

DEDOULEMENT ET CONFIGURATION ABSOLUE DE LA METHYL-3 $\Delta^{3(3a)}$ -HYDRINDENONE-4.
ETUDE DE L'ISOMERISATION EN METHYL-3 $\Delta^{3a(7a)}$ -HYDRINDENONE-4.

GILBERT DANA, * FEIGA WEISBUCH et JEAN-MICHEL DRANCOURT

Laboratoire de Stéréochimie Réactionnelle, Université Pierre et Marie Curie,
Bât. F, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 22 June 1984)

Résumé - L'hydrogénéation catalytique sur Pd ou Ni, des hydrindénones 1 et 3, s'accompagne d'un déplacement de la double liaison. La détermination des configurations absolues des cétones 1 et 2 permet de montrer que dans ce cas, la réaction est de type suprafacial. Les expériences de deutériaion indiquent qu'il s'agit d'un processus irréversible qui fait intervenir l'hydrogène du milieu.

Abstract - During the hydrogenation of the $\Delta^{3(3a)}$ -4-hydrindenones 1 or 3 on Pd or Ni, we observe a shift of the double bond to $\Delta^{3a(7a)}$ -4-hydrindenones 2 and 4. The absolute configuration established for ketones 1 and 2 shows that the reaction is a suprafacial process. By deuteration experiments, we observe that the reaction is irreversible and occurs with a molecular hydrogen exchange.

Au cours de l'hydrogénéation des $\Delta^{3(3a)}$ -hydrindénones-4, 1 ou 3, sur charbon palladié ou sur nickel de Raney, nous avons observé la formation d'intermédiaires réactionnels de type $\Delta^{3a(7a)}$ -hydrindénones-4, 2 ou 4.¹

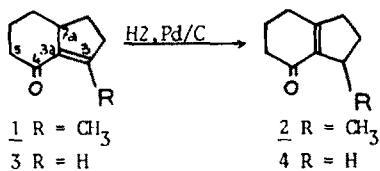


Schéma 1

Une isomérisation du même type a été observée par voie photochimique.² En tant que transposition sigmatropique [1,3], la réaction permise devrait alors correspondre à un processus suprafacial, l'hydrindénone 1 de configuration R conduisant à l'hydrindénone 2 de configuration S (schéma 2).

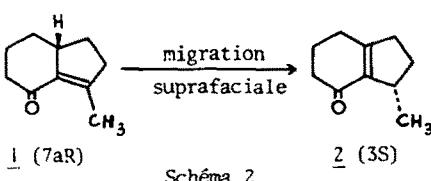


Schéma 2

Dans le présent mémoire, nous nous proposons d'étudier le mécanisme et la stéréochimie de la réaction observée sous atmosphère d'hydrogène, en présence d'un catalyseur. En l'absence de la fonction carbonyle, on connaît des exemples où la transposition catalytique de la double liaison dans les systèmes polycycliques rigides à 6 chaînons, notamment en série stéroïde est aussi suprafaciale.³

Nous avons donc entrepris de dédoubler la méthyl-3 $\Delta^{3(3a)}$ -hydrindénone-4 et de déterminer la configuration absolue des hydrindénones 1 et 2.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

I- Mise en évidence et étude des intermédiaires réactionnels.

L'hydrogénéation des hydrindénones 1 et 3 conduit à des hydrindanones 5 et 6 ayant une jonction de cycles cis⁴ (schéma 3).

En fait, en interrompant la réaction avant absorption du volume théorique d'hydrogène, nous avons pu isoler, en quantité plus ou moins importante suivant la nature et l'origine du catalyseur, un intermédiaire réactionnel ayant la structure 2 ou 4 à partir de 1 et 3.

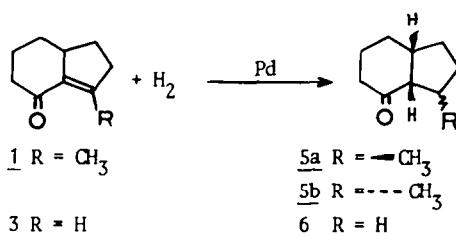


Schéma 3

respectivement (schéma 1).

Le rendement de ces nouvelles hydrindénones est généralement meilleur sur charbon palladié que sur Ni de Raney. L'analyse du mélange réactionnel est aisée par chromatographie en phase vapeur sur colonne XF 1150 ou XE60, le temps de rétention de l'intermédiaire réactionnel étant très supérieur à celui de l'hydrindénone de départ. Nous avons pu obtenir ainsi les hydrindénones 2 et 4 avec des rendements atteignant respectivement 50 % et 34 %.

La structure de ces deux nouvelles hydrindénones a été caractérisée par analyse centésimale, spectrographie de masse, infra-rouge et RMN du proton, en présence de chélates de terres-rares.

Ces hydrindénones 2 ou 4 apparaissent comme des intermédiaires réactionnels qui donnent également par hydrogénéation les *c'*-hydrindénones 5 et 6. Leur hydrogénéation se fait sans que les hydrindénones initiales 1 ou 3 se reforment. De plus, si la réduction de 2 est effectuée par du deutérium gazeux, les hydrindénones 5a et 5b obtenues, ne comportent pas de deutérium en C3 (pas d'apparition d'un méthyle singulet en RMN du proton, vers le centre du doublet normal). Il apparaît donc que la réaction 1 \rightarrow 2 ou 3 \rightarrow 4, est irréversible.

L'isomérisation n'est observée qu'en présence simultanée de l'hydrogène moléculaire et du catalyseur métallique. Elle se produit donc dans les conditions et en même temps que l'hydrogénéation. Lorsqu'on travaille sous atmosphère de deutérium, on observe une importante incorporation de deutérium en C3. C'est ainsi que, en opérant sans précautions spéciales (vaisselle et solvant ordinaires), on trouve que 4 a incorporé 0,74 ou 0,80 deutérium en C3 (mesure effectuée par spectrographie de masse ou par RMN du proton). Il apparaît donc clairement qu'il y a échange d'hydrogène entre la molécule et le milieu au cours de l'isomérisation. Notons toutefois que la présence du carbonyle limite les possibilités de migration de la double liaison entre les seules positions conjuguées,

probablement de la position la moins stable à la plus stable. Des exemples analogues sont connus, notamment avec des esters⁵ ou des lactones⁶ insaturées et il est admis que même entre ces positions conjuguées les échanges sont ralentis⁵ par rapport au cas des hydrocarbures.

II- Dédoublement de la (\pm) méthyl-3 $\Delta^3(3a)$ -hydrindénone-4 (1).

Le dédoublement de cette hydrindénone a été réalisé à l'aide des dioxolannes obtenus à partir du D(-)-butanediol-2,3.⁷ Nous avons opéré avec un diol de pureté optique voisine de 90 % ($[\alpha]_D^{20} = -11,55^\circ$, liquide pur, pour -13° ⁸) et obtenu quantitativement en trois heures deux dioxolannes (schéma 4) séparables par chromatographie en phase vapeur sur colonne XF 1150 ou XE 60.

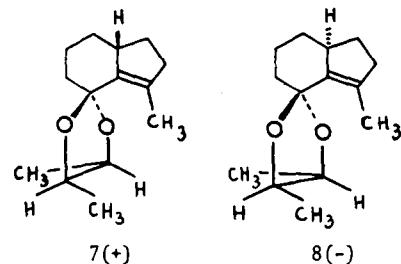


Schéma 4

Le rapport des temps de rétention à 120° sur XE 60 à 5 % est de l'ordre de 1,15. Le dioxolanne le moins retenu 7 est dextrogyre et donne par hydrolyse, l'hydrindénone 1(+) dextrogyre. Le deuxième isomère 8 est levogyre et donne par hydrolyse, l'hydrindénone 1(-) levogyre (tableau 1).

Nous avons mesuré le dichroïsme circulaire de l'hydrindénone 1 dextrogyre. On trouve une absorption différentielle dichroïque positive dans la bande $n \rightarrow \pi^*$ ($\Delta\epsilon = +0,67$) et négative

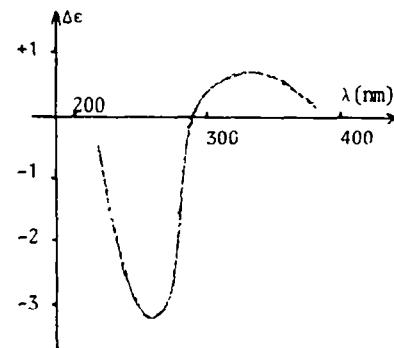


Figure 1. Courbe de dichroïsme circulaire de la (7aR) méthyl-3 $\Delta^3(3a)$ -hydrindénone-4, 1(+).

Tableau 1. Rotations moléculaires des dioxolannes et des cétones obtenues optiquement actives.

λ nm	Dioxolannes		Hydrindénones			Hydrindanones <u>Sb</u> (+)
	<u>7</u> (+)	<u>8</u> (-)	<u>1</u> (+)	<u>1</u> (-)	<u>2</u> (+)	
589	+ 85°	-148°	+ 14°	-16°	+ 96°	+ 259°
578	+ 89°	-159°	+ 15°	-17°	+ 101°	+ 269°
546	+ 100°	-181°	+ 19°	-19°	+ 113°	+ 306°
436	+ 160°	-306°	+ 63°	-60°	+ 153°	+ 559°
365	+ 229°	-478°	+ 679°	-693°	- 78°	+ 1074°
Conc. ^a	$14 \cdot 10^{-3}$	$23 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$13,3 \cdot 10^{-3}$	$6,13 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$

a) Les mesures sont effectuées en solution dans l'éthanol, à 20° (concentrations exprimées en mole/litre).

dans la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\Delta\epsilon = -3,19$) (en solution dans l'éthanol, tableau 2), le changement de signe ayant lieu à 295 nm (fig. 1).

La bande située dans la région de la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\text{max}} = 333 \text{ nm}$, $\Delta\epsilon = + 0,67$) peut être utilisée pour déterminer la configuration absolue de la molécule. Il semble en effet bien établi⁹ qu'une cyclohexénone cisoïde dont le chromophore est une hélice droite présente dans cette bande un dichroïsme positif. Cette règle d'hélicité s'applique en particulier aux cyclohexénones stéroïdes de structure voisine de celle de l'hydrindénone 1, (schéma 5), mais ayant une

double liaison cyclohexénique et un méthyle angulaire en position allylique axiale. Elle ne semble pas applicable au cas où le carbonyle est dans un cycle à 5 chaînons. Son application dans notre cas montre alors que le carbone C7a de 1(+) devrait être de configuration R.

La deuxième bande de dichroïsme, correspondant à la région de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, a été reconnue d'origine complexe (bande I du côté des grandes longueurs d'onde, bande II) du côté des courtes longueurs d'onde⁹). Seule la dernière partie (bande II) apparaît caractéristique de la structure de l'énone cisoïde. Dans

Tableau 2. Absorption UV des hydrindénones 1 et 2 et dichroïsme circulaire des isomères dextrogyres.

étones	transition	absorption		Dichroïsme circulaire ^a		
		λ EtOH max	ϵ	λ EtOH max	$\Delta\epsilon$	$\tau_{1/2}$ ^b
<u>1</u> (+)	$n \rightarrow \pi^*$	318 nm	100	333 nm	+ 0,67	45 nm
	$\pi \rightarrow \pi^*$	260 nm	9100	261 nm	- 3,19	32 nm
<u>2</u> (+)	$n \rightarrow \pi^*$	320 nm	500 ^c	351 nm	- 0,65	44 nm
	$\pi \rightarrow \pi^*$	249 nm	13000	250 nm	+ 1,63	26 nm

a) La mesure est faite dans l'éthanol à 95% sur des solutions environ 10^{-3} molaires pour la bande $n \rightarrow \pi^*$ et 10^{-4} molaires pour la bande $\pi \rightarrow \pi^*$

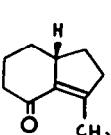
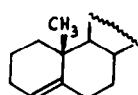
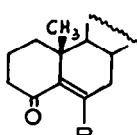
b) $\tau_{1/2}$ largeur à mi-hauteur

c) inflexion



$\Delta\epsilon >$ pour $n \rightarrow \pi^*$

$\Delta\epsilon <$ pour $\pi \rightarrow \pi^*$ (vers 220 nm)



R = H ou CH_3

Schéma 5

notre cas, il semble que les deux composantes sont négatives (fig. 1), ce qui confirmerait le résultat précédent.

L'effet Cotton sur les dioxolannes 7 et 8, n'a pas été examiné directement, mais les courbes de dispersions rotatoires observées dans le visible et le proche UV présentent l'amorce d'un effet Cotton positif pour 7(+) et négatif pour 8(-). L'application de la règle des octants à ces oléfines chirales^{10,11} montre que deux substituants allyliques axiaux doivent

jouer un rôle déterminant, l'hydrogène H7a et l'oxygène en 4 situé du même côté que H7a. L'oxygène ayant une contribution de signe inverse de son octant¹², les contributions de ces deux substituants s'ajoutent et le signe ainsi trouvé confirme la configuration absolue déterminée pour 1(+) (fig. 2 et tableau 1).

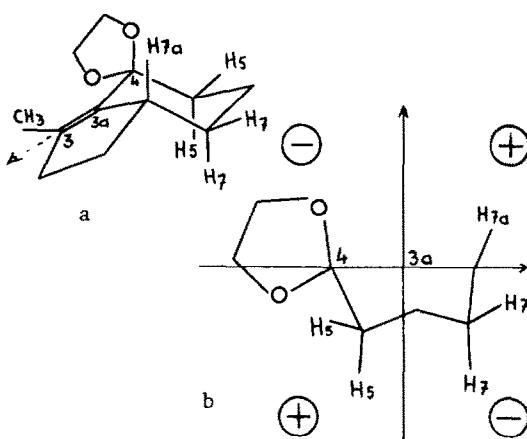


Figure 2. a) Représentation du dioxolanne 1(+)
b) vue des octants arrière selon la liaison C3-C3a.

L'ensemble des résultats concernant l'hydrogénéation, est d'ailleurs cohérent avec cette attribution¹.

III - Isomérisation de l'hydrindénone 1(+).

L'hydrogénéation partielle de la (+) méthyl-3^Δ(3a)-hydrindénone-4, 1(+) (pureté énantiomérique voisine de 95%), sur Pd/C à 5% dans le benzène pendant 28 heures donne un mélange de produits, analysable en CPV (5a, 9% ; 5b, 31% ; 1, 10% ; 2, 50%) et séparé sur colonne de XF 1150. On isole ainsi la méthyl-3^Δ(3a)-hydrindénone-4 2, dextrogyre à 589 nm (tableau 1).

Pour cet isomère, on trouve une absorption différentielle dichroïque négative dans la bande $\pi + \pi^*$ ($\Delta\epsilon = -0,65$) et positive dans la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\Delta\epsilon = +1,63$), en solution $1,23 \times 10^{-4}$ M dans l'éthanol, le changement de signe ayant lieu à 270 nm (tableau 2). Le spectre d'absorption, déjà connu², est également décrit. Notons que pour la cétone 4, Prelog a signalé une bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de même position que pour 2 ($\lambda_{\max} = 250$ nm)¹³.

Nous avons vérifié que l'hydrindénone 1 résiduelle conservait la même activité optique que l'hydrindénone de départ.

La pureté énantiomérique de cette hydrindénone 2 dextrogyre a été évaluée par réaction avec le butanediol utilisé pour le dédoublement

de 1. Le réactif chiral de départ a une pureté énantiomérique de 95% (95% d'isomère lévogyre). Sa réaction avec d'hydrindénone 2(+) obtenue par isomérisation de 1(+) conduit à un mélange de deux dioxolannes, analysable par chromatographie en phase vapeur sur colonne XE60 à 120°. On trouve par rapport aux surfaces intégrées des pics correspondants 90% du 1er isomère ($t_R = 27,5$ mn) et 10% du second ($t_R = 30$ mn), ce qui correspond à une pureté énantiomérique de 2(+) de 95%, pratiquement identique à celle du réactif chiral, donc à celle de 1(+).

Il apparaît que l'isomérisation 1(+) se fait avec un transfert pratiquement intégral de chiralité du centre C7a de 1 au centre C3 de 2.

IV - Hydrogénéation de l'hydrindénone 2(+).

L'isomérisation 1 → 2 est irréversible dans les conditions de l'hydrogénéation et nous avons montré que l'hydrogénéation de 2 se fait sans participation donc sans altération de son centre asymétrique C3.

L'hydrogénéation de 2(+), en présence de Pd/C à 5% dans le benzène, nous a conduit à un mélange de 14% d'hydrindanone 5a lévogyre et 86% d'hydrindanone 5b dextrogyre (schéma 6). Ces produits sont identifiés par CPV, aux échantillons authentiques racémiques correspondants. Leurs proportions sont raisonnables, compte tenu de l'effet stérique du méthyle vis-à-vis du catalyseur.

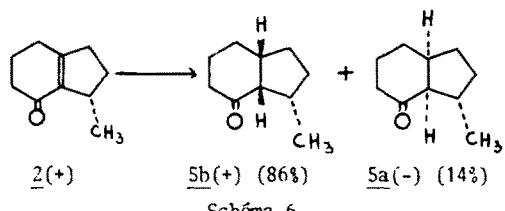


Schéma 6

L'isomère 5b a pu être isolé en quantité suffisante par CPV. Les rotations moléculaires observées pour l'échantillon obtenu sont rapportées dans le tableau 1 ; son dichroïsme circulaire est positif ($\Delta\epsilon = +1,2$ pour $\lambda_{\max} = 298$ nm, dans l'éthanol). La conformation de cette cétone 5b est connue^{4c} : ses hydrogènes angulaires sont l'un axial en C-3 et l'autre équatorial en C7a, le méthyle en C-3 étant pratiquement dans le plan du carbonyle, et fortement comprimé contre lui (conformation C2^{4c}, fig.3).

Son dichroïsme circulaire positif indique (règle des octants) qu'il s'agit de l'hydrindanone ayant son carbone C7a de configuration R (ou C3 de configuration S). L'hydrindénone

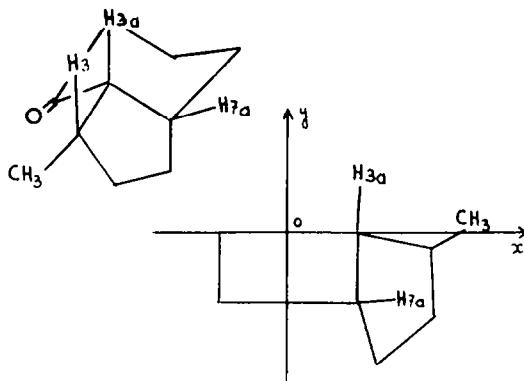


Figure 3. La conformation C2 de l'hydrindanone 5b(+) et sa projection dans le système des octants.

2(+) dont elle provient par hydrogénéation a donc elle-même la configuration absolue 3S.

L'isomère 5a, obtenu en trop petite quantité dans cette expérience, a donné lieu seulement à la détermination du signe de son pouvoir rotatoire. Il est lévogyre. Sa configuration absolue, représentée dans le schéma 6, a été établie par ailleurs¹.

Il apparaît donc que la stéréochimie de l'isomérisation 1(+) → 2(+) correspond à une transposition suprafaciale, l'hydrogène H7a de 1(+) et l'hydrogène en 3 de 2(+) étant sur la même face du système bicyclique (schéma 2).

CONCLUSION

La réaction d'hydrogénéation catalytique de la $\Delta^{3(3a)}$ -hydrindénone-4 et de la méthyl-3 $\Delta^{3(3a)}$ -hydrindénone-4 s'accompagne d'une isomérisation en $\Delta^{3a(7a)}$ -hydrindénone-4 et en méthyl-3 $\Delta^{3a(7a)}$ -hydrindénone-4. L'isomérisation nécessite la présence à la fois du catalyseur (Pd ou Ni) et de l'hydrogène moléculaire, qui participe à la réaction. La présence du carbone limite les possibilités de migration de la double liaison à la seule autre position conservant la conjugaison. De plus, la réaction en sens inverse n'a pu être observée.

Grâce à la détermination de la configuration absolue des cétones optiquement actives, nous avons pu démontrer que la réaction se fait de

façon suprafaciale. L'hydrogène H7a est arraché par le catalyseur tandis qu'un autre hydrogène (ou deutérium) du milieu entre en C3. La réaction se fait en une seule étape, sans possibilités de retournement de la molécule à la surface du catalyseur (fig. 4).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les mesures de pouvoir rotatoire moléculaire (désigné par $|\phi|$) ont été effectuées sur polarimètre Perkin-Elmer 241 avec une précision de 10⁻³ degré (Laboratoire de Synthèse Organique de l'Université). Les absorptions différencielles dichroïques ont été mesurées entre 220 et 400 nm en cellules de 1 cm sur le Dichrographe III JOBIN YVON (Laboratoire de Physique Recherche de l'Université).

Les spectres infra-rouge, ultra-violet et RMN ont été obtenus sur les appareils du Laboratoire de Chimie Structurale de l'Université.

Les spectres de masse ont été effectués sur Spectrographe KRATOS MS30 ou MSS0. Les intensités des pics correspondent à leurs hauteurs relatives corrigées de l'abondance naturelle du ¹³C (Centre de Spectrochimie de l'Université).

Le catalyseur qui nous a donné les taux d'isomérisation les plus élevés est un charbon palladié à 5% fourni par FLUKA AG en 1981 (75993). Le deutérium employé avait une pureté de 99,4% (Deutérium N24 de l'AIR LIQUIDE). Les hydrindénones 1 et 3 ont été obtenues par les méthodes habituelles de réduction par l'amalgame de sodium pour 1 et par le magnésium pour 3a,¹⁴. Le réactif de dédoublement a été préparé selon une méthode mise au point au Laboratoire¹⁵.

Les dosages réalisés par chromatographie en phase vapeur (CPV) ont été obtenus grâce à un intégrateur à impression de rapport Hewlett Packard (modèle 3390A). (Les temps de rétention sont indiqués par l'abréviation t_R).

Les formules brutes des produits nouveaux sont établies par analyse centésimale (C et H) et par mesure de leur masse moléculaire en spectrographie de masse.

Les hydrogénations et deutérisations sont effectuées à pression atmosphérique, sous agitation magnétique modérée. Pour les deutérisations, nous avons utilisé un dispositif de vases communicants remplis d'huile de vaseline, alors que pour des hydrogénations, nous avons utilisé le dispositif classique à eau, muni d'une garde de silicagel.

Isomérisation de l'hexahydro-1,2,5,6,7,7a-4H-indénone-4 (ou $\Delta^{3(3a)}$ -hydrindénone-4), 3.

Une solution de 300 mg de l'hydrindénone 3 dans 10 ml de benzène est agitée sous atmosphère d'hydrogène, en présence de 150 mg de Pd/C à 5%. Au bout de 20 minutes, la solution a absorbé 22 ml d'hydrogène. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu est analysé et fractionné par CPV sur colonne de silicone XF 1150 (colonne de 3 m à 180°C). Le mélange comporte 3 constituants : l'hydrindanone 6 (*cis*-perhydro-indanone-4 48%, t_R 22 mn), l'hydrindénone de départ 3 (18%, t_R 28 mn), l'hydrindénone isomère 4 (34%, t_R 39 mn). Ce dernier produit est isolé pour étude :

Tetrahydro-4,5,6,7-indanone-4 (ou $\Delta^{3a(7a)}$ -hydrindénone-4) 4.

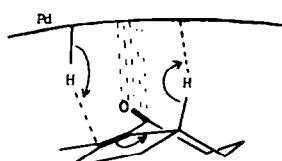
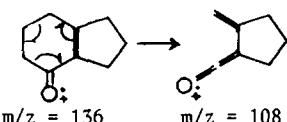


Figure 4. Transfert concerté des hydrogènes au cours de l'isomérisation de la $\Delta^{3(3a)}$ -hydrindénone-4, 1 en $\Delta^{3a(7a)}$ -hydrindénone-4, 2.

Liquide incolore. Analyse $C_9H_{12}O$.

IR (CCl₄) : $\nu_{CO} = 1665 \text{ cm}^{-1}$ (F), $\nu_{C=C} = 1635 \text{ cm}^{-1}$. Spectrographie de masse : la principale fragmentation correspond à la réaction de rétro-Diels-Alder, conduisant à un fragment $m/z = 108$ unique à 12eV, et qui donne le pic de base à 70 eV



¹RMN (80 MHz, CDCl₃) : en l'absence de terres rares, on observe deux massifs vers 1,7 et 2,5 ppm (rapport des intensités 1 : 2). L'addition de complexe Eu(fod)₃ permet de séparer les différents signaux sauf les CH₂ en C1 et C7 qui restent confondus (attribution par découplage).

groupes Cl ₂	C-2	C-6	C-3	C-5	C-1 et C-7
$\nu_{J}(\text{Hz} \text{ à } 80 \text{ MHz})$	143	155	182	200	205
$\Delta\nu_i(\text{Hz})$	61	86	188	227	52

Tableau 3 : déplacements chimiques et déplacements induits $\Delta\nu_i$ des protons de 4 par addition de Eu(fod)₃ (rapport L/S = 0,4) à 80 MHz.

Lorsque l'isomérisation de l'hydrindénone 3 est effectuée en présence de deutérium, on observe en spectrographie de masse que les deux ions $m/z = 136$ (M⁺) et $m/z = 108$ deviennent des doublets de même hauteur relative (26% d₁ et 74% d₂). En ¹RMN du proton, le signal du CH₂ en C-3 présente une intensité de 1,2 proton. La molécule est donc monodeutériée à 75-80% en C-3.

Dédoublement de la (±) hexahydro-1,2,5,6,7,7a méthyl-3 4H-indénone-4 (ou (±) méthyl-3 Δ^3 (3a)-hydrindénone-4), 1.

Dans un appareil à distillation azéotropique de Dean et Stark, on porte à reflux une solution de 1,1g de l'hydrindénone 1(±), 770 mg de D(-) butanediol-2,3 et quelques mg d'acide *p*-toluène sulfonique dans 50 ml de benzène anhydre. Au bout de 3 heures, le mélange est lavé avec une solution aqueuse de NaHCO₃ et extrait à l'éther ; la solution éthérée est séchée sur Na₂SO₄ (24 heures) puis on évapore le solvant.

Les dioxolannes sont ensuite séparés en CPV sur colonne préparative de 3 m, XE 60 à 5% par injections successives de 40 µl de produit, à 140°C. Les dioxolannes 7 et 8 sortent respectivement au bout de 35 mm et 42 mm.

La ¹RMN du mélange des deux dioxolannes 7 et 8 présente deux protons centrés à 3,45 ppm (correspondant aux protons du groupe dioxolanne), le reste du spectre est étalé entre 1 et 3 ppm. Les principaux pics des spectres de masse (à 70 eV) sont à m/z : 222 (M⁺, 46%), 194 (26%), 179 (100%) et 107 (33%).

Les hydrindénones chirales 1(+)- et 1(-)- sont obtenues par hydrolyse des dioxolannes 7 et 8 respectivement. Le dioxolanne (300 mg) est dilué dans 3 ml d'acétone et 0,2 ml d'HCl 2N, porté à reflux pendant 3 heures, puis dilué dans l'eau et extrait à l'éther. Le mélange obtenu est alors analysé et les produits sont séparés par CPV.

Isomérisation de la (+) (7aR) hexahydro-1,2,5,6,7,7a méthyl-3 4H-indénone-4 (ou méthyl-3 Δ^3 (3a)-hydrindénone-4), 1(+).

L'hydrogénéation partielle de l'hydrindénone 1(+) dans les conditions analogues au cas précédent, conduit au bout de 28h au mélange suivant, analysé par chromatographie sur colonne XF 1150 à 180°C: hydrindanone 5a (perhydro méthyl-3 (3a,3a β ,7a β) indanone-4 (9%), (tr24 mn, $|\phi|_D^{20} = +58^\circ$), hydrindanone 5b (perhydro méthyl-3 (3a,3a β ,7a β) indanone-4 (31%) (tr27 mn, $|\phi|_D^{20} = +240^\circ$), hydrindénone 1 (10%) (tr29 mn, $|\phi|_D^{20} = +15^\circ$), hydrindénone isomère 2 (50%) (tr36 mn, $|\phi|_D^{20} = +96^\circ$). La pureté optique des produits d'hydrogénéation 5a et 5b sera discutée dans le prochain mémoire. Nous décrivons le 4^e constituant du mélange :

(+) (35) Tétrahydro-4,5,6,7 méthyl-3 indanone-4 (ou (+) méthyl-3 Δ^3 (3a)-hydrindénone-4), 2(+).

Liquide incolore. Analyse $C_{10}H_{14}O$

IR (CCl₄) : $\nu_{C=O} = 1665 \text{ cm}^{-1}$ (F), $\nu_{C=C} = 1625 \text{ cm}^{-1}$

Spectrographie de masse. Le spectre de fragmentation à 70eV, comporte 5 pics intenses : $m/z = 150$ (100%, ion moléculaire) $m/z = 135$ (M-15, 50%), $m/z = 122$ (perte d'éthylène par rétro-Diels-Alder, 98%), $m/z = 110$ (80%) et 94 (80%).

RMN du proton à 80 MHz (CDCl₃). Les complexes de Praséodyme et d'Europium ont des effets de sens contraire ; les déplacements induits par le Pr (fod)₃ vers les champs forts sont environ 2,7 fois plus intenses que ceux induits par Eu(fod)₃ vers les champs faibles. Trois signaux ont pu ainsi être attribués (tableau 4).

Tableau 4 : déplacements chimiques et déplacements chimiques induits des protons de l'hydrindénone 2 (rapport $L_O/S_O = 0,4$) à 80 MHz.

attribution	Me(3)	H(3)	H(5)
$\nu_O(\text{Hz})$	83	236	188
$\Delta\nu_i(\text{Hz})$	{ Eu(fod) ₃ +139 (d) +194 (m) +272 (m) } { Pr(fod) ₃ -380 (d) -517 (m) -733 (m) }		

L'hydrogénéation de 2(+) sur Pd/C conduit aux : (+) (3S, 3aS, 7aR) perhydro méthyl-3 indanone-4, 5b(+) (86%) et (-) (3S, 3aR, 7aS) perhydro méthyl-3 indanone-4, 5a(-) (14%), séparables par CPV et décrits plus haut.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.M. DRANCOURT, Thèse de 3^e cycle, Paris 1983 et mémoire suivant
2. F. WEISBUCH, P. SCRIBE et C. PROVELENGHOU, *Tetrahedron Letters*, 36, 3441 (1973)
3. J.B. BREAM, D.C. EATON et H.B. HENBEST, *J. Chem. Soc.*, 1974 (1957)
4. a) F. WEISBUCH, *C.R. Acad. Sc. Paris*, C263, 1234 (1966)
b) B. LO CICERO, Thèse de 3^e cycle, Paris 1980
c) B. LO CICERO, F. WEISBUCH et G. DANA, *J. Org. Chem.*, 46, 914 (1981)
5. G.V. SMITH et J.A. ROTH, *Froc. Int. Congr.*

Catal., 3 rd, Amsterdam, 1964, 1, 379 (1965)

6. N.H. FISCHER et T.J. MABRY, *Tetrahedron*, 23, 2529 (1967)

7. J. CASANOVA, Jr. et E.J. COREY, *Chem. and Ind.*, 1664 (1961)

8. G.E. WARD, O.G. PETITJOHN, L. LOCKWOOD et R.D. COGHILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 541 (1944)

9. J.K. GAWRONSKI, *Tetrahedron*, 38, 3 (1982)

10. A.I. SCOTT et A.D. WRIXON, *Tetrahedron*, 26, 3695 (1970)

11. a) A. YOGEV, D. AMAR et Y. MAZUR, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 339 (1967)
b) A.I. SCOTT et C.Y. YEH, *J. Chem. Soc., Faraday Trans II*, 447 (1975)

12. J.M. BERNASSAU, M. FETIZON et I. HANNA, *Tetrahedron*, 35, 1649 (1979)

13. V. PRELOG, K. SCHENKER et W. KÜNG, *Helvetica Chim. Acta*, 36, 471 (1953)

14. F. WEISBUCH, *Thèse Paris* 1966

15. E. TOUBOUL, *Travaux non publiés.*