

$\alpha$ -PHENYLSELENYNYLATION D'ALDEHYDES -  
SYNTHESE SIMPLE D' $\alpha$ -CETOALDEHYDES A FONCTION CETONE PROTEGEE

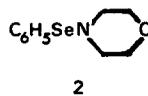
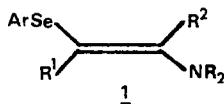
Claude Paulmier\* et Patrice Lerouge

Laboratoire des composés organoséléniés  
UER Sciences, Université de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan

SUMMARY : Morpholinophenylselenenamide 2 add to  $\beta$ -phenylselenoenamines 1a and yield  $\beta, \beta$ -bis(phenylseleno) enamines 4. These compound undergo hydrolysis to form bis(phenylseleno) ethanal 5a. Also, 2 react with enolic aldehydes to give  $\alpha$ -phenylselenoaldehydes 3. This reaction allow a " one step " synthesis of ceto-selenoacetals 5 of  $\alpha$ -cetoaldehydes with good yields.

L'importance des composés organoséléniés comme intermédiaires de synthèse<sup>1</sup> se traduit, en particulier, par de nombreux travaux sur les dérivés  $\alpha$ -arylséléno-carbonylés. Si les cétones sont facilement préparées, l'accès aux  $\alpha$ -arylséléno-aldéhydes est moins aisé<sup>2</sup>. Une récente publication de Jefson et Meinwald<sup>3</sup>, décrivant la préparation de certains termes par sélénylation d'aldéhydes à l'aide du *N,N* diéthylphénylsélénylamide, nous oblige à présenter une partie de nos résultats concernant la réactivité des sélénynamides.

Dans le but d'explorer les possibilités de synthèse offertes par les  $\beta$ -arylsélénoénamines 1 et de les comparer aux homologues soufrés<sup>4</sup> nous préparons celles-ci, normalement, par action d'une amine secondaire sur un composé  $\alpha$ -séléno-carbonylé<sup>5</sup>. L'énamine 1a ( $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NR}_2 = \text{morpholino}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ ) se transforme, en solution, en énamine diséléniée 4<sup>5</sup>. L'étude du mécanisme nous a conduit à envisager l'intervention du morpholinophénylsélénylamide 2.



Nous avons réexaminé le problème de la préparation des sélénynamides réputés instables dont trois termes simples sont connus<sup>6</sup>  $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  et obtenus avec un rendement maximum de 62% ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Le sélénynamide 2 est le plus stable des phénylsélénynamides préparés et est isolé pur avec un rendement de 77%<sup>5</sup>.



Nous observons que 2 réagit, dans l'éther, instantanément à température ambiante sur l'énamine 1a issue du phénylsélénoéthanal 3a <sup>2c, 2d</sup>, et fournit la  $\beta,\beta$ -bis(phénylséléno)-morpholinoénamine 4 dont l'hydrolyse (acide dilué ou passage sur gel de silice) conduit au glyoxal protégé 5a (75%).

L'action de 2 sur l'énamine 4 forme, lentement, et incomplètement, l'aminol 6 non isolé qui s'hydrolyse en tris(phénylséléno)éthanal 7 (60%) (schéma 1).

Les halogénures de séléniényle réagissent sur les énamines pour donner, après hydrolyse, les  $\alpha$ -phénylsélénoaldéhydes <sup>2f</sup>, sur les énols et énoles <sup>1a</sup>, sur les éthers d'énols <sup>2b, 2c, 2d</sup>. De la même manière, 2 (1 éq) s'additionne sur les énols d'aldéhydes.

La réaction a lieu dans différents solvants (hexane,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) à température ambiante et a été suivie en RMN <sup>1</sup>H ( $\text{CDCl}_3$ , 35°C). L'éthanal et l'aldéhyde 3a fournissent instantanément les énamines 1a et 4 respectivement. Les aldéhydes 5a, 8b, 8c et 3c réagissent totalement en moins de cinq minutes, 3b, 8d et 8e <sup>3</sup> sont séléniés en six à huit heures (35°C). 8b et 8c ne conduisent pas à l'énamine (schéma 2). Les aldéhydes mono-, di- et triséniés sont isolés purs par chromatographie (silicagel), élution benzène). Tous sont stables aux conditions normales, y compris les sélénoacétals 5a, 5b, 5c et l'aldéhyde trisénié 7 <sup>7</sup>.

L' $\alpha$ -phénylsulfénylation a été réalisée, avec des rendements modestes, sur des composés à méthylène actif, sur quelques cétones <sup>8</sup> et non sur des aldéhydes. Nous montrons que le sélénenamide 2 est un excellent réactif d' $\alpha$ -phénylsélénylation d'aldéhydes et que l'on accède, ainsi, facilement à des cétoaldéhydes à fonction cétone protégée, directement à partir de l'aldéhyde simple par action de deux équivalents de réactif (8b  $\rightarrow$  5b, 62%). Nous poursuivons l'étude de cette réaction et des aldéhydes séléniés formés, aussi bien dans le domaine de la synthèse que celui de la RMN, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se.

#### REFERENCES ET NOTES

- 1) D.L.J. Clive, Tetrahedron, 1978, 34, 1049; H.J. Reich, Acc. Chem. Research, 1979, 12, 22; A. Krief, Tetrahedron, 1980, 36, 2531
- 2) (a) J.N. Denis, W. Dumont et A. Krief, Tetrahedron Lett., 1976, 453  
 (b) I. Ryu, S. Murai, I. Niwa et N. Sonoda, Synthesis, 1977, 874  
 (c) R. Baudat et M. Petrzilka, Helv. Chim. Acta, 1979, 62, 1406  
 (d) C.J. Kowalski et J.S. Dung, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 7951  
 (e) A. Toshimitsu, S. Uemura et M. Okano, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, 412  
 (f) D.R. Williams et K. Nishitani, Tetrahedron Lett., 1980, 4417

- 3) M. Jefson et J. Meinwald, Tetrahedron Lett., 1981, 3561
- 4) P. Duhamel, L. Duhamel et J. Chauvin, C.R. Acad. Sci., 1972, 274 (C), 1233;  
L. Duhamel, J. Chauvin et A. Messier, Tetrahedron Lett., 1980, 35
- 5) Résultats non publiés
- 6) H.J. Reich et J.M. Renga, J. Org. Chem., 1975, 40, 3313
- 7) Enamine 1a : F = 58-60°C (hexane), Rdt 82%, IR  $\nu_{\text{CC}}$  = 1590  $\text{cm}^{-1}$   
RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 5,12 (d, H $\beta$ , J  $\approx$  14 Hz) 6,60 (d, H $\alpha$ , J  $\approx$  14 Hz) isomère E.  
Enamine 4 : F = 62°C (hexane) Rdt 70% (voie a) 85% (voie b)  
IR  $\nu_{\text{C}} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ , RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 7,25 (s large 11 H) 3,51 (s large 8 H)  
Bis(phénylséléno)éthanal 5a : huile, Rdt 75%, IR  $\nu_{\text{CO}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$   
RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 4,78 (d, H $\alpha$ , J  $\approx$  5 Hz) 9,21 (d, H $\alpha$ , J  $\approx$  5 Hz)  
Tris(phénylséléno)éthanal 7 : F = 89°C (hexane), Rdt 60%, IR  $\nu_{\text{CO}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  
RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 9,06 (s, H $\alpha$ )  
Phénylséléno-2 butanal 3b (Réf. 2b) huile, Rdt 75%  
Phényl (phénylséléno)éthanal 3c : E<sub>0,5</sub> = 120-5°C, Rdt 85% IR  $\nu_{\text{CO}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  
RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 4,77 (d, H $\alpha$ , J  $\approx$  5 Hz) 9,70 (d, H $\alpha$ , J  $\approx$  5 Hz). Egalement  
préparé à partir du  $\beta$ -méthoxystyrène par addition du bromure de phényl-  
sélényle dans le méthanol suivie d'une hydrolyse acide (Réf. 5).  
Bis(phénylséléno)-2,2 butanal 5b : huile, Rdt 65%, IR  $\nu_{\text{CO}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$ ,  
RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 1,18 (t, 3H) 1,65 (q, 2H) 9,35 (s, H $\alpha$ )  
Phényl bis(phénylséléno)éthanal 5c : huile, Rdt 50%, IR  $\nu_{\text{CO}} = 1695 \text{ cm}^{-1}$ ,  
RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) 9,42 (s, H $\alpha$ )  
Méthyl (phénylséléno)-2 propanal 3d (Réf. 2b) huile, Rdt 65%  
Phénylséléno-1 cyclohexylcarboxaldéhyde 3e (Réf. 3) Rdt 85%
- 8) T. Kumamoto, S. Kobayashi et T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Jap., 1972,  
45, 866.

(Received in France 2 December 1981)