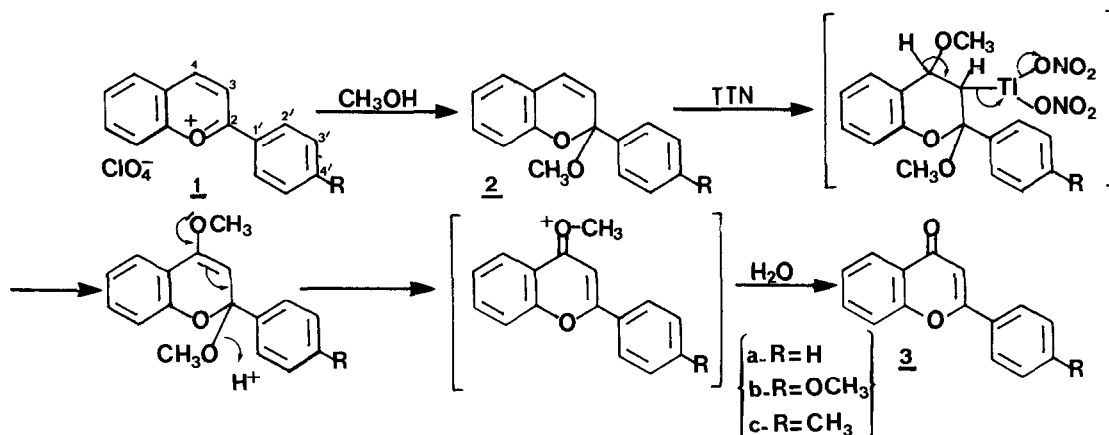


OXYTHALLATION DES SELS DE FLAVYLIUM PAR LE TRINITRATE DE THALLIUM :  
 NOUVELLE SYNTHESE DE FLAVONES.

Michèle MEYER-DAYAN<sup>\*</sup>(1), Bernard BODO, Colette DESCHAMPS-VALLET et Darius MOLHO  
 Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005-Paris, France.

Les rares méthodes d'oxydation directe des sels de flavylum décrites conduisent généralement à la dégradation complète de l'hétérocycle (2), à sa régression (3), ou donnent des flavones avec des rendements faibles (10 %)(4). Le réactif de Sarett a permis l'oxydation en flavones de certains perchlorates ayant un enchaînement en 3-2' (5). Pour réaliser l'oxydation des perchlorates de flavylum non substitués en -3,1, nous avons fait appel au trinitrate de thallium (TTN).

En opérant selon (6), il se forme directement la flavone 3a (F : 96-97°C; Rdt : 65%) à partir du perchlorate de flavylum 1a. De même les perchlorates de méthoxy-4' flavylum 1b et de méthyl-4' flavylum 1c sont oxydés en flavones correspondantes : 3b (F : 157-158°C; Rdt : 68%) et 3c (F : 113°C)



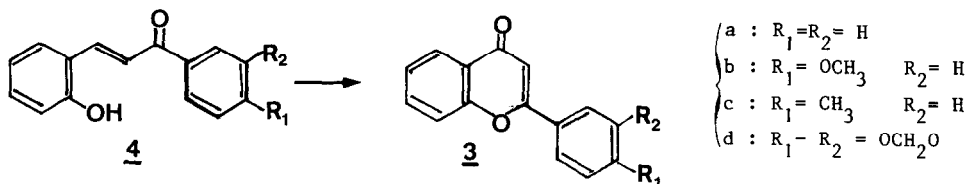
Cette oxydation procède vraisemblablement par la formation intermédiaire d'un acétal mixte 2 avec le méthanol utilisé comme solvant. La double liaison en 3,4 du méthoxy-2 flavène-3 subit l'attaque électrophile du TTN, puis celle, nucléophile, du méthanol pour donner un adduct instable dont la décomposition conduit à la flavone 3. En effet si l'on traite, dans les mêmes conditions, le méthoxy-2 flavène-3, 2 ( $\text{R} = \text{H}$ ), préparé indépendamment (5), on isole la flavone 3a.

Nous avons étendu cette réaction aux hydroxy-2 chalcones : on sait qu'en milieu acide fort elles sont cyclisées en sels de flavylum. Par ailleurs Ollis (7), Mc Killop (8) et Farkas (9) ont montré que de façon générale l'oxythallation des chalcones donne lieu à la formation de diméthoxy-3,3 diphényl-1,2 propanones-1 par migration 1-2 du groupement aryle.

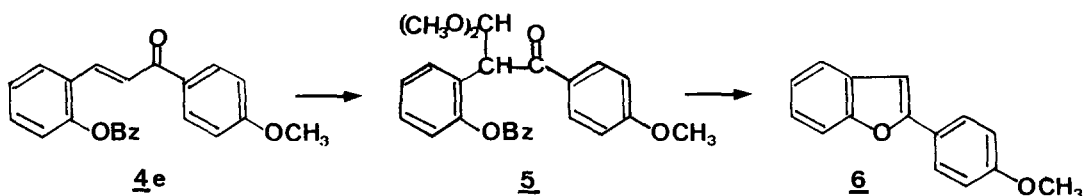
Nous avons observé un résultat différent avec les hydroxy-2 chalcones 4a, 4b, 4c et 4d qui, traitées par le TTN (6), sont transformées en flavones 3a, 3b, 3c et 3d (F : 206°C) avec des rendements analogues à ceux obtenus à partir des sels de flavylum 1 ( $\approx 70\%$ ).

La différence de comportement entre les hydroxy-2 chalcones 4 et les autres chalcones peut

être expliquée en admettant une cyclisation intramoléculaire des premières au stade de l'adduct.



Si l'on masque l'hydroxyle en 2 par un groupement benzyle, la transposition du groupement aryle est à nouveau observée. Ainsi la chalcone 4e conduit à la (benzyloxy-2 phényl)-2 diméthoxy-3,3 (méthoxy-4 phényl)-1 propanone-1, 5 (10). Celle-ci, par débenzylation, hydrolyse et cyclisation (HBr/Ac<sub>2</sub>O) est transformée en méthoxy-4' phényl-2 benzofuranne 6 (11) (F : 150-151°C ; litt. : 151°C).



Si la conversion des hydroxy-2' chalcones par le TTN en isoflavones (9) est maintenant largement utilisée, l'oxydation par ce même réactif des hydroxy-2 chalcones et des sels de flavylum constitue une nouvelle voie d'accès aux flavones.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Ce travail a été effectué avec l'aide financière de la D.R.E.T. que nous remercions.
- 2 - W.DILTHEY et W.HOSCHEN, J.prakt.Chem., 1933, 138, 42.
- 3 - L.JURD, Chem.& Ind., 1963, p.1165 et J.org.Chem., 1964, 29, 2602.
- 4 - D.W.HILL et R.R.MELHUISH, J.chem.Soc., 1935, p.1161.
- 5 - J.ANDRIEUX, B.BODO, H.CUNHA, C.DESCHAMPS-VALLET, M.MEYER-DAYAN et D.MOLHO, Bull.Soc.chim.Fr. 1976, p.1975.
- 6 - A une solution de 100 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre contenant 0,0012 M de TTN, 3H<sub>2</sub>O on ajoute 0,001 M de perchlorate de flavylum (ou de chalcone). La réaction s'opère à température ambiante pendant 5 h. Le nitrate de thallium est filtré. Le filtrat concentré est repris par de l'eau, puis extrait au chloroforme. Evaporation du solvant et recristallisation.
- 7 - W.D.OLLIS, K.L.ORMAND et I.O.SUTHERLAND, Chem.Comm., 1968, p.1237 et J.chem.Soc.(C), 1970, p.119
- 8 - A.Mc KILLOP, B.P.SWANN, M.E.FORD et E.C.TAYLOR, J.amer.chem.Soc., 1973, 95, 3641.
- 9 - L.FARKAS, A.GOTTSEGEN, M.NOGRADI et S.ANTUS, Chem.Comm., 1972, p.825 et J.chem.Soc.Perkin I 1974, p.305.
- 10- 5 - F : 114°C ;  $\nu_{CO}$  (KBr) 1670 cm<sup>-1</sup> ;  $\delta_{ppm}$  (CDCl<sub>3</sub>) 3,23;3,42 et 3,78 (3s, 3 x 3H, 3-OCH<sub>3</sub>); 5,15 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 5,28 et 5,60 (2d, 2H, 2CH, J=8Hz); 6,66-8,15 (m, 13H arom.).
- 11- M.MEYER-DAYAN, C.DESCHAMPS-VALLET, J.B.ILOTSE, B.BODO et D.MOLHO, VIème Congrès internat. Chim.hétérocycl.Téhéran, 6-13 Juillet 1977, Actes, p.388.

(Received in France 29 June 1978; received in UK for publication 7 July 1978)