

Synthèses en une seule étape de nouvelles molécules heptacycliques à partir de sels de 2-aryl-4-méthyl-1-benzopyrylium. Structures radiocristallographiques de composés renfermant le squelette d'une 1-benzoxépine méthano-pontée et condensée à deux entités de 1-benzopyrane

par **Belaïd Diab^{a)}**, **Henri Jolibois^{a)}***, **Bernard Laude^{b)}**, **Stéphane Golhen^{c)}**, **Lahcène Ouahab^{c)}**
et **Alain Chambaudet^{a)}**

^{a)} Laboratoire du Microanalyses Nucléaires, Université de Franche-Comté, Route de Gray, 25030 Besançon Cédex, France

^{b)} Laboratoire de Chimie et Electrochimie Moléculaire, Université de Franche-Comté, Route de Gray, 25030 Besançon Cédex, France

^{c)} Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, UMR 6511, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cédex, France

One-Step Synthesis of Novel Heptacyclic Molecules Starting from 2-Aryl-4-methyl-1-benzopyrylium Salts. X-Ray Crystal Structures of These Compounds Containing a Methano-Bridged 1-Benzoxepine Fused to Two 1-Benzopyran Moieties

The chemical reduction of 4-methyl-2-(*ortho*-hydroxyaryl)-1-benzopyrylium chlorides with Zn in MeCN and HCl led to a mixture of diastereoisomeric heptacyclic molecules. The structures of two of them were determined by X-ray analysis. These methano-bridged 1-benzoxepines fused to two 1-benzopyran moieties were formed from intermediate biflavene species.

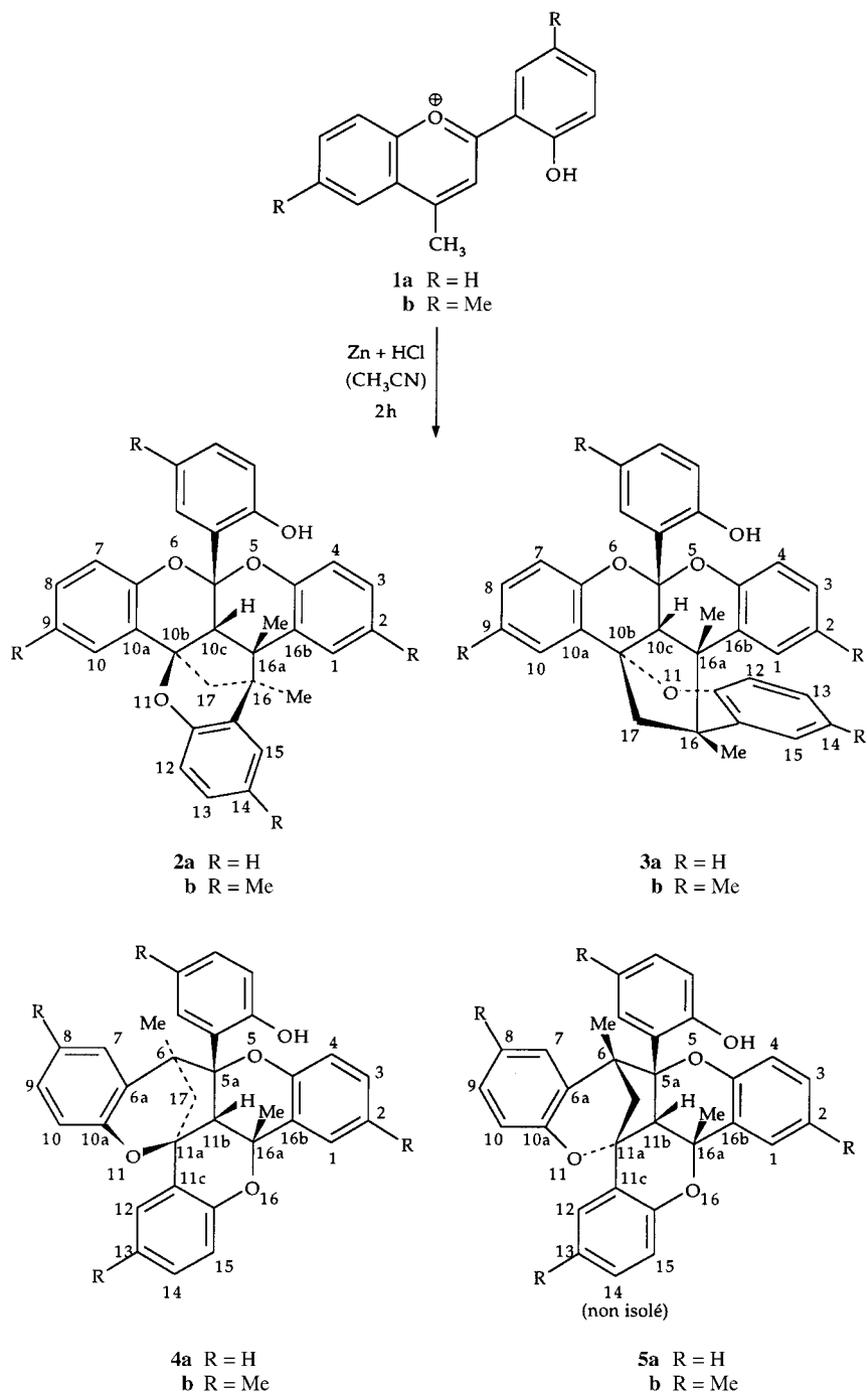
1. Introduction. – Les travaux que nous présentons ici font suite à une étude préliminaire engagée par l'un d'entre nous [1] et portant sur la réduction des sels de flavylium. Nous avons montré que la réduction des composés **1a,b** réalisée soit par voie catalytique (H₂ en présence de Pd/C dans le MeOH), soit par voie chimique (Zn et HCl 4N dans l'EtOH) conduisait à la formation des composés **2a,b** (*schéma 1*).

Afin d'expliquer la formation de ces composés **2** et de proposer un mécanisme réactionnel, nous avons décidé de reprendre cette étude en essayant de séparer et d'identifier les substances formées au cours de la séquence de réduction chimique. Signalons tout de suite que nous avons décelé les quatre produits de réduction **2–5** et identifié trois d'entre eux (*schéma 1*).

Mais avant de présenter nos résultats, nous rappellerons brièvement ceux décrits dans la littérature à propos de la réduction des sels de flavylium [2–4]. La nature des composés obtenus dépend essentiellement de la méthode de réduction choisie, du solvant utilisé, et du mode de substitution du sel de flavylium. La diversité des produits obtenus s'explique notamment par le fait que les flavènes (qui sont généralement les intermédiaires réactionnels) subissent une évolution qui dépend de ces trois paramètres.

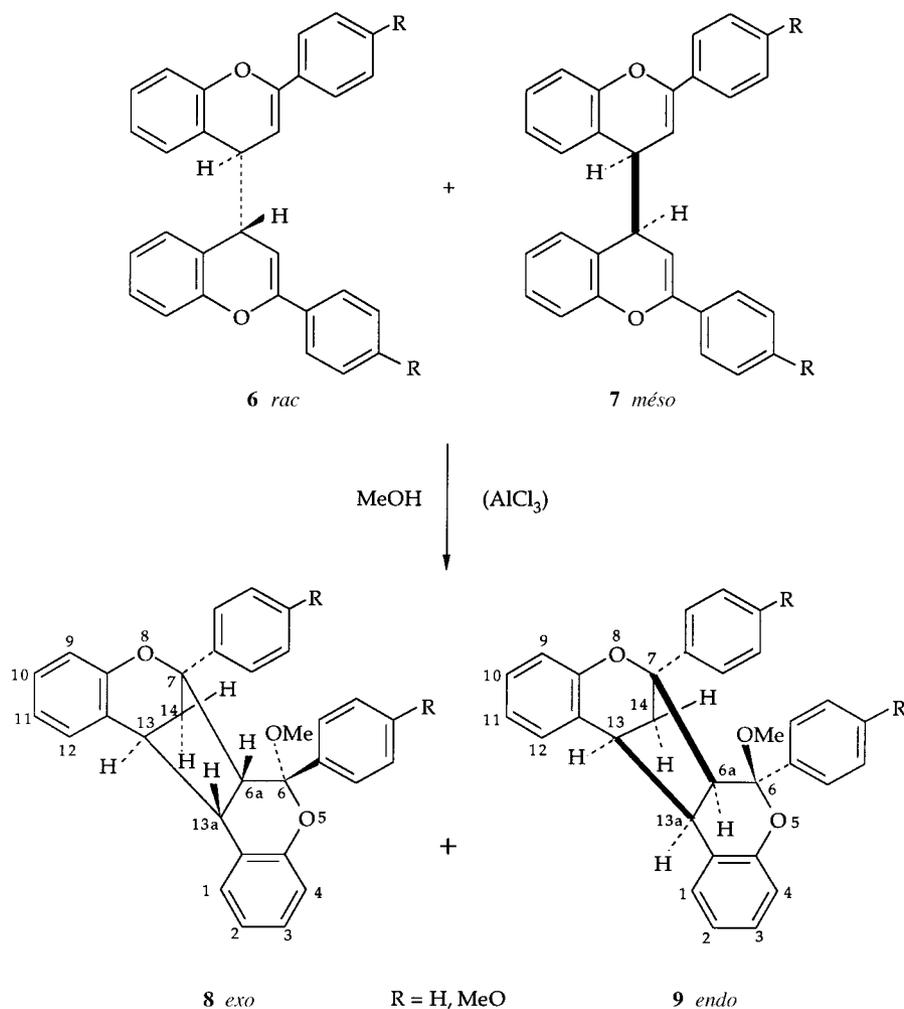
Si la réactivité des flavènes a été largement étudiée [5–15], il existe en revanche assez peu d'informations sur celle des biflavènes [16][17]. Parmi ces travaux, une étude

Schéma 1



de *Brown et Tyrrell* [17] a retenu toute notre attention¹⁾. Utilisant la méthode de réduction de *Reynolds et al.* [3], ces auteurs ont décrit la formation d'un mélange de deux diastéréoisomères à structure 4,4'-biflav-2-ène de type racémique (55%) et *méso* (45%) (v. schéma 2, composés **6** et **7**) qui résultent de la réduction duplicative du sel de flavylium correspondant. Toute tentative de séparation ayant échoué, les auteurs ont utilisé le mélange de ces deux diastéréoisomères **6** et **7** dans leurs expériences ultérieures.

Schéma 2

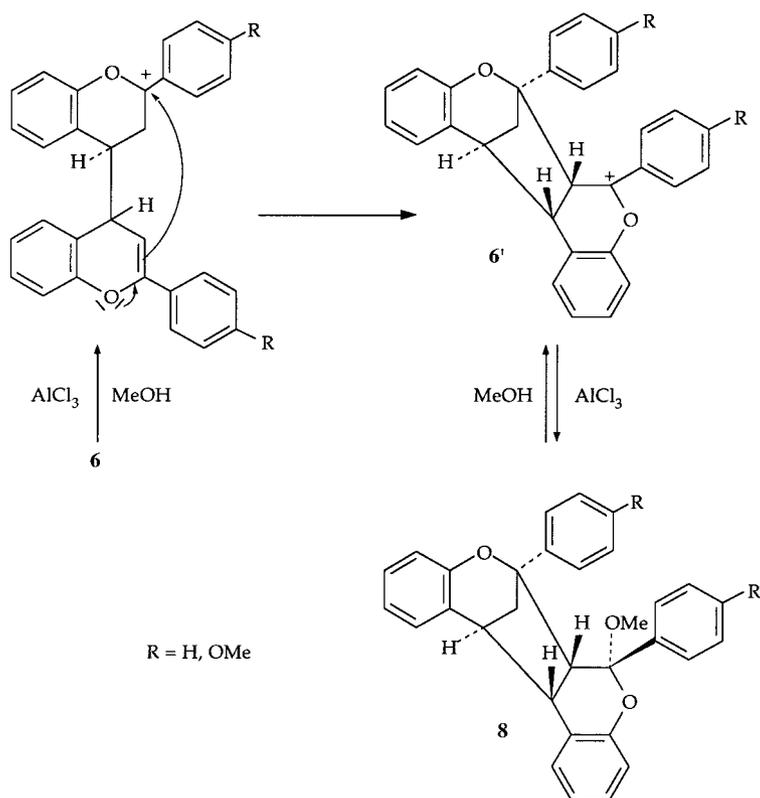


Ainsi, lorsqu'ils traitent ce mélange par du MeOH en présence d'une petite quantité de AlCl₃, deux solides **8** et **9** sont isolés par CCM prép. et analysés (RMN-¹H, SM, IR). Les paramètres obtenus ont conduit les auteurs à proposer les structures **8** et **9**

¹⁾ Numérotage arbitraire; noms systématique dans la *partie expér.*

(schéma 2) dans lesquelles les deux squelettes flavanes sont reliés par un cycle à cinq chaînons. Il s'agit du squelette 'exo'- ou 'endo'-6a,7,13,13a-tétrahydro-6,7-diphényl-7,13-méthano-6H-[1]-benzopyrano[3,4-c][1]benzoxépine. Le mécanisme permettant d'expliquer la formation de l'isomère 'exo' à partir du stéréoisomère racémique **6** du 4,4'-biflav-2-ène est présenté sur le schéma 3. La protonation initiale d'une liaison C=C (le MeOH et AlCl₃ fournissant le proton) est suivie d'une cyclisation conduisant au carbocation **6'** stabilisé. Cet intermédiaire forme ensuite un cétal en présence de MeOH. En se basant sur l'observation antérieure [5] selon laquelle les groupements 2-alcoxy d'un squelette flavane sont interchangeableables en présence de AlCl₃, les auteurs proposent la réversibilité pour la réaction du carbocation intermédiaire avec le MeOH ce qui expliquerait alors que la stéréochimie (*cis* ou *trans*) pour la liaison C(6)–C(6a) soit thermodynamiquement contrôlée.

Schéma 3



A partir de ces résultats de la littérature, nous avons pensé que des composés à structure biflavène pouvaient être les précurseurs des produits **2**. Aussi, avons-nous repris cette étude afin d'identifier les intermédiaires éventuellement formés et proposer un mécanisme réactionnel.

Malgré de multiples essais faisant varier la température, la nature du solvant, l'acidité du milieu (le pH restant toujours inférieur à 3 pour assurer la stabilité du sel de

flavylium), nous n'avons jamais pu mettre en évidence la formation de composés de type biflavène dans le brut réactionnel. En revanche, en utilisant le MeCN comme solvant selon *Reynolds* et *Van Allan* [3] et *Brown et al.* [17], la réaction effectuée à température ambiante conduit rapidement à un mélange de molécules polycycliques possédant le squelette 1-benzoxépine.

2. Résultats et discussion. – La réduction des composés **1** a été réalisée par voie chimique (Zn et HCl dans le MeCN). Selon le protocole décrit dans la *partie expér.*, nous avons mis en évidence la formation des quatre composés **2–5** (*schéma 1*). Trois d'entre eux ont été isolés par CCM prép. (gel de silice) et identifiés. De ce fait, la structure proposée pour **5** décelé uniquement par CCM anal. (5% du brut réactionnel; non décelé par RMN-¹H) reste hypothétique. Les trois autres composés obtenus à l'état pur ont été soumis à l'analyse élémentaire quantitative et à une étude spectrale (IR, RMN-¹H et -¹³C).

Les produits **2a**, **3a** et **4a** issus de **1a** ont été recristallisés dans des solvants différents pour obtenir des monocristaux destinés à l'analyse radiocristallographique X. Ces études radiocristallographiques réalisées dans l'étude antérieure pour **2a** [1] et dans le présent travail pour **3a** (*fig. 1*) et **4a** (*fig. 2*) nous permettent de représenter les structures des composés identifiés (**2–4**) et hypothétique (**5**).

Pour expliquer la formation de ces produits nous avons envisagé la séquence réactionnelle suivante: 1) La réduction duplicative de l'anthocyanidine **1** peut conduire à deux couples de diastéréoisomères de type 'thréo' et 'érythro' selon que la duplication

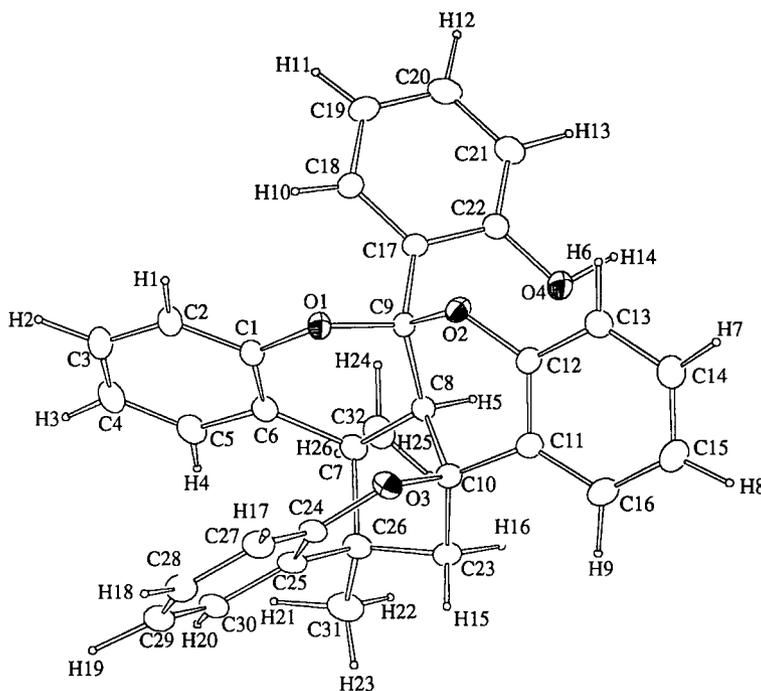


Fig. 1. Vue en perspective du composé **3a**. Numérotage arbitraire.

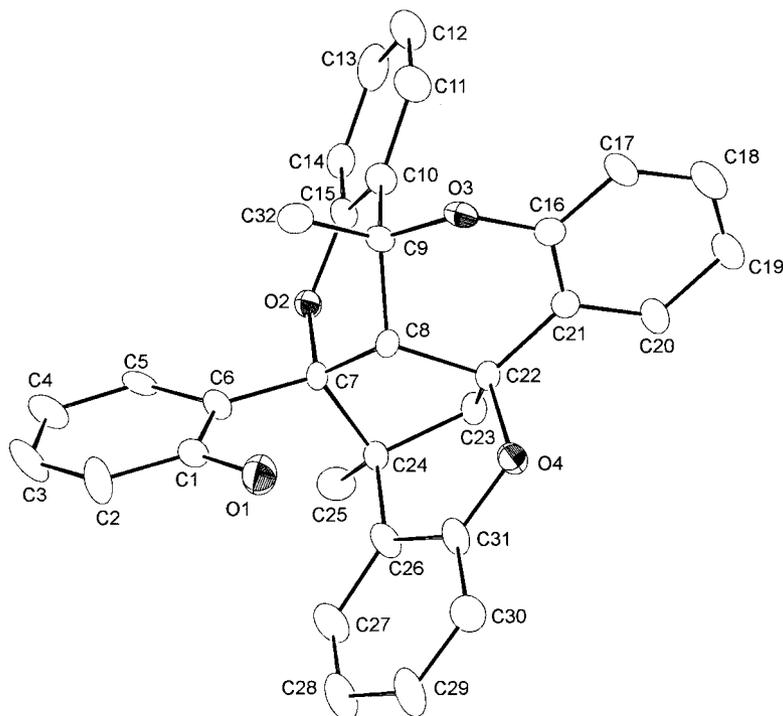


Fig. 2. Vue en perspective du composé **4a**. Numérotage arbitraire.

s'effectue entre les sommets C(4),C(4') (**10** et **11**) ou C(4),C(2') (**12** et **13**) (schémas 4 et 5). 2) A partir de chacun de ces biflavènes, on peut alors proposer l'évolution représentée sur ces schémas. Ainsi **2** et **3** seraient formés à partir des 4,4'-biflavènes de configuration 'thréo' **10** et *méso* **11** (schéma 4) et **4** et **5** à partir des 4,2'-biflavènes de configuration 'érythro' **13** et 'threo' **12** (schéma 5).

Ces biflavènes peuvent par protonation conduire aux carbocations **10'**, **11'**, **13'** et **12'** qui subissent alors deux additions nucléophiles intramoléculaires successives, la première à partir de l'éther d'énol ou de son homologue comme réactif nucléophile pour donner les intermédiaires **10''**, **11''**, **13''** et **12''** et la seconde à partir d'un groupe OH phénolique.

Si cette proposition mécanistique rend bien compte de l'obtention des trois composés **2–4** isolés, elle ne permet toutefois pas d'expliquer les proportions de chacun d'eux. De façon habituelle, un composé 'érythro' est plus stable qu'un composé 'thréo', et ceci pourrait rendre compte de la formation privilégiée de **4** à partir d'un 4,2'-biflavène. En ce qui concerne la proportion majoritaire de **2** par rapport à **3**, il faudrait admettre que l'isomère 'thréo' est plus abondant que l'isomère 'érythro'-*méso*. A l'examen du *schema 4*, on peut noter que la conformation que doit prendre l'isomère *méso* pour donner lieu à la cyclisation, est plus contrainte que la conformation de l'isomère 'thréo', ce qui pourrait expliquer la formation privilégiée de **2**. Mais comme on ne peut pas isoler les 4,4'- ou 4,2'-biflavènes, précurseurs des produits **2–4** car ils possèdent un groupement OH phénolique qui donne lieu à la formation des produits

Schéma 4

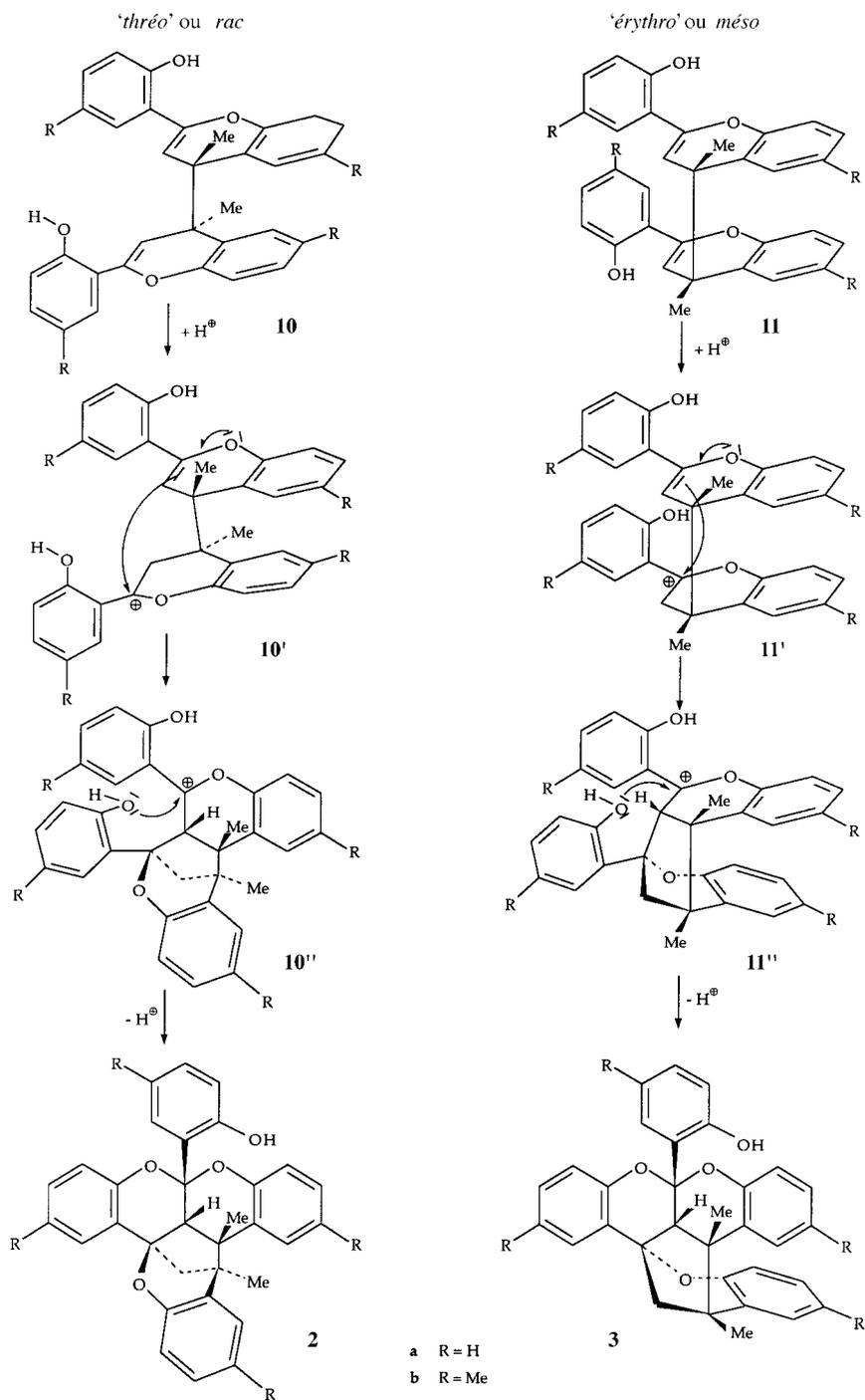
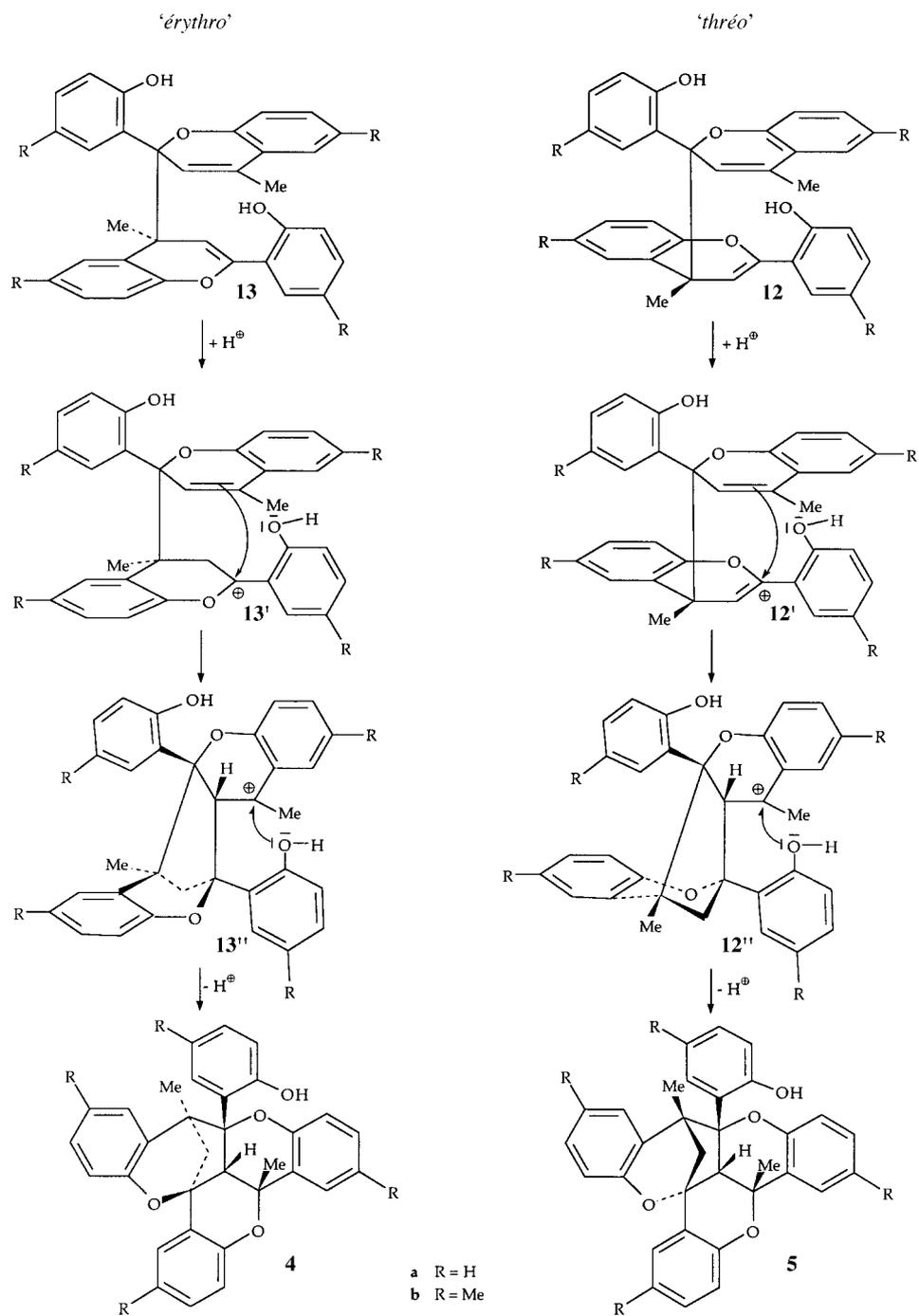


Schéma 5



finaux, nous ne savons pas quelles sont les proportions relatives des isomères ‘*érythro*’ et ‘*thréo*’ intermédiaires.

En conclusion, la réduction chimique par le Zn en présence de HCl en milieu MeCN des chlorures de 2-aryl-4-méthyl-1-benzopyrylium **1** porteurs d’un groupe OH en position C(2’) conduit *via* une réaction rapide effectuée à température ambiante à un mélange de molécules heptacycliques diastéréoisomères qui résultent d’une évolution des 4,4’- et 4,2’-biflavènes intermédiaires. La dernière étape de cette évolution est due à la présence du groupement OH dans le squelette des chlorures de flavylium de départ.

Partie expérimentale

1. *Généralités*: P.f.: *Kofler*; non corrigés. IR (cm⁻¹): *Bruker-Spectrospin IFS 45*. RMN: *Bruker-Spectrospin AC 200*; ¹H à 200 MHz, ¹³C à 50 MHz; solvant CDCl₃; déplacements chimiques δ en ppm par rapport au SiMe₄, constantes de couplage *J* en Hz. Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyses du CNRS à Vernaison, France. Les sels de flavylium **1a** et **1b** ont été préparés selon une méthode décrite antérieurement [18]. CCM anal.: plaques prêtes à l’emploi *Merck 5567*, gel de silice *60 F₂₅₄*; épaisseur 0,2 mm. CCM prép.: plaques en verre *Pyrex* (20 cm × 20 cm), gel de silice *Merck 7747 60 PF₂₅₄*, épaisseur 3 mm.

2. *Composés 2–4: Mode opératoire général*. Au sel de flavylium **1** (15 mmol) en suspension dans MeCN/HCl 4N 1:1 (140 ml), on ajoute du Zn en poudre (4g), (→ soln. brun-rouge). Le mélange est agité à 20° pendant 2 h (→ soln. décolorée et apparition d’un solide blanc); puis traité par CHCl₃ (150 ml). La soln. obtenue est filtrée pour éliminer Zn en excès et la phase aq. extraite avec CHCl₃. Les phases org., lavées plusieurs fois au H₂O, séchées (Na₂SO₄), puis évaporées, conduisent à un solide résiduel incolore qui est soumis à la CCM prép. (gel de silice, CHCl₃/toluène 1:1). Les zones prélevées sont extraites au EtOH, et chaque produit est soumis à l’analyse élémentaire et par IR et RMN (les produits sont décrits par ordre décroissant des *R_f*).

2-[6,11a,c-11b,16a-Tétrahydro-t-6,c-16a-diméthyl-t-6,11a-méthano-5aH-(di[2,3:4,3’][1]benzopyrano)[4,3-b:3,2’-c][1]benzoxépin-r-5a-yl]phénol (= 2-[4bR*,9bR*,15S*,15aS*,15bS*]-4b,15,15a,15b-Tétrahydro-4b,15-diméthyl-9b,15-méthano-9bH-5,10,16-trioxadibenzo[b,f]pleiadén-15a-yl]phénol; **4a**): Rdt. 20% (0,71 g). *R_f* 0,66. P.f. 216° (acétone/H₂O 6:4). Les monocristaux destinés à l’étude radiocristallographique sont obtenus à partir d’une soln acétone/H₂O 6:4. Le produit **4a** cristallise avec une molécule d’acétone. IR: 3255 (OH). RMN-¹H¹): 1,46 (s, Me); 1,72 (s, Me); 2,05 (d, ²J = 12,9, 1 H); 2,50 (dd, ²J = 12,8, ⁴J = 1,8, 1 H); 4,03 (d, ⁴J = 1,8 CH(11b)); 6,25–7,35 (m, 16 H arom.); 8,97 (s, OH). RMN-¹³C¹): 16,85 (q, J = 126,8, Me); 30,25 (q, J = 126,8, Me); 43,50 (t, J = 133,8, CH₂(17)); 52,95 (s, C(6)); 58,05 (d, J = 134,5, CH(11b)); 74,90 (s, C quat.); 79,80 (s, C quat.); 115,65–156,50 (21 signaux, 24 C arom.). Anal. calc. pour C₃₂H₂₆O₄: C 81,01, H 5,48, O 13,51; tr.: C 80,52, H 5,63, O 13,29.

2-[10b,c-10c,16,16a-Tétrahydro-t-16,c-16a-diméthyl-t-10b,16-méthano-5aH-(di[2,3:2’,3’][1]benzopyrano)-[4,3-b:3’,4’-c][1]benzoxépin-r-5a-yl]phénol (= 2-[5aR*,10aS*,15bS*,15cR*,16S*]-10a,15b,15c,16-Tétrahydro-15b,16-diméthyl-5a,1b-méthano-5aH-5,10,11-trioxabenzof[5,6]cyclohepta[1,2,3-fg]naphthacén-10a-yl]phénol; **2a**): Rdt. 50% (1,77 g). *R_f* 0,36. P.f. 268° (acétone). RMN-¹H¹): 1,09 (s, Me); 1,21 (s, Me); 1,97 (d, ²J = 12,5, 1 H); 2,50 (dd, ²J = 12,5, ⁴J = 1,3, 1 H); 3,71 (d, ⁴J = 1,3, CH(10c)); 6,60–7,40 (m, 15 H arom.); 7,45 (s, 1 OH); 7,54 (dd, 1 H arom.). RMN-¹³C¹): 20,25 (q, J = 127,5, Me); 25,45 (q, J = 128, Me); 44,05 (t, J = 128,9, CH₂(17)); 47,90 (s, C(16) ou C(16a)); 53,90 (s, C(16) ou C(16a)); 56,30 (d, J = 134, CH(10c)); 80,40 (s, C(10b)); 104,0 (s, C(5a)); 116,7–131,0 (20 signaux, 20 C arom.); 150,2–155,1 (4 s, 4 C arom. liés à un atome de O).

2-[10b,c-10c,16,16a-Tétrahydro-c-16,c-16a-diméthyl-c-10b,16-méthano-5aH-(di[2,3:2’,3’][1]benzopyrano)-[4,3-b:3’,4’-c][1]benzoxépin-r-5a-yl]phénol (= 2-[5aR*,10aR*,15bR*,15cS*,16S*]-10a,15b,15c,16-Tétrahydro-15b,16-diméthyl-5a,16-méthano-5aH-5,10,11-trioxabenzof[5,6]cyclohepta[1,2,3-fg]naphthacén-10a-yl]phénol; **3a**): Rdt. 8% (0,28 g). *R_f* 0,17. P.f. 170° (EtOH abs./éther de pétrole 3:7). IR: 3270 (OH). RMN-¹H¹): 1,42 (s, Me); 1,75 (s, Me); 2,50 (d, ²J = 12,8, 1 H); 2,72 (d, ²J = 12,8, 1 H); 3,45 (s, CH); 6,40–6,95 (m, 10 H arom.); 7,18 (s, OH); 7,15–7,40 (m, 6 H arom.). RMN-¹³C¹): 19,70 (q, J = 127,0, Me); 27,25 (q, J = 127,5, Me); 41,20 (t, J = 128, CH₂(17)); 47,0 (s, C(16) ou C(16a)); 50,55 (s, C(16) ou C(17a)); 56,60 (d, J = 133, CH(10c)); 79,65 (s, C(10b)); 103,40 (s, C(5a)); de 114,70–132,40 (20 signaux, 20 C arom.); 150,40–154,90 (4 s pour 4 C arom. liés à un atome de O). Anal. calc. pour C₃₂H₂₆O₄: C 81,01, H 5,48, O 13,51; tr.: C 80,75, H 5,32, O 13,39 (le composé cristallise avec une molécule d’éthanol).

4-Méthyl-2-[6,11a,c-11b,16a-tétrahydro-2,4,6,8,13,c-16a-pentaméthyl-t-6,11a-méthano-5aH-(di[2,3:4',3']-[1]-benzopyrano)[4,3-b:3',2'-c][1]benzoxépin-r-5a-yl]phénol (= 4-Méthyl-2-[4bR*,9bR*,15S*,15aS*,15bS*]-4b,15,15a,15b-tétrahydro-3,4b,8,13,15-pentaméthyl-9b,15-méthano-9bH-5,10,16-trioxadibenzo[b,l]pleiadén-15a-yl]phénol; **4b**): Rdt. 21% (0,83 g). R_f 0,61. Pf. 210° (acétone/H₂O 1:1). IR: 3245 (OH). RMN-¹H¹): 1,55 (s, Me); 1,75 (s, Me); 2,01 (d, ²J = 12,7, 1 H); 2,15 (s, Me); 2,30 (s, Me); 2,40 (s, 2 Me masquant l'une des raies de la deuxième branche du système AB de CH₂(17)); 4,02 (d, ⁴J = 1,9, CH(11b)); 6,40–7,75 (m, 12 H arom.); 9,01 (s, OH). RMN-¹³C¹): 16,70 (q, Me); 20,30 (q, Me); 20,40 (q, Me); 21,60 (q, Me); 21,70 (q, Me); 30,50 (q, Me); 43,65 (t, CH₂(17)); 53,05 (s, C(6)); 58,20 (d, CH(11b)); 75,05 (s, C quat.); 80,50 (s, C quat.); 115,0–155,0 (24 signaux, 24 C arom.). Anal. calc. pour C₃₆H₃₄O₄: C 81,51, H 6,41, O 12,07; tr.: C 81,13, H 6,37, O 12,03.

4-Méthyl-2-[10b,c-10c,16,16a-tétrahydro-2,9,14,t-16,c-16a-pentaméthyl-t-10b,16-méthano-5aH-(di[2,3:2',3']-[1]benzopyrano)[4,3-b:3',4'-c][1]benzoxépin-r-5a-yl]phénol (= 4-Méthyl-2-[5aR*,10S*,15bS*,15cR*,16S*]-10a,15b,15c,16-tétrahydro-2,7,14,15b,16-pentaméthyl-5a,16-méthano-5aH-5,10,11-trioxabenzof[5,6]cyclohepta-[1,2,3-fg]naphthacén-10a-yl]phénol; **2b**): Rdt. 50% (1,98 g). R_f 0,33. Pf. 261° (acétone). IR: 3255 (OH). RMN-¹H¹): 1,25 (s, Me); 1,32 (s, Me); 2,00 (d, ²J = 12,5, 1 H); 2,11 (s, Me); 2,25 (s, Me); 2,35 (s, 2 Me masquant l'une des transitions de la deuxième branche du système AB de CH₂(17)); 3,62 (d, ⁴J = 1,3, CH(10c)); 6,70–7,30 (m, 12 H arom.); 7,48 (s, OH). RMN-¹³C¹): 20,40 (q, Me); 20,80–21,20 (4 q 4 Me); 25,50 (q, Me); 44,35 (t, CH₂(17)); 46,90 (s, C(16) ou C(16a)); 54,0 (s, C(16) ou C(16a)); 56,20 (d, CH(10c)); 80,60 (s, C(10b)); 104,4 (s, C(5a)); 104,40–132,75 (20 signaux, 20 C arom.); 148,10–153,10 (4 s, 4 C arom. liés à un atome de O). Anal. calc. pour C₃₆H₃₄O₄: C 81,51, H 6,41, O 12,07; tr.: C 81,13, H 6,37, O 12,03.

Tableau. Données physiques et cristallographiques pour **3a** et **4a**

| | 4a | 3a |
|---|--|--|
| Formule | C ₃₅ H ₃₂ O ₅ | C ₃₄ H ₃₂ O ₅ |
| M_R | 532,6 | 520,6 |
| Système cristallin | monoclinique | monoclinique |
| Groupe d'espace | $P2_{1/m}$ | $P2_{1/m}$ |
| a [Å] | 9,510 (6) | 10,511 (3) |
| b [Å] | 31,000 (9) | 13,529 (2) |
| c [Å] | 9,652 (5) | 18,909 (9) |
| β [°] | 103,98 (6) | 90,07 (2) |
| V [Å ³] | 2761,2 (8) | 2686 (1) |
| Z | 4 | 4 |
| D_{calc} [g · cm ⁻³] | 1,281 | 1,287 |
| Forme, couleur | parallélépipèdes, blancs | parallélépipèdes, blancs |
| Température [K] | 293 | 293 |
| Diffractomètre | Enraf Nonius CAD4 | Enraf Nonius CAD4 |
| Radiation | MoK α | MoK α |
| Longueur d'onde [Å] | 0,71073 | 0,71073 |
| Monochromateur | graphite | graphite |
| μ (MoK α) [cm ⁻¹] | 0,791 | 0,797 |
| Mode de balayage | θ - 2θ | θ - 2θ |
| Limites h,k,l | 0,11/0,36/ ± 11 | 0,12/0,16/ ± 22 |
| Limites en 2θ [deg] | 2–50 | 2–50 |
| No. de réflexions uniques | 4545 | 4457 |
| $I \geq n\sigma(I)$ | $n = 3, 1846$ | $n = 6, 2831$ |
| R_{int} | 0,034 | 0,023 |
| No. variables | 470 | 457 |
| $R(F)$ | 0,0768 | 0,047 |
| $R_w(F)$ | 0,0865 | 0,068 |
| 'G.O.F.' | 0,684 | 1,796 |
| $\Delta\rho$ | 2,01 | 0,21 |
| $\Delta\rho, e\text{Å}^{-3}$ (min, max) | – 0,153, 0,788 | – 0,814, 0,00 |
| facteur pondéré | 0,070 | 0,070 |

4-Méthyl-2-[10b,c-10c,16,16a-tétrahydro-2,9,14,c-16,c-16a-pentaméthyl-c-10b,16-méthano-5aH-(di[2,3:2',3']-[1]benzopyrano)[4,3-b:3',4'-c][1]benzoxépin-r-5a-yl]phénol (= 4-Méthyl-2-[5aR*,10R*,15bR*,15cS*,16S*]-10a,15b,15c,16-tétrahydro-2,7,14,15b,16-pentaméthyl-5a,16-méthano-5aH-5,10,11-trioxabenzof[5,6]cyclohepta-[1,2,3-fg]naphthacén-10a-yl]phénol; **3b**): Rdt. 10% (0,40 g). R_f 0,19. Pf. 168° (EtOH abs/éther de pétrole 3 : 7). IR: 3248 (OH). RMN-¹H: 1,50 (s, Me); 1,85 (s, Me); 2,26 (s, Me); 2,30 (s, Me); 2,40 (s, Me); 2,55 (d, ²J = 12,7, 1 H); 2,70 (dd, ²J = 12,7, ⁴J = 1,4, 1 H); 3,60 (d, ⁴J = 1,4, 1 H); 6,40–6,95 (m, 9 H arom.); 7,02 (s, OH); 7,10–7,50 (m, 3 H arom.). RMN-¹³C: 19,90 (q, Me); 21,20, 21,40, 21,50, 21,70 (4 Me); 27,40 (q, Me); 41,30 (t, CH₂(17)); 47,60 (s, C(16) ou C(16a)); 50,80 (s, C(16) ou C(16a)); 56,90 (d, CH(10c)); 79,90 (s, C(10b)); 103,90 (s, C(5a)); 114,0–136,0 (20 signaux, 20 C arom.); 149,9–154,30 (4 s, 4 C arom. liés à un atome de O). Anal. calc. pour C₃₆H₃₄O₄: C 81,51, H 6,41, O 12,07; tr.: C 81,02, H 6,28, O 12,02.

3. *Déterminations des structures des composés 3a et 4a par diffraction des rayons X.* Le composé **4a** cristallise avec une molécule d'acétone et le composé **3a** avec une molécule de EtOH. Les conditions de mesure et des résultats expérimentaux sont résumés dans le *Tableau*. Un monocristal a été monté sur diffractomètre automatique (*Enraf-Nonius CAD-4*). La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_{α} du molybdène (λ 0,71073 Å). Les structures ont été déterminées à l'aide des méthodes directes en utilisant le programme MULTAN [19] et par synthèses de *Fourier*. L'absorption très faible a été négligée. Les derniers cycles d'affinement ont été conduits en affinant les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes pour tous les atomes non-H. La contribution des atomes H a été incluse en affinant les facteurs d'agitation thermique isotropes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Jolibois, J. Vebrel, L. Ouahab, A. Boulif, D. Grandjean, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 254.
- [2] G. A. Reynolds, J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3616.
- [3] G. A. Reynolds, J. A. Van Allan, T. H. Regan, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3772.
- [4] L. Jurd, A. C. Waiss, Jr., *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2801.
- [5] T. G. C. Bird, B. R. Brown, I. A. Stuart, A. W. R. Tyrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 1831.
- [6] L. Jurd, J. N. Roitman, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 57.
- [7] A. C. Waiss, L. Jurd, *Chem. Ind.* **1968**, 743.
- [8] K. G. Marathe, M. T. Saindane, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2821.
- [9] K. G. Marathe, M. T. Saindane, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1011.
- [10] J. W. Clark-Lewis, E. J. Mc Garry, A. H. Ilsley, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 865.
- [11] J. W. Clark-Lewis, E. J. Mc Garry, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 819.
- [12] J. G. Sweeny, G. A. Iacobucci, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2923.
- [13] B. R. Brown, I. A. Stuart, A. W. R. Tyrell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 2563.
- [14] N. A. R. Hatam, W. G. Nacy, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4455.
- [15] R. S. Subramanian, K. K. Balasubramanian, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6797.
- [16] C. H. Chen, J. J. Doney, G. A. Reynolds, D. F. Saeva, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2757.
- [17] B. R. Brown, A. W. R. Tyrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1963.
- [18] H. Jolibois, F. Theobald, J. Vebrel, A. Laarif, C. Devin, *J. Chem. Res. Synop.* **1986**, 56; *ibid. (M)* **1986**, 746.
- [19] Molen (Molecular Structure *Enraf-Nonius*), Enraf-Nonius, DERFT, The Netherlands, 1990.

Reçu le 25 février 1999