

RÉACTIVITÉ DES DIÉNAMINES ÉPICONJUGUÉES DES $\Delta^{3(9)}$ -HYDRINDÉNONES-4—VI

STÉRÉOCHIMIE DES DIÉNONES TRICYCLIQUES DÉRIVÉES. RELATION AVEC LE SQUELETTE NATUREL DES STÉROÏDES

G. DANA et F. WEISBUCH*

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Paris VI, 4 Place Jussieu, 75230-Paris
Cedex 05, France

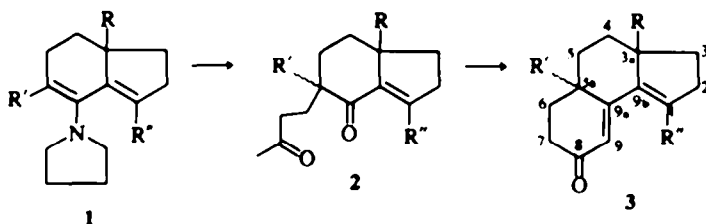
(Received in France 10 December 1973; Received in the UK for publication 29 January 1974)

Résumé—Deux séries de diénones tricycliques diastéréoisomères ont été synthétisées et leur configuration relative a pu être établie par corrélation des propriétés spectroscopiques avec deux diénones de configuration connue, préparées par synthèse univoque. On démontre que la synthèse stéréosélective précédemment décrite conduit bien à la série des diénones *trans* de configuration analogue à celle des stéroïdes naturels.

Abstract—The relative configuration of two series of diastereoisomeric tricyclic dienones has been established by correlation of spectroscopic properties (UV, NMR) with those of two isomeric dienones of known structure obtained by unequivocal synthesis.

L'alcoylation des diénamines épiconjuguées 1 des $\Delta^{3(9)}$ -hydrindénones-4 par la méthyl-vinyl cétone (ou d'autres cétones α - β éthyléniques) conduit à des δ -dicétones¹ qui ouvrent une voie d'accès à la synthèse d'un squelette de type stéroïde apparenté

Dans le présent mémoire, nous confirmerons, de façon définitive, cette attribution grâce à l'étude de quelques propriétés nouvelles de chacune des deux séries diastéréoisomères dont la synthèse univoque a pu être réalisée.



- a: R = CH₃; R' = R'' = H
- b: R = R'' = CH₃; R' = H
- c: R = H; R' = R'' = CH₃
- d: R = R' = R'' = CH₃
- e: R = R' = H; R'' = CH₃

à certaines hormones juvéniles d'insectes, et appartenant à la série du 2H-benz(e) indène.

Bien que les dicétones intermédiaires 2 se présentent dans cette réaction sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères,² les diénones tricycliques ainsi préparées ne comportent qu'un seul isomère et la synthèse est donc hautement stéréosélective. L'étude des propriétés spectroscopiques de ces diénones montre qu'il s'agit d'une série homogène à laquelle nous avons attribué la configuration relative *trans*.¹

RESULTATS ET DISCUSSION

Synthèse univoque de deux diénones 3c *cis* et 3c *trans* diastéréoisomères

Les δ -dicétones 2 sont stables en milieu basique lorsque R' = CH₃ (cas des dicétones 2c et 2d). La cyclisation d'un diastéréoisomère de structure *cis* ou *trans* connue conduira donc dans un tel milieu à une diénone de structure correspondante, elle-même connue.

La cyclisation dans les conditions standard⁴ (soude à 10%) du mélange des δ -dicétones 2c (*cis* 72%,

trans 28%)² conduit, en effet, à un mélange de deux diénones tricycliques épimères comportant encore une quantité importante des diénones de départ, surtout de l'isomère *cis*, l'isomère *trans* étant presque épuisé. Il apparaît donc que la dicétone **2c trans** réagit plus vite que son isomère *cis*. L'obtention de chacune des diénones *cis* ou *trans* pures à partir de l'isomère correspondant de la δ -dicétone **2c** a été possible en appliquant la méthode de cyclisation par la pyrrolidine³ qui s'est révélée hautement sélective pour la seule dicétone **2c cis**. Le mélange brut des δ -dicétones conduit alors à la diénone **3c cis** accompagnée principalement de la dicétone **2c trans**. Ce même résultat a été obtenu à partir de divers mélanges des deux δ -dicétones **3c**

préalablement enrichis par CPV: seule la δ -dicétone **2c cis** subit la cyclisation.

Le mélange préparé par ce procédé est séparable par CPV sur silicone et permet alors d'obtenir à la fois la δ -dicétone **2c trans** (peu abondante dans le mélange initial et difficilement séparable de son isomère *cis*) et la diénone tricyclique **3c cis**, pure (voir Partie Expérimentale).

Le mécanisme de cette cyclisation, explicité dans le Schéma 1, sera partiellement discuté un peu plus loin, notamment en ce qui concerne le passage par la triénamine **4'c**.

La δ -dicétone **2c trans**, ainsi isolée pure est alors soumise à l'action de la soude et conduit à la diénone **3c trans** pure (Schéma 2).

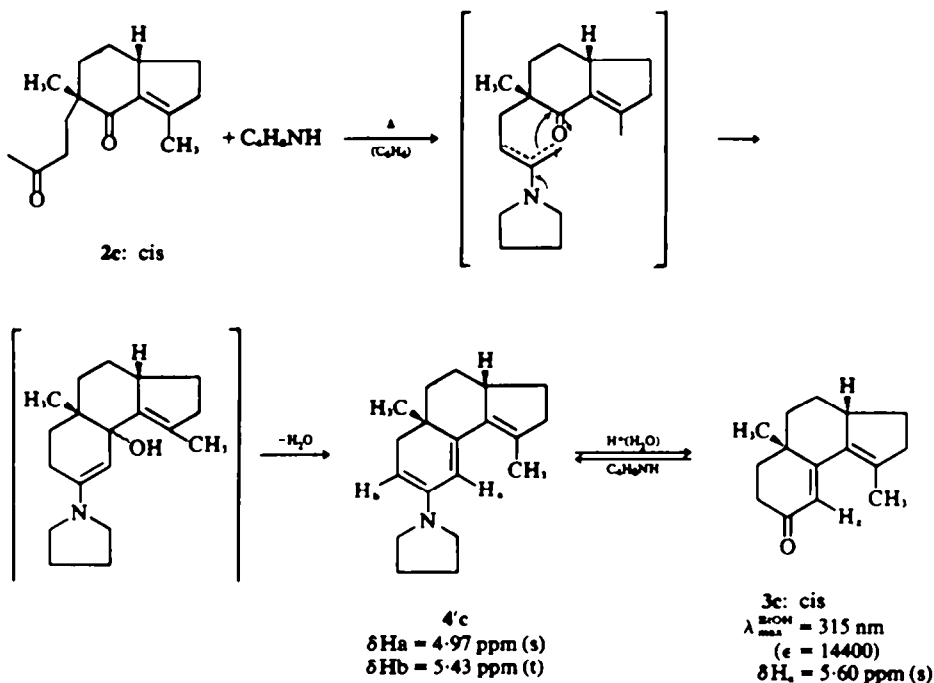


SCHÉMA 1.

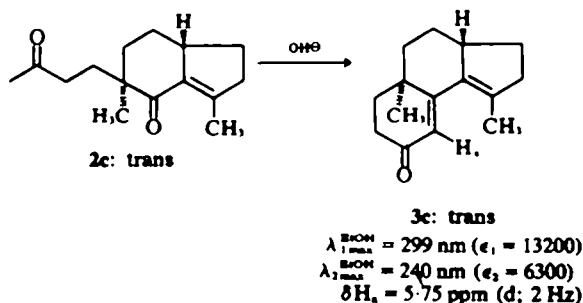


SCHÉMA 2.

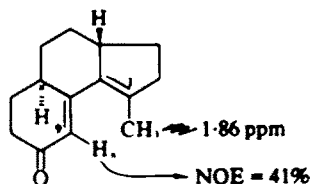
Les deux diénones **3c** diastéréoisomères ainsi préparées présentent des spectres UV bien différents. L'isomère *cis* comporte une seule bande de $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 315 \text{ nm}$ ($\epsilon = 14400$) (on note vers 225 nm la présence d'une queue de bande plus lointaine). La valeur calculée* pour cette diénone étant 326 nm, on constate un déplacement hypsochrome $\Delta\lambda = -11 \text{ nm}$. L'isomère *trans* (Schéma 2) comporte au contraire deux bandes dans le proche UV: $\lambda_1 = 299 \text{ nm}$ ($\epsilon_1 = 13200$), $\Delta\lambda = -27 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 240 \text{ nm}$ ($\epsilon_2 = 6300$). Le déplacement hypsochrome de la première bande est plus grande que pour l'isomère *cis*; de plus, le rapport des intensités des deux bandes observées pour l'isomère *trans* est voisin de 0.5 ($\epsilon_2/\epsilon_1 = 0.48$).

L'expérience montre que la δ -dicétone **2d** *cis*, obtenue directement pure dans la synthèse¹ subit une cyclisation minimale aussi bien par action de la soude, que par action de la pyrrolidine.

Nous allons alors montrer que les diénones obtenues par cyclisation stéréosélective des δ -dicétones épimérisables ($R' = H$)¹ par la soude à 10% ont des propriétés spectroscopiques permettant de les rattacher à la diénone **3c** *trans*.

Cyclisation stéréosélective des δ -dicétones épimérisables

La dicétone **2e** (mélange brut des deux isomères) se cyclise rapidement dans la soude à 10% pour former une diénone tricyclique **3e**, pure et cristallisable ($F = 58^\circ$), conformément aux observations antérieures dans la même série¹ ou une série voisine.⁷



3e: *trans*, $F = 58^\circ$
 $\lambda_1 = 301 \text{ nm}$ ($\epsilon_1 = 12700$)
 $\lambda_2 = 241 \text{ nm}$ ($\epsilon_2 = 6500$)
 $\delta H_1 = 5.75 \text{ ppm}$ (d; 1.5 Hz)

Comme dans le cas des autres diénones préparées par la même méthode, on note dans le spectre UV, la présence de 2 bandes $\lambda_1 = 301 \text{ nm}$ (12700) et $\lambda_2 = 241 \text{ nm}$ (6500) présentant deux caractères typiques des termes de la série, monométhylés dans les positions 1 ou 9:¹ (a) un déplacement hypsochrome $\Delta\lambda = -25 \text{ nm}$ pour la première bande, (b) un rapport $\epsilon_2/\epsilon_1 = 0.51$ voisin de 0.5. L'analogie entre ce spectre et celui observé pour la diénone **3c** *trans* de configuration connue

permet alors d'attribuer cette même configuration *trans* d'une façon générale à l'ensemble de la série, ainsi préparé.

Nous avons montré ailleurs¹ que ces caractères correspondent à une torsion importante du chromophore due aux interactions stériques entre le méthyle en 1 et l'hydrogène Hx en 9. Ceci est confirmé dans ce cas particulier par étude de l'effet Overhauser nucléaire en RMN, entre le méthyle et le proton H₁ à 5.75 ppm.* On trouve une valeur considérable de 41% qui dénote bien une très importante compression stérique entre ces deux groupes dont la distance serait de 2.6 Å.⁸ Les caractères spectroscopiques de cette série de diénones, étant dus à cette forte compression des groupes en position 1 et 9, il est compréhensible qu'ils soient altérés dans la série de configuration inverse pour laquelle la distance de ces groupes est modifiée, comme le montre le cas de la diénone **3c** *cis*.

Afin de généraliser à toute la série *cis* les résultats observés pour la diénone **3c** *cis*, nous avons entrepris de préparer et d'étudier la diénone **3e** *cis*, isomère géométrique de la précédente. Ceci nous permet, en effet, d'écarter l'éventualité d'une coïncidence fortuite des propriétés spectroscopiques des deux séries diastéréoisomères dans le cas important où $R' = H$.

Hydrolyse des triénamines

La diénone **3e** *trans* réagit rapidement sur la pyrrolidine, à reflux dans le benzène pour former une triénamine pure dont le spectre de RMN correspond à la structure **4e** (Schéma 3).

On remarque notamment la présence d'un seul proton éthylénique H, sous forme d'un singulet fin ($\delta H_1 = 4.95 \text{ ppm}$), alors que le proton H₁ dans la cétone de départ présente un couplage lointain de 1.5 Hz.

L'hydrolyse de cette triénamine redonne principalement la cétone de départ accompagnée d'une petite quantité (environ 10%) de son isomère **3e** *cis*, visible par RMN (singulet, $\delta H_1 = 5.61 \text{ ppm}$) et par CPV. La séparation de quelques dixièmes de mg de cet isomère pur permet d'observer en UV la présence d'une bande intense unique à 308 nm.

On note donc que pour cet isomère *cis* le déplacement hypsochrome est plus faible que pour la série précédente ($\Delta\lambda = -18 \text{ nm}$, au lieu de -25 pour son isomère **3e** *trans*) et que la deuxième transition ne paraît pas. On peut donc noter l'analogie avec le cas de la cétone **3c** *cis* de configuration connue.

La même expérience réalisée avec la triénamine **4b** ($R = CH_3$) conduit de façon analogue à une diénone **3b** *cis* ayant un $\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm}$ ($\Delta\lambda = -20 \text{ nm}$) alors que son isomère de départ **3b** *trans* présente deux bandes, $\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ nm}$ ($\Delta\lambda = -27 \text{ nm}$) et $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$, avec le rapport habituel $\epsilon_2/\epsilon_1 = (7000/13800) = 0.5$.⁷

Comme il était prévisible, la spectroscopie UV

*L'effet Overhauser a été enregistré sur spectrographe Varian HA 100 par Madame S. Combrisson, que nous remercions vivement.

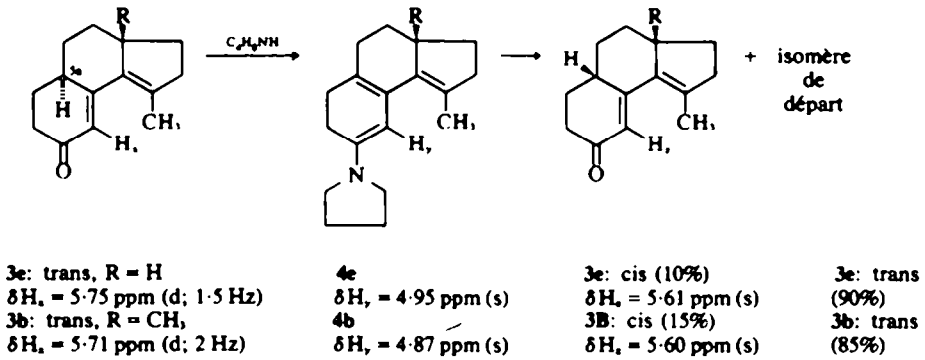


SCHÉMA 3.

apparaît comme un critère de choix pour distinguer les deux séries diastéréoisomères *cis* et *trans* des diénones tricycliques 3.

Un deuxième critère de différenciation apparaît en RMN puisque dans tous les cas examinés le proton H₁, en série *trans* donne lieu à un doublet fin alors qu'en série *cis*, on observe un singulet pour H₁.

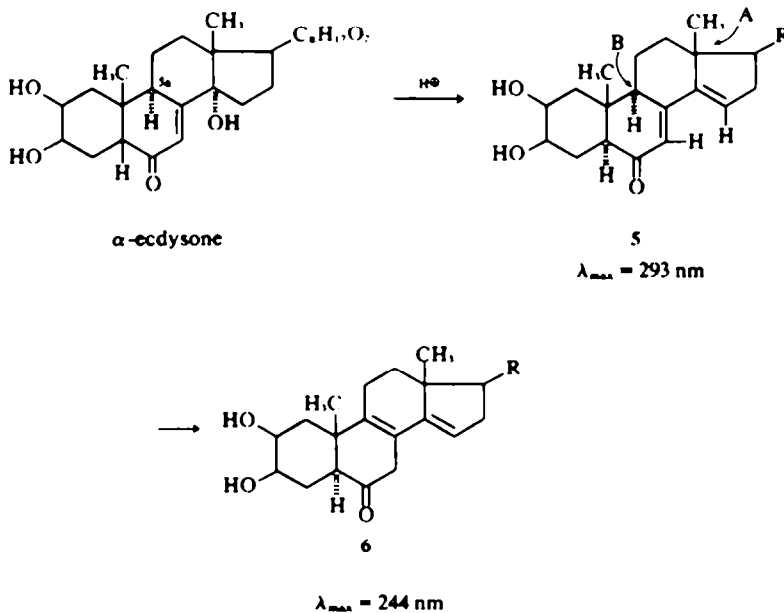
Nous pouvons donc attribuer définitivement la configuration *trans* aux diénones obtenues stéréosélectivement par l'action de la soude sur les δ -dicétones épimérisables (R' = H).³ On se trouve donc en présence, dans ce cas, de substances ayant la stéréochimie habituelle à la série des stéroïdes naturels.

Les essais de cyclisation des dicétones 2e et 2b par la pyrrolidine selon le Schéma 1 nous ont conduit à des mélanges de diénones *cis* et *trans* en

proportions semblables à ce qui est obtenu par hydrolyse des triénamines correspondantes. En fait, il a été facile d'identifier le produit intermédiaire de cette cyclisation avec les triénamines préparées directement. Nous avons vérifié que la triénamine préparée à partir de la diénone 3e *cis* possède la structure épiconjuguée 4'c indiquée dans le Schéma 1. La diénone 3e *trans* ne semble pas donner de triénamine dans les mêmes conditions.

Essai de corrélation avec les dérivés des hormones juvéniles

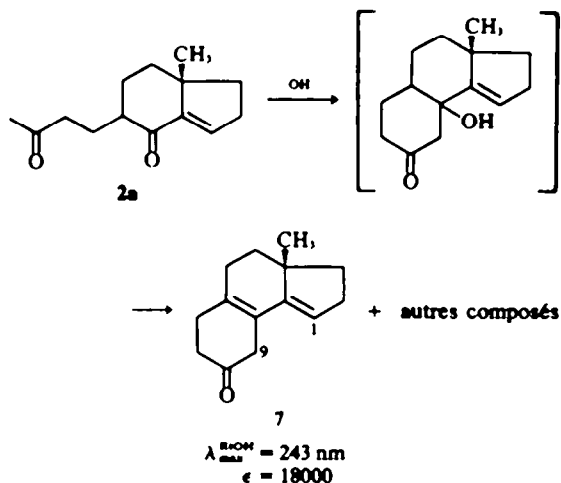
Les hormones juvéniles des insectes telles que l'ecdysone,⁹ la ponastérone,¹⁰ rubrostérone¹¹ etc., peuvent donner lieu à la formation d'un certain nombre de dérivés tétracycliques comportant le même chromophore que les diénones tricycliques 3.



Ainsi, l' α -ecdysone conduit par déshydratation d'abord à une diénone conjuguée 5 (UV λ_{\max} = 293 nm)⁹ dont la configuration trans relativement aux carbonés A et B a été démontrée par diffraction de rayons X sur monocristal d'ecdysone.¹² Le déplacement hypsochrome observé en UV pour cette cétone est $\Delta\lambda = -15$ nm⁹ et peut correspondre à la valeur extrapolée de l'incrément trouvé pour les diénone 3 *trans* dans le cas d'une cétone non méthylée en 1 ni en 9 (ces incréments⁹ sont de -27 ± 2 nm pour les diénone monométhylées et -48 ± 2 nm pour les diénone diméthylées dans ces positions). Le fait que les différents auteurs n'aient pas signalé la présence d'une deuxième bande vers 240 nm peut résulter de l'important effet hypsochrome que cette bande subit lorsque diminue la torsion du chromophore par l'absence de tout substituant en 1 et 9 (on rappelle que $\epsilon_2 \approx \epsilon_1$ pour les diénone disubstituées en 1 et en 9, $\epsilon_2 \approx 0.5 \epsilon_1$ pour les diénone monosubstituées). Il conviendrait de plus de tenir compte de la tension que le cycle A exerce sur le chromophore.

La préparation de la diénone 3a *trans* ($R' = R'' = H$, $R = CH_3$) pouvait être envisagée à partir de la δ -dicétone 2a. Cette cétone constitue en effet une excellente référence pour la comparaison de la série étudiée avec la diénone tétracyclique 5.

Il est remarquable que tous les essais de cyclisation de la dicétone 2a nous ont conduit régulièrement à un mélange où prédomine largement une cétone diénique non conjuguée 7, analogue au dérivé 6 de l'ecdysone.

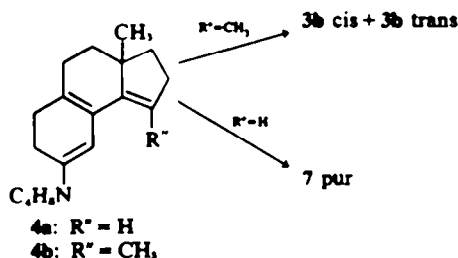


Parmi les produits secondaires de la réaction, on peut obtenir par CPV une fraction présentant une absorption UV à 293 nm voisine de celle observée pour la diénone 5 et pouvant correspondre à la diénone 3a *trans* ($\Delta\lambda = -15$ nm). Mais cette fraction est souillée de la cétone diénique 7 et sa bande

éventuelle située vers 240 nm n'a pas pu être étudiée.

Le problème de la cyclo déshydratation d'autres δ -dicétone analogues à 2a ($R' = H$) est actuellement en cours d'étude.

La cétone diénique 7 conduit à une triénamine 4a, dont l'hydrolyse pouvait également constituer une voie d'accès vers la diénone conjuguée 3a cherchée. En fait, cette hydrolyse redonne la cétone non conjuguée de départ, contrairement au cas des triénamines 4b et 4e qui redonnent des cétones conjuguées.



On peut donc constater qu'on retrouve avec ces triénamines un résultat déjà connu pour l'hydrolyse de diénamines linéaires plus simples:¹³ suivant les cas, la cétone obtenue peut rester non conjuguée ($R' = H$, triénamine 4a) ou au contraire apparaître sous sa forme conjuguée ($R' = CH_3$, triénamines 4b ou 4e).

CONCLUSION

La cyclisation stéréosélective des δ -dicétone 2 en milieu basique² conduit à une série de diénone tricycliques 3 ayant la configuration relative 3a,5a-*trans* habituelle à la série des stéroïdes naturels.

Ce résultat est établi par synthèse univoque de deux diénone isomères de configuration *cis* ou *trans* connue et par corrélation de leurs propriétés spectroscopiques (UV, RMN) avec celles des deux séries obtenues dans le cas des dicétone épimérisables ($R' = H$) soit par action stéréosélective de la soude (série *trans*) soit par action non stéréosélective de la pyrrolidine (série *cis*), comportant le passage par une forme triénamine.

PARTIE EXPERIMENTALE*

Les spectres de RMN ont été réalisés en solution dans CCL (référence TMS interne) sur spectrographe Varian A60. Les spectres IR ont été réalisés sur spectrographe Perkin-Elmer 137G (étalonnage au polystyrène). Les spectres électroniques sont enregistrés sur appareil Spectralux (SAFAS) à double faisceau, en solution dans l'éthanol. Les formules ont été établies par spectrographie de masse à basse énergie (8 ev) sur spectrographe Hitachi-Perkin-Elmer RMU 6E et par analyse.

Tous les composés pour lesquels le mot "analyse" est indiqué suivi d'une formule moléculaire explicite ont fourni des résultats corrects à $\pm 2\%$ pour C, H et N. Les points de fusion pris au microscope ne sont pas corrigés.

*Avec la participation de Mme H. Cuiguen.

Préparation sélective des diénones isomères 3c cis et 3c trans: (\pm) 2H-octahydro-3,3a,4,5,5a,6,7,8 oxo-8 diméthyl-1,5a benz(e) indène, isomère cis et isomère trans

A partir d'un mélange brut de dicétones 2c contenant 72% d'isomère cis (pic 1) et 28% d'isomère trans (pic 2), on sépare, par chromatographie en phase vapeur (CPV), 189 mg de l'isomère cis pur et 150 mg d'un mélange de l'isomère cis (32%) et trans (68%). On utilise une colonne de silicone SE 30, longueur 1 m 20 à 220°.

La dicétone 2c cis pure (189 mg, pic 1) est chauffée à reflux pendant 4 h dans 10 ml de benzène avec 1 g de pyrrolidine, dans un appareil de Dean et Stark. On hydrolyse la triénamine par chauffage à reflux pendant 8 h dans 10 ml d'une solution tampon acide acétique-acétate de Na dans le méthanol aqueux.¹⁴ Après neutralisation et extraction au benzène, on distille 102 mg d'un mélange contenant: la dicétone de départ 2c cis (pic 1) 15% et la diénone 3c cis (pic 3)—85%.

On isole par CPV un échantillon de cette diénone, 3c cis, pour l'étude spectroscopique (partie théorique). Analyse $C_{11}H_{16}O$; SM, M^+ = 216; IR $\nu_{CO} = 1660\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1590\text{ cm}^{-1}$.

345 mg du même mélange brut des dicétones 2c (72% d'isomère cis, pic 1, et 28% d'isomère trans, pic 2) sont traités par la pyrrolidine comme précédemment. On obtient alors un mélange comportant les deux dicétones de départ 2c cis 11% (pic 1), 2c trans 30% (pic 2) et la diénone 3c cis 59% (pic 3). On isole aisément par CPV les 2 dicétones en mélange et la diénone identique à la précédente, 3c cis, exempte de son isomère trans.

On cyclise 200 mg des fractions enrichies en dicétone trans (pic 1—30% isomère cis et pic 2—70%, isomère trans) par chauffage à 60° (20 min) en présence d'une solution de potasse (80 mg dans 5 ml d'alcool à 80%). On évapore l'alcool sous vide, on ajoute 8 ml d'eau et on neutralise exactement avec une solution diluée de H_2SO_4 . Après extraction à l'éther, évaporation du solvant et distillation, on obtient 100 mg d'un mélange, comportant 5 pics en CPV. Pic 1, dicétone 2c cis résiduelle 16%; pic 2, dicétone 2c trans résiduelle 2%; pic 3, diénone 3c cis 9%; pic 4, diénone 3c trans 60%; pic 5—impureté non identifiée 13%. On isole par CPV un échantillon de la diénone 3c trans (pic 4) pour l'étude spectroscopique.

Préparation de la diénone 3e trans: (\pm) trans 2H-octahydro-3,3a,4,5,5a,6,7,8 oxo-8 méthyl-1 benz(e) indène

46 mmoles (10 g) de dicétone 2e mélange brut de deux isomères sont chauffées pendant 20 min à 60° dans 30 ml d'une solution à 10% de KOH dans le méthanol aqueux. Après traitement habituel, on distille 8.5 g de diénone 3e trans. Rendement 93% $E_b, 0.1 = 102-104^\circ$, Analyse $C_{11}H_{16}O$; SM, M^+ = 202; F = 58° (éther de pétrole); IR $\nu_{CO} = 1665\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1596\text{ cm}^{-1}$; UV et RMN: partie théorique.

Triénamine 4e: (\pm) 2H-hexahydro-3,3a,4,5,6,7 méthyl-1 (N-pyrrolidino)-8 benz(e) indène. Diénone 3e cis: (\pm) cis 2H-octahydro-3,3a,4,5,5a,6,7,8 oxo-8 méthyl-1 benz(e) indène

620 mg de diénone 3e trans sont chauffés à reflux pendant 1 h dans 10 ml de benzène renfermant 300 mg de pyrrolidine. Après évaporation du benzène sous vide, on distille 659 mg de triénamine 4e. Rendement 84%. IR $\nu_{C=C} = 1572$ et 1620 cm^{-1} . RMN Partie théorique.

La triénamine est hydrolysée dans l'eau (2 h dans l'obscurité). Après extraction et distillation, on obtient 294 mg du produit renfermant 90% de diénone de départ 3e trans et 10% de diénone 3e cis, dosé par CPV et par

RMN (présence du proton éthylénique à 5-61 ppm). Ce deuxième isomère est séparé par CPPV pour l'étude spectroscopique (voir partie théorique). SM, M^+ = 202.

Diénones 3b trans et 3b cis: (\pm) 2H-octahydro-3,3a,4,5,5a,6,7,8 oxo-8 diméthyl-1,3a benz(e) indène, isomère trans et isomère cis

Par chauffage à 60° pendant 20 min, de 10 g de dicétone 2b (2 isomères à 50%) dans une solution méthanolique de KOH à 10% en poids, on obtient après distillation 7.1 g de diénone 3b trans. Rendement 77%. $E_b, 0.1 = 96^\circ$; Analyse $C_{11}H_{16}O$; SM, M^+ = 216.

300 mg de dicétone 2b et 500 mg de pyrrolidine en solution dans 5 ml de benzène sont chauffés à reflux pendant 4 h; après hydrolyse et traitement habituel, on distille 238 mg d'un mélange de dicétones 3b isomères: trans 85% et cis 15%.

Triénamine 4b: (\pm) 2H-hexahydro-3,3a,4,5,6,7 diméthyl-1,3a (N-pyrrolidino)-8 benz(e) indène

367 mg de dicétone 2b (2 isomères) et 700 mg de pyrrolidine sont chauffés à reflux dans 7 ml de benzène pendant 3 h dans un appareil de Dean et Stark. Après départ du solvant, on distille la triénamine 4b. SM, M^+ = 269; IR $\nu_{C=C} = 1610$ et 1572 cm^{-1} . La triénamine dissoute dans CCl_4 et additionnés de quelques gouttes d'une solution d'acide perchlorique conduit au perchlorate qui cristallise par addition d'éther anhydre.¹⁵ F = 98-105° (éther), mélange d'isomères. Analyse $C_{11}H_{16}O_4$, NCl.

La même triénamine 4b est obtenue directement à partir de la diénone 3b trans. On chauffe à reflux 5.6 g de cette diénone avec 6.4 g de pyrrolidine dans 80 ml de benzène pendant 2 h, dans un appareil de Dean et Stark. La triénamine 4b est obtenue pure et a pu être étudiée directement sans distillation et identifiée au produit précédent.

Diénone 7: (\pm) 2H-octahydro-3,3a,4,5,6,7,8,9 méthyl-3a oxo-8 benz(e) indène. Triénamine 4a: (\pm) 2Hexahydro-3,3a,4,5,6,7 méthyl-3a (N-pyrrolidino)-8 benz(e) indène

Un mélange de 500 mg de dicétone 2a et de 2 g de pyrrolidine dans 10 ml de benzène est chauffé à reflux dans un appareil de Dean et Stark pendant 3 h. Après traitement habituel, on obtient 309 mg d'un mélange complexe dont on isole par CPV la cétone diénique non conjuguée 7 (200 mg). Analyse $C_{11}H_{16}O$; SM, M^+ = 202. IR $\nu_{C=O} = 1725\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C}$ imperceptible, $\nu_{C-H} = 3050\text{ cm}^{-1}$; RMN (CCl_4): $\delta CH_2 = 0.95\text{ ppm}$ (s), $\delta CH_2(9) = 2.88\text{ ppm}$ (s) $\delta H(1) = 5.3\text{ ppm}$ (s, large); UV, $\lambda_{max}^{200m} = 243\text{ nm}$ ($\epsilon = 18000$).

La triénamine 4a est préparée selon le procédé habituel à partir de 500 mg de la cétone diénique 7 et son spectre RMN est examiné sans distillation $\delta H(9) = 4.6\text{ ppm}$ (s), $\delta H(1) = 5.33\text{ ppm}$ (s, large).

Par hydrolyse, cette triénamine redonne essentiellement la cétone 7 de départ.

BIBLIOGRAPHIE

- G. Dana et F. Weisbuch, *C. R. Acad. Sci., Paris* 267C, 1154 (1968)
- F. Weisbuch et G. Dana, *Tetrahedron* 30, 2873 (1974)
- F. Weisbuch et G. Dana, *Tetrahedron Letters* 1511 (1969)
- J. A. Marshall et N. H. Andersen, *J. Org. Chem.* 31, 667 (1966)
- W. L. Meyer et A. S. Levinson, *Ibid.* 28, 2184 (1963);
- L. Velluz, G. Nomine et coll., *C. R. Acad. Sc., Paris* 264C, 1396 (1967)

- *H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, pp. 215 et 218 (note a-3). Wiley, New York (1965)
- ⁷G. Dana, F. Weisbuch et Ch. Yamagami, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1109 (1973)
- *R. A. Bell et J. K. Saunders, *Canad. J. Chem.* **48**, 1114 (1970)
- *P. Karlson et coll., *Chem. Ber.* **98**, 2394 (1965)
- ¹⁰K. Nakanishi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3475 (1969)
- ¹¹K. Shibata et H. Mori, *Tetrahedron* **27**, 1149 (1971)
- ¹²R. Hubert et W. Hoppe, *Chem. Ber.* **98**, 2403 (1965)
- ¹³P. Bolla et M. Legrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2143 (1973)
- ¹⁴F. W. Heyl et M. E. Herr, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1918 (1953)
- ¹⁵N. F. Firrell et P. W. Hickmott, *J. Chem. Soc. (B)* 293 (1969)