 110.
- (68) J.H. RICHARDS et W.F. BEACH, J. Org. Chem., 1961, 26, 623.
- (69) G.A. OLAH, "Friedel-Crafts and Related Reactions" 1964, Vol. III Part. 2, Interscience Publishers John Wiley & Sons Inc. p. 1222.
- (70) a) R. SCIAKY et F. MANCINI, Tetrahedron Letters, 1965, p. 137.
- b) R. SCIAKY et U. PALLINI, Tetrahedron Letters, 1964, p. 1839.
- c) G.N. MOERSCH et W.A. NEUKLIS, Can. J. Chem., 1963, 41, 1627.
- d) G.N. MOERSCH et W.A. NEUKLIS, J. Chem. Soc., 1965, p. 778.
- (71) M. WEISSENFELS, H. SCHRIG et G. HUEHSAM, Z. Chem., 1966, 6, 47.
- (72) B. SCHULZE, R. BRÄMER, E. KLEINPETER et M. MÜHLSTÄDT, J. Prakt. Chem., 1976, 318, 795.
- (73) P. SCHNEIDER, R. JENTZSCH et W.G. FISCHER, J. Prakt. Chem., 1974, 316, 1002.
- (74) V.M. VLASOV et G.G. JAKOBSON, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, 1969, 4, 893.
- (75) H. HARNISCH, Liebigs Ann. Chem., 1972, 765, 8.
- A. NOHARA, T. UMETANI et Y. SANNO, Tetrahedron Letters, 1973, p. 1995.
- (76) R. WEST, J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 1614.
- (77) D.S. TRIFAN, J.L. WEINMANN et L.P. KUHN, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 6566.
- (78) A. RICCI, D. BALUCANI et M. BETTELI, Gazz. Chim. It., 1971, 101, 774.
- (79) L. TSCHUGAEFF et W. CHLOPIN, Chem. Ber., 1914, 47, 1269.
- (80) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, C.R. Acad. Sc., (Série C), 1975, 281, 35.
- (81) H.O. HOUSE et B.M. TROST, J. Org. Chem., 1965, 30, 2502.
- (82) C. BACKES, Thèse de 3ème cycle en cours.
- (83) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, Résultats inédits.
- (84) A. WEISSBERGER "Chemical Applications of Spectroscopy" Intersciences Publishers, Inc, New-York 1956, Vol. IX, p. 391.

- 145
- (85) M. WEISSENFELS et M. PULST, *Tetrahedron Letters*, 1972, 28, 5197.
- (86) N. LOZAC'H "1,6,6a S^{IV} Trithiapentalenes and Related Structures"
in *Advances in Heterocyclic Chemistry* Ed. A.R. Katritzky, A.J. Boulton
Academic Press, 1971, Vol. 13, p. 161-234.
- (87) a) Y. MOLLIER, F. TERRIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 1778.
b) R. PINEL, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 856.
c) D. FESTAL et Y. MOLLIER, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1259.
d) D. FESTAL, O. COULIBALY, R. PINEL, C. ANDRIEU et Y. MOLLIER,
Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, p. 2943.
e) R. PINEL, Y. MOLLIER, E.C. LLAGUNO et I.C. PAUL, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1352.
f) E.C. LLAGUNO, I.C. PAUL, R. PINEL et Y. MOLLIER, *Tetrahedron Letters*,
1972, p. 4687.
g) R. PINEL, Y. MOLLIER, J.P. DE BARBEYRAC et G. PFISTER-GUILLOUZO,
C.R. Acad. Sc., (Série C), 1972, 275, 909.
- (88) M. MAMMI, R. BARDI, G. TRAVERSO et S. BEZZI, *Nature*, 1961, 192, 1282.
- (89) a) M. RENSON et J.L. PIETTE, *Spectrochimica Acta*, 1964, 20, 1847.
b) M. BAIWIR, G. LLABRES, J. DENOEL et J.L. PIETTE, *Molecular Physics*,
1973, 25, 1.
c) M. BAIWIR, G. LLABRES, O. DIDEBERG, L. DUPONT et J.L. PIETTE,
Acta Cryst., 1974, B30, 139.
d) M. BAIWIR, G. LLABRES, O. DIDEBERG, L. DUPONT et J.L. PIETTE,
Acta Cryst., 1975, B31, 2188.
e) M. BAIWIR, G. LLABRES, O. DIDEBERG, L. DUPONT et J.L. PIETTE,
Acta Cryst., 1975, 30, 139.
- (90) R. PINEL, NGUYEN KIM SON, et Y. MOLLIER, *C.R. Acad. Sc.* (Série C),
1974, 278, 729.
- (91) M. UL. HAQUE, C.N. CAUGHLAN, *J. Org. Chem.*, 1967, 32, 3017.
M. BURZLAFF, I. KAWADA, *Chem. Ber.*, 1969, 102, 3632.
- (92) L. PAULING, "The nature of the chemical bond", *Cornel University Press*,
1960, p. 260.
- (93) A. HORDWIK, *Acta Chem. Scand.*, 1966, 20, 1885.
- (94) R. CLOSE, D. CAGNIANT, G. LE COUSTOMER, C.G. ANDRIEU et Y. MOLLIER
Publication en cours.
- (95) TSE-Lok, CHIU MING NONG, *Synthesis*, 1974, p. 196.
- (96) NGUYEN KIM SON, R. PINEL et Y. MOLLIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1974, p. 1356.

- (97) J.C. MESLIN, J.P. PRADERE et H. QUINIOU, Bull. Soc. Chim., 1976, p. 1195.
- (98) TH.E. YOUNG et C.R. HAMEL, J. Org. Chem., 1970, 35, 816.
- (99) G. LOCK, Ber., 1928, 61, 2234.
- (100) J.F. BUNNETT, J.H. MILES, K.V. NAHABEDIAN, J. Amer. Chem. Soc.,
1961, 83, 2512.
- (101) P. CAGNIANT, R. CLOSE, G. KIRSCH et D. CAGNIANT, C.R. Acad. Sc.,
(Série C), 1975, 281, 187.

TABLE DES MATIERES

Avant-propos	p. 1
I - Introduction	p. 3
I ₁ Index bibliographique	p. 4
I ₂ Comparaison du développement actuel des études en série hétérocyclique oxygénée, sulfurée, sélénée et tellurée	p. 5
I ₃ Etat actuel de la chimie du tellurophène et de ses dérivés Synthèse et réactivité	p. 12
A - Synthèses	
A ₁ du tellurophène	p. 12
A ₂ du benzo[<i>b</i>]tellurophène	p. 14
A ₃ du dibenzo[<i>b</i>]tellurophène	p. 18
A ₄ des dérivés tellurophéniques substitués	p. 20
B - Réactivité	
B ₁ du tellurophène	p. 22
B ₂ du benzo[<i>b</i>]tellurophène	p. 23
II - Méthode générale d'élaboration du noyau tellurophénique à partir des β chlorovinylaldéhydes.	p. 26
II ₁ Introduction	p. 27
II ₂ Accès aux matières premières	p. 31
A - Synthèse des aldéhydes vinyliques β -chlorés	p. 31
Formylation selon VILSMEIER	p. 37
Mécanisme de chloroformylation	p. 41
B - Synthèse du tellure de sodium	p. 49

II ₃ - Synthèse des hétérocycles tellurophéniques	p. 52
II ₃₋₁ Mise au point du mode opératoire	p. 53
II ₃₋₂ Synthèses réalisées aux dépens du bromacétate d'éthyle	p. 58
II ₃₋₃ 1'α bromo propionate d'éthyle	p. 67
II ₃₋₄ de la chloroacétone	p. 67
II ₃₋₅ du chloroacétaldéhyde	p. 69
II ₃₋₆ du bromonitrométhane	p. 69
II ₃₋₇ Analyse des résultats	p. 70
II ₃₋₈ Examen des résultats spectroscopiques	p. 77
III - Thia, séléna, tellura hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H anthracène carbaldéhydes-1 <u>51</u> , <u>52</u> , <u>53</u> . Synthèse et étude structurale	p. 91
IV - Réaction de "déformylation" de certains aldéhydes vinyliques β-chlorés (bromés)	p. 107
V - Partie expérimentale	
V ₁ Techniques générales utilisées	p. 112
V _{2,3,4} Synthèse des matières premières	p. 114
V ₅ Mode opératoire général de condensation d'un aldéhyde vinylique β chloré avec Na ₂ Te et un halocomposé (Y-CH ₂ -R ₂)	p. 116
V ₆ Saponification des esters	p. 116
V ₇ Méthode générale de décarboxylation des acides	p. 117
V ₈ Déhydrogénations au moyen du DDQ	p. 117
V ₉ Préparation des thia, séléna, tellura-9 hexahydro-3,4,5,6,7,8 2H-anthracène carbaldéhydes-1 <u>51</u> , <u>52</u> , <u>53</u>	p. 119
V ₁₀ Réaction de "déformylation"	p. 120
Conclusion	p. 133
Bibliographie	p. 137