

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles méthodes de synthèse des méthylsélénocétals et cétals*. Note (*) de Alfredo Cravador et Alain Krief, présentée par Marc Julia.

Les bis (méthylséléno) acétals et cétals sont facilement accessibles à partir de dérivés carbonylés et de méthyltriméthylsilylsélénure ou de tris (méthylséléno) borane. Ces réactions excluent l'utilisation de méthylsélénol et dans le cas du borane ne requièrent pas une catalyse acide.

Bis (methylseleno) acetals and ketals are easily available from carbonyl compounds and methyltrimethylsilylselenide or tris (methylselenol) borane. These reactions avoid the use of methylselenol. The reaction of borane does not need acid catalysis.

Les sélénocétals et cétals se sont révélés de puissants intermédiaires en synthèse [1]. Ils sont en général préparés à partir de dérivés carbonylés ([2], [3]) ou à partir de bis (séléno) 1,1-alkyllithiums ([2], [4]).

La synthèse des sélénocétals à partir de dérivés carbonylés est une réaction aisée, se faisant rapidement à température ambiante mais nécessitant la présence de catalyseurs acides ([2], [3]). D'autre part, les synthèses décrites des dérivés sélénométhylés ([2 b], [3]) requièrent l'utilisation de méthylsélénol particulièrement volatil et malodorant.

Nous montrons dans cette Note que le méthyltriméthylsilylsélénure réagit sur les dérivés carbonylés dans le chloroforme en présence de chlorure d'aluminium pour conduire aux acétals et cétals sélénés correspondants avec de bons rendements [5] (schéma 1, méthode A).

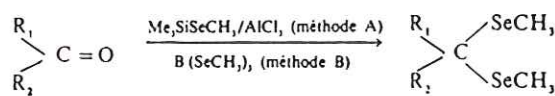


Schéma 1

R ₁	R ₂	Rendement (%)	
		Méthode A	Méthode B
(CH ₃) ₃ C	H	71 (2,5 h) A ₁	—
C ₁₀ H ₂₁	H	80 (1 h) A ₂	74 (7 h)
(CH ₃) ₂ C = CH(CH ₂) ₂ — CHCH ₂	H	8 (4 h) A ₁	60 (5 h)
	CH ₃		
CH ₃	CH ₃	62 (3 h) A ₁	45 (15 h)
CD ₃	CD ₃	68 (5 h) A ₁	—
C ₆ H ₁₃	CH ₃	77 (1,2 h) A ₁	16 (5 ou 23 h)
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂ — CH ₂	CH ₃	72 (3 h) A ₁	65 (4 h)
3-cholestanone sélénocétal	CH ₃	77 (3 h) A ₂	54 (7 h)

L'intérêt de cette méthode réside dans l'accessibilité des réactifs. En effet, le méthyltriméthylsilylsélénure est aisément préparé par action de l'hydruoaluminate de lithium sur le diméthyldisélénure [6] dans l'éther et réaction subséquente du chlorure de triméthylsilyle (40°, 0,8 h). Le mélange brut contient le chlorure d'aluminium nécessaire pour le succès de la réaction ultérieure (schéma 2).

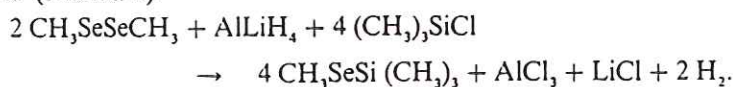


Schéma 2

La réaction d'acétalisation est optimale dans le chloroforme; il suffit donc de chasser rapidement l'éther et de le remplacer par ce solvant pour obtenir une suspension qui peut être directement utilisée (méthode A₂). Cette suspension stockée sous azote est tout aussi active même après 15 jours.

Nous avons aussi observé que l'utilisation de la solution surnageante conduit à des résultats similaires (méthode A₁).

Dans les conditions précitées, le citronellal ne conduit pas aux méthylsélénocétals, mais à un mélange complexe incluant des produits de cyclisation, habituellement obtenus par simple traitement du citronellal en milieu acide [7].

Le triméthylsilylméthylsélénium est inerte [3] vis-à-vis des dérivés carbonylés en l'absence d'acide et conduit aux O (triméthylsilyl) monométhylsélénocétals et cétals en présence de chlorure de zinc ([3], [8]).

Nous avons recherché des réactifs permettant de synthétiser les méthylsélénocétals en l'absence d'acide. Le triméthylsélénoborane [9] s'est révélé particulièrement adéquat [10] pour la synthèse des sélénocétals y compris pour celle du citronellal (schéma 1, méthode B).

Les rendements en sélénocétals sont quant à eux plus modestes et du vinylsélénium est souvent isolé comme sous-produit de la réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *Préparation de la solution de triméthylsilylméthylsélénium*. — On additionne lentement une solution de diméthylsélénium [6] (9,4 g, $50 \cdot 10^{-3}$ mole) dans l'éther anhydre (10 ml) à une suspension de AlLiH_4 (0,93 g; $25 \cdot 10^{-3}$ mole) dans l'éther (10 ml) maintenue à 0° sous azote. Après 0,2 h, le chlorure de triméthylsilyle (10,8 g; 0,1 mole) est ajouté à son tour, et la suspension agitée à 20° pendant 0,2 h et refluxée pendant 0,8 h. L'éther est chassé sous un faible vide et est remplacé par 20 ml de chloroforme anhydre. On obtient 32 ml d'une suspension (titrant 3,1 normale en considérant un rendement quantitatif).

2. *Synthèse du bis (méthylsélénio)-1,1-undécane (méthode A₂)*. — On additionne 1 ml ($3 \cdot 10^{-3}$ mole) de la suspension précédente à une solution d'undécanal (170 mg; 10^{-3} mole) dans le chloroforme (0,5 ml). La solution est agitée sous azote 1 heure à 20°, hydrolysée, extraite à l'éther (10 ml). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Le résidu obtenu après filtration et évaporation des solvants est purifié par chromatographie sur plaque (SiO_2 , 2mm, élution par le pentane R_f : 0,3). On obtient 274 mg, 80 % d'acétal sélénié.

Synthèse du bis (méthylsélénio)-1,1-undécane (méthode B). — L'undécanal (170 mg; 10^{-3} mole) et le tri (méthylsélénio) borane [9], préalablement distillé (338 mg, 10^{-3} mole), dans le chloroforme (0,5 ml) sont agités, sous azote, pendant 7 heures. On hydrolyse et extrait à l'éther (20 ml). La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Le résidu obtenu après filtration et évaporation des solvants est purifié par chromatographie sur plaque (*vide supra*); on obtient 252 mg; 74 % d'acétal sélénié.

(*) Remise le 17 septembre 1979.

[1] A. KRIEF, *Synthetic Methods Using α -Heterosubstituted Carbanions*, (à paraître).

[2] (a) D. SEEBACH et N. PELETIES, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 511; (b) D. VAN ENDE, W. DUMONT et A. KRIEF, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14, 700 et références citées.

[3] W. DUMONT et A. KRIEF, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16, 1977, p. 540.

[4] (a) S. RAUCHER et G. A. KOOLPE, *J. Org. Chem.*, 43, 1978, p. 3794. (b) D. VAN ENDE, A. CRAVADOR et A. KRIEF, *J. Organometall. Chem.*, 177, 1979, p. 1.

- [5] Le phényltriméthylsilylsélénure réagit similairement. (a) C. PARMENTIER, *Mémoire de licence*, Facultés Notre-Dame-de-la-Paix, Namur, juin 1978; (b) A. CRAVADOR et A. KRIEF, résultats non publiés.
- [6] W. H. H. GUNTHER, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1202.
- [7] Y. NAKATANI et K. KAWASHIMA, *Synthesis*, 1978, p. 147.
- [8] Une publication récente de Liotta a confirmé, 2 ans après la divulgation, nos résultats [3], sans pour autant en faire mention. D. LIOTTA, P. B. PATY, J. JOHNSTON et G. ZIMA, *Tet. Lett.*, 1978, p. 5091.
- [9] Préparé à partir de AlLiH_4 , $(\text{CH}_3\text{Se})_2$ et de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ selon W. SIEBERT, W. RUF et R. FULL, *Z. Naturforsch.*, 30 b, 1975, p. 642.
- [10] Le triphénylsélénoborane a récemment été utilisé par D. L. J. CLIVE [10 a] pour la synthèse de phénylsélénocétals et cétals. L'auteur préconise une catalyse acide. Des travaux simultanément menés dans notre laboratoire [5 a] sur le triphénylsélénoborane et le phénylsélénobenzodioxaborole-1.3.2 indiquent que ces dérivés sont nettement moins réactifs que le tri (méthylsélénoborane). (a) D. L. J. CLIVE et S. MENCHEN, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1978, p. 356.

Facultés universitaires Notre-Dame-de-la-Paix, Département de Chimie,
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgique.

