

Réduction électrochimique régiosélective d'aroyl-2- ou d'acétyl-2 chromones en milieu non aqueux

PATRICK BOUTOUTE ET GUY MOUSSET¹

Laboratoire d'électrochimie organique unité associée au centre national de la recherche scientifique n° 434,
Thermodynamique et électrochimie en solution, Université Blaise Pascal, 24, Avenue des Landais,
63177 Aubière CEDEX, France

Reçu le 22 janvier 1992

PATRICK BOUTOUTE ET GUY MOUSSET. *Can. J. Chem.* **70**, 2266 (1992).

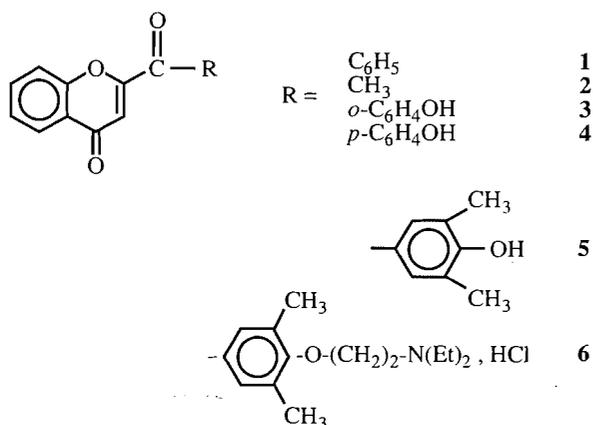
Le comportement électrochimique de chromones substituées en position 2 par des groupements benzoyle et acétyle a été étudié par voltammétrie cyclique en milieu non aqueux (DMF). La présence d'une fonction phénol sur le groupement benzoyle entraîne un phénomène d'auto-protonation. Des macroélectrolyses réalisées en présence d'un donneur de proton ont mis en évidence une réduction régiosélective de la fonction carbonyle du groupement benzoyle avec la benzoyl-2 chromone et de la double liaison pour l'acétyl-2 chromone. L'électrochimie permet, par un choix judicieux du potentiel, de réaliser un second transfert électronique sur les produits de réduction avec formation de structures dimères thermiquement instables conduisant à des radicaux libres par coupure homolytique d'une liaison carbone-carbone.

PATRICK BOUTOUTE and GUY MOUSSET. *Can. J. Chem.* **70**, 2266 (1992).

The electrochemical behaviour of chromones substituted in position 2 by benzoyl or acetyl groups was studied by cyclic voltammetry in a nonaqueous solvent. Self-protonation reactions were observed with compounds possessing a phenol function on the benzoyl group. Macroelectrolyses achieved in the presence of a proton donor afford a regioselective reduction of the carbonyl function in position 2 of the benzoyl-2 chromone and of the double bond for the acetyl-2 chromone. Moreover the further reduction leads to the formation of thermally unstable dimers, which may give homolytic cleavage to free radicals.

Introduction

Les chromones et leurs dérivés sont des molécules rencontrées fréquemment dans certains médicaments dont le métabolisme fait intervenir une forme réduite (1-4). Notre travail est consacré à l'étude de la réduction électrochimique d'aroyl-2 ou d'acétyl-2 chromones du type :



Chacun de ces composés possède, en position 2 du cycle chromone, un substituant comprenant une fonction carbonyle aromatique ou non, conjuguée avec la fonction cétone α,β -éthylénique du cycle de la chromone. La réduction chimique régiosélective de l'une ou l'autre des fonctions carbonyles ou de la double liaison est délicate et fournit souvent des mélanges de produits (5, 6). Le comportement électrochimique des cétones aromatiques ou α,β -éthyléniques aromatiques a donné lieu à de nombreuses études (7-13) et les mécanismes de leur réduction sont maintenant bien établis. Dans ce travail, nous avons étudié la réduction des chromones substituées 1-6 en milieu aprotique (DMF) ou en

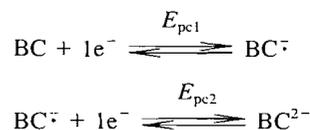
présence d'un donneur de proton essentiellement dans le but de réaliser des réductions sélectives des diverses fonctions présentes dans ces molécules. Ainsi, le choix du potentiel imposé peut permettre de réduire uniquement une fonction de la chromone. Le produit de la réaction étant lui-même électroactif, un nouveau transfert électronique peut être réalisé à un potentiel plus négatif que celui du substrat de départ, avec formation d'un second produit de réduction. Une complémentarité entre les méthodes chimiques et électrochimiques a déjà été mentionnée dans le cas de thiazines substituées (14).

Résultats et discussion

Cas de la benzoyl-2 chromone 1

Étude en milieu aprotique

En milieu aprotique (fig. 1), la benzoyl-2 chromone (BC, R = C₆H₅) se réduit en deux étapes monoélectroniques dont les potentiels de pics sont $E_{pc1} = -0,63$ V et $E_{pc2} = -1,16$ V. La différence de potentiel entre les pics anodiques et cathodiques est $\delta E_p = 80$ mV pour chaque étape considérée donc comme quasi réversible. Le premier transfert correspond à la formation du radical anion et le second au dianion :



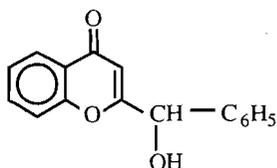
La réversibilité du second transfert montre que le dianion n'est pas une base très forte en raison de la délocalisation importante de la charge. Une électrolyse au potentiel de la première étape de réduction, conduite *in situ* dans l'entrefer d'un appareil de RPE a permis d'obtenir le spectre du radical-anion BC^{·-} (fig. 2).

Une structure hyperfine est ainsi observée : elle correspond aux couplages avec l'atome d'hydrogène porté par la double liaison et avec ceux des noyaux aromatiques. Seule

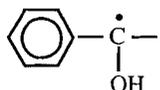
¹Auteur à qui adresser toute correspondance.

devient irréversible et son intensité augmente aux dépens de la seconde jusqu'à correspondre à un système biélectronique.

Une macroélectrolyse réalisée en présence de deux équivalents d'acide acétique au potentiel de $-0,55$ V conduit après consommation de $1,69$ F mol $^{-1}$ à l'(hydroxy-1 benzyl)-2 chromone 7



L'effet attracteur du groupement benzoyle a entraîné une localisation préférentielle de l'électron célibataire sur la partie

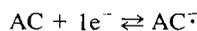


de la molécule conduisant à la réduction de la fonction carbonyle, le carbanion issu du second transfert étant vraisemblablement protoné plus rapidement que la forme énolate. La structure du produit est confirmée par comparaison avec un échantillon authentique obtenu par réduction chimique avec NaBH $_4$.

Réduction de l'acétyl-2 chromone 2

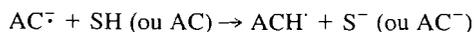
En milieu aprotique, l'acétyl-2 chromone (AC) 2 se réduit en trois étapes dont les deux premières sont faiblement réversibles (fig. 4(a)).

Les potentiels des pics sont respectivement $E_{pc1} = -0,70$ V, $E_{pc2} = -1,15$ V et $E_{pc3} = -1,46$ V. La première étape conduit par un transfert monoélectronique à un radical anion relativement instable.

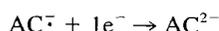


La faible réversibilité de cette étape peut provenir d'une

protonation partielle du radical anion par des impuretés acides du solvant (SH) ou par le substrat lui-même qui possède des atomes d'hydrogène en α d'une fonction carbonyle (16).

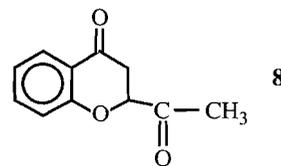


La seconde étape qui disparaît en présence d'un donneur de proton est attribuée à la réduction du radical-anion en dianion



La troisième étape dont l'intensité est augmentée par addition d'un donneur de proton peut correspondre à la réduction d'une forme dihydro ACH $_2$ résultant de la protonation du dianion par un mécanisme ECEC. Il faut cependant noter que l'acétyl-2 chromone donne lieu à d'importants phénomènes de maxima sur électrode de mercure en particulier en présence d'un donneur de proton (fig. 4(b)). L'interprétation des voltammogrammes est de ce fait rendue difficile.

Une macroélectrolyse réalisée au potentiel de $-0,6$ V en présence de deux équivalents d'acide acétique conduit ici à la réduction de la double liaison du cycle chromone avec formation de l'acétyl-2 chromanone



Réduction des aroyl-2 chromones substituées 3-6

Ces composés pourront jouer le rôle de donneur de proton par l'intermédiaire de leur fonction phénol ou chlorhydrate d'amine. Les anions électrogénérés en milieu de faible acidité seront protonés par le substrat selon un processus d'auto-protonation (17-20). Ainsi, les voltammogrammes des chromones substituées 3-6 présentent tous une étape de

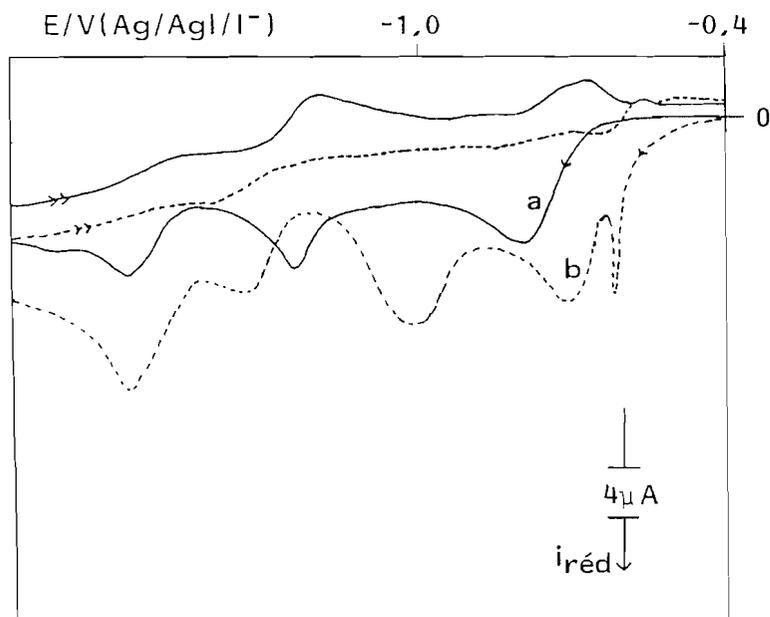
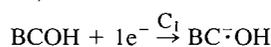
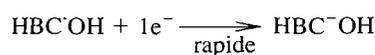
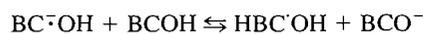


FIG. 4. Voltammogrammes de l'acétyl-2 chromone 2 ($c = 5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMF. Electrolyte support Bu $_4$ NBF $_4$ (0,1 M). Electrode de mercure stationnaire. $\nu = 0,1$ V s $^{-1}$. Concentration en CH $_3$ COOH (a) $c' = 0$; (b) $c' = 10^{-2}$ M.

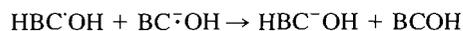
réduction irréversible C_1 située à un potentiel moins négatif que celui observé pour la benzoyl-2 chromone **1**. Nous étudierons à titre d'exemple (fig. 5) la (diméthyl-3',5' hydroxy-4' benzoyl)-2 chromone ainsi que les *ortho* et *para* hydroxybenzoyl-2 chromones. Les valeurs des potentiels des diverses étapes sont réunies dans le tableau 1. Nous pouvons observer que la première étape de réduction de l'isomère *ortho*-hydroxylé **3** se situe à un potentiel moins négatif que celle de l'isomère *para* **4** (tableau 1). Ce phénomène déjà observé dans le cas de céto-alcools (21) est relié à l'établissement pour l'isomère *ortho* d'une liaison hydrogène entre les fonctions phénol et carbonyle rendant cette dernière plus facilement réductible que pour l'isomère *para* où une telle interaction est impossible. L'étape de réduction irréversible C_1 dont le courant limite est supprimé par addition d'un équivalent de base (Bu_4NOH) correspond logiquement à la réduction du substrat sous sa forme phénolique (BCOH). Le radical-anion formé :



est ici protoné par le dépolarisant avec formation du radical neutre HBC^-OH plus facilement réductible. L'absence de réversibilité pour le pic C_1 peut se justifier par l'existence d'un deuxième transfert à l'électrode (processus ECE) ou par une dismutation (DISP) (20, 22).



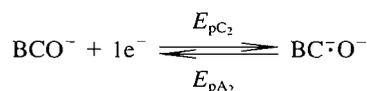
ou



Afin de déterminer la nature du mécanisme, nous avons réalisé une étude des variations du potentiel de pic E_{pc1} en

fonction de la vitesse de balayage ou de la concentration. Aucune réversibilité pour le pic C_1 n'est observée jusqu'à la vitesse de 150 V s^{-1} qui est le maximum que nous puissions obtenir. Pour le composé **4**, la fonction $E_p = f(\log c_0/v)$ est représentée par une droite de pente $dE_p/d(\log c_0/v) = 29,9 \text{ mV}$. La variation du potentiel de pic en fonction de c_0 pour une vitesse $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ conduit également à une droite de pente $dE_p/d(\log c_0) = 29,6 \text{ mV}$ par décade de concentration. La mesure de la largeur de pic pour différentes vitesses de balayage ($0,1-25 \text{ V s}^{-1}$) fournit une valeur moyenne $E_{p/2} - E_p = 58 \text{ mV}$. L'ensemble de ces résultats est en accord avec un processus de type ECE_{irr} ou DISP 1 (17). L'absence de réversibilité ne permettant pas de définir la valeur de E_0 pour le système $\text{BCOH}/\text{BCOH}^-$, il est difficile de préciser lequel des deux mécanismes intervient dans ce cas. Une coulométrie réalisée au potentiel de l'étape C_1 a fourni une valeur $n = 0,82 \text{ F mol}^{-1}$.

L'étape réversible C_2 prépondérante en milieu basique, correspond à la réduction de l'ion phénate :



En présence de base, l'intensité du pic cathodique C_2 augmente au détriment de l'étape C_1 qui le précède et sa réversibilité est améliorée. Une électrolyse *in situ* dans la cavité d'un spectromètre de RPE a permis d'enregistrer le spectre du radical dianion en présence d'un équivalent de base (fig. 6).

Le troisième pic C_3 faiblement réversible, dont l'intensité augmente en présence d'un équivalent de base correspond à la réduction de dérivés carbonylés formés par destruction de la chromone en milieu fortement basique (6).

La dernière étape C_4 située à potentiel très réducteur rend compte de la réduction de l'espèce formée en C_2 :

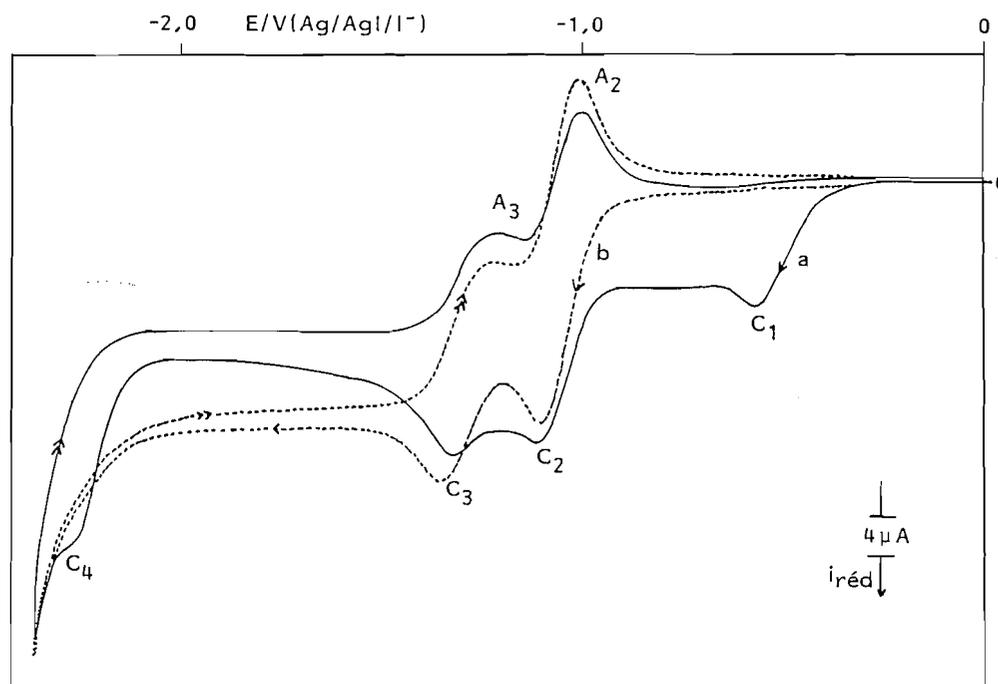


FIG. 5. Voltammogramme de la (diméthyl-3',5' hydroxy-4' benzoyl)-2 chromone **5** ($c = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) dans le DMF. Electrolyte support Bu_4NBF_4 ($0,1 \text{ M}$). Electrode de carbone vitreux $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. Concentration en base (Me_4NOH) : (a) 0; (b) $5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

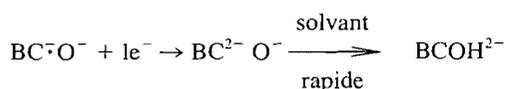
TABLEAU 1. Valeurs des potentiels de pic obtenues pour les chromones 3-6 ($c = 5 \times 10^{-3}$ M) en milieu organique aprotique (DMF). Electrode de carbone vitreux ($A = 7 \text{ mm}^2$), vitesse de balayage $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$ (Bu_4NI 0,1 M DMF).

Chromone	$E_{\text{pc}1}$ (V)	$E_{\text{pc}2}$ (V)	$E_{\text{pc}3}$ (V)	$E_{\text{pc}4}$ (V)
3	-0,40	-0,98	-1,13	-2,19
4	-0,62	-1,03	-1,4	-2,25
5	-0,57	-1,11	-1,32	-2,27
6 ^a	-0,40	-0,62	-1,12	-2,25

^aDes phénomènes de maxima perturbent le voltammogramme de ce composé.

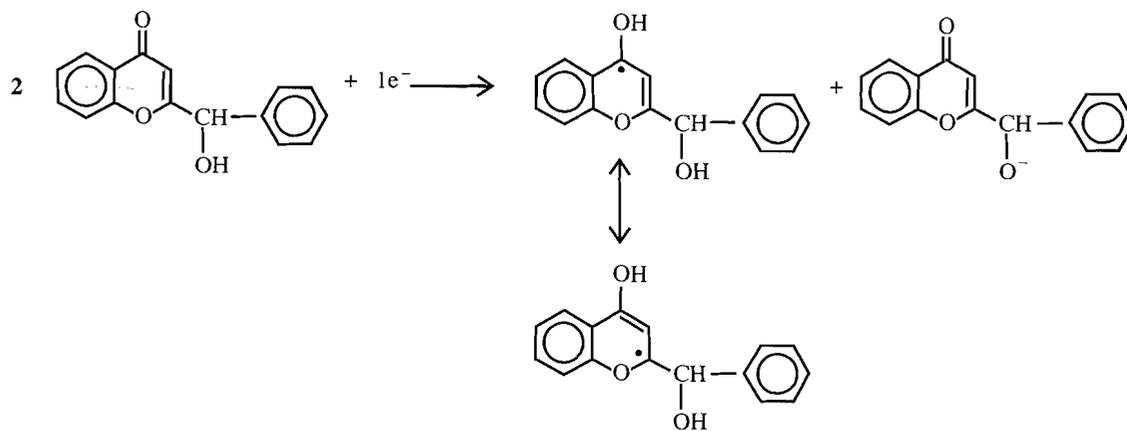


FIG. 6. Spectre de RPE enregistré en cours d'électrolyse sur cathode de Cu/Hg ($A \approx 2,5 \text{ cm}^2$) de la (diméthyl-3',5' hydroxy-4' benzoyl)-2 chromone 5 ($c = 5 \times 10^{-3}$ M) en présence d'un équivalent de base (Me_4NOH). Electrolyte support Bu_4NBF_4 0,1 M. Champ 3270 G. Gain $1,6 \times 10^5$ et modulation $1,6 \times 10^{-1}$ G. $i = 40 \mu\text{A}$.



Le trianion qui est une base très forte est protoné rapidement par les impuretés acides du milieu de telle sorte que sa réoxydation ne peut être observée. Des additions de base qui suppriment sa protonation déplacent son potentiel vers des valeurs plus négatives et ne permettent plus de l'observer de manière nette en raison de la proximité de la vague de réduction de l'électrolyte.

En présence d'un donneur de proton (AcOH), l'étape C_2



La présence d'une faible réversibilité pour la seconde étape et le fait qu'un donneur de proton entraîne sa disparition au

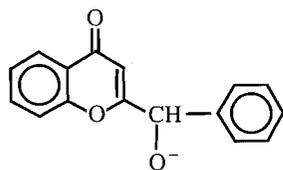
disparaît au profit de la première C_1 dont l'intensité augmente jusqu'à correspondre à un échange biélectronique. Lorsque l'addition d'acide est réalisée en présence d'un mélange d'(hydroxy-2'-) et d'(hydroxy-4' benzoyl)-2 chromones 3 et 4, on constate que la protonation a lieu en premier avec l'(hydroxy-4' benzoyl)-2 chromone 4, cette dernière ne possédant pas de liaison hydrogène avec la fonction carbonyle susceptible de rendre la protonation plus difficile (fig. 7).

Étude électrochimique des produits obtenus par électroréduction en milieu protique de la benzoyl-2 et de l'acétyl-2 chromone

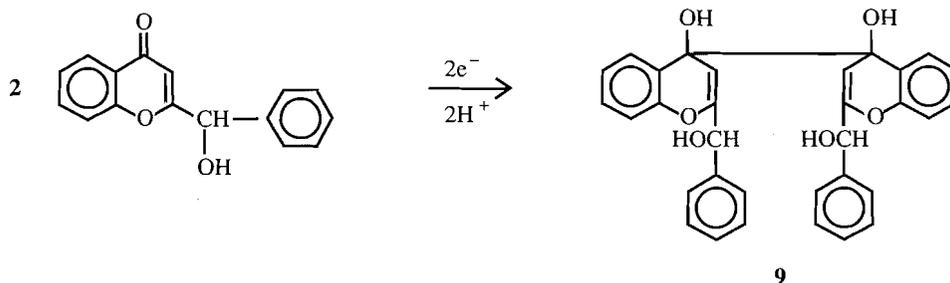
L'(hydroxy-1 benzyl)-2 chromone 7 et l'acétyl-2 chromone 8 obtenues lors des macroélectrolyses réalisées avec les chromones 1 et 2 en présence d'acide acétique possèdent encore une fonction carbonyle électroréductible. Le voltammogramme de l'(hydroxy-1 benzyl)-2 chromone obtenu sans addition d'un donneur de proton est constitué de deux pics cathodiques situés aux potentiels $E_{\text{pc}1} = -1,38 \text{ V}$ et $E_{\text{pc}2} = -1,64 \text{ V}$ et d'un pic anodique dont le potentiel est $E_{\text{pa}} = -0,50 \text{ V}$ (fig. 8). Le premier pic cathodique est irréversible alors que le second d'intensité moindre possède une faible réversibilité. Une électrolyse au potentiel de la première étape n'entraîne pas la disparition de la seconde dont l'intensité augmente. Des additions d'un donneur de proton (AcOH ou Bu_4NHSO_4) provoquent la disparition de cette seconde étape avec formation d'une vague unique irréversible au potentiel de $-1,25 \text{ V}$. Une étude du premier pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage montre une irréversibilité totale jusqu'à 150 V s^{-1} . Lorsque la concentration en dépolarisant est augmentée, on constate un déplacement du potentiel de pic vers des valeurs plus positives ($\Delta E_p = 12 \text{ mV}$ lorsque la concentration varie entre $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ et $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$). L'ensemble de ces résultats ainsi que la consommation de 1 F mol^{-1} par électrolyse en présence d'acide acétique au potentiel de $-1,25 \text{ V}$ suggère une dimérisation rapide des radicaux neutres formés.

La molécule de substrat possède une fonction alcool en position benzylique d'une part et allylique d'autre part avec des atomes fortement attracteurs. Celle-ci peut jouer le rôle de donneur de proton vis à vis des anions électrogénérés :

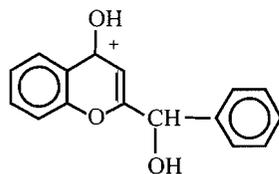
profit de la première permet d'envisager à ce stade une réduction monoélectronique de la forme anionique :



Des macroélectrolyses ont été réalisées au potentiel de $-1,25$ V en présence de quatre équivalents de donneur de proton (acide acétique ou Bu_4NHSO_4). Le produit de réduction isolé présente une grande instabilité en solution. Les extraits étherés doivent être séchés sur sulfate de sodium et non sur sulfate de magnésium, ce dernier provoquant l'apparition d'une intense coloration rouge. La présence de traces d'acide entraîne immédiatement l'apparition de cette même coloration. Le spectre UV réalisé avec une solution dans CHCl_3 en présence d'acide chlorhydrique présente trois nouvelles bandes d'absorption à $\lambda_1 = 265$ nm, $\lambda_2 = 410$ nm et $\lambda_3 = 525$ nm (fig. 9).



Les analyses élémentaires ont fourni des résultats en accord avec cette formule (calc. % C : 75,88; % H : 5,13; % O : 18,97; trouvé % C : 75,35; % H : 5,81; % O : 17,02) et le spectre de masse montre la présence d'un pic important à $m/e = 253$ qui correspond au fragment :



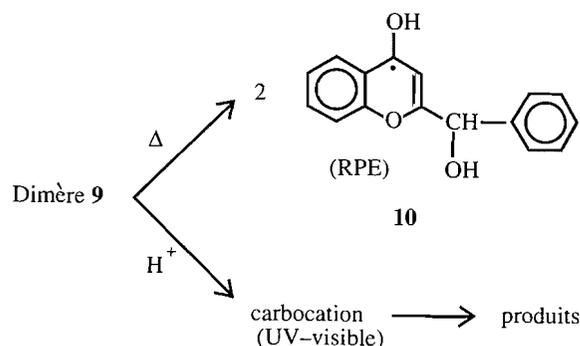
La faible stabilité thermique d'un tel dimère laisse présager une réversibilité pour la réaction de couplage en raison de la rupture homolytique d'une liaison carbone-carbone entraînant la formation de deux radicaux **10**. La molécule de dimère possède également des fonctions alcool en position allyliques et benzyliques susceptibles d'entraîner, en présence de traces d'acide, l'apparition de carbocations d'où l'évolution du spectre UV-visible.

Le voltammogramme de l'(hydroxy-1-benzyl)-2-chromone **7** obtenu avec une électrode de carbone vitreux (fig. 8) montre un croisement des traces cathodiques et anodiques ainsi que la présence d'un pic anodique. Un tel comportement déjà observé dans le cas de dérivés halogénés (**23**) peut être lié à la formation, dès le début du balayage retour, d'une espèce radicalaire plus facilement réductible. Le pic anodique situé à $E_{pa} = -0,50$ V correspond à l'oxydation de l'anion formé après réduction du radical. Un second balayage cathodique réalisé immédiatement après la réoxydation (fig. 8) montre l'apparition d'un nouveau pic cathodique

Le produit est également sensible à la température et subit une décomposition dès 30°C . Les spectres de RMN ont fourni avec tous les solvants usuels un ensemble de signaux très élargis qu'il est impossible d'interpréter en termes de couplages. Ce phénomène suggère la présence possible dans la solution, d'espèces paramagnétiques formées par rupture d'une liaison dès que la température s'élève pour atteindre celle de la sonde RMN (environ 34°C). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé par RPE une étude de l'influence de la température sur le produit solide (fig. 10).

Nous avons pu constater la présence d'espèces paramagnétiques dès la température ambiante, l'intensité du signal augmentant rapidement lorsque la température s'élève. Un spectre infrarouge réalisé en pastille de KBr montre la présence de fonctions alcool et l'absence de groupement carbonyle. Ce résultat est en accord avec une dimérisation des radicaux de manière préférentielle avec l'atome de carbone de la fonction carbonyle pour former le pinacol :

correspondant à la réduction du radical libre formé par oxydation du carbanion. Avec une électrode de mercure stationnaire, l'étape anodique est très fortement perturbée par des phénomènes d'adsorption. Dans les deux cas, la présence d'un donneur de proton entraîne sa disparition.



L'acétyl-2-chromanone **8** présente, en voltammétrie cyclique, un seul pic de réduction $E_{pc} = -1,21$ V (fig. 11) et un croisement des traces cathodiques et anodiques encore plus marqué que dans le cas précédent.

Aucun pic anodique n'est par contre observé dans ce cas en raison vraisemblablement d'une protonation rapide de l'anion moins conjugué. La forme très aigüe du pic cathodique laisse présager une désactivation rapide du substrat par les bases électrogénérées. Le produit isolé à partir de macroélectrolyses en présence d'acide acétique a présenté également des caractéristiques d'instabilité comme dans le cas précédent.

En conclusion, la benzoyl-2 et l'acétyl-2-chromone ont

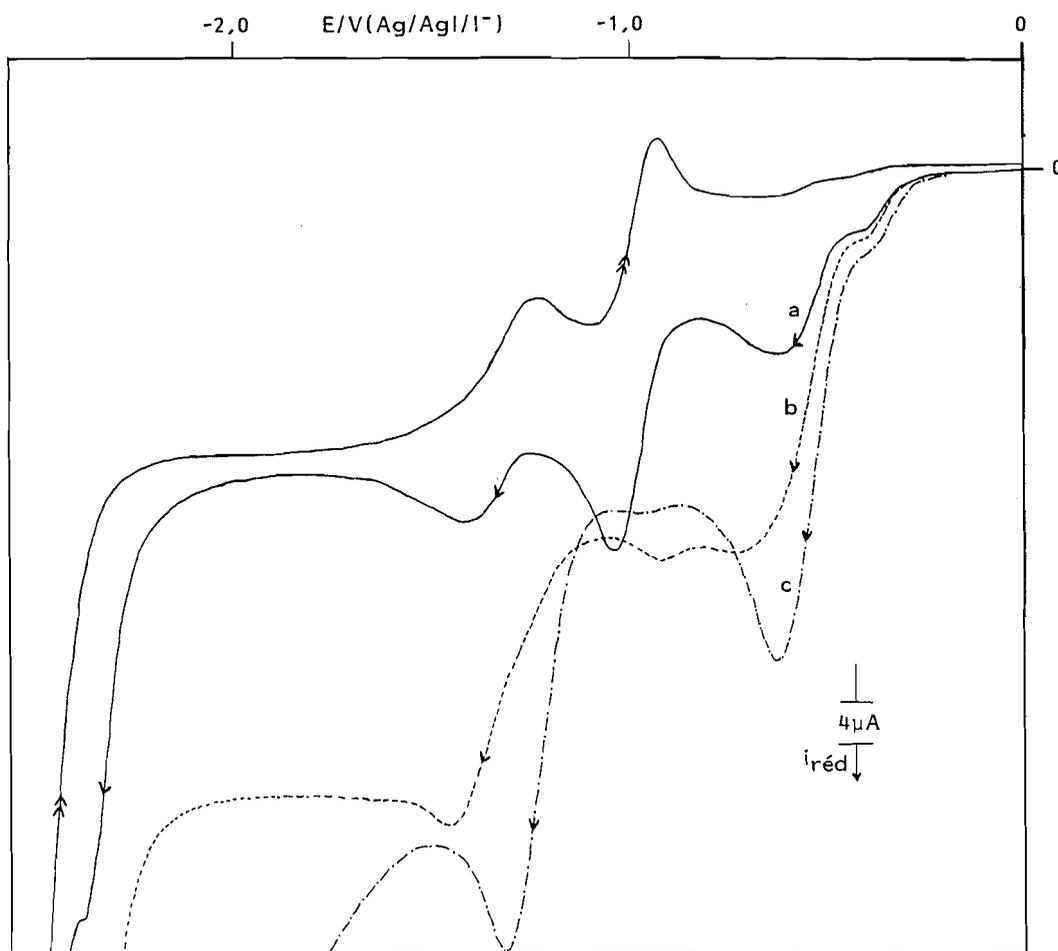


FIG. 7. Voltammogrammes d'un mélange (hydroxy-4' benzoyl)-2 chromone (70%) – (hydroxy-2' benzoyl)-2 chromone (30%) dans le DMF ($c = 5 \times 10^{-3}$ M). Electrolyte support Bu_4NBF_4 (0,1 M). Evolution en fonction de la concentration en CH_3COOH (a) 0; (b) 5×10^{-3} ; (c) $2,5 \times 10^{-2}$ M. Electrode de carbone vitreux $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

montré des comportements électrochimiques différents. Si la première conduit, en milieu protique, à la réduction de la fonction carbonyle du groupement benzoyle, la seconde permet d'isoler un produit unique correspondant à la réduction de la double liaison du cycle chromone. Les réducteurs chimiques (NaBH_4) réduisent seulement la fonction carbonyle en position 2 sur le cycle chromone alors que l'action de l'hydrogène en présence de métaux divisés (6) entraîne des réactions non sélectives affectant les deux fonctions carbonyles et la double liaison du cycle.

Partie expérimentale

Techniques électrochimiques

Le diméthylformamide (DMF) est distillé sous pression réduite après avoir été séché sur carbonate de sodium. L'électrolyte indifférent est le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à la concentration de 0,1 M. Les tensions sont indiquées par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$ (Bu_4NI 0,1 M dans le DMF). L'électrode de travail est constituée soit d'un disque de carbone vitreux, soit d'une goutte de mercure stationnaire. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante après désaération par un courant d'azote ou d'argon. Les voltammogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un ensemble Tacussel comprenant un potentiostat type PRT-20X équipé d'un générateur de signaux triangulaires et d'un amplificateur de type ADTP. Les différentes coulométries ont été réalisées dans une cellule contenant une nappe de mercure agitée pendant toute la durée de l'électrolyse. L'ins-

tallation comprend un potentiostat PRT 100 et un intégrateur Tacussel IG5N. Chaque essai porte sur environ 25 mg de produit correspondant à une concentration initiale de 5×10^{-3} M.

Synthèse des substrats

La benzoyl-2 chromone a été obtenue par réaction de Friedel et Crafts entre le benzène et le chlorure de l'acide chromone carboxylique-2 (1), ce dernier résultant de la réaction du pentachlorure de phosphore PCl_5 sur l'acide (24). Dans un réacteur muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, on introduit 4,8 g de chlorure d'aluminium dans 100 cm^3 de benzène. Après avoir refroidi l'ensemble vers 5°C on ajoute très lentement 3,7 g de chlorure d'acide chromone carboxylique-2 en solution dans 40 cm^3 de benzène. L'addition terminée, on agite pendant 24 h. Le milieu réactionnel est versé sur un mélange de 150 cm^3 d'acide chlorhydrique et 300 g de glace. La couche benzénique est décantée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol après traitement au noir animal. Les composés 3, 4 et 5 ont été obtenus également par une réaction de Friedel et Crafts à partir du chlorure d'acide et des phénols correspondants en présence de AlCl_3 selon le mode opératoire décrit par M. Besson (1). Le composé 6 est préparé à partir de 5 par action de K_2CO_3 en présence de *N,N*-diéthylamino-2 bromo-1 éthane (1). Un échantillon d'acétyl-2 chromone nous a été fourni par le Professeur M. Paillard (Laboratoire de chimie organique, Faculté des sciences pharmaceutiques de Toulouse) que nous remercions. L'(hydroxy-1 benzyl)-2 chromone a pu être également obtenu par réduction de la benzoyl-2 chromone par le borohydrure de sodium (2).

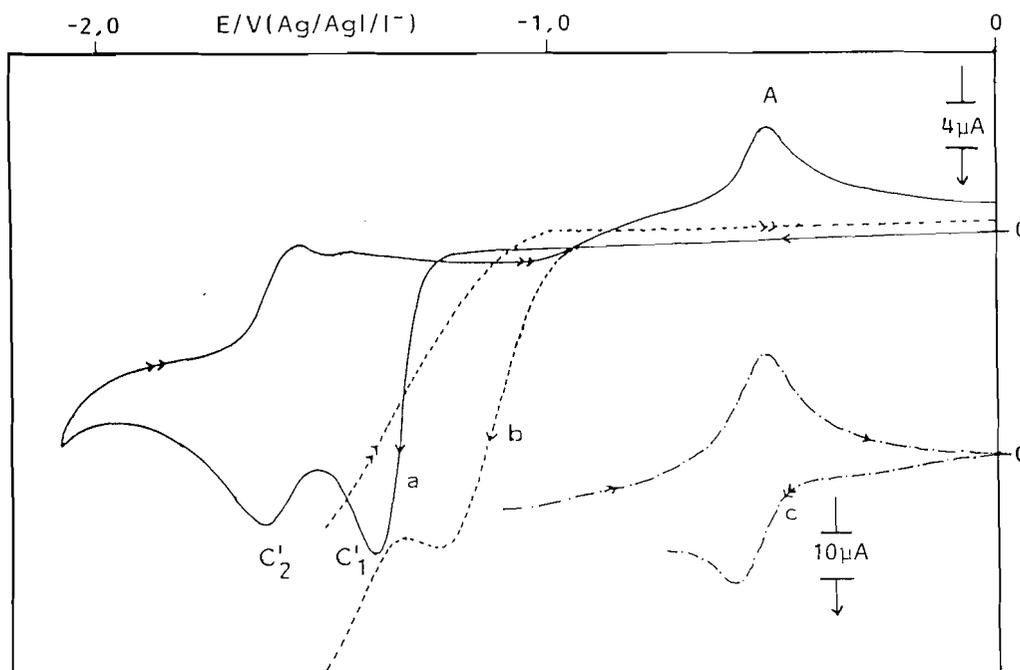


FIG. 8. Voltammogramme de l'(hydroxy-1 benzyl)-2 chromone **7** ($c = 5 \times 10^{-3}$ M) dans le DMF. Electrolyte support Bu_4NBF_4 (0,1 M). Electrode de carbone vitreux $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, (a) $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0$ et (b) 10^{-2} M. Courbe (c) : second balayage cathodique après oxydation à $-0,50 \text{ V}$, $v = 0,10 \text{ V}^{-1}$.

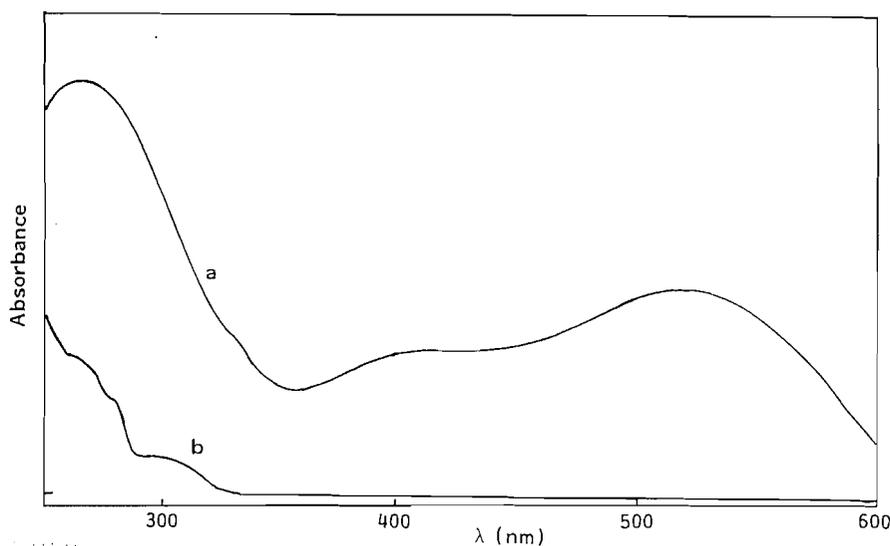


FIG. 9. Spectre UV-visible du produit de réduction de **7**. (a) Solution dans CHCl_3 $c = 2,5 \times 10^{-4}$ M + 1 goutte de HCl; (b) solution dans CHCl_3 $c = 2,5 \times 10^{-4}$ M.

Electrolyses préparatives

Toutes les électrolyses préparatives ont été effectuées dans une cellule à trois compartiments dont la cathode est une nappe de mercure et l'électrode auxiliaire une plaque de graphite. Après électrolyse, le catholyte est repris par 500 cm^3 d'eau, neutralisé si besoin par l'hydrogencarbonate de sodium et les produits de réduction sont extraits à l'éther. La phase étherée est ensuite lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium sauf indication contraire, et évaporée sous vide.

Techniques d'analyses des produits

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisés sur les appareils Bruker MSL 300, Varian T60 et Jeol FX60 (RMN ^{13}C).

Les spectres IR ont été enregistrés sur un ensemble Beckmann type Acculab 2.

Les spectres UV-visible ont été obtenus avec un spectrophotomètre UV-visible Beckmann type DU-8.

L'(hydroxy-1 benzyl)-2 chromone **7** et l'acétyl-2 chromanone **8** ont été purifiées sur une colonne de silice Merck Kieselgel 60 avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle - hexane dans les proportions 50/50 et 25/75 respectivement pour les composés **7** et **8**.

(Hydroxy-1 benzyl)-2 chromone **7** : $F = 106^\circ\text{C}$ (lit. $F = 111^\circ\text{C}$ (2)); Rdt : 75% (après purification). Infrarouge (solvant CHCl_3) : 3360 (OH), 1700 (C=O), 1620 (C=C), 1580 cm^{-1} (aromatiques). RMN ^1H ($\delta_{\text{ppm}}/\text{TMS}$ solvant CDCl_3) : 4,35 (OH), 5,60 (HC—O), 6,60 (=C—H), 7,1 – 8,1 (H aromatiques). RMN ^{13}C

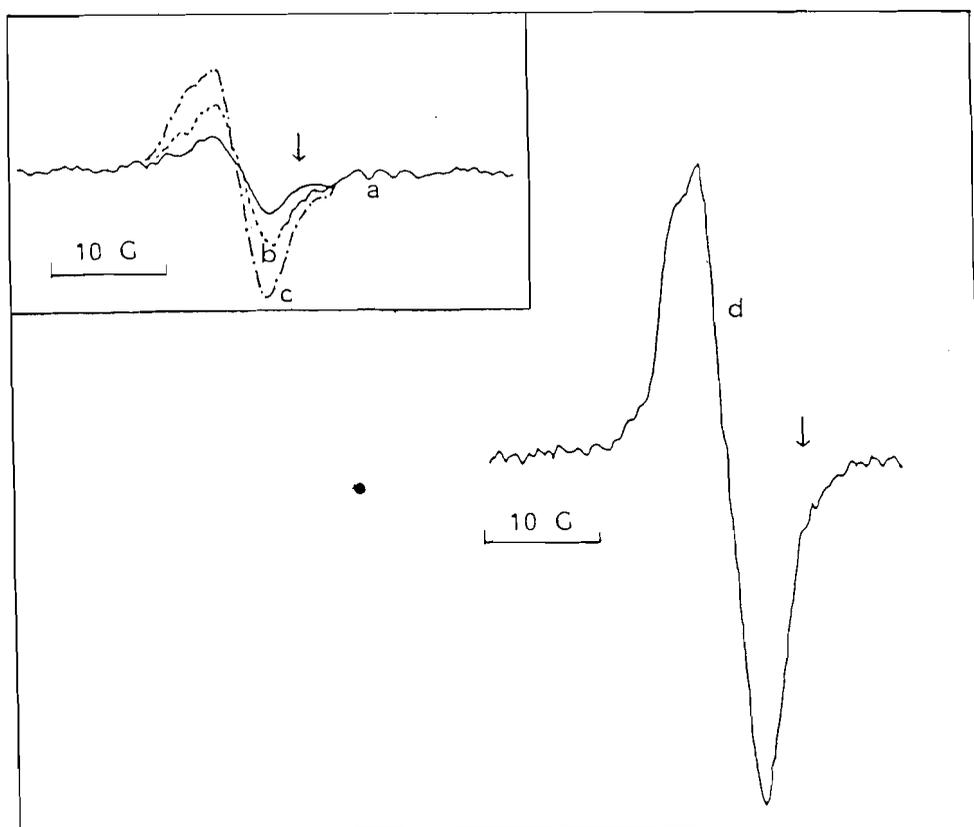


FIG. 10. Spectre de RPE du solide obtenu par réduction de 7. Champ 3340 G (\downarrow). Evolution en fonction de la température : (a) $T = 290$ K; (b) $T = 310$ K; (c) $T = 340$ K avec gain $2,5 \times 10^5$ et modulation $2,5 \times 10^{-1}$ G; (d) $T = 380$ K avec gain 4×10^5 et modulation $1,25 \times 10^{-1}$ G.

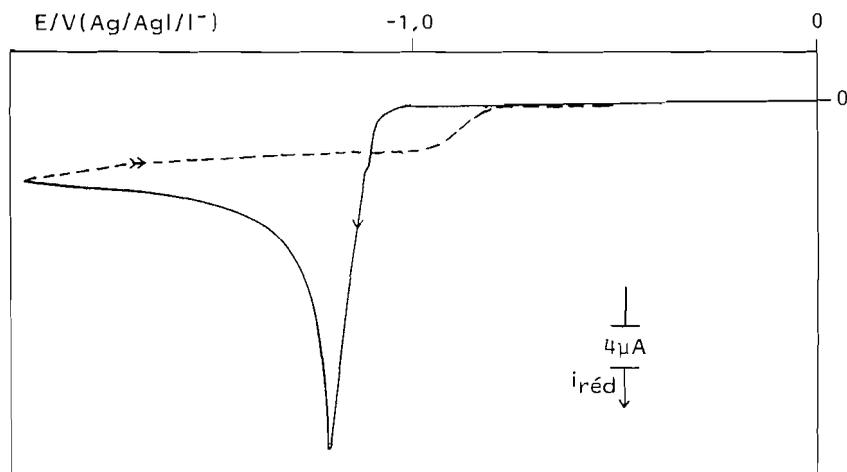


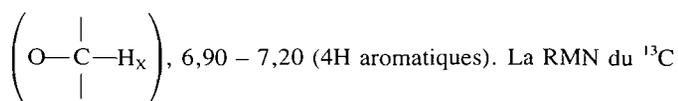
FIG. 11. Voltammogramme de l'acétyl-2 chromanone en solution dans le DMF $c = 5 \times 10^{-3}$ M. Electrolyte support Bu_4NBF_4 (0,1 M). Electrode de mercure stationnaire $v = 0,1$ V s^{-1} .

($\delta_{\text{ppm}}/\text{TMS}$ solvant CDCl_3) : 71 ($-\text{C}-\text{OH}$), 105 – 168 (carbones aromatiques et éthyléniques), 176 ($\text{C}=\text{O}$).

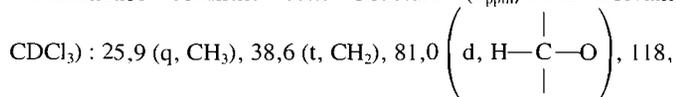
Acétyl-2 chromanone **8** : $F = 64^\circ\text{C}$; Rdt : 55% (après purification). Son spectre de RMN ^1H présente en particulier un massif ABX caractéristique. Les déplacements chimiques de chaque

atome d'hydrogène ont fourni les valeurs suivantes ($\delta_{\text{ppm}}/\text{TMS}$

solvant CDCl_3) : 2,23 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$, 2,90 $\left(\begin{array}{c} \text{H}_B \\ | \\ -\text{C}-\text{H}_A \end{array} \right)$, 4,85



off-résonance confirme cette structure ($\delta_{\text{ppm}}/\text{TMS}$ solvant



122, 127, 136 (d, C aromatiques) 160 (s, C aromatiques), 190 et 205 (s, C=O). Le spectre IR montre des bandes d'absorption à 1710 (CH₃-C=O) et 1680 cm⁻¹ (C=O conjugué).

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur J. Simonet (Université de Rennes I) pour d'utiles conseils ainsi que Monsieur le Professeur M. Paillard (Université de Toulouse) et la Société Transphyto qui nous ont fourni des échantillons de chromones substituées.

1. M. Besson. Thèse Clermont Fd (1980).
2. M. Payard, G. Mouysset, P. Tronche et J. Bastide. *Eur. J. Med. Chem.* **20**, 117 (1985).
3. J. Castaner. (a) *Drugs Future*, **3**, 236 (1978); (b) **3**, 841 (1978).
4. M. Payard. Thèse Clermont Fd (1974).
5. M. Payard et J. Couquelet. *Synthesis*, 889 (1979).
6. G. Mouysset. Thèse Toulouse (1988).
7. P. H. Given, M. E. Peover et J. Schoen. *J. Chem. Soc.* 2674 (1958).
8. S. Wawzonek et A. Gundersen. (a) *J. Electrochem. Soc.* **103**, 456 (1956); (b) **107**, 537 (1960).

9. J. Simonet. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1533 (1970).
10. L. G. Feokistov et H. Lund. *Dans Organic electrochemistry. Edité par M. M. Baizer. M. Dekker, New York. 1973. Chap. VIII. p. 347.*
11. P. Martinet et J. Simonet. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3533 (1967).
12. E. Lamy, L. Nadjo et J. M. Savéant. *J. Electroanal. Chem.* **50**, 141 (1974).
13. C. P. Andrieux et J. M. Savéant. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2090 (1973).
14. M. Jubault, A. Tallec, B. Bujoli, J. C. Roze et J. P. Pradère. *Tetrahedron Lett.* **26**, 745 (1988).
15. S. H. M. MacConnell et D. B. Chesnut. *J. Chem. Phys.* **28**, 107 (1958).
16. M. A. Michel, G. Mousset et J. Simonet. *J. Electroanal. Chem.* **98**, 319 (1979).
17. C. Amatore, C. Capobianco, G. Farnia, G. Sandona, J. M. Savéant, M. G. Severin et E. Vianello. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1815 (1985).
18. E. Brillas, G. Farnia, M. C. Severin et E. Vianello. *Electrochim. Acta*, **31**, 759 (1986).
19. J. Sarrazin, J. Simonet et A. Tallec. *Electrochim. Acta*, **27**, 1763 (1982).
20. S. Roffia, V. Concialini, C. Paradisi, F. Maran et E. Vianello. *J. Electroanal. Chem.* **302**, 115 (1991).
21. J. Simonet et A. Albisson. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1125 (1971).
22. C. Amatore et J. M. Savéant. *J. Electroanal. Chem.* **86**, 227 (1978).
23. C. P. Andrieux, A. Merz et J. M. Savéant. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6097 (1985).
24. M. Paillard. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2392 (1973).