

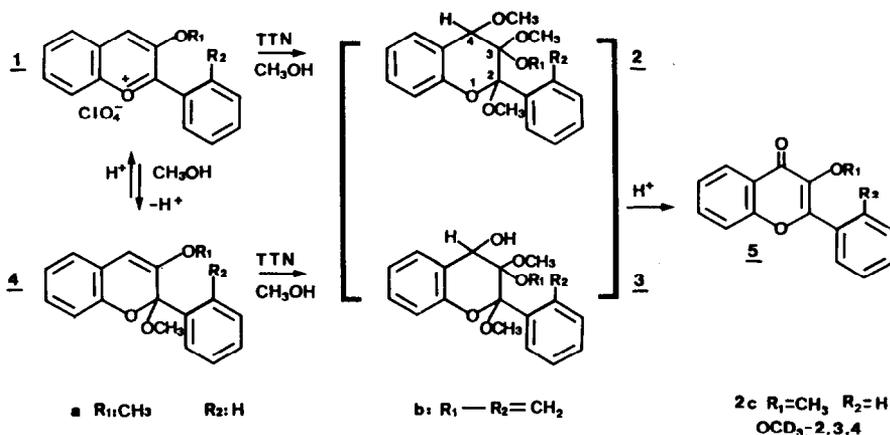
CIS-DIMETHOXYLATION DE PERCHLORATES D'ALKOXY-3 FLAVYLIUM.

M. MEYER*, B. BODO, C. DESCHAMPS et D. MOLHO

Laboratoire de Chimie Appliquée aux Corps Organisés, UA 401 CNRS, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75231 - PARIS CEDEX 05 (France)

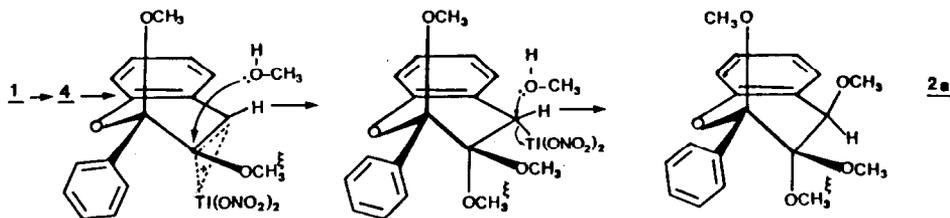
Abstract : *Thallium (III) trinitrate oxidation of 3-methoxy flavylium salts or bridged analogue gave polymethoxyflavans which form flavones on acidic hydrolysis.*

L'oxydation régiospécifique en -4 de sels de flavylium par le trinitrate de thallium (TTN, 3 H₂O dans CH₃OH) constitue une méthode de synthèse simple de flavones (1). Cette réaction appliquée aux perchlorates de méthoxy-3 flavylium 1a donne lieu à la formation de deux composés polyméthoxylés 2a (70 %) et 3a (15 %) et non à celle de la méthoxy-3 flavone 5a attendue. De même, le perchlorate 1b conduit au dérivé triméthoxylé 2b. Les acétals mixtes 4a et 4b (2), traités par le TTN, sont oxydés en 2a et 2b respectivement. L'hydrolyse acide de 2a (2b) forme la flavone 5a (5b). Le système dihéteroicyclique de 5b est celui de la mopanine, flavone naturelle (3), pour laquelle nous avons proposé une synthèse différente (2b, 4). 2 et 3 peuvent être considérés comme les produits d'une évolution différente de la réaction d'oxythallation des sels de flavylium, l'étape initiale restant la formation de l'acétal mixte 4.



Les structures de 2a et 3a ont été établies sur la base d'une étude cristallographique et spectrométrique (5). L'attribution des méthoxyles dans le spectre de RMN ¹H de 2a a été faite à partir des résultats suivants: 1) Le groupe OCH₃ à 3,46 ppm est le seul qui soit retrouvé dans le spectre du tri [²H₃] méthoxy-2,3,4 [¹H₃] méthoxy-3 flavanne 2c formé par oxythallation de 1a dans CD₃OD. 2) La constante de couplage ³J_{C-H}=6 Hz observée entre H-4 et l'un des ¹³CH₃O (δ ¹H: 3,61 ppm) identifié, par corrélation RMN ¹³C-¹H (découplages sélectifs) situe ce OCH₃ en 4. 3) Les mesures de NOE entre H-4 et les 2 CH₃O (3,61 ppm, 35 % et 3,46 ppm, 17 % OCH₃ en 3) les situent en position *cis* (pseudo *e,a*) et permettent de proposer pour 2a la configuration relative (3R,4R)*, en accord avec les résultats de l'analyse cristallographique.

Le phényle en 2 occupe une position équatoriale. Le même type de situation est retrouvé pour 2b (5).



Les deux groupes OCH_3 introduits par oxythallation sur la double liaison 3,4 de l'acétal mixte 4 sont en position relative *cis*. Ceci peut être expliqué par une attaque électrophile du cation thallique $\text{Tl}(\text{ONO}_2)^+$ sur la face la moins encombrée de 4 pour former un ion thallium qui subit l'attaque anti du solvant (CH_3OH ou H_2O d'hydratation du TTN) sur la face opposée. La réaction évolue ensuite par substitution nucléophile du thallium par une deuxième molécule de solvant (CH_3OH). Ce mécanisme s'apparente à celui proposé pour l'oxythallation du méthyl-2 chromène (6).

Bibliographie et Notes.

- 1 - M.MEYER-DAYAN, B.BODO, C.DESCHAMPS-VALLET et D.MOLHO. *Tetrahedron Lett.*, 1978, p.3359 et réf. citées 1-5.
- 2 - a) J.ANDRIEUX, B.BODO, H.CUNHA, C.DESCHAMPS-VALLET, M.MEYER-DAYAN et D.MOLHO. *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1976, p.1975.
b) M.MEYER-DAYAN, B.BODO, J.ANDRIEUX et D.MOLHO. *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1975, p.2528.
- 3 - S.E.DREWES et D.G.ROUX. *J.Chem.Soc.*, 1967, Ser.C, p.1407.
- 4 - M.MEYER-DAYAN et D.MOLHO. *Bull.Mus.Natl.Hist.Nat.*, 3ème Ser., 1977, N°509, 113.
- 5 - 2a : F 88°C; RMN^1H (CDCl_3 , δ ppm): 2,80 et 3,03 (s, 3H, OCH_3 -2 ou 3), 3,46 (s, 3H, OCH_3 -3), 3,61 (s, 3H, OCH_3 -4), 4,22 (s, 1H, H-4), 6,75-8,0 (m, 9H, H arom.); RMN^{13}C : 49,8 ou 51,3 (OCH_3 -2 α ou OCH_3 -3 ϵ), 51,05 (OCH_3 -3 $\xi\alpha$) $J=143,7$ Hz, 58,38 (d de q, OCH_3 -4, $^3J_{\text{C-H}}=6$ Hz).
3a : F 126°C; RMN^1H (CDCl_3 , δ ppm): 2,77 (s, 3H, OCH_3), 2,95 (s, 3H, OCH_3), 3,56 (s, 3H, OCH_3 -3) 4,20 (d, 1H, OH-4, $J=11,4$ Hz, échange avec D_2O), 4,6 (d, 1H, H-4, $J=11,4$ Hz), 7,0-8,25 (m, 9H, H ar.). L'analyse cristallographique de 2a et 3a a été réalisée par C.BRASSY et B.BACHET et les résultats seront publiés ultérieurement.
2b : F 135°C; RMN^1H (CDCl_3 , δ ppm): 3,23 (s, 3H, OCH_3 -3), 3,74 (s, 3H, OCH_3 -4), 4,3 (s, 1H, H-4) δ_A : 4,91, δ_B : 5,01 ($J=16$ Hz, OCH_2 -3,2).
2c : F 78,8°C; RMN^1H (CDCl_3 , δ ppm): 3,46 (s, 3H, OCH_3 -3), 4,36 (s, 1H, H-4), 7,0-8,15 (m, 9H, H arom.); RMN^{13}C : 48,7 (OCH_3 -3 ξ), 76,5 (C-4), 2c par hydrolyse donne la méthoxy-3 flavone non deutériée.
- 6 - M.J.BEGLEY, S.E.MOHAMED, D.A.WHITING, F.D'SOUZA et N.A.R. HATAM, *J.Chem.Soc., Perkin I*, 1983, p.883.

Remerciements : Nous remercions M.DAVOUST pour les spectres de RMN et pour de fructueuses discussions.

(Received in France 11 July 1984)