

ALCALOÏDES STÉROÏDIQUES CVIII *

ELIMINATION TRANS STÉRÉOSÉLECTIVE, EN MILIEU ALCALIN, D'UN OXAZIRANNE STÉROÏDIQUE, DÉRIVÉ DE LA CONANINE¹

J. P. JEANNIOT, X. LUSINCHI, P. MILLIET et J. PARELLO†

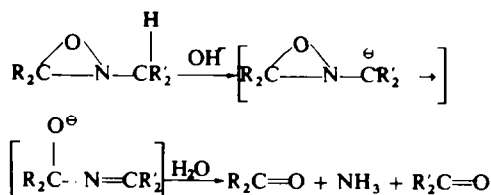
Institute de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91 Gif sur Yvette, France

(Received in France 15 July 1970; Received in the UK for publication 23 July 1970)

Résumé— Le traitement, par une solution de potasse alcoolique en présence d'eau, de l'oxaziranne stéroïdique 11 monodéutérié spécifiquement en position 18α a permis de montrer que la première étape de la réaction consiste en une élimination concertée *trans*, du type E₂. Il est connu que les oxazirannes, ayant un hydrogène sur le carbone en α de l'azote, subissent dans ces conditions une élimination suivie d'une hydrolyse: formation d'ammoniac et de dérivés carbonylés; Emmons² avait postulé la participation d'un mécanisme d'élimination concerté. Cette étude constitue une vérification de cette hypothèse.

Abstract—Treatment of the steroidal oxazirane 11, specifically monodeuteriated in the 18α position, with an aqueous ethanolic solution of potassium hydroxide, gives a reaction whose first step is a *trans*, E₂ type concerted elimination. Oxaziranes bearing an hydrogen on the carbon α to the nitrogen are known to undergo successively elimination and hydrolysis (formation of ammonia and carbonyl derivatives). The present work is a verification of the Emmons' hypothesis of the occurrence of a concerted elimination mechanism.

EMMONS a montré en 1957² que les oxazirannes ayant un hydrogène sur le carbone en α de l'azote, traités par une base en présence d'eau, subissent une élimination suivie d'hydrolyse conduisant à la libération d'ammoniac avec formation de deux dérivés carbonylés pouvant évoluer ensuite vers des dérivés d'aldolisation et de crotonisation (Schéma 1).



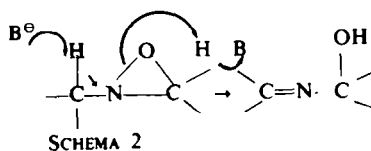
SCHEMA 1

Bien que représentant la formation d'un carbanion en α de l'azote (mécanisme E_{1cB}), Emmons propose comme plus vraisemblable l'hypothèse d'une élimination concertée faisant intervenir une base et un acide (mécanisme E₂) (Schéma 2).

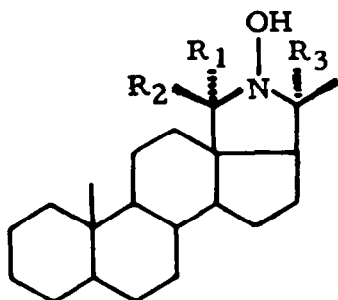
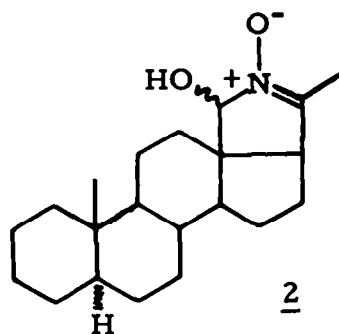
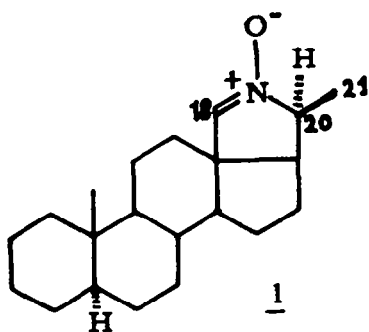
Avec une telle hypothèse et dans des conditions basiques hydrolysantes peu favorables à une élimination *cis* mettant en jeu une paire d'ions,³ une élimination *trans* antiparallèle est la plus probable.⁴

* CVII: A. Pancrazi, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.

† Adresse actuelle: Département de Biochimie Macromoléculaire du C.N.R.S., B.P. 1018, 34 Montpellier, France



Il nous a paru intéressant de vérifier cette hypothèse sur un oxaziranne cyclique à conformation fixe présentant en α de l'azote un atome d'hydrogène et un atome de deutérium dans une configuration connue.



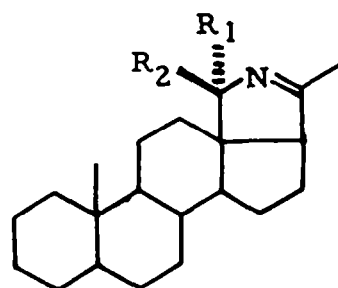
3: $R_1 = H; R_2 = H; R_3 = H$

4: $R_1 = D; R_2 = H; R_3 = H$

5: $R_1 = H; R_2 = D; R_3 = H$

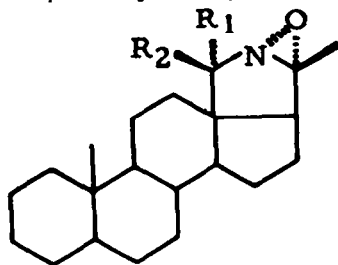
6: $R_1 = D; R_2 = H; R_3 = D$

7: $R_1 = H; R_2 = D; R_3 = D$



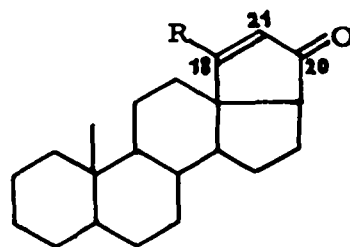
8: $R_1 = R_2 = H$

9: $R_1 = D; R_2 = H$



10: $R_1 = R_2 = H$

11: $R_1 = D; R_2 = H$



12: $R = H$

13: $R = D$

L'oxaziranne **10**⁵ présente la conformation fixe recherchée. Il conduit par action de la potasse dans l'éthanol à 95° au dérivé de crotonisation **12**.⁶

Le spectre de RMN de ce dérivé met en évidence l'hydrogène qui n'a pas participé à l'élimination: proton éthylénique en 18 formant avec le proton en 21 un système AX facile à étudier (Fig 1).

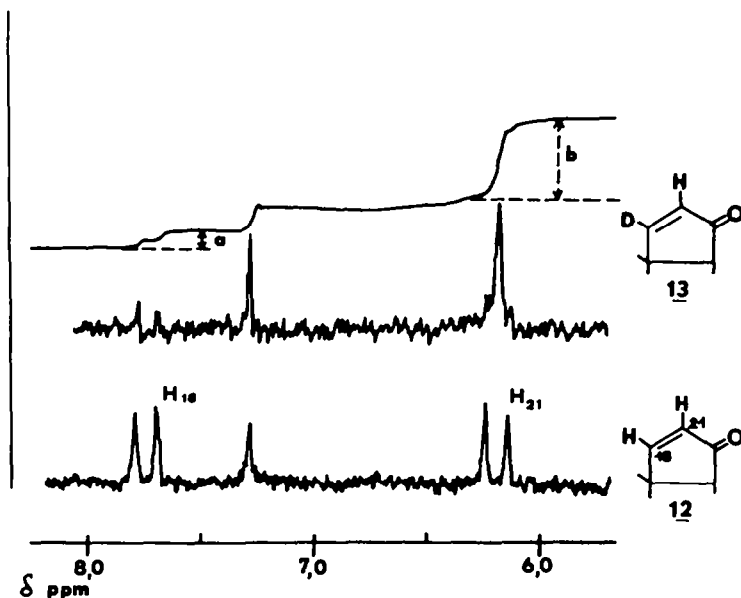


FIG 1. Spectres de RMN de **12** et **13** en solution dans CDCl_3 .

La configuration $20\alpha(\text{N})$ de l'oxaziranne **10** résulte sans ambiguïté de la stéréospécificité de sa formation par action d'une mole de peracide sur l'imine correspondante.^{5, 7} En l'absence de toute fonction polaire seuls interviennent des facteurs stériques et l'examen d'un modèle moléculaire montre sans ambiguïté le moindre encombrement de la face α du cycle pyrrolidinique par rapport à celui de la face β . Les résultats obtenus par Bapat et Black pour la formation d'oxazirannes dérivés de pyrrolines simples établissent la même stéréospécificité⁸ et correspondent aux résultats généraux décrits par Henbest pour l'époxydation des doubles liaisons par les peracides.⁹ Cette dernière analogie est justifiée par une communication récente de Madan et Clapp établissant que, de la même façon que pour l'époxydation, le transfert de l'oxygène sur une imine correspond à une attaque nucléophile du peracide par les électrons π de l'imine.¹⁰

L'introduction du deutérium en 18 a été envisagée à partir de la nitroène **18(N)** **1** et de l' α -hydroxynitroène-**20(N)** **2** qui peuvent être facilement obtenues à partir de la conessine et conduisent par réduction au borohydrure de sodium à l'hydroxylamine **3**. La réduction est stéréospécifique en **20**, l'hydrogène étant introduit en 20α .⁵

La réduction au borodeutériure de sodium dans l'éthanol à 95° de la nitroène **1** conduit à l'hydroxylamine monodeutériée **4**. L'analyse comparée des spectres de RMN de l'hydroxylamine non deutériée **3** et du dérivé deutérié **4** (Fig 2) établit que

la deutériation est hautement stéréospécifique. L'examen des protons en 18 montre en effet un singulet à 3.22 ppm et un signal de faible intensité à 2.48 ppm. Ces signaux situés respectivement au centre de chacun des signaux du système AB de l-hydroxylamine non deutériée correspondent aux structures 18 α **4** et 18 β deutériées **5**.

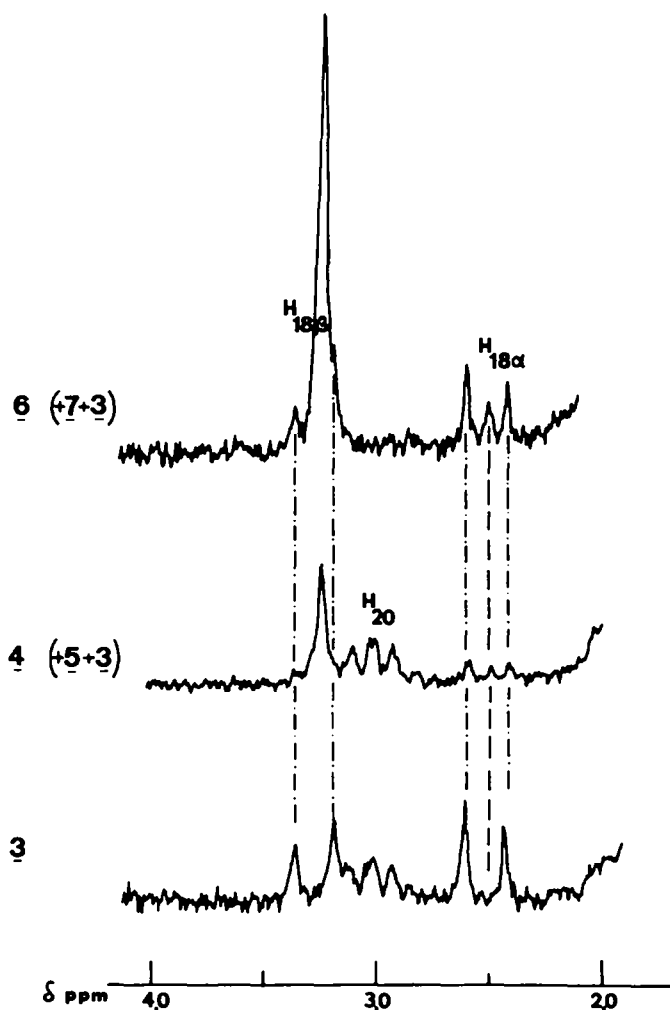


FIG 2. Spectres de RMN de 3, 4 et 6 en solution dans $CDCl_3$.

La stéréospécificité de l'introduction du deutérium évaluée à partir de la hauteur de ces signaux est de l'ordre de 90 %. Sur le spectre apparaît également en faible intensité le système AB de l-hydroxylamine non deutériée **3** et le signal correspondant au proton 20 α . L'incorporation du deutérium en 18 n'est donc pas quantitative. Elle est évaluée à partir du spectre de masse à 86 % (Appendice A).

Une hydroxylamine deutériée stéréospécifiquement en 18 α et 20 α **6** est obtenue par action du borodeutériure de sodium sur l' α -hydroxynitronne **2**. La stéréo-

spécificité de l'introduction du deutérium en position 18, évaluée sur le spectre de RMN (Fig 2) est de 92% (Appendice A) et l'incorporation en deutérium en position 18 calculée à partir du spectre de masse de 87% (Appendice A). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour l'hydroxylamine monodeutériée 4. La nitrone 1 est en fait l'intermédiaire au cours de l'obtention de l'hydroxylamine 3 à partir de l' α -hydroxynitronne 2.⁵

L'hydroxylamine dideutériée d'accès plus facile (la nitrone 1 étant obtenue par réduction partielle de 2) a été utilisée pour la suite de ce travail.

La stéréospécificité de l'introduction du deutérium en 18 étant établie, il reste à déterminer sa position α ou β .

La haute stéréospécificité observée laisse supposer une dissymétrie notable entre les faces α et β pour la réduction par le borohydrure. L'examen de modèles moléculaires permet de préciser cette dissymétrie.

Par analogie avec la réduction du carbonyle, on peut admettre que la réduction d'une nitrone par le borohydrure de sodium s'effectue dans la direction du carbone 18 et perpendiculairement au plan de la nitrone (Fig 3).

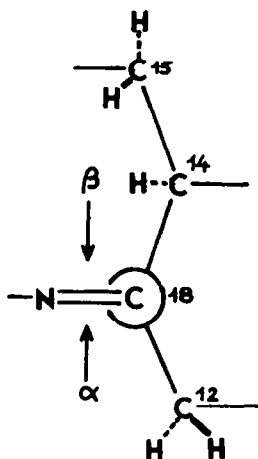


FIG 3

Les groupements encombrants dans cette réduction sont alors le CH₂ 15 et le H12 β . La stéréospécificité observée au cours de la réduction doit donc se traduire par l'entrée du deutérium par la face α . Cette interprétation est analogue à celle qui est invoquée pour la stéréospécificité observée au cours de la réduction par un hydrure mixte d'une cyclohexanone possédant un groupement encombrant (méthyle) en position 3 axiale. L'hydrogène est alors introduit préférentiellement par la face opposée au groupement encombrant.¹¹ Des cycles potentiels de cyclohexane sous forme chaise peuvent être effectivement mis en évidence pour la nitrone 18(N) 1 l'hydrogène 12 β et le méthylène 15 occupant sur ces cycles des positions du type 3 axial (Fig 4).

On peut donc conclure que la réduction de la nitroène **1** par le borodéutériure de sodium doit conduire à un mélange de N-déméthyl N-hydroxy conanine-18 α D **4** et 18 β D **5** la forme 18 α D étant largement prépondérante.

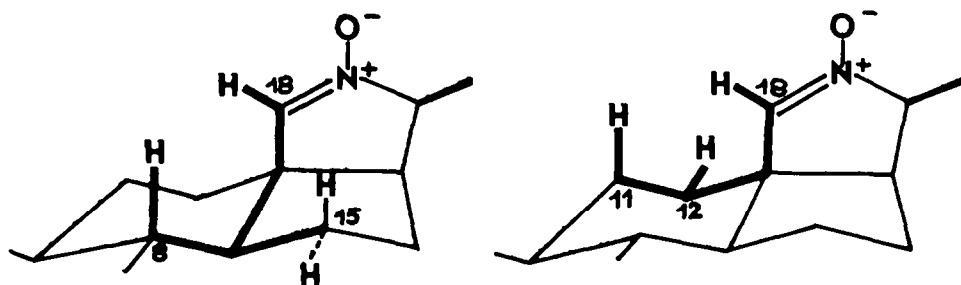


FIG 4

L'oxaziranne **11** peut être obtenu à partir de l'hydroxylamine **6**. Celle-ci est hydrogénéolysée par action de l'étain en présence d'acide chlorhydrique¹² pour conduire à l'amine secondaire correspondante qui, par la réaction de Ruschig (action de l'hypochlorite de sodium suivie de l'action du méthanolate de sodium) conduit à l'imine **9**. L'oxaziranne **11** est ensuite obtenu par action d'une mole d'acide p-nitroperbenzoïque. Le carbone 18 n'est pas concerné par cette suite de réactions et par conséquent, ni la teneur en deutérium, ni la stéréochimie en 18 ne doit être modifiée. L'incorporation en deutérium calculée sur le spectre de masse de **11** n'a pas varié de façon significative: 86% (Appendice A). La stéréospécificité ne peut être vérifiée sur le spectre de RMN de **11**, qui, à côté du quartet AB de faible intensité ($\delta = 3.19$ et 2.64 ppm, $J = 15$ Hz) correspondant au produit non deutérié présente un seul signal large à $\delta = 2.62$ ppm, $\Delta\nu 1/2 = 6$ Hz* correspondant au proton en 18 du produit deutérié.

En raison de la conservation de l'incorporation en deutérium on peut considérer que la stéréospécificité est la même que celle calculée pour l'hydroxylamine **6**: 92%.

Par action de la potasse dans l'alcool à 95°, l'oxaziranne **11** conduit au dérivé de crotonisation **13**.

Le spectre de RMN (Fig 1) montre un singulet à 6.15 ppm correspondant au proton en 21 non couplé et indiquant par conséquent la présence d'un deutérium en 18, et, en faible intensité, les deux doublets à 7.71 et 6.15 ppm dûs au système AB formé par les protons en 18 du dérivé non deutérié. Le pourcentage d'hydrogène restant en 18 peut être mesuré sur la courbe d'intégration par le rapport $a/b = 0.22$ (Fig 1), a représentant la quantité de produit non deutérié et b la somme des quantités de produit deutérié et non deutérié. Il y a donc 78% de deutérium en position 18. Ce résultat est confirmé par le spectre de masse (77% mesuré sur le pic moléculaire).

Si l'on tient compte de l'incorporation en deutérium pour l'oxaziranne, 86%, et de la stéréospécificité en position 18, 90-92%, ce dernier présente donc 78-79% de deutérium sur la face α et 7-8% sur la face β . On peut donc déduire des 77% de

* Le couplage H-C D n'apparaît pas résolu. $J_{HD} = 2.3$ Hz(calc).

deutérium retenus sur le produit de crotonisation que pratiquement tout le deutérium situé sur la face α a été conservé, celui de la face β ayant été éliminé.

L'élimination correspondant à la première étape de l'action d'une base sur l'oxaziranne **11** est donc stéréosélective, l'hydrogène ou le deutérium éliminé étant celui qui est en trans par rapport à la liaison N—O de l'oxaziranne.

Ce résultat permet de choisir raisonnablement entre les deux mécanismes proposés par Emmons pour cette élimination. Une élimination type $E_{1c}B$ avec prééquilibre, l'étape lente étant l'élimination à partir du carbanion, paraît exclue. Ce dernier peut, dans cette éventualité, s'épimériser en **18** par version et conduire à une épimérisation de la matière première. La stéréosélectivité observée est alors difficilement interprétable. Le choix reste donc entre une élimination type E_2 ou $E_{1c}B$ sans prééquilibre. Cette dernière possibilité ne peut être rigoureusement exclue. Dans cette éventualité, la stéréosélectivité de la formation du carbanion ne pourrait provenir d'une différence d'accessibilité entre les hydrogènes 18α et 18β . Ceux-ci occupent une position sensiblement symétrique par rapport au cycle C et la dissymétrie introduite par le cycle E serait défavorable à l'accès de l'hydrogène 18β , lequel est précisément éliminé. Il faut cependant remarquer que l'effet isotopique favoriserait, pour le dérivé deutérié, la formation du carbanion en 18β et qu'à cet effet pourrait s'ajouter une influence du dipôle de la liaison N—O non favorable à la formation d'un carbanion en 18α . Malgré ces restrictions, un mécanisme $E_{1c}B$ paraît hautement improbable. Un tel mécanisme n'est généralement mis en évidence que pour les substrats présentant un hydrogène mobile pouvant conduire à un carbanion stabilisé.¹³ Il faut noter de plus que la base de force moyenne et le milieu protique utilisé avec l'oxaziranne paraissent également peu favorables à la formation intermédiaire d'un carbanion. Il faut donc retenir comme le plus probable un mécanisme E_2 faisant intervenir la rupture de la liaison N—O dans l'état de transition. Un tel mécanisme est facilité par une disposition antiparallèle des groupements éliminés. Celle-ci n'est généralement pas observée pour les liaisons 1-2 trans sur un cycle à cinq atomes. L'examen d'un modèle moléculaire montre cependant que la présence de l'oxaziranne déforme le cycle pyrrolidinique et que la liaison C—H_{18 β} et la liaison N—O sont très sensiblement antiparallèles. Cette particularité accroît donc la probabilité d'une élimination concertée.

Appendice A

Nous indiquons ici le principe de la mesure des rapports R_1 (stéréospécificité: pourcentage de deutérium introduit sur la face α) et R_2 (pourcentage d'incorporation de deutérium en position 18).

R_1 peut être obtenu par la mesure des hauteurs (I_n) des pics $n = 1, 2, \dots, 6$ sur les spectres de RMN (Fig 5); cette mesure n'est possible que dans le cas où le système du CH₂(18) est suffisamment étalé.

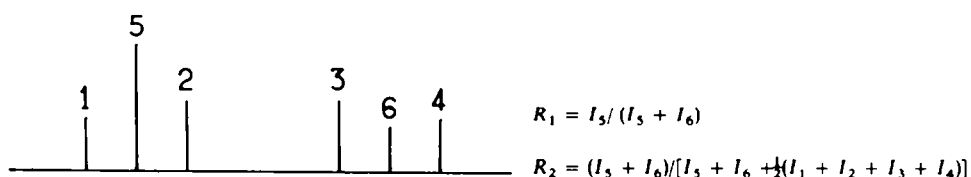


FIG 5

En fait cette méthode conduit à des valeurs de R_2 trop faibles. Dans tous les cas l'existence d'un couplage H,D géminé diminue la hauteur des pics 5 et 6 relativement à celle des pics 1,2,3,4. Cette cause d'erreur ne doit pas perturber les valeurs de R_1 . On peut évaluer R_2 avec plus de précision grâce à la spectrométrie de masse.

Les mesures par spectrométrie de masse ont été réalisées sur les hauteurs de certains pics caractéristiques (m/e) et suffisamment isolés (absence si possible du pic $m/e-1^*$).

Les résultats obtenus à l'aide des deux méthodes sont résumés dans le Tableau I.

TABLEAU I

Dérivé	R_1	R_2
4	89% ^a	86% ^{b, d}
6	92% ^a	~84% ^b
9	^e	~80% ^a 82% ^h
11	^f	86% ^c
13		78% ^a 77% ^d

La précision des mesures est d'environ $\pm 3\%$.

^a Estimation par RMN

^b Estimation par masse, pic M-15 (absence de pic M-15-1)

^c Estimation par masse, pic M (présence du pic M-1)

^d Estimation par masse, pic M (absence de pic M-1)

^e Non mesurable par RMN (système AB très voisin d'un A_2)

^f Non mesurable

^g Le pourcentage de deutérium 86% est nettement inférieur à celui du réactif BD_4Na utilisé (D% 97). Ce résultat est cependant remarquable si l'on considère que la réaction a été effectuée dans un volume important d'un solvant non deutérié (EtOH 95°) pendant un temps réactionnel assez long (voir partie expérimentale).

Remerciements—Nous remercions le Professeur M.-M. Janot et le Dr. R. Goutarel pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail ainsi que le Dr. H. Felkin qui a accepté avec beaucoup d'amabilité de discuter nos résultats.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion sont pris en tubes capillaires et corrigés. Les spectres IR sont effectués dans le nujol à l'aide d'un spectrographe Infracord à réseau, les fréquences étant exprimées en cm^{-1} . Les spectres de RMN sont effectués en solution dans $CDCl_3$ (sauf indication contraire) avec un spectromètre Varian A-60; les déplacements chimiques sont mesurés en δ (ppm) par rapport au TMS ($\delta = 0$) et les constantes de couplage J en Hz (s = singulet; d = doublet; q = quadruplet; m = multiplet). Les spectres de masse ont été déterminés sur un spectromètre de masse MS9. Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont faites sur des plaques de Siligacel G neutre (Merck) et révélées soit par pulvérisation de réactif de Dragendorff et d'acide sulfurique à 60%; soit par pulvérisation d'acide sulfurique à 60% suivie de calcination; l'éluant est du chlorure de méthylène avec des proportions variables de méthanol (0 à 5%). La détermination du temps réactionnel optimum a été rendue possible grâce à l'analyse par CCM du mélange réactionnel.

* Cf. note en bas de page 588 de la réf¹⁴

N-hydroxy *N*-déméthyl (5 α) conane-18 α d₁, 4. A 100 ml d'une sol EtOH à 95% contenant 1.147 g (0.00365 mole) de 1, on ajoute 0.615 g (0.014 mole) de BD₄Na (Merck D% 97). On maintient une agitation magnétique à temp ambiante pendant 18.h. On ajoute 1000 ml d'eau et filtre le précipité obtenu; celui-ci est repris par MeOH et cristallisé: 0.721 g (Rdt 63%) $F = 198^{\circ}$ *, même R_f en CCM que 3. RMN: (0.031 g/0.4 ml, 4 ml) (voir Fig 2): 0.75 s (CH₃19); 1.15 d, $J = 6.5$ (CH₃21); 3.22 s élargi. $\Delta\nu\frac{1}{2} = 2.5$ Hz (H 18 β dérivé 4); 2.46 s de faible intensité (H 18 α dérivé 5); 3.00 q. $J_{20CH_1} = 6.5$ et $J_{20,17} = 5.0$ (H 20).

N-hydroxy *N*-déméthyl (5 α) conane-18 α , 20 α d₂, 6. A 100.ml d'une sol dans EtOH à 95% de 1.530 g (0.0046 mole) d' α -hydroxynitronne 2 on ajoute successivement 0.533 g (0.012 mole) au temps $t = 0$, 0.300 g au temps $t = 24$ h. 0.200 g au temps $t = 48$ h. de BD₄Na. Un temps réactionnel de 65 h conduit à la transformation totale de 2 en hydroxylamine. Après addition de 1000 ml d'eau et filtration du précipité formé, on obtient 1.450 g (Rdt 100%) d'une poudre blanche de même R_f que 3: par cristallisation dans MeOH on obtient 1.152 g due dérivé 6, $F = 189^{\circ}$.* RMN: (0.035 g 0.4 ml): 0.75 s (CH₃19); 1.16 s élargi, $\Delta\nu\frac{1}{2} = 1.5$ Hz, (CH₃21); 3.23 s élargi, $\Delta\nu\frac{1}{2} = 2.5$ Hz (dérivé 6); 2.48 s de faible intensité (dérivé 7); disparition "totale" du signal de H 20 à 3.0: persistance d'un système AB de faible intensité (dérivé 3).

N-déméthyl (5 α) conène-20(N), 18 α d₁, 9. (a) Hydrogénolyse de l'hydroxylamine 6. A une sol de 0.300 g (0.95×10^{-3} mole) de 6 dans EtOH/HCl 5N (50 ml HCl concentré dans 70 ml EtOH 95%), on ajoute 3.0 g d'étain en poudre et porte à reflux pendant 4 h. La sol est alcalinisée jusqu'à pH 12 par une sol de lessive de soude. L'extraction à l'éther fournit 0.270 g d'un produit basique sous forme de laque, identifié par comparaison sur CCM à la *N*-déméthyl conanine.⁵

(b) Réaction de Ruschig sur la *N*-déméthyl conanine-18 α , 20 α d₂. A 14 ml d'une sol CH₂Cl₂ contenant 0.270 g (0.9×10^{-3} mole) de l'amine secondaire on ajoute 14 ml d'une sol de NaOCl (10% Cl). La sol est agitée à temp ambiante pendant 1.h. La phase organique est décantée, lavée avec 3 \times 20 ml d'eau, séchée sur Na₂SO₄ et filtrée; l'évaporation du solvant se fait à froid et sous vide. Le résidu est repris par une solution de NaOMe (0.6 g de Na dans 40 ml de MeOH anhydre) et on établit le reflux pendant 1 h. La sol est laors concentrée à un tiers du volume; on ajoute 500 ml d'eau et extrait par l'éther; on obtient ainsi 0.261 g d'un produit cristallisé blanc; l'analyse par CCM montre la présence d'une tache prépondérante de même R_f qu'un échantillon de pyrrolidine non deutériée 8.⁵ Une purification par chromatographie sur colonne d'alumine neutre fournit 0.209 g d'un produit homogène par CCM (élution: hexane-benzène), $F = 91-92^{\circ}$, en accord avec les données de la littérature.¹⁵ IR: (nujol): 2180 cm⁻¹ (C—D), 1650 cm⁻¹ (C=N). Masse: $M^+ = 300$, C₂₁H₃₂DN = 300.49; m/e 285 (perte de CH₃ à partir de M^+); m/e = 56 pic de base, C₃H₄DN⁺. RMN: (0.026 g/0.4.ml): 0.75 s (CH₃19); 1.97 d, $J = 2.0$ (CH₃21); centré vers 2.47 m (H 17); centré à 3.42 signal élargi, $\Delta\nu\frac{1}{2} = 11$ Hz, intégration 1,2 proton (l'élargissement de ce signal est dû essentiellement au couplage H—D et à des couplages homoallyliques avec les groupements CH₃(21)^o et H(17)[†]).

Oxydo-20(N) *N*-déméthyl (5 α) conane-18 α d₁, 11. A une sol de 0.197 g (0.60×10^{-3} mole) de 9 dans 10 ml de CH₂Cl₂, on ajoute 0.126 g (0.69×10^{-3} mole) d'acide *p*-nitroperbenzoïque. La réaction est poursuivie pendant 15 min à temp ambiante avec agitation magnétique. Après dilution par 100 ml d'éther, la phase organique est lavée par 2 \times 10 ml d'une sol aqueuse de NaHCO₃ à 10%, puis par 2 \times 10 ml d'eau. Après évaporation du solvant sous vide, on obtient 0.204 g d'une laque incolore (CCM: produit majoritaire de même R_f que 10). Une purification par chromatographie sur colonne de Florisil (100–200 Mesh) fournit 0.164 g (élution: hexane-benzène) d'un produit cristallisé blanc homogène en CCM. $F = 113^{\circ}$ (dérivé 10, $F = 113-114^{\circ}$). Masse: $M^+ = 316$, C₂₁H₃₂DNO = 316.49. RMN: (0.025 g/0.4 ml, C₆D₆): 0.62 s (CH₃19); 1.40 s (CH₃21); disparition presque totale du système AB de 10: apparition d'un signal large. $\Delta\nu\frac{1}{2} = 6$ Hz, centré vers 2.62 (H 18 β).

Cyclo-18,21 (5 α) prégnène-18 one-20, 18 d₁, 13. A une sol de 10 ml EtOH à 95% contenant 0.136 g (0.43×10^{-3} mole) d'oxaziranne 11, on ajoute 2 ml d'une sol de KOHaq à 20% et on établit le reflux pendant 4 h. La sol est ensuite concentrée au tiers du volume et diluée par 100 ml d'eau. L'extraction par l'éther fournit 0.120 g de produit brut. Une purification par chromatographie sur colonne de Florisil (100–200 Mesh) conduit à 0.061 g d'un produit cristallisé homogène en CCM. Après deux recristallisations dans l'éther, on

* Des points de fusion non concordants ont été trouvés pour les dérivés 4, 6 et le produit non deutérié³, $F = 184-187^{\circ}$.⁵ Le point de fusion n'apparaît cependant pas comme un critère valable d'identité car l'hydroxylamine 3, à la fusion, se déshydrogène partiellement en nitronne-20(N) correspondante: *N*-oxy *N*-déméthyl-(5 α) conène-20(N), $F = 179-181^{\circ}$.⁵

† Résultats non publiés

obtient 0.025 g de **13**. $F = 155^\circ$ (dérivé **12**. $F = 155^\circ$), de même R_f que **12**. IR: (Nujol): 2280 cm^{-1} (C—D); 1715 cm^{-1} (C=O); 1570 cm^{-1} (C=C; dérivé **12** 1585 cm^{-1}). Masse: $M^+ = 299$. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{DO} = 299.46$. RMN: (0.020 g/0.4 ml): 0.87 s (CH_3 19); 6.15 s (H 21).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J.-P. Jeannot, Thèse de Doctorat 3ème Cycle, Orsay (1969)
- ² W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5739 (1957)
- ³ J. Zavada et J. Sicher, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **32**, 3707 (1967)
- ⁴ E. J. Gould, *Mechanism and structure in Organic Chemistry*, p. 489, Holt, Rinehart and Winston, New York (1959)
- ⁵ X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters* 177 (1967)
- ⁶ X. Lusinchi et P. Milliet, *C.R.Acad.Sci., Paris* **265**, 932 (1967)
- ⁷ J. Parello, R. Beugelmans, P. Milliet et X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters* 5087 (1968)
- ⁸ J. B. Bapat et D. St. Black, *Austral. J. Chem.* **21**, 2507 (1968)
- ⁹ H. B. Henbest, *Proc. Chem. Soc.* 159 (1963)
- ¹⁰ V. Madan et L. B. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6078 (1969)
- ¹¹ H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, p. 32, Benjamin, New York (1965)
- ¹² F. Klages et H. Sitz, *Chem. Ber.* **92**, 2606 (1959)
- ¹³ D. V. Banthorpe, *Elimination reactions* p. 78, Elsevier (1963)
- ¹⁴ G. Lukacs, P. Longevialle et X. Lusinchi, *Tetrahedron* **26**, 583 (1970)
- ¹⁵ V. Cerny et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **24**, 4015 (1959)
- ¹⁶ M.-M. Janot, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1566 (1964)