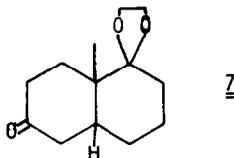




de BIRCH de 5 fournit la cétone saturée trans 6, F = 34,5-37° (éther isopropylique) (Rdt brut: 96 %). La structure trans de 6 a été confirmée par comparaison avec l'isomère cis 7 décrit (7) et préparé selon Mc MURRY par hydrogénation catalytique de 5 sur Pd/C (7).



Lorsqu'un cristal de 7, F = 51-52,5° [Litt. F = 54°-54,5° (7)] , est simplement mis en contact avec un cristal de 6, il y a fusion instantanée à température ambiante.

Par réduction de 6 par NaBH<sub>4</sub>, il se forme de façon quantitative l'alcool équatorial 8, F = 86-88° après distillation moléculaire et recristallisation (éther-éther de pétrole). Récemment, LYTHGOE (8) a préparé l'alcool 8, F = 90-92°, en réduisant la cétone éthylénique 5 par Na dans NH<sub>3</sub> liquide.

L'hydrolyse acide (HCl 3N/acétone) de 8 nous a fourni le cétole 9, F = 36-38° (éther de pétrole) (Rdt brut : 81 %). Il convient de noter que de très faibles quantités d'un des énantiomères de 9 a été obtenu sous forme d'huile par PRELOG (9) par synthèse enzymatique partielle. Notre méthode permet de préparer le cétole 9 racémique en quantités de l'ordre de la centaine de grammes. Le passage de 9 à son éther tritylé 10, F = 180-181° (benzène) (Rdt en produit cristallisé : 58 %), nous a permis de poursuivre la séquence réactionnelle, grâce à la formation ultérieure d'intermédiaires cristallisables et séparables sans trop de difficultés.

L'alcoylation de 10 par le chlorure de méthallyle en présence de t-BuOK/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> a donné un mélange de méthallylcétone 11, F = 141-142° (éther), de bis-méthallylcétone 12 et de composé de départ 10, séparables par cristallisation puis chromatographie sur SiO<sub>2</sub>. Le rendement en méthallylcétone 11 purifiée est de 32 % par rapport à la cétone 10 récupérée.

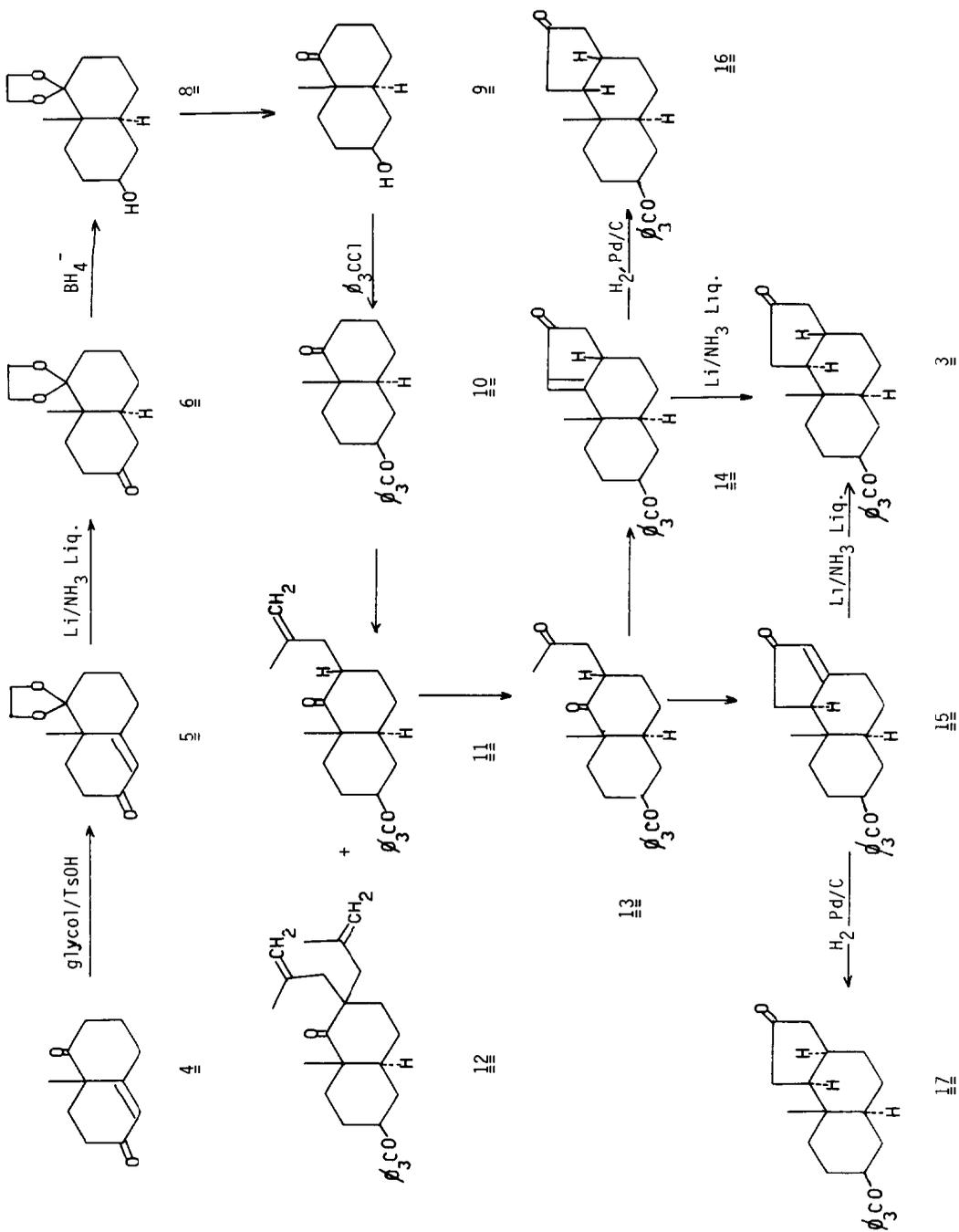
L'ozonolyse de 11 dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pyridine a fourni la  $\gamma$ -dicétone 13, F = 158-159° (éther/chlorure de méthylène) (Rdt : 33 % après chromatographie sur SiO<sub>2</sub>), contaminée par des quantités importantes d'un produit d'oxydation de 11. Ce composé non identifié ne présente pas de bandes CO et OH en IR.

Etant donné le caractère laborieux de la séquence 10  $\rightarrow$  11  $\rightarrow$  13, nous nous efforçons actuellement de préparer la  $\gamma$ -dicétone 13 selon une méthode plus rapide qui consiste à traiter le dérivé  $\alpha$ -méthoxylé de la décalone 10 par la bromacétone (10).

La crotonisation intramoléculaire de 13 en milieu aprotique (t-BuONa/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) a donné la benz(e)indénone-2 "normale" 14, F = 209-212° (acétate d'éthyle) (Rdt : 89 %). En effectuant la condensation en milieu protique (t-BuOK/t-BuOH/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), on obtient un mélange de cétone 14 et de son isomère 15 (Rdt brut global : 94 %). L'isomère 15, F = 208-210°, est séparable, quoique difficilement, par recristallisation dans l'éther (la chromatographie ne nous a donné aucun résultat).

Par réduction de BIRCH (Li/NH<sub>3</sub> liq.) dans des conditions soigneusement contrôlées, suivie d'une re-tritylation par (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C-Cl, les deux cétones isomères 14 et 15 ont conduit chacune à la trans-anti-trans-1-H-dodécahydro-2, 3, 3a, 3b, 4, 5, 5a, 5b, 6, 7, 8, 9 méthyl-5b- $\beta$ triphényl-méthoxy-7 $\beta$ benz(e)indénone-2 3, F = 182-189° (éthanol).

Par hydrogénation catalytique (Pd/C), la cétone 14 conduit à la trans-syn-cis benz(e)indénone-2 16, F = 164-168° (éthanol) (Rdt après chromatographie : 57 %), tandis que



dans les mêmes conditions, l'isomère 15 a fourni la trans-anti-cis benz(e)indénone-2 17, F = 236-237° (acétate d'éthyle) (Rdt après chromatographie : 12 %).

Les composés nouveaux 3, 6 et 9 à 17 ont été caractérisés par leurs analyses élémentaires (C, H) et par leurs spectres IR et de RMN.

L'étude de la stéréochimie des perhydrobenz(e)indénones-2 isomères 3, 16 et 17 fera l'objet d'une publication distincte.

La synthèse de C-nor D-homostéroïdes à partir de la benz(e)indénone-2 3 est actuellement en bonne voie dans notre laboratoire.

Nous remercions M. DELAPERRELLE pour les synthèses de produits intermédiaires.

#### B I B L I O G R A P H I E

- ( 1 ). E. BROWN, M. RAGAUULT et J. TOUET, Bull. Soc. Chim. Fr., 1971 (6), 2195.
- ( 2 ). J.P. KUTNEY, J. CABLE, W.A.F. GLADSTONE, H.W. HANSEN, E.J. TORUPKA et W.D.C. WARNOCK, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 5332.
- ( 3 ). W.S. JOHNSON, H.A.P. de JONGH, C.E. COVERDALE, J.W. SCOTT et U. BURCKHARDT, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89 (17), 4523.
- ( 4 ). R.E. JUDAY, B. BUKWA, K. KAISER et G. WEBB, J. Med. Chem., 1970, 13, 314.  
• P.T. LANSBURY, E.J. NIENHOUSE, D.J. SCHARF et F.R. HILFIKER, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, (19), 5649.
- ( 5 ). S. TURNER, Chem. in Brit., 1971, 7 (5), 191.
- ( 6 ). E.J. COREY, M. OHNO, R.B. MITRA et P.A. VATAKENCHERRY, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 478.
- ( 7 ). J.E. Mc MURRY, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6821.
- ( 8 ). T.M. DAWSON, P.S. LITTLEWOOD, B. LYTHGOE, T. MEDCALFE, M.W. MOON et P.M. TOMKINS, J. Chem. Soc., (C), 1971, p. 1292.
- ( 9 ). V. PRELOG et D. ZACH, Helv. Chim. Acta, 1959, 42, 1862.
- (10). E. BROWN, J. TOUET et M. RAGAUULT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, p. 212.