

Nouveaux dérivés fonctionnels du cyclotrivératrylène. Préparation de cyclotrivératrylènes tris-trifluorométhylés

Alain Guy^{1*}, Joël Doussot¹, Annie Falguières¹, Benoît Prieur², Bernard Bachet²

¹ Laboratoire de chimie organique, Conservatoire national des arts et métiers, UA 476,
 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris cedex 03;

² Laboratoire de minéralogie cristallographie de Jussieu, case 115, UA 09,
 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

(Reçu le 6 juin 1996; accepté le 18 septembre 1996)

Summary — New functionalized derivatives of cyclotrivertatrylene. Synthesis of tris-trifluoromethyl cyclotrivertatrylenes. Cyclic and linear oligomerization products are obtained by the trifluoromethylalkylation reaction of veratrole by trifluoroacetaldehyde ethyl hemiacetal catalyzed by BF₃. The optimization of the reaction towards the formation of cyclic products in diluted medium leads to the new functionalized cyclotrivertatrylene **9** bearing trifluoromethyl groups on the methylene bridges.

functionalized cyclotrivertatrylene / trifluoromethyl substituent / fluoro compound / organic synthesis

Résumé — La réaction de trifluorométhylalkylation du vétratole par l'hémiacétal du fluoral en présence de BF₃ fournit des produits d'oligomérisation cyclique et linéaire. L'optimisation des conditions opératoires (milieu dilué) vers les composés cycliques conduit au nouveau cyclovératrylène **9** portant des groupes trifluorométhyles sur ses ponts méthylènes.

cyclotrivératrylène fonctionnalisé / substituant trifluorométhyle / composé fluoré / synthèse organique

Introduction

L'utilisation de systèmes organisés pour la reconnaissance d'espèces en solution fait partie d'un domaine de recherche qui se développe à l'heure actuelle de façon considérable et qui est ce que l'on nomme maintenant la chimie supramoléculaire ou «*host-guest chemistry*». La chimie supramoléculaire s'intéresse à l'étude d'espèces polymoléculaires et à leur assemblage, en termes de reconnaissance au moyen d'interactions non covalentes, en vue d'applications dans des domaines aussi différents que la biologie, la chimie et la physique [1].

La reconnaissance moléculaire par la molécule hôte utilisant au niveau des interactions avec la molécule «invitée», aussi bien des phénomènes électroniques (interactions ioniques, type forces de van der Waals ou hydrophobes...), que des propriétés géométriques (reconnaissance de formes, taille de cavité). Parmi les nombreuses familles de «récepteurs supramoléculaires» décrites ces dernières années, les molécules possédant une forme rigide concave, que l'on nomme cyclotrivératrylènes, suscitent un grand intérêt au niveau de leurs applications [2, 3]. Ces orthocyclophanes résultent de la condensation du cation vératryle, formé dans des conditions acides à partir de différents précurseurs (fig 1) [4].

L'adaptation de ces récepteurs synthétiques à une application donnée (reconnaissance moléculaire, trans-

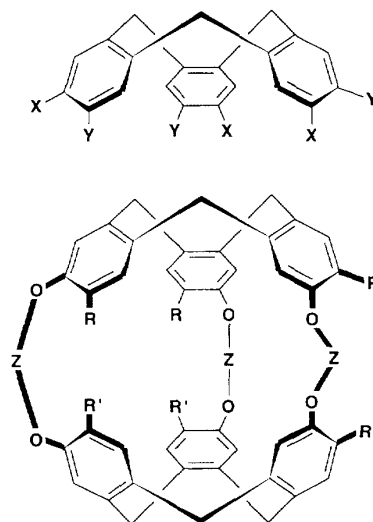


Fig 1. Exemples de cyclophanes.

port, catalyse, solubilisation) peut se faire en mettant à profit la forme rigide et conique de la molécule, qui peut servir de matrice pour une préorganisation. L'introduction des fonctions adéquates pouvant se faire sur

* Correspondance et tirés à part

le noyau aromatique ou sur les ponts méthylènes reliant les cycles aromatiques. De nombreux cyclophanes ont été ainsi modifiés pour former un large éventail de modèles intéressants pour l'étude des forces impliquées dans leur interaction avec des molécules neutres ou chargées. La présence de fonctions réactives sur ces récepteurs permet d'effectuer des transformations chimiques sur les molécules complexées [4, 5]. L'aptitude de cyclotrivératrylènes et de cryptophanes à s'autoorganiser a déjà été décrite par A Collet [6]. À partir d'un mode d'organisation favorable, ces molécules qui possèdent un moment dipolaire élevé peuvent former des cristaux liquides, ce qui constitue un premier pas vers l'étude d'assemblages polymoléculaires [7]. Compte tenu de toutes ces propriétés, la mise au point de voies d'accès simples à ce type de composés convenablement substitués par des fonctions polaires représente une étape indispensable vers l'étude des propriétés physicochimiques de ces molécules.

Résultats

L'un de nous a décrit la possibilité d'effectuer la réaction de trifluoroalkylation directe de noyaux aromatiques en utilisant l'hémiacétal du fluoral **1** [8]. Ce réactif est commercial et stable dans les conditions normales du laboratoire, contrairement à la plupart des hémiacétals d'aldéhydes. Il conduit sélectivement, selon les conditions opératoires mises en œuvre (solvant, catalyseur), à l'alcool **2**, à l'éther **3**, au chlorure **4** ou au produit de diarylation **5** (fig 2).

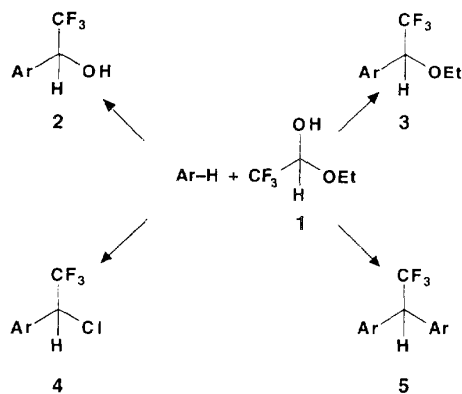


Fig 2. Trifluoroalkylation d'aromatiques par l'hémiacétal du fluoral [8].

L'introduction d'atomes de fluor sur des composés organiques leur confère généralement des propriétés originales qui sont dues aux propriétés de l'atome de fluor lui-même (taille, électronégativité, hydrophobicité du fluor et énergie de la liaison C-F) [9]. Ces propriétés difficilement prévisibles ont donné une place particulière aux composés organofluorés dans la chimie organique en général, ce qui a conduit D Seebach à proposer récemment le terme de «fluorates» pour ce type de molécules [10].

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la préparation de cyclovératrylènes possédant des

fonctions trifluorométhyle sur le méthylène reliant les noyaux aromatiques dans le but d'en étudier les propriétés physicochimiques liées à la présence de tels substituants.

La réaction de l'hémiacétal du fluoral sur le vétratole conduit selon la nature de l'acide de Lewis et des conditions opératoires mises en œuvre aux composés répertoriés figure 3.

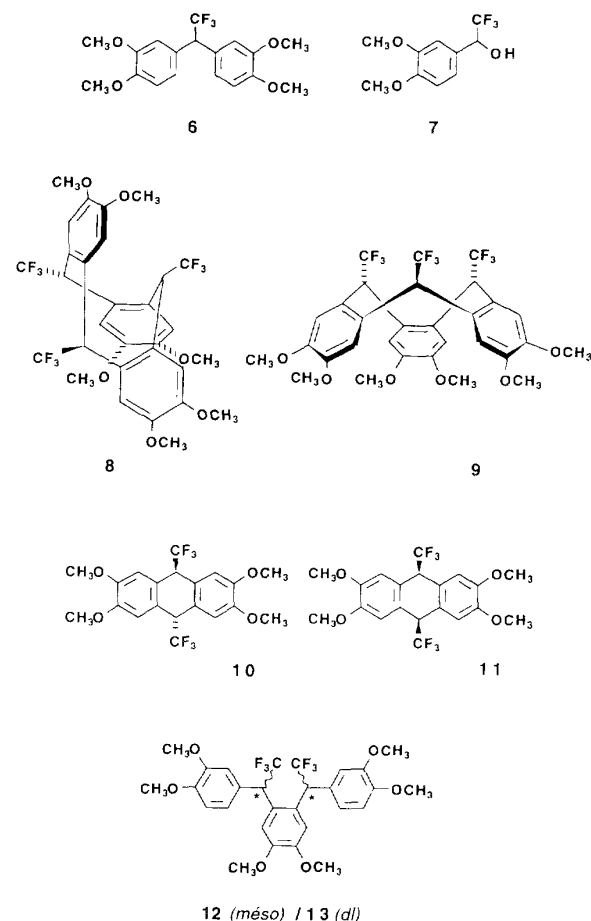


Fig 3. Produits obtenus au cours de la trifluoroalkylation du vétratole en présence d'acides de Lewis.

En présence de chlorure d'aluminium, l'hémiacétal du fluoral réagit sur le vétratole en solution dans l'éther de pétrole pour conduire majoritairement (37,4 %) au produit de dicondensation **6** avec le 2,2,2-trifluoro-1-aryléthanol **7** comme produit minoritaire (6 %).

La réaction de l'hémiacétal du fluoral sur le vétratole en solution dans le tétrachloroéthane en présence de BF_3 conduit à un mélange d'isomères de cyclotrivératrylènes trifluorométhylés et aux produits d'oligomérisation linéaire correspondants (tableau I). En faisant varier les conditions de dilution, il est alors possible de privilégier la réaction vers la formation des produits d'oligomérisation cyclique (milieu dilué) ou vers la formation des produits d'oligomérisation linéaire (sans solvant), c'est ce qui apparaît clairement dans les entrées 1-3. La présence d'eau dans le milieu, en changeant la

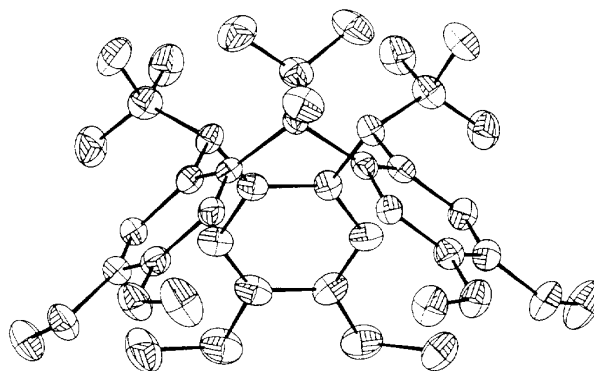
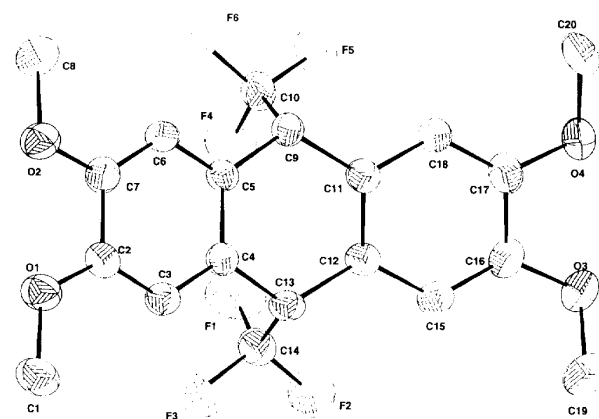
Tableau I. Influence des conditions opératoires sur la formation des produits d'oligomérisation cyclique ou linéaire.

Entrée	Conditions expérimentales ^a , solvant (concentration)	Temps (h)	Produits formés (%) ^b						
			6	8	9	10	11	12	13
1	Sans solvant	1	65	–	–	–	–	15	20
2	Cl ₂ CH-CHCl ₂ (0,69 mol/L)	16	–	16,5	19,5	–	31,5	17,5	15
3	Cl ₂ CH-CHCl ₂ (0,023 mol/L)	1	–	9,5	14	2	45,5	21,5	7,5
		48	–	10	24	2,5	63,5	–	–
4	Cl ₂ CH-CHCl ₂ (0,69 mol/L) Humide	1	–	8,5	18,5	2,5	29	30,5	11,5
		48	–	8	14	3	28	31	11,5
5	CH ₂ Cl ₂ (0,023 mol/L)	1	–	6	13,5	2	24	42	12,5
		48	–	12,5	54	2,5	30,5	–	–
6	CH ₂ Cl ₂ (0,012 mol/L)	1	–	6	4	2	39	40	9
		48	–	6	13	1,5	70	7	2,5
7	CH ₂ Cl ₂ ^c (0,023 mol/L)	1	–	5	6,5	5,5	58,5	17,5	7
		48	–	10	15	10,5	64,5	–	–

^a Réactions effectuées en présence de BF₃ entre 5 et 8 °C avec 1,44 equiv de **1**; ^b dosage des produits formés par RMN ¹H ou par CLHP; ^c utilisation de l'hémiacétal méthylique du fluorol (1,44 equiv).

nature de l'espèce catalytique mise en jeu (BF₃OH[–], H⁺), altère la réactivité, n'améliore pas la sélectivité et diminue la formation des produits de cyclisation (entrée 4). L'utilisation de dichlorométhane comme solvant de la réaction optimise la formation préférentielle des produits cycliques (entrée 5). Selon ce protocole, le cyclotrivratriylène **9** est alors obtenu majoritairement (54 %) à côté d'un stéréoisomère cyclique minoritaire **8** (12,5 %). Cependant une plus haute dilution des réactifs dans ce solvant (entrée 6) ou la mise en œuvre de l'hémiacétal méthylique plus réactif que le dérivé éthyle sont favorables à une dimérisation cyclique et conduisent essentiellement au dérivé dihydroanthracénique **11** (entrée 7). La transformation au cours du temps des produits de trimérisation linéaire vers la formation de produits de dimérisation cyclique (entrées 5–7) résulte très probablement du caractère réversible de cette réaction d'alkylation.

Une analyse cristallographique par rayons X du composé **9** révèle sa forme typique de calice (fig 4) et nous étudions actuellement ses propriétés complexantes particulières. Le composé **8** est certainement un stéréoisomère de **9** dans lequel la configuration de l'un des CF₃ est inversée, ce qui est compatible avec son spectre de RMN ¹H où apparaissent à 5,15 et 4,92 ppm, dans un rapport 2:1, deux types de déplacement pour le signal quadruplet attribué au proton en α de ce groupement. Dans ce cas de figure, la conformation couronne rigide ne peut plus exister car il n'y a pas la place pour un substituant CF₃ pseudo-axial et le cyclotrivratriylène adopte alors une conformation croisée flexible. Des exemples semblables sont rapportés dans la littérature [4, 11]. Afin d'attribuer avec certitude la stéréochimie des dérivés dihydroanthracéniques **10** et **11**, nous avons réalisé à partir d'un cristal de **11** une analyse par rayons X qui conclut à une configuration *cis* pour ce composé (fig 5). Les produits d'oligomérisation linéaire **12/13** constituent une paire *méso/dl* (au niveau des CF₃) qu'une analyse des spectres de RMN ne permet pas de différencier. Cependant nous constatons une transformation au cours du temps du composé **12**

**Fig 4.** Diagramme ORTEP du cyclotrivratriylène tris-trifluorométhylé **9**.**Fig 5.** Diagramme ORTEP du dérivé dihydroanthracénique **11**.

essentiellement en trimère cyclique achiral **9** (tableau I, entrée 5), ce qui serait en faveur d'une configuration *méso*. D'autre part des analyses par CLHP sur phase stationnaire chirale de ces deux oligomères ont conduit,

dans les mêmes conditions (voir *Partie expérimentale*), à un pic unique pour **12** (temps de rétention : 6,89 min) et au dédoublement en deux signaux d'intégration identique pour **13** (temps de rétention : 7,13 et 8,57 min), ce qui permettrait de conclure que ce dernier est l'isomère *thréo* racémique et confirmerait la structure *méso* pour le composé **12**.

Partie expérimentale

Généralités

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur spectromètres Bruker AC 200 (^1H ; ^{13}C) et AM 250 (^{19}F). Les analyses de chromatographie liquide haute performance (CLHP) ont été effectuées à l'aide d'un appareil Waters 590, associé à un détecteur UV Varian de type Vari-chrom. Les analyses des composés **12** et **13** sur la phase stationnaire chirale ont été faites dans les conditions suivantes : colonne AD de 25 cm de longueur ; phase mobile : hexane/isopropanol 50:50 ; débit de 0,5 mL/min ; pression de 37 bars ; détection à 280 nm. Les points de fusion déterminés à l'aide d'un appareil Büchi « méthode Dr Tottoli » ne sont pas corrigés. Les spectres d'absorption IR ont été obtenus avec un spectrophotomètre Philips PU 7916. Les analyses élémentaires ont été faites sur un analyseur C,H,N Carlo-Erba 1106 et les spectres de masse à l'aide d'un spectromètre AEI MS 30 (impact électronique : 80 eV, température de la source 200 °C, introduction directe).

Le vétratole ainsi que les hémicétals méthylque et éthylique du fluorol sont distillés et conservés sur tamis moléculaire (3 Å). Les différents solvants, de qualité commerciale anhydre, sont également maintenus sur tamis moléculaire avant leur utilisation. Le gaz trifluorure de bore, vendu stocké en cylindre, est utilisé sans purification particulière.

Trifluoroalkylation du vétratole en présence de chlorure d'aluminium

À une solution de 1-éthoxy-2,2,2-trifluoroéthanol **1** (1 g, 6,9 mmol) et de vétratole (0,95 g, 6,9 mmol) dans de l'éther de pétrole (10 mL), on introduit par petites fractions entre 5 et 8 °C, du chlorure d'aluminium (0,935 g, 6,9 mmol). Le mélange est ensuite maintenu sous agitation à température ambiante pendant 16 h. Le milieu réactionnel est alors versé dans de l'eau glacée (100 mL) et extrait par du chlorure de méthylène (3 × 15 mL). La phase organique séchée sur MgSO_4 est évaporée sous vide. On récupère 1,09 g d'une poudre blanche qui est purifiée par chromatographie sur colonne de silice. À partir de 0,6 g de ce produit brut et par élution à l'éther éthylique anhydre on isole 0,505 g (37,4 %) de produit **6**, puis en poursuivant l'élution par un mélange éther/éthanol (80:20) on récupère 0,054 g (6 %) de composé **7**.

• 2,2,2-Trifluoro-1,1-bis(3,4-diméthoxyphényl)-éthane **6**

F : 92 °C (cristaux blancs).

IR (pastille KBr) : 2 820, 1 585, 1 600, 1 250, 1 095, 1 140 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 6,86 (m, 6H); 4,57 (q, $J = 10$ Hz, 1H); 3,82 (s, 12H).

SM (IE) : m/z 356 (M^+ ; 76); 287 (100); 257 (6); 219 (6); 139 (17); 123 (7); 95(3); 77(7).

Anal calc pour $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_4$: C, 60,67; H, 5,33. Tr : C, 60,2; H, 5,4.

• 2,2,2-Trifluoro-1-(3,4-diméthoxyphényl)éthanol **7**

F : 109 °C (cristaux blancs).

IR (pastille KBr) : 3 600, 2 820, 1 610, 1 260, 1 140, 1 155 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 6,93 (m, 3H); 4,95 (q, $J = 7$ Hz, 1H); 3,86 (s, 6H); 2,68 (s large, 1H).

SM (IE) : m/z 236 (M^+ ; 98); 167 (100); 139 (96); 124 (26); 108 (19); 96 (14); 77 (12).

Trifluoroalkylation du vétratole en présence de trifluorure de bore

• Procédure générale

L'hémicétal **1** (1,44 équiv) est ajouté à une solution de vétratole (solvant et concentration indiqués dans le tableau I). On introduit ensuite à 5 °C par barbotage du trifluorure de bore jusqu'à saturation. Il se forme rapidement un louche blanc qui disparaît pour laisser place à une huile jaune insoluble. Le mélange est laissé sous agitation à la température ambiante, l'évolution de la réaction étant suivie en CLHP (voir tableau II pour les conditions d'analyses). Après le temps indiqué, le milieu réactionnel est versé dans de l'eau, puis extrait par le même solvant utilisé pour la réaction. Les phases organiques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur MgSO_4 et évaporées pour donner un résidu brut qui est trituré dans de l'éther éthylique à 0 °C, ce qui permet d'isoler, par filtration et rinçage à l'éther, le produit insoluble **10**. Le résidu obtenu après évaporation de la phase étherée est chromatographié sur colonne de silice à l'aide d'un gradient d'éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle (de 70:30 jusqu'à 50:50).

Tableau II. Conditions et résultats des analyses CLHP.

Composés	8	9	10	11	12	13
Temps de rétention (min) ^a	2,33	7,91	2,30	3,35	6,45	3,03
Coefficient de réponse ^b	0,97	1,65	1,00	1,06	1,72	1,07

^a Colonne hypersil E (5 μm) de 25 cm de longueur ; phase mobile : cyclohexane/acétate d'éthyle 70:30 (débit de 2,6 mL/min) ; pression de 70 bar ; ^b détection à 280 nm, le composé **10** est pris comme référence dans le calcul des coefficients de réponse.

Caractéristiques des produits isolés (les rendements indiqués pour les composés **8–11** correspondent à l'entrée 5 du tableau I et pour **12, 13** à l'entrée 4) :

• 2,3,7,8,12,13-Hexaméthoxy-5,10,15-tris(trifluorométhyl)-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononène **8** (\pm) (8,5 %)

F : 165 °C (cristaux blancs).

IR (pastille KBr) : 2 880, 1 630, 1 580, 1 240, 1 260, 1 160, 1 150, 1 115, 1 100 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 6,94 (s, 4H arom); 6,87 (s, 2H arom); 5,15 (q, $J = 9,7$ Hz, 2H, CH- CF_3); 4,92 (q, $J = 9,7$ Hz, 1H, CH- CF_3); 3,93 (s, 9H, OCH_3); 3,83 (s, 9H, OCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50,3 MHz) : δ 148,6 et 148,2 (Cquater arom- OCH_3); 127,2, 126,4 et 124,7 (Cquater arom); 126,3 (q, $J = 281,2$ Hz, CF_3); 123,8 (q, $J = 281,0$ Hz, CF_3); 112,6 et 111,8 (CH arom); 55,9, 55,8 et 55,6 (OCH_3); 49,3 (q, $J = 26,9$ Hz, CH- CF_3); 45,4 (q, $J = 27,6$ Hz, CH- CF_3).

RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3 + \xi \text{C}_6\text{F}_6$, 235,3 MHz) : δ 100,03 et 99,08 (deux doublets mal résolus correspondant à 2 CF_3 dans un rapport 2:1).

SM (IE) : m/z 654 (M^+ ; 73,5); 623 (5,5); 585 (51,7); 517 (12); 435 (100); 366 (32); 219 (15).

Tableau III. Données cristallographiques des composés **9** et **11**.

Composés	9	11
Formule	C ₃₀ H ₂₇ O ₆ F ₉	C ₂₀ H ₁₈ O ₄ F ₆
Masse molaire (g mol ⁻¹)	654,52	436,35
Cristal, couleur, mm	Plaquette blanche : 0,45 × 0,20 × 0,10 Plaquette blanche : 0,45 × 0,35 × 0,65	
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	16,82 (2)	14,006 (2)
<i>b</i> (Å)	20,18 (3)	8,176 (1)
<i>c</i> (Å)	11,11 (2)	18,001 (3)
α (°)	90,00	90,00
β (°)	106,20	106,27
γ (°)	90,00	90,00
<i>V</i> (Å ³)	3617	1978
<i>Z</i>	4	4
ρ calc (g cm ⁻³)	1,202	1,465
<i>F</i> (000)	1344	896
Radiation, MoK α (Å)	1,5418	1,5418
μ (coef d'absorption) (mm ⁻¹)	0,98	1,19
Température (K)	292	292
Domaine angulaire	20° < θ < 26°	20° < θ < 26°
Stratégie d'enregistrement	pas à pas (0,025° θ s ⁻¹)	pas à pas (0,025° θ s ⁻¹)
Méthode de correction d'absorption	DIFABS ^a	DIFABS ^a
Nombre de réflexions mesurées	4903	3112
Nombre de réflexions utilisées	4480	2844
[<i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)]		
Nombre de paramètres affinés	273	273
<i>R</i> (<i>F</i>)	7,46	5,47
<i>R</i> _w (<i>F</i>) ^b	6,56	5,32
Schéma de pondération	$\omega = 1,0$	$\omega = 1,0$
Densité résiduelle (e/Å ³)	0,19/(-0,227)	0,19/(-0,227)

^a DIFABS : Walker N, Stuart D, *Acta Cryst* (1983) A39, 159. ^b $R_w = [\sum \omega(F_o - F_c)^2 / \sum \omega F_o^2]^{1/2}$.

Anal calc pour C₃₀H₂₇F₉O₆ : C, 55,04; H, 4,12. Tr : C, 55,1; H, 4,3.

- 2,3,7,8,12,13-Hexaméthoxy-5,10,15-tris(trifluorométhyl)-10,15-dihydro-5H-tribenzo[a,d,g]cyclononène **9** (31 %)

F : 238–240 °C (cristaux blancs).

IR (pastille KBr) : 2 840, 1 605, 1 250, 1 145, 1 110 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) : δ 7,17 (s, 6H arom); 5,58 (q, *J* = 10,1 Hz, 3H, CH-CF₃); 3,86 (s, 18H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 50,3 MHz) : δ 149,0 (Cquater arom-OCH₃); 126,5 (Cquater arom); 126,3 (q, *J* = 281,2 Hz, CF₃); 109,5 et 109,4 (CH arom); 55,6 (OCH₃); 44,6 (q, *J* = 29,0 Hz, CH-CF₃).

RMN ¹⁹F (CDCl₃ + ξ C₆F₆, 235,3 MHz) : δ 99,12 (d, *J* = 9,8 Hz).

SM (IE) : *m/z* 654 (M⁺; 100); 354 (22); 339 (31); 280 (13); 152 (9,5).

Anal calc pour C₃₀H₂₇F₉O₆ : C, 55,04; H, 4,12. Tr : C, 54,6; H, 4,1.

- trans-9,10-Bis(trifluorométhyl)-2,3,6,7-tétraméthoxy-9,10-dihydroanthracène **10** (2,5 %)

F : 252 °C (cristaux blancs).

IR (pastille KBr) : 2 910, 1 620, 1 530, 1 250, 1 160, 1 105 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) : δ 7,06 (s, 4H arom); 4,68 (q, *J* = 9,7 Hz, 2H, CH-CF₃); 3,93 (s, 12H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 50,3 MHz) : δ 148,3 (Cquater arom-OCH₃); 126,2 (q, *J* = 282,0 Hz, CF₃); 123,8 (Cquater arom); 111,4 (CH arom); 55,9 (OCH₃); 48,0 (q, *J* = 27,6 Hz, CH-CF₃).

RMN ¹⁹F (CDCl₃ + ξ C₆F₆, 235,3 MHz) : δ 96,21 et 96,17 (deux doublets de triplet mal résolus).

- cis-9,10-Bis(trifluorométhyl)-2,3,6,7-tétraméthoxy-9,10-dihydroanthracène **11** (22,5 %)

F : 211 °C (cristaux blancs).

IR (pastille KBr) : 2 950, 1 610, 1 520, 1 250, 1 130, 1 110 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) : δ 6,97 (s, 4H arom); 4,65 (m, 2H, CH-CF₃); 3,94 (s, 12H, OCH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 50,3 MHz) : δ 148,8 (Cquater arom-OCH₃); 125,3 (q, *J* = 282,6 Hz, CF₃); 122,3 (Cquater arom); 112,7 (CH arom); 55,9 (OCH₃); 48,0 (m, CH-CF₃).

RMN ¹⁹F (CDCl₃ + ξ C₆F₆, 235,3 MHz) : δ 94,18 (pseudo-triplet mal résolu).

SM (IE) : *m/z* 436 (M⁺; 32,3); 367 (100); 298 (34,7); 219 (3,6); 184 (11,4); 149 (17,4).

Anal calc pour C₂₀H₁₈F₆O₄ : C, 55,04; H, 4,12. Tr : C, 54,85; H, 4,40.

- 1,2-Bis[2,2,2-trifluoro-1-(3,4-diméthoxyphényl)-éthyl]-4,5-diméthoxybenzène **12** (méso) (16 %)

F : 106 °C (cristaux blancs).

IR (pastille KBr) : 2 820, 1 600, 1 585, 1 250, 1 150, 1 105 cm⁻¹.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 7,00 (s, 2H arom); 6,78 (s, 4H arom); 6,25 (s, 2H arom); 4,91 (q, $J = 9,7$ Hz, 2H, CH- CF_3); 3,85 (s, 6H, OCH_3); 3,83 (s, 6H, OCH_3); 3,62 (s, 6H, OCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50,3 MHz) : δ 149,0, 148,6 et 148,3 (Cquater arom- OCH_3); 127,5 et 126,6 (Cquater arom); 126,2 (q, $J = 281,2$ Hz, CF_3); 121,1, 112,2 et 110,9 (CH arom); 55,8, 55,7 et 55,6 (OCH_3); 49,6 (q, $J = 27,6$ Hz, CH- CF_3).

RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3 + \xi \text{ C}_6\text{F}_6$, 235,3 MHz) : δ 96,51 (d, $J = 9,7$ Hz).

SM (IE) : m/z 574 (M^+ ; 75); 405 (20); 367 (100); 336 (15); 296 (25); 219 (22,5).

Anal calc pour $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_6$: C, 58,53; H, 4,87. Tr : C, 58,9; H, 4,7.

- 1,2-Bis[2,2,2-trifluoro-1-(3,4-diméthoxyphényl)-éthyl]-4,5-diméthoxybenzène **13** (\pm) (5,5 %)

F : 170 $^\circ\text{C}$ (cristaux blancs).

IR (pastille KBr) : 2840, 1610, 1515, 1250, 1150, 1110 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) : δ 6,97 (s, 2H arom); 6,94 (dd, $J = 1,7$ et 8,4 Hz, 2H arom); 6,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H arom); 6,78 (d, $J = 1,7$ Hz, 2H arom); 4,82 (q, $J = 9,7$ Hz, 2H, CH- CF_3); 3,88 (s, 6H, OCH_3); 3,82 (s, 6H, OCH_3); 3,81 (s, 6H, OCH_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50,3 MHz) : δ 149,0, 148,8 et 148,3 (Cquater arom- OCH_3); 127,0 et 126,7 (Cquater arom); 126,1 (q, $J = 281,2$ Hz, CF_3); 121,1, 112,7, 112,2 et 110,0 (CH arom); 55,9, et 55,7 (OCH_3); 49,3 (q, $J = 26,9$ Hz, CH- CF_3).

RMN ^{19}F ($\text{CDCl}_3 + \xi \text{ C}_6\text{F}_6$, 235,3 MHz) : δ 96,79 (d, $J = 9,7$ Hz).

SM (IE) : m/z 574 (M^+ ; 76); 405 (23,5); 367 (100); 336 (14); 298 (35); 219 (17).

Anal calc pour $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{O}_6$: C, 58,53; H, 4,87. Tr : C, 57,9; H, 4,9.

Analyse structurale par rayons X des composés **9** et **11**

Un monocristal blanc exploitable pour une analyse radio-cristallographique a été obtenu pour les composés **9** et **11**

par recristallisation dans du DMSO. Les conditions d'enregistrement et les paramètres des analyses réalisées sur un diffractomètre Philips PW 1100 sont rassemblés dans le tableau III.

Le matériel supplémentaire [12] comprend pour chacun des produits les tableaux des coordonnées atomiques fractionnaires, des paramètres thermiques anisotropiques, des distances interatomiques, des angles de liaisons ainsi que la liste des facteurs de structure observés et calculés.

Remerciements

Nous remercions A Lobgeois pour ses travaux préliminaires, L Dallery pour ses compétences en RMN ainsi que les élèves des travaux pratiques de chimie organique du CNAM pour leur participation enthousiaste à cette étude.

Références

- 1 Lehn JM, *Angew Chem, Int Ed Engl* (1987) 27, 89
- 2 Diederich FN, *Cyclophanes*, Fraser Stoddart J, Ed, RSC Cambridge, 1991
- 3 Weiss J, *Janssen Chim Act* (1993) 11, 20
- 4 Collet A, *Tetrahedron Rep* N° 226 (1987) 43, 5725
- 5 Vériot G, Dutasta JP, Matouzenko G, Collet A, *Tetrahedron* (1995) 51, 389
- 6 Collet A, Dutasta JP, Lozach B, Canceill J, *Topics Curr Chem* (1993) 165, 103
- 7 Malthête J, Collet A, *Nouv J Chim* (1985) 9, 151
- 8 Guy A, Lobgeois A, Lemaire M, *J Fluorine Chem* (1986) 32, 361
- 9 Schlosser M, *Tetrahedron Rep* N° 31, (1978) 34, 3
- 10 Seebach D, *Angew Chem, Int Ed Engl* (1990) 29, 1320
- 11 Cookson RC, Halton B, Stevens R, *J Chem Soc (B)* (1968), 767
- 12 Le matériel supplémentaire a été déposé à la British Library, Document Supply Centre, Boston Spa, West Yorkshire, LS23 7BQ, Royaume-Uni, comme matériel supplémentaire n° SUP 90435 et peut être obtenu en faisant la demande au Document Supply Centre (ne pas oublier de rappeler le n° SUP correspondant)