



Si un mécanisme du type de celui proposé antérieurement par OLAH (3) est raisonnable, on ne peut exclure la formation intermédiaire d'ions carbénium ou d'alcools dont l'oxydation conduirait aux produits effectivement obtenus. Les facteurs stériques doivent jouer un rôle important au vu des résultats obtenus à partir des cétones 1a et 1b (rapports 2/3 différents) et surtout en raison de la faible (sinon nulle) réactivité des positions 8, 9, 11 et 12, pourtant éloignées des carbonyles protonés (3,9).

Les réactions décrites permettent d'accéder en une étape aux céto-7 stéroïdes dont de nombreux dérivés ont une activité pharmacodynamique, et constituent un nouvel exemple de la sélectivité des réactifs électrophiles vis-à-vis des liaisons non activées.

Nous remercions pour son aide financière la D.G.R.S.T. (Contrat n° 76.7.0628).

- 1 - D.H.R. BARTON, R.H. HESSE, R.E. MARKWELL, M.M. PECHET et S. ROZEN, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 3036.
- 2 - N.C. DENO et L.A. MESSER, Chem. Comm., 1976, 1051.
- 3 - G.A. OLAH, N. YONEDA et D.G. PARKER, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 5261.
- 4 - G.A. OLAH, N. YONEDA et R. OHNISHI, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 7341.
- 5 - On observe dans tous les cas la formation d'alcools en quantité faible et variable suivant les essais. L'oxydation chromique du mélange de ces alcools conduit aux triones obtenues dans la même réaction.
- 6 - On ne peut éviter lors de la neutralisation du milieu l'épimérisation partielle en position 5. Il en résulte qu'on sépare un mélange des cétones 2a et 2b ou des cétones 2c et 2d. Ces mélanges traités par le système MeONa/MeOH conduisent exclusivement à l'épimère à jonction de cycles A/B trans.
- 7 - Nous remercions le Professeur J. JACQUES pour la fourniture d'acétoxy-3 β androstane-7, 17 dont l'hydrolyse alcaline suivie d'une oxydation chromique, nous a permis de préparer un échantillon authentique de cétone 3a.
- 8 - Les analyses centésimales et les caractéristiques spectroscopiques des produits nouveaux sont en accord avec les structures proposées : (5 β H) androstanetrione-3,7,17 3b : F : 224°C / α /_D = + 19° (C = 1); I.R. : 1710, 1730 cm⁻¹; RMN (CDCl₃): 3H à 0,90 (s, Me 18); 3H à 1,33 (s, Me 19). (5 β H) pregnanetrione-3,7,20 3c: F = 212°C; / α /_D = + 13° (C = 1); I.R. 1710 cm⁻¹ RMN (CDCl₃) : 3H à 0,67 (s, Me 18); 3H à 1,32 (s, Me 19).
- 9 - L'encombrement de l'électrophile O₃H⁺ favoriserait l'attaque des liaisons σ les plus dégagées.