

## SYNTHESES DE SUBSTANCES POLYCYCLIQUES—IX\*

### OBTENTION D' $\alpha$ -DECALONES SUBSTITUEES PAR CONDENSATION DIENIQUE

F. WINTERNITZ et C. BALMOSSIÈRE

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier, France  
(Laboratoire M. le Professeur Mousseron)

(Received 20 July 1957)

**Résumé**—L'(acétoxy-1-vinyl)-1-cyclohexène a été préparé par action de l'acétate d'isopropényle sur l'acétyl-1-cyclohexène. Ses condensations avec différents diénophiles (anhydride maléique, quinone, acrylate de méthyle, anhydride citraconique) ont été réalisées. L'hydrolyse des produits d'addition formés a permis l'obtention d' $\alpha$ -décàlones substituées dont la configuration stérique a été étudiée.

DE NOMBREUSES synthèses de produits polycycliques apparentés aux stéroïdes font appel à la réaction de Diels-Alder.<sup>1</sup> Pendant longtemps les travaux effectués ont eu pour but l'obtention d'hormones sexuelles ou de substances voisines.<sup>2</sup> Il y a quelques années seulement, Sarett<sup>3</sup> a montré qu'en utilisant un alcoxy-2-butadiène-1,3, il était possible de préparer des composés cycliques transformables en produits carbonylés; d'un autre côté, Acheson et Robinson<sup>4</sup>, puis Newman et McPherson<sup>5</sup> ont proposé l'utilisation de diènes possédant une fonction oxygénée en C<sub>2</sub> pour la synthèse de céto-11-stéroïdes.

Il était donc intéressant d'étudier le comportement d'acyloxy- ou d'alcoxy-diènes alicycliques, et un produit convenable, pour une étude préliminaire, est un acyloxy- ou alcoxy-vinylcyclohexène. Quand nous avons entrepris ce travail, aucun produit de ce genre ne semblait être connu. Depuis, Favorskaya et Fedorova<sup>6</sup> ont décrit la préparation du (méthoxy-1-vinyl)-1-cyclohexène et sa condensation avec des quinones; ensuite Nazarov<sup>7</sup> et Ansell et Brooks<sup>8</sup> ont préparé et condensé avec différents diénophiles l'(acétoxy-1-vinyl)-1-cyclohexène (I). C'est ce dernier produit que nous avons également utilisé, et nous avons pu montrer que ce type de composé offrait des possibilités de synthèse intéressantes.<sup>9</sup>

\* VIIIème mémoire. F. Winternitz, M. Mousseron et G. Rouzier *Bull. Soc. Chim. Fr.* 170 (1955).

<sup>1</sup> J. A. Norton *Chem. Reviews* 31, 319 (1942); L. W. Butz et A. W. Rytina dans R. Adams *Organic Reactions* J. Wiley and Sons, New York, T. 5, p. 136 (1949).

<sup>2</sup> (a) Pour une revue générale, voir: K. Alder et M. Schumacher dans L. Zechmeister *Progrès dans la chimie des substances naturelles* Springer-Verlag, Vienne, T. 10, p. 1 (1953). (b) I. N. Nazarov et coll. *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, 439 (1949) et publications suivantes.

<sup>3</sup> L. H. Sarett, R. M. Lukes, G. I. Poos, J. M. Robinson, R. E. Beyler, J. M. Vandergrift et G. E. Arth *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1393 (1952).

<sup>4</sup> R. M. Acheson et Sir R. Robinson *J. Chem. Soc.* 1127 (1952).

<sup>5</sup> M. S. Newman et J. L. McPherson *J. Org. Chem.* 19, 1717 (1954).

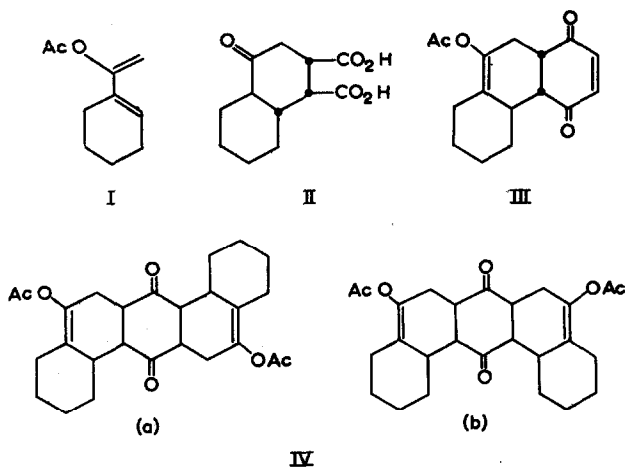
<sup>6</sup> I. A. Favorskaya et L. V. Fedorova, *Zh. obshch. Khim.*, 24, 242 (1954), *Chem. Abs.* 49, 4538 (1955); *Zh. obshch. Khim.*, 25, 1477 (1955), *Chem. Abs.* 50, 4883 (1956).

<sup>7</sup> I. N. Nazarov, V. F. Kucherov, V. M. Andreev et G. M. Segal *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* 104, 729 (1955); *Chem. Abstr.* 50, 11304 (1956).

<sup>8</sup> (a) M. F. Ansell et G. T. Brooks *Chem. and Ind.* 916 (1955); (b) M. F. Ansell et G. T. Brooks *J. Chem. Soc.* 4518 (1956).

<sup>9</sup> F. Winternitz et C. Balmossière *Bull. Soc. Chim. Fr.* 6, 767, 1393 (1955); 248 (1956); 108, 625 (1957); M. Mousseron, F. Winternitz et C. Balmossière *C. R. Acad. Sci., Paris* 243, 1328 (1956).

Nous avons préparé l'(acétoxy-1-vinyl)-1-cyclohexène (I) par action de l'acétate d'isopropényle sur l'acétyl-1-cyclohexène en présence d'acide sulfurique concentré.<sup>10</sup> La structure du produit obtenu a été confirmée par le spectre d'absorption ultra-violet qui présente un maximum à 232 m $\mu$ , ce qui est exactement la valeur calculée par les règles de Woodward.<sup>11</sup>



Le diène (I) donne facilement un produit d'addition maléique, qui est hydrolysé en acide oxo-4-décahydronaphtalènedicarboxylique-1,2 (II). D'après son point de fusion, ce produit est identique au produit de configuration *trans-syn-cis*\* obtenu par Ansell et Brooks.<sup>8</sup>

La quinone s'additionne sur I et conduit suivant les conditions expérimentales, soit au produit d'addition simple, soit au produit d'addition avec deux molécules de diène.

Le premier (III) se forme quand on utilise des quantités équimoléculaires (sa purification est alors laborieuse, car il est souillé de quinone) ou un excès modéré de diène. Il a été identifié au moyen de son spectre ultra-violet, qui est semblable à celui du produit d'addition vinyl-1-cyclohexène + quinone<sup>12</sup> et du produit obtenu par Ansell et Brooks<sup>8b</sup> à partir de la quinone et de (I). La double liaison en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> se laisse aisément réduire par le zinc et l'acide acétique à 20°.

Pour des proportions importantes de diène, c'est (IV) qui est produit dans la réaction. Le faible rendement ne nous a pas permis de décider entre les deux formules possibles (IVa et IVb).

Nous pensons pouvoir attribuer à (III) la configuration *anti-cis* indiquée. En effet nous l'avons obtenu au cours de deux expériences réalisées dans des conditions différentes:

(1) à la température ambiante pendant 72 heures, et le produit obtenu est tout à fait identique par son point de fusion, son comportement à la chaleur et son spectre ultra-violet, à celui préparé par Ansell et Brooks<sup>8</sup> dans des conditions analogues.

\* Pour désigner les configurations, nous utiliserons les conventions de Linstead.<sup>13</sup> Les points signifient que les atomes d'hydrogène (ou les méthyls angulaires) se trouvent du côté de la molécule qui fait face au lecteur.

<sup>10</sup> W. Theilheimer *Synthetic Methods of Organic Chemistry* S. Karger, Bâle, T. 8, 125 et 307 (1954); T. 9, 79 et 208 (1955).

<sup>11</sup> R. B. Woodward *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 72 (1942).

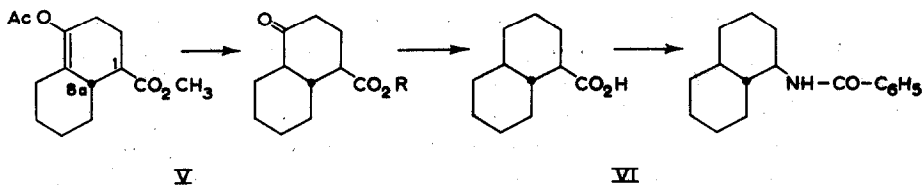
<sup>12</sup> P. A. Robins et J. Walker *J. Chem. Soc.* 642 (1952).

<sup>13</sup> R. P. Linstead *Chem. and Ind.* 56, 510 (1937); R. P. Linstead et A. L. Walpole *J. Chem. Soc.* 842 (1939).

(2) dans l'alcool absolu bouillant, conditions semblables à celles utilisées par Nazarov *et al.*<sup>7</sup>; sur la base du point de fusion (Nazarov indique  $F = 121^\circ$ ) les produits semblent être identiques (nous trouvons pour (III)  $F = 117-119^\circ$ ).

Or, Nazarov attribue à son produit d'addition, qui se forme dans des conditions assez énergiques, la configuration anti-*cis*. Comme nous avons démontré l'identité (point de fusion mélangé) des dérivés obtenus dans les deux expériences, il s'ensuit que le produit d'addition formé dans la première expérience possède aussi la configuration anti-*cis*. Nous avons donc là affaire à un phénomène du même type que celui observé par Lukes *et al.*<sup>14</sup> qui rapportent la formation de la structure "exo" au cours d'une réaction diénique lente effectuée à basse température, alors que les règles d'Alder et Stein<sup>15</sup> laissaient prévoir une structure "endo". Il faut d'ailleurs noter que de nombreux auteurs ont déjà observé que dans des conditions de contrôle thermodynamique de la réaction le produit d'addition obtenu correspond à un complexe intermédiaire possédant une densité minima des doubles liaisons.

Nous avons pu réaliser la condensation de l'acétoxydiène I avec l'acrylate de méthyle de façon satisfaisante dans des conditions énergiques. Il se forme alors le produit d'addition correspondant à la disposition 1-4 des groupements acétoxy et carbométhoxy, et possédant la configuration anti des carbones 1 et 8a. Ces résultats sont en accord avec ce que l'on sait de l'influence exercée par l'emplacement des substituants du diène sur la direction de l'addition<sup>16</sup> et de la diminution rapide de la validité du "principe d'accumulation maximum des doubles liaisons" avec la température, en particulier pour les diénophiles mono fonctionnels, peu réactifs.<sup>16b,17</sup> Nous devons noter que dans des conditions moins énergiques Nazarov obtient le mélange des deux épimères en C<sub>1</sub>.



L'acide décalone-4-carboxylique-1 (V, R = H) qui se forme par saponification du produit d'addition a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique préparé selon Novello *et al.*<sup>18</sup> par une réaction de Robinson-Mannich réalisée à partir de l'acétyl-1-cyclohexène (Tableau 1). L'acide cétonique de Novello possède la configuration *trans* des noyaux; par conséquent la saponification de l'acétate d'énol a fourni la configuration *trans*, ce qui était prévisible à cause de la plus grande stabilité thermodynamique de cette configuration (cf. aussi par exemple).<sup>19</sup> Dans le même cas, Nazarov obtient lui aussi des dérivés de la *trans*-décalone.<sup>7</sup>

<sup>14</sup> R. M. Lukes, G. I. Poos et L. H. Sarett *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1401 (1952).

<sup>15</sup> K. Alder et G. Stein *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937).

<sup>16</sup> (a) K. Alder et W. Vogt *Ann. Chem.* **504**, 109, 120 (1949). (b) K. Alder, M. Schumacher et O. Wolff *Ann. Chem.* **504**, 79 (1949).

<sup>17</sup> I. N. Nazarov, V. F. Kucherov et G. Segal, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk*, 1956, 557; *Chem. Abstr.* **51**, 1927 (1957).

<sup>18</sup> F. C. Novello, M. E. Christy et J. M. Sprague *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1330 (1953).

<sup>19</sup> R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler et W. M. McLamore *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4223 (1952).

La position spatiale du groupement carboxyle dans (V, R = H) a été déterminée par passage à des produits décahydronaphtaléniques connus. Nous avons réduit le carbonyle soit par la méthode de Clemmensen appliquée à l'acide (V, R = H), soit par la méthode de Wolfrom et Karabinos<sup>20</sup> appliquée à l'ester méthylique (V, R = CH<sub>3</sub>). Dans les deux cas on obtient un acide décahydronaphtalique (VI)  $F = 96-98^\circ$ , qui paraît être l'acide *trans-trans*  $F = 102^\circ$  décrit par Dauben.<sup>21</sup> Le point de fusion de l'amide correspondant est nettement inférieur à celui indiqué par cet auteur; ceci est vraisemblablement dû au fait que dans notre cas la sublimation de l'amide a pu provoquer une épimérisation partielle en C<sub>1</sub>. Cette hypothèse se trouve confirmée par l'action du nitrite de sodium sur cet amide qui donne un acide de point de fusion abaissé,  $F = 65-70^\circ$ .

TABLEAU 1.—POINTS DE FUSION

|                             | Acide (V) (R = H) | Acide décalone-4-carboxylique-1 | Mélange       |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------------|---------------|
| Acide                       | 153-154°          | 151-153°                        | 151-154°      |
| Dinitro-2,4-phénylhydrazone | 210-212° déc.     | 211-214° déc.                   | 211-213° déc. |

L'(acétoxy-1-vinyl)-1-cyclohexène se condense également avec l'acroléine et l'acrylonitrile. Les mauvais rendements ne nous ont pas permis d'effectuer l'étude de la structure des produits formés. Ceux-ci ont été identifiés par leurs dinitro-2,4-phénylhydrazones après saponification du groupement acétate d'énol.

La condensation de I avec l'anhydride citraconique conduit probablement au mélange des deux produits d'addition isomères de position du méthyle, possibles. Nous n'avons cependant pas pu réaliser leur séparation quantitative de façon satisfaisante. Toute notre étude a porté sur un produit solide ( $F = 142-3^\circ$ ) qui cristallise par refroidissement du mélange réactionnel. Il possède une structure stéroïde "inversée", c'est-à-dire une structure où le méthyle se trouve en position 1 sur le noyau hydronaphtalénique (VII). Cette position du méthyle a été déterminée par déshydrogénation du diacide-acétate d'énol (VIII), provenant de l'hydrolyse neutre de (VII), en méthyl-1-naphtalène. Malgré plusieurs recristallisations, nous n'avons pas trouvé, pour le picrate du carbure obtenu, ainsi que pour un échantillon authentique, de points de fusion supérieurs à  $138^\circ$ , alors que la littérature indique  $141^\circ$ .<sup>22</sup>

Le diacide acétate d'énol (VIII) redonne l'anhydride de départ par action du NN'-dicyclohexylcarbodiimide.<sup>24</sup> La soude diluée hydrolyse (VII) ou le diacide (VIII) en diacide cétonique (XI, R = H), qui est facilement transformé par le chlorure d'acétyle en l'anhydride correspondant et par le diazométhane en diester méthylique (XI, R = CH<sub>3</sub>).

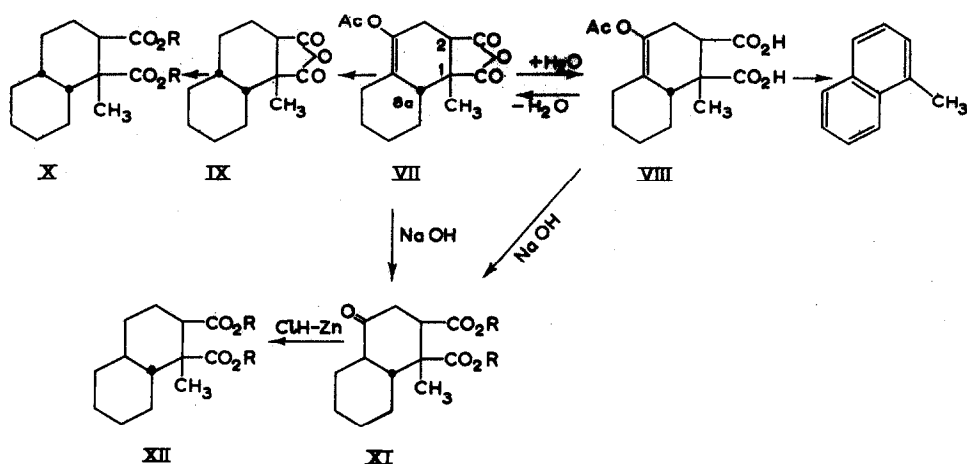
<sup>20</sup> W. L. Wolfrom et J. V. Karabinos *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 909 (1944).

<sup>21</sup> W. G. Dauben, R. C. Tweit et C. Mannerskantz *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4420 (1954).

<sup>22</sup> W. G. Dauben et E. Hoerger *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1504 (1951).

<sup>23</sup> R. L. Shriner et R. C. Fuson *Identification of organic Compounds* pp. 259, (3rd Ed.) J. Wiley and Sons, New York (1948).

<sup>24</sup> Pour une revue générale voir H. G. Khorana *Chem. Rev.* **53**, 145 (1953).



La configuration de (VII) en  $C_1-C_2$  est *cis* d'après le "cis-Principe" de l'addition diénique. L'isomérisation facile en dérivé *trans* du diacide décahydronaphtalénique (X, R = H), obtenu par la suite, prouve que cette configuration est exacte.

On peut attribuer aux carbones 1 et 8a la configuration anti. En effet, à une température plus élevée (180–190°), c'est le même produit d'addition (VII) qui se forme. Celui-ci semble donc être stable au point de vue thermodynamique. Or, il est bien connu que les dérivés les plus stables thermodynamiquement sont en général

TABLEAU 2.—POINTS DE FUSION

|                                 |                                      | Produits obtenus par réduction de XI                             | Produits obtenus par hydrogénation catalytique de VII | Produits de Nazarov                       |
|---------------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| Série <i>cis</i><br>$C_1-C_2$   | diacide anhydride diester méthylique | 177–178° déc.<br>liq. Eb <sub>0,005</sub> = 125–130°<br>60,5–62° | 180–182° déc.<br>129,5–131°<br>58–59,5°               | 177,5–178,5° déc.<br>130–131°<br>49–50,5° |
| Série <i>trans</i><br>$C_1-C_2$ | diacide anhydride diester méthylique |  | 224–227° déc.<br>89,5–90°<br>49,5–50,5°               | 228–229° déc.<br>83,5–84,5°<br>47–48°     |

ceux de structure "exo". Nous avons pu confirmer ce point de vue par le passage à des produits synthétisés par Nazarov *et al.* à partir du vinyl-1-cyclohexène et de l'anhydride citraconique,<sup>25</sup> pour lesquels ces auteurs adoptent la structure "exo".

L'hydrogénation de (VII), qui n'est pas réalisable dans les conditions ordinaires, peut être effectuée sous pression (50 kg) en présence de platine. Elle est accompagnée d'hydrogénolyse et l'on obtient un anhydride décahydronaphtalénique (IX), à partir duquel nous avons préparé toute une série de composés dont les points de fusion sont en accord avec ceux indiqués par Nazarov<sup>25</sup> (voir Tableau 2).

<sup>25</sup> I. N. Nazarov, V. F. Kucherov et V. M. Andreev *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Div. Chem. Sci.* 67, 77 (1955).

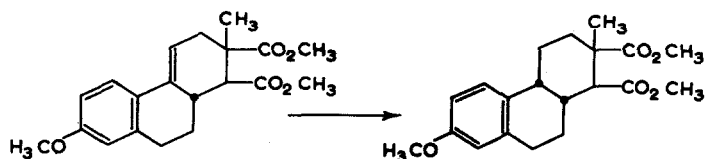
Par contre, la réduction du diacide cétonique (XI) par la méthode de Clemmensen ou par la méthode de Wolff-Kishner fournit un diacide saturé (XII, R = H) différent de celui (X, R = H) provenant de l'hydrogénation catalytique de (VII). Les produits que nous avons préparé à partir de (XII, R = H) sont totalement différents de ceux obtenus après hydrogénation catalytique et par conséquent de ceux de Nazarov (cf. Tableau 2). Nous avons en particulier remarqué la très faible réactivité de la fonction ester secondaire du diester (XII, R = CH<sub>3</sub>). Celui-ci n'est saponifiable en totalité que dans des conditions très énergiques, avec alors isomérisation partielle en diacide *trans*; dans des conditions moins énergiques on obtient un héli-ester. Le méthylate de sodium ne produit aucune isomérisation: il se forme un acide ester, qui par action du diazométhane redonne le diester de départ. Ce résultat montre que c'est la fonction ester secondaire, susceptible de subir une stéréoisomérisation sous l'action du méthylate de sodium, qui est peu réactive.

Nous ne pensons pas que les réactions de Clemmensen et de Wolff-Kishner aient pu provoquer une isomérisation en C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>. En effet, d'une part nous avons affaire aux configurations "exo" les plus stables; d'autre part nous avons traité l'anhydride (IX) et l'acide (X) dans les conditions d'une réaction de Clemmensen sans observer de changement de configuration. Nous avons seulement constaté la grande stabilité et la facilité de formation de l'anhydride (IX).

Les produits (X) et (XII) ne peuvent donc différer que par la configuration des noyaux. Or, on peut raisonnablement attribuer au diacide (XI) la configuration de la *trans*- $\alpha$ -décálonone, la saponification de la fonction acétate d'énol ayant donné la configuration la plus stable, comme nous l'avons observé plus haut. On trouve d'ailleurs dans la littérature de nombreux exemples venant appuyer cette affirmation (voir en particulier),<sup>7</sup> qui est également soutenue par un résultat expérimental: le diacide cétonique (XI) reste inchangé par ébullition avec la soude, alors que les dérivés de la *cis*- $\alpha$ -décálonone sont isomérisés dans ces conditions en dérivés de la *trans*- $\alpha$ -décálonone.

Par conséquent notre acide (XII) provenant de (VII) par hydrolyse alcaline et réactions de Clemmensen ou de Wolff-Kishner possède le noyau de la *trans*-décáline, et les produits obtenus par hydrogénation catalytique de (VII) le noyau de la *cis*-décáline. Il semble donc que la configuration *trans* adoptée par Nazarov pour les cycles des produits qu'il a préparés devrait être réexaminée.

Enfin à l'appui de notre hypothèse il faut noter que l'on trouve dans la littérature au moins un exemple où la double liaison d'un produit d'addition citraconique de structure "exo" est hydrogénée avec formation d'un produit de configuration *cis*: Heer et Miescher<sup>26</sup> ont montré que le diester méthylique de l'acide anti-*cis*-méthoxy-7-méthyl-2-hexahydro-1,2,3,9,10,10a-phénantrènedicarboxylique-1,2 donne par hydrogénation catalytique dans les conditions habituelles le dérivé octahydro correspondant dans lequel les noyaux B et C possèdent la configuration *cis*: L'extension de ce travail à des cycles plus condensés est poursuivie.



<sup>26</sup> J. Heer et K. Miescher *Helv. Chim. Acta* 32, 1572 (1949).

## PARTIE EXPERIMENTALE

(Acétoxy-1-vinyl)-1-cyclohexène (I). Vingt-cinq grammes d'acétyl-1-cyclohexène<sup>87</sup> et 75 cm<sup>3</sup> d'acétate d'isopropényle sont chauffés en atmosphère d'azote en présence de 5 gouttes d'acide sulfurique concentré, de façon à distiller lentement un mélange constitué de l'acétone formée et d'acétate d'isopropényle (20-25 cm<sup>3</sup> en 4 heures). Après neutralisation par un excès d'acétate de sodium anhydre, on reprend par 250 cm<sup>3</sup> d'éther, lave au bicarbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium et fractionne. On obtient 25 g (75 %) d'un liquide incolore d'odeur agréable, Eb<sub>20</sub> = 110 - 115°.

Analyse: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Calc % C 72,28 H 8,43  
(166) Tr 72,65 8,21

Spectre u.v. (alcool): λ<sub>max</sub> = 232 mμ, log ε<sub>max</sub> = 4,16

Indice de saponification: 0, 4321 g d'acétate d'énol sont saponifiés par 20 cm<sup>3</sup> de potasse alcoolique 0,93 N (30 min à 80°). L'excès de potasse est dosé par l'acide chlorhydrique 1 N (16,1 cm<sup>3</sup>) en présence de phénolphaléine.

Trouvé: 173 Calculé: 166

Acide trans-syn-cis oxo 4-décahydronaphtalènedicarboxylique-1,2 (II). Un gramme d'acétate d'énol (I) et 0,6 g d'anhydride maléique sont dissous dans 10 cm<sup>3</sup> de benzène déthiophéné. On abandonne une nuit à la température ambiante, puis on porte à reflux pendant 8 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est hydrolysé par un excès d'une solution saturée de carbonate de sodium, à 100° pendant 2 heures. Les produits neutres sont extraits à l'éther, les eaux alcalines acidifiées par l'acide chlorhydrique concentré et les produits acides extraits à l'éther. Après évaporation de l'éther, il reste un résidu solide qui est recristallisé dans l'éther-ligroïne.

Cristaux F = 190-3°. Rdt 60 %  
Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, Calc % C 60,00 H 6,66  
(240) Tr 59,85 6,69

Ansell et Brooks<sup>8b</sup> indiquent F = 191-5° pour le produit trans-syn-cis.

Anti-cis-acétoxy-9-dioxo-1,4-décahydro-1,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-phénanthrène (III). (1) A1,08 g de quinone purifiée dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu sont ajoutés 4 g (2,4 moles) d'acétoxydiène (I). On abandonne à température ambiante pendant 3 jours, puis dilue avec 45 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole et refroidit à 0° pendant un jour. Le produit qui cristallise (Rdt 63 %) est essoré et lavé à l'éther de pétrole. Recristallisé dans l'alcool-éther de pétrole. Prismes jaune pâle, F = 117-119°. Si le chauffage est continué après la fusion, le produit se resolidifie vers 150-160° et fond à nouveau à 219-221°.

Analyse: C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Calc % C 70,05 H 6,61  
(274) Tr 69,89 6,63

Ansell et Brooks<sup>8b</sup> indiquent F = 118-120°, se resolidifie à température plus élevée et fond définitivement à 224°.

Spectre u.v. (alcool): λ<sub>max</sub> (mμ) 225 284 346  
log ε<sub>max</sub> 3,97 2,35 1,92

(2) Trois grammes d'acétate d'énol et 1,95 g de quinone purifiée (1 mole) dans 50 g d'alcool absolu sont portés à reflux pendant 5 heures. Après abandon une nuit à

<sup>87</sup> E. E. Royals et C. M. Hendry *J. Org. Chem.* 15, 1153 (1950).

température ambiante, on évapore à sec sous vide et le résidu semi solide est recristallisé dans l'alcool-éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant. Rendement: 1,1 g (30%)  $F = 116,5-118^\circ$ .

Identique au produit précédent:  $F$  (mélange) =  $117-120^\circ$ .

*Anti-cis-acétoxy-9-dioxo-1,4-dodécahydro-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-phénanthrène*. A 0,15 g de produit d'addition dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial sont ajoutés par portions 0,15 g de zinc en poudre, à 20°, en agitant. On agite encore 10 min, filtre et évapore à sec. Le résidu solide est épuisé à l'éther de pétrole contenant quelques gouttes d'alcool. Les solutions filtrées et concentrées laissent déposer 0,1 g d'aiguilles blanches,  $F = 116-117^\circ$ . Différent de l'adduct initial (mélange  $F = 98-103^\circ$ ).

|                            |        |         |        |
|----------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{16}H_{20}O_4$ | Calc % | C 69,55 | H 7,29 |
| (276)                      | Tr     | 69,62   | 7,28   |

*Produit d'addition double (IV)*. 0,5 g de quinone et 3,6 g d'acétoxydiène (4,6 moles) en solution dans 5 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu sont abandonnés deux jours à la température ambiante. Après dilution avec un volume d'éther de pétrole et refroidissement plusieurs heures à 0°, il se forme un précipité qui est recueilli. Recristallisé dans le méthanol-éther de pétrole. Rdt = 0,25 g (12,5%). Poudre cristalline blanche,  $F = 238-240^\circ$  déc.

|                            |        |         |        |
|----------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{28}H_{32}O_6$ | Calc % | C 70,90 | H 7,25 |
| (440)                      | Tr     | 70,60   | 7,36   |

*Acide trans-anti-oxo-4-décahydronaphtalènegarboxylique-1 (V)*. Douze grammes de I, 6,5 g d'acrylate de méthyle et 0,2 g d'hydroquinone sont placés dans un tube en pyrex et chauffés en tube scellé à 160° pendant 15 heures. Le mélange réactionnel est distillé. On obtient 12 g (66%) de produit d'addition  $Eb_{0,1} = 118-122^\circ$ .

Ce produit d'addition brut est saponifié par 10 g de potasse dans 20 cm<sup>3</sup> de méthanol, à reflux 5 heures. Après évaporation de la plus grande partie du méthanol, on reprend par de l'eau, extrait à l'éther, décolore les eaux et les acidifie par l'acide chlorhydrique concentré. L'acide qui précipite est extrait à l'éther. Rendement: 7,5 g.  $F = 150-3^\circ$ .

Recristallisé dans l'alcool-cyclohexane. Prismes,  $F = 153-4^\circ$ .

|                            |        |         |        |
|----------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{11}H_{16}O_3$ | Calc % | C 67,34 | H 8,16 |
| (196)                      | Tr     | 67,28   | 8,13   |

*Sel de S-Benzylisothiuronium*.  $F = 146-7^\circ$  (alcool dilué).

|                                |        |        |
|--------------------------------|--------|--------|
| Analyse: $C_{19}H_{26}N_2O_3S$ | Calc % | N 7,73 |
| (362)                          | Tr     | 8,06   |

*Dinitro-2,4-phénylhydrazone*: Poudre cristalline jaune orangé.  $F = 210-2^\circ$  déc (alcool).

|                               |        |         |
|-------------------------------|--------|---------|
| Analyse: $C_{17}H_{20}N_4O_6$ | Calc % | N 14,89 |
| (376)                         | Tr     | 15,02   |

*Trans-anti-oxo-4-décahydronaphtalènegarboxylate de méthyle-1*. A une solution étherée de 4 g d'acide on ajoute par portions, à 0°, un excès d'une solution étherée de



diazométhane. Après un contact de plusieurs heures, la solution est évaporée sous vide et le résidu distillé en boules. Rendement 4 g.  $Eb_{0,01} = 120^\circ$ . Le produit se solidifie lentement par abandon à la température ambiante. Il est purifié par passage sur une colonne d'alumine et élution au benzène. Solide cristallin blanc.  $F = 54-55^\circ$ .

|                            |        |         |        |
|----------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{12}H_{18}O_3$ | Calc % | C 68,57 | H 8,57 |
| (210)                      | Tr     | 68,45   | 8,70   |

*Dinitro-2,4-phénylhydrazone*. Poudre jaune-orangé.  $F = 161-2^\circ$  (alcool).

|                               |        |         |
|-------------------------------|--------|---------|
| Analyse: $C_{18}H_{22}N_4O_6$ | Calc % | N 14,36 |
| (390)                         | Tr     | 14,49   |

*Acide trans anti-décahydronaphtalènegarboxylique-1* (VI). (1) Réaction de Clemmensen. A 50 g de zinc amalgamé, 25 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 10 cm<sup>3</sup> d'eau sont ajoutés 4 g d'acide cétonique (V, R = H) dans 50 cm<sup>3</sup> de toluène et 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. On fait reflux pendant 48 heures au cours desquelles on ajoute 6 portions de 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. Après le traitement habituel, on obtient un produit pâteux qui est estérifié par le diazométhane. La distillation en boules fournit 3,5 g d'un liquide incolore  $Eb_{0,03} = 110^\circ$ . Cet ester est saponifié par 20 cm<sup>3</sup> de potasse hydroalcoolique à 15% en donnant 3 g d'un solide blanc. Recristallisé dans l'éther de pétrole.  $F = 96-8^\circ$ .

|                            |        |         |        |
|----------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{11}H_{18}O_2$ | Calc % | C 72,53 | H 9,89 |
| (182)                      | Tr     | 71,83   | 10,10  |

*Amide*  $F = 206-8^\circ$  (sublimation).

|                           |        |        |
|---------------------------|--------|--------|
| Analyse: $C_{11}H_{19}NO$ | Calc % | N 7,74 |
| (181)                     | Tr     | 7,70   |

(2) Méthode de Wolfrom-Karabinos. 2 g d'ester cétonique (V, R = CH<sub>3</sub>) sont ajoutés à 5 cm<sup>3</sup> d'éthylmercaptan, 0,3 g de chlorure de zinc fraîchement fondu et 0,25 g de sulfate de sodium anhydre, en refroidissant à  $-5^\circ$ . On abandonne à  $0^\circ$  pendant 20 heures. Le mélange réactionnel, qui a pris une teinte rose vif, est jeté sur 20 g de glace pilée et extrait à l'éther. Les éthers sont lavés à la soude 10%, à l'eau, séchés sur sulfate de sodium et chassés. L'huile d'odeur nauséabonde qui reste est traitée par environ 10 g de nickel Raney dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 70%, au reflux pendant une nuit. On filtre, concentre sous vide et saponifie le résidu huileux. Rendement 1 g.  $F = 94-97^\circ$ .

Identique (point de fusion et point de fusion mélangé) au précédent.

*Trans-anti-N-Benzoyl-amino-1-décahydronaphtalène*. Un gramme d'acide (VI) dans 28 cm<sup>3</sup> de chloroforme et 11 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré est traité par 0,55 g d'azide de sodium dans les conditions opératoires décrites par Dauben et Hoerger<sup>22</sup>. Le benzoate, préparé à partir de l'amine brute par la méthode de Schotten-Baumann, est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool dilué.  $F = 194-5^\circ$ . La littérature<sup>21</sup> indique:  $F = 195^\circ$ .

*Condensation de I avec l'acroléine*. 2,5 g d'acétate d'énol (I) et 1,2 g d'acroléine sont chauffés en tube scellé en présence d'un peu d'hydroquinone, à  $140-150^\circ$  pendant 15 heures. La distillation en boules du mélange réactionnel fournit 0,3 g d'une huile  $Eb_{0,1} = 110^\circ$ . Après hydrolyse par le carbonate de sodium, à  $100^\circ$ , on fait la dinitro-2,4-phénylhydrazone.

*Bis-dinitro-2,4-phénylhydrazone.*  $F = 225^\circ$  déc. (alcool).

|                               |        |         |
|-------------------------------|--------|---------|
| Analyse: $C_{23}H_{24}N_8O_2$ | Calc % | N 20,74 |
| (540)                         | Tr     | 21,14   |

*Condensation de I avec l'acrylonitrile.* 2,5 g d'acétate d'énol (I) et 0,8 g d'acrylonitrile dans 5 cm<sup>3</sup> de toluène sont chauffés en tube scellé à 140–150° pendant 15 heures. Rendement 0,3 g. Liquide incolore,  $Eb_{0,08} = 115^\circ$ . Hydrolysé par le carbonate de sodium saturé, à 100°.

*Dinitro-2,4-phénylhydrazone.*  $F = 160-161^\circ$  (alcool)

|                               |        |         |
|-------------------------------|--------|---------|
| Analyse: $C_{17}H_{19}N_5O_4$ | Calc % | N 19,63 |
| (357)                         | Tr     | 19,92   |

*Condensation de I avec l'anhydride citraconique.* 18,6 g d'acétoxydiène (I) (excès de 40 %) et 9 g d'anhydride citraconique sont chauffés en tube scellé en présence de 0,1 g de pyrogallol, à 110–120°, pendant 21 heures. On abandonne à la température ambiante 24 heures, puis à 0° une nuit. Le précipité cristallin formé est essoré et lavé à l'éther. Rendement: 11,4 g d'anhydride de l'acide anti-*cis*-acétoxy-4-méthyl-1-octahydro-1,2,3,5,6,7,8,8a-naphtalène-dicarboxylique-1,2 (VII),  $F = 139-141^\circ$ .

Recristallisé dans un peu de benzène. Aiguilles fines et blanches,  $F = 142-143^\circ$ .

|                            |        |         |        |
|----------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{15}H_{18}O_5$ | Calc % | C 64,75 | H 6,52 |
| (278)                      | Tr     | 64,46   | 6,36   |

*Anilide-acide.* Deux grammes de produit d'addition, 0,7 g d'aniline (1 mole) et 60 cm<sup>3</sup> de toluène sont portés à reflux pendant une heure, au cours de laquelle il se forme un précipité blanc. Après refroidissement celui-ci est essoré, lavé avec un peu de méthanol et d'éther de pétrole. Rendement 2,3 g.  $F = 220-222^\circ$  déc. Recristallisé dans l'éthanol. Petites et fines aiguilles cotonneuses.  $F = 222-224^\circ$  déc. Soluble dans la soude 10 % à froid.

|                             |        |         |        |        |
|-----------------------------|--------|---------|--------|--------|
| Analyse: $C_{21}H_{25}NO_5$ | Calc % | C 67,92 | H 6,73 | N 3,77 |
| (371)                       | Tr     | 67,83   | 6,83   | 3,70   |

Les eaux-mères du produit solide précédent sont distillées en boules, ce qui permet d'obtenir 3,3 g d'un produit pâteux jaune clair  $Eb_{0,08} = 165-170^\circ$ . L'hydrolyse alcaline en est effectuée comme pour le solide (voir ci-après). On obtient un produit cristallisé  $F = 146-152^\circ$  déc. La recristallisation d'une petite partie dans l'alcool-hexane donne des aiguilles prismatiques.

$F = 179-181^\circ$  déc.

|                                       |        |         |        |
|---------------------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{13}H_{18}O_5 \cdot H_2O$ | Calc % | C 57,33 | H 7,39 |
| (272)                                 | Tr     | 57,68   | 7,55   |

*Acide anti cis-acétoxy-4-méthyl-1-octahydro-1,2,3,5,6,7,8,8a-naphtalènedicarboxylique-1,2 (VIII).* (1) *Forme hydratée.* Un gramme de produit d'addition est dissous dans 25 cm<sup>3</sup> d'eau distillée à l'ébullition. On fait bouillir encore 1/2 heure après la dissolution totale. Par abandon une nuit à la température ambiante, il se sépare 0,8 g de cristaux. Recristallisé dans l'acétone diluée.

Ce produit n'a pas de point de fusion net: par chauffage il fond en partie à

110–115° avec formation de bulles, puis se solidifie immédiatement et fond définitivement à 160–163°.

|   |       |         |        |
|---|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{15}H_{20}O_6, \frac{1}{2}H_2O$ | Calc% | C 59,01 | H 6,88 |
| (305)                                       | Tr    | 58,75   | 7,26   |

Equivalent de saponification-neutralisation. Déterminé sur 0,1706 g d'acide au moyen d'un excès (20 cm<sup>3</sup>) de potasse aqueuse 0,134 N, par chauffage à 100° pendant une heure, et dosage de l'excès de potasse par l'acide chlorhydrique 0,1 N (9,8 cm<sup>3</sup>) en présence de phénolphaléine.

Trouvé = 100,3      Calculé = 101,7

(2) *Forme anhydre*. 1,4 g de produit d'addition sont hydrolysés comme ci-dessus. Après refroidissement à la température ambiante, on extrait à l'éther. Rendement 1,55 g.  $F = 164-167^\circ$  déc. Par recristallisation dans l'éther-éther de pétrole on obtient des cristaux incolores,  $F = 168-169^\circ$  déc.

|                            |       |         |        |
|----------------------------|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{15}H_{20}O_6$ | Calc% | C 60,81 | H 6,76 |
| (296)                      | Tr    | 61,03   | 6,84   |

Equivalent de saponification-neutralisation. Déterminé par la méthode indiquée plus haut. Prise d'essai: 0,2146 g. Potasse alcoolique 0,134 N: 20 cm<sup>3</sup>. Acide chlorhydrique 0,1 N: 5,3 cm<sup>3</sup>.

Trouvé = 99,8      Calculé = 98,7

Les deux produits précédents décolorent le brome dans le tétrachlorure de carbone. Leur saponification alcaline donne quantitativement le diacide cétonique (XI, R = H).

*Bis-sel de S-benzylisothiuronium*. Pour le préparer, on a préféré dissoudre l'acide dans le carbonate de sodium dilué au lieu de la soude pour éviter toute saponification.  $F = 129-131^\circ$  (brunit) (alcool dilué).

|                                  |       |        |
|----------------------------------|-------|--------|
| Analyse: $C_{31}H_{40}N_4O_6S_2$ | Calc% | N 8,91 |
| (628)                            | Tr    | 8,40   |

*Anhydrisation de VIII*. A 0,1 g d'acide VIII (forme anhydre) en solution dans un mélange de benzène et d'acétate d'éthyle on ajoute 0,07 g de N-N'-dicyclohexylcarbodiimide dissous dans le minimum de benzène. Au bout de quelques dizaines de secondes, il commence à apparaître un précipité. On abandonne 2 heures à la température ambiante, filtre la dicyclohexyl urée et évapore la solution à sec. Le résidu solide est recristallisé dans un peu de benzène. Rendement 0,06 g.  $F = 142-3^\circ$ . Mélange avec VII,  $F = 141-142,5^\circ$ .

*Déshydrogénation de VIII en méthyl-1-naphtalène*. Un gramme de l'acide VIII, 0,2 g de palladium sur charbon (10%) et 5 cm<sup>3</sup> de benzène déthioféné sont chauffés en tube scellé, en atmosphère d'azote, à 350–400° pendant 21 heures. Après filtration du catalyseur on chasse le benzène sous vide et le résidu est distillé en boules. On obtient 0,1 g d'un liquide incolore  $E_{b_{20}} = 120^\circ$ , d'odeur aromatique, donnant un test positif (coloration bleu-vert foncé) avec le chlorure d'aluminium dans le chloroforme.

*Picrate*. Fait sur la totalité. Recristallisé deux fois dans l'alcool. Aiguilles jaune d'or,  $F = 136-8^\circ$ . Mélange avec un échantillon authentique ( $F = 135-7^\circ$ ):  $F = 135-137,5^\circ$ . Littérature<sup>28</sup>  $F = 141^\circ$ .

*Acide oxo-4-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylique-1,2* (XI, R = H). (1) *Forme hydratée*. Huit grammes de produit d'addition sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de

soude aqueuse à 3% par chauffage à 80°; puis on fait bouillir une  $\frac{1}{2}$  heure. Après décoloration, on acidifie par l'acide chlorhydrique concentré, refroidit à 0° pendant une heure, et essore le précipité cristallin formé. Rendement 5,2 g (72%)  $F = 162-4^\circ$  déc. Recristallisé dans le méthanol aqueux. Plaquettes,  $F = 163-165^\circ$  déc.

|                                   |       |         |        |
|-----------------------------------|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{13}H_{18}O_5, H_2O,$ | Calc% | C 57,33 | H 7,39 |
| (272)                             | Tr    | 57,49   | 7,51   |

(2) *Forme anhydre*. Obtenu par extraction à l'éther du précipité qui se forme dans l'hydrolyse précédente. Recristallisé dans l'éther-éther de pétrole. Obtenue également par dissolution de la forme hydratée dans le benzène et évaporation à sec sous vide, l'opération étant répétée plusieurs fois. Cristaux blancs,  $F = 167-169^\circ$  déc.

|                             |       |         |        |
|-----------------------------|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{13}H_{18}O_5,$ | Calc% | C 61,40 | H 7,13 |
| (254)                       | Tr    | 61,45   | 7,34   |

Bis-sel de *S*-benzylisothiuronium.  $F = 147-8^\circ$  (alcool 50%).

|                                   |       |        |
|-----------------------------------|-------|--------|
| Analyse: $C_{29}H_{39}N_4O_5S_2,$ | Calc% | N 9,55 |
| (554)                             | Tr    | 9,87   |

*Anhydride de l'acide oxo-4-méthyl-1-décahydronaphtalène-dicarboxylique-1,2*. Par reflux 1 heure de 0,5 g de diacide cétonique (XI, R = H) dans 5 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle, on obtient après évaporation à sec sous vide et lavage à l'éther de pétrole, 0,4 g d'un solide blanc,  $F = 150-4^\circ$ . Deux recristallisations dans un peu de benzène donnent des aiguilles blanches,  $F = 158-159^\circ$

|                             |       |         |        |
|-----------------------------|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{13}H_{16}O_4,$ | Calc% | C 66,10 | H 6,78 |
| (236)                       | Tr    | 66,37   | 6,89   |

Hydrolysé par la soude 3% à 80° en le diacide (XI, R = H).

*Anilide-acide*. Préparé par la technique décrite plus haut. Rendement quantitatif. Paillettes brillantes,  $F = 210-211^\circ$  déc. (alcool 75%).

|                              |       |         |        |        |
|------------------------------|-------|---------|--------|--------|
| Analyse: $C_{19}H_{23}NO_4,$ | Calc% | C 69,30 | H 6,99 | N 4,25 |
| (329)                        | Tr    | 68,77   | 6,75   | 4,28   |

Obtenu aussi par saponification (potasse alcoolique 0,2 N à reflux 1/2 heure) de l'anilide correspondant à VII.

*Oxo-4-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylate de méthyle-1,2*(XI, R = CH<sub>3</sub>). L'action d'un excès d'une solution étherée de diazométhane sur une suspension de l'acide dans l'éther, à 0°, conduit à cet ester avec un rendement de 95%. Longues aiguilles prismatiques,  $F = 101-2^\circ$  (méthanol).

|                             |       |         |        |
|-----------------------------|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{15}H_{23}O_5,$ | Calc% | C 63,82 | H 7,80 |
| (282)                       | Tr    | 63,70   | 7,94   |

*Dinitro-2,4-phénylhydrazone*. Paillettes jaune d'or.  $F = 212-213^\circ$  (benzène-alcool)

|                                |       |         |
|--------------------------------|-------|---------|
| Analyse: $C_{21}H_{26}N_4O_8,$ | Calc% | N 12,12 |
| (462)                          | Tr    | 11,84   |

*Anhydride de l'acide cis-anti-cis-méthyl-1-décahydronaphtalène-dicarboxylique-1,2* (IX). Deux grammes de produit d'addition VII en solution dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide

acétique glacial sont hydrogénés au contact de 0,3 g de platine Adams sous une pression de 50 kg, à la température ambiante, pendant 6 heures. Après filtration du catalyseur, on concentre sous vide. Il se forme un précipité cristallin qui est essoré, lavé avec un peu d'acide acétique, puis d'éther.  $F = 127-129^\circ$ . Rendement 1,25 g (78 %). Cristallise dans l'éther de pétrole en gros prismes incolores  $F = 129,5-131^\circ$ .

|                              |        |         |        |
|------------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{13}H_{18}O_3$ , | Calc % | C 70,27 | H 8,11 |
| (222)                        | Tr     | 70,10   | 7,80   |

*Anilide-acide.* Préparé de la manière habituelle, il cristallise à l'état pur dans le mélange réactionnel.  $F = 157-158^\circ$ .

|                               |        |         |        |        |
|-------------------------------|--------|---------|--------|--------|
| Analyse: $C_{19}H_{25}NO_3$ , | Calc % | C 72,38 | H 7,93 | N 4,44 |
| (315)                         | Tr     | 72,13   | 7,72   | 4,60   |

*Acide cis-anti-cis-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylique-1,2* (X, R = H). L'anhydride précédent (4,4 g) est hydrolysé par 80 cm<sup>3</sup> de soude (3 %) à 60-80°. L'acidification à 0° par l'acide chlorhydrique concentré donne 4,5 g d'un solide blanc  $F = 168-171^\circ$  déc. Recristallisé deux fois dans l'acétone. Le point de fusion de cet acide peut s'échelonner depuis 175° jusqu'à 182°, selon la température initiale et la vitesse de chauffage. Quand on chauffe rapidement depuis 170°, il fond à 180-182° en se décomposant.

|                              |        |         |        |
|------------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{18}H_{20}O_4$ , | Calc % | C 65,00 | H 8,33 |
| (240)                        | Tr     | 65,02   | 8,14   |

Par chauffage de quelques minutes à 190° et refroidissement, l'acide redonne l'anhydride,  $F = 128-130^\circ$ , recristallisé dans l'éther de pétrole,  $F = 129,5-131^\circ$ , qui n'abaisse pas le point de fusion de IX.

*Cis-cis-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylate de méthyle-1,2* (X, R = CH<sub>3</sub>). Trois grammes d'acide en suspension dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther sont traités à 0°, en agitant, par un excès d'une solution étherée de diazométhane. Après évaporation sous vide, le résidu est distillé en boules en donnant 3,15 g d'une huile visqueuse incolore  $E_{b_{0,02}} = 125-130^\circ$  qui cristallise par refroidissement. Recristallisé deux fois dans peu d'éther de pétrole. Gros prismes de forme allongée  $F = 58-59,5^\circ$ .

|                              |        |         |        |
|------------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{15}H_{24}O_4$ , | Calc % | C 67,16 | H 8,95 |
| (268)                        | Tr     | 67,19   | 8,78   |

*Acide cis-anti-trans-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylique-1,2.* Quatre grammes de diester méthylique cis sont ajoutés à une solution de 7 g de sodium dans 225 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu. On fait refluer pendant 22 heures, puis concentre au quart sous vide. Après addition de 75 cm<sup>3</sup> d'eau, on fait encore refluer pendant 4 heures, puis on évapore à sec sous vide, dissous le résidu dans le minimum d'eau et acidifie par l'acide chlorhydrique concentré après décoloration. Rendement 3 g d'un solide blanc,  $F = 216-220^\circ$ . Deux recristallisations dans un peu d'acétone donnent des aiguilles prismatiques,  $F = 224-227^\circ$  déc.

|                              |        |         |        |
|------------------------------|--------|---------|--------|
| Analyse: $C_{13}H_{20}O_4$ , | Calc % | C 65,00 | H 8,33 |
| (240)                        | Tr     | 65,25   | 8,05   |

*Cis-anti-trans-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylate de méthyle-1,2.* Obtenu

de la manière habituelle par action du diazométhane dans l'éther sur le diacide correspondant. L'évaporation à sec sous vide donne un huile qui cristallise rapidement. Recrystallisé deux fois dans l'éther de pétrole. Prismes incolores.  $F = 49,5-50,5^\circ$ .

|                            |       |         |        |
|----------------------------|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{15}H_{24}O_4$ | Calc% | C 67,16 | H 8,95 |
| (268)                      | Tr    | 67,34   | 9,02   |

*Anhydride de l'acide cis-anti-trans-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylique-1,2.* 0,45 g d'acide trans sont traités par 5 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle au reflux pendant 2,5 heures. Après évaporation sous vide, l'huile résiduelle cristallise rapidement. Le produit est recrystallisé dans l'éther de pétrole. Longues aiguilles.  $F = 89,5-90^\circ$ .

|                            |       |         |        |
|----------------------------|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{13}H_{18}O_3$ | Calc% | C 70,27 | H 8,11 |
| (222)                      | Tr    | 70,59   | 7,94   |

*Anilide acide.* Méthode de préparation habituelle. Précipite à l'état pur du mélange réactionnel. Petites aiguilles.  $F = 219-221^\circ$  déc.

|                             |       |         |        |        |
|-----------------------------|-------|---------|--------|--------|
| Analyse: $C_{19}H_{25}NO_3$ | Calc% | C 72,38 | H 7,93 | N 4,44 |
| (315)                       | Tr    | 72,40   | 7,75   | 4,76   |

*Acide trans-anti-cis-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylique-1,2* (XII, R = H). (1) 2,54 g de diacide cétonique (XI, R = H) en solution 50 cm<sup>3</sup> de toluène et 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique sont ajoutés à 30 g de zinc amalgamé, 20 cm<sup>3</sup> d'eau et 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. On fait refluer pendant 31 heures, au cours desquelles sont rajoutées 5 portions de 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. Après le traitement habituel, on obtient 2,3 g d'une huile jaune très visqueuse qui cristallise en partie par addition d'un peu d'éther de pétrole. Rdt = 1,6 g (66,7%).  $F = 173-5^\circ$  déc. Recrystallisé deux fois dans l'acétone. Petits cristaux,  $F = 177-8^\circ$  déc.

|                            |       |         |        |
|----------------------------|-------|---------|--------|
| Analyse: $C_{13}H_{20}O_4$ | Calc% | C 65,00 | H 8,33 |
| (240)                      | Tr    | 65,17   | 7,96   |

Point de fusion mélangé avec X, R = H: 149-153° déc.

(2) 2 g d'acide cétonique, 2 g de potasse, 1 cm<sup>3</sup> hydrate d'hydrazine et 15 cm<sup>3</sup> de triéthylène glycol sont chauffés de façon à distiller 4 à 5 cm<sup>3</sup> très lentement, après quoi on porte à reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, on étend avec un volume d'eau et verse doucement dans 9 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 6 N en refroidissant. L'huile qui précipite est extraite à l'éther et les solution étherées lavées à l'eau, puis épuisées à la soude 30%. Les liqueurs alcalines décolorées et concentrées sont acidifiées et l'acide est extrait à l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther est dissous dans le minimum de ce solvant à chaud et refroidi. Il précipite 0,4 g (Rdt 21%) de plaquettes.  $F = 175-7^\circ$ . Recrystallisé dans l'acétone.  $F = 176,5-178^\circ$  déc. Mélange avec le précédent,  $F = 176,5-177,5^\circ$  déc.

*Anhydride de l'acide trans-anti-cis-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylique-1,2.* On fait refluer pendant 3 heures une solution de 0,5 g de l'acide précédent dans 5 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle. Après évaporation à sec sous vide, on distille deux fois en boules pour obtenir 0,4 g d'un liquide incolore visqueux  $Eb_{0,005} = 125-130^\circ$ , que

nous n'avons pas pu faire cristalliser.

|                                       |              |                  |                |
|---------------------------------------|--------------|------------------|----------------|
| Analyse: $C_{18}H_{18}O_2$ ,<br>(222) | Calc %<br>Tr | C 70,27<br>70,16 | H 8,10<br>7,42 |
|---------------------------------------|--------------|------------------|----------------|

*Anilide-acide.* Préparé de la manière habituelle. Rendement quantitatif. Paillettes brillantes.  $F = 232-234^\circ$  déc. (alcool)

|  |              |                  |                |                |
|--|--------------|------------------|----------------|----------------|
| Analyse: $C_{19}H_{25}NO_3$ ,<br>(315) | Calc %<br>Tr | C 72,38<br>72,26 | H 7,93<br>7,76 | N 4,44<br>4,81 |
|--|--------------|------------------|----------------|----------------|

*Trans-anti-cis-décahydronaphtalènedicarboxylate de méthyle-1,2.* Obtenu avec un rendement de 83 % par action d'un excès d'une solution étherée de diazométhane sur une suspension de l'acide dans l'éther, à  $0^\circ$ , et distillation en boules.  $Eb_{0,01} = 120^\circ$ . Cristallise lentement par abandon à la température ambiante. Recristallisé deux fois dans un peu d'éther de pétrole. Gros prismes  $F = 60,5-62^\circ$ . Mélange avec XII,  $R = CH_3$ :  $F = 37-45^\circ$ .

|                                       |              |                  |                |
|---------------------------------------|--------------|------------------|----------------|
| Analyse: $C_{15}H_{24}O_4$ ,<br>(268) | Calc %<br>Tr | C 67,16<br>67,31 | H 8,95<br>8,61 |
|---------------------------------------|--------------|------------------|----------------|

*Acide trans-anti-cis-méthyl-1-carbométhoxy-2-décahydronaphtalènedicarboxylique-1.* L'ester ci-dessus (1,35 g) est saponifié par de la soude à 40 % (20 cm<sup>3</sup>) à reflux 3,5 heures, ou par de la potasse méthanolique à 30 % à reflux 5 heures. Dans les deux cas, l'acidification de la solution aqueuse alcaline donne une huile qui est extraite à l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther cristallise au contact de l'éther de pétrole. Les cristaux sont essorés et lavés à l'éther de pétrole. Rdt. 0,95 g (75 %). La recrystallisation dans un peu d'éther de pétrole fournit de petites aiguilles,  $F = 99-100^\circ$ .

|                                       |              |                  |                |
|---------------------------------------|--------------|------------------|----------------|
| Analyse: $C_{14}H_{22}O_4$ ,<br>(254) | Calc %<br>Tr | C 66,14<br>66,66 | H 8,66<br>8,94 |
|---------------------------------------|--------------|------------------|----------------|

*Equivalent de neutralisation.* 0,5 g de produit en solution méthanolique sont neutralisés par 21,2 cm<sup>3</sup> de soude 0,09 N en présence de phénolphaléine.  $Tr = 261$ . Calc. (diacide) = 120. Calc. (hémi-ester) = 254.

Par action d'une solution étherée de diazométhane, on obtient le diester de départ,  $F = 60, 5-62^\circ$  (point de fusion mélangé non abaissé).

*Tentative d'isomérisation du trans-anti-cis-décahydronaphtalènedicarboxylate de méthyle-1,2 par le méthylate de sodium.* 1,3 g de diester sont ajoutés à une solution de 2,25 g de sodium dans 75 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu. Après un reflux de 22 heures, on traite selon le mode opératoire décrit plus haut. Les produits acides sont extraits à l'éther et l'évaporation donne 1 g d'un produit pâteux jaune clair qui ne veut pas cristalliser. 0,9 g de ce produit en solution méthanolique sont neutralisés par 20,8 cm<sup>3</sup> de soude 0,17 N. Calculé pour l'hémi-ester: 20,6 cm<sup>3</sup>. Calculé pour le diacide: 44,1 cm<sup>3</sup>. Par action d'une solution étherée de diazométhane, on revient au diester initial,  $F = 60-2^\circ$  (mélange,  $F = 60-61,5^\circ$ ).

*Saponification énergique du trans-anti-cis-méthyl-1-décahydronaphtalènedicarboxylate de méthyle-1,2.* 0,45 g de diester sont placés dans un tube scellé avec 1,5 g de potasse en solution dans 2 cm<sup>3</sup> d'eau et 2 cm<sup>3</sup> d'alcool  $95^\circ$ . On chauffe à  $140^\circ$  pendant 18 heures. Après le traitement habituel, le solide obtenu est dissous dans l'acétone et

décoloré. La solution acétonique concentrée et refroidie laisse déposer 0,25 g de cristaux prismatiques  $F = 161-166^\circ$  déc. (mélange avec le diacide *cis*,  $F = 167-170^\circ$  déc.). Par évaporation à sec des eaux-mères, on obtient des cristaux,  $F = 165-168^\circ$  déc (0,1 g). Ce produit est donc vraisemblablement constitué d'un mélange des acides *cis* et *trans*.

*Tentative d'isomérisation de XI, R = H par la soude.* On fait refluer pendant une nuit une solution de 0,4 g de diacide cétonique dans 10 cm<sup>3</sup> de soude à 20%. Après acidification et extraction à l'éther, on obtient 0,4 g d'un solide,  $F = 166-168^\circ$  déc. qui recrystallise dans l'éther-éther de pétrole.  $F = 167-9^\circ$  déc. N'abaisse pas le point de fusion de l'acide initial. Avec le diazométhane dans l'éther on obtient le diester méthylique,  $F = 98-100^\circ$  (brut). Le mélange avec XI, R = CH<sub>3</sub> fond à 100-102°. Dinitro-2,4-phénylhydrazone de l'ester: paillettes jaune d'or,  $F = 213-4^\circ$ . N'abaisse pas le point de fusion de la dinitro-2,4-phénylhydrazone de XI, R = CH<sub>3</sub>.

*Essais d'isomérisation dans les conditions du Clemmensen.* (1) 0,5 g de IX sont traités par 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique aux 2/3, 1 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 5 cm<sup>3</sup> de toluène, à reflux pendant 40 heures. On obtient, après le traitement habituel, 0,5 g d'un solide  $F = 125-128^\circ$ . Recrystallisé dans l'éther de pétrole,  $F = 129-131^\circ$ , non abaissé en mélange avec le produit initial. Hydrolysé par la soude 1 N à 60-80° en le diacide  $F = 180-182^\circ$  déc. (2) 0,5 g d'acide X, R = H sont traités de la même façon. On obtient un solide  $F = 124-8^\circ$ . Recrystallisé dans l'éther de pétrole,  $F = 129,5-131^\circ$ . N'abaisse pas le point de fusion d'un échantillon de IX. Hydrolysé par la soude 1 N à 60-80° en le diacide initial.