

TABLE DES MATIERES

|   | Page |
|---|------|
| I N T R O D U C T I O N   |      |
| C H A P I T R E I   |      |
| MISE EN EVIDENCE, STRUCTURE ET SYNTHESE DE TROIS<br>DIHYDROXY-2,5 FLAVANONES NATURELLES                         |      |
| I-1 INTRODUCTION  | 7    |
| I-2 STRUCTURE DU FLAVONOÏDE NATUREL P <sub>4</sub>  | 8    |
| I-2-1 Caractérisation par méthodes chimiques  | 8    |
| I-2-2 Caractérisation chromatographique   | 8    |
| I-2-3 Spectrométrie ultraviolette   | 9    |
| I-2-4 Spectrométrie de masse  | 10   |
| I-2-5 Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire   | 11   |
| I-2-6 Traitement acide  | 14   |
| I-2-7 Synthèse et structure du composé P <sub>4</sub>   | 16   |
| I-2-8 Énotisation du composé P <sub>4</sub>   | 20   |
| I-3 SYNTHESE DE LA DIHYDROXY-2,5 β-D-GLUCOSYLOXY-7<br>FLAVANONE   | 20   |
| I-3-1 Hydratation alcaline de l'hydroxy-5 β-D-glucosyloxy-7 flavone   | 21   |
| I-3-2 Synthèse totale   | 22   |
| I-3-3 Etude structurale de la dihydroxy-2,5 β-D-glucosyloxy-7 flavanone   | 23   |
| I-4 A PROPOS DES AUTRES DIHYDROXY-2,6 DIBENZOPYLMETHANES<br>NATURELS  | 24   |
| I-5 DIHYDROXY-2,5 FLAVANONES ET METABOLISME DES FLAVONOÏDES   | 28   |
| I-6 CONCLUSION  | 31   |
| P A R T I E E X P E R I M E N T A L E   |      |
| I-7 CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DE LA DIHYDROXY-2,5<br>METHOXY-7 FLAVANONE, COMPOSE P <sub>4</sub>        | 32   |
| I-7-1 Caractéristiques physicochimiques établies à<br>partir de l'échantillon de produit naturel P <sub>4</sub> | 32   |
| I-7-1-1 Réactions colorées  | 32   |
| I-7-1-2 Microdiffusion alcaline   | 32   |
| I-7-1-3 Traitement alcalin  | 32   |
| I-7-1-4 Traitement acide  | 32   |
| I-7-1-5 Chromatographies comparatives sur<br>couches minces   | 33   |

|       |  |    |
|-------|--|----|
|       | I-7-1-6 Spectres UV et IR  | 34 |
|       | I-7-1-7 Spectre de masse   | 34 |
|       | I-7-1-8 Spectre de RMN du dérivé triméthylsilylé   | 35 |
| I-7-2 | Caractéristiques physicochimiques établies à partir du composé <u>7a</u> de synthèse                       | 35 |
|       | I-7-2-1 Spectre de RMN dans CDCl <sub>3</sub>  | 35 |
|       | I-7-2-2 Spectre de RMN dans (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO   | 35 |
| I-7-3 | Synthèse totale du composé <u>7a</u>   | 35 |
| I-8   | SYNTHÈSE ET CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DE LA TRIHYDROXY-2,5 6-D-GLUCOSYLOXY-7 FLAVONE ( <u>6b</u> ) | 36 |
| I-8-1 | Synthèse de <u>6b</u> par hydratation alcaline de l'hydroxy-5 6-D-glucosyloxy-7 Flavone                    | 36 |
| I-8-2 | Synthèse totale de <u>6b</u>   | 36 |
|       | I-8-2-1 Essais préliminaires de transposition de <u>10</u>   | 36 |
|       | I-8-2-2 Transposition de <u>10</u>   | 37 |
|       | I-8-2-3 Spectres UV de <u>6b</u>   | 37 |
|       | I-8-2-4 Spectres de RMN de <u>6b</u> dans (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO à basses températures         | 38 |

## C H A P I T R E II

### SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE DE DIHYDROXY-2,5 FLAVANONES

|      |   |    |
|------|---|----|
| II-1 | INTRODUCTION  | 39 |
| II-2 | MÉTHODES DE SYNTHÈSE DE DIHYDROXY-2,5 FLAVANONES  | 42 |
|      | II-2-1 Technique de Baker-Venkataraman  | 42 |
|      | II-2-1-1 Données bibliographiques   | 42 |
|      | II-2-1-2 Travaux personnels   | 46 |
|      | II-2-2 Hydratation alcaline d'hydroxy-5 Flavones  | 49 |
|      | II-2-2-1 Données bibliographiques   | 49 |
|      | II-2-2-2 Travaux personnels   | 50 |
| II-3 | SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE DES DIHYDROXY-2,5 FLAVANONES <u>2a</u> , ... et <u>2c</u>             | 51 |
| II-4 | CAS PARTICULIERS DES TRIHYDROXY-2,2',6 DIBENZOYL-MÉTHANES <u>1a</u> , <u>1t</u> et <u>1u</u>        | 63 |
|      | II-4-1 Synthèse des trihydroxy-2,2',6 dibenzoylméthanés <u>1a</u> , <u>1t</u> et <u>1u</u>          | 63 |
|      | II-4-2 Étude structurale des trihydroxy-2,2',6 dibenzoylméthanés <u>1a</u> , <u>1t</u> et <u>1u</u> | 65 |
| II-5 | CONCLUSION  | 68 |

## P A R T I E E X P É R I M E N T A L E

|        |   |    |
|--------|---|----|
| II-6   | SYNTHÈSE DES AROYLOXYACÉTOPHÉRONES                  | 69 |
| II-6-1 | Tri(triméthoxy-3,4,5 benzoyloxy)-2,4,6 acétophénone | 69 |

|        |  |    |
|--------|--|----|
| II-6-2 | Di(acétoxy-2 benzoyloxy)-2,6 acétophénone  | 69 |
| II-6-3 | Di(acétoxy-2 benzoyloxy)-2,6 méthoxy-4 acéto-<br>phénone   | 69 |
| II-6-4 | Tri(acétoxy-2 benzoyloxy)-2,4,6 acétophénone   | 69 |
| II-6-5 | Tribenzoyloxy-2,4,6 formyl-5 isopropyl-6 acéto-<br>phénone                                       | 70 |
| II-7   | SYNTHÈSE DES DIHYDROXY-2,5 FLAVANONES <u>2k</u> , <u>2p</u> , <u>2q</u> et <u>2r</u>             | 70 |
| II-7-1 | Trihydroxy-2,5,7 méthoxy-6' flavanone ( <u>2k</u> )  | 70 |
| II-7-2 | Trihydroxy-2,5,7 triméthoxy-3',4',5' flava-<br>none ( <u>2p</u> )                                | 71 |
| II-7-3 | Trihydroxy-2,5,7 formyl-8 méthyl-6 et formyl-6<br>méthyl-8 flavanones ( <u>2q</u> et <u>2r</u> ) | 71 |
| II-8   | SYNTHÈSE DES TRIHYDROXY-2,2',6 DIBENZOYLMÉTHANES <u>1s</u> ,<br><u>1t</u> et <u>1u</u>           | 72 |
| II-8-1 | Trihydroxy-2,2',6 dibenzoylméthane ( <u>1s</u> )   | 72 |
|        | II-8-1-1 Réactifs préliminaires  | 72 |
|        | II-8-1-2 Transposition à sec   | 73 |
| II-8-2 | Trihydroxy-2,2',6 méthoxy-4 dibenzoylméthane<br>( <u>1t</u> )                                    | 74 |
|        | II-8-2-1 Transposition de Baker-Venkataraman   | 74 |
|        | II-8-2-2 Réaction de la flavane ( <u>1u</u> )  | 74 |
| II-8-3 | Dihydroxy-2,2',4,5 dibenzoylméthane ( <u>1r</u> )  | 75 |

#### CHAPITRE III

##### SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE DE DIHYDROXY-2,5 MÉTHOXY-3 FLAVANONES ET DE TRIHYDROXY 2,3,5 FLAVANONES

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| III-1   | INTRODUCTION   | 77  |
| III-2   | SYNTHÈSE DE DIHYDROXY-2,5 MÉTHOXY-3 FLAVANONES ET DE<br>TRIHYDROXY 2,3,5 FLAVANONES  | 79  |
|         | III-2-1 Données bibliographiques   | 79  |
|         | III-2-2 Travaux personnels   | 84  |
| III-3   | ÉTUDE STRUCTURALE DES DIHYDROXY-2,5 MÉTHOXY-3 FLAVANONES<br><u>2a</u> , ... <u>2g</u> ET DES TRIHYDROXY-2,3,5 FLAVANONES <u>2h</u> et <u>2i</u>                              | 91  |
| III-3-1 | Étude structurale des dihydroxy-2,5 méthoxy-3<br>flavanones <u>2a</u> , ... <u>2g</u>  | 91  |
| III-3-2 | Cas particuliers de 1'hydroxy-2 diméthoxy-4,6<br>dibenzoylméthoxyméthane ( <u>2b</u> ) et des hydroxy-2<br>dibenzoylbenzoyloxyméthanes <u>25h</u> , <u>25i</u> et <u>25j</u> | 98  |
| III-3-3 | Étude structurale des trihydroxy-2,3,5 fla-<br>vanones <u>2i</u> et <u>2h</u>  | 101 |
| III-4   | CONCLUSION   | 105 |

#### PARTIE EXPERIMENTALE

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| III-5   | SYNTHÈSE DE 1'HYDROXY-2 TRIBENZOYLOXY-2,4,6 ACÉTOPHÉNONE | 106 |
| III-6   | SYNTHÈSE D'AROXYLOXY-1 TRIBENZOYLOXY-2,4,6 ACÉTOPHÉNONE  | 106 |
| III-6-1 | Benzyloxy-2 tribenzoyloxy-2,4,6 acétophénone             | 106 |