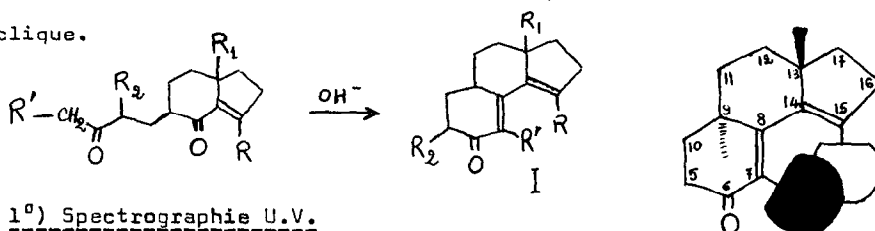


SYNTHESE DE SUBSTANCES POLYCYCLIQUES APPARENTÉES  
AUX STEROIDES A PARTIR DES  $\Delta^{3(9)}$ -HYDRINDENONES-4.  
- ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ( $\pm$ ) CETO-6  $\Delta^{7,14}$ A-DES STEROIDES.

F. WEISBUCH, G. DANA

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, 8 Rue Cuvier, Paris Vème  
(Received in France 13 November 1968; received in UK for publication 19 March 1969)

Les diénones tricycliques I (obtenues par déshydratation en milieu basique des  $\delta$ -dicétones correspondantes (1)) ont des propriétés spectroscopiques remarquables, notamment en U.V. et R.M.N., qui résultent de la très forte interaction qui peut se développer entre les substituants placés en 7 et en 15 sur le noyau tricyclique.



1°) Spectrographie U.V.

Il est bien connu, dans de nombreuses séries (2)(3), que l'empêchement de planéité entre deux chromophores conjugués se manifeste en U.V. par un double effet sur la bande de conjugaison  $\pi \rightarrow \pi^*$ : effet hypsochrome ( $\lambda_{\max} \downarrow$ ) et effet hypochrome ( $\epsilon \downarrow$ ). Dans le cas des cétones éthyléniques linéaires (4)(5) les changements de conformation (4), qui interviennent lorsque des substituants volumineux sont introduits, font perdre leur signification aux comparaisons de spectres U.V. et on ne peut étudier que l'influence des faibles perturbations (4).

Le squelette tricyclique de la série des diénones que nous décrivons présente à ce point de vue, l'avantage de comporter deux positions 7 et 15 où les substituants se gênent fortement sans que soit possible un changement de conformation.

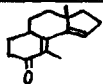
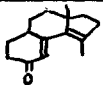
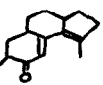
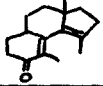
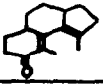
Nous avons observé dans tous les cas (Tableau I) deux bandes d'absorption U.V. situées vers 300 m $\mu$  (bande diénone) et vers 250 m $\mu$  (bande énone).

a) Etude de la bande diénone

Le calcul de la position de la bande diénone par la méthode de Woodward et Fieser (6) met en évidence un effet hypsochrome  $\Delta\lambda_1$  considérable: 27 à 29 m $\mu$  pour les cétones monométhylées en 7 ou 15 (n°1 à 3) et 47 à 48 m $\mu$  pour les cétones diméthylées (n°4 et 5). De plus, ces dernières manifestent un effet hypsochrome ( $\epsilon_1 = 9000$  à 9500) faible mais net par rapport aux premières ( $\epsilon_1 = 12.000$  à 14.000). Les cétones non méthylées n'ont pu être obtenues pures.

Il ne semble pas que des déplacements hypsochromes de cette importance aient déjà été décrits dans le cas de cétones. Cependant, dans d'autres séries, il arrive qu'on puisse avoir des abaissements aussi importants. (Cas du bi-phényle (7): pour deux méthyles en ortho  $\Delta\lambda = 20$  m $\mu$ ; cas du trans stilbène, pour

Tableau I

n°	Formule	m/e	$\begin{matrix} \vee \\ \text{C}=\text{O} \\ \vee \\ \text{C}=\text{C} \end{matrix}$	$\lambda_{1\text{max}}^{\text{EtOH}}$ ( $\epsilon_1$ )	$\Delta\lambda_1$	$\lambda_2^{\text{EtOH}}$ ( $\epsilon_2$ )	$\Delta\lambda_2$	$\epsilon_2/\epsilon_1$
<u>1</u>		216	1669 cm <sup>-1</sup> 1598 "	289 m $\mu$ (12150) calc. 318 m $\mu$	29	250 m $\mu$ (5100) calc. 250 m $\mu$	0	0,42
<u>2</u>		216	1665 " 1596 "	299 m $\mu$ (13800) calc. 326 m $\mu$	27	242 m (7000) calc. 240 m $\mu$	+2	0,50
<u>3</u>		216	1664 " 1600 "	299 m $\mu$ (13250) calc. 326 m $\mu$	27	240 m $\mu$ (6300) calc. 240 m $\mu$	0	0,47
<u>4</u>		230	1668 " 1602 "	288 m $\mu$ (9000) calc. 336 m $\mu$	48	248 m $\mu$ (8400) calc. 250 m $\mu$	-2	0,93
<u>5</u>		216	1668 " 1604 "	289 m $\mu$ (9500) calc. 336 m $\mu$	47	247 m $\mu$ (8550) calc. 250 m $\mu$	-3	0,90

1 : (+) A-des méthyl-7 oxo-6 estradiène-7,14

2 : (+) A-des méthyl-15 oxo-6 estradiène-7,14

3 : (+) A-des diméthyl-5,15 oxo-6 gonadiène-7,14

4 : (+) A-des diméthyl-7,15 oxo-6 estradiène-7,14

5 : (+) A-des diméthyl-7,15 oxo-6 gonadiène-7,14

Les spectres U.V. sont effectués sur spectrographe à réseau Spectralux(SAFAS, Monaco)

quatre méthyles en ortho (8a) on trouve  $\Delta\lambda = 32 \text{ m}\mu$  et pour deux méthyles sur la double liaison (8b)  $\Delta\lambda = 51 \text{ m}\mu$ .

Le cas des diénones tricycliques I montre donc que des phénomènes aussi importants que dans d'autres séries peuvent se produire pour les cétones conjuguées à condition que le squelette ait une conformation stable.

### b) Etude de la bande énone

La "bande énone" située vers  $250 \text{ m}\mu$  apparaît à une position normale ( $\Delta\lambda \leq 3 \text{ m}\mu$ ) par rapport à la valeur calculée selon la règle de Fieser (6). Il apparaît d'ailleurs nettement comme pour (5) que cette bande est plus intense par rapport à la bande diénone lorsque l'effet hypsochrome sur cette dernière est important ( $E_2/E_1$ , Tableau I). Notons que l'examen des modèles moléculaires montre que la torsion du chromophore diénone s'effectue le long de la liaison 8-14 plutôt que 6-7.

### 2) Spectroscopie R.M.N.

Tableau II : R.M.N.

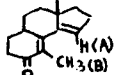
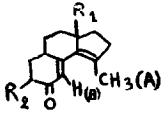
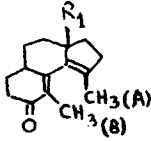
Formule	n°	Solvant	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	CH <sub>3</sub> A	CH <sub>3</sub> B
	<u>1</u>	CCl <sub>4</sub>	5,56	-	-	1,80
	<u>2</u>	CCl <sub>4</sub>	-	5,72	1,82	-
	<u>3</u>	CCl <sub>4</sub>	-	5,78	1,89	-
	<u>4</u>	CCl <sub>4</sub>	-	-	1,50	1,60
	<u>5</u>	CCl <sub>4</sub>	-	-	1,54	1,60
		CDCl <sub>3</sub>	-	-	1,52	1,69
		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	-	1,38	1,88
		75% CDCl <sub>3</sub> + 25% C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	-	1,48	1,71

Tableau des déplacements chimiques, exprimés en ppm, par rapport au TMS (réf. interne), mesurés à 60 MHz (Spectrographe Varian A 60) (concentration : 50 mg de cétone dans 0,5 cc de solvant).

Les spectres RMN confirment les observations faites en U.V. en ce qui concerne les interactions des méthyles en 7 et en 15 pour les produits 5 et 4. Le Tableau II montre un déplacement (d'environ 0,3 ppm) vers les champs forts pour un méthyle en 15 sous l'effet du méthyle en 7 et réciproquement. (L'attribution des signaux pour les cétones 5 et 4 a été effectuée par étude de l'effet de solvant et la non-interversion par la méthode des mélanges de solvants (9).

En conclusion, les propriétés particulières observées en spectroscopie U.V. et R.M.N. dans la série des céto-6  $\Delta^{7-14}$  A-des stéroïdes s'expliquent bien par les interactions entre les substituants en position 7 et 15, et les déformations qui en résultent pour le squelette tricyclique.

#### Bibliographie.

- 1) G. DANA et F. WEISBUCH, C.R. Acad. Sc. Série C 1154 (1968)
- 2) H.H. JAFFE et M. ORCHIN, Theory and Application of U.V. Spectroscopy, John Willey and Sons Inc. 3<sup>e</sup> ed. p.389 et 424, (1965)
- 3) H. SUZUKI, Electronic Absorption spectra and geometry of Organic Molecules, an Application of Molecular Orbital Theory, Academic Press Inc. New-York 1967
- 4) R.B. TURNER et D.M. VOITLÉ, J. Org. Chem. 1403 (1951)
- 5) E.A. BRAUDE et coll., J.Chem.Soc. 1890 (1949)
- 6) réf.2 p.215, 218
- 7) H. SUZUKI, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1350 (1959)
- 8) a) R.N. BEALE et E.M. FROE, J. Am. Chem. Soc., 74, 2302 (1952)  
b) réf. 3 p.321
- 9) M. FETIZON, M. GOLFIER et J.C. GRAMAIN, Bull.Soc.Chim.Fr. 277 (1968)