

PHENYLSELENOFLUORATION D'ALCENES ACIDO-SENSIBLES

Christine SALUZZO, Gérard ALVERNHE et Daniel ANKER*

Université Claude Bernard - Lab. de Chimie Organique 3, associé au CNRS,
 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE Cedex (France)

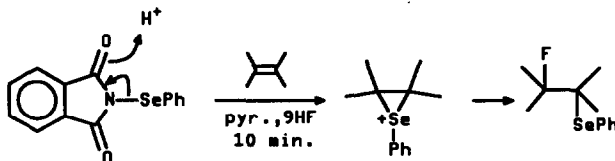
Günter HAUFÉ

Karl-Marx Universität, Sektion Chemie, Liebigstrasse 18, 7010 LEIPZIG (G.D.R.)

Summary : β -phenylselenofluorides have been synthesized by reaction of olefins (even acido-sensitive ones) with N-phenylselenophthalimide in the presence of triethylamine tris-hydrofluoride. Owing to the regioselectivity observed, this reaction constitutes a good method for functionalisation of α,β -unsaturated acetals.

Dans le cadre de nos recherches sur l'introduction du fluor dans les molécules organiques, nous avons récemment décrit (1) un procédé direct de synthèse de β -fluorothioéthers consistant en une addition *anti* des éléments du fluorure de méthanesulfényle aux alcènes par action du fluoroborate de diméthyl(méthylthio)sulfonium (donneur de MeS^+) en présence de trifluorhydrate de triéthylamine (TFTEA). Avant de l'utiliser pour l'ouverture d'ions épisulfonium formés *in situ*, nous avons montré que ce complexe permet d'introduire un atome de fluor dans les molécules organiques par ouverture d'ions bromonium (2) ou aziridinium (3). Les β -fluorothioéthers peuvent être considérés comme des précurseurs de fluoroalcanes (par réduction) ou de fluoroalcènes (par oxydation en sulfoxydes suivie d'une *cis* élimination thermique) ; il est connu qu'une telle *cis* élimination est bien plus aisée avec les composés sélénés. Ceci nous a conduits à envisager la synthèse de β -fluorosélénéthers. Les travaux tout récemment publiés par TOMODA et USUKI (4) concernant la phénylsélénofluoruration d'alcènes par action du bromure de benzènesélényle en présence de fluorure d'argent nous conduisent à faire état de nos travaux dans ce domaine.

Le seul exemple antérieurement décrit de phénylsélénofluoruration résulte de la réaction du N-phénylsélénophthalimide (NPSP) en présence du complexe pyridine,9HF sur le cyclooctène (5) ; ce complexe est à la fois l'agent fluorant et l'acide nécessaire à la rupture de la liaison Se-N du NPSP :

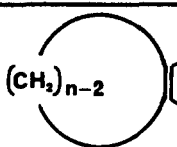
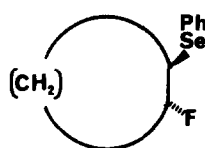
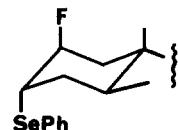
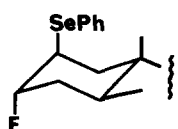
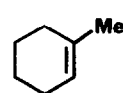
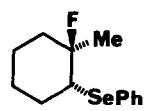
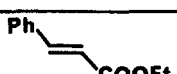


Par contre, l'acidité de ce complexe en exclut toute utilisation en présence de fonctions acido-sensibles. Nous montrons que le TFTEA, bien moins acide, permet de réaliser une telle réaction avec des alcènes acido-sensibles au prix d'un temps de réaction plus long ; nous avons appliqué la réaction d'une part à des alcènes cycliques, stables en milieu acide,

d'autre part à des alcènes acido-sensibles (isomérisables ou comportant, plus ou moins loin de la double liaison, une fonction acétal).

Le mode opératoire est le suivant : à une solution de l'alcène dans du dichlorométhane sec (1 mmol dans 4 ml) on ajoute 1,5 équivalent de NPSP, puis 6 équivalents de TFTEA. Le contenu du récipient bouché est soumis à une agitation magnétique à 25°C. Après réaction, le mélange réactionnel est versé sur de l'éther et de l'hydrogénocarbonate de sodium en solution aqueuse. Les produits organiques sont extraits à l'éther puis, après séchage et évaporation des solvants et de la triéthylamine, le résidu est analysé par RMN ^{19}F et chromatographié. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Phénylsélénofluoruration d'alcènes stables en milieu acide par action du NPSP en présence de TFTEA à 25°C dans le dichlorométhane.

n°	alcènes	β -fluorosélénoéthers	Rdt % ^a	Durée (h) ^b	δ RMN ^{19}F ^c
1	 $(\text{CH}_2)_{n-2}$ $n = 6, 7, 8$	 $n=6$	95	30	-166,8
		$n=7$	79	14	-160,2
		$n=8$	94	15	-155,7
2	5 α -cholest-2-ène		59	7	-169,2
			37		-164,2
3			89	27	-134,5
4		—	—	—	—

a) rendements déterminés par RMN ^{19}F après addition de trifluorométhylbenzène comme étalon interne ; b) les temps de réaction ont été établis en suivant l'avancement de la réaction par CGL (tert-butylbenzène comme étalon interne) ou par CCM et n'ont qu'une valeur indicative ; c) valeurs obtenues à 75,38 MHz dans le chloroforme-d avec le trichlorofluorométhane comme référence interne.

Comme le précisent les auteurs précédents (4) les β -fluorosélénioéthers sont instables et ne peuvent en général être chromatographiés sur gel de silice, c'est pourquoi les rendements figurant sur le tableau 1 ont été établis par RMN ^{19}F . Comme pour la formation des β -fluorothioéthers (1), l'addition a lieu en *anti* (ouverture *trans* d'un ion épisélénonium intermédiaire) et l'essai 3 (tableau 1) indique une régiosélectivité de type Markovnikov. L'obtention, à partir du 5 α -cholest-2-ène, de 37 % de 3 α -fluoro-2 β -phénylsélénio-5 α -cholestane, paraît indiquer que l'ion épisélénonium 2 α ,3 α , dont la formation est stériquement favorisée, réagit lentement, probablement à cause d'une interaction notable entre l'agent fluorant et le méthyle en C-10, permettant ainsi la formation concurrente des deux isomères ; un tel effet a déjà été décrit pour une phénylsélénioamidation (6). Il est également à noter qu'avec des doubles liaisons désactivées (essai 4), l'addition électrophile n'a pas lieu.

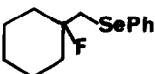
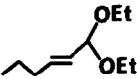
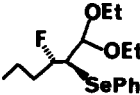
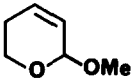
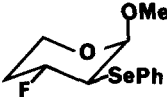
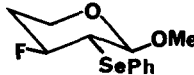
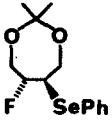
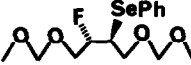
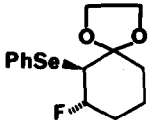
Le TFTEA étant peu acide, la réaction peut être appliquée à des alcènes acido-sensibles ainsi qu'on peut le constater avec les résultats figurant au tableau 2.

On constate que la fonction acétal est conservée (essais 2 à 6) et que, malgré l'instabilité de ces produits sur gel de silice, les rendements sont moyens et quelquefois assez bons. On remarque que pour l'essai 1 (tableau 2) aucune isomérisation *exo-endo* n'intervient, ni aucune des réactions d'élimination parasites qui interviennent lors de phénylsélénioamidation du même alcène en milieu acide (6) ; ce même exemple indique une nette sélectivité de type Markovnikov. Pour les acétals α,β -éthyléniques, on observe (essais 2, 3 et 6 du tableau 2) une grande régiosélectivité de l'addition, le fluor étant introduit sur le carbone le plus éloigné du carbone acétalique.

Cette méthode de phénylséléniofluoruration d'acétals permet d'envisager, après déprotection, l'obtention de cétones ou d'aldéhydes α -sélénés et β -fluorés alors que, par exemple, la cyclohex-2-én-1-one non protégée comporte une double liaison trop désactivée pour subir la même réaction ; de plus une réduction radicalaire du substituant phénylsélénio ou une oxydation en sélénioxyde suivie d'une *cis*-élimination peut permettre l'accès à des dérivés β -fluorocarbonylés, saturés ou non, assez difficiles à synthétiser.

La structure des composés des tableaux 1 et 2 a été établie par RMN ^{19}F (75,38 MHz), ^1H (300 MHz) et ^{13}C (75,47 MHz).

Tableau 2 : Phénylsélénofluoruration d'alcènes acido-sensibles par action du NPSP en présence de TFTEA dans le dichlorométhane à 25°C.

n°	alcènes	β -fluorosélénéoéthers	Rdt % ^a	Durée (h)	δ RMN ¹⁹ F
1			89 ^b	20	-151,2
2			55 ^{b,c}	40	-177,1
3			60	18	-175,2
			13		-169,6
4			48 ^d	7	-178,3
5			77	30	-190,5
6			55	25	-169,4

a) rendements en produits purifiés par chromatographie éclair sur gel de silice ;
 b) rendement établi par RMN ¹⁹F ; c) un second produit fluoré (11 %) est formé et n'a pu être identifié ; d) le produit de phénylsélénohydroxylation est également isolé (17 %).

REFERENCES

- 1 - G. HAUFÉ, G. ALVERNHE, D. ANKER, A. LAURENT et C. SALUZZO, *Tetrahedron Letters*, **29**, 2311 (1988).
- 2 - G. HAUFÉ, G. ALVERNHE et A. LAURENT, *Tetrahedron Letters*, **27**, 4449 (1986) ;
 G. ALVERNHE, A. LAURENT et G. HAUFÉ, *Synthesis*, 562 (1987).
- 3 - D. PICQ, D. ANKER, C. ROUSSET et A. LAURENT, *Tetrahedron Letters*, **24**, 5619 (1983).
- 4 - S. TOMODA et Y. USUKI, *Chem. Letters*, **7**, 1235 (1989).
- 5 - K.C. NICOLAOU, N.A. PETASIS et D.A. CLAREMON, *Tetrahedron*, **41**, 4835 (1985).
- 6 - C.G. FRANCISCO, E.I. LEON, J.A. SALAZAR et E. SUAREZ, *Tetrahedron Letters*, **27**, 2513 (1986).