

## CARBENATION ET EPOXYDATION DE 1-INDANONES 1'-SPIRO 3'-CYCLOHEXENE ET DE 1-TETRALONES 1'-SPIRO 3'-CYCLOHEXENE.

Soumia LAFQUIH TITOUANI (1), Mohammed SOUFIAOUI (1)\*, Loïc TOUPET (2),  
Michel VAULTIER (3) et Robert CARRIE (3)\*

(1) *Laboratoire de Cycloaddition dipolaire, Département de Chimie, Faculté des Sciences,  
Université Mohammed V, Avenue Ibn Battouta, Rabat, Maroc*

(2) *Département de Physique Cristalline, U.A. C.N.R.S. 804, Université de Rennes I, Avenue du  
Général Leclerc, 35042 Rennes, France*

(3) *Groupe de Recherche de Physicochimie Structurale, U.A. C.N.R.S. 704, Université de Rennes  
I, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes, France*

(Received in Belgium 26 November 1990)

**Abstract** - The reactivity of the cyclohexenyl double bond of the title compounds towards dichlorocarbene and mCPBA is described and the stereoselectivity of these reactions as well. The carbene and peracid approaches and the adduct conformations are discussed. The synthesis and structural analysis of the two 1-tetralones. 1'-spiro, 3'-cyclohexene are also reported.

Dans un travail récent <sup>1</sup> nous avons établi (RMN <sup>1</sup>H à 360 MHz et diffraction des rayons X) la structure du cycloadduit **2** résultant de la réaction de Diels-Alder entre la 2-arylidène indanone **1** portant une substitution en 3 et le 2,3-diméthyl butadiène (figure 1) montrant ainsi l'intérêt de cette réaction pour la construction et le contrôle de la stéréochimie du carbone quaternaire des cycles spiranniques. Nous avons discuté la conformation de ces cycloadduits en accord avec les données spectroscopiques et de diffraction des rayons X.

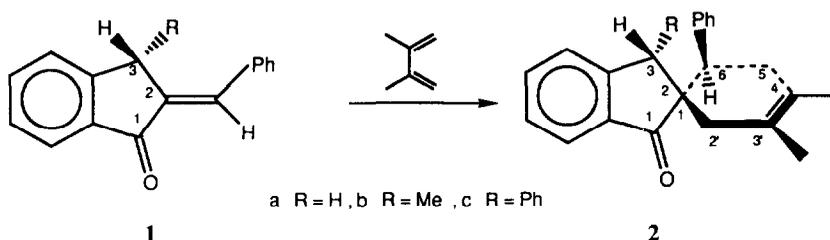


Figure 1

Les réactions de carbénation et d'époxydation de la double liaison C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>' des composés **2** permettent d'accéder de manière stéréospécifique à de nouveaux dérivés tétracycliques porteurs d'un cyclopropane ou d'un cycle époxydique. La stéréochimie des adduits est déterminée à l'aide de la diffraction des rayons X. Il est ainsi possible de discuter d'une part l'approche du carbène et du réactif époxydant sur la double liaison C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>' et d'autre part la conformation des adduits obtenus. Cette étude de carbénation et d'époxydation de la double liaison C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>' est étendue aux 1-tétralones 1'-spiro 3'-cyclohexène dont la synthèse et l'analyse structurale sont décrites.

### I - Addition du dichlorocarbène aux 1-indanones 1'-spiro 3'-cyclohexène de formule 2

L'addition des carbènes sur les doubles liaisons C=C a fait l'objet de nombreux travaux et a été réalisée de différentes façons<sup>2</sup> Nous avons généré le dichlorocarbène par la méthode de Makosza et Waszyniewicz<sup>3</sup> (transfert de phase) méthode qui fournit des carbènes plus réactifs que ceux obtenus par les méthodes habituelles Les cycloadduits **2a**, **2b** et **2c** traités par un excès de chloroforme en présence de soude à 50 % additionné de chlorure de tétrabutylammonium conduisent dans chaque cas à un adduit unique **3a**, **3b** et **3c** (contrôle RMN) avec de bons rendements (76 à 86 %)

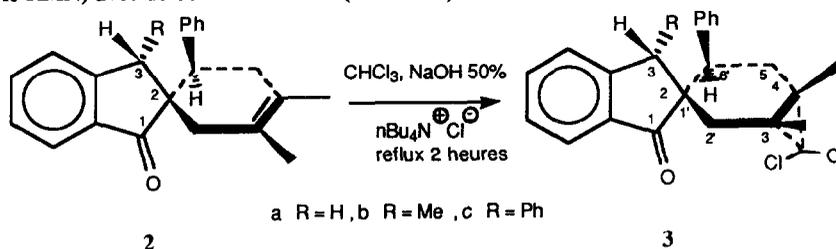


Figure 2

#### Structure et conformation des adduits 3

La structure du composé **3c** est établie à l'aide de la diffraction de RX (figure 3) qui montre que le motif CCl<sub>2</sub> est en trans du groupement phényle substituant le carbone 6'

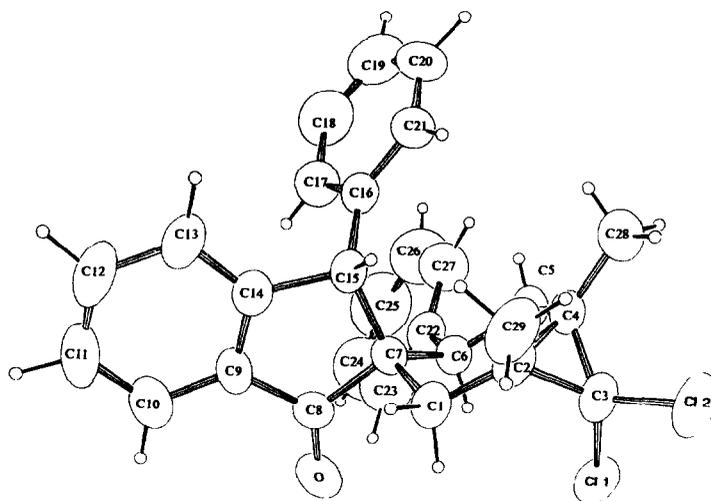


Figure 3

Les caractéristiques de RMN <sup>1</sup>H des composés **3** sont données dans le tableau I La similitude de ses caractéristiques δ et J à l'exception de δH<sub>3</sub> pour **3c** suggère que les différents composés **3** ont le même type de structure (figure 2)

Tableau I  
Caractéristiques de RMN  $^1\text{H}$  des composés 3 et 4 (200 MHz)  $\delta$  en ppm (TMS référence interne),  
J en Hertz (à 0,5 près), Solvant  $\text{CDCl}_3$

| Composés | $\text{H}_6$ | $\text{H}_5$ ax | $\text{H}_5$ eq | $^3\text{J}$ |        | $^2\text{J}$ | $\text{H}_2$ ax | $\text{H}_2$ eq | $^2\text{J}$ | $\text{H}_3$      | $\text{CH}_3$<br>lié à $\text{C}_3$<br>( $^3\text{J}_{\text{H}_3-\text{CH}_3}$ ) | $\text{CH}_3$ liés<br>à<br>$\text{C}_3'$ ou $\text{C}_4'$ |
|----------|--------------|-----------------|-----------------|--------------|--------|--------------|-----------------|-----------------|--------------|-------------------|--|---|
|          |              |                 |                 | 6 5 ax       | 6 5 eq |              |                 |                 |              |                   |  |   |
| 3a       | 3,43         | 2,25            | 2,17            | 12           | 6      | 15           | 2,53            | 1,75            | 15           | 2,90 3,37<br>(18) | -  | 1,36 1,40   |
| 3b       | 3,50         | 2,57            | 2,33            | 12           | 7      | 15           | 2,63            | 1,73            | 15           | 3,50              | 1,50<br>(7,5)  | 1,42 1,50   |
| 3c       | 3,68         | 2,35            | 2,05            | 12           | 8      | 15           | 2,48            | 1,78            | 15           | 4,48              | -  | 1,46 1,46   |
| 4a       | 3,50         | 2,40            | 2,35            | 12           | 6      | 15           | 2,53            | 1,63            | 15           | 2,87 3,50<br>(18) | -  | 1,39 1,47   |
| 4b       | 3,52         | 2,60            | 2,40            | 12           | 6      | 15           | 2,56            | 1,65            | 15           | 3,30              | 1,50<br>(7,5)  | 1,37 1,43   |
| 4c       | 3,60         | 2,25            | 2,18            | 12           | 6      | 15           | 2,53            | 1,83            | 15           | 4,33              | -  | 1,60 1,50   |

L'examen des modèles moléculaires conduit à attribuer aux composés 3 les conformations demi-chaînes 3I ou 3II

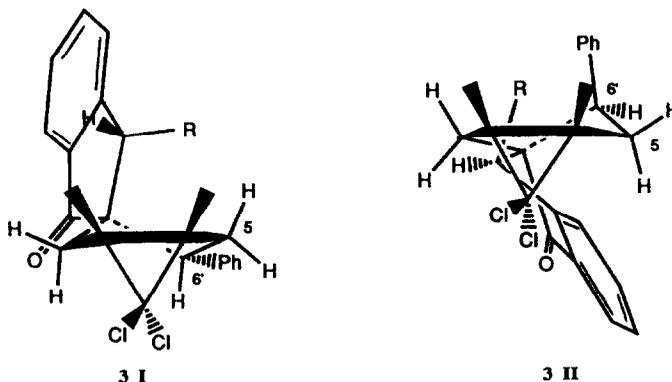


Figure 4

A l'état solide, l'étude effectuée à l'aide des rayons X ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) indique que la conformation de ces composés est 3I avec  $\text{H}_6'$  en position axiale (figure 3). En solution (Figure 4), les caractéristiques de RMN  $^1\text{H}$  montrent que cette conformation est très privilégiée, voire exclusive. Pour I, les angles dièdre des plans  $\text{H}_6-\text{C}_6-\text{C}_5'$  et  $\text{C}_6'-\text{C}_5-\text{H}_5'$  ax d'une part,  $\text{H}_6-\text{C}_6-\text{C}_5'$  et  $\text{C}_6'-\text{C}_5-\text{H}_5'$  eq d'autre part, déterminés soit sur la structure de diffraction X (3c), soit à partir des modèles moléculaires sont respectivement de l'ordre  $165^\circ$  et  $45^\circ$  ce qui donne un accord satisfaisant entre l'expérience ( $^3\text{J}_{\text{H}_6-\text{H}_5'} = 12 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}_6-\text{H}_5'} = 6 \text{ à } 8 \text{ Hz}$ ) et l'équation de Karplus <sup>1,4,5</sup>. Pour l'autre conformère 3II, les angles dièdres précédents sont de l'ordre de  $70^\circ$  et de  $50^\circ$  ce qui devrait conduire à deux constantes de couplage  $^3\text{J}_{\text{H}_6-\text{H}_5'}$  plus petites (nettement inférieures à 10 Hz). De plus, on remarque le fort blindage de  $\text{H}_2'$  eq comparativement à  $\text{H}_2'$  ax (0,7 à 0,9 ppm). L'anisotropie du groupement  $\text{C}=\text{O}$  proche explique cette observation en faveur de la conformation 3I. Ce fait comme d'ailleurs la relation de Karplus a déjà été utilisé par Richards et Thurston <sup>6</sup> pour discuter la conformation de composés spiranniques.

Les modèles moléculaires sont également en faveur de la conformation 3I qui possède une substitution pseudo axiale (phényle en 6') de moins que 3II. En outre, pour 3II, on doit avoir une interaction stérique entre l'oxygène en 1 et l'un des atomes de chlore substituant le cyclopropane.

### Approche du dichlorocarbène lors de l'addition

La stéréochimie des adduits **3** dépend de l'approche des composés **2** par le dichlorocarbène

Les composés **2** peuvent exister avec les conformations **2I** ou **2II**, la première étant très privilégiée. La stéréochimie des adduits **3**, établie à l'aide des RX montre que le motif  $\text{CCl}_2$  du cyclopropane est en trans du phényle substituant le carbone 6'. Les deux faces de l'alcène **2** étant diastéréotopiques, les approches du carbène ne peuvent être que types  $\beta$  ou  $\delta$ . L'approche  $\beta$  paraît plus aisée que l'approche  $\delta$  pour laquelle la liaison  $\text{C}_1\text{C}_2$  est pseudo axiale. Il ressort donc de cette rapide discussion que la face la moins encombrée de la conformation la plus stable de **2** est attaquée. Ces résultats sont en accord avec l'analyse conformationnelle des composés **2** effectuée dans une publication antérieure <sup>1</sup>

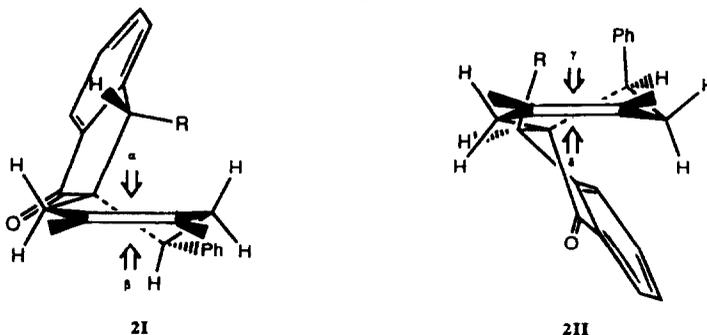


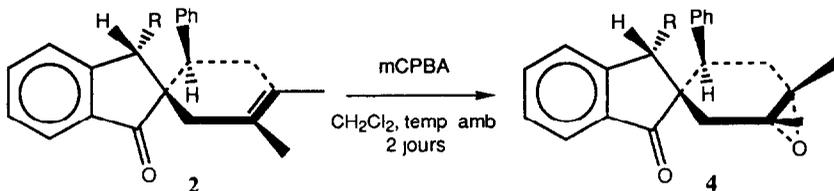
Figure 5

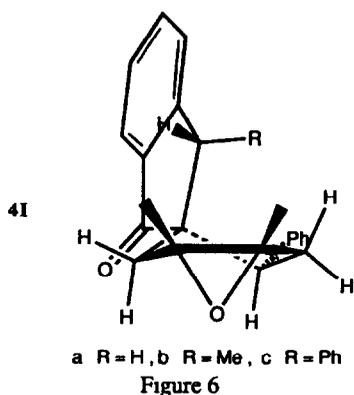
**Remarque** Si la plus ou moins grande facilité d'approche sur l'une ou l'autre des conformations du composé **2** détermine la stéréochimie de l'adduit **3** obtenu, elle ne permet pas la discussion de la conformation de ce dernier <sup>7</sup>

### II - Epoxydation des 1-indanones 1'-spiro 3'-cyclohexène de formule 2

L'intérêt des oxiranes sur le plan biologique et biogénétique a été mis en évidence <sup>8</sup> ainsi que leur importance comme intermédiaires en synthèse organique <sup>9</sup>. Plusieurs méthodes d'époxydation sont décrites dans la littérature <sup>10</sup>. Nous avons utilisé comme agent époxydant, l'acide métachlorobenzoïque en milieu apolaire. La réaction conduit avec d'excellents rendements (72 à 86 %) à un époxyde unique (contrôle RMN) dans chaque cas **4a**, **4b** et **4c** (figure 6)

L'analogie des spectres de RMN  $^1\text{H}$  entre les composés **3** et **4** (tableau I) conduit à attribuer à ces derniers la structure indiquée sur la figure 6, l'approche du réactif époxydant se faisant en trans du phényle substituant le carbone 6'. En ce qui concerne la conformation des composés **4**, on peut penser, par analogie avec les considérations précédemment développées pour les composés **3**, que la conformation **4I** est très privilégiée, voire exclusive ( $^3\text{J}_{\text{H}_6\text{H}_5'_{\text{ax}}} = 12 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}_6\text{H}_5'_{\text{eq}}} = 6 \text{ Hz}$ )



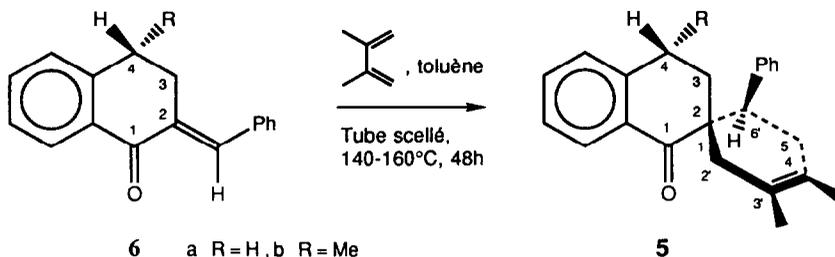


### III - Synthèse, carbéation et époxydation de 1-tétralones 1'-spiro 3'-cyclohexène de formule 5.

#### 1 - Synthèse et structure

Les 2-benzylidène 1-tétralones **6a** et **6b** sont obtenues par condensation en milieu basique des tétralones correspondantes avec le benzaldéhyde <sup>11</sup> La stéréochimie E a été attribuée aux composés **6** <sup>2</sup>

La réaction de chaque composé **6** avec le 2,3-diméthyl butadiène réalisée en tubes scellés dans le toluène à 150°C conduit dans chaque cas à un composé **5** unique (contrôle RMN) avec de bons rendements (76 - 84 %)



La structure de **5b** obtenue à l'aide de la diffraction des rayons X (Figure 8), comme dans le cas des cycloadduits formés lors de la réaction des 2-benzylidène 1-indanones, montre que le dipolarophile avait bien la structure E et que l'approche du diénophile par le diène s'effectue sur la face opposée à R

*Conformation de 5* L'examen des modèles moléculaires indique que le motif cyclohexénique A peut prendre deux conformations demi-chaînes avec pour chacune deux conformations possibles du cycle benzocondensé B **5I'** et **5I''** d'une part, **5II'** et **5II''** d'autre part (Figure 9)

La diffraction des rayons X (figure 8) indique qu'à l'état solide la conformation est **5I'** En solution les valeurs des constantes  $^3J_{H_6-H_5'_{ax}} = 9$  Hz et  $^3J_{H_6-H_5'_{eq}} = 6$  Hz, indiquent que les conformations **5I'** ou **5I''** (un seul substituant en position axiale) sont privilégiées par rapport aux conformations **5II'** ou **5II''** Les données de RMN <sup>1</sup>H (tableau II) ne permettent pas de discuter la conformation du cycle B

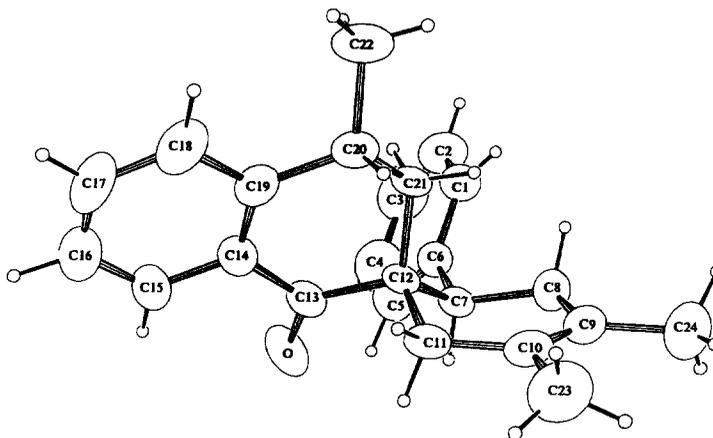


Figure 8

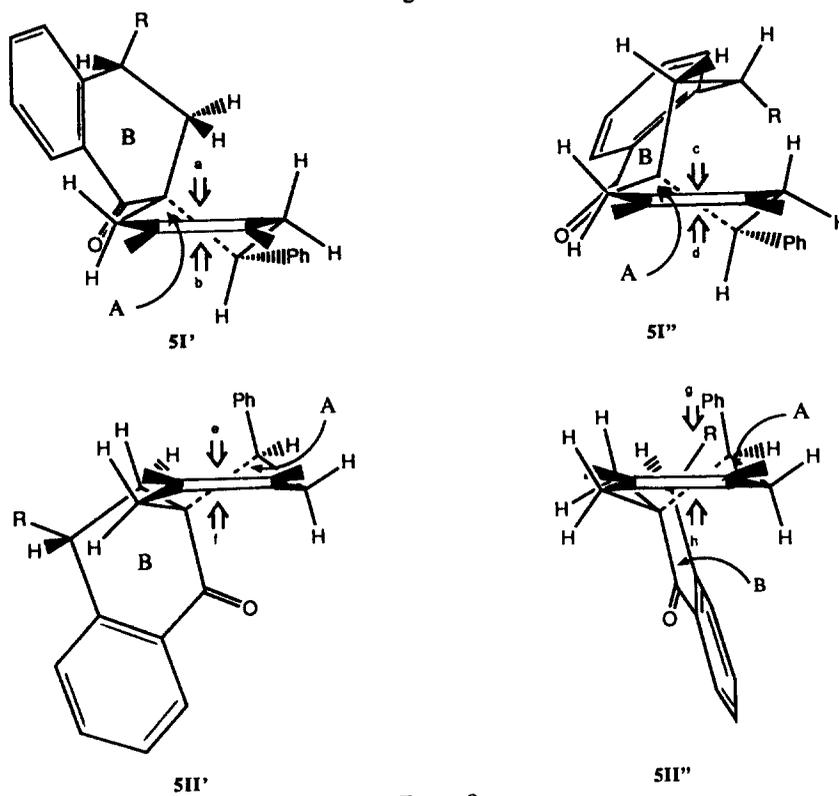


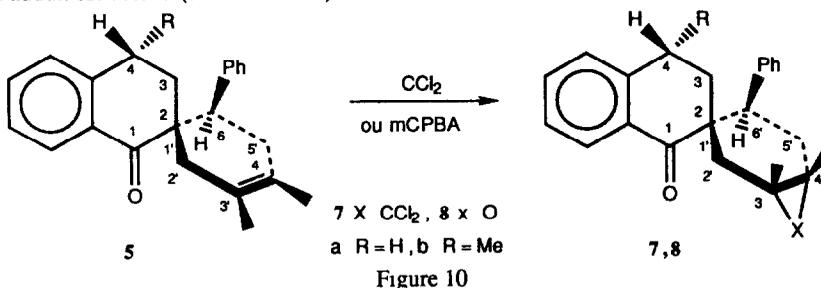
Figure 9

**Tableau II**  
Caractéristiques de RMN <sup>1</sup>H des composés **5**, **7** et **8** (200 MHz) δ en ppm (TMS référence interne),  
J en Hertz (à 0,5 près), Solvant CDCl<sub>3</sub>

| Composés  | H <sub>6</sub> | H <sub>5</sub> ax H <sub>5</sub> eq | 3J     |        | 2J        | H <sub>2</sub> ax | H <sub>2</sub> eq | 2J<br>2'ax 2'eq | H <sub>4</sub><br>( <sup>3</sup> JH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) | H <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub> liés à C <sub>3</sub> ou C <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> lié à C <sub>4</sub> |
|-----------|----------------|-------------------------------------|--------|--------|-----------|-------------------|-------------------|-----------------|--|-----------------|---|--------------------------------------|
|           |                |                                     | 6 5 ax | 6 5 eq | 5 ax 5 eq |                   |                   |                 |  |                 |   |                                      |
| <b>5a</b> | 3,70           | 1,90 - 2,18 (m)                     | 9      | 6      |           | 2,17 - 2,53 (m)   |                   | -               | 2,80 - 3,10 (m)  | 2,17-2,53 (m)   | 1,73 1,73   | -                                    |
| <b>5b</b> | 3,75           | 1,90 - 2,17 (m)                     | 9      | 6      |           | 2,17 - 2,76 (m)   |                   | -               | 3,10 (6)   | 2,17 - 2,76 (m) | 1,10 1,10   | 1,36                                 |
| <b>7a</b> | 3 83           | 1,78 2,30                           | 12     | 7,5    | 15        | 2,40              | 1,97              | 18              | 1,67 - 2,57 (m)  |                 | 1,41 1,45   |                                      |
| <b>7b</b> | 3,77           | 1 83 2,23                           | 12     | 7,5    | 15        | 2 35              | 1,97              | 18              | 3,20 (6)   | 2,10 2,30 (m)   | 1,40 1,45   | 1,47                                 |
| <b>8a</b> | 3,50           | 1,90 2,25                           | 9      | 7,5    | 15        | 2,30              | 1 97              | 18              | 1,80 - 2,50 (m)  |                 | 1,41 1,45   |                                      |
| <b>8b</b> | 3 68           | 1 80 2,27                           | 9      | 7,5    | 15        | 2,33              | 1,97              | 18              | 3,06 (6)   | 2 10 - 2 30 (m) | 1,40 1 48   | 1,45                                 |

## 2 - Carbénation et époxydation des composés **5**

Le dichlorocarbène ou l'acide métachloroperbenzoïque s'additionne aux composés **5** pour donner les composés **7** (X = CCl<sub>2</sub>) ou **8** (X = O) avec d'excellents rendements (74 à 84 %) (Figure 10) Dans chaque cas, un seul adduit est obtenu (contrôle RMN)



La stéréochimie du composé **7b** est établie à l'aide de la diffraction des rayons X (figure 11) Le réactif de carbénation approche, comme on pouvait s'y attendre, la face la moins encombrée de l'alcène **5**

Les approches a, c, e, g (figure 9) ne sont pas compatibles avec la stéréochimie de l'adduit **7b** Parmi les autres possibilités b et d paraissent les plus probables, f et h étant a priori entravées par l'existence d'une substitution pseudo axiale sur le cycle A du côté de la face attaquée L'analogie des spectres de RMN des composés **7a**, **7b**, **8a** et **8b** laisse penser que ces composés ont des structures similaires (stéréochimies représentées dans la figure 10)

*Conformation des composés **7** et **8*** Compte tenu de la configuration relative des différents atomes de carbone asymétriques, quatre conformations sont a priori envisageables pour chacun des composés **7** et **8** (figure 12)

A l'état solide la conformation de l'adduit **7b** est **7 I'** (R = Me) En solution, les valeurs des constantes de couplage <sup>3</sup>JH<sub>6</sub>H<sub>5</sub>'<sub>ax</sub> et <sup>3</sup>JH<sub>6</sub>H<sub>5</sub>'<sub>eq</sub> sont également en faveur de **7 I'** ou **7 I''** avec X = CCl<sub>2</sub>, **8 I'** et **8 I''** avec X = O Dans ce dernier cas, étant donné la valeur un peu plus faible observée pour <sup>3</sup>JH<sub>6</sub>H<sub>5</sub>'<sub>ax</sub> (9 Hz) l'existence d'un équilibre conformation avec **8 II'** ou **8 II''** (**8 I'** et **8 I''** restant avantagée) est possible Les données dont nous disposons ne permettent pas de discuter la conformation du cycle B en solution

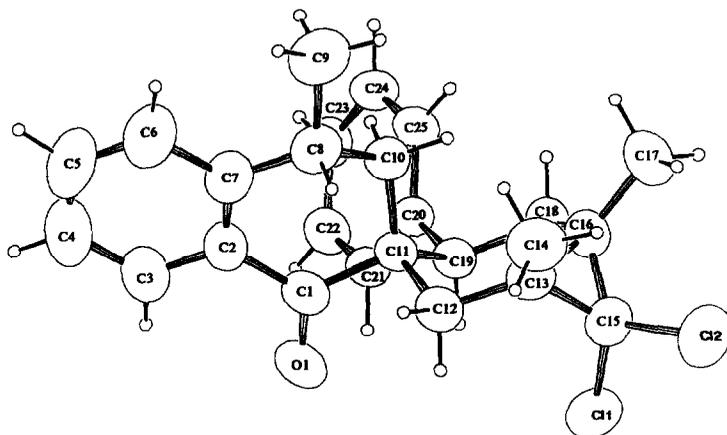


Figure 11

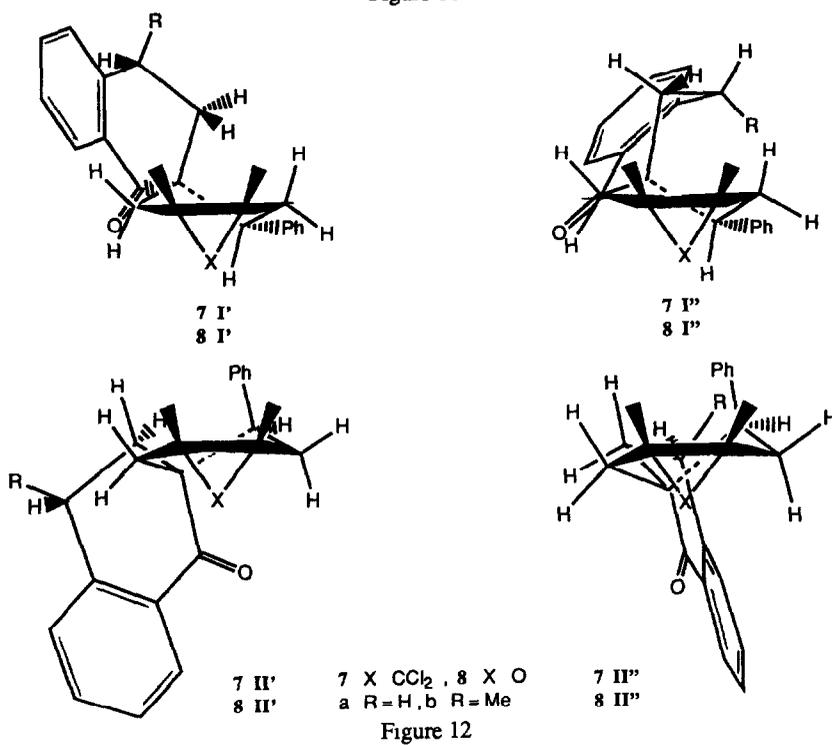


Figure 12

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN <sup>1</sup>H sont enregistrés sur un spectromètre Bruker 200 MHz. L'absorption infra rouge est étudiée au moyen d'un spectromètre Perkin Elmer 710 B, les échantillons sont examinés en

dispersion dans KBr (5 %) et les fréquences caractéristiques exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ . Les points de fusion sont pris au moyen d'un appareil Buchi 510. Les analyses élémentaires sont effectuées par le Service Central de Microanalyse du C N R S. La préparation des 1-indanones 1'-spiro 3'-cyclohexène de formule 2 a été décrite dans un mémoire antérieur <sup>1</sup>

### I - Synthèse des 2-benzylidène 1-tétralones 6a et 6b

La tétralone est un produit commercial. La 4-méthyl 1-tétralone est préparée selon les données de la littérature <sup>12</sup>

A une solution de 4 g de NaOH dans 5 ml d'eau, on ajoute 160 ml de méthanol. Après avoir refroidi entre 0 et 5°C (bain de glace) on ajoute 0,033 mole de tétralone. Lorsque la température du mélange est comprise entre 0 et 5°C, on additionne 0,033 mole de benzaldéhyde. Il est nécessaire d'agiter fortement pendant un quart d'heure en raison de la prise en masse. Le précipité est filtré, lavé à l'eau jusqu'à neutralité puis recristallisé. **6a** F = 106°C (méthanol), Rdt = 77 %. **6b** F = 80°C (méthanol), Rdt = 76 %

### II - Synthèse des composés spiranniques 5a et 5b

Une solution de 0,1 mole de diénophile **6**, 0,3 équivalent de diméthyl-2,3 butadiène et 250 mg d'hydroquinone dans 60 ml de toluène fraîchement distillé, est maintenue à 140-160°C pendant 48 heures dans un tube scellé en verre Pyrex. Après refroidissement, le toluène est éliminé sous vide. La RMN <sup>1</sup>H du produit brut de la réaction montre l'existence d'un seul isomère (il en est de même lors de la synthèse des composés **3**, **4**, **7** et **8**). Le résidu repris à l'éthanol cristallise. Le produit est recristallisé dans l'éthanol. Sa pureté est contrôlée à l'aide de la chromatographie sur couche mince (plaque d'alumine Merck 5551 prête à l'emploi, révélation lumière UV ou vapeurs d'iode) (éluant cyclohexane-acétate d'éthyle 9/1)

**5a** F = 112°C, Rdt = 84 %, IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1675 (C=O), Analyse  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$  Calc C 87,34, H, 7,59, Tr C 87,33, H 7,59

**5b** F = 138°C, Rdt = 76 %, IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1675 (C=O), Analyse  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}$  Calc C 87,27, H, 7,88, Tr C 87,25, H 7,84

### III - Synthèses des gem-dichlorocyclopropanes 3 et 7

0,01 mole de cycloadduit **2** ou **5**, 0,02 mole de chloroforme et 500 mg de chlorure de tétrabutyl ammonium sont introduits dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. 25 ml d'une solution de soude à 50 % sont ajoutés en une seule fois à l'aide de cette ampoule. Le mélange réactionnel est maintenu à reflux pendant deux heures puis refroidi à la température ambiante. Après décantation du chloroforme, la solution aqueuse est épuisée à l'éther. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. Après élimination des solvants sous vide, on obtient un solide qu'on recristallise dans l'éthanol (Pureté du composé contrôlée par chromatographie dans les conditions décrites dans le paragraphe II)

**3a** F = 236°C, Rdt = 86 %, IR,  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1695 (C=O), Analyse  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{OCl}_2$  Calc C 71,69, H, 5,71, Tr C 71,84, H 5,69

**3b** F = 200°C, Rdt = 76 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1695 (C=O), Analyse C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>OCl<sub>2</sub> Calc C 72,18, H, 6,02, Tr C 72,34, H 6,05

**3c** F = 194°C, Rdt = 82 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1695 (C=O), Analyse C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>OCl<sub>2</sub> Calc C 75,48, H, 5,64, Tr C 75,63, H 5,60

**7a** F = 198°C, Rdt = 84 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1670 (C=O), Analyse C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>OCl<sub>2</sub> Calc C 72,18, H, 6,02, Tr C 72,32, H 5,98

**7b** F = 160°C, Rdt = 74 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1670 (C=O), Analyse C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>OCl<sub>2</sub> Calc C 72,64, H, 6,30, Tr C 72,84, H 6,35

#### IV - Synthèse des époxydes 4 et 8

A 0,03 mole du cycloadduit **2** ou **5** dissous dans 20 ml de dichlorométhane, on ajoute, goutte à goutte sous agitation, une solution de 0,038 mole d'acide metachloroperbenzoïque dans 40 ml de dichlorométhane

Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant deux jours à la température ambiante. Après filtration, on lave successivement avec 60 ml d'une solution de sulfite de sodium à 10 %, 100 ml d'une solution de carbonate de sodium à 5 % et 30 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium et élimination du solvant sous vide, le résidu est purifié par recristallisation.

**4a** F = 66°C (éther de pétrole), Rdt = 82 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1695 (C=O), Analyse C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> Calc C 83,02, H, 6,92, Tr C 82,98, H 6,86

**4b** F = 120°C (éthanol), Rdt = 86 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1695 (C=O), Analyse C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Calc C 83,13, H, 7,23, Tr C 83,10, H 7,19

**4c** F = 78°C (éther de pétrole), Rdt = 72 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1695 (C=O), Analyse C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Calc C 85,28, H, 6,60, Tr C 85,26, H 6,57

**8a** F = 52°C (éther de pétrole), Rdt = 76 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1670 (C=O), Analyse C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Calc C 83,13, H, 7,23, Tr C 83,11, H 7,25

**8b** F = 76°C (éther de pétrole), Rdt = 80 %, IR,  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 1670 (C=O), Analyse C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Calc C 83,24, H, 7,51, Tr C 83,28, H 7,60

#### V - Analyse par diffraction des rayons X des composés 3c, 5b, 7b, 13, 14 et 15

L'enregistrement est réalisé sur un diffractomètre automatique CAD-4 ENRAF-Nonius du Centre de Diffraction de l'Université de Rennes [ $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$ ], monochromateur au graphite, balayage  $\omega/2\theta$ , t max = 60 s

##### Composé 3c

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>OCl<sub>2</sub>, Mr = 461,4, orthorhombique, Pna2<sub>1</sub>, Z = 4, a = 14,4272(9), b = 10,319(2), c = 16,119(4) Å, V = 2373(1) Å<sup>3</sup>, Dc = 1,29 mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 2,91 \text{ cm}^{-1}$ , T = 293 K, F<sub>000</sub> = 712 R <sub>$\omega$</sub>  = 0,039 pour 1525 observations

Structure résolue à l'aide des méthodes directes. Après les affinements avec des coefficients d'agitation thermique isotropes ( $R = 0,10$ ) puis anisotropes ( $R = 0,058$ ), atomes d'hydrogène localisés à l'aide d'une différence de Fourier Affinement par matrice entière ( $x, y, z, \beta_{ij}$  pour les atomes de type Cl, C et O,  $x, y, z$  pour les atomes d'hydrogène,  $\omega = 1/\sigma(F_o)^2 = [\sigma^2(I) + (0,04F_o^2)^2]^{-1/2}$ ) conduisant aux valeurs  $R = 0,042$ ,  $R_w = 0,039$

#### Composé 5b

$C_{24}H_{26}O$ ,  $M_r = 330,5$ , monoclinique,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8,419(5)$ ,  $b = 19,657(9)$ ,  $c = 11,597(5)$  Å,  $\beta = 103,66(4)^\circ$ ,  $V = 1865(1)\text{Å}^3$ ,  $D_c = 1,18 \text{ mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 0,65 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F_{000} = 712$   $R_w = 0,054$  pour 1934 observations

Structure résolue à l'aide des méthodes directes. Après les affinements avec des coefficients d'agitation thermique isotropes ( $R = 0,13$ ) puis anisotropes ( $R = 0,09$ ); atomes d'hydrogène localisés à l'aide d'une différence de Fourier Affinement par matrice entière ( $x, y, z, \beta_{ij}$  pour les atomes de type C et O,  $x, y, z$  pour les atomes d'hydrogène,  $\omega = 1/\sigma(F_o)^2 = [\sigma^2(I) + (0,04F_o^2)^2]^{-1/2}$ ) conduisant aux valeurs  $R = 0,054$ ,  $R_w = 0,062$

#### Composé 7b

$C_{25}H_{26}OCl_2$ ,  $M_r = 413,4$ , triclinique,  $P-1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 11,773(4)$ ,  $b = 13,639(3)$ ,  $c = 14,781(9)$  Å,  $\alpha = 104,84(4)$ ,  $\beta = 97,46(4)$ ,  $\gamma = 107,18(2)^\circ$ ,  $V = 2136,8(9)\text{Å}^3$ ,  $D_c = 1,29 \text{ mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 3,15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $F_{000} = 872$   $R_w = 0,033$  pour 4308 observations

Structure résolue à l'aide des méthodes directes<sup>15</sup> Après les affinements avec des coefficients d'agitation thermique isotropes ( $R = 0,12$ ) puis anisotropes ( $R = 0,08$ ) les atomes d'hydrogène sont localisés à l'aide d'une différence de Fourier Affinement par matrice entière ( $x, y, z, \beta_{ij}$  pour les atomes de type Cl, C et O,  $x, y, z$  pour les atomes d'hydrogène,  $\omega = 1/\sigma(F_o)^2 = [\sigma^2(I) + (0,04F_o^2)^2]^{-1/2}$ ) conduisant aux valeurs  $R = 0,034$ ,  $R_w = 0,033$  Les facteurs de diffusion sont tirés de "International Tables for X-ray Crystallography (1974)"<sup>14</sup> L'ensemble des calculs a été effectués à l'aide d'un ordinateur Digital PDP 11/60 et de l'ensemble de programmes "SDP"<sup>14</sup>

Les auteurs remercient le Docteur Jacques PERROCHEAU pour l'aide apportée à la présentation du manuscrit

#### Références

- 1 Lafquith Titouani, S., Soufiaoui, M., Toupet, L., Carrié, R. *Tetrahedron*, 1990, **46**, 3869-3878
- 2 Lafquith Titouani, S. Thèse de Doctorat d'État, Rabat, 1987 et références citées
- 3 Makosza, M., Wawrzyniewicz, M. *Tetrahedron Letters*, 1969, 4659-62
- 4 Karplus, M. *J Chem Phys* 1959, **30**, 11-13
- 5 Karplus, M. *J Am Chem Soc*, 1963, **85**, 2870-2871
- 6 Richards, C.G., Thurston, D.E. *Tetrahedron*, 1983, **39**, 1817-1821
- 7 Vebrel, J., Carrié, R. *Tetrahedron*, 1983, **39**, 4163-4174
- 8 Camps, F., Coll, J., Messegue, A., Pericás, M.A. *Tetrahedron Letters*, 1980, **21**, 2361-2364  
Rokach, J., Young, R.N., Kakushima, M., Lau, C.K., Seguin, R., Frenette, R., Guindon, Y. *Tetrahedron Letters*, 1981, **22**, 979-982
- 9 House, H.O., "Modern Synthetic Reactions", 2<sup>ème</sup> édition, Benjamin, W.A. Inc., London, 1972
- 10 Parker, R.E., Isaacs, N.S. *Chem Rev*, 1959, **59**, 737-799
- 11 Rao, A.S., Paknikar, S.K., Kirtane, J.G. *Tetrahedron*, 1983, **39**, 2323-2367
- 12 Hassner, A., Cromwell, N.H., *J Am Chem Soc*, 1958, **80**, 893-900
- 13 Vebrel, J., Carrié, R. *Bull Soc Chim Fr*, 1982, 116-124

- 13 The atomic co-ordinates for this work are available on request from the Director of the Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW. Any request should be accompanied by the full literature citation for this communication. Supplementary data include atom coordinates, bond lengths and bond angles.
- 14 Frenz, B A , Enraf-Nonius Structure Determination Package , SDP Users Guide, Version 1985. College Station, Texas 77840, USA, and Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- 15 International Tables for X-ray Crystallography (1974) Vol IV Birmingham Kynoch Press (Present distributeur D Reidel, Dordrecht ).
- 16 Johnson, C K (1965), ORTEP Report ORNL-3794 Oak Ridge National Laboratory Tennessee, USA.
- 17 Main, P , Fiske, S J , Hull, S E , Lessinger, L , German, G , Declercq, J -P et Woolfson, M M (1982) MULTAN 82 A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs of York, England, and Louvain, Belgium.