

Réactivité des trifluorométhylénaminocétones. Synthèse de nouveaux trifluorométhylpyrroles

Romuald Bartnik¹, Abdelkader Bensadat², Dariusz Cal¹, René Faure³,
Nadia Khatimi², André Laurent^{2*}, Éliane Laurent², Caroline Rizzon²

¹ Institut de chimie, Université de Lodz, Narutowicza 68, 90136 Lodz, Pologne;

² Laboratoire de chimie organique 3, associé au CNRS, Université Lyon-1, 69622 Villeurbanne cedex;

³ Laboratoire de chimie analytique II, LICAS, Université Lyon-1, 43, boulevard du 11-Novembre-1918,

69622 Villeurbanne cedex, France

(Reçu le 6 juin 1997; accepté le 10 juillet 1997)

Summary — Reactivity of trifluoromethylénaminocétones. Synthesis of new trifluoromethylpyrroles. The trifluoromethylated énaminocétones are good precursors for the synthesis of new trifluoromethylated pyrroles. Énaminocétones 6 and 9 give a mixture of isomeric pyrroles of which the formation is discussed.

(trifluorométhyl)énaminocétone / 3-exotrig cyclisation / (trifluorométhyl)pyrrole / X-ray structure

Résumé — Les (trifluorométhyl)énaminocétones sont des précurseurs de (trifluorométhyl)pyrroles. Les énaminocétones 6 et 9 présentent une réactivité spécifique; elles conduisent à des pyrroles dont les squelettes sont isomères; une interprétation de leur formation est proposée.

(trifluorométhyl)énaminocétone / cyclisation 3-exotrig / (trifluorométhyl)pyrrole / analyse structurale par rayons X

Introduction

Les hétérocycles substitués par un groupe trifluorométhyle ayant souvent des activités biologiques, de très nombreux travaux ont été consacrés à leur synthèse; en particulier, la synthèse des pyrroles substitués par un groupe trifluorométhyle a fait l'objet de nombreuses publications [1]. Ayant récemment décrit une nouvelle synthèse d'énaminoctones trifluorométhylées [2], nous avons souhaité étudier leur cyclisation en pyrroles. En effet, il est bien connu que les pyrroles ou les thiophènes peuvent être obtenus par cyclisation des énones convenablement substituées [3-6] (schéma 1).

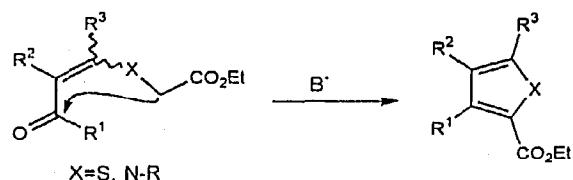


Schéma 1

Cependant, tous les pyrroles (ou thiophènes) obtenus par cette voie résultent d'une cyclisation de type 5-exotrig (schéma 2, voie a). Aucune cyclisation 3-exotrig

(schéma 2, voie b), qui correspondrait à une réaction de type Michaël, n'est décrite dans la littérature. Une telle cyclisation doit conduire à un pyrrole isomère de celui prévu par une cyclisation 5-exotrig.

Récemment, nous avons montré que de telles cyclisations 3-exotrig peuvent être réalisées en milieu basique à partir de vinyl sulfure [7]. De même, nous avons montré que ce type de cyclisation peut être obtenu avec des énaminoctones lorsque l'on réalise une réaction sous contrôle orbitalaire : les dipôles 1,3, formés par ouverture d'aziridines *N*-substituées par une énone, conduisent uniquement aux composés résultant d'une cyclisation 3-exotrig [8]. Ces résultats nous ont incités à rechercher quels étaient les facteurs structuraux susceptibles de favoriser la cyclisation 3-exotrig (schéma 2, voie b) lors de l'action d'une base sur une énaminoctone.

Résultats

Afin de pouvoir mieux cerner l'importance de la structure de l'énone sur une éventuelle cyclisation 3-exotrig, nous avons recherché les conditions expérimentales qui minimisent le rôle du milieu réactionnel. Cette mise au point expérimentale a été effectuée sur le vinyl sulfure 1 (schéma 3) dont l'énolate, formé dans le THF par action de l'hydrure de sodium, fournit principalement le

* Correspondance et tirés à part

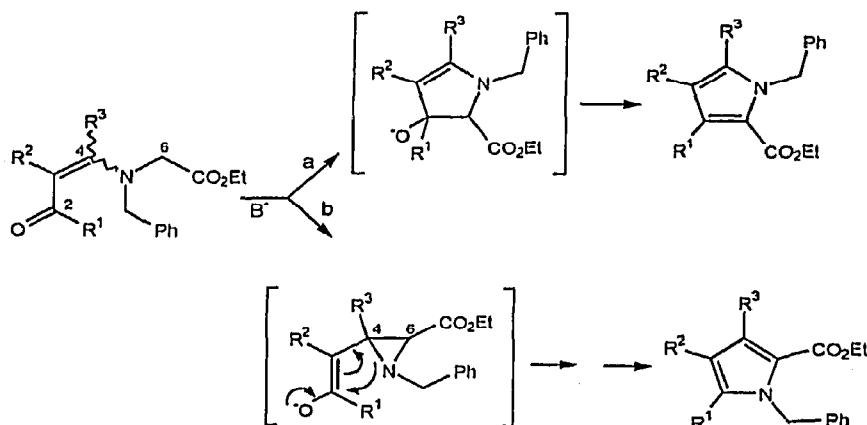


Schéma 2

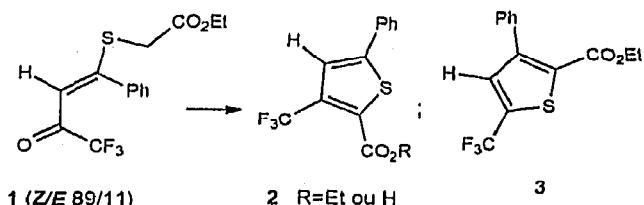


Schéma 3

thiophène 3 (45 %) provenant d'une cyclisation 3-exotrig (l'isomère 2 n'intervient que pour 22 % dans le brut de la réaction).

Après plusieurs expériences, nous avons constaté que, lorsque la réaction est effectuée dans le benzène en présence de DMSO, le vinyl sulfure 1 conduit uniquement au thiophène 2 (rdt 67 %) résultant d'une cyclisation 5-exotrig. Le DMSO a été introduit dans le milieu réactionnel de façon à le rendre homogène, mais il solvate vraisemblablement le cation sodium et doit avoir une influence sur la réactivité de l'énolate. Ce sont ces conditions expérimentales (C₆H₆, DMSO, NaH) qui ont été utilisées pour réaliser la cyclisation de toutes les énamino-cétones étudiées. Nous avons constaté que l'utilisation de 2 équiv d'hydrure de sodium augmente le rendement en hétérocycle et permet une diminution de la durée de la réaction. Cet excès d'hydrure a pour autre avantage de transformer quantitativement les esters en acides, ce qui facilite leur isolement. Cependant, un excès de base trop important est susceptible de produire la décarboxylation du pyrrole comme cela s'est produit à partir de l'énone 9E (schéma 4). Ce type de décarboxylation est décrit dans la littérature [9].

Dans ces conditions (schéma 4), l'énamine 4E fournit uniquement le pyrrole 5 résultant d'une cyclisation 5-exotrig. En revanche, les deux énamino-cétones 6Z et 9E, isomères de 4E, conduisent chacune à deux pyrroles ayant des squelettes isomères. Enfin, l'énamine 12 donne lieu uniquement à la formation du pyrrole 13 normalement prévu par une cyclisation 5-exotrig.

Les rendements indiqués correspondent à ceux des produits isolés après purification. Dans chaque expérience, un spectre de RMN du fluor du brut de la

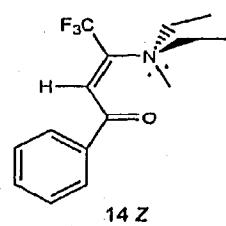
réaction a permis de nous assurer de l'absence de pyrrole isomère lors de la cyclisation de 4E et de 12 et que le rapport des pyrroles isomères 7 et 5 ou celui de 10 et 11, obtenus par cyclisation de 6Z ou de 9E, étaient du même ordre de grandeur dans le brut de la réaction qu'après purification.

Discussion

Ces résultats mettent en évidence une compétition entre les deux types de cyclisation possible : la cyclisation 5-exotrig, normalement attendue (schéma 2, voie a) – qui ne peut s'effectuer qu'à partir de l'isomère ayant le groupe glycinate en configuration *cis* par rapport à la fonction cétone – et la cyclisation 3-exotrig (voie b), jamais observée en l'absence de groupe trifluorométhyle et qui n'a pas lieu avec les (trifluorométhyl)énaminocétones 4E et 12.

Il nous a paru intéressant d'essayer de comprendre quels étaient les facteurs qui favorisaient la cyclisation C₆–C₄ (voie b) observée seulement avec les composés 6Z et 9E. Cela nous a amenés à préciser l'importance de la conjugaison entre l'atome d'azote et la fonction énone dans ces molécules.

La configuration Z de l'énaminocétone 6 a été établie par une étude de l'effet Overhauser homo- et hétéro-nucléaire. Par ailleurs, en RMN du proton, le signal de chacun des deux méthylènes liés à l'atome d'azote est un singulet ; l'atome d'azote ne serait donc pas conjugué à l'énone. Afin de conforter cette hypothèse, nous avons synthétisé la *N,N*-diéthyl énamino-cétone 14Z et étudié sa structure car la symétrie du groupe *N,N*-diéthyle doit apporter des informations sur la conjugaison de l'atome d'azote avec la fonction énone.



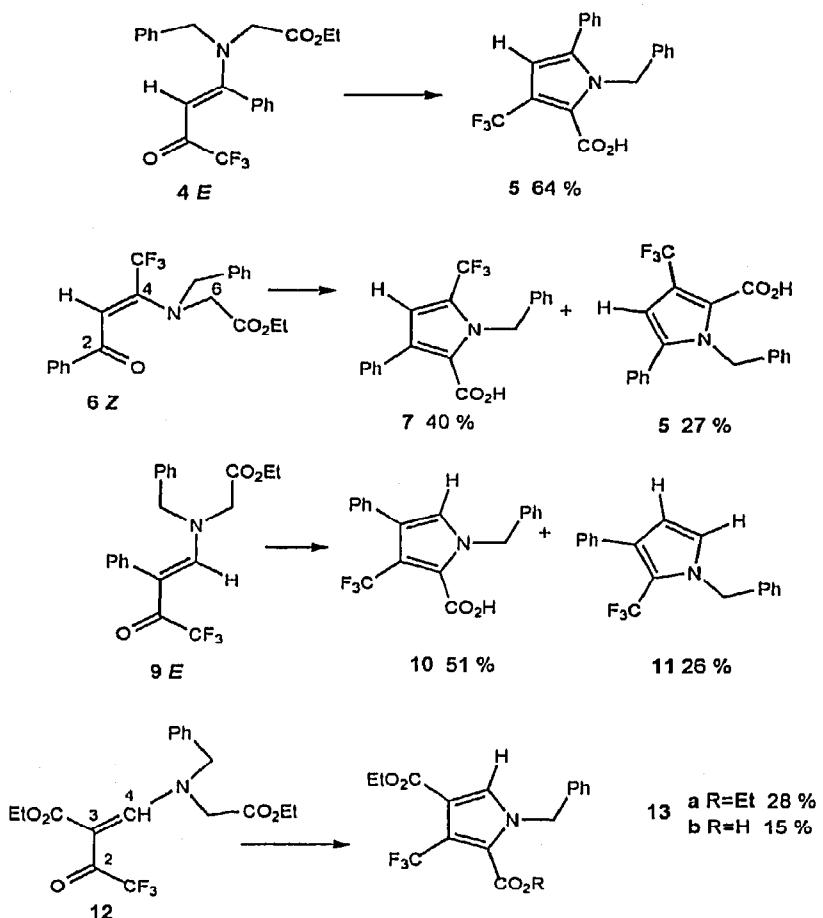


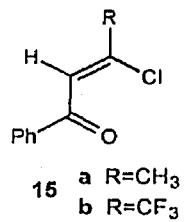
Schéma 4

En RMN ^1H , les deux groupes éthyle sont identiques : on observe un seul quadruplet pour les deux méthylènes et un seul triplet pour les deux méthyles. Cela permet de conclure qu'il n'y a pas de conjugaison entre l'atome d'azote et la fonction énone ; l'atome d'azote est donc tétraédrique. Par ailleurs, aucune variation d'intensité (expérience NOE) n'est décelable sur le proton vinylique lorsque l'on irradie les groupes méthylène. Inversement, l'irradiation du proton vinylique produit uniquement une augmentation importante d'intensité ($\sim 15\%$) des protons en *ortho* du noyau aromatique ; cet effet conduit à envisager une conformation majoritaire *s cis* pour cette énone.

La même étude effectuée sur l'énaminocétone **6Z** suggère aussi que la conformation privilégiée doit être *s cis*. Cette conformation est défavorable au recouvrement de l'orbitale du carbone C_2 par celle du carbone C_6 de l'énolate (schéma 5).

En outre, la présence du groupement électroattracteur trifluorométhyle doit fortement abaisser l'énergie de la LUMO du système conjugué et favoriser ainsi la cyclisation $\text{C}_6\text{-C}_4$ (addition de type 1,4). Pour conforter cette hypothèse, nous avons effectué un calcul PM3 sur les deux molécules modèles β -chlorées **15ab** possédant le même squelette que **6** et ne se différenciant que par les substituants CH_3 et CF_3 . Ce calcul montre que le groupe CF_3 abaisse effectivement la LUMO de **15b**

d'environ 0,8 eV (LUMO **15a** : $-0,4418\text{ eV}$; **15b** : $-1,2437\text{ eV}$).



Considérons maintenant les trois (trifluorométhyl)-cétones **4E**, **9E** et **12**. En ce qui concerne ces trois énoncs, il y a une différence fondamentale dans la conjugaison de l'atome d'azote avec l'énone entre d'une part **4E** et **12** qui n'évoluent que par cyclisation 5-exotrig et **9E** qui donne lieu aux deux types de cyclisation.

Les spectres de RMN de **4E** enregistrés à température ambiante mettent en évidence l'existence d'un équilibre lent entre les deux conformations **4E₁** et **4E₂** (schéma 6) ; cela est caractéristique d'une forte conjugaison entre l'atome d'azote et le carbone C_4 et donne à la liaison $\text{C}_3\text{-C}_4$ un fort caractère de simple liaison, ce qui doit favoriser l'isomérisation *E* \rightarrow *Z*. Pour

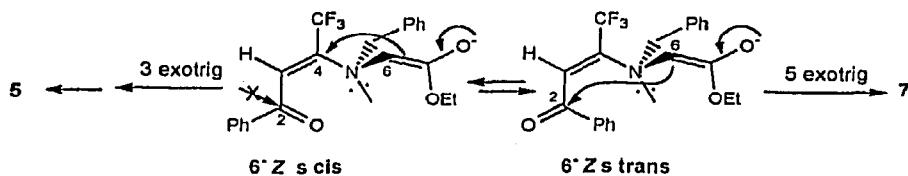


Schéma 5

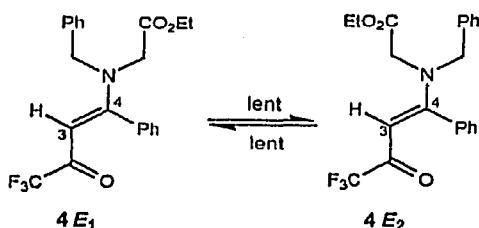


Schéma 6

l'énone **12**, à température ambiante, l'équilibre *E/Z* est tellement rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN, qu'il n'est pas possible de distinguer les deux stéréoisomères *E* et *Z* (la température doit être abaissée à -59°C pour obtenir la séparation des signaux des isomères *E* et *Z*). L'isomérisation des énones **4E** et **12Z** (ou de leurs énolates) (schéma 7) doit donc demander moins d'énergie qu'une cyclisation 3-exotrig.

La situation est tout à fait différente en ce qui concerne l'énone **9E**. Les spectres de RMN permettent de mettre en évidence l'absence de conjugaison entre l'atome d'azote et l'énone. Cette absence de conjugaison rend plus difficile l'isomérisation *E* \rightarrow *Z* nécessaire à une cyclisation 3-exotrig. En revanche, la présence du groupe CF_3 , abaissant l'énergie de la LUMO de l'énone [10], facilite la cyclisation 3-exotrig qui correspond à une addition de type 1,4 donc sous contrôle orbitalaire. Cette cyclisation n'est pas observée lorsque le groupe CF_3 est remplacé par un groupe CH_3 **16E** (schéma 8), bien qu'il n'y ait pas de conjugaison entre l'atome d'azote et l'énone, car la LUMO de cette énone doit être supérieure d'environ 1,0 eV à celle de **9E** [10].

Synthèse et identification des énaminocétones

9E et **12** ont été synthétisés suivant [2]. **4E**, **6Z** et **14Z** ont été obtenus par action du *N*-benzylglycinate d'éthyle sur les β -chloroénones correspondantes suivant

une réaction décrite dans la littérature [11, 12] pour d'autres molécules.

Énaminocétone **9E** : la configuration *E* a été établie à l'aide d'expériences NOE. L'irradiation du proton vinylique ne produit aucun effet sur le groupe phényle. En ce qui concerne les signaux de RMN ^1H ou ^{13}C des deux méthylènes liés à l'atome d'azote, chaque groupe méthylène donne un seul singulet. La température doit être abaissée jusqu'à -55°C (solvant CD_2Cl_2) pour que les deux conformations dues à la rotation autour de la liaison C_4N soient détectées par RMN ^1H (existence de deux singulets fins pour le proton vinylique et de deux singulets pour chaque méthylène lié à l'atome d'azote).

Énaminocétone **12** : en RMN du proton et du ^{13}C , un seul singulet est observé pour le proton vinylique et le carbone C_4 , ainsi que pour chacun des groupes méthylène liés à l'azote. Dans le spectre DEPT¹, on observe un seul signal fin pour chacun des quatre carbones méthyléniques. La structure de ce composé n'a pu être élucidée que grâce à des études de RMN effectuées à différentes températures. Le spectre de RMN ^{13}C , découplé des protons, a été enregistré à différentes températures : à température ambiante, les carbones C_2 et C_3 apparaissent chacun sous forme d'un signal large ; à -59°C , le signal du carbone C_2 est formé de deux quadruplets d'intensité inégale ($\delta = 178$ et 182 ppm ; couplage 2J avec les atomes de fluor) ; celui du carbone C_3 est formé de deux singulets d'intensité inégale. Ces informations permettent de conclure qu'à température ambiante, il y a une rotation rapide autour de la double liaison éthylénique $\text{C}_3=\text{C}_4$ et que les deux stéréoisomères *Z* et *E* sont donc en équilibre rapide. À -59°C , l'interconversion *Z/E* est fortement ralentie et l'on observe par RMN les deux isomères *Z* et *E*. Nous avons pu attribuer les signaux du carbone C_2 à chacun des stéréoisomères en enregistrant, à -59°C , le spectre de RMN ^{13}C non découplé des protons : chaque raie du quadruplet situé à $\delta = 178$ ppm est dédoublée, par suite du couplage avec le proton vinylique par une constante de couplage de 4 Hz. De même, chacune des quatre raies

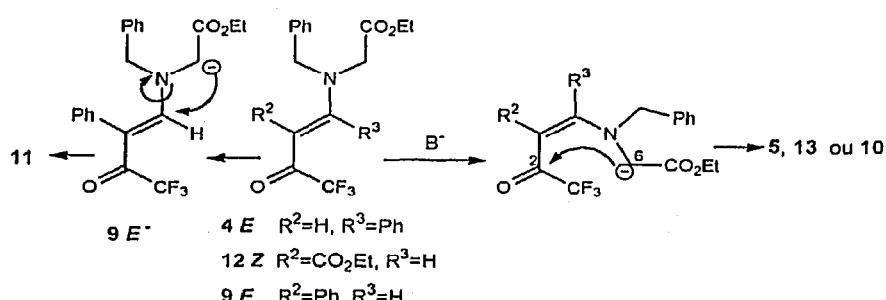


Schéma 7

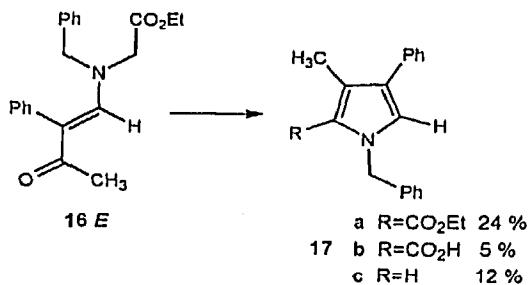


Schéma 8

du signal de plus faible intensité ($\delta = 182$ ppm) est transformée en doublet dont la constante de couplage est de 8 Hz. La comparaison de ces deux constantes de couplage permet donc de proposer la configuration *Z* au composé dont le carbonyle résonne à $\delta = 178$ ppm et la configuration *E* à l'isomère minoritaire ($\delta = 182$ ppm).

La facile interconversion *Z/E*, à température ambiante, a déjà été constatée sur deux types d'énones substituées par une amine secondaire; la formation d'une liaison hydrogène est considérée comme la force motrice de l'interconversion [12, 13]. En ce qui concerne l'énaminocétone 12, la rapide interconversion observée résulte de la présence des deux groupes attracteurs.

Détermination des structures des pyrroles

Les structures des pyrroles 7, 10, 11 et 13a ont été déterminées à l'aide de données de RMN et d'effet Overhauser nucléaire. À partir des informations spectroscopiques, il n'a pas été possible de proposer une formule pour les pyrroles 5 et 13b; l'analyse par diffraction X a permis l'attribution d'une structure pour ces deux pyrroles (fig 1 et 2).

Conclusion

La cyclisation 3-exotrig, qui conduit à la formation des pyrroles 5 ou 11, semble liée à deux facteurs : d'une part, l'atome d'azote ne doit pas être conjugué avec l'énone, et d'autre part, la présence du groupe trifluorométhyle paraît nécessaire pour abaisser la LUMO de l'énone et permettre la réaction de type « addition 1,4 ».

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ¹³C découplés du proton ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-200 (50,32 MHz). Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC-200 (200,13 MHz) ou AM-300 (300,13 MHz). Les spectres de RMN ¹⁹F ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-200 (188,32 MHz). Le solvant utilisé est du CDCl₃ et les déplacements sont exprimés en ppm par rapport au TMS ou au CFCl₃ utilisés comme référence interne. Les multiplicités sont indiquées par s : singulet, d : doublet, dd : doublet de doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet, M : massif, etc. Des expériences NOE sont utilisées pour confirmer la structure des produits.

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un spectromètre Perkin Elmer 297. Les échantillons sont en solution

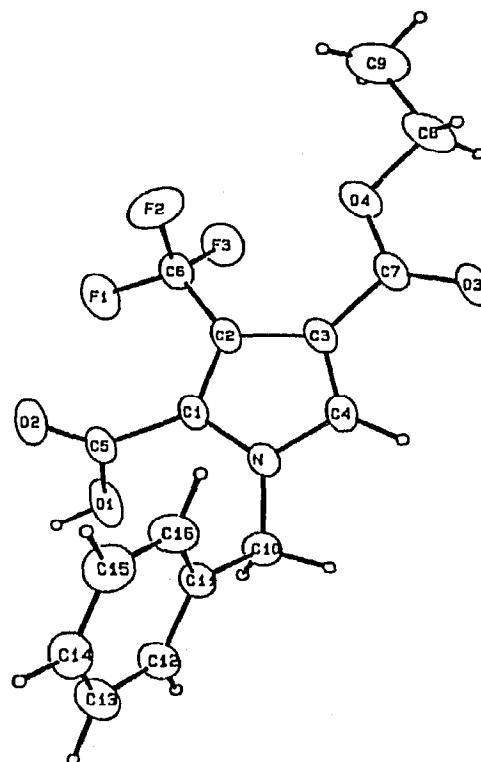


Fig 1. Dessin ORTEP du pyrrole 13b.

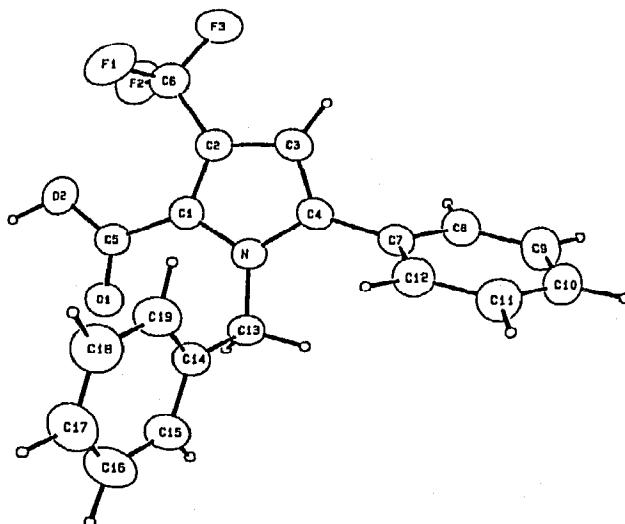


Fig 2. Dessin ORTEP du pyrrole 5.

dans le dichlorométhane et les fréquences de transmission sont exprimées en cm⁻¹.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Nermag R10-105 fonctionnant à 70 eV avec couplage chromatographique.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service central d'analyse du CNRS à Solaize. Les chromatographies (ordinaires ou « flash ») ont été effectuées sur des colonnes de gel de silice Merck Geduran Si 60. Les solvants sont séchés et distillés.

Synthèse des énaminocétones

- Réaction de la 4-phényl-4-chloro-1,1,1-trifluorobut-3-én-2-one avec le *N*-benzylglycinate d'éthyle

Une solution de 4-phényl-4-chloro-1,1,1-trifluorobut-3-én-2-one (2,74 g, 11,9 mmol) dans le THF (9 mL) est ajoutée à une solution de *N*-benzylglycinate d'éthyle (3,21 g, 16,7 mmol) et d'éthyldiisopropylamine (4,28 g, 33,3 mmol) dans le THF (20 mL). L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 18 h. Après filtration du chlorhydrate d'éthyldiisopropylamine et ajout de 20 mL d'éther, le mélange réactionnel est lavé avec une solution de HCl 10 % jusqu'à pH acide puis lavé à l'eau. La phase éthérée est séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée sous pression réduite. Le brut (4,39 g) est purifié sur colonne d'alumine (éther de pétrole/éther, 4:1) puis recristallisé dans l'hexane. On obtient 2,87 g (7,34 mmol, 62 %) de 4E.

- 4-{Benzyl[éthoxycarbonyl)méthyl]amino}-1,1,1-trifluoro-4-phénylbut-3-én-2-one 4E

F = 58–60 °C.

IR : 1 745; 1 190–1 150 (C–F).

RMN ¹H : δ 1,18 et 1,31 (t, 3H, ³J_{HH} = 7,1 Hz); 3,75 et 4,04 (s, 2H); 4,11 et 4,26 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,2 Hz); 4,36 et 4,72 (s, 2H); 5,39 et 5,72 (s, 1H); 7,09–7,62 (m, 10H).

RMN ¹³C : δ 14,06; 14,10; 50,39; 51,84; 54,82; 55,27; 61,71; 61,92; 88,65; 89,89; 117,42 (q, ¹J_{CF} = 291,9 Hz); 127,13 (s, 2C); 127,32 (s, 2C); 127,59; 129,01 (s, 2C); 129,17 (s, 2C); 129,29 (s, 2C); 129,56; 134,04; 134,86; 135,19; 168,41; 168,70; 175,84 (q, 1C, ²J_{CF} = 31,0 Hz).

RMN ¹⁹F : δ –78,02 (d, ⁴J_{HF} = 6,3 Hz). Spectre découplé δ –78,02 (s).

GC/MS (*m/z*) : 391 (M⁺, 4 %); 390 (M⁺ – H, 12 %); 322 (M⁺ – CF₃, 17 %); 91 (PhCH₂⁺, 100 %).

Anal calc pour C₂₁H₂₀F₃NO₃ : C 66,44; H 5,15; N 3,58. Tr : C 64,14; H 5,06; N 3,54.

- Réaction de la 3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-phénylbut-2-én-1-one avec le *N*-benzylglycinate d'éthyle

Une solution de 3-chloro-4,4,4-trifluoro-1-phénylbut-2-én-1-one (0,5 g, 2,1 mmol) dans le THF (1,7 mL) est ajoutée à une solution de *N*-benzylglycinate d'éthyle (0,55 g, 2,8 mmol) et d'éthyldiisopropylamine (0,76 g, 5,2 mmol) dans le THF (3,5 mL). L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 18 h. Après le même traitement que précédemment, le brut est purifié sur une colonne de silice (éther/éther de pétrole, 4:96). On obtient 0,42 g (1,1 mmol, 50 %) de 6Z et 20 mg de 6E.

- 3-{Benzyl[éthoxycarbonyl)méthyl]amino}-4,4,4-trifluoro-1-phénylbut-2-én-1-one 6Z

IR (film) : 1 740; 1 190–1 140 (C–F).

RMN ¹H : δ 1,17 (t, 3H, ³J_{HH} = 7,2 Hz); 4,04 (s, 2H); 4,12 (q, 2H, ³J_{HH} = 7,1 Hz); 4,53 (s, 2H); 6,47 (s, 1H); 7,2–7,5 (m, 8H); 7,5–7,8 (m, 2H).

Irradiation à δ 6,5 ppm : NOE : 7,2–7,5 (–2,5 %).

RMN ¹³C : δ 13,82; 53,19; 57,72; 61,15; 100,91 (q, ³J_{CF} = 4,6 Hz); 121,47 (q, ¹J_{CF} = 279,91 Hz); 127,74; 128,02 (2C); 128,05 (2C); 128,23 (2C); 128,55 (2C); 132,10; 135,27; 139,03; 145,36 (q, ²J_{CF} = 29,7 Hz); 168,36; 187,36.

RMN ¹⁹F 6Z : δ –63,87 (s, 3F) [6E : δ –60,20 (s, 3F)].

CG/MS (*m/z*) : 391 (M⁺, 2 %); 91 (PhCH₂⁺, 100 %); 77 (9 %).

- Réaction du 2-(éthoxycarbonyl)-3-chloro-4,4,4-trifluorobut-2-énal avec le *N*-benzylglycinate d'éthyle

Une solution de 3-chloro-2-(éthoxycarbonyl)-4,4,4-trifluorobut-2-énal (0,92 g, 4 mmol) et de *N*-benzylglycinate d'éthyle (1,93 g, 10 mmol), dans le THF (10 mL), est agitée et portée à reflux pendant 11 h. Le solvant est ensuite évaporé. On ajoute de l'éther (10 mL); le chlorhydrate (0,80 g, 35 mmol) est filtré et le solvant évaporé. Le résidu est purifié par chromatographie éclair (éther/éther de pétrole, 1:1). On isole 1,24 g (80 %) de 12.

- 4-{Benzyl[éthoxycarbonyl)méthyl]amino}-3-(éthoxycarbonyl)-1,1,1-trifluorobut-3-én-2-one 12

RMN ¹H : δ 1,2–1,3 (m, 6H); 4,0 (s, 2H); 4,2 (q, 4H); 4,7 (s, 2H); 7,2–7,4 (m, 5H); 7,9 (s, 1H).

RMN ¹³C : δ 13,8; 14,0; 51,2; 61,4; 61,9; 64,3; 100,3; 117,1 (q, ¹J_{CF} = 291,3 Hz); 128,4–133,6 (m, 6H); 156,7; 166,4; 166,9; 179,1 (M).

RMN ¹⁹F : δ –72,4 (l).

Procédé général de synthèse des pyrroles

Les réactions sont effectuées sous azote. 0,282 g (2 équiv) d'hydrure de sodium, 3,4 mL de DMSO et 9 mL de benzène sont agités pendant 30 min à température ambiante. On ajoute ensuite goutte à goutte 1 équiv de l'énaminocétone dissoute dans 3 mL de benzène. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 18 h. On ajoute 24 mL d'éther et on extrait la phase organique avec une solution aqueuse de NaOH 0,1 M (3 × 10 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄, le solvant évaporé et le brut purifié par chromatographie sur colonne. La phase aqueuse basique est acidifiée avec une solution aqueuse de HCl à 10 % (pH = 2) et ensuite extraite avec de l'éther (3 × 50 mL). Cette phase éthérée est séchée sur MgSO₄ et le solvant évaporé. Le brut est purifié sur colonne de silice ou recristallisé.

À partir de l'énaminocétone 16E (1,163 g, 3,4 mmol), on isole les composés 17a–c.

- 1-Benzyl-3-méthyl-4-phénylpyrrole-2-carboxylate d'éthyle 17a (0,256 g, 24 %)

RMN ¹H : δ 7,5–7,1 (m, 10H); 6,9 (s, 1H); 5,5 (s, 2H); 4,2 (q, 2H); 2,5 (s, 2H); 1,3 (t, 3H).

RMN ¹³C : δ 12,5; 14,3; 52,7; 59,6; 120,2–138,5; 161,9.

NOE : une irradiation effectuée sur les protons donnant un signal à δ = 5,5 ppm produit un effet de +5,1 % sur le signal à δ = 6,9 ppm.

- Acide 1-benzyl-3-méthyl-4-phénylpyrrole-2-carboxylique 17b (0,050 g, 5 %)

RMN ¹H : δ 7,4–7,1 (m, 10H); 6,9 (s, 1H); 5,6 (s, 2H); 2,5 (s, 3H).

RMN ¹³C : δ 13,1; 53,3; 119,7–138,5 (m).

- 1-Benzyl-3-méthyl-4-phénylpyrrole 17c (0,100 g, 12 %)

RMN ¹H : δ 7,5–7,1 (m, 10H); 6,7 (d, 1H); 6,5 (t, 1H); 5,0 (s, 2H); 2,2 (s, 3H).

NOE : une irradiation effectuée sur les protons donnant un signal à δ = 5,0 ppm produit un effet de +2,5 et +2,0 % sur les signaux situés à δ = 6,7 et 6,5 ppm. Une irradiation effectuée sur les protons donnant un signal à δ = 2,2 ppm produit un effet de +1,3 % sur le signal situé à δ = 6,5 ppm et de 0 % sur le signal à δ = 6,7 ppm.

Ce pyrrole a été obtenu par une autre voie [14], mais aucune description n'est publiée.

À partir de l'énaminocétone 9E (1,110 g, 2,8 mmol), on isole les composés 10 et 11.

■ *Acide 1-benzyl-4-phényl-3-(trifluorométhyl)pyrrole-2-carboxylique 10* (0,499 g, 51 %)

T : 163–164 °C.

IR : ν 3 340–3 480, 3 010–3 050, 1 700.

RMN ^1H : δ 9,84 (m, 1H); 7,25 (m, 10H); 6,82 (s, 1H); 5,53 (s, 2H).

RMN ^{13}C : δ 53,08; 118,12 (q, $^2J_{\text{CF}} = 35,7$), 122,86 (q, $^1J_{\text{CF}} = 269,6$); 121,22 (q, $^3J_{\text{CF}} \sim 5$), 125,9 (q, $^3J_{\text{CF}} \sim 5$), 127,10, 127,37, 128,02, 128,16, 128,93, 129,36, 129,38, 133,51, 136,32, 164,36.

RMN ^{19}F : δ –53,25 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{F}_3$: C 66,08; H 4,08; N 4,05. Tr : C 65,93; H 4,16; N 3,95.

NOE : une irradiation effectuée sur le proton donnant un signal à 6,82 ppm produit un effet de +4,7 % sur le signal des protons résonnant à 5,54 ppm et inversement (+6,6 %).

■ *1-Benzyl-3-phényl-2-(trifluorométhyl)pyrrole 11* (0,222 g, 26 %)

RMN ^1H : δ 7,35 (m, 10H); 7,08 (d, $^3J = 1,8$); 6,78 (d, $^3J = 1,8$); 5,06 (s, 2H).

MS (m/z) : 301 (47 % M^+), 91 (100 %), 65 (16 %).

NOE : une irradiation effectuée sur les protons résonnant à 5,07 ppm produit un effet de +2,82 % sur les protons donnant un signal situé à 6,77 ppm. Une irradiation effectuée sur le proton résonnant à 6,77 ppm produit un effet de 4 % sur les protons donnant un signal à 5,07 ppm. Une irradiation effectuée sur le proton résonnant à 7 ppm produit un effet de +8,7 % sur les protons résonnant entre 7,26 et 7,48 ppm et de +2 % sur le proton résonnant à 6,77 ppm.

À partir de l'énaminocétone 12 (1,240 g, 3,3 mmol), on isole les composés 13a et 13b.

■ *1-Benzyl-3-(trifluorométhyl)pyrrole-2,4-dicarboxylate de diéthyle 13a* (0,347 g, 28 %)

RMN ^1H : δ 7,3 (m, 4H); 7,1 (m, 2H); 5,3 (s, 2H); 4,3 (m, 4H); 1,3 (t, 3H); 1,2 (t, 3H).

RMN ^{13}C : δ 13,6; 14,1; 52,7; 60,7; 62,1; 114,7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 2,0$); 116,0 (q, $^2J_{\text{CF}} = 37,7$); 122,0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 268$); 125,8 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,7$); 127,4; 135,5; 160,8; 168,3.

RMN ^{19}F : δ –55,3.

NOE : une irradiation effectuée sur les protons résonnant à 5,3 ppm produit un effet de +3,8 % sur les protons donnant un signal à 7,3 ppm et de +2,7 % sur les protons donnant un signal à 7,1 ppm.

■ *Acide 1-benzyl-4-(éthoxycarbonyl)-3-(trifluorométhyl)pyrrole-2-carboxylique 13b* (0,170 g, 15 %)

La structure de 13b a été établie par analyse aux rayons X. *T* : 130–131 °C.

RMN ^1H : δ 10,1 (1, 1H); 7,4 (s, 1H); 7,2 (m, 5H); 5,3 (s, 2H); 4,3 (q, 2H, $J = 7$); 1,3 (t, 3H, $J = 7$).

RMN ^{13}C : δ 14,0; 53,3; 61,3; 115,5 (q, $^3J_{\text{CF}} = 2,0$); 118,2 (q, $^2J_{\text{CF}} = 38,1$); 121,7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 269,1$), 123,8 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,5$); 127,5–135,2; 162,8; 164,6.

RMN ^{19}F : δ –55,2.

À partir de l'énaminocétone 4E (1 g, 2,55 mmol), on isole le pyrrole 5.

■ *Acide 1-benzyl-5-phényl-3-(trifluorométhyl)pyrrole-2-carboxylique 5* (564 mg, 64 %)

La structure de 5 a été établie par analyse aux rayons X. *T* : 178–180 °C.

IR : ν 1 680, 1 150, 1 120.

RMN ^1H : δ 10,54 (s, 1H); 7,3 (m, 8H); 6,8 (m, 2H); 6,60 (s, 1H); 5,59 (s, 2H).

RMN ^{13}C : δ 49,99; 110,49 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4,43$); 119,57 (q, $^3J_{\text{CF}} = 4,49$); 122,88 (q, $^1J_{\text{CF}} = 263,10$); 122,95 (q, $^2J_{\text{CF}} = 37,50$); 125,79; 127,31; 128,63; 128,72; 129,14; 129,63; 130,62; 137,87; 141,15; 164,54.

MS (m/z) : 301 (27 % M^+), 91 (100 %).

RMN ^{19}F : δ –57,9 (s).

Anal calc pour $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{F}_3$: C 66,08; H 4,08; N 4,05. Tr : C 66,41; H 4,13; N 4,08.

À partir de l'énaminocétone 6Z (200 mg, 0,5 mmol), on isole les composés 5 et 7.

5 (47 mg, 27 %) : structure conforme à celle précédemment décrite.

■ *Acide 1-benzyl-3-phényl-5-(trifluorométhyl)pyrrole-2-carboxylique 7* (40 mg, 40 %)

T : 145–146 °C.

IR : ν 1 680, 1 150–1 100.

RMN ^1H : δ 7,3 (m, 8H); 6,9 (m, 2H); 6,69 (s, 1H); 5,67 (s, 2H).

RMN ^{13}C : δ 50,50; 113,51 (q, $^3J_{\text{CF}} = 3,46$); 121,43 (q, $^4J_{\text{CF}} = 5,54$); 120,47 (q, $^1J_{\text{CF}} = 268,85$); 127,38 (q, $^2J_{\text{CF}} = 38,16$); 127,76; 127,43; 127,61; 128,01; 128,61; 129,50; 134,29; 134,62; 137,45; 165,09.

Anal calc pour $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{F}_3$: C 66,08; H 4,08; N 4,05.

Tr : C 66,06; H 4,15; N 4,9.

Analyses structurales par diffraction X

Les configurations des pyrroles 13b et 5 ont été établies par diffraction X sur monocrystal. Les mesures de diffraction ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Nonius CAD-4 à 18 °C, en rayonnement $\text{CuK}\alpha$. Les structures ont été résolues à l'aide du système SDP [15]. Les principaux paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau I. Tous les atomes d'hydrogène ont été positionnés à partir de Fourier différences et leurs coordonnées atomiques ont été affinées en maintenant leur facteur d'agitation thermique isotope égal à six. Les coordonnées atomiques des atomes affinés en anisotropie (C, N, O, F) sont données dans les tableaux II et III, les distances et angles de liaisons dans les tableaux IV–VII.

Les configurations des pyrroles 13b et 5 sont clairement mises en évidence sur les figures ORTEP [16] 1 et 2. Il est à remarquer que dans le cas du pyrrole 5, le motif asymétrique est composé de deux molécules qui ont la même configuration et des conformations très proches. Néanmoins, ces deux molécules du pyrrole 5 se différencient par la position de l'atome d'hydrogène de la fonction carboxylique qui n'est pas porté par le même atome d'oxygène. Cela s'explique par la présence de liaisons hydrogène. En effet, les deux molécules du motif asymétrique sont associées sous forme d'un dimère grâce à deux liaisons hydrogène impliquant les fonctions carboxyliques et confirmant ainsi sans ambiguïté la localisation des atomes d'hydrogène carboxylique (fig 3). Les paramètres concernant ces liaisons hydrogène sont :

$d[\text{O}2\text{--H}] = 1,01(3)$ Å; $d[\text{H}\cdots\text{O}1^i] = 1,63(3)$ Å;
 $d[\text{O}2\cdots\text{O}1^i] = 2,638(3)$ Å; $\text{O}2\text{--H}\cdots\text{O}1^i = 172(2)^\circ$;
 $d[\text{O}2^{\prime i}\text{--H}] = 1,10(3)$ Å; $d[\text{H}\cdots\text{O}1] = 1,49(3)$ Å;
 $d[\text{O}2^{\prime i}\cdots\text{O}1] = 2,585(3)$ Å; $\text{O}2^{\prime i}\text{--H}\cdots\text{O}1 = 174(2)^\circ$ avec $i = 1 - x, -y, 2 - z$.

Le cristal du composé 13b met également en œuvre des liaisons hydrogène, mais en impliquant la fonction carboxylique et la fonction ester de deux molécules voisines (fig 4) conduisant ainsi à un enchaînement linéaire des molécules :

$d[\text{O}1\text{--H}] = 0,85(3)$ Å; $d[\text{H}\cdots\text{O}3^i] = 1,81(3)$ Å;
 $d[\text{O}1\cdots\text{O}3^i] = 2,642(2)$ Å;
 $\text{O}1\text{--H}\cdots\text{O}3^i = 168(2)^\circ$ avec $i = x, 5/2 - y, 1/2 + z$.

Tableau I. Principaux paramètres cristallographiques.

	13b	5
Formule	C ₁₆ H ₁₄ F ₃ NO ₄	C ₁₉ H ₁₄ F ₃ NO ₂
Masse molaire (g/mol)	341,3	345,3
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	14,7733(9)	12,092(2)
<i>b</i> (Å)	5,8553(4)	23,714(2)
<i>c</i> (Å)	18,439(2)	11,804(2)
β (°)	98,27(1)	100,85(1)
Volume (Å ³)	1578,4(2)	3324,3(7)
<i>Z</i>	4	8
<i>D</i> _{calc} (g/cm ³)	1,437	1,380
Dimensions maximales du cristal (mm)	0,06 × 0,28 × 0,40	0,06 × 0,28 × 0,40
Nombre de réflexions indépendantes	3 039	6 432
Nombre de réflexions observées <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	2 154	3 949
Pondération	4 <i>F</i> _o [$\sigma^2(I)$ + (0,08 <i>F</i> _o ²) ²] ⁻¹	4 <i>F</i> _o [$\sigma^2(I)$ + (0,08 <i>F</i> _o ²) ²] ⁻¹
<i>R</i>	0,039	0,042
<i>R</i> _w	0,062	0,066

Tableau II. Pyrrole 13b : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente ($B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j$).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
F1	0,39236(9)	0,8724(3)	0,15296(6)	6,76(3)
F2	0,34968(8)	0,6591(2)	0,06032(9)	6,08(3)
F3	0,45153(7)	0,9111(2)	0,05549(6)	4,91(3)
O1	0,2755(1)	1,3611(3)	0,20950(7)	6,04(4)
O2	0,2281(1)	1,0004(3)	0,20692(7)	5,16(3)
O3	0,2691(1)	1,1344(3)	-0,14805(7)	5,61(4)
O4	0,35147(9)	0,8582(3)	-0,08660(7)	4,67(3)
N	0,20369(9)	1,3332(3)	0,05286(7)	3,23(3)
C1	0,2555(1)	1,1776(3)	0,09671(8)	3,05(3)
C2	0,3019(1)	1,0433(3)	0,05295(8)	3,06(3)
C3	0,2753(1)	1,1198(3)	-0,02059(8)	3,24(3)
C4	0,2157(1)	1,2965(3)	-0,01765(8)	3,46(3)
C5	0,2520(1)	1,1668(4)	0,17731(8)	3,57(3)
C6	0,3732(1)	0,8724(4)	0,08000(9)	3,73(4)
C7	0,2988(1)	1,0394(4)	-0,09095(8)	3,70(4)
C8	0,3800(2)	0,7752(5)	-0,1547(1)	5,92(5)
C9	0,4440(2)	0,5836(6)	-0,1340(2)	7,43(7)
C10	0,1478(1)	1,5182(4)	0,0765(1)	3,74(4)
C11	0,0638(1)	1,4362(3)	0,10711(9)	3,38(3)
C12	0,0280(1)	1,5758(4)	0,1567(1)	4,18(4)
C13	-0,0511(1)	1,5133(5)	0,1841(1)	4,86(5)
C14	-0,0936(1)	1,3105(4)	0,1637(1)	4,79(5)
C15	-0,0578(1)	1,1685(4)	0,1155(1)	5,04(5)
C16	0,0205(1)	1,2326(4)	0,0868(1)	4,40(4)

N	0,5139(1)	0,12046(7)	0,5221(1)	4,28(3)
C1	0,5054(2)	0,07391(8)	0,5905(2)	4,41(4)
C2	0,3915(2)	0,06266(8)	0,5808(2)	4,58(4)
C3	0,3316(2)	0,10154(9)	0,5054(2)	4,88(4)
C4	0,4078(2)	0,13753(8)	0,4713(2)	4,29(4)
C5	0,6028(2)	0,04331(8)	0,6521(2)	4,65(4)
C6	0,3363(2)	0,0197(1)	0,6431(2)	5,81(5)
C7	0,3832(2)	0,18669(8)	0,3943(2)	4,21(4)
C8	0,3262(2)	0,17889(9)	0,2813(2)	5,42(5)
C9	0,2971(2)	0,2245(1)	0,2092(2)	6,61(6)
C10	0,3232(2)	0,2781(1)	0,2480(2)	6,31(6)
C11	0,3789(2)	0,2867(1)	0,3584(2)	5,97(6)
C12	0,4101(2)	0,24150(9)	0,4317(2)	5,34(5)
C13	0,6176(2)	0,14973(9)	0,5108(2)	4,65(4)
C14	0,6749(2)	0,17843(8)	0,6198(2)	4,61(4)
C15	0,7863(2)	0,1954(1)	0,6276(2)	5,87(5)
C16	0,8446(2)	0,2205(1)	0,7254(3)	7,37(7)
C17	0,7934(2)	0,2296(1)	0,8177(3)	7,22(7)
C18	0,6831(2)	0,2134(1)	0,8130(2)	6,82(6)
C19	0,6241(2)	0,1881(1)	0,7130(2)	5,75(5)
F1'	0,1693(1)	0,04876(8)	0,9148(1)	8,85(4)
F2'	0,0762(2)	0,1199(1)	0,8375(1)	11,75(6)
F3'	0,2039(1)	0,13041(7)	0,9848(1)	7,99(4)
O1'	0,2385(1)	0,04558(6)	1,1626(1)	5,58(3)
O2'	0,1280(1)	0,00581(7)	1,2699(1)	6,69(4)
N'	-0,0577(1)	0,06917(7)	1,1520(1)	4,25(3)
C1'	0,0458(2)	0,06559(8)	1,1191(2)	4,33(4)
C2'	0,0332(2)	0,08870(9)	1,0094(2)	4,92(4)
C3'	-0,0787(2)	0,1049(1)	0,9760(2)	5,55(5)
C4'	-0,1342(2)	0,09343(9)	1,0651(2)	4,69(4)
C5'	0,1440(2)	0,03827(8)	1,1875(2)	4,46(4)
C6'	0,1200(2)	0,0964(1)	0,9380(2)	6,33(6)
C7'	-0,2536(2)	0,10182(9)	1,0714(2)	4,74(4)
C8'	-0,2883(2)	0,1393(1)	1,1480(2)	6,27(6)
C9'	-0,4011(2)	0,1453(1)	1,1514(3)	7,01(6)
C10'	-0,4797(2)	0,1147(1)	1,0816(3)	6,94(7)
C11'	-0,4475(2)	0,0781(1)	1,0047(3)	8,26(8)
C12'	-0,3350(2)	0,0717(1)	0,9991(2)	6,97(6)
C13'	-0,0813(2)	0,05658(9)	1,2661(2)	4,70(4)
C14'	-0,0290(2)	0,09830(9)	1,3567(2)	4,94(4)
C15'	-0,0291(2)	0,0851(1)	1,4708(2)	7,20(7)
C16'	0,0160(3)	0,1224(2)	1,5544(2)	10,3(1)
C17'	0,0596(3)	0,1716(2)	1,5321(3)	10,74(8)
C18'	0,0619(2)	0,1858(1)	1,4185(3)	8,56(7)
C19'	0,0167(2)	0,1488(1)	1,3306(2)	6,14(6)

Tableau III. Pyrrole 5 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalente ($B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i a_j$).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
F1	0,3505(1)	0,02857(7)	0,7556(1)	8,24(4)
F2	0,3695(1)	-0,03296(6)	0,6322(1)	7,73(4)
F3	0,2255(1)	0,01983(8)	0,6031(2)	9,99(4)
O1	0,6988(1)	0,05226(7)	0,6334(1)	6,29(4)
O2	0,5814(1)	0,00640(7)	0,7241(1)	6,42(4)

Tableau IV. Pyrrole 13b : principales distances de liaisons (Å).

F1-C6	1,334(2)	N-C4	1,354(2)	C10-C11	1,513(3)
F2-C6	1,333(2)	N-C10	1,466(2)	C11-C12	1,386(3)
F3-C6	1,321(2)	C1-C2	1,378(2)	C11-C16	1,378(3)
O1-C5	1,307(3)	C1-C5	1,496(2)	C12-C13	1,387(3)
O2-C5	1,195(3)	C2-C3	1,429(2)	C13-C14	1,371(3)
O3-C7	1,215(2)	C2-C6	1,486(3)	C14-C15	1,377(3)
O4-C7	1,311(3)	C3-C4	1,365(3)	C15-C16	1,391(3)
O4-C8	1,464(3)	C3-C7	1,468(2)		
N-C1	1,375	C8-C9	1,481(4)		

Tableau V. Pyrrole 5 : principales distances de liaisons (Å).

F1-C6	1,323(3)	C7-C8	1,393(3)	F2'-C6'	1,327(3)
F2-C6	1,325(3)	C7-C12	1,392(3)	F3'-C6'	1,331(3)
F3-C6	1,335(3)	C8-C9	1,379(3)	O1'-C5'	1,244(3)
O1-C5	1,240(3)	C9-C10	1,369(4)	O2'-C5'	1,283(3)
O2-C5	1,280(3)	C10-C11	1,365(3)	N'-C1'	1,381(3)
N-C1	1,383(3)	C11-C12	1,384(3)	N'-C4'	1,371(2)
N-C4	1,370(2)	C13-C14	1,504(3)	N'-C13'	1,459(3)
N-C13	1,461(3)	C14-C15	1,392(3)	C1'-C2'	1,387(3)
C1-C2	1,386(3)	C14-C19	1,377(3)	C1'-C5'	1,456(3)
C1-C5	1,456(3)	C15-C16	1,370(4)	C2'-C3'	1,391(3)
C2-C3	1,387(3)	C16-C17	1,368(5)	C2'-C6'	1,476(4)
C2-C6	1,487(3)	C17-C18	1,379(4)	C3'-C4'	1,377(3)
C3-C4	1,371(3)	C18-C19	1,394(3)	C4'-C7'	1,474(3)
C4-C7	1,474(3)	F1'-C6'	1,330(3)	C7'-C8'	1,387(3)
C7'-C12'	1,376(3)	C11'-C12'	1,383(4)	C15'-C16'	1,360(5)
C8'-C9'	1,379(4)	C13'-C14'	1,507(3)	C16'-C17'	1,327(6)
C9'-C10'	1,348(4)	C14'-C15'	1,383(3)	C17'-C18'	1,388(5)
C10'-C11'	1,364(5)	C14'-C19'	1,378(3)	C18'-C19'	1,391(4)

Tableau VI. Pyrrole 13b : principaux angles de liaisons (°).

C7-O4-C8	117,2(2)	C4-C3-C7	120,9(1)	O3-C7-C3	121,1(2)
C1-N-C4	108,7(1)	N-C4-C3	109,4(1)	O4-C7-C3	114,8(1)
C1-N-C10	127,2(1)	O1-C5-O2	125,4(2)	O4-C8-C9	106,3(2)
C4-N-C10	124,0(1)	O1-C5-C1	111,7(2)	N-C10-C11	113,8(2)
N-C1-C2	108,4(1)	O2-C5-C1	122,9(2)	C10-C11-C12	118,0(2)
N-C1-C5	121,1(2)	F1-C6-F2	106,5(2)	C10-C11-C16	123,1(2)
C2-C1-C5	130,4(2)	F1-C6-F3	106,0(1)	C12-C11-C16	118,9(2)
C1-C2-C3	106,5(1)	F1-C6-C2	112,1(2)	C11-C12-C13	120,4(2)
C1-C2-C6	125,2(1)	F2-C6-F3	105,9(2)	C12-C13-C14	120,3(2)
C3-C2-C6	127,9(2)	F2-C6-C2	113,3(1)	C13-C14-C15	119,8(2)
C2-C3-C4	106,9(1)	F3-C6-C2	112,5(2)	C14-C15-C16	120,0(2)
C2-C3-C7	132,1(2)	O3-C7-O4	124,1(2)	C11-C16-C15	120,6(2)

Tableau VII. Pyrrole 5 : principaux angles de liaisons (°).

C1-N-C4	109,0(2)	O1-C5-C1	121,5(2)	C10-C11-C12	120,6(2)
C1-N-C13	126,3(1)	O2-C5-C1	115,2(2)	C7-C12-C11	120,3(2)
C4-N-C13	124,6(2)	F1-C6-F2	105,3(2)	N-C13-C14	113,7(2)
N-C1-C2	106,7(2)	F1-C6-F3	106,7(2)	C13-C14-C15	118,2(2)
N-C1-C5	123,2(2)	F1-C6-C2	113,7(2)	C13-C14-C19	123,8(2)
C2-C1-C5	130,0(2)	F2-C6-F3	105,7(2)	C15-C14-C19	118,0(2)
C1-C2-C3	108,4(2)	F2-C6-C2	115,2(2)	C14-C15-C16	121,3(3)
C1-C2-C6	128,5(2)	F3-C6-C2	109,7(2)	C15-C16-C17	120,0(3)
C3-C2-C6	123,0(2)	C4-C7-C8	119,4(2)	C16-C17-C18	120,2(3)
C2-C3-C4	107,7(2)	C4-C7-C12	122,3(2)	C17-C18-C19	119,4(3)
N-C4-C3	108,2(2)	C8-C7-C12	118,2(2)	C14-C19-C18	121,0(2)
N-C4-C7	124,6(2)	C7-C8-C9	120,6(2)	C1'-N'-C4'	109,6(2)
C3-C4-C7	127,2(2)	C8-C9-C10	120,4(2)	C1'-N'-C13'	126,3(1)
O1-C5-O2	123,3(2)	C9-C10-C11	119,9(2)	C4'-N'-C13'	123,6(2)
N'-C1'-C2'	107,0(2)	O2'-C5'-C1'	117,7(2)	C9'-C10'-C11'	119,6(3)
N'-C1'-C5'	124,0(2)	F1'-C6'-F2'	106,9(2)	C10'-C11'-C12'	120,6(3)
C2'-C1'-C5'	128,9(2)	F1'-C6'-F3'	105,3(2)	C7'-C12'-C11'	120,5(3)
C1'-C2'-C3'	107,7(2)	F1'-C6'-C2'	114,0(2)	N'-C13'-C14'	113,1(2)
C1'-C2'-C6'	128,1(2)	F2'-C6'-F3'	105,1(2)	C13'-C14'-C15'	117,7(2)
C3'-C2'-C6'	124,2(2)	F2'-C6'-C2'	110,9(2)	C13'-C14'-C19'	123,0(2)
C2'-C3'-C4'	108,5(2)	F3'-C6'-C2'	114,0(2)	C15'-C14'-C19'	119,3(2)
N'-C4'-C3'	107,3(2)	C4'-C7'-C8'	122,6(2)	C14'-C15'-C16'	119,0(3)
N'-C4'-C7'	123,3(2)	C4'-C7'-C12'	119,4(2)	C15'-C16'-C17'	123,2(3)
C3'-C4'-C7'	129,4(2)	C8'-C7'-C12'	118,0(2)	C16'-C17'-C18'	119,2(3)
O1'-C5'-O2'	122,6(2)	C7'-C8'-C9'	120,5(2)	C17'-C18'-C19'	119,4(3)
O1'-C5'-C1'	119,7(2)	C8'-C9'-C10'	120,9(3)	C14'-C19'-C18'	120,0(3)

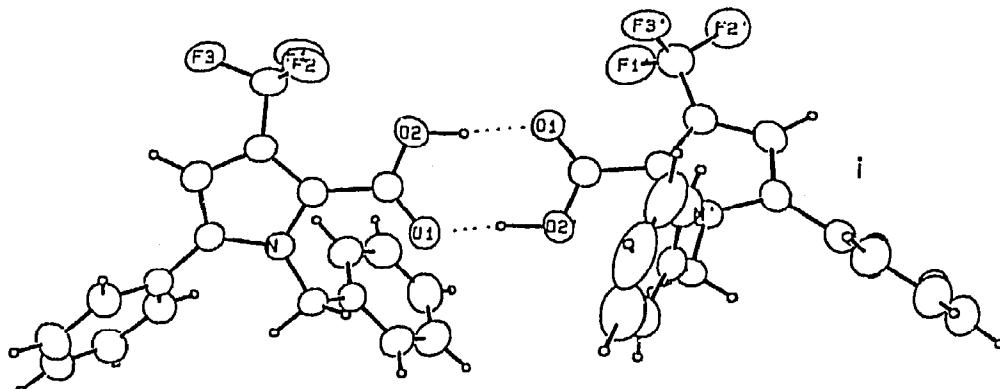


Fig 3. Pyrrole 5. Dimère formé grâce à deux liaisons hydrogène ($i = 1 - x, -y, 2 - z$).

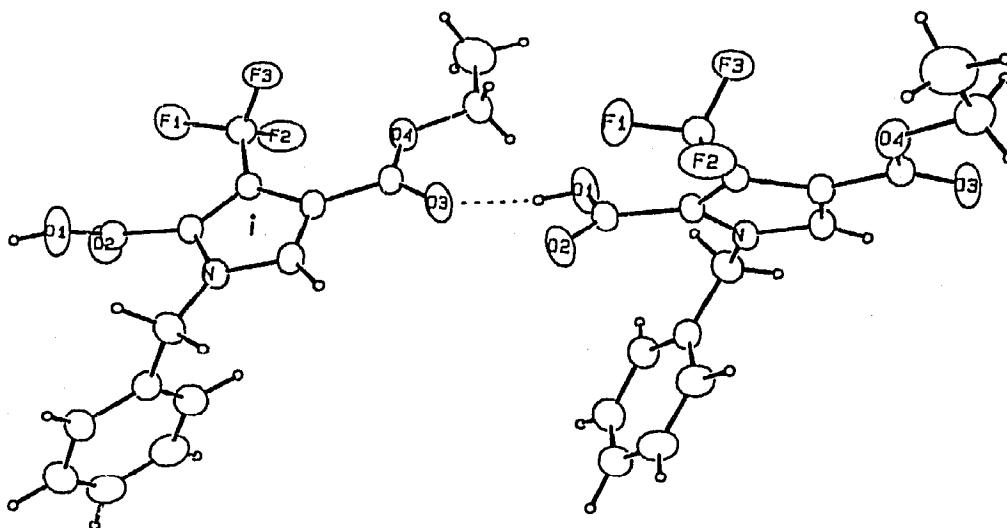


Fig 4. Pyrrole 13b. Association linéaire de deux molécules par liaison hydrogène ($i = x, 5/2 - y, 1/2 + z$).

Références

- 1 Okano T, Uekawa T, Morishima N, Eguchi S, *J Org Chem* (1991) 56, 5259-5262 et références citées
- 2 Bartnik R, Bensadat A, Cal D, Cebulska Z, Laurent A, Laurent E, Rizzon C, *Tetrahedron Lett* (1996) 37, 8751-8754
- 3 Hauptmann S, Weissenfels M, Scholz M, Werner E, Köhler H, Weislog J, *Tetrahedron Lett* (1968) 1317-1319
- 4 Hojo M, Masuda R, Okaga E, Miya H, *Synthesis* (1989) 550-552
- 5 Okada E, Masuda R, Hojo M, Inoue R, *Synthesis* (1992) 533-535
- 6 Soufryane M, Mirand C, Levy J, *Tetrahedron Lett* (1993) 7737-7740
- 7 Arnaud R, Bensadat A, Ghobsi A, Laurent A, Le Dréan I, Lesniak S, Selmi A, *Bull Soc Chim Fr* (1994) 844-853
- 8 Cebulska Z, Laurent A, Laurent E, *Bull Soc Chim Fr* (1996) 209-212
- 9 Schmitt G, Nasser B, An N, Laude B, Roche M, *Can J Chem* (1990) 68, 863-868
- 10 Linderman RJ, Janois EA, *J Fluorine Chem* (1991) 53, 79-91
- 11 Gerus II, Gordunova MG, Vdovenko S, Yagupolskii Y, Kukhar V, *Zh Org Khim* (1990) 26, 1877 (traduction anglaise : 1991, p 1623)
- 12 Wojcik J, Domalewski W, Kamienska Treła K, Vdovenko S, Gerus II, Gorbunova MG, *Magn Reson Chem* (1993) 31, 808-814
- 13 Dixit A, Reddy K, Rakeeb A, Deshmukh A, Rajappa S, Ganguly B, Chandrasekhar J, *Tetrahedron* (1995) 51, 1437-1448
- 14 Roskamp E, Dragovich P, Hartung J, Pedersen S, *J Org Chem* (1989) 54, 4746-4737
- 15 Frenz BA et Associates Inc, *SDP Structure Determination Package*, College Station, TX, 1982
- 16 Johnson CK, *ORTEP, report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965