

## REACTIONS EN MILIEUX HYPERACIDES—VIII<sup>a</sup>

### GENERALITE DE L'ISOMERISATION PHENOL-DIENONE DANS LA SERIE TRICYCLIQUE

J. P. GESSON et J. C. JACQUESY\*

U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées, Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau,  
86022 Poitiers, France

(Received in France 9 April 1973; Received in the UK for publication 5 June 1973)

**Résumé**—Le traitement de phénols (ou de leurs dérivés) en série des-A stéroïde par le système HF—SbF<sub>5</sub>, permet de réaliser leur désaromatation en diénones. La RMN permet de mettre en évidence l'espèce 0-protonée postulée antérieurement dont l'évolution au cours du temps conduirait à l'espèce diprotonée, précurseur de la diénone.

**Abstract**—Treatment of des-A steroid phenols (or their derivatives) by HF—SbF<sub>5</sub>, causes their de-aromatization to dienones. NMR confirms the presence of the 0-protonated intermediate from which the diprotonated precursor of the dienone is formed.

Nous avons récemment montré<sup>1</sup> qu'il est possible, en milieu hyperacide, d'isomériser des phénols en diénones. En série tétracyclique, la réaction est limitée aux dérivés carbonylés en position 17 et en série bicyclique aux composés ne possédant pas de groupement fonctionnel autre que la fonction phénol. On rencontre une situation géométrique intermédiaire avec les des-A stéroïdes, dans lesquels une fonction située en position 17 est plus proche du cycle aromatique qu'en série estrane.

Le présent mémoire rapporte les résultats obtenus avec ces substrats tricycliques et montre que la réaction ne souffre pas ici des limitations rencontrées dans les deux séries précédentes. Les produits de départ, intermédiaires importants dans la synthèse de stéroïdes actifs<sup>2</sup> conduisent à des diénones pour la plupart nouvelles à l'exception de 2, décrite sous forme racémique.<sup>3</sup>

La réaction est effectuée dans les conditions déjà décrites<sup>1</sup> en utilisant un rapport molaire SbF<sub>5</sub>/HF de

l'ordre de 0.1 et SbF<sub>5</sub>/substrat compris entre 10 et 15. Le Tableau 1 résume les résultats obtenus.

Les diénones présentent toutes une bande intense en ultra-violet entre 296 et 305 nm, avec un coefficient d'absorption important ( $\log \epsilon \approx 4.20$ ). En infra-rouge, on observe une bande intense vers 1660 cm<sup>-1</sup> (>C=O) accompagnée de deux bandes plus faibles vers 1635 et 1580 cm<sup>-1</sup> (>C=C<). Les spectres de RMN confirment l'existence du système diénonique avec la présence d'un singulet d'intensité 1 à  $\delta = 5.60$  ppm correspondant à la résonance de l'hydrogène vinylique en position 10.

Les résultats obtenus ici confirment la généralité de la réaction d'isomérisation phénol-diénone.

#### Etude en RMN dans HF/SbF<sub>5</sub>

En vue de préciser la nature des entités présentes dans le milieu hyperacide et donc le mécanisme de la réaction, nous avons étudié en résonance magnétique nucléaire<sup>b</sup> l'évolution, au cours du temps, d'un substrat conduisant avec un bon rendement à un produit unique.

A l'éther 3, placé dans un tube en quartz refroidi à -50°C, on ajoute la quantité adéquate du mélange HF—SbF<sub>5</sub>; les rapports molaires utilisés sont indiqués dans le Tableau 1.<sup>b</sup> On enregistre aussitôt le spectre I.<sup>c</sup>

**Analyse du spectre I.** Trois types de protonation du cycle aromatique conduisant aux ions 3a (ou 3b), 3c<sup>d</sup> et 3d sont *a priori* possibles.<sup>1c,3</sup> La C-protonation en para du groupe méthoxy peut être exclue car on n'observe pas les deux doublets attendus à  $\delta = 7.4$  ppm et 8.5 ppm (J élevé  $\approx 10$  à 15 Hz) qui ont été observés sur l'estrone.<sup>1d</sup> La protonation du carbone 8 pourrait se faire par le face  $\beta$

\*Ce mémoire a fait partiellement l'objet d'une communication préliminaire (voir réf 1d) et constitue une partie des travaux de J. P. Gesson en vue de la présentation d'une thèse de Doctorat d'Etat.

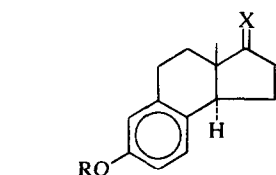
<sup>b</sup>Les déplacements chimiques sont donnés en  $\delta$  en prenant comme référence interne le pic de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> à 10.2 ppm<sup>d</sup>. Cette référence semble valable, la position de ce pic ne variant pas dans la gamme de température et de concentration utilisées.

<sup>c</sup>Le spectre ne varie pas, sauf au niveau du méthyle 18 (Cf note e) entre -50°C et 0°C. A cette dernière température, l'évolution devient rapide, *vide infra*.

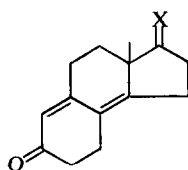
<sup>d</sup>Le diméthyl 3,4 anisole ne subit de C-protonation qu'en position 6, ce qui permet d'exclure une protonation en position 10 sur 3.<sup>7</sup>

Tableau 1

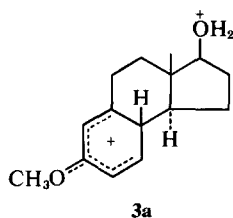
Produit de départ	Rapport molaire SbF <sub>5</sub> /substrat	Durée	Produits obtenus (%)	Produits dégradés (partie de fonction en position 17) (%)
1a	11	5h	1a (60)+1b (5) +2 (25)	5
3	10	1h	4 (78)	10
5	10	1h 10	6 (58)	25-30
7	11	1h	8 (54)	30-35
9	15	1h 45	10 (90)	0



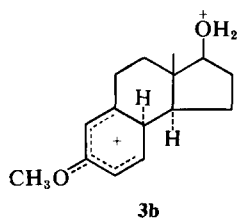
- 1 a R = CH<sub>3</sub>; X = O  
 b R = H; X = O  
 3 R = CH<sub>3</sub>; X = βOH, αH  
 5 R = CH<sub>3</sub>; X = βOCOH, αH  
 7 R = CH<sub>3</sub>; X = βOCOCH<sub>3</sub>, αH  
 9 R = CH<sub>3</sub>; X = βCOCH<sub>3</sub>, αH



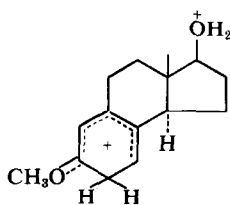
- 2 X = O  
 4 X = βOH, αH  
 6 X = βOCOH, αH  
 8 X = βOCOCH<sub>3</sub>, αH  
 10 X = βCOCH<sub>3</sub>, αH



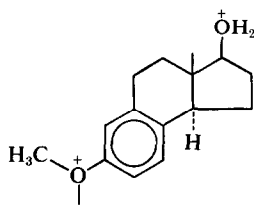
3a



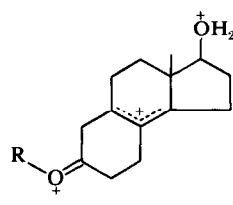
3b



3c



3d

3e R = CH<sub>3</sub>  
3f R = H

pour conduire à l'ion **3a**, ou par la face  $\alpha$  pour donner **3b**. La protonation par la face  $\beta$  est fortement gênée stériquement par la présence du méthyle 18. La protonation par la face  $\alpha$  n'est soumise à aucune gêne stérique mais conduit à un ion peu stable dans lequel le méthyle 18 devient très proche du cycle initialement aromatique.

\*Le dédoublement du méthyle à basse température, dans chacune des formes (C et O protonées) est peut être dû à l'existence de conformations figées au niveau de l'alcool protoné en position 17.

A la C-protonation en ortho du groupe méthoxy et à la O-protonation correspondent respectivement les ions **3c** et **3d**. La présence de ces deux ions dans le milieu se déduit de l'examen des pics de résonance du méthyle 18 qui se présentent sous forme de deux ensembles: un singulet important à  $\delta = 0.88$  ppm accompagné d'un pic plus petit à  $\delta = 0.84$  ppm et un ensemble comparable beaucoup moins intense à  $\delta = 1.40$  et  $\delta = 1.35$  ppm (intensité relative des 2 ensembles 85/15). A partir de  $-20^\circ\text{C}$  il y a coalescence partielle, le méthyle 18 ne donnant plus lieu qu'à deux singulets à  $\delta = 0.88$  et  $1.40$  ppm

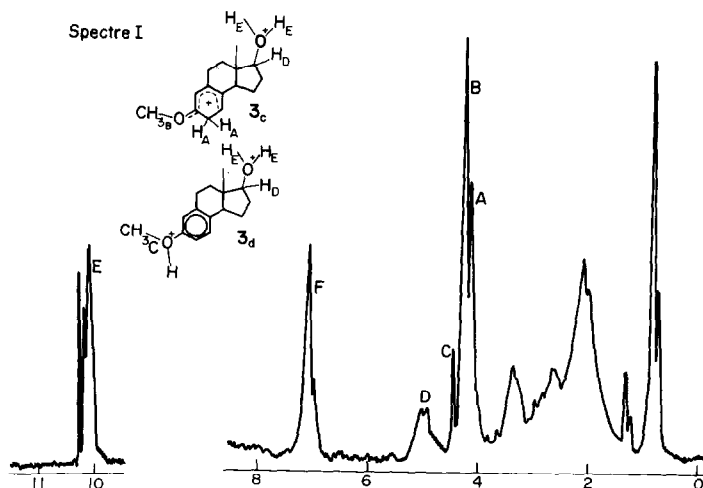


Fig 1.

d'intensité relative 85/15 environ. Le massif à 7.1 ppm correspond à la résonance des protons aromatiques. Son intensité est légèrement supérieure à 2,<sup>f</sup> l'ion **3c** est donc majoritaire, car l'ion **3d** (provenant de la O-protonation) possède 3 protons dans cette région.<sup>11</sup>

Les signaux dus au méthyle de la fonction éther confirment cette hypothèse. Il faut rappeler en effet que ces hydrogènes résonnent à champ plus élevé ( $\approx 0.3$  ppm) dans une C-protonation que dans une O-protonation.<sup>6</sup> Le pic faible à 4.40 ppm peut être attribué aux protons H<sub>c</sub> dans la forme O protonée **3d**, le pic intense à 4.25 ppm correspondant au méthyle sur l'oxygène dans l'ion **3c**. Les protons méthyléniques H<sub>A</sub>, attendus à champ légèrement plus élevé que le méthyle dans le même ion **3c** résonnent sous forme d'un singulet à 4.10 ppm. Le fait qu'ils ne se couplent pas entre eux peut être dû à un équilibre rapide entre les 2 conformations possibles du cycle B ou à la planéité de ce dernier.<sup>12</sup> Comme prévu, leur couplage avec l'hydrogène voisin H<sub>F</sub> est très faible.<sup>7</sup>

On observe enfin un doublet d'intensité 2 à  $\delta = 10$  ppm ( $J = 3$  Hz) dû aux protons H<sub>E</sub> de l'hydroxyle en position 17,<sup>4</sup> et un multiplet large ( $\Gamma = 20$  Hz) à 5.0 ppm dû à l'hydrogène 17 $\alpha$  H<sub>D</sub>.

En résumé l'éther **3** subit majoritairement une C-protonation en ortho du groupement méthoxy (> 85%) et une O-protonation peu importante (< 15%)

dans un rapport apparemment indépendant de la température. A 0°C, le spectre évolue rapidement. De nouveaux pics de résonance se forment aux dépens de ceux précédemment décrits pour finalement conduire au spectre II.

*Analyse du spectre II.* Ses caractéristiques sont en parfait accord avec une structure telle que **3e**. On observe un doublet d'intensité 2 à  $\delta = 10.95$  ppm ( $J = 3$  Hz) dû aux hydrogènes H<sub>E</sub> de l'hydroxyle protoné,<sup>4</sup> couplés avec l'hydrogène H<sub>D</sub> 17 $\alpha$ ; un triplet d'intensité 1 à  $\delta = 5.40$  ppm dû à l'hydrogène H<sub>D</sub> 17 $\alpha$  couplé avec les hydrogènes en position 16 ( $J = 10$  Hz), élargi par le couplage faible ( $\sim 2$  Hz) avec les hydrogènes de l'alcool protoné; enfin un singulet à  $\delta = 1.70$  ppm, d'intensité 3, dû au méthyle 18 très déblindé par suite de la présence de deux charges positives voisines. On observe un singulet d'intensité 2 à  $\delta = 4.85$  ppm, attribué aux deux hydrogènes H<sub>A</sub> en position 10. Le fort déplacement chimique observé résulte de l'effet conjugué du carbonyle protoné et du cation allyle voisin.<sup>8,9,11</sup> Le même déplacement chimique de ces deux hydrogènes est peut être imputable à un équilibre rapide entre les 2 conformations possibles du cycle. On observe un singulet à  $\delta = 5.05$  ppm, d'intensité 3, dû au méthyle sur l'oxygène.<sup>8,9</sup>

*Analyse du spectre III.* Très comparable au précédent, il est obtenu dès addition du mélange HF—SbF<sub>5</sub> à la diénone **4** à 0°C et correspond au spectre de l'ion **3f**. Le pic dû au méthoxonium est évidemment absent mais on observe un pic large ( $\Gamma = 12$  Hz) à  $\delta = 15.6$  ppm attribué à l'hydrogène sur le carbonyle protoné. Son intensité est légèrement inférieure à un hydrogène, l'échange avec le milieu étant rapide à cette température. Cet hydrogène résonne à champ plus faible que celui d'une cétone protonée normale<sup>10</sup> par suite de la présence du cation allyle voisin.

<sup>f</sup>Pour déterminer l'intensité des signaux en valeur absolue, on prend comme standard interne le signal de l'hydrogène 17 $\alpha$  (intensité 1), ou l'ensemble des pics dus au méthyle 18 (intensité 3).

<sup>g</sup>Les deux hydrogènes H<sub>E</sub> sur l'oxygène résonnent à champ plus faible que ceux d'un alcool secondaire normal ( $\delta$  entre 9.1 et 9.5 ppm) probablement par suite de la présence d'une charge voisine.

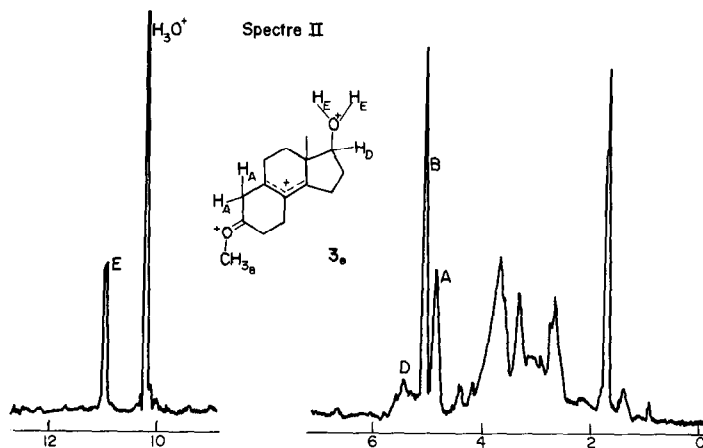


Fig 2.

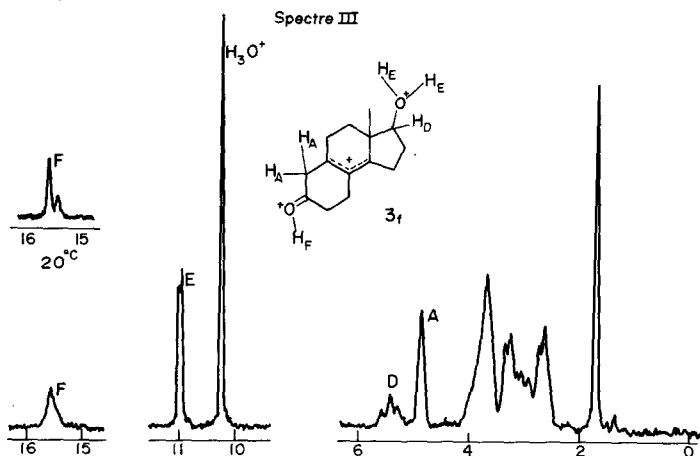


Fig 3.

#### DISCUSSION DES RESULTATS

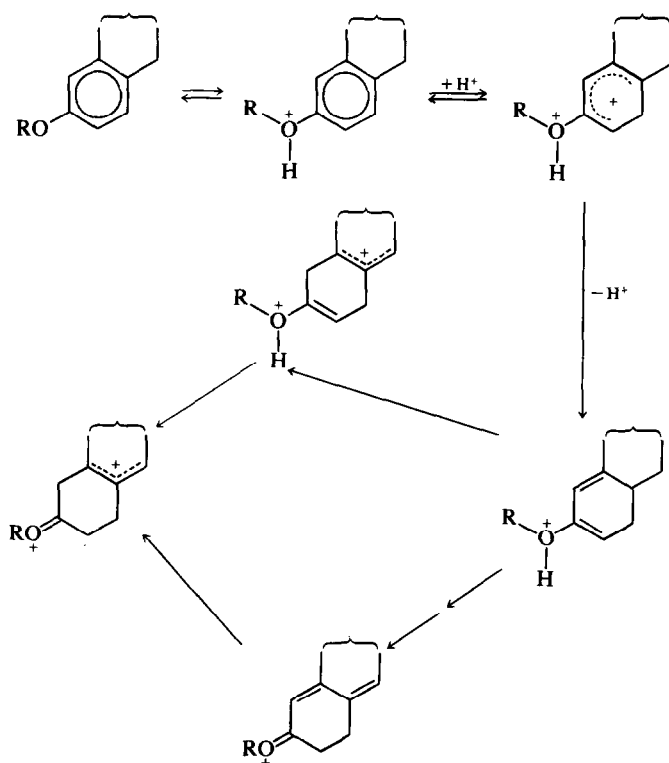
Une étude similaire sur les esters **5** et **7** conduit aux mêmes résultats: les espèces diprotonées, formées initialement (telles que **3c** et **3d**)<sup>h</sup> évoluent irréversiblement pour conduire à une espèce triprotonée telle que **3e** (ou **3f**) qui donne directement une diénone au piégeage. L'ion précurseur de la diénone est donc de même nature dans les séries bi, tri et tétracycliques.<sup>1d</sup> Le mécanisme proposé antérieurement, et rappelé brièvement ci-dessous, semble confirmé par l'observation, pour la première fois dans nos études d'une espèce O-protonée; nous avons en effet postulé une protonation initiale sur

l'oxygène, suivie d'une seconde protonation en méta de la fonction, l'entité résultante conduisant par une suite de protonations et de déprotonations successives à l'espèce effectivement observée (Schéma).

Les résultats obtenus dans le présent travail appellent plusieurs autres remarques; (a) les composés tricycliques sont (à l'exception de **1a**) plus réactifs que les dérivés de l'estrone.<sup>1b, 1c</sup> Il est possible que la vitesse de la réaction dépende de la concentration en espèce O-protonée (espèce non observée en série tétracyclique). (b) La faible réactivité de **1a** peut être due à la présence d'un carbonyle protoné qui serait plus ressentie (par suite

<sup>h</sup>Rappelons que la forme O-protonée d'un système phénolique est en équilibre rapide avec le substrat, même à basse température, alors que la déprotonation d'une forme C-protonée est lente, même à 0°C.<sup>5</sup>

de la mésomérie  $>C=OH^+ \leftrightarrow >C^+-OH$  au niveau du cycle aromatique, et rendrait une nouvelle protonation plus difficile. On ne peut toutefois exclure un effet conformationnel, transmis à longue distan-



SCHEMA

ce, résultant de la présence d'un carbone  $sp^2$  dans le cycle D. (c) Les composés **3**, **5** et **7** ne subissent qu'une dégradation limitée, due à la perte de la fonction en position 17, ce qui traduit la stabilité remarquable des ions tels que **3c**, **3d**, **3e** et **3f** dans le milieu. Or on sait depuis les travaux de Olah *et al.*<sup>4</sup> que les alcools et les esters se clivent rapidement au-dessus de  $-30^\circ$ . L'anomalie constatée ici doit s'expliquer par la présence de charges relativement proches du groupement fonctionnel protoné en 17. La perte de la fonction se traduirait par l'apparition d'un ion carbénium dans le cycle D, processus défavorable rapprochant les charges l'une de l'autre. Cette stabilisation de la fonction en position 17 est d'autant plus effective que les charges sont plus proches (voir Tableau 2).

#### CONCLUSION

Nos résultats confirment donc la généralité de l'isomérisation phénol diénone déjà étudiée dans d'autres séries. L'étude de l'évolution du milieu réactionnel en résonance magnétique nucléaire a mis en évidence au niveau du cycle aromatique une

C-protonation et une O-protonation. Cette dernière serait responsable de la formation de l'espèce diprotonée précurseur des diénones, qui est analogue à celles déjà observées en séries bi et tétracycliques.

L'interaction mutuelle des charges dans les intermédiaires, peut empêcher l'élimination de certains groupements fonctionnels dans le milieu hyperacide et augmente encore l'intérêt synthétique de cette désaromatisation.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion instantanés ont été pris au banc chauffant Kofler et ne sont pas corrigés. Les spectres IR ont été mesurés en solution dans  $CCl_4$  ou  $CHCl_3$ , dans des cellules de NaCl sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 137. Les spectres UV ont été mesurés dans le méthanol sur un spectrophotomètre enregistreur Cary. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ont été pris sur un appareil Jeol JMN-60C dans  $CCl_4$  en prenant comme référence interne le tétraméthylsilane. Les spectres de RMN du proton à température variable ont été pris sur un appareil Varian A-60 à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Tableau 2

Espèces protonées	<b>3f</b>	<b>3c+3d</b>	Estratriène 1,3,5(10) diol 3,17 $\beta$ (diprotoné ?)
% de deshydratation	0	10	100

Pour les chromatographies sur colonne, nous avons utilisé le Kieselgel 0.05-0.2 mm de Merck, l'éluant étant un mélange en proportion croissante d'éther dans l'éther de pétrole. Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du CNRS (Thiais).

**Action de HF/SbF<sub>5</sub> sur la méthoxy-5 des-A estratriène-5,7,9 one-17, 1a**

A un mélange de SbF<sub>5</sub> (20 g) et d'acide fluorhydrique anhydre (20 ml) maintenu à 0°, on ajoute la cétone **1a** (2 g). La dissolution est instantanée et le mélange réactionnel est maintenu 5 heures à 0°C sous agitation magnétique. Après neutralisation et extraction de la manière habituelle, on chromatographie le brut de réaction (1.9 g) sur gel de silice (150 g). Le mélange éther-éther de pétrole (15-85) élue le produit de départ n'ayant pas réagi (1.2 g) identifié par comparaison avec un échantillon authentique. Le mélange éther-éther de pétrole (25-85) élue l'hydroxy-5 des-A estratriène-5,7,9 one-17 **1b** (100 mg) identifié par comparaison avec un échantillon authentique.<sup>13</sup> Le mélange éther-éther de pétrole (40-60) élue la des-A estradiène-8(14), 9 dione-5,17 **2** (500 mg) qui est recrystallisée de l'éther isopropylique.

F = 52°; (Litt. F<sub>racém.</sub> = 56°;  $[\alpha]_D + 220^\circ$  (c = 0.5), UV  $\lambda_{\max}$  296-297 nm (log  $\epsilon$  = 4.20); IR  $\nu_{\max}$  3020, 1740, 1660, 1635 1585 cm<sup>-1</sup>; RMN: 1.1 ppm (3H,s,CH<sub>3</sub>-18); 5.62 ppm (1H,s,H-10).

**Action de HF—SbF<sub>5</sub> sur la méthoxy-5 hydroxy-17β des-A estratriène-5,7,9 3.**

L'alcool **3** (1.95 g) est dissout dans un mélange de HF anhydre (20 ml) et de SbF<sub>5</sub> (18 g). L'ensemble est maintenu à 0° pendant 1 heure. Après neutralisation et extraction de la manière habituelle, on filtre sur gel de silice (80 g). Le mélange éther-éther de pétrole (10-90) élue un mélange complexe de produits peu polaires (100 mg) qui n'ont pas été autrement caractérisés. Le mélange éther-éther de pétrole (30-70) élue l'hydroxy-17β des-A estradiène-8(14), 9 one-5 **4** (1.53 g) qui est recrystallisée de l'éther isopropylique. F = 109-110°,  $[\alpha]_D + 152^\circ$ ; UV  $\lambda_{\max}$  306-308 nm (log  $\epsilon$  = 4.34); IR  $\nu_{\max}$  3610, 3420, 1655, 1635, 1580, 1075, 1090 cm<sup>-1</sup>; RMN: 1.03 ppm (3H,s,CH<sub>3</sub>-18); massif entre 3.56 et 4.02 ppm (2H, CHOH); 5.76 ppm (1H,s,H-10). Analyse: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>; Calc. C: 77.04; H: 8.30; Tr. C: 76.96; H: 8.25%.

**Action de HF—SbF<sub>5</sub> sur la méthoxy-5 formyloxy-17β des-A estratriène-5,7,9 5.**

A un mélange de HF anhydre (25 ml) et de SbF<sub>5</sub> (22 g) maintenu à 0°C, on ajoute le formiate **5** (2.5 g). Après une heure 10 min à 0°, sous agitation magnétique, on neutralise et on extrait de la manière habituelle. Le produit brut (2.4 g) est chromatographié sur gel de silice (150 g). Le mélange éther-éther de pétrole (10-90) élue un mélange complexe de produits peu polaires (25 à 30%) non autrement caractérisés. Le mélange éther-éther de pétrole (30-70) élue le formyloxy-17β des-A estradiène-8(14), 9 one-5, **6** (58%). Ce produit est une huile.  $[\alpha]_D + 142^\circ$  (c = 0.5); UV  $\lambda_{\max}$  302-304 nm (log  $\epsilon$  = 4.34); IR  $\nu_{\max}$  3020, 1720, 1655, 1630, 1580, 1190 cm<sup>-1</sup>; RMN: 1.05 ppm (3H,s,CH<sub>3</sub>-18); 5.63 ppm (1H,s,H-10); 5.82 ppm (1H,d,d; J<sub>1</sub> = 10 Hz, J<sub>2</sub> = 7 Hz, H-17α); 8.05 ppm (1H,s, —OCO(H)). Analyse: C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>; Calc. C: 73.15; H: 7.36; Tr. C: 73.11; H: 7.55%.

**Préparation du méthoxy-5 acétoxy-17β des-A estratriène-5,7,9 7.**

L'acétate **7** est préparé par acétylation dans la pyridine

à froid du méthoxy-5 hydroxy-17β des-A estratriène 5,7,9, **3**, et recrystallisé du mélange éther-méthanol. F = 53°;  $[\alpha]_D - 21.5^\circ$  (c = 0.1); UV  $\lambda_{\max}$  278-280 nm (log  $\epsilon$  = 3.48); IR  $\nu_{\max}$  3020, 1725 cm<sup>-1</sup>; RMN 0.60 ppm (3H,s,CH<sub>3</sub>-18); 1.95 ppm (3H,s,CH<sub>3</sub>-CO); 3.65 ppm (3H,s,—OMe); 4.75 ppm (1H,m,H-17α); massif entre 6.5 et 6.9 ppm (3H,H aromatiques). Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, Calc. C: 74.42; H: 8.08; Tr.: C: 74.44; H: 8.26%.

**Action de HF—SbF<sub>5</sub> sur le méthoxy-5 acétoxy-17β des-A estratriène-5,7,9 7.**

L'acétate **7** (2 g) est dissous dans un mélange de HF anhydre (22 ml) et de SbF<sub>5</sub> (20 g) maintenu à 0°. Après une heure à 0°, on neutralise et on extrait de la manière habituelle. Le brut réactionnel (1.9 g) est chromatographié sur gel de silice (100 g). Le mélange éther-éther de pétrole (10-90) élue un mélange complexe de produits non autrement caractérisés (30-35%). Le mélange éther-éther de pétrole (30-70) élue l'acétoxy-17β des-A estradiène-8(14), 9 one-5 **8** (54%) qui est recrystallisée de l'éther isopropylique. F = 46°;  $[\alpha]_D + 137^\circ$  (c = 0.5); UV  $\lambda_{\max}$  302-304 nm (log  $\epsilon$  = 4.34); IR  $\nu_{\max}$  3005, 1725, 1660, 1635, 1580, 1190 cm<sup>-1</sup>; RMN 1.01 ppm (3H,s,CH<sub>3</sub>-18); 2.0 ppm (3H,s,CH<sub>3</sub>-C—); 4.68 ppm (1H,d,d; J<sub>1</sub> = 10 Hz, J<sub>2</sub> = 7 Hz,



H-17α); 5.60 ppm (1H,s,H-10). Analyse: C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>; Calc. C: 73.82; H: 7.74; Tr.: C: 73.26; H: 7.55%.

**Action de HF—SbF<sub>5</sub> sur le méthoxy-5 des-A 19 pregnatriène-5,7,9 one-20 9.**<sup>14</sup>

La cétone **9** (300 mg) est dissoute dans un mélange maintenu à 0° de HF (5 ml) et de SbF<sub>5</sub> (5 g). L'ensemble est agité pendant une heure 45 min à 0°. Après neutralisation et extraction de la manière habituelle on obtient directement la des-A 19 nor pregnadiène-8(14), 9 dione-5:20 **10** (90%) qui est recrystallisée de l'éther isopropylique. F = 80°;  $[\alpha]_D + 19^\circ$  (c = 0.5); UV  $\lambda_{\max}$  304-306 nm (log  $\epsilon$  = 4.36); IR  $\nu_{\max}$  3020, 1700, 1660, 1630, 1580 cm<sup>-1</sup>; RMN 0.95 ppm (3H,s,CH<sub>3</sub>-18); 2.16 ppm (3H,s, CH<sub>3</sub>-CO—); 5.65 ppm (1H,s,H-10). Analyse: C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>; Calc. C: 78.66; H: 8.24; Tr.: C: 78.42; H: 8.21%.

**Remerciements**—Les spectres de résonance magnétique nucléaire en milieu hyperacide ont été pris à la Faculté des Sciences de Montpellier grâce à l'obligeance du Professeur Commeyras que nous remercions ici vivement. Nous tenons également à remercier la D.G.R.S.T. dont l'appui financier (Contrat No. 72.7 0591) a permis la réalisation de ce travail, la Société Roussel-Uclaf pour un don très généreux de produit de départ et le Dr Rose Jacquesy pour de fructueuses discussions.

**BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1</sup>(a) J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et R. Jacquesy, *Tetrahedron Letters* 4733 (1971); (b) J. M. Coustard et J. C. Jacquesy, *Tetrahedron Letters* 1341 (1972); *Bull. Soc. Chim. France* 1973, sous presse; (c) J. P. Gesson, J. C. Jacquesy et R. Jacquesy, *Bull. Soc. Chim. France* 1973, sous presse; (d) J. M. Coustard, J. P. Gesson et J. C. Jacquesy, *Tetrahedron Letters* 4929 (1972)  
<sup>2</sup>L. Velluz, G. Nomine, J. Mathieu, E. Toromanoff, D. Bertin, J. Tessier et A. Pierdet, *C.R. Acad. Sci. Paris* **250**, 1084 (1960)  
<sup>3</sup>S. Danishevsky et B. H. Migdalof, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2806 (1969)  
<sup>4</sup>G. A. Olah, J. Sommer et E. Namanworth, *Ibid.* **89**, 3576 (1967)

- <sup>5</sup>D. M. Brouwer, E. L. Mackor et C. Mac Lean, *Rec. Trav. Chim.* **85**, 109, 114 (1966)
- <sup>6</sup>J. W. Larsen et M. Eckert-Maksie, *Tetrahedron Letters* 1477 (1972)
- <sup>7</sup>D. M. Brouwer, E. L. Mackor et C. Mac Lean, *Carbocation Ions*, éd. G. A. Olah, Wiley Interscience, N.Y., Vol. II, 1970, p. 869
- <sup>8</sup>D. M. Brouwer, *Rec. Trav. Chim.* **87**, 225 (1968)
- <sup>9</sup>G. A. Olah et Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5341 (1972)
- <sup>10</sup>G. A. Olah et M. Calin, *Ibid.* **90**, 939 (1968); G. A. Olah, M. Calin et D. M. O'Brien, *Ibid.* **89**, 3586 (1967)
- <sup>11</sup>G. A. Olah et Y. K. Mo, *J. Org. Chem.* **38**, 353 (1973)
- <sup>12</sup>G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly et G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2034 (1972)
- <sup>13</sup>R. Bucourt et G. Nomine, Brevet Français no. 1.404.413, *Chem. Abstr.* **63**, 18212 (1965)
- <sup>14</sup>R. Bucourt, A. Pierdet et G. Costerousse, Brevet Français no. 1.468.636, *Chem. Abstr.* **70**, 4426 m (1969)