

91. Synthèses et caractérisation d'une nouvelle classe de sels de flavylium; voie d'accès aux composés du type (acétoxy-2-phényl)-2-méthylidène-4-4*H*-benzopyrane-1. Structure radiocristallographique de l'(acétoxy-2-méthyl-5-phényl)-2-diméthyl-4,6-benzopyrane-1-ylum pentachlorostannate: mise en évidence de ponts chlore dans l'unité decachlorodistannate(2-)

par Henri Jolibois^{a)}*, François Theobald^{b)}, Joël Vebrel^{a)} et René Guyétant^{a)}

^{a)} Faculté des Sciences, Département de Chimie, Route de Gray, F-25030 Besançon Cédex

^{b)} Faculté des Sciences d'Orsay, F-91425 Orsay Cédex

(17. II. 88)

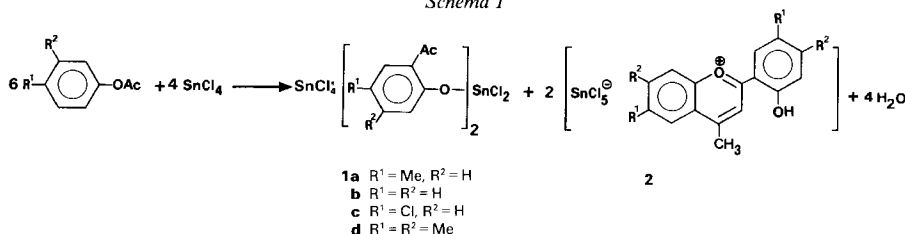
Synthesis and Characterization of a New Class of Flavylium Salts; a Facile Route to the 2-(2-Acetoxyphenyl)-4-methylidene-4*H*-1-benzopyran Derivatives. X-Ray Crystal Structure of 2-(2-(2-Acetoxy-5-methylphenyl)-4,6-dimethyl-1-benzopyranylum Pentachlorostannate: Supporting Evidence of Chlorine Bridging in the Decachlorodistannate(2-) Unit

Several mixtures of compounds **1** and **2** were synthesized from SnCl₄ and *p*-substituted aryl acetates. Separation of **1/2** was achieved either by treatment of the mixture with MeCN providing the pure complex **1** or by reaction with MeCOCl leading selectively to a new class of flavylium salts **3** or **4**. The structure of 2-(2-(2-acetoxy-5-methylphenyl)-4,6-dimethyl-1-benzopyranylum pentachlorostannate (**3a**) was determined by single-crystal X-ray diffraction. The Sn-atoms are hexacoordinated in the dimeric unit Sn₂Cl₁₀²⁻ through Cl bridging. Furthermore, we report the easy preparation of 1-benzopyran derivatives starting from the salts **3**.

1. Introduction. – Dans un article récent [1], nous avons mis en évidence les différents modes de réactivité de SnCl₄ à l'égard de l'acétate de *p*-tolyle. Parmi les réactions possibles, celle qui conduit au mélange **1/2** présente un intérêt particulier (*Schéma 1* où R¹ = Me, R² = H). En effet **1** est un complexe d'addition possédant un ligand de type diphén oxydichlorostannane, **2** est un sel de flavylium.

Les organohalogénostannanes (particulièrement ceux du type R₂SnX₂ avec X = Cl) sont des stabilisants appréciés pour le chlorure de polyvinyle et le néoprène [2–5]. De plus, ils possèdent des propriétés fongicides et bactéricides intéressantes [2] [6]. Pour leur part, les flavonoïdes jouent un rôle important dans le règne végétal [7–13]; ils ont des applications multiples en biologie et en pharmacologie (effet bénéfique sur la résistance vas-

Schéma 1



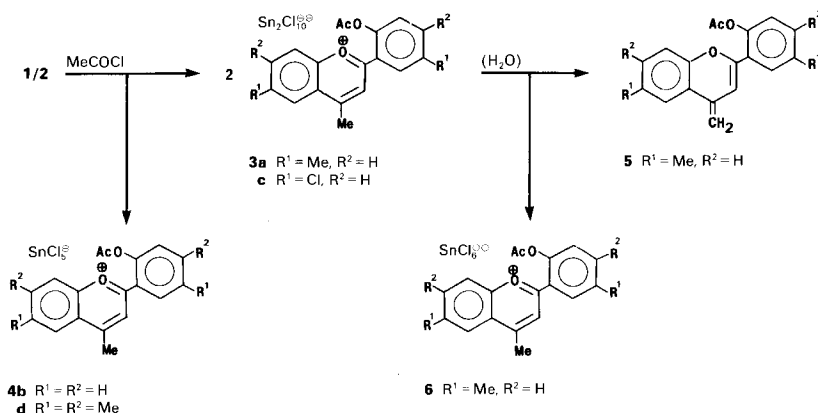
culaire, utilisation dans le traitement de l'hépatite virale, propriétés antiinflammatoires, etc.) [14–18]. Aussi, nous a-t-il semblé opportun de réaliser la synthèse de différents couples **1/2** en faisant appel à des acétates de *p*-alkylphényle diversement substitués.

Nous décrivons dans ce mémoire deux méthodes originales qui permettent d'accéder sélectivement aux deux constituants du mélange **1/2**. Nous montrons aussi que les sels de flavylium isolés constituent une voie d'accès aisée à des composés de type (acétoxy-2-phényl)-2-méthylidène-4-*H*-benzopyrane-1.

2. Résultats et discussion. – 2.1. *Isolement des complexes 1*. La synthèse du mélange **1/2** (schéma 1) a été décrite dans le cas où $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ [1]. En traitant ce mélange (10 g) successivement par 20 ml puis 5 ml de MeCN, nous obtenons le complexe **1** pur. Ce dernier de type 1 : 1 présente un Sn tétracoordiné et un Sn hexacoordiné. Les deux liaisons Sn–O de coordination s'établissent par l'intermédiaire de la fonction cétone. Ce fait se traduit dans tous les spectres IR par un abaissement de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ de 1650 cm^{-1} (dans l'*o*-hydroxyacétophénone correspondante) à 1550 cm^{-1} (dans les complexes **1**). Le SM de **1a** met en évidence d'une part la présence de l'ion moléculaire SnCl_4^+ à m/z 260 et de tous les ions qui en dérivent, SnCl_3^+ , SnCl_2^+ , etc. ; d'autre part nous observons un ion moléculaire à m/z 488 correspondant à $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{SnCl}_2^+$ (ligand).

2.2. *Formation des composés 3/6*. L'action de MeCOCl sur le mélange **1/2** conduit, après solubilisation de **1**, à deux types de composés **3** ou **4** (schéma 2). L'analyse élémentaire indique pour chacun d'eux la présence de 5 atomes de Cl pour 1 atome de Sn et d'un motif SnCl_5^- pour un motif organique flavylium. Nous pouvons distinguer nettement ces deux classes de composés **3** et **4**. En effet, l'étude radiocristallographique effectuée sur **3a** (fig. 1) révèle la présence du groupement $\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ dans lequel chaque atome de Sn est hexacoordiné, la coordination 6 étant assurée par deux ponts Cl entre les deux atomes de Sn. En outre l'IR de **3a** ou **3c** fait apparaître une bande forte à 1750 cm^{-1} qui confirme l'absence de complexation entre le Sn et le groupement OAc. En revanche l'IR du deuxième type de composé, de **4b** et **4d**, indique la présence d'une bande forte (1680 cm^{-1}) attribuée à la vibration d'allongement de la liaison C=O de OAc. Cette bande

Schéma 2



est abaissée par suite de la coordination (probable) entre le groupement carbonyle et SnCl_4 . Dans le cas des composés **4**, il est donc logique d'envisager une liaison $\text{Sn}-\text{O}$ et cinq liaisons $\text{Sn}-\text{Cl}$ ce qui entraînerait l'absence de ponts Cl dans cette classe de composés.

En ce qui concerne le motif flavylum présent dans **3** et **4**, sa structure a été établie pour **3a** (fig. 1). Les deux cycles constituant l'ensemble benzopyranne-1-ylum d'une part et le cycle aromatique porteur du groupement OAc d'autre part sont pratiquement plans. L'angle entre ces plans est de $27,9^\circ$. La molécule est caractérisée par des longueurs de liaisons $\text{C}-\text{C}$ intermédiaires entre des simples et des doubles liaisons, en particulier $\text{C}(2)-\text{C}(11) = 1,457(7)\text{\AA}$. Dans l'unité $\text{Sn}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$, chaque atome de Sn est entouré par un octaèdre (déformé) d'atomes de Cl .

Dans les spectres RMN- ^1H nous remarquons l'absence du signal correspondant à $\text{Me}-\text{C}(4)$. Ce phénomène résulte de l'échange entre les atomes d' H de ce groupement avec CD_3COCD_3 .

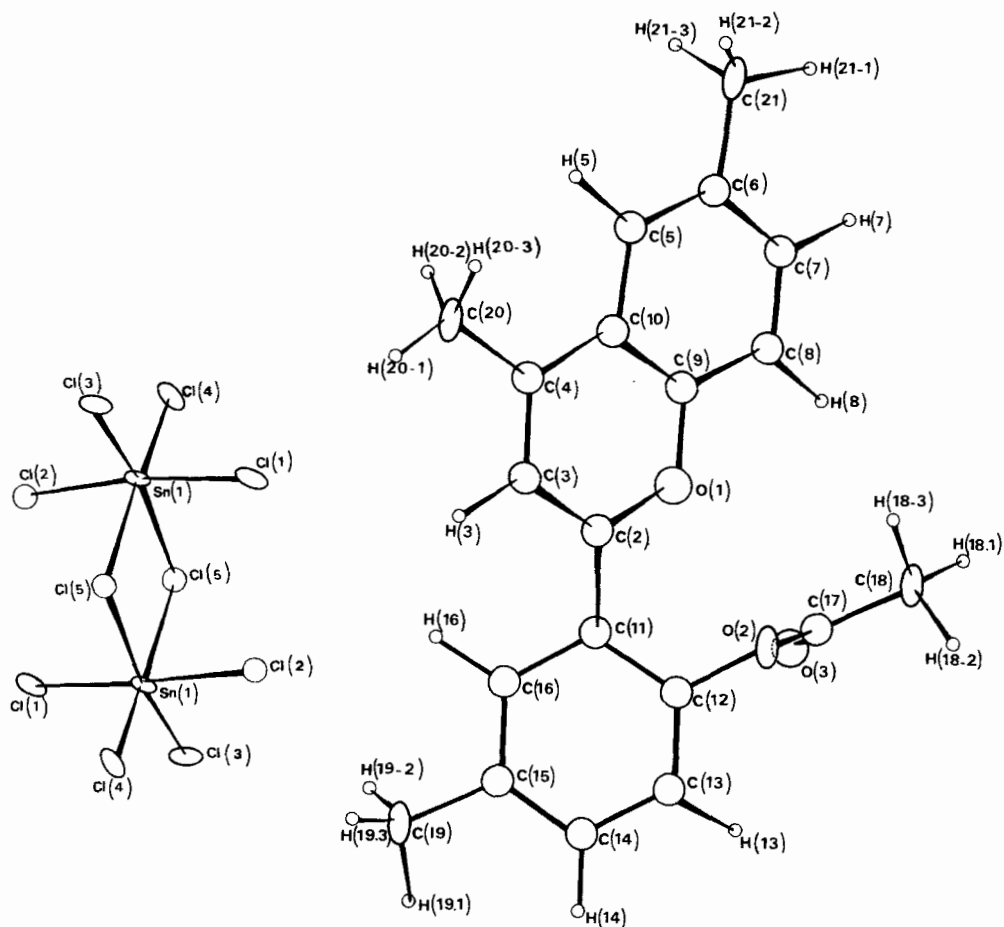


Fig. Molécule **3a** en projection. Numérotage arbitraire.

Tableau. Données physiques et cristallographiques pour **3a**

Formule	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₅ O ₃ Sn	Z	2
Poids moléculaire	603,2	V [Å ³]	1140
Système cristallin	triclinique	d _{calc} [g cm ⁻³]	1,75
Groupe spatial	P1	Radiation	MoK _α (λ = 0,71069 Å; monochromateur graphite)
Taille du cristal [mm]	< 0,2	Limites en θ [°]	1–30
a [Å]	10,121(2)	Nombre de réflexions enregistrées	6990
b [Å]	12,455(4)	Nombre de réflexions utilisées	6202 (F/σ(F) > 1)
c [Å]	9,789(3)	Facteur de reliabilité	R = 0,0384
α [°]	98,63(2)		
β [°]	92,87(2)		
γ [°]	109,94(2)		

Etude radiocristallographique de 3a. Les conditions de mesure et les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau. Un monocristal a été monté sur diffractomètre automatique (*Nonius Cad-4* de l'Université de Lyon). L'étude de la fonction de *Patterson* calculée à l'aide du programme SHELX [19] a permis de localiser l'atome de Sn. Des synthèses de *Fourier* (utilisant cet atome Sn comme atome lourd) montrent 5 atomes de Cl autour du Sn, puis de proche en proche tous les atomes de C et d'O. La synthèse de *Fourier*-différence met en évidence les atomes d'H. Le dernier cycle d'affinement conduit à R = 0,0384 sans pondération.

Les composés **5** et **6** sont obtenus en mélange lors de l'hydrolyse de **3**. Nous les avons séparés dans le cas où R¹ = Me, R² = H. La structure de **5** a été retenue grâce aux résultats de l'analyse élémentaire et de l'étude spectroscopique (IR, RMN-¹H et SM; *v. partie expér.*). Les composés **6** et **3a** ne diffèrent que par la nature de l'anion. De fait, leurs spectres IR, identiques entre 4000 et 400 cm⁻¹, font apparaître des différences dans le domaine 400–200 cm⁻¹. Pour **6**, nous notons une absorption forte à 310 cm⁻¹ (ν(Sn–Cl)) dans SnCl₆²⁻ ([20–22]: 310 cm⁻¹). Dans le spectre de **3a**, nous remarquons la présence de 3 bandes fortes à 350, 330 et 300 cm⁻¹ (ν(Sn–Cl)). Ce fait est en accord avec la différence de symétrie moléculaire liée aux positions relatives des atomes de Cl et Sn, ainsi qu'à la présence de ponts Cl dans la molécule **3a**.

Partie expérimentale

1. *Généralités.* P. f.: tube capillaire. IR (cm⁻¹): *Perkin-Elmer 577*. RMN-¹H: *Perkin-Elmer R 24* (60 MHz); déplacements chimiques δ en ppm par rapport au TMS, constantes de couplage J en Hz. SM: spectromètre *VG 70-70 F*. Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyses du CNRS.

2. *Préparation d'1/2.* Le mélange **1/2** est obtenu par chauffage à 80° de 30 ml (0,2 mol) d'acétate d'aryle et 15,9 ml (0,134 mol) de SnCl₄. Le mélange est maintenu à 80° pendant 3 jours. Un solide rouge-orange **1/2** est formé. Il est filtré sous courant de N₂ sec et lavé avec C₆H₆. Les rendements de **1/2** décrits ci-dessous sont calculés à partir de la quantité d'acétate d'aryle engagée au départ.

Isolement des complexes 1. Successivement, 10 g d'**1/2** sont traités par 20 puis 5 ml de MeCN. Le solide jaune **1**, obtenu après décantation, est filtré sous courant de N₂ sec, lavé 2 fois avec 5 ml de MeCN, puis séché.

Bis[μ-(acétyl-2-méthyl-4-phénolato-O,O)]hexachlorodiéétain (1a): 2,2 g (55%). P. f. 230°. IR: 1550 (C=O). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,30 (s, CH₃); 2,64 (s, COCH₃); 6,83 (d, J = 8,2, 1H); 7,36 (dd, J = 8,2, 2,2, 1H); 7,73 (d, J = 2,2, 1H). MS (70 eV): 488 (M⁺), 260 (SnCl₄⁺), 225 (SnCl₃⁺), 190 (SnCl₂⁺), 155 (SnCl⁺), 120 (Sn⁺). Anal. calc. pour C₁₈H₁₈Cl₆O₄Sn₂: C 28,86, H 2,40, Cl 28,46, Sn 31,72; tr.: C 29,15, H 2,32, Cl 28,36, Sn 31,27.

Bis[μ-(acétyl-2-phénolato-O,O)]hexachlorodiéétain (1b): 2,55 g (63%). P. f. 222°. IR: 1550 (C=O). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,76 (s, COCH₃); 6,46–7,96 (m, 4 arom. H). Anal. calc. pour C₁₆H₁₄Cl₆O₄Sn₂: C 26,65, H 1,94, Cl 29,56, Sn 32,95; tr.: 26,50, H 1,90, Cl 29,26, Sn 32,58.

Bis[μ-(acétyl-2-chloro-4-phénolato-O,O)]hexachloroditétain (1c): 1,9 g (48%). P.f. 238°. IR: 1550 (C=O). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,90 (s, COCH₃); 6,80 (d, J = 9, 1H); 7,56 (dd, J = 9, 2, 1H); 7,90 (d, J = 2, 1H). Anal. calc. pour C₁₆H₁₂Cl₆O₄Sn₂: C 24,32, H 1,52, Cl 35,97, Sn 30,07; tr.: C 24,62, H 1,50, Cl 35,90, Sn 30,03.

Bis[μ-(acétyl-2-diméthyl-4,5-phénolato-O,O)]hexachloroditétain (1d): 2,2 g (55%). P.f. 245°. IR: 1550 (C=O). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,40 (s, CH₃); 2,68 (s, CH₃, COCH₃); 7,95 (s, 1 arom. H); 8 (s, 1 arom. H). Anal. calc. pour C₂₀H₂₂Cl₆O₄Sn₂: C 30,91, H 2,83, Cl 27,43, Sn 30,57; tr.: C 30,80, H 2,79, Cl 27,13, Sn 30,01.

Formation des composés 3 ou 4. En présence de 35 ml de MeCOCl, 10 g d'1/2 sont agités à 20° (2 h). Le solide jaune obtenu (3 ou 4) est filtré sous courant de N₂ sec, lavé (CH₂Cl₂) et séché. Il est conservé en tube scellé. Les composés 3 et 4 ont été cristallisés dans MeCOCl. Les spectres IR et de RMN-¹H des monocristaux obtenus sont identiques à ceux des produits bruts.

(Acétoxy-2-méthyl-5-phényl)-2-diméthyl-4,6-benzopyranne-1-ylum pentachlorostannate (3a): 3,8 g (59%). P.f. 172°. IR: 1750 (C=O), 350, 330, 305 (Sn–Cl). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,36 (s, OCOCH₃); 2,46 (s, CH₃); 2,66 (s, CH₃); 7,23–8,80 (m, 6 arom. H). Anal. calc. pour C₂₀H₁₉Cl₅O₃Sn: C 39,78, H 3,15, Cl 29,42, Sn 19,68; tr.: C 39,83, H 3,24, Cl 29,40, Sn 19,50.

(Acétoxy-2-chloro-5-phényl)-2-méthyl-4-chloro-6-benzopyranne-1-ylum pentachlorostannate (3c): 4,2 g (65%). P.f. 182°. IR: 1750 (C=O), 345, 330, 305 (Sn–Cl). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,38 (s, OCOCH₃); 7,36–8,86 (m, 6 arom. H). Anal. calc. pour C₁₈H₁₃Cl₇O₃Sn: C 33,53, H 2,02, Cl 38,57, Sn 18,42; tr.: C 34,08, H 2,08, Cl 38,50, Sn 17,87.

(Acétoxy-2-phényl)-2-méthyl-4-benzopyranne-1-ylum pentachlorostannate (4b): 4,1 g (63%). P.f. 176°. IR: 1680 (C=O), 330, 310 (Sn–Cl). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,37 (s, OCOCH₃); 7,22–8,66 (m, 8 arom. H). Anal. calc. pour C₁₈H₁₅Cl₅O₃Sn: C 37,55, H 2,60, Cl 30,86, Sn 20,63; tr.: C 38,04, H 2,71, Cl 30,88, Sn 20,26.

(Acétoxy-2-diméthyl-4,5-phényl)-2-triméthyl-4,6,7-benzopyranne-1-ylum pentachlorostannate (4d): 4,4 g (68%). P.f. 178°. IR: 1680 (C=O), 330 (ép.), 310 (Sn–Cl). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,38 (s, OCOCH₃, 2 CH₃); 2,58 (s, CH₃); 2,67 (s, CH₃); 7,20 (s, 1H); 8,08 (s, 2 arom. H); 8,27 (s, 1 arom. H); 8,54 (s, 1 arom. H).

Formation des composés 5 et 6. Un mélange de 3,2 g de 3a et 100 ml d'H₂O est agité à 20° (7 jours). Le mélange est filtré et SnCl₄·H₂O éliminé par sublimation (45°/10 Torr). Le résidu, repris par CH₃COCH₃ (30 ml) abandonne un solide jaune 6 (0,76 g, 30%). Une chromatographie de la soln. sur gel de silice (70–230 mesh ASTM) en éluant au MeOH permet d'obtenir 5 pur après cristallisation dans CHCl₃ (0,8 g, 49%).

Remarque: Une partie du mélange réactionnel résultant de l'hydrolyse est traitée par CH₂Cl₂. On obtient une soln. brune et un solide jaunâtre. IR du solide: bandes caractéristiques de 6; en outre 2 bandes fortes et larges entre 3500 et 3100 (OH) resp. à 1605 cm⁻¹ (H–O–H), caractéristiques de SnCl₄·H₂O et absentes de l'IR de 6 pur.

(Acétoxy-2-méthyl-5-phényl)-2-méthylidène-4-méthyl-6-4H-benzopyranne-1 (5): P.f. 133°. IR: 1760 (ester), 1640 (C=C). RMN-¹H (CD₃COCD₃): 2,21 (s, CH₃); 2,26 (s, CH₃); 2,44 (s, OCOCH₃); 6,18 (s, H–C(3)); 6,65 (s, 1H, CH₂=); 6,83 (s, 1H, CH₂=); 7,1–8,6 (m, 6 arom. H). MS (70 eV): 306 (M⁺), 264 (M⁺ – cétène), 249 (264 – Me). Anal. calc. pour C₂₀H₁₈O₃: C 78,43, H 5,89; tr.: C 77,56, H 5,67.

(Acétoxy-2-méthyl-5-phényl)-2-diméthyl-4,6-benzopyranne-1-ylum hexachlorostannate (6): P.f. 185°. IR: 1760 (ester), 310 (Sn–Cl). Anal. calc. pour C₄₀H₃₈Cl₆O₆Sn: C 50,75, H 4,02, Cl 22,53, Sn 12,55; tr.: C 49,86, H 3,97, Cl 21,98, Sn 12,26.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Jolibois, F. Théobald, J. Vebrel, A. Laarif, C. Devin, *J. Chem. Res. (S)* **1986**, 56; *ibid. (M)* **1986**, 746.
- [2] W. P. Neumann, dans 'The Organic Chemistry of Tin', Ed. D. Seyferth, Interscience Publishers, a Division of John Wiley and Sons, New York, 1970, p. 238.
- [3] H. V. Smith, dans 'The Development of the Organotin Stabilizers', Tin Research Institute, Greenford, England, 1959.
- [4] A. H. Frye, R. W. Horst, M. A. Paliobagis, *J. Polym. Sci. A2* **1964**, 1785.
- [5] W. Jasiobedzki, *Roczniki Chem.* **1962**, 36, 455; *ibid.* **1965**, 39, 765.
- [6] J. G. A. Luijten, G. W. M. Van der Kerk, dans 'Investigations in the Field of Organotin Chemistry', Tin Research Institute, Greenford, 1955.
- [7] K. A. Harper, B. V. Chandler, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 731.
- [8] J. G. Sweeny, G. A. Iacobucci, *Tetrahedron* **1981**, 37, 1481.
- [9] S. Asen, R. N. Stewart, K. H. Norris, *Phytochemistry* **1972**, 11, 1139.

- [10] T. A. Geissman, dans 'The Chemistry of Flavonoid Compounds', Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 102, 131 et 250.
- [11] T. H. Goodwin, dans 'Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments', Academic Press, London–New York, 1965, p. 250.
- [12] A. C. Hulme, dans 'The Biochemistry of Fruits and Their Products', A. R. C. Food Research Institute, Norwich, England, Academic Press, London–New York, 1970, Vol. 1, p. 276.
- [13] Lao-Jer Chen, Geza Hrazdina, *Phytochemistry* **1981**, *20*, 297.
- [14] L. Farkas, M. Gabor, F. Kallay, dans 'Flavanoids and Bioflavonoids, 1985', Proceedings of the 7th Hungarian Bioflavonoid Symposium, Elsevier Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo 1986, p. 103, 333, 381, 387 et 440.
- [15] J. Kuhnau, *World Review Nutr. Dietetics* **1976**, *24*, 117.
- [16] M. Gabor, dans 'Handbook of Experimental Pharmacology: Antiinflammatory Drugs', Springer, New York, 1979, p. 698.
- [17] A. E. M. Mc Lean, L. Nutall, *Biochem. Pharmacol.* **1978**, *27*, 425.
- [18] J. B. Harborne, dans 'Biochemistry of Phenolic Compounds', Academic Press, London–New York, 1964, p. 477.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELX 1976. A Programm for the Resolution of Crystal Structure, Cambridge University, England.
- [20] I. R. Beattie, G. P. Mc Quillan, L. Rule, M. Webster, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1514.
- [21] K. Nakamoto, dans 'Infra-Red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', John Wiley and Sons, New York, 1963, p. 119.
- [22] J. R. Ferraro, dans 'Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds', Plenum Press, New York, 1971, p. 121.