

Colette Deschamps-Vallet*, Jean-Baptiste Ilotsé,
Michèle Meyer-Dayan et Darius Molho

Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés,
Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon,
75231 Paris, Cedex 05, France
Reçu le 9 Juillet 1980

Les perchlorates de phényl-3 benzopyrylium-1 (**1a**) et (**1i**) réagissent exclusivement en position 2 avec l'éthanol et l'alcool isopropylique pour donner les acétals mixtes **2a**, **3a** et **3i**. En présence de *N*-nucléophiles, les sels **1a** et **1b** donnent avec l'ammoniaque les amines secondaires symétriques **4a** et **4b** ou bis(phényl-3 2*H* benzopyrann-1 yl-2)amines, tandis qu'avec les amines aliphatiques en solution aqueuse il se forme les bis-acétals **5a** et **5b** ou oxy-2,2' bis(phényl-3 2*H* benzopyrannes-1). Ces mêmes dérivés **5a** et **5b** sont obtenus dans diverses autres conditions acides.

J. Heterocyclic Chem., **19**, 97 (1982).

Les sels de phényl-3 benzopyrylium-1 ou sels d'isoflavylum du type **1**, appelés aussi parfois isoanthocyanidines (1), bien que n'ayant pas encore été rencontrés à l'état naturel, pourraient constituer un point de départ vers la formation de composés isoflavoniques, isolés pour la plupart de Légumineuses à des degrés d'oxydation divers (isoflavones, isoflavènes-3, isoflavannes, isoflavanols-4, phényl-3 coumarines, coumestannes, ptérocarpannes et roténoïdes) (2).

Nombre de ces composés sont doués d'activité biologique: oestrogène, fongicide, insecticide.

Les sels d'isoflavylum sont peu connus (3): le perchlorate de méthoxy-7 isoflavylum (**1c**) a été obtenu par Anirudhan et Whalley (4) après une transformation en plusieurs étapes de la méthoxy-7 isoflavone. Le composé **1a** a été préparé par une réaction de Grignard sur la chromanone-3 (5). C'est seulement en 1972 qu'a été mise au point une méthode de synthèse totale des sels de benzopyrylium-1 monosubstitués en 3 et, plus particulièrement, du perchlorate de phényl-3 benzopyrylium (**1a**) (6). Nous avons par la suite, étendu cette méthode aux dérivés substitués sur l'homocycle, par condensation de l'acétal diméthylque du phénylacétaldéhyde avec divers benzaldéhydes *ortho*-hydroxylés (7). (Voir tableau).

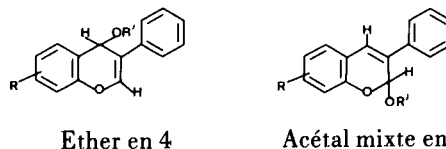
1d	OCH ₃ -6	Jaune	170	90	OCH ₃ -5
1e	OH-7	Rouge	208	20	OH-4
1f	OH-6	Marron	194	80	OH-5
1g	C ₆ H ₅ -5,6	Marron	204	85	C ₆ H ₅ -5,6
1h	C ₆ H ₅ -7,8	Jaune	215	80	C ₆ H ₅ -3,4
1i	Cl-6	Violet	170	100	Cl-5

Comme tous les sels d'oxonium, les sels d'isoflavylum possèdent une lacune électronique différemment localisée.

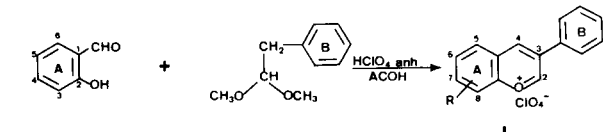
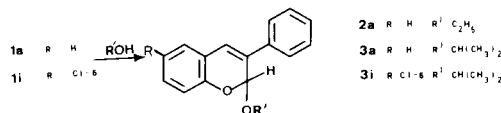
Dans la série flavylum (phényl-2 benzopyrylium-1) il a été démontré que la position réactive dépend de l'agent nucléophile et se trouve localisée tantôt en 2 (8), ou en 2 et 4 (9-11), ou tantôt en 4 (12,13). Dans la série isoflavylum, le position 2 semble la plus réactive (14,15), cependant nous avons voulu vérifier si la présence de substituants ne modifiait pas la position du site réactionnel.

I. Action de *O*-nucléophiles.

Nous avons fait réagir l'alcool éthylique et isopropylique sur le perchlorate d'isoflavylum **1a**, puis l'alcool isopropylique sur **1i**. Par rapport à ces nucléophiles, on pouvait s'attendre à la formation de composés de type éther en 4 ou acétal mixte en 2.



Cependant, l'analyse des spectres ir, de rmn et de masse, effectués sur les composés résultants, montre que ce sont les structures acétals mixtes **2a**, **3a** et **3i** qui se sont formées.



No.	Substituant R	Couleur	Tableau Fusion ^o	Rdt %	Réf.	Aldéhyde salicylique de départ
1a		Jaune	148	70	(5,6)	
1b	OCH ₃ -8	Marron	175	75		OCH ₃ -3
1c	OCH ₃ -7	Brun	220	67	(4)	OCH ₃ -4

Le maximum d'absorption uv pour **2a** et **3a** se situe vers 289 nm valeur voisine de celle observée pour le méthoxy-2 isoflavène-3 (15).

Dans l'infrarouge, les fréquences observées (1630, 1600 et 1590 cm^{-1}) pour les composés **2a**, **3a** et **3i** attestent la présence de la double liaison en 3,4. Dudley et coll. (16) ainsi que Maitte et coll. (17), situent à 1665 cm^{-1} la bande due à l'absorption du groupement vinyl-éther $\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$ de l'isoflavène-2 obtenu en mélange avec l'isoflavène-3. Pour l'isoflavène-3, ils indiquent les fréquences 1635, 1618 et 1591 cm^{-1} .

En rmn, pour les composés **2a** et **3a**, apparaît un singulet à 6,06 ppm, lequel est plus déblindé (6,30 ppm) dans le cas de **3i**.

L'analyse des données de rmn exposées ci-dessus confrontées avec celles publiées par Whalley et coll. (18,4), puis par Dudley et coll. (16), à propos du méthoxy-7 isoflavène-2 et de son isomère isoflavène-3, est en accord avec la structure d'acétals mixtes. En effet, ces auteurs indiquent 3,55 ppm pour le CH_2 benzylique de l'isoflavène-2 et 5,09 ppm pour le CH_2 *O*-méthylénique de l'isoflavène-3; si l'on admet qu'une gem-substitution par un groupement alkoyle doit avoir une influence déblindante, les valeurs 6,06 ppm pour **2a** et **3a** et 6,30 ppm pour **3i** observées doivent être attribuables au signal du proton en 2. Quant au proton en 4, il apparaît à des champs plus faibles. Dans le cas de **2a** et **3a**, il est inclus dans le massif complexe dû aux protons aromatiques compris entre 6,90 et 7,70 ppm. L'intégration de ce massif correspond bien à 10 protons. Pour **3i**, ce proton se détache à 6,90 ppm sous forme de singulet.

D'autre part, l'absence de couplage allylique entre les protons en 2 et 4 laisse penser que ces protons sont coplanaires, ce qui situerait le groupement alkoyle en position axiale, dans la mesure où les courbes de Sternhell s'appliquent à ce type de molécule (19). Dans le cas d'une molécule plane comme le carbocation isoflavylum l'attaque nucléophile a lieu sur les deux faces conduisant à un mélange racémique dont chacun des énantiomères se présente sous la conformation OR-2 (ax).



Fragmentations principales en spectrométrie de masse des acétals mixtes **2a**, **3a** et **3i**.

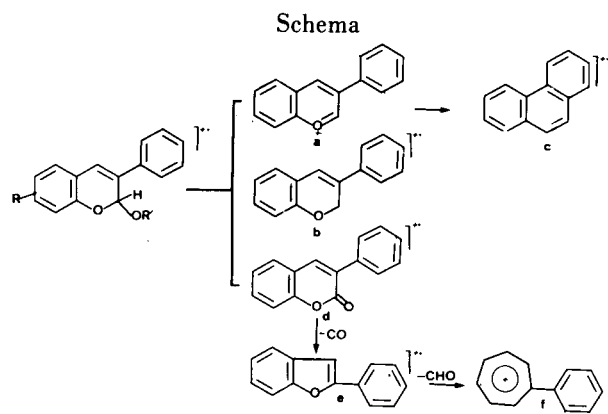
L'examen des spectres de masse de ces acétals mixtes fait apparaître un ion moléculaire M^+ peu abondant. Par contre, le pic correspondant à la formation du cation isoflavylum **a** après rupture de la liaison C/OR' représente le

pic de base. On observe un deuxième fragment **b** très abondant ($\sim 98\%$) lié à la formation de l'isoflavène.

Deux autres fragments importants sont également présents. L'un des fragments $\text{c m/e} = \text{M}^+ - 74$ ($\sim 40\%$), auquel on peut attribuer une structure phénanthrénique, est dû sans doute à un réarrangement du cation **a** avec une perte de CHO. La formation du cation radical phénanthréne a déjà été notée dans la fragmentation de sels de flavylum par Nilsson (20).

Par contre, l'autre ion $\text{f m/e} = \text{M}^+ - 87$ ($\sim 20\%$) provient de la phényl-3 coumarine **d** formée dans la chambre d'ionisation lors de la rupture de la liaison CO/R' . Cette dernière perd d'abord CO pour donner naissance au fragment phényl-2 benzofuranne **e**, lequel perd à son tour CHO pour former un ion $\text{M}^+ - 87$ pour lequel on peut proposer la structure phényltropylium **f**.

La fragmentation de l'acétal mixte chloré **3i** est identique à celle du composé non substitué **3a**, ce qui implique le remplacement du chlore par un hydrogène. Ce fait a été observé pour des benzofurannes chlorés sur l'homocycle (21). (Voir schéma).



Fragmentations principales en spectrométrie de masse des acétals mixtes **2a**, **3a** et **3i**.

La fragmentation des composés **2a**, **3a** et **3i** caractérisée par la formation du cation isoflavylum après la rupture de la liaison C/OR' , puis celle de la phényl-3 coumarine après clivage CO/R' en chambre d'ionisation, prouve sans ambiguïté que les groupements alkoxy se situent bien en position 2. En effet, si l'on avait une structure de type éther en 4, on observerait probablement une fragmentation de type rétro-Diels-Alder.

II. Action de *N*-nucléophiles.

1-Historique.

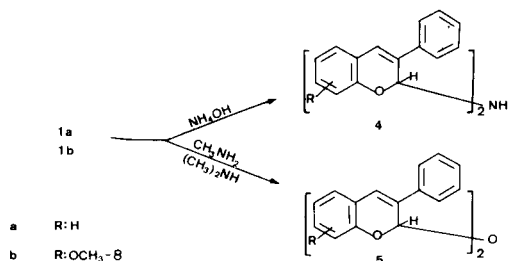
Les sels de pyrylium réagissent avec les *N*-nucléophiles tels que l'ammoniaque et les amines primaires pour former des pyridines et des sels de pyridinium (22-24). Avec les amines primaires aliphatiques, il se forme des *N*-alkylpyridines (25). Avec les sels de flavylum, de telles réactions, impliquant le passage par des formes imino-

énoliques, ne sont pas observées; l'action de la diméthylaniline donne lieu à la formation de produits de condensation en 4 (26,12,13,27). Certains sels de benzopyrylium di-substitués en 2 et 3 réagissent avec la diméthylaniline en solution aqueuse pour former des bases aminées en 2 (28). Enfin, en 1978, Oluwadiya et Whalley décrivent un dérivé d'addition nucléophile en 2 de la *N*-diisopropylamine sur le perchlorate de méthoxy-7 isoflavylum (29).

2-Action de l'ammoniaque et des amines aliphatiques.

L'action de l'ammoniaque sur les perchlorates d'isoflavylum **1a** et **1b** donne lieu à la formation des composés **4a** et **4b**, bis(phényl-3 *2H* benzopyranne-1 yl-2)amines ou bis(isoflavène-3 yl-2)amines.

Avec la méthylamine et la diméthylamine en solution aqueuse, il se forme les oxy-2,2' bis (phényl-3 *2H* benzopyranne-1) ou oxy-2,2' bis (isoflavènes-3) (**5a**) et (**5b**).



3-Propriétés spectrales des composés **4a**, **4b**, **5a** et **5b**.

Ils ont leur maximum d'absorption à la même longueur d'onde que les isoflavènes-3 correspondants (30,31).

Les spectres dans l'infrarouge présentent une série de trois bandes (1630, 1610 et 1580 cm⁻¹). Ces fréquences, du même ordre que celles observées dans le cas des acétals mixtes, sont attribuables à l'absorption de la double liaison éthylénique en 3-4 d'une structure de type phényl-3 *2H* benzopyranne-1. Pour les composés **4a** et **4b**, la bande caractéristique du système NH apparaît à 3400 cm⁻¹.

En rmn, les dérivés **4a** et **4b** présentent un singulet à 6,85 ppm et un multiplet centré à 6,30 ppm. En se référant aux données des acétals mixtes **2a** et **3a**, on peut attribuer le singulet à 6,85 ppm à la résonance du proton en 4, et le multiplet centré à 6,30 ppm, valeur voisine de 6,06 ppm, aux protons en 2 et 2' couplés avec l'H du système NH; celui-ci est visible sous forme d'un triplet mal résolu à 4,30 ppm. Des valeurs du même ordre pour les protons en 4 (6,68 ppm) et en 2 (6,25 ppm) ont été signalées par Oluwadiya et Whalley dans le cas du *N*-diisopropyl-amino-2 méthoxy-7 isoflavène-3 (29).

Les oxy-2,2' bis(phényl-3 *2H* benzopyranne-1) (**5a**) et (**5b**) présentent un singulet unique plus déblindé à 6,83 ppm dû proton en 2 et un massif complexe de protons aromatiques dans lequel est inclus le proton en 4.

Ainsi le comportement en rmn de ces quatre composés présente les mêmes caractéristiques que celles des acétals

mixtes déjà décrits. Là encore, la réaction se fait sur le carbone 2, le plus réactif.

Leur fragmentation en spectrométrie de masse est très voisine de celle des acétals mixtes précédemment décrits. Là aussi, le pic moléculaire M⁺ est peu abondant. Par contre, le pic dû à la formation du cation isoflavylum **a** représente le pic de base 100%.

Comme dans le cas des acétals mixtes, un deuxième pic correspondant à la formation d'isoflavène-3, **b**, apparaît très intense (~90%). On observe d'autres fragments moins importants liés respectivement à la formation, dans la chambre d'ionisation, du dérivé azoté ou de la coumarine **d** (40%) pour les amines **4a** et **4b** et, à celle de la phényl-3 coumarine **d** (56%) dans le cas du bis-acétal **5a**.

Le fragment de structure phénanthrénique **c**, dû au réarrangement du cation isoflavylum est également présent dans le cas de **5a** (85%).

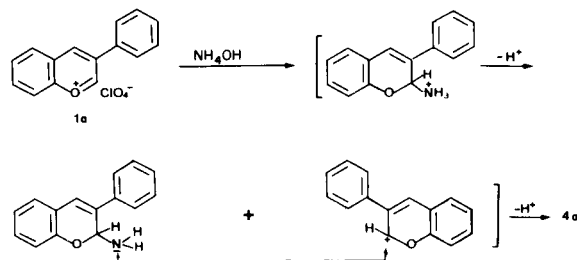
Signalons, d'autre part, qu'en procédant à une sublimation des bis-acétals **5a** et **5b**, nous obtenons un mélange d'isoflavène-3 et de phényl-3 coumarine correspondants, parfaitement identifiés par rmn.

4-Schéma réactionnel.

Le processus conduisant à la formation de ces dérivés peut être, dans son ensemble, assimilé à une attaque nucléophile sur le carbone en 2 du cation isoflavylum **1** par les agents présents dans le milieu. Les ions ainsi formés doivent par la suite perdre un proton, ce qui favorise l'addition d'un autre cation isoflavylum.

a) Formation des bis(phényl-3 *2H* benzopyranne-1 yl-2)amines (**4a**) et (**4b**).

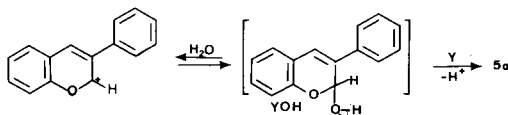
Leur formation dans l'ammoniaque est due à l'existence dans le milieu de molécules NH₃, en association avec des molécules d'H₂O. Dans ces conditions, NH₃, nucléophile plus puissant que H₂O, attaque sur le carbone 2 du cation isoflavylum **1** pour former un ion de type ammonium, lequel perd un proton pour donner un dérivé aminé. Celui-ci, grâce au doublet libre de l'azote, fixe une deuxième molécule d'isoflavylum: un proton est libéré pour donner naissance à l'amine secondaire symétrique de type **4**.



b) Formation des oxy-2,2' bis (phényl-3 2H benzopyranes-1) (**5a**) et (**5b**).

Dans ce cas, on doit admettre que H₂O joue le rôle du nucléophile, les amines, bases faibles, étant en solution aqueuse, sinon l'on isolerait des bis(isoflavène-3 yl-2) N-alkylamines.

Il se forme, dans ces conditions, la pseudo-base YOH, laquelle subit un clivage électrofuge du proton du groupe hydroxyle, puis fixe une deuxième molécule d'isoflavylum.



Les mêmes dérivés **5a** et **5b** sont obtenus en traitant les perchlorates d'isoflavylum **1a** et **1b** par l'acide acétique aqueux ou par un mélange isopropanol-acide chlorhydrique à 30%. Le mécanisme dans ces conditions est sans doute analogue à celui de la préparation des éthers oxydes en milieu protoné. La pseudo-base étant en équilibre avec le carbocation Y, il s'effectue une addition de ce dernier sur la pseudo-base par un phénomène de substitution électrophile.

Nous avons également observé la formation d'un oxy-2,2' bis(isoflavène-3) lors de l'oxythallation du perchlorate d'isoflavylum (**1a**) par le trinitrate de thallium sous sa forme trihydratée dans le méthanol (32).

Il faut signaler qu'au moment où ce travail était réalisé, Oluwadiya et Whalley ont décrit une réaction de condensation -C-C- à partir du perchlorate de méthoxy-7 isoflavylum (**1c**) avec le diphenyl-1,3 propène-1. Dans des conditions analogues aux nôtres, ils n'observent pas la formation de bis-acétal (29).

En conclusion, cette étude permet de situer exclusivement en position 2 le site réactionnel des perchlorates de phényl-3 benzopyrylium-1 et de décrire de nouveaux composés de type amine secondaire symétrique et bis-acétal, dérivés du phényl-3 2H benzopyranne-1.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion non corrigés ont été pris sur un microscope à platine chauffante Kofler. Les spectres uv ont été effectués sur un spectrographe Beckman Acta C III en solution dans l'éthanol. Les spectres ir ont été enregistrés au moyen d'un appareil Perkin-Elmer 157 G en pastilles de bromure de potassium. Les données de rmn ont été mesurées avec des appareils Varian A 60 et Brücker WP 80 DS par D. Davoust. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne, et les constantes de couplage en Hz. La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet et m = multiplet. Les spectres de masse ont été déterminés par J.-P. Brouard sur un spectrographe Thomson-Houston THN 208. Les microanalyses ont été effectuées par le service de M. Dorme (Université P. et M. Curie).

Les perchlorates **1a**, **1b** et **1i** (7) sont obtenus respectivement par condensation de l'hydroxy-2 benzaldéhyde, l'o-vanilline et le chloro-5 benz-

aldéhyde avec l'acétal diméthylque du phénylacétaldéhyde en présence du réactif perchlorique (33).

Éthoxy-2 phényl-3 2H benzopyranne-1 ou éthoxy-2 isoflavène-3 (**2a**).

Ce composé est obtenu par dissolution du perchlorate d'isoflavylum (**1a**) (1 g, 0,003 mole) dans 70 ml d'éthanol. Après agitation la solution obtenue est jetée dans un erlenmeyer contenant 100 g de glace pilée. On extrait ensuite à l'éther. La phase organique, lavée, puis séchée sur sulfate de sodium sec, est concentrée sous vide. On obtient une huile jaune avec un rendement de 68%; rmn (deutériochloroforme): δ ppm 1,15-1,45 (m, 5H, OC₂H₅), 6,09 (s, 1H, H-2), 7,07-7,60 (m, 10H, 9H arom. + H-4); ir: ν cm⁻¹ 3040-3920 (-CH₂CH₃), 1630-1580 (C₃=C₄), 1210-1220 (C-O-C); spectre de masse: m/e (abondance relative) 252 (M⁺), 207 (a, 100), 208 (b, 97), 178 (c, 44), 222 (d, 94), 194 (e, 7), 165 (f, 28).

Méthyléthoxy-2 phényl-3 2H benzopyranne-1 ou isopropoxy-2 isoflavène-3 (**3a**) (34).

Ce composé est obtenu en remplaçant dans la technique précédente l'éthanol par le propanol-2. Il se présente sous forme de cristaux blancs, F = 64°, obtenus avec un rendement de 70%; uv (éthanol 95%): max nm 289; rmn (deutériochloroforme): δ ppm 1,10-1,30 (d, J = 6,5 Hz, 6H, 2CH₃), 4,04-4,45 (m, 1H, OCH), 6,06 (s, 1H, H-2), 6,93-7,68 (m, 10H, 9H arom. + H-4); ir: ν cm⁻¹ 2930 (groupe isopropyle), 1630, 1602 et 1585 (C₃=C₄), 1230 et 1260 (C-O-C); spectre de masse: m/e (abondance relative) 266 (13, M⁺), 207 (a, 100), 208 (b, 97), 178 (c, 35), 222 (d, 5), 194 (e, 5), 165 (f, 13).

Anal. Calculé pour C₁₈H₁₈O₂: C, 81,17; H, 6,81. Trouvé: C, 81,32; H, 6,79.

Chloro-6 méthyléthoxy-2 phényl-3 2H benzopyranne-1 ou chloro-6 isopropoxy-2 isoflavène-3 (**3i**).

Ce produit est obtenu sous forme de cristaux blancs avec un rendement de 80%, F = 220°, selon le même procédé que celui décrit précédemment, à partir du perchlorate de chloro-6 isoflavylum (**1i**) (1 g, 0,003 mole); rmn (deutériochloroforme): δ ppm 1,10-1,30 (d, J = 6,5 Hz, 6H, 2CH₃), 4,04-4,43 (m, 1H, OCH), 6,30 (s, 1H, H-2), 6,90 (s, 1H, H-4), 7,00-7,75 (m, 9H arom.); ir: ν cm⁻¹ 3080-2940 (groupe isopropyle), 1630-1580 (C₃=C₄), 1220 (C-O-C); spectre de masse: m/e (abondance relative) 299/301 (faible, M⁺), 241 (a 100), 243 (b, 80), 212 (c, 2), 258 (d, 25), 230 (e, 9), 222 (8), 207 (14), 178 (20), 165 (30).

Anal. Calculé pour C₁₈H₁₇O₂Cl: C, 71,87; H, 5,69; Cl, 11,78. Trouvé: C, 71,62; H, 5,49; Cl, 11,59.

Bis(phényl-3 2H benzopyranne-1 yl-2) amine ou bis(isoflavène-3 yl-2) amine (**4a**).

Dans un erlenmeyer contenant 100 mg (0,0003 mole) de perchlorate d'isoflavylum (**1a**), on ajoute 10 ml d'ammoniaque (21%). Le sel, sans se dissoudre, se transforme en cristaux blancs que l'on recristallise dans l'acétone, F = 210°; uv (éthanol 95%): max nm 292; rmn ¹H (DMSO-d₆): δ ppm 4,20-4,50 (t mal résolu, 1H, NH), 6,15-6,40 (m, 2H, H-2 et H-2'), 6,85 (s, 2H, H-4 et H-4'), 7,30-7,40 (m, 18H arom.); rmn ¹³C totalement et partiellement découplé (deutériopyridine, solvant et référence interne): δ ppm 81,7 (d, C₂); 117,7 (d, C₄); ir: ν cm⁻¹ 3400 (NH), 1630-1580 (C₃=C₄), 1220 (C-O-C); spectre de masse: m/e (abondance relative) 429 (70, M⁺), 237 (a, 100), 208 (b, 88), 222 (d, 40).

Anal. Calculé pour C₃₀H₂₂NO₂: C, 83,89; H, 5,40; N, 3,26. Trouvé: C, 84,04; H, 5,49; N, 3,40.

Bis(méthoxy-8 phényl-3 2H benzopyranne-1 yl-2) amine ou bis(méthoxy-8 isoflavène-3 yl-2) amine (**4b**).

Le perchlorate de méthoxy-8 isoflavylum (**1b**) (100 mg, 0,0003 mole) est traité par 10 ml d'ammoniaque selon le procédé ci-dessus. Le dérivé **4b** ainsi obtenu, après recristallisation dans l'acétone, se présente sous forme de cristaux blancs, F = 240°; uv (éthanol 95%): max nm 296; rmn (DMSO-d₆): δ ppm 3,98 (s, 3H, OCH₃), 4,60-4,90 (m, 1H, NH), 6,30-6,50 (d, J = 6,5 Hz, 2H, H-2 et H-2'), 6,85-7,65 (m, 16H, arom., H-4 et H-4'); ir: ν cm⁻¹ 3390 (NH), 1630-1580 (C₃=C₄), 1210 (C-O-C); spectre de masse: m/e (abondance relative) 489 (20, M⁺), 237 (a, 100), 238 (b, 91), 222 (b-CH₃-H,

76), 194 (e, 45), 165 (e-CHO, 41), 252 (d, 40).

Oxy-2,2' bis(phényl-3 *2H* benzopyranne-1) ou oxy-2,2' bis(isoflavène-3 yl-2) (**5a**) (34).

Deux techniques sont possibles: a) Dans un erlenmeyer contenant 100 mg (0,0003 mole) de perchlorate d'isoflavylum (**1a**), on ajoute 10 ml de méthylamine ou diéthylamine en solution aqueuse à 40%. Le sel se décolore peu à peu et il se forme des cristaux blancs, recristallisables dans l'acétone, $F = 240^\circ$; uv (éthanol 95%): max nm 282; rmn (DMSO- d_6): δ ppm 6,83 (s, 2H, H-2 et H-2'), 6,98-7,70 (m, 20H, 18H arom. + 2H, H-4 et H-4'); ir: $\nu_{cm^{-1}}$ 1580-1630 ($C_3=C_4$), 1220 (C-O-C); spectre de masse: m/e (abondance relative): 430 (62, M⁺), 207 (a, 100), 208 (b, 97), 178 (c, 85), 222 (d, 56), 194 (e, 65), 165 (f, 45).

Anal. Calculé pour $C_{30}H_{22}O_5$: C, 83,70; H, 5,45. Trouvé: C, 83,40; H, 5,92.

b) Le composé **5a** peut être aussi préparé en traitant 100 mg du sel **1a** par un mélange constitué de 10 ml d'eau et 2 ml d'acide acétique glacial. La solution est ensuite chauffée à ébullition pendant 2 à 3 minutes. Puis on laisse reposer à la température ambiante. Le sel se décolore et il se forme des cristaux blanc que l'on recristallise dans l'acétone.

Oxy-2,2' bis(méthoxy-8 phényl-3 *2H* benzopyranne-1) ou oxy-2,2' bis(méthoxy-8 isoflavène-3 yl-2) (**5b**).

Ce composé est préparé selon l'une ou l'autre des méthodes décrites pour **5a**, à partir du perchlorate de méthoxy-8 isoflavylum (**1b**) avec un rendement de 48%. Il se présente sous forme d'aiguilles blanches, recristallisables dans l'acétone, $F = 219^\circ$; uv (éthanol 95%): max nm 296; rmn (DMSO- d_6): δ ppm 3,90 (s, 3H, OCH₃), 6,83 (s, 2H, H-2 et H-2'), 6,90-7,50 (m, 18H, 16H arom. + 2H, H-4 et H-4'); ir: $\nu_{cm^{-1}}$ 2940-3040 (OCH₃), 1580-1630 ($C_3=C_4$), 1210 (C-O-C); spectre de masse: m/e (abondance relative) 490 (20, M⁺), 237 (a, 100), 238 (b, 94), 222 (b-CH₃-H⁺, 94), 194 (222-CO, 82), 165 (194-CHO, 81), 252 (d, 88), 224 (e, 56), 195 (e-CHO, 77).

Anal. Calculé pour $C_{32}H_{26}O_5$: C, 79,62; H, 6,24. Trouvé: C, 79,22; H, 6,55.

Remerciements.

Nous remercions MM. Bodo et Giraud pour d'utiles discussions. L'un de nous (J.B. I.) est reconnaissant au Ministère de l'Éducation nationale du Gabon pour l'aide qui lui a été accordée.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) F. Wessely et F. Prillinger, *Monatsch. Chem.*, **72**, 197 (1939).
- (2a) E. Wong in "the Flavonoids", J. B. Harborne, T. J. Mabry et H. Mabry, ed., Chapman and Hall Ltd, London, 1975, p. 743; (b) R. D. H. Murray, *Aromat. Heteroaromat. Chem.*, **5**, 496, (1977); (c) V. A. Bandyukova et A. L. Kazakov, *Khim. Prir. Soedin.*, 669 (1978).
- (3) H. Decker et Th. von Fellenberg, *Ber.*, **40**, 3815 (1907); R. J. W. Lefevre, *J. Chem. Soc.*, 450 (1934).
- (4) C. A. Anirudhan, W. B. Whalley et M. M. E. Badran, *J. Chem. Soc. C*, 629 (1966).
- (5) J. N. Chatterjea, B. K. Banerjee et K. Achari, *J. Indian Chem. Soc.*, **46**, 867 (1969).
- (6a) P. Bouvier, J. Andrieux et D. Molho, *Tetrahedron Letters*, 1023 (1974); (b) P. Bouvier, Thèse 3ème Cycle, Université P. et M. Curie, Paris VI (1974).
- (7a) J. B. Ilotsé, C. Deschamps-Vallet et D. Molho, *Bull. Mus. Nation. Hist. Nat.*, 3ème Sér., No. 508, Sci. phys.-chim., No. 17, 97 (1977); (b) J. B. Ilotsé, Diplôme d'Études Supérieures, Université P. et M. Curie, Paris

VI (1977).

(8) L. Jurd, *J. Org. Chem.*, **28**, 987 (1963); L. Jurd, *Tetrahedron*, **3**, 2884 (1973); L. Jurd et A. C. Waiss, *ibid.*, **2**, 1471 (1965).

(9) J. Andrieux, J. Aknin, B. Bodo, C. Deschamps-Vallet, M. Meyer-Dayan et D. Molho, *Bull. Soc. Chim. France*, 1967 (1976).

(10) J. Andrieux, B. Bodo, H. Cunha, C. Deschamps-Vallet, M. Meyer-Dayan et D. Molho, *ibid.*, 1975 (1976).

(11) G. A. Reynolds, J. A. van Allan et T. H. Regan, *J. Org. Chem.*, **32**, 3772 (1967).

(12) R. Wisinger et A. Luthiger, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 526 (1953).

(13) M. Blackburn, G. B. Sankey, A. Robertson et W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.*, 1573 (1957).

(14) M. M. E. Badran et W. B. Whalley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1389 (1976).

(15) P. Bouvier, J. Andrieux, H. Cunha et D. Molho, *Bull. Soc. Chim. France*, 1187 (1977).

(16) K. H. Dudley, R. C. Corley, H. Wayne-Miller et M. E. Wall, *J. Org. Chem.*, **32**, 2312 (1967).

(17) F. Baranton, G. Fontaine et P. Maitte, *Bull. Soc. Chim. France*, 4203 (1968).

(18) P. P. Mehta et W. B. Whalley, *J. Chem. Soc.*, 5327 (1963).

(19) S. Sternhell, *Quart. Rev.*, **23**, 236 (1969).

(20) E. Nilsson, *Ark. Kemi*, **30**, 393 (1969).

(21) J. Vebrel, M. Roche et J. Gore, *Org. Mass. Spectrom.*, **12**, 751 (1977).

(22) A. Baeyer et J. Piccard, *Ann. Chem.*, **384**, 208 (1911); *ibid.*, **407**, 332 (1914).

(23) A. T. Balaban et C. D. Nenitzescu, *Ann. Chem.*, **625**, 74 (1959).

(24) A. T. Balaban et C. Toma, *Tetrahedron*, Suppl. 7, **22**, 1 (1966).

(25) C. Toma et A. T. Balaban, *ibid.*, Suppl. 7, **22**, 9 (1966).

(26) R. L. Schriener et J. A. Shotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3622 (1952).

(27) E. T. Ostensen, *Acta Chem. Scand.*, **B 29**, 787 (1975).

(28) H. R. Hensel, *Ann. Chem.*, **611**, 97 (1958).

(29) J. O. Oluwadiya et W. B. Whalley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 88 (1978).

(30) R. B. Bradbury et D. E. White, *J. Chem. Soc.*, 871 (1953).

(31) J. B. Ilotsé, Thèse d'Université, Université P. et M. Curie, Paris VI (1980).

(32) M. Meyer-Dayan, B. Bodo, C. Deschamps-Vallet, J. B. Ilotsé et D. Molho, Communication au 7th International Congress of Heterocyclic Chemistry, 12-17 Août 1979, Tampa, Florida, USA; M. Meyer-Dayan, Thèse d'Etat, à soutenir.

(33) J. Andrieux, B. Bodo et D. Molho, *Bull. Soc. Chim. France*, 3421 (1973).

(34) C. Deschamps-Vallet, J. B. Ilotsé, M. Meyer-Dayan et D. Molho, *Tetrahedron Letters*, 1109 (1979).

English Summary.

3-Phenyl-1-benzopyrylium perchlorates **1a**, **1i** react exclusively at C-2 with ethanol and isopropyl alcohol, affording mixed acetals **2a**, **3a**, **3i**. Aqueous ammonia gives symmetrical secondary amines **4a**, **4b** or bis(3-phenyl-2*H*-1-benzopyran-2-yl)amines, while with aqueous aliphatic amines (40%) bis-acetals **5a**, **5b** or 2,2'-oxy-bis(3-phenyl-2*H*-1-benzopyrans) are characterized. In some other acidic conditions, **5a** and **5b** are also obtained.