



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 163/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

632 993

⑳ Numéro de la demande: 9858/78

㉓ Titulaire(s):
Firmenich S.A., Genève 8

㉒ Date de dépôt: 21.09.1978

㉔ Brevet délivré le: 15.11.1982

㉕ Fascicule du brevet
publié le: 15.11.1982

㉗ Inventeur(s):
Martin Petrzilka, Kaiseraugst

⑤④ Procédé pour la préparation d'un composé organo-sélénique nouveau.

⑤⑦ On divulgue un dérivé organo-sélénique nouveau et un procédé pour sa préparation. Ce dérivé est le phényl-sélénocétaldéhyde, produit utile en tant qu'intermédiaire dans bon nombre de synthèses. Ce procédé consiste en

- a. l'addition en présence d'un alcool aliphatique, d'un halogénure de phényl-sélényle à un éther vinylique de formule

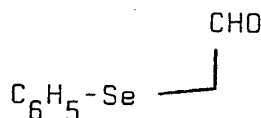


dans laquelle le symbole R représente un radical alkyle et

- b. traitement de l'acétal ainsi formé par un agent acide.

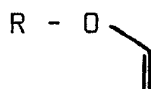
REVENDICATIONS

1. Phénylsélénocétaldéhyde de formule



2. Procédé pour la préparation de phénylsélénocétaldéhyde selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on:

a) additionne, en présence d'un alcool aliphatique, un halogénure de phénylsélényle à un éther vinylique de formule:



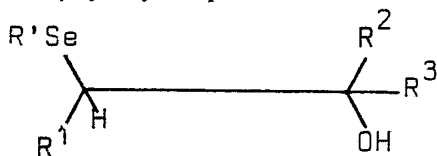
dans laquelle le symbole R représente un radical alkyle, et

b) traite l'acétal ainsi formé avec un agent acide.

3. Procédé conformément à la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme éther vinylique de formule (II) l'éther éthyl-vinylique et conduit la réaction à une température voisine de la température ambiante et dans un solvant organique inerte.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on traite l'acétal formé avec un acide protonique minéral ou organique.

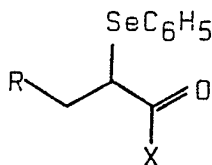
Des études récentes ont montré l'intérêt particulier présenté par certains dérivés organoséléniques à titre de produits intermédiaires dans des nombreuses synthèses. Plus précisément, on a pu établir que certains dérivés β -hydroxyséléniques de formule:



dans laquelle R' désigne un radical alkyle inférieur ou aryle et R¹ à R³ représentent des radicaux alkyles ou des atomes d'hydrogène, constituent des produits de départ fort utiles pour la préparation d'alcool allylique, d'époxydes ou d'oléfines [voir par exemple: «J. Amer. Chem. Soc.», 95, 2697 (1973); «Angew. Chem. Int. Ed.» 13, 804 (1974); *idem* 13, 805 (1974); «Tetrahedron Letters», 1385 et 3743 (1976); «J. Chem. Soc. Chem. Comm.» 790 (1975); «Angew. Chem. Int. Ed.» 14, 700 (1975)].

Lesdits composés β -hydroxylés ont pu être préparés par une voie de synthèse régiospécifique et stéréosélective à partir d'un composé α -sélénocétaldéhyde ou -cétonique, par réduction à l'aide d'alumino-hydrure de lithium ou par traitement avec un réactif de Grignard [voir à ce sujet «Tetrahedron Letters», 3227 (1976)].

Les composés α -sélénocétaldéhyde ou α -sélénocétoniques susmentionnés ont été par le passé préparés à l'aide de la méthode décrite par K. B. Sharpless *et al.*, méthode décrite notamment dans «J. Amer. Chem. Soc.» 95, 6137 (1973). Suivant les auteurs précités, les composés α -phénylsélénocarbonylés de formule:

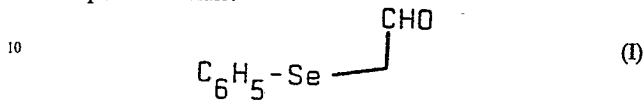


dans laquelle le symbole R représente un radical alkyle ou aryle et X sert à désigner un atome d'hydrogène ou un alkyle, sont obtenus par le traitement d'une cétone ou d'un aldéhyde avec des réactifs tels le chlorure et le bromure de phénylsélényle.

2

Lorsque l'on applique cette méthode à la synthèse du composé sélénique désiré de l'acétaldéhyde, on se heurte à des difficultés majeures. En effet, dans le milieu réactionnel fortement acide dans lequel se déroule la réaction, les composés aldéhydes, notamment l'acétaldéhyde, donnent lieu à des réactions d'aldolisation, d'où une diminution sensible du rendement en produits finals.

Nous avons maintenant découvert qu'il était possible de préparer le composé de formule:



par un procédé qui consiste en ce qu'on:

(II) a) additionne, en présence d'un alcool aliphatique, un halogénure de phénylsélényle à un éther vinylique de formule:



dans laquelle le symbole R représente un radical alkyle, et

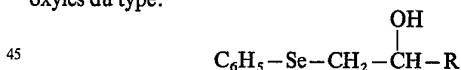
b) traite l'acétal ainsi formé avec un agent acide.

Comme halogénure de phénylsélényle, on utilise de préférence le chlorure ou le bromure de phénylsélényle. La réaction d'addition s'effectue d'ordinaire à température ambiante et de préférence dans un solvant organique polaire, tel un solvant hydroxylé ou un hydrocarbure chloré. A cet effet, il s'est révélé que l'alcool éthylique convenait particulièrement bien à double titre, comme solvant et comme réactif.

Comme éther vinylique de formule (II), on peut utiliser par exemple l'éther méthylvinylique ou éthylvinylique.

Le traitement suivant, qui consiste en la réaction de l'acétal obtenu avec un agent acide, s'effectue à l'aide d'acides protoniques minéraux, tel l'acide chlorhydrique, ou d'acides organiques, tel l'acide p-toluènesulfonique, ou des terres d'infusoirs acides. C'est ainsi que, suivant un mode d'exécution préférentiel du procédé de l'invention, le phénylsélénocétaldéhydediéthylacétal en solution étherée a été traité avec une solution aqueuse 1N d'HCl pour donner, après les traitements usuels de séparation de la phase organique et évaporation, le phénylsélénocétaldéhyde désiré.

Comme il a été indiqué plus haut, le phénylsélénocétaldéhyde est un composé nouveau. Il constitue un produit de départ particulièrement utile pour la préparation de dérivés phénylsélényles β -hydroxylés du type:



lesdits composés pouvant être préparés par traitement du phénylsélénocétaldéhyde avec un halogénure d'alkylmagnésium.

L'invention est illustrée de manière plus détaillée par l'exemple suivant. Dans ledit exemple, les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Exemple:

Phénylsélénocétaldéhyde

a) 2,1 ml (22 mmol) d'éther éthylvinylique ont été ajoutés à une solution de 4,72 g (20 mmol) de bromure de benzènesélényle dans 50 ml d'éthanol, maintenue à 25° C sous atmosphère d'argon et sous forte agitation. La couleur du mélange réactionnel a ainsi changé en passant de l'orange foncé au jaune clair. Après avoir été laissé sous agitation pendant 10 min supplémentaires, ledit mélange a été versé dans une solution aqueuse saturée de NaHCO₃ et extrait avec trois fractions d'éther. Les extraits organiques combinés ont été lavés avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium et une solution saturée de NaCl, puis ils ont été séchés sur du K₂CO₃ et concentrés sous vide pour fournir 5,25 g (rendement: 96%) du produit désiré sous la forme d'une huile légèrement jaune. Eb. 80-82°/0,1 Torr.

b) Un système à deux phases, constitué par une solution de 22,6 g (83 mmol) du composé préparé conformément au procédé

illustré sous lettre a dans 500 ml d'éther et par 500 ml d'une solution aqueuse 1N d'HCl, a été maintenu sous vigoureuse agitation pendant 24 h. Après séparation, la phase étherée, combinée avec les extraits étherés provenant de l'extraction de la phase aqueuse, a été soumise aux traitements habituels de lavage, neutralisation et séchage. L'évaporation des parties volatiles a fourni 16,1 g (rendement: 98%) du produit désiré. Eb. 56-57°/0,01 Torr.

Les données analytiques du produit ainsi obtenu étaient les suivantes:

IR (CCl₄): 2715, 1710, 1580, 1480, 1148, 1025, 948, 692, 675 cm⁻¹.

5 RMN (CDCl₃/100 MHz): 3,54 (d, J = 4 Hz, 2H); 7,20-7,66 (m, 5H); 9,54 (t, J = 4 Hz, 1H) δ ppm.

SM: M⁺ = 200 et 198; m/e: 171, 169, 157, 91, 77, 65, 51.