

Synthèse totale de polyisoprénylquinones et hydroquinones

Samir Bouzbouz, Bernard Kirschleger*, Jean Villieras

Laboratoire de synthèse organique associé au CNRS, Faculté des sciences et des techniques,
2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes cedex 03, France

(Reçu le 11 septembre 1996; accepté le 18 novembre 1996)

Summary — Total synthesis of polyprenylhydroquinols and benzoquinones. The total synthesis of polyprenylhydroquinols and benzoquinones is described. First, two appropriate aromatic allyl carbonates (moieties with one and two prenyls) and two activated bifunctional terpenyl derivatives (moieties with two and three prenys) were synthesized. These molecules were then reacted together using a highly regio- and stereoselective coupling with $Pd(PPh_3)_4$ as a catalyst. The synthesis was achieved by functional group elimination and formation of quinonic and hydroquinonic moieties.

polyprenylbenzoquinol / polyprenylhydroquinone / allylcarbonate / π -allylpalladium complex

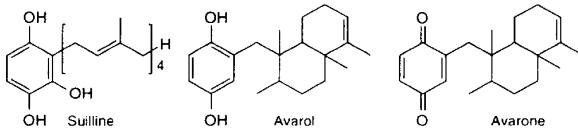
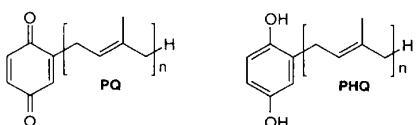
Résumé — Une synthèse totale de polyisoprénylquinones et hydroquinones est décrite. Tout d'abord, deux carbonates allyliques porteurs d'un noyau aromatique approprié (un et deux motifs prényls) et deux chaînes terpéniques activées par deux groupements fonctionnels (deux et trois motifs prényls) ont été préparés. Ces quatre molécules ont ensuite été assemblées entre elles par une réaction de couplage hautement régio- et stéréosélective en présence de $Pd(PPh_3)_4$ comme catalyseur. La synthèse se termine par l'élimination des groupes fonctionnels et la transformation du noyau aromatique en quinone et hydroquinone.

polyprénylbenzoquinone / polyprénylhydroquinone / carbonate allylique / complexe π allylpalladium

Introduction

3-hydroxy-2-tétraprénylhydroquinone extraite d'un bollet [6].

Les polyprénylquinones et hydroquinones [1] ont pour formule générale :



Les premiers termes de ces séries, la prénylhydroquinone et la prénylquinone ($n = 1$) ainsi que la géranylhydroquinone ($n = 2$), ont été extraits de tuniciers, respectivement californien (*Aplidium californicum*) et australien (*Aplidium cavernosa*) [2]. Des polyisoprénylquinones ($n = 6-8$), mélangées à leurs dérivés hydroquinoniques ont été isolées, en 1972, à partir d'*Ircinia spinosula*, une éponge collectée dans la baie de Naples [3]. De même, l'heptaisoprénylhydroquinone et l'octaisoprénylhydroquinone, accompagnées de faibles quantités des quinones correspondantes, ont été extraites d'*Hipppospongia communis* Lamark, une éponge tunisienne [4]. On peut citer encore l'avarol et l'avarone [5] qui dérivent des farnésylhydroquinone et quinone par cyclisation de la chaîne terpénique, et la suilline ou

Toutes ces substances ont été testées et ont présenté une activité antitumorale intéressante. Il a notamment été remarqué que la présence d'une chaîne terpénique renforçait considérablement l'activité du noyau hydroquinonique. Ainsi, la géranylhydroquinone ($n = 2$) avait déjà été proposée empiriquement comme anticancéreux en 1962, après traitement avec succès d'un cas d'épithéliome [7] et l'avarone a fait l'objet d'un brevet.

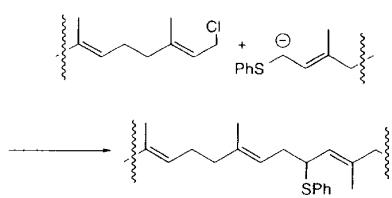
L'importance potentielle de ces molécules nous a donc incités à développer une méthode de synthèse qui permette un accès à l'ensemble des homologues de cette série ($n = 1-8$). En effet, si les géranylhydroquinone et quinone ($n = 2$) avaient déjà été synthétisées, la littérature restait très discrète sur les homologues supérieurs.

* Correspondance et tirés à part

Les travaux antérieurs ont porté essentiellement sur la synthèse d'analogues de polyprénylquinones diversement substitués.

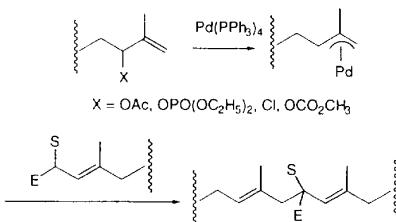
Un premier type de méthode a consisté à greffer sur un noyau quinonique ou hydroquinonique approprié la chaîne polyprényle sous forme de dérivés halogénés ou stanniques. Cette méthode a permis l'accès à des ménaquinones (2-géryanyl-3-méthylnaphtoquinones ou vitamine K₂, 2-méthyl-3-solanésylnaphtoquinone), à la plastoquinone (5-géryanyl-2,3-diméthylbenzoquinone) et à des ubiquinones 2 et 10 (2,3-diméthoxy-5-géryanylbenzoquinone, 2,3-diméthoxy-5-décaprénylbenzoquinone) [8, 9].

En 1969, Biellman a montré que l'allongement de la chaîne pouvait être effectué par condensation d'un halogénure allylique sur un carbanion allylique stabilisé en α par un groupement sulfure ou sulfonyle [10].



Cette réaction stéréosélective a permis à plusieurs auteurs de proposer des synthèses efficaces d'ubiquinones. Dans tous les cas, le noyau aromatique était toujours porteur d'une chaîne isoprényle plus ou moins longue qui se terminait soit par l'halogène (entité électrophile) [11], soit par le groupe sulfonyle (entité nucléophile) [12, 13].

En 1988, Keinan et Eren [14] ont proposé une synthèse de l'ubiquinone par une approche complètement nouvelle. Cette méthode était inspirée des travaux de Trost et Tsuji [15-18], et a consisté en une élongation de la chaîne isoprényle, par couplage sur un nucléophile, d'un complexe π -allylpalladium à caractère électrophile, issu d'un système allylique activé.



La stéréospécificité de cette réaction était liée directement à la nature du groupement partant X. Avec un groupement acétate (X = $OCOCH_3$), phosphate (X = $OPO(OC_2H_5)_2$) ou halogéné (X = Cl), la réaction peu stéréosélective conduisait à un mélange d'isomères Z et E. En revanche, avec le groupe carbonate (OCO_2CH_3), le produit de couplage était obtenu avec une totale stéréosélectivité, la double liaison formée possédant une configuration E pure. Notons, cependant, qu'une stéréospécificité indépendante de la

nature du groupement X avait été observée [19]. Par ailleurs, cette réaction offrait l'avantage de pouvoir être effectuée sans addition préalable de base puisque un méthanolate était généré in situ.

Résultats et discussion

Stratégie générale de synthèse

Deux méthodes pouvaient être envisagées :

- le couplage de chaînes polyprényles préalablement préparées sur un noyau aromatique convenablement choisi : cette méthode convient à des molécules contenant un à trois motifs prényles (fig 1, voie A) ;
- l'allongement de la chaîne (poly)prényle à partir d'un noyau aromatique porteur, déjà, d'un ou deux motifs isoprényles par des éléments de chaînes polyprényles de différentes longueurs (fig 1, voie B).

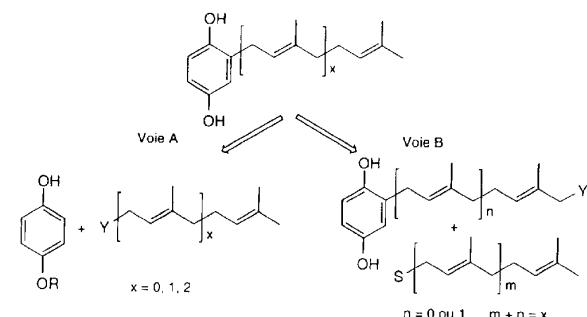


Fig 1. Schéma rétrosynthétique d'accès aux polyprényl-hydroquinones.

Les premiers termes de ces séries ($n = 1-3$) avaient déjà été synthétisés selon la voie A, car les molécules à un, deux et trois motifs isoprényles sont facilement accessibles. Nous avions cependant constaté que les rendements des couplages de ces chaînes sur un noyau aromatique diminuaient avec la longueur de la chaîne à greffer.

Pour les homologues supérieurs, la voie B, que nous décrivons dans ce mémoire, a été privilégiée. Sa mise en œuvre a nécessité la synthèse d'une série de molécules intermédiaires qui seront ensuite assemblées entre elles. Pour optimiser l'ensemble du processus, il a été nécessaire de respecter les impératifs suivants :

- le noyau aromatique initial devait, une fois la chaîne de longueur désirée introduite, pouvoir être facilement transformé en noyau quinonique et hydroquinonique ;
- l'allongement de la chaîne isoprényle devait être effectué par une réaction totalement stéréosélective, car la géométrie des insaturations est toujours E ;
- la méthodologie mise en œuvre devait être aussi convergente que possible avec des réactions chimio, régio et stéréospécifiques optimisées.

Choix du noyau aromatique

Nous avions montré que le 4-méthoxyphénol était le substrat initial le mieux adapté [20] pour entreprendre

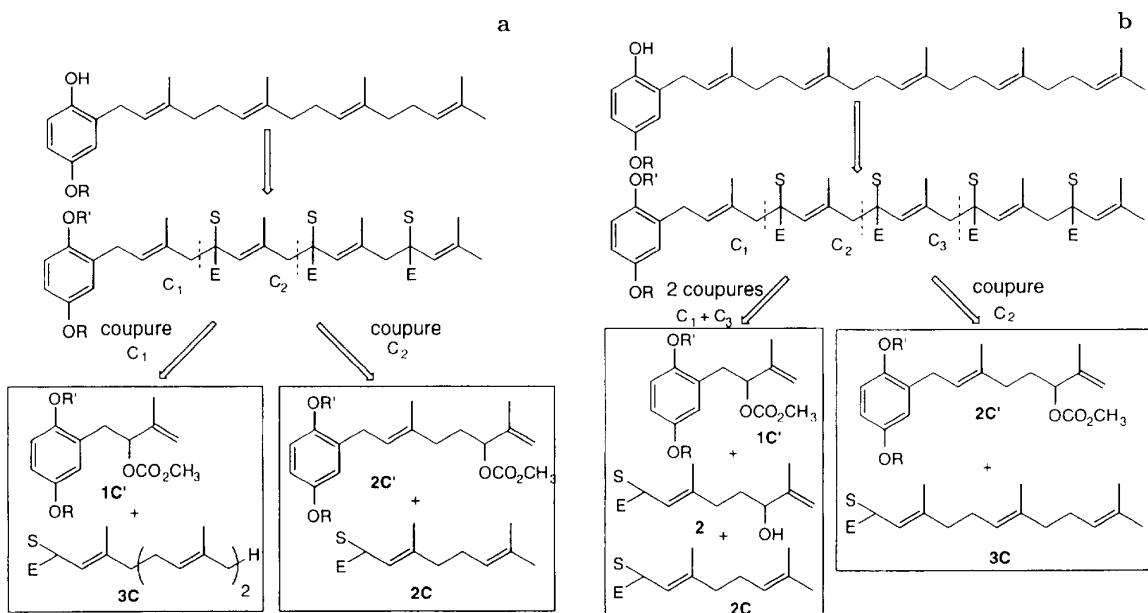


Fig 2. a. Schéma rétrosynthétique d'accès aux tétraprénylhydroquinones. b. Schéma rétrosynthétique d'accès aux pentaprénylhydroquinones.

la synthèse des polyprénylquinones et hydroquinones. En effet, lorsqu'il est porteur d'une chaîne terpéniique en position 2, le 4-méthoxyphénol peut être transformé quantitativement en quinone, par déméthylation oxydative en présence de nitrate de cérium et d'ammonium (CAN), le passage à l'hydroquinone s'effectuant aisément par réduction ultérieure en présence d'hydro-sulfite de sodium [21].

Choix de la méthode d'allongement des chaînes isoprényles

Nous avons choisi et adapté la technique d'elongation des chaînes isoprényles par couplage palladié mise en œuvre par Eren et Keinan [14] pour préparer l'ubiquinone 10.

Choix des molécules intermédiaires

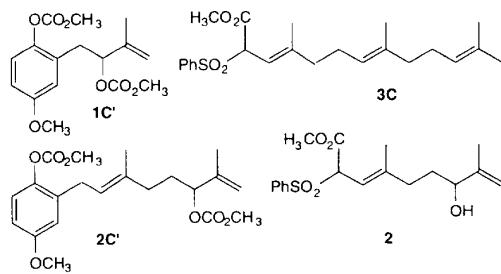
La synthèse des homologues supérieurs ($n = 4-8$) a nécessité, dans un premier temps, la synthèse de plusieurs précurseurs.

Le schéma de rétrosynthèse (fig 2a) appliqué à une chaîne tétraprényle a montré qu'elle pouvait être formée soit à partir des molécules **1C'** et **3C**, soit à partir des molécules **2C'** et **2C** avec une seule réaction de couplage. Sachant que le composé **1C'** était obtenu avec un rendement supérieur à celui de **2C'**, les composées **1C'** et **3C** seront choisis préférentiellement.

Avec une chaîne à cinq motifs isoprényles, les précurseurs pourront être soit **1C'**, **2**, **2C** soit **2C'**, **3C**. Le deuxième choix sera le meilleur car il ne nécessitera que deux précurseurs qui seront assemblés avec une seule réaction de couplage, alors qu'il faudrait trois précurseurs et deux réactions de couplage pour le premier choix (fig 2b).

Avec des schémas rétrosynthétiques similaires, on a pu montrer que les chaînes à motifs isoprényles pairs ($n = 6$ et 8) nécessiteront, comme pour la chaîne à quatre motifs, l'emploi de **1C'** et **3C**, auxquels il faudra ajouter le composé **2** une fois ($n = 6$) et deux fois ($n = 8$) avec, respectivement, deux et trois réactions de couplage. La chaîne à sept motifs isoprényles nécessitera d'employer les précurseurs utilisés pour former la chaîne pentaprényle **2C'** et **3C**, auxquels s'ajouteront le composé **2**, une fois, et deux réactions de couplage.

Finalement pour synthétiser l'ensemble des cinq chaînes polyisopréniques ($n = 4-8$), il sera nécessaire de préparer les quatre précurseurs suivants :



Synthèse des prényl, géranyl, farnésylquinones et hydroquinones

Manners et coll [22] ont réalisé le couplage du chlorure de géranyl sur le 4-méthoxyphénol, avec un rendement de 68 %, par l'intermédiaire de son dérivé sodé obtenu à l'aide de sodium métallique dans l'éther.

Nous avons repris cette réaction (fig 3) en utilisant les bromures de prényl, de géranyl et de farnésyle,

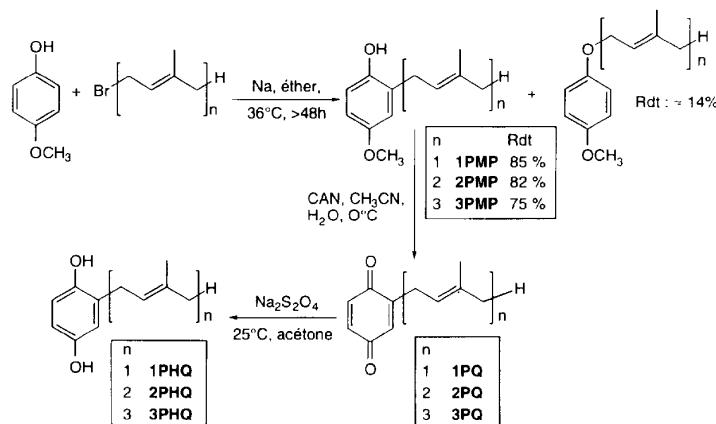


Fig 3. Schéma de synthèse d'accès aux prényl, gérananyl, farnésyl-hydroquinones et quinones.

et nous avons obtenu les produits de couplage avec des rendements optimisés en prolongeant les temps de réaction (48 heures à reflux au lieu de 12 heures) (85 % pour $n = 1$, 82 % pour $n = 2$ et 75 % pour $n = 3$). Il faut signaler que le produit de O -alkylation est toujours formé avec un rendement de l'ordre de 14 %.

Une déméthylation oxydative ultérieure sous l'action du nitrate de cérium et d'ammonium a conduit à la formation des quinones, qui ont ensuite été réduites par l'hydrosulfite de sodium en hydroquinones, ces deux dernières réactions s'effectuant avec des rendements presque quantitatifs.

Préparation des précurseurs **1C'** et **2C'**

L'accès à ces deux molécules a été réalisé en quatre étapes (fig 4) [20].

Dans la première étape, le greffage des bromures de prényle et de géranyle sur le 4-méthoxyphénol a été réalisé dans les conditions décrites au paragraphe précédent.

La deuxième étape a consisté en une réaction d'époxydation à l'aide de l'acide 3-chloroperoxybenzoïque dans le dichlorométhane à 0 °C. Pour le 4-méthoxy-2-prényl-phénol (**1PMP**), l'époxydation a été presque quantitative (Rdt = 96 %).

L'époxydation selective de la double liaison externe du 2-géranyl-4-méthoxyphénol (**2PMP**) nécessite un contrôle très strict du temps de réaction et de la température de la réaction (30 minutes d'addition de l'acide 3-chloroperoxybenzoïque en solution dans le dichlorométhane, puis 15 minutes d'agitation du mélange réactionnel entre -5 et 0 °C). Dans ces conditions, le taux d'époxydation a été de 65 % ; notons que le diène initial n'ayant pas réagi a été totalement récupéré.

Notons que l'hydroxyle phénolique libre n'a géné en rien les réactions d'époxydation. Au cours de la troisième étape, les deux époxydes **1EP** et **2EP** ont été ouverts de façon régiosélective en présence de tris-isopropanolate d'aluminium et à reflux du toluène [23], pour donner les alcools allyliques secondaires **1AL** et **2AL**, avec les rendements respectifs de 92 et de 95 %.

La dernière étape de cette synthèse a permis d'activer la fonction alcool allylique sous forme de carbonate d'allyle à l'aide de chloroformate de méthyle en présence

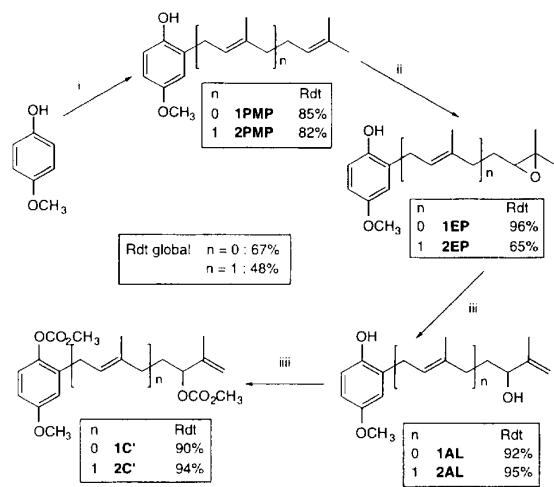


Fig 4. Schéma de synthèse d'accès aux composés **1C'** et **2C'**.

de diéthylaniline et de pyridine. L'hydroxyle phénolique a été simultanément protégé. Après 4 heures à température ambiante, les produits **1C'** et **2C'** ont été obtenus avec des rendements respectifs de 90 et de 94 %.

La synthèse des précurseurs **1C'** et **2C'** à partir du 4-méthoxyphénol comme substrat initial a été réalisée, avec des rendements globaux de 67 % pour le composé **1C'** et de 48 % pour le composé **2C'**.

Préparations des précurseurs **2** et **3C**

La synthèse de ces deux chaînes isoprényles a été réalisée à partir du géraniol ou du farnésol (fig 5).

Dans un premier temps, ces deux alcools ont été transformés en leurs dérivés bromés par action de PBr_3 sur le géraniol et le farnésol à -20 °C dans de l'éther sans observer une quelconque isomérisation [24], avec des rendements de l'ordre de 90 (**2B**) à 95 % (**3B**) [25].

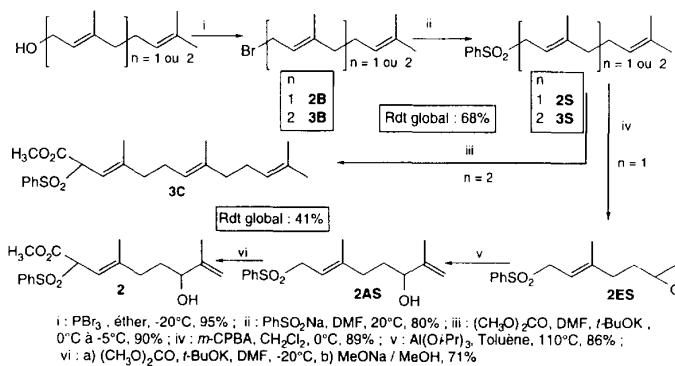


Fig 5. Schéma de synthèse d'accès aux composés **2** et **3C**.

Les deux dérivés bromés ont été ensuite transformés en sulfone à l'aide de benzènesulfinate de sodium en solution dans le diméthylformamide à température ambiante. Les géranylphénylsulfone **2S** et farnésylphénylsulfone **3S** ont été obtenues avec des rendements voisins de 80 %.

La méthoxycarbonylation de **3S** par le carbonate de méthyle dans le DMF en présence de *tert*-butanolate de potassium entre 0 et -5 °C a conduit au précurseur **3C** avec un rendement de 90 %.

L'accès au composé **2**, à partir de la géranylphénylsulfone **2S**, a pu être réalisé par la méthode suivante : époxydation régiosélective de la double liaison externe de la géranylphénylsulfone par l'acide 3-chloroperoxybenzoïque à 0 °C, ouverture régiosélective de l'époxyde par le triisopropanolate d'aluminium au reflux du toluène pour former un alcool allylique secondaire, méthoxycarbonylation du carbone en α de la fonction sulfone par le carbonate de méthyle en présence de *tert*-butanolate de potassium entre 0 et -5 °C dans du DMF. Afin d'éliminer une éventuelle méthoxycarbonylation de l'hydroxyle allylique, le produit brut de la dernière étape a été traité par une solution de méthanolat de sodium dans le méthanol et hydrolysé par du chlorure d'ammonium solide. Les rendements de ces trois réactions ont été successivement de 89, 86 et 71 %.

Finalement, la synthèse des deux précurseurs **3C** et **2**, à partir du géraniol et du farnésol comme produits initiaux, a pu être réalisée avec des rendements globaux respectifs de 68 et de 41 %.

Construction des chaînes polyprényles

La construction des chaînes polyprényles à partir des précurseurs **1C'**, **2C'**, **2** et **3C** a été réalisée par la méthode décrite par Keinan et Eren [14]. Elle a permis de lier les molécules **1C'** et **2C'** aux molécules **2** et **3C** en présence d'une quantité catalytique de palladium (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) suivant un processus régio- et stéréosélectif (fig 6).

Synthèse des chaînes à quatre et cinq motifs prényles (composés **4SE** et **5SE**)

Les composés **1C'** et **2C'** ont été respectivement opposés à **3C** (fig 7).

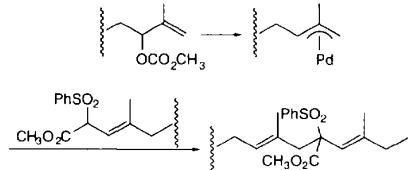


Fig 6. Allongement d'une chaîne isoprényle par couplage palladié.

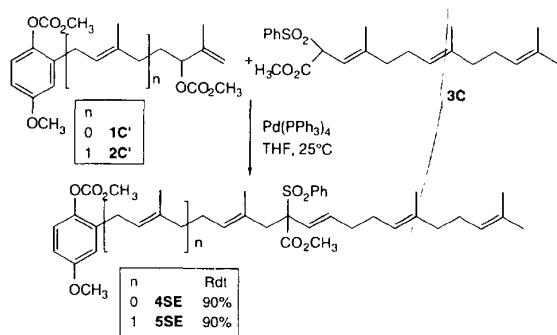


Fig 7. Synthèse des chaînes à quatre et cinq motifs prényles.

Dans le but d'optimiser les rendements (90 %) et de faciliter la purification de **4SE** et **5SE**, un excès de **1C'** et **2C'** (1,5 à 1,8 équiv) a été utilisé.

Synthèse de chaînes à six et sept motifs prényles (**6SE** et **7SE**)

La construction de ces deux chaînes s'est effectuée en plusieurs étapes (fig 8). Les composés **1C'** et **2C'** ont été couplés successivement avec le précurseur **2**, pour donner respectivement les intermédiaires **3CN** et **4CN**. Ces deux molécules ayant des R_f très voisins de celui du composé **2**, il a été nécessaire d'effectuer ces couplages en présence d'un excès de 1,8 à 2 équiv de carbonates allyliques **1C'** et **2C'** par rapport au composé **2**, pour consommer totalement ce dernier. Les rendements des deux réactions ont été respectivement de 90 et 85 %.

Les hydroxyles allyliques de **3CN** et **4CN**, ont ensuite été respectivement activés sous forme de carbonates allyliques **3C'N** et **4C'N**, par addition lente (1 heure) de 1,3 équiv de chloroformate de méthyle,

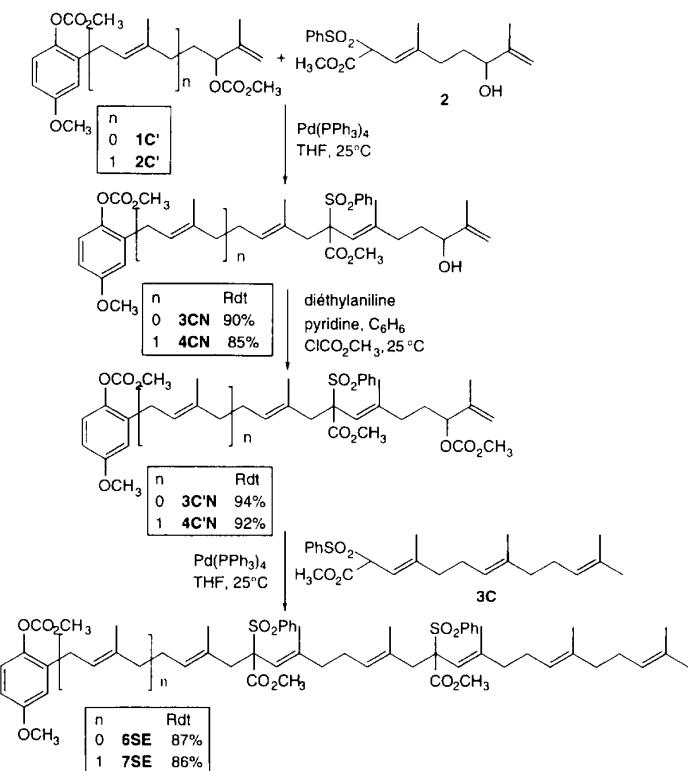


Fig 8. Synthèse de chaînes à six et sept motifs prényles.

en présence de diéthylaniline et de pyridine dans du benzène (Rdt = 94 et 92 %).

Le précurseur **3C** a ensuite été couplé à **3C'N** et **4C'N** en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, en utilisant un excès de 2 équiv de **3C** par rapport aux carbonates **3C'N** et **4C'N**. Après purification, **6SE** et **7SE** ont été obtenus avec des rendements de 87 et 86 %.

Synthèse de la chaîne à huit motifs prényles (**8SE**)

Dans un premier temps, le précurseur **2** (1,5 équiv) a été couplé au composé **3C'N**. Le rendement en produit **5CN** a été de 92 % (fig 9). L'activation de l'hydroxyle allylique de **5CN** a été ensuite effectuée de façon habituelle en présence de chloroformate de méthyle pour donner **5C'N** avec un rendement de 96 %. La formation de la chaîne à huit motifs prényles a été, alors, aisément effectuée par couplage du composé **3C** (1,8 équiv) avec le composé **5C'N** pour donner **8SE** (Rdt = 85 %).

Déméthoxycarbonylation des fonctions esters et carbonates

Il est connu que l'élimination d'une fonction ester fixée sur un carbone porteur d'un autre groupement électroattracteur est simple à réaliser. Une hydrolyse basique ou acide suivie d'un léger chauffage suffit en général à provoquer la décarboxylation. Cependant lorsque le carbone qui porte les deux groupements électroattracteurs est tétrasubstitué, la déalcoxy carbonylation devient plus difficile à maîtriser.

La déméthoxycarbonylation d'esters activés par une réaction de déalkylation de type SN_2 [26–28] a été largement utilisée, en particulier quand le carbone portant le groupement à éliminer est stériquement gêné. La réaction nécessite habituellement le chauffage du substrat dans un solvant aprotique dipolaire en présence d'un nucléophile.

Krapcho [29, 30], qui a développé initialement ce procédé, a employé du chlorure de sodium dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). Johanson [31] et puis Trost [32–34] ont utilisé de l'acétate de tétraméthylammonium dans le DMSO à 130 °C ou dans l'HMPT vers 100 °C. De même, la déalkylation d'esters terpéniques activés par un groupement arylsulfonyle sous l'action d'iodure de lithium ou de cyanure de sodium dans du DMF à 120 °C, a conduit aux composés désirés mais avec des rendements très moyens [35].

Keinan et coll [36] ont développé un procédé basé sur l'utilisation de thiolate comme nucléophile. Ils ont montré que le benzénethiol, associé au carbonate de césum (10 mol%), donnait les résultats les plus intéressants avec des temps de réaction rapides et de très bons rendements.

La réaction proposée par Keinan était parfaitement adaptée à la déméthoxycarbonylation simultanée des fonctions esters des chaînes polyisopréniques des molécules intermédiaires **4–8SE**. Cette méthode avait aussi l'avantage de libérer simultanément l'hydroxyle phénolique protégé sous forme de carbonate. Il faut signaler que la déprotection d'une fonction carbonate fixée sur un noyau aromatique, peut aussi être effectuée

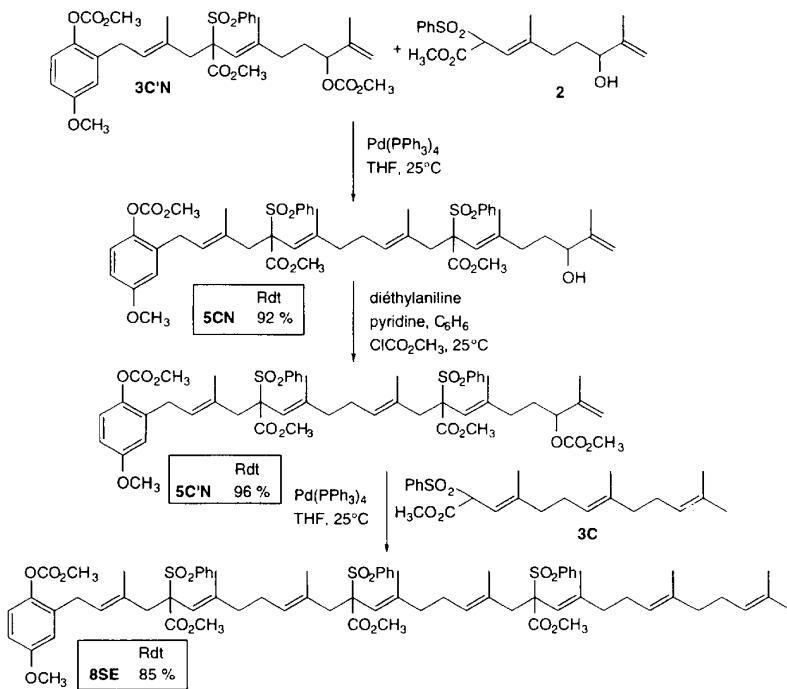


Fig 9. Synthèse de la chaîne à huit motifs prényles.

aisément en milieu aqueux ammoniacal à température ambiante [37].

La réaction a été effectuée avec 2 équiv de benzène-thiol pour chaque fonction ester ou carbonate, et une quantité catalytique de carbonate de césum (5–10 mol%) dans du DMF à 85 °C. L'évolution de la réaction a pu être suivie par RMN ^1H en observant la disparition progressive des pics des méthoxy des fonctions esters et carbonates (fig 10).

Les produits formés **4–8S** ont été obtenus avec des rendements variant entre 82 et 91 %.

Élimination des groupes phénylsulfonyles

Diverses méthodes de désulfonylation des sulfones allyliques ont été proposées. Ainsi, Savoia et coll [38] ont

utilisé le potassium sur graphite comme agent d'élimination et obtenu des alcènes avec transposition de la double liaison. D'autres agents réducteurs ont été utilisés tels que le sodium dans l'éthanol [12], les amalgames sodium/mercure [39], sodium/aluminium ou lithium/aluminium [38, 40], le lithium dans l'éthylamine [38]. Dans tous les cas, une proportion non négligeable de produit transposé ainsi qu'une isomérisation partielle de la double liaison ont été observées.

Par action du borohydrure de sodium (NaBH_4) en présence d'une quantité catalytique de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, la réaction de désulfonylation est par contre totalement régio- et stéréosélective. Cette méthode n'est cependant efficace qu'avec les sulfones allyliques possédant une fonction hydroxyle en α [38, 41]. Le triéthylborohydrure de lithium réducteur plus puissant, associé à du chlorure de bis(diphénylphosphino)propanepalladium

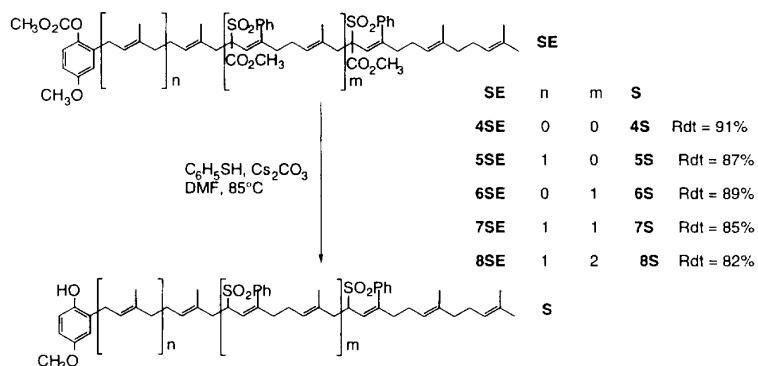


Fig 10. Déméthoxycarbonylation des fonctions esters et carbonates des composés **SE**.

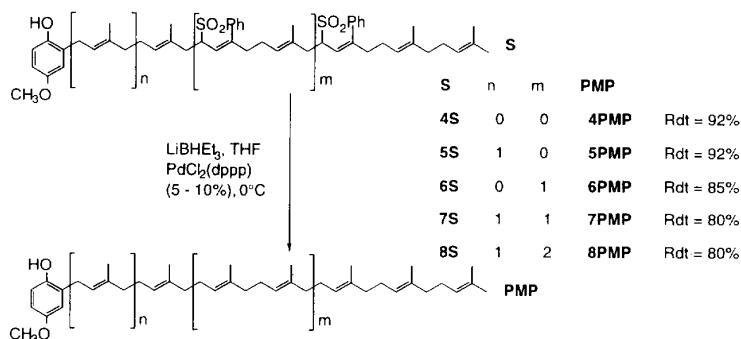


Fig 11. Élimination des groupes phénylsulfonyles des composés S.

(LiBHEt₃/PdCl₂(dppp)), permet de réaliser une désulfonylation totalement régiosélective de sulfones allyliques simples sans modification de la stéréochimie (*E* > 96 %) [42, 43].

Les molécules S précédentes ont été opposées à ce couple de réactifs (1,5 équiv de LiBHEt₃ par groupe sulfone en présence d'une quantité catalytique (5–10 mol%) de PdCl₂(dppp)) dans le THF à 0 °C (fig 11).

Les produits 4–8PMP ont été obtenus avec des rendements variant entre 80 et 92 %.

Accès aux polyisoprényl-quinones et hydroquinones

Nous avions montré [20], que la géranylquinone était aisément obtenue, à partir du 2-géranyl-4-méthoxy-phénol par action du nitrate d'ammonium et de cérium CAN (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆). Ce réactif, qui agit par déméthylation oxydative, a été très utilisé pourachever la synthèse de nombreuses quinones, notamment, l'ubiquinone, la ménquinone, la phylloquinone et l'halénaquinone [21, 44].

La déméthylation oxydative des noyaux 4-méthoxy-phénoliques des composés 4–8PMP a été conduite en utilisant 2,5 équiv de nitrate de cérium et d'ammonium à 0 °C dans un mélange d'eau et d'acétonitrile. Après deux heures de réaction, les quinones 4–8PQ ont été obtenues avec des rendements variant entre 94 et 98 % (fig 12).

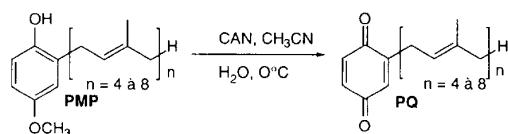


Fig 12. Accès aux polyisoprénylquinones PQ.

Les quinones obtenues ont été réduites en hydroquinones à l'aide d'hydrosulfite de sodium. La méthode est douce et rapide; elle a lieu dans un milieu hydroacétone à 25 °C et est achevée en 30 minutes. Les hydroquinones 4–8PHQ ont été obtenues avec des rendements variant entre 92 et 96 % (fig 13).

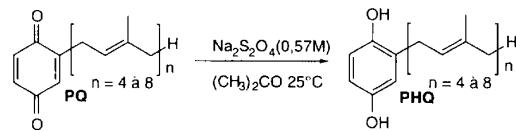


Fig 13. Accès aux polyisoprénylhydroquinones PHQ.

Conclusion

La synthèse des polyisoprénylquinones et hydroquinones contenant 4–8 motifs isoprényles a été réalisée à l'aide des quatre molécules intermédiaires **1C'**, **2C'**, **3C** et **2** qui ont été obtenues respectivement avec des rendements de 67 % (quatre étapes), 70 % (quatre étapes), 70 % (trois étapes) et 41 % (cinq étapes).

Les cinq quinones 4–8PQ ont été synthétisées à partir de ces quatre molécules intermédiaires avec des rendements respectifs de 70 % (quatre étapes), 67 % (quatre étapes), 48 % (six étapes), 46 % (six étapes) et 35 % (huit étapes), les hydroquinones 4–8PHQ ayant nécessité une étape supplémentaire avec un rendement presque quantitatif.

Ces composés sont soumis à des tests biologiques.

Partie expérimentale

Le tétrahydrofurane (THF), après traitement pendant 15 j sur potasse, est distillé sur LiAlH₄ et conservé sur tamis moléculaire. Il est ensuite distillé sur sodium/benzophénone juste avant emploi. Le chlorure de méthylène est distillé sur anhydride phosphorique, et conservé sur tamis moléculaire. L'acétate d'éthyle utilisé en chromatographie sur gel de silice est distillé sur anhydride phosphorique et conservé sur tamis moléculaire. L'hexane utilisé en chromatographie sur gel de silice est distillé sur chlorure de calcium.

Les structures des composés décrits ont été établies grâce à la complémentarité des techniques de résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse et infra-rouge. Les spectres RMN ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Jeol FX 90Q : ¹H (90 MHz), ¹³C (22,5 MHz). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS (référence interne); le solvant utilisé pour tous les spectres est le CDCl₃. Les abréviations utilisées s, sl, d, dd, t, q et m signifient respectivement singulet, singulet large, doublet, doublet de doublet, triplet, quadruplet et multiplet.

Les spectres de masse ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre HP 5989A. L'énergie d'ionisation est de 70 eV et l'intensité du courant dans le filament est de 300 μA.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 1420 ou d'un spectromètre Bruker IFS 45 WHR à transformée de Fourier. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} .

Les analyses centésimales ont été effectuées par les services de microanalyse du CNRS de Vernaison (France); (Calc pour Calculé et Tr pour Trouvé).

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck Art 5735 et les produits préparés ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice Merck Kieselgel 60 Art 7734 ou 9385.

Les réactions sont effectuées, en général, sous atmosphère d'azote dans un ballon muni d'un agitateur mécanique ou magnétique, d'une sonde de température, d'un réfrigérant et d'une ampoule isobare.

4-Méthoxy-2-(3-méthylbut-2-ényl)phénol **1PMP**

Il a été préparé selon [20].

2-(3,7-Diméthylocta-2,6-diényl)-4-méthoxyphénol **2PMP**

Le mode opératoire est identique au précédent, avec 3,1 g de 4-méthoxyphénol (25 mmol), 1,15 g de sodium (50 mmol), 5,42 g de bromure de géranyle (25 mmol). On obtient 5,33 g (Rdt = 82 %) de **2PMP** (huile jaune).

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,67 (m; 3H; Ar); 5,31 (t; J = 7,2 Hz; 1H; CH=); 5,08 (sl; 1H; CH=); 3,73 (s; 3H; OCH₃); 3,32 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH₂); 2,07 (m; 4H; 2CH₂); 1,74, 1,67, 1,59 (3s; 9H; 3CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 153,9 (C_{Ar}OCH₃); 148,2 (C_{Ar}OH); 138,2, 135,3 (2C_q); 128,1 (C_{qAr}); 124,5, 121,5 2(CH=); 116,3, 115,5, 112,1 (3CH_{Ar}); 55,5 (OCH₃); 39,7, 29,9, 26,6 (3CH₂); 25,6, 17,6, 16,0 (CH₃).

4-Méthoxy-2-(3,7,11-triméthylododéca-2,6,10-triényl)phénol **3PMP**

Le mode opératoire est identique au précédent, avec 3,1 g de 4-méthoxyphénol (25 mmol), 1,15 g de sodium (50 mmol), 7,12 g de bromure de farnésyle (25 mmol). On obtient 6,15 g (Rdt = 75 %) de **3PMP** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 420; 2 960-2 850; 1 680; 1 600-1 450; 1 200; 800 cm^{-1} .

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,67 (m; 3H; Ar); 5,70 (t; J = 7,0 Hz; 1H; CH=); 5,08 (m; 2H; 2CH=); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 3,31 (d; J = 7,0 Hz; 2H; CH₂); 2,07-1,99 (m; 8H; 4CH₂); 1,75, 1,67, 1,59 (3s; 12H; 4CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 153,8 (C_{Ar}OCH₃); 148,4 (C_{Ar}OH); 138,4, 135,5, 131,1 (3C_q) 128,2 (C_{qAr}); 124,5, 123,8, 121,7 (3CH=); 116,4, 115,5, 112,3 (3CH_{Ar}); 55,5 (OCH₃); 39,7, 29,9, 26,6 (5CH₂); 25,6, 17,6, 16,1, 16,0 (4CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 328 (M⁺, 23); 191 (15); 137 (44); 69 (62); 41 (100).

2-(2,3-Époxy-3-méthylbutyl)-4-méthoxyphénol **1EP**

Il a été préparé selon [20].

2-(6,7-Époxy-3,7-diméthyloctyl)-4-méthoxyphénol **2EP**

Le mode opératoire est identique au précédent, avec 3,4 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque à 70 %, 3,12 g de **2PMP** et un temps d'agitation de 15 min. On obtient 2,15 g (Rdt = 65 %) de **2EP** (huile jaune), et on récupère 1,09 g (Rdt = 35 %) de produit de départ **2PMP**.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,69 (m; 3H; Ar); 5,35 (t; J = 7,5 Hz; 1H; CH=); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 3,32 (d; J = 7,5 Hz; 2H; CH₂); 2,72 (t; J = 6,2 Hz; 1H; CHO); 2,22 (m; 2H; CH₂CH); 1,77 (m; 5H; CH₂ et CH_{3int}); 1,28, 1,26 (2s; 6H; 2CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 153,8 (C_{Ar}OCH₃); 147,4 (C_{Ar}OH); 132,8 (C_{qAr}); 124,1 (C_q); 122,6 (CH=); 116,5, 115,9, 112,1 (3CH_{Ar}); 63,3 (CHO); 58,4 (C_qO); 55,8 (OCH₃); 36,5, 29,7, 27,4 (3CH₂); 24,8, 18,8, 16,2 (3CH₃).

2-(2-Hydroxy-3-méthylbut-3-ényl)-4-méthoxyphénol **1AL**

Il a été préparé selon [20].

2-(6-Hydroxy-3,7-diméthylocta-2,7-diényl)-4-méthoxyphénol **2AL**

Le mode opératoire est identique à celui de **1AL**, avec 3,5 g de **2EP** (12,7 mmol) dans 50 mL de toluène, 2,85 g d'isopropanolate d'aluminium (13,9 mmol). On obtient 2,97 g (Rdt = 85 %) de **2AL** (huile jaune).

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,76-6,67 (m; 3H; Ar); 5,35 (t; J = 7 Hz; 1H; CH=); 4,92 (s; 1H; CH₂=); 4,83 (s; 1H; CH₂=); 4,04 (t; J = 6 Hz; 1H; CHO); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 3,32 (d; J = 7 Hz; 2H; CH₂); 2,17-2,04 (m; 4H; 2CH₂); 1,77, 1,72 (2s; 6H; CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 153,8 (C_{Ar}OCH₃); 148,3 (C_{Ar}OH); 147,5 (C_{qAr}); 137,6, 128,5 (2C_q); 122,3 (CH=); 116,3, 115,9, 112,2 (3CH_{Ar}); 111,1 (CH₂=); 77,5 (CHO); 55,8 (OCH₃); 35,9, 33,2, 29,7 (3CH₂); 17,7, 16,3 (2CH₃).

2-{2-[(Méthoxycarbonyl)oxy]-3-méthylbut-3-ényl}-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène **1C'**

Il a été préparé selon [20].

2-{6-[(Méthoxycarbonyl)oxy]-3,7-diméthylocta-2,7-diényl}-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène **2C'**

Le mode opératoire est identique à celui de **1C'** avec 2,45 g de **2AL** (8,89 mmol) dans 60 mL de benzène, 1,4 mL de diéthylaniline (8,89 mmol), 0,14 mL de pyridine (1,78 mmol), 1,46 mL de chloroformate de méthyle (19 mmol). On obtient 3,17 g (Rdt = 91 %) de **2C'** (huile jaune).

IR (KBr) : 2 960-2 850; 1 760; 1 650 cm^{-1} .

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 7,06-6,67 (m; 3H; Ar); 5,25 (t; J = 7,1 Hz; 1H; CH=); 5,15 (m, 1H, CHO); 4,97, 4,91 (2s; 2H; CH₂=); 3,87, 3,77 (2s; 6H; 2CO₂CH₃); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 3,29 (d; J = 7,1 Hz; 2H; CH₂); 1,97-1,81 (m; 4H; 2CH₂); 1,72, 1,69 (2s; 6H; 2CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 157,6 (C=O; CO₂CH_{3Ar}); 155,3 (C=O; CO₂CH₃); 154,6 (C_{Ar}OCH₃); 143,1 (C_{Ar}OH); 142,7 (C_q); 136,0 (C_{qAr}); 134,4 (C_q); 122,5 (CH=); 121,9, 115,4, 113,6 (3CH_{Ar}); 111,8 (CH₂=); 81,3 (CHO); 55,5, 55,3 (2OCH₃; 2OCO₂CH₃); 54,6 (OCH₃; Ar); 35,2, 31,0, 28,8 (3CH₂); 17,8, 16,2 (2CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 392 (M⁺, 10); 350 (7); 195 (11); 137 (100); 121 (53); 59 (35); 41 (23).

1-Bromo-3,7,11-triméthylododéca-2,6,10-triène (bromure de farnésyle) **3B**

Il a été préparé selon [20].

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 5,50 (t; 1H; J = 7,2 Hz; $\text{CH}=$); 5,09 (sl; 2H; 2 $\text{CH}=$); 3,98 (d; J = 6,4 Hz; 2H; CH_2); 2,03 (sl; 8H; 4 CH_2); 1,68, 1,60 (s; 12H; 4 CH_3).

1-(Benzènesulfonyl)-3,7,11-triméthyldodéca-2,6,10-triène 3S

Il a été préparé selon [20].

2-(Benzènesulfonyl)-4,8,12-triméthyltridéca-3,7,11-triène de méthyle 3C

Il a été préparé selon [20].

1-Bromo-3,7-diméthyocta-2,6-diène 2B

Le mode opératoire est identique à celui de **3B** avec 15,42 g de géraniol (100 mmol) dans 150 mL d'éther anhydre, 4,33 g de tribromure de phosphore (50 mmol). On obtient 20,6 g (Rdt = 95 %) de **2B** sous forme d'une huile jaune clair qui se révèle pure à la RMN.

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 5,54 (t; 1H; J = 8,6 Hz; $\text{CH}=$); 5,09 (sl; 1H; $\text{CH}=$); 3,95 (d; J = 8,6 Hz; 2H; CH_2); 2,03 (s; 4H; 2 CH_2); 1,74, 1,65, 1,60 (3s; 9H; 3 CH_3).

1-(Benzènesulfonyl)-3,7-diméthyocta-2,6-diène 2S

Le mode opératoire est identique à celui de **3S** avec 4,92 g de benzènesulfinate de sodium (30 mmol) dans 90 mL de DMF anhydre, 5,42 g de bromure de géranyle (25 mmol) **2B**. On obtient 5,56 g (Rdt = 80 %) de **2S** (huile jaune).

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,9-7,5 (m; 5H; ArS); 5,19 (t; J = 7,8 Hz, 1H; $\text{CH}=$), 5,05 (sl; 1H; $\text{CH}=$); 3,81 (d; J = 7,8 Hz; 2H; CH_2); 2,01 (sl; 4H; 2 CH_2); 1,67, 1,58, 1,32 (3s; 9H; 3 CH_3).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 145,9 (C_{Ar}S); 139,1 (C_q); 133,5 ($\text{CH}=$; ArS); 131,1 (C_q); 129,0, 128,5 (4C_{Ar}); 123,7, 110,7 (2 $\text{CH}=$); 56,0 (CH₂S); 39,6, 26,2 (2 CH_2); 25,6, 17,6, 16,1 (3 CH_3).

1-(Benzènesulfonyl)-6,7-époxy-3,7-diméthyoct-2-ène 2ES

Le mode opératoire est identique à celui de **1EP** avec 9,58 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque à 70 % (40,2 mmol) dans 100 mL de CH_2Cl_2 , 9,73 g de **2S** (35 mmol) dans 100 mL de CH_2Cl_2 . On obtient 9,15 g (Rdt = 89 %) de **2ES** (huile jaune).

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 8,03-7,53 (m; 5H; C₆H₅); 5,24 (t; J = 7,5 Hz; 1H; $\text{CH}=$); 3,82 (d; J = 7,5 Hz; 2H; CH_2 S); 2,67 (t; J = 6,6 Hz; 1H; CHO); 2,16 (m; 2H; CH_2); 1,76-1,60 (m; 2H; CH_2); 1,37 (s; 3H; CH₃); 1,30 (s; 3H; CH₃); 1,25 (s; 3H; CH₃).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 145,4 (C_{Ar}S); 138,7 (C_q); 133,6 (CH_{Ar}); 129,0 (2C_{Ar}); 128,3 (2C_{Ar}); 110,9 (CH=); 63,6 (CHO); 58,4 (C_qO); 55,9 (CH₂S); 36,3 (CH₂); 27,0 (C); 24,7 (CH₃); 18,6 (CH₃); 16,1 (CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 294 (M⁺, 22); 153 (19); 71 (53); 43 (100).

8-(Benzènesulfonyl)-2,6-diméthyocta-2,7-dién-3-ol 2AS

Le mode opératoire est identique à celui de **1AL** avec 8,82 g (30 mmol) de **2ES** dans 100 mL de toluène, 6,74 g

(33 mmol) d'isopropanolate d'aluminium. On obtient 7,68 g (Rdt = 86 %) de **2AS** (huile jaune).

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,90-7,50 (m; 5H; ArS); 5,19 (t; J = 7,6 Hz; 1H; $\text{CH}=$); 4,91, 4,77 (2s; 2H; 2 CH_2 =); 4,01 (t; J = 7,2 Hz; 1H; CHO); 3,82 (d; J = 7,6 Hz; 1H; CH₂S); 2,10-1,97 (m; 4H; 2 CH_2); 1,67, 1,26 (2s; 6H; 2 CH_3).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 147,4 (C_q); 146,6 (C_{Ar}S); 139,1 (C_q); 134,1, 129,5, 128,9 (5C_{Ar}); 111,3 (CH₂=); 110,9 (CH=); 74,9 (CHO); 56,3 (CH₂S); 36,0, 33,3 (2CH₂); 18,0, 16,5 (2CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 294 (M⁺, 20); 276 (18); 135 (100); 93 (74); 41 (43).

2-(Benzènesulfonyl)-7-hydroxy-4,8-diméthylnona-3,8-diène de méthyle 2

Le mode opératoire est identique à celui de **3C**, avec 15 mL de carbonate de diméthyle et 4,3 g de **2AS** (14,6 mmol) dans 75 mL de DMF anhydre. Le mélange est refroidi à -3 °C, on ajoute 5,1 g de *tert*-butanolate de potassium (45,4 mmol) pendant 30 min et on laisse le mélange sous agitation à 0 °C pendant 30 min. On hydrolyse ensuite par 450 mL d'une solution aqueuse de NH₄Cl (15 g). La phase aqueuse est extraite avec 5 fois 60 mL d'éther isopropylique. La phase organique extraite est successivement lavée à l'eau, à l'eau salée et séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, le résidu est ajouté à une solution de 130 mg de sodium dans 75 mL de méthanol anhydre. Après une nuit d'agitation, on ajoute 0,45 g de NH₄Cl solide. Après évaporation du méthanol, le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant acétate d'éthyle/hexane 30:70). On obtient 3,75 g (Rdt = 71 %) de **2** (huile).

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,91-7,54 (m; 5H; Ar); 5,35 (d; J = 10,7 Hz; 1H; $\text{CH}=$); 4,95 (s; 1H; CH₂=); 4,84 (2s; 1H; CH₂=); 4,82 (d; J = 10,7 Hz; 1H; CHS); 4,02 (t; J = 6,2 Hz; 1H; CHO); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 2,10-2,03 (m; 4H; 2 CH_2); 1,72, 1,53 (2s; 6H; 2CH₃).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 165,5 (C=O; CO₂CH₃); 147,7 (C_q); 147,5 (C_{Ar}S); 137,5 (C_q); 134,3, 129,5, 129,0 (5C_{Ar}); 112,1 (CH₂=); 110,9 (CH=); 74,9 (CHO); 70,3 (CHS); 53,0 (OCH₃); 35,8, 32,9 (2CH₂); 17,6, 16,9 (2CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 352 (M⁺, 5); 211 (16); 179 (92); 161 (24); 133 (78); 77 (87); 43 (100); 41 (80).

2-[(2E,6E)-5-(Benzènesulfonyl)-10-hydroxy-5-(méthoxycarbonyl)-3,7,11-triméthyldodéca-2,6,11-triényl]-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène 3CN

Dans un tube de Schlenk de 50 mL, sous atmosphère d'azote, on dissout 1,98 g de **1C'** (6,12 mmol) et 1,2 g (3,4 mmol) de **2** dans 15 mL de THF, puis, on ajoute 190 mg de Pd(PPh₃)₄ (0,17 mmol). Après une nuit d'agitation, (l'évolution de la réaction est suivie par RMN ^1H en observant l'apparition d'un système AB entre 3,10 et 2,95 ppm attribué aux deux protons non équivalents du motif CH₂ en α du carbone qui porte les deux groupements électroattracteurs. L'intégration de ce motif comparée à celle du motif phényle du groupement phénylsulfonyle permet d'évaluer la consommation de **2** par rapport à la formation de **3CN**. On hydrolyse par une solution saturée de NH₄Cl. La phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 , la phase organique est séchée sur MgSO₄, puis concentrée sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/hexane (40:60)). On obtient 1,88 g (Rdt = 92 %) de **3CN** (huile orange).

IR (KBr) : 3 580; 3 060; 2 950–2 855; 1 755; 1 740; 1 645; 1 605–1 440; 1 380–1 300; 1 260; 1 200–1 040 cm^{-1} .

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,88–7,46 (m; 5H; ArSO_2); 6,88–6,64 (m; 3H; Ar); 5,38 (sl; 1H; $\text{CH}=$); 5,30 (t; J = 7,7 Hz; 1H; $\text{CH}=$); 3,98 (t; J = 6,0 Hz; 1H; CHO); 3,85 (s; 3H; OCO_2CH_3); 3,75 (s; OCH_3); 3,60 (s; CO_2CH_3); 3,19 (d; J = 7,7 Hz; 2H; CH_2); 3,04 (m; 2H; CH_2); 2,13–1,94 (m; 4H; 2 CH_2); 1,67, 1,44 (2s; 6H; 2 CH_3).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 168,3 (C=O ; CO_2CH_3); 157,7 (C=O ; OCO_2CH_3); 154,5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCH}_3$); 147,4 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCO}_2\text{CH}_3$); 146,6 (C_{ArS}); 142,9, 137,4 (2 C_{q}); 133,8 (CH_{ArS} et C_{q}); 131,4 (C_{qAr}); 130,9, 128,4 (4 CH_{ArS}); 126,6, 122,4 (2 $\text{CH}=$); 117,6, 115,4, 111,9 (3 CH_{Ar}); 110,9 ($\text{CH}_2=$); 77,6 (C_{q} ; CSO_2Ph); 74,9 (CHO); 55,6 (OCH_3); 55,3 (OCH_3 ; OCO_2CH_3); 52,5 (OCH_3 ; CO_2CH_3); 42,5, 37,8, 32,9, 28,6 (4 CH_2); 18,4, 17,7, 17,3 (3 CH_3).

SM m/z (intensité relative) : 600 (M^+ , 5); 459 (23); 427 (16); 409 (14); 235 (53); 195 (69); 121 (74); 43 (100); 41 (50).

2- $\{(2E,6E)-5-(\text{Benzènesulfonyl})-5-(\text{méthoxycarbonyl})-10-[(\text{méthoxycarbonyl})\text{oxy}]-3,7,11-\text{triméthylododéca-2,6,11-triényl}\}-2-[(\text{méthoxycarbonyl})\text{oxy}]-4-\text{méthoxybenzène } \mathbf{3C'N}$

Le mode opératoire est identique à celui de **1C'** avec 2,12 g (3,533 mmol) de **3CN** dans 17 mL de benzène, 0,65 mL (4,12 mmol) de diéthylaniline, 0,06 mL (0,76 mmol) de pyridine, 0,75 mL (9,207 mmol) de chloroformate de méthyle. On obtient 2,05 g (Rdt = 90 %) de **3C'N** (huile jaune).

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,87–7,46 (m; 5H; ArS); 6,94–6,65 (m; 3H; Ar); 5,39 (sl; 1H; $\text{CH}=$); 5,3 (t; J = 7,3 Hz; 1H; $\text{CH}=$); 4,98 (t; J = 6,5 Hz; 1H; CHOCO_2); 4,97, 4,93 (2s; 2H; $\text{CH}_2=$); 3,83, 3,74 (2s; 9H; OCH_3 et OCO_2CH_3); 3,60 (s; 3H; CO_2CH_3); 3,2 (d; J = 7,3 Hz; 2H; CH_2); 2,05–2,00 (m; 4H; 2 CH_2); 1,69, 1,44 (2s; 9H; 3 CH_3).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 168,3 (C=O ; CO_2CH_3); 157,8, 155,3 (C=O ; OCO_2CH_3); 154,6 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCH}_3$); 145,6 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCO}_2\text{CH}_3$); 142,9 (C_{ArS}); 142,4, 137,5 (2 C_{q}); 133,9 (CH_{ArS}); 133,7 (C_{q}); 131,4 (C_{qAr}); 130,9, 128,5 (4 CH_{ArS}); 126,7, 122,5 (2 $\text{CH}=$); 117,9, 115,4, 113,6 (3 CH_{Ar}); 111,9 ($\text{CH}_2=$); 80,9 ($\text{CHOCO}_2\text{CH}_3$); 77,6 (C_{q} ; CSO_2Ph); 55,6 (OCH_3); 55,4, 54,6 (2 OCH_3 ; OCO_2CH_3); 52,6 (OCH_3 ; CO_2CH_3); 42,3, 37,3, 30,7, 28,7 (4 CH_2); 18,5, 17,8, 17,3 (3 CH_3).

SM m/z (intensité relative) : 658 (M^+ , 5); 517 (8); 441 (9); 409 (28); 381 (13); 249 (15); 195 (60); 121 (58); 91 (58); 59 (100).

Anal calc pour $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_{11}\text{S}$: C, 61,99; H, 6,43. Tr : C, 61,71; H, 6,36.

2- $\{(2E,6E,10E)-9-(\text{Benzènesulfonyl})-14-\text{hydroxy}-9-(\text{méthoxycarbonyl})-3,7,11,15-\text{tétraméthylhexadéca-2,6,10,15-tétraényl}\}-1-[(\text{méthoxycarbonyl})\text{oxy}]-4-\text{méthoxybenzène } \mathbf{4CN}$

Le mode opératoire est identique à celui de **3CN**, avec 0,5 g de **2C'** (1,27 mmol) et 0,58 g de **2** (1,66 mmol) dans 7 mL de THF, 74 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,063 mmol; 5 mol%). On obtient 0,7 g (Rdt = 83 %) de **4CN** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 580; 3 060; 2 950–2 855; 1 755; 1 740; 1 645; 1 605–1 440; 1 380–1 300; 1 200–1 040 cm^{-1} .

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,87–7,50 (m; 5H; ArS); 7,03–6,71 (m; 3H; Ar); 5,37–5,10 (m; 3H; 3 $\text{CH}=$); 4,93 (s; 1H; $\text{CH}_2=$); 4,87 (s; 1H; $\text{CH}_2=$); 4,01 (t; J = 6,0 Hz;

1H; CHO); 3,87 (s; 3H; OCO_2CH_3); 3,75 (s; OCH_3); 3,66 (s; CO_2CH_3); 3,24 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH_2); 3,08–2,87 (m; 6H; 3 CH_2); 2,10–1,99 (m; 4H; 2 CH_2); 1,71, 1,65, 1,57, 1,48 (s; 3H; 4 CH_3).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 168,3 (C=O ; CO_2CH_3); 157,7 (C=O ; OCO_2CH_3); 154,5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCH}_3$); 147,6 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCO}_2\text{CH}_3$); 146,6 (C_{ArS}); 142,9, 137,4 (2 C_{q}); 133,8 (CH_{ArS} et C_{q}); 131,4 (C_{qAr}); 130,9, 128,4 (4 CH_{ArS}); 126,6, 122,4 (2 $\text{CH}=$); 117,6, 115,4, 111,9 (3 CH_{Ar}); 110,9 ($\text{CH}_2=$); 77,6 (C_{q} ; CSO_2Ph); 74,9 (CHO); 55,6 (OCH_3); 55,3 (OCH_3 ; OCO_2CH_3); 52,5 (OCH_3 ; CO_2CH_3); 42,5, 37,8, 32,9, 28,6, 26,6 (6 CH_2); 18,5, 17,5, 16,8, 16,0 (4 CH_3).

SM m/z (intensité relative) : 668 (M^+ , 1); 526 (5); 495 (5); 467 (1); 456 (12); 303 (17); 195 (74); 175 (87); 142 (25); 137 (16); 121 (87); 77 (89); 69 (41); 43 (100); 18 (25).

2- $\{(2E,6E,10E)-9-(\text{Benzènesulfonyl})-9-(\text{méthoxy-carbonyl})-14-[(\text{méthoxycarbonyl})\text{oxy}-3,7,11,15-\text{tétraméthylhexadéca-2,6,10,15-tétraényl}\}-1-[(\text{méthoxycarbonyl})\text{oxy}]-4-\text{méthoxybenzène } \mathbf{4C'N}$

Le mode opératoire est identique à celui de **1C'** avec 0,65 g de **4CN** (0,973 mmol) dans 17 mL de benzène, 0,973 mmol (0,154 mL) de diéthylaniline, 0,189 mmol (0,015 mL) de pyridine, 2,08 mmol (0,16 mL) de chloroformate de méthyle. On obtient 0,67 g (Rdt = 95 %) de **4C'N** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 060; 2 950–2 855; 1 755; 1 740; 1 645; 1 605–1 440; 1 380–1 300; 1 260; 1 200–1 040 cm^{-1} .

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,86–7,50 (m; 5H; ArSO_2); 7,03–6,71 (m; 3H; Ar); 5,34–5,10 (m; 3H; 3 $\text{CH}=$); 4,99–4,94 (m; 1H; $\text{CHOCO}_2\text{CH}_3$); 4,99, 4,94 (2s; 2H; $\text{CH}_2=$); 3,87, 3,78 (2s; 6H; OCO_2CH_3); 3,75 (s; OCH_3); 3,67 (s; CO_2CH_3); 3,24 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH_2); 3,15 (d; J = 13,5 Hz; 1H; CH_2); 2,90 (d; J = 13,5 Hz; 1H; CH_2); 2,15–1,99 (m; 8H; 4 CH_2); 1,72, 1,65, 1,56, 1,45 (4s; 12H; 4 CH_3).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 168,3 (C=O ; CO_2CH_3); 157,7 (C=O ; OCO_2CH_3); 155,2 (C=O ; OCO_2CH_3); 154,6 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OCH}_3$); 146,5 ($\text{CHOCO}_2\text{CH}_3$); 145,5, 142,4, 137,5, 136,7, 134,4 (4 C_{q}); 134,3 (CH_{ArS}); 131,4 (C_{qAr}); 129,6, 129,0 (4 CH_{ArS}); 128,5, 122,5, 121,5 (3 $\text{CH}=$); 118,3, 115,5 (2 CH_{Ar}); 113,0 ($\text{CH}_2=$); 111,7 (CH_{Ar}); 80,8 ($\text{CHOCO}_2\text{CH}_3$); 77,6 (C_{q} ; CSO_2Ph); 55,5 (OCH_3); 55,3, 54,6 (2 OCH_3 ; 2 OCO_2CH_3); 52,5 (OCH_3 ; CO_2CH_3); 42,7 (CH_2); 39,2, 37,3, 30,4, 28,7, 26,8 (6 CH_2); 18,6, 17,8, 17,2, 16,8 (4 CH_3).

SM m/z (intensité relative) : 726 (M^+ , 1); 584 (1); 477 (3); 449 (2); 303 (9); 249 (9); 195 (49); 142 (30); 137 (34); 121 (87); 91 (68); 77 (100); 69 (28); 41 (32); 18 (25).

2- $\{(2E,6E,10E,14E,18E)-5,13-\text{Bis}(\text{benzènesulfonyl})-18-\text{hydroxy}-5,13-\text{bis}(\text{méthoxycarbonyl})-3,7,11,15,19-\text{pentaméthylcosa-2,6,10,14,19-penta-ényl}\}-1-[(\text{méthoxycarbonyl})\text{oxy}]-4-\text{méthoxybenzène } \mathbf{5CN}$

Le mode opératoire est identique à celui de **3CN**, avec 0,45 g (0,68 mmol) de **3C'N** et 0,313 g de **2** (0,89 mmol) dans 7 mL de THF, 40 mg (0,034 mmol; 5 mol%) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. On obtient 0,57 g (Rdt = 90 %) de **5CN** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 520; 3 060; 2 950–2 855; 1 755; 1 730; 1 645; 1 600–1 440; 1 380–1 300; 1 260; 1 200–1 040 cm^{-1} .

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,84–7,45 (m; 5H; ArS); 7,01–6,66 (m; 3H; Ar); 5,38–5,15 (m; 4H; 4 $\text{CH}=$); 4,94, 4,84 (2s; 2H; $\text{CH}_2=$); 4,04 (t; J = 6,0 Hz; 1H; CHO); 3,86 (s; 3H; OCO_2CH_3); 3,75 (s; OCH_3); 3,67 (s; CO_2CH_3); 3,20 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH_2); 3,1–2,93

(m; 4H; 2CH₂); 2,12–1,95 (m; 8H; 4CH₂); 1,71, 1,66, 1,61, 1,48 (5s; 15H; 5CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 168,3 (2C=O; 2CO₂CH₃); 157,7 (C=O; OCO₂CH₃); 154,5 (C_{Ar}OCH₃); 147,5 (C_{Ar}OCO₂CH₃); 146,7, 146,4 (2C_{Ar}S); 142,9, 137,3 (2C_q); 133,9 (2CH_{ArS}); 133,6 (C_q); 131,4 (C_{qAr}); 130,9 (4CH_{ArS}); 129,9 (C_q); 129,5 (CH=); 128,5 (4CH_{ArS}); 126,7, 122,5, 117,9 (3CH=); 117,6, 115,4, 111,9 (3CH_{Ar}); 110,9 (CH₂=); 77,1 (2C_q; 2CSO₂Ph); 74,8 (CHO); 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃; OCO₂CH₃); 52,6 (2OCH₃; 2CO₂CH₃); 43,1, 42,7, 41,3, 37,8, 33,1, 28,6, 26,6 (7CH₂); 20,9, 18,5, 17,7, 17,3, 17,1 (5CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 934 (M⁺, 1); 759 (1); 650 (1); 618 (1); 586 (1); 650 (1); 534 (1); 519 (1); 494 (5); 409 (1); 395 (2); 373 (7); 249 (2); 195 (24); 142 (25); 121 (15); 109 (16); 91 (30); 77 (100); 69 (24); 41 (29); 29 (23); 18 (26).

2-{(2E,6E,10E,14E,19E)-5,13-Bis(benzènesulfonyl)-5,13-bis(méthoxycarbonyl)-18-[(méthoxycarbonyl)oxy]-3,7,11,15,19-pentaméthylcosa-2,6,10,14,19-pentaényl}-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène **5C'N**

Le mode opératoire est identique à celui de **1C'** avec 0,55 g de **5CN** (0,588 mmol) dans 17 mL de benzène, 90 mg de *N,N*-diéthylaniline (0,588 mmol), 9 mg (0,11 mmol) de pyridine, 0,097 mL de chloroformiate de méthyle (1,25 mmol). On obtient 0,56 g (Rdt = 96 %) de **5C'N** (huile jaune).

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 7,86–7,45 (m; 5H; ArSO₂); 7,01–6,66 (m; 3H; Ar); 5,36–5,10 (m; 4H; 4CH=); 5,15 (m, 1H; CHCO₂CH₃); 5,01, 4,91 (2s; 2H; CH₂=); 3,86 (s; 3H; OCO₂CH₃); 3,83 (s; 3H; OCO₂CH₃); 3,75 (s; OCH₃); 3,67 (s; CO₂CH₃); 3,21 (d; *J* = 7,2 Hz; 2H; CH₂); 3,10–2,93 (m; 4H; 2CH₂); 2,12–1,95 (m; 8H; 4CH₂); 1,71, 1,66, 1,61, 1,45 (4s; 12H; 4CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 168,3 (2C=O; 2CO₂CH₃); 157,7 (C=O; OCO₂CH₃); 155,5 (C=O; OCO₂CH₃); 154,5 (C_{Ar}OCH₃); 146,5 (C_{Ar}OCO₂CH₃); 145,7 (C_{Ar}S); 145,4 (C_{Ar}S); 142,6 (C_q); 137,5 (C_q); 133,7 (2CH_{ArS}); 133,5 (C_q); 131,4 (C_{qAr}); 130,9 (4CH_{ArS}); 129,9 (C_q); 129,5 (CH=); 128,5 (4CH_{ArS}); 126,7 (CH=); 122,5 (CH=); 117,9 (CH=); 117,6 (CH_{Ar}); 115,4 (CH_{Ar}); 111,9 (CH_{Ar}); 110,9 (CH₂=); 77,1 (2C_q; 2CSO₂Ph); 74,8 (CHO); 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃; OCO₂CH₃); 52,6 (2OCH₃; 2CO₂CH₃); 43,1, 42,7, 41,3, 37,8, 33,1, 28,6, 26,6 (7CH₂); 20,9, 18,5, 17,7, 17,3, 17,1 (5CH₃).

Anal calc pour C₅₂H₆₄O₁₅S₂ : C, 62,88; H, 6,5. Tr : C, 63,36; H, 6,73.

2-{(2E,6E,10E)-5-(Benzènesulfonyl)-5-(méthoxy-carbonyl)-3,7,11,15-tétraméthylhexadéca-2,6,10,14-tétraényl}-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène **4SE**

Il a été préparé selon [20].

2-{(2E,6E,10E,14E,18E)-9-(Benzènesulfonyl)-9-(méthoxycarbonyl)-3,7,11,15,19-pentaméthylcosa-2,6,10,14,18-pentaényl}-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène **5SE**

Le mode opératoire est identique à celui de **4SE**, avec 0,378 g de **2C'** (2 mmol) et 0,45 g de **3C** (1,11 mmol) dans 15 mL de THF, 64 mg de Pd(PPh₃)₄ (5 mol%). On obtient 0,72 g (Rdt = 90 %) de **5SE** (huile orange).

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 7,85–7,47 (m; 5H; ArSO₂); 6,75–6,65 (m; 3H; Ar); 5,31 (s; 1H; CH=); 5,20 (t; 1H; *J* = 7,3 Hz; CH=); 5,18 (t; 1H; *J* = 7 Hz; CH=); 5,07 (m; 2H; 2CH=); 3,87 (s; 3H; OCO₂CH₃); 3,77 (s; 3H; OCH₃); 3,68 (s; 3H; CO₂CH₃); 3,25 (d; 2H; *J* = 7,3 Hz; CH₂); 3,13 (d; 1H; *J* = 14 Hz; CH₂); 2,91 (d; 1H; *J* = 14 Hz; CH₂); 2,08–1,98 (m; 12H; 6CH₂); 1,69 (s; 3H; CH₃); 1,65 (s; 3H; CH₃); 1,60 (s; 6H; 2CH₃); 1,58 (s; 3H; CH₃); 1,42 (s; 3H; CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 168,4 (C=O; CO₂CH₃); 157,7 (C=O; OCO₂CH₃); 154,6 (C_{Ar}OCH₃); 146,5 (C_{Ar}OCO₂CH₃); 143,2 (C_q; ArS); 137,8, 136,8, 135,7, 134,5 (5C_q); 133,6, 131,1 (3CH_{ArS}); 129,9 (CH=); 129,7 (C_{qAr}); 128,3 (2CH_{ArS}); 124,4, 123,6, 122,5, 121,5 (4CH=); 117,9, 115,6, 111,8 (3CH_{Ar}); 77,8 (C_q); 55,5 (OCH₃); 55,2 (OCH₃; OCO₂CH₃); 52,4 (OCH₃; CO₂CH₃); 42,9 (CH₂); 42,3, 41,9, 39,8, 39,3, 28,7, 26,8 (8CH₂); 25,7, 18,0, 17,7, 16,1 (6CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 720 (M⁺, 1); 578 (8); 546 (10); 441 (23); 303 (12); 235 (10); 195 (39); 121 (42); 69 (100); 41 (61).

Anal calc pour C₄₂H₅₆O₈S : C, 69,96; H, 7,83. Tr : C, 69,04; H, 7,72.

2-{(2E,6E,10E,14E,18E)-5,13-Bis(benzène-sulfonyl)-5,13-bis(méthoxycarbonyl)-3,7,11,15,19,23-hexaméthyltétracosa-2,6,10,14,18,22-hexaényl}-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène **6SE**

Le mode opératoire est identique à celui de **4SE**, avec 0,50 g (0,75 mmol) de **3CN** et 0,61 g (1,51 mmol) de **3C** dans 7 mL de THF, 43 mg de Pd(PPh₃)₄ (0,037 mmol). On obtient 0,64 g (Rdt = 87 %) de **6SE** (huile orange). L'évolution de la réaction est contrôlée par RMN ¹H, en observant d'une part la disparition des deux singulets des protons du carbone méthylénique (CH₂=) à 4,90 et 4,87 ppm de **3CN**, d'autre part l'apparition d'un pic à 3,66 ppm correspondant au méthyle de la fonction ester introduit par la molécule **3C**.

IR (KBr) : 2 960–2 850; 1 760; 1 740; 1 650; 1 590; 1 500; 1 440; 1 300; 1 260; 1 200; 1 140; 1 080; 1 030; 945; 775 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 7,88–7,45 (m; 10H; 2ArSO₂); 7,04–6,63 (m; 3H; Ar); 5,31 (m; 2H; 2CH=); 5,21–5,10 (m; 4H; 4CH=); 3,85 (s; OCH₃; OCO₂CH₃); 3,75 (s; OCH₃; CO₂CH₃); 3,66 (s; OCH₃); 3,60 (s; OCH₃; CO₂CH₃); 3,20 (d; *J* = 7,2 Hz; 2H; CH₂); 3,10–2,96 (m; 4H; 2CH₂); 2,03–1,95 (m; 12H; 6CH₂); 1,68, 1,61, 1,40 (3s; 21H; 7CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 168,2 (2C=O; 2CO₂CH₃); 157,6 (C=O; OCO₂CH₃); 154,4 (C_{Ar}OCH₃); 146,2 (C_{Ar}OCO₂CH₃); 142,9 (2C_{Ar}S); 137,5, 135,5 (3C_q); 133,8 (2CH_{ArS}); 133,6, 131,4 (2C_q); 130,9 (4CH_{ArS}); 130,0 (C_q); 129,4 (C_{qAr}); 128,4 (4CH_{ArS}); 126,7, 124,4, 123,5, 122,4, 117,9 (6CH=); 117,1 (CH_{Ar}); 115,3 (CH_{Ar}); 111,9 (CH_{Ar}); 77,5 (2C_q; CSO₂Ph); 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃; OCO₂CH₃); 52,6 (2OCH₃; 2CO₂CH₃); 43,2, 42,5, 41,8, 41,4, 39,7, 28,6, 26,7, 26,5, 26,1 (9CH₂); 25,6, 18,4, 17,6, 17,2, 16,9, 15,9 (7CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 986 (M⁺, 0,3); 702 (1); 670 (1); 565 (1); 441 (1); 249 (10); 195 (19); 137 (18); 91 (40); 69 (100); 41 (64).

Anal calc pour C₅₅H₇₀O₁₂S₂ : C, 66,91; H, 7,15. Tr : C, 66,47; H, 6,99.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E)-9,17-Bis(benzène-sulfonyl)-9,17-bis(méthoxycarbonyl)-3,7,11,15,19,23,27-heptaméthyloctacos-2,6,10,14,18,22,26-heptaényl]-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène 7SE

Le mode opératoire est identique à celui de **4SE**, avec 0,37 g de **4C'N** (0,51 mmol) et 0,277 g de **3C** (0,61 mmol) dans 7 mL de THF, 43 mg de Pd(PPh₃)₄ (0,037 mmol; 5 mol%). On obtient 0,32 g (Rdt = 86 %) de **7SE** (huile orange). L'évolution de la réaction est contrôlée par RMN ¹H, en observant, d'une part, la disparition des deux singulets des protons du carbone méthylénique (CH₂=) à 5,00 et 4,95 ppm de **4C'N**, et d'autre part, l'apparition d'un pic à 3,66 ppm correspondant au méthyle de la fonction ester introduit par la molécule **3C**.

IR (KBr) : 3 060; 2 960-2 855; 1 760; 1 725; 1 645; 1 590; 1 500; 1 440; 1 380-1 300; 1 200; 1 200-1 030; 1 040; 945; 775 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 7,88-7,45 (m; 10H; 2ArS); 7,05-6,64 (m; 3H; Ar); 5,3-5,06 (m; 7H; 7CH=); 3,88 (s; OCH₃; OCO₂CH₃); 3,80 (s; OCH₃; CO₂CH₃); 3,68 (s; OCH₃); 3,60 (s; OCH₃; CO₂CH₃); 3,24 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH₂); 3,10-2,96 (m; 4H; 2CH₂); 2,03-1,95 (m; 16H; 8CH₂); 1,70, 1,61, 1,45, 1,40 (s; 3H; 8CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 168,2 (2C=O; 2CO₂CH₃); 157,6 (C=O; OCO₂CH₃); 154,5 (C_{Ar}OCH₃); 147,1 (C_{Ar}OCO₂CH₃); 146,4, 146,2 (2C_{Ar}S); 143,0, 137,5, 136,6, 135,5, 134,3 (6C_q); 133,7 (2CH_{ArS}); 131,4 (C_q); 130,8 (4CH_{ArS}); 130,0 (C_{qAr}); 129,8, 129,4 (2CH=); 128,4 (4CH_{ArS}); 124,3, 123,4, 122,4, 121,4 (5CH=); 117,8, 115,4, 111,6 (3CH_{Ar}); 77,4 (2C_q; 2CSO₂Ph); 55,4 (OCH₃); 55,2 (OCH₃; OCO₂CH₃); 52,9 (2OCH₃; 2CO₂CH₃); 42,9, 41,7, 41,3, 39,6, 39,1, 31,9, 28,6, 26,6, 26,3 (11CH₂); 25,6, 18,5, 17,6, 17,2, 17,0, 16,0 (8CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 1 054 (M⁺, 1); 770 (1); 738 (1); 596 (1); 458 (1); 249 (4); 195 (4); 137 (16); 121 (14); 91 (32); 77 (100); 69(55); 43 (27); 41 (36).

Anal calc pour C₆₀H₇₈O₁₂S₂ : C, 68,28; H, 7,45. Tr : C, 68,56; H, 7,23.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E,30E)-5,13,21-Tris(benzènesulfonyl)-5,13,21-tris(méthoxycarbonyl)-3,7,11,15,19,23,27,31-octaméthylotriacosa-2,6,10,14,18,22,30-octaényl]-1-[(méthoxycarbonyl)oxy]-4-méthoxybenzène 8SE

Le mode opératoire est identique à celui de **4SE**, avec 0,49 g de **5C'N** (0,49 mmol) et 0,36 g de **3C** (0,89 mmol) dans 7 mL de THF, 57 mg de Pd(PPh₃)₄ (0,049 mmol; 10 mol%). On obtient 0,52 g (Rdt = 80 %) de **8SE** (huile orange). La disparition du motif méthylénique (deux singulets à 4,95 et 5,00 ppm) du composé **5C'N** sur le spectre RMN ¹H indique la fin de la réaction.

IR (KBr) : 3 060; 2 960-2 855; 1 760; 1 725; 1 645; 1 590; 1 500; 1 440; 1 380-1 300; 1 200; 1 200-1 030; 1 040; 945; 775 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 7,88-7,45 (m; 15H; 3ArS; 7,05-6,64 (m; 3H; Ar); 5,30-5,06 (m; 8H; 8CH=); 3,88 (s; OCH₃; OCO₂CH₃); 3,80 (s; OCH₃; CO₂CH₃); 3,68 (s; OCH₃); 3,60 (s; 2OCH₃; 2CO₂CH₃); 3,24 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH₂); 3,10-2,96 (m; 6H; 3CH₂); 2,03-1,95 (m; 16H; 8CH₂); 1,70, 1,61, 1,45, 1,40 (4s; 18H; 9CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 168,2 (3C=O; 3CO₂CH₃); 157,7 (C=O; OCO₂CH₃); 154,6 (C_{Ar}OCH₃); 147,1

(C_{Ar}OCO₂CH₃); 146,4-146,2 (3C_{Ar}S); 142,9, 137,4, 135,5 (6C_q); 133,8 (3CH_{ArS}); 131,4 (C_q); 130,9 (6CH_{ArS}); 130,2 (C_q); 130,0 (C_{qAr}); 129,6, 128,9 (2CH=); 128,4 (6CH=); 126,7, 124,3-123,4, 122,4, 118,1 (6CH=); 117,7, 115,4, 111,9 (3CH_{Ar}); 77,5 (3C_q; 3CSO₂Ph); 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃; OCO₂CH₃); 52,5 (2OCH₃; 2CO₂CH₃); 43,3, 42,7, 41,3, 39,6, 39,1, 31,9, 28,6, 26,6, 26,3 (12CH₂); 25,6, 18,5, 17,6, 17,2, 17,0, 16,0 (9CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 1 320 (M⁺, 1); 1183 (1); 1004 (2); 897 (1); 724 (2); 596 (1); 249 (4); 195 (12); 137 (13); 121 (19); 91 (16); 77 (100); 69 (36); 43 (15); 41 (23).

Anal calc pour C₇₃H₉₂O₁₆S₃ : C, 66,34; H, 7,02. Tr : C, 66,80; H, 7,18.

2-[(2E,6E,10E)-3,7,11,15-Tétraméthyl-5-(benzène-sulfonyl)hexadéca-2,6,10,14-tétraényl]-4-méthoxyphénol 4S

Il a été préparé selon [20].

Anal calc pour C₃₃H₄₃O₄S : C, 73,84; H, 8,27. Tr : C, 73,20; H, 8,25.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E)-9-(Benzènesulfonyl)-3,7,11,15,19-pentaméthyllicosa-2,6,10,14,18-pentaényl]-4-méthoxyphénol 5S

Le mode opératoire est identique à celui de **4S**, avec, 0,70 g de **5SE** (0,972 mmol) dans 7 mL de DMF, 0,55 mL de benzénethiol (5,4 mmol), 110 mg de Cs₂CO₃ (0,33 mmol). On obtient 0,51 g (Rdt = 87 %) de **5S** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 340; 2 960; 2 920; 1 650; 1 500; 1 445; 1 430; 1 300; 1 280; 1 200; 1 140; 1 080; 1 040; 740; 680 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 7,85-7,47 (m; 5H; ArS); 6,75-6,65 (m; 3H; Ar); 5,28 (t; J = 6,9 Hz; 1H; CH=); 5,14 (t; J = 7,05 Hz; 1H; CH=); 5,08 (t; J = 7,5 Hz; 1H; CH=); 5,04-5,00 (m; 2H; 2CH=); 4,93 (s; 1H; OH); 4,90 (m; 1H; CH=); 3,90-3,84 (m; 1H; CHSO₂Ph); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 3,32 (d; J = 6,9 Hz; 2H; CH₂); 2,94-2,85 (m; 1H; CH₂CHS); 2,32-2,24 (m; 1H; CH₂CHS); 2,08-1,9 (m; 12H; 6CH₂); 1,71, 1,67, 1,60, 1,50, 1,15 (5s; 18H; 6CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 153,5 (C_{Ar}OCH₃); 148,4 (C_{Ar}OH); 145,1 (C_{Ar}S); 138,1, 136,6, 135,5 (4C_q); 133,4 (CH_{ArS}); 130,1 (C_q); 129,2, 128,7 (4CH_{ArS}); 128,1 (C_{qAr}); 124,3, 123,6, 122,5, 117,4 (5CH=); 116,0, 115,8, 111,7 (3CH_{Ar}); 63,8 (C_q; CSO₂Ph); 55,6 (OCH₃); 39,7, 39,4, 37,5, 29,1, 26,8, 26,5, 26,4, 26,1 (8CH₂); 25,6, 17,6, 16,4, 16,0, 15,9 (6CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 604 (M⁺, 1); 462 (1); 325 (1); 175 (8); 137 (20); 69 (100); 41 (49).

Anal calc pour C₃₈H₅₂O₄S : C, 75,45; H, 8,67. Tr : C, 75,57; H, 8,45.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E)-5,13-Bis(benzène-sulfonyl)-3,7,11,15,19,23-hexaméthyltétracos-2,6,10,14,18,23-hexaényl]-4-méthoxyphénol 6S

Le mode opératoire est identique à celui de **4S**, avec 0,191 g de **6SE** (0,193 mmol) dans 5 mL de DMF, 0,12 mL (1,16 mmol) de benzénethiol et 15,7 mg de Cs₂CO₃ (0,05 mmol). On obtient 0,14 g (Rdt = 89 %) de **6S** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 340; 2 960; 2 920; 1 650; 1 500; 1 445; 1 430; 1 300; 1 280; 1 200; 1 140; 1 080; 1 040; 740; 680 cm⁻¹.

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,85–7,49 (m; 10H; 2ArPh); 7,04–6,69 (m; 3H; Ar); 6,19 (sl; 1H; OH); 5,34 (t; J = 7,1 Hz; 1H; CH=); 5,09–5,00 (m; 3H; 3CH=); 4,87 (m; 2H; 2CH=); 3,93–3,84 (m; 2H; 2CHSO₂Ph); 3,7 (s; 3H; OCH₃); 3,28 (d; J = 7,1 Hz; 2H; CH₂); 2,90–2,84 (m; 2H; 2CH_ACHS) 2,34–2,2 (m; 2H; 2CH_B) 2,03–1,84 (m; 12H; 6CH₂); 1,67, 1,61, 1,58, 1,48, 1,17 (5s; 21H; 7CH₃).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 153,2 (C_{Ar}OCH₃); 149,6 (C_{Ar}OH); 145,0 (2C_{Ar}S); 138,4, 136,0, 135,6 (4C_q); 133,4 (2CH_{ArS}); 131,8 (2C_q) 130,7 (C_{qAr}); 129,3 (2CH_{ArS}); 128,8 (2CH_{ArS}); 127,7, 127,3, 126,2, 125,6, 124,4, 123,6 (6CH=); 119,3, 117,6, 117,2 (3CH_{Ar}); 63,6 (2CHSO₂Ph); 55,7 (OCH₃); 39,8, 39,3 (3CH₂); 37,6, 29,1, 26,8, 26,4, 26,1 (9CH₂); 25,6, 17,6, 16,4, 16,2, 15,9, 14,2 (7CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 812 (M $^+$, 1); 810 (1); 778 (1); 636 (3); 323 (4); 285 (33); 245 (57); 175 (17); 142 (34); 137 (14); 121 (22); 110 (20); 109 (30); 77 (100); 69 (89); 41 (45).

Anal calc pour C₄₉H₆₄O₆S₂ : C, 72,38; H, 7,93. Tr : C, 72,52; H, 7,38.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E)-9,17-Bis(benzène-sulfonyl)-3,7,11,15,19,23,27-heptaméthyloctacosa-2,6,10,14,18,22,26-heptaényl]-4-méthoxyphénol 7S

Le mode opératoire est identique à celui de **4S**, avec 0,22 g de **7SE** (0,208 mmol) dans 7 mL de DMF, 0,13 mL de benzénethiol (1,25 mmol) et 17 mg de Cs₂CO₃ (0,052 mmol). On obtient 0,19 g (Rdt = 85 %) de **7S** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 340; 2 960; 2 920; 1 650; 1 500; 1 445; 1 430; 1 300; 1 280; 1 200; 1 140; 1 080; 1 040; 740; 680 cm^{-1} .

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,84–7,49 (m; 10H; 2ArS); 7,04–6,69 (m; 3H; Ar); 5,33–4,90 (m; 7H; 7CH=); 3,93–3,84 (m; 2H; 2CHSO₂Ph); 3,70 (s; 3H; OCH₃); 3,30 (d; J = 7 Hz; 2H; CH₂); 2,9–2,84 (m; 2H; 2CH_ACHS); 2,34–2,2 (m; 2H; 2CH_BCHS); 2,03–1,84 (m; 16H; 8CH₂); 1,68, 1,61, 1,58, 1,48, 1,15 (s; 24H; 8CH₃).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 153,2 (C_{Ar}OCH₃); 149,2 (C_{Ar}OH); 145,2 (2C_{Ar}S); 137,9, 137,8, 137,1, 135,6 (4C_q); 133,4 (2CH_{ArS}); 131,4, 130,5, 130,1 (3C_q); 129,2, 128,7 (6CH_{ArS}); 128,2 (C_{qAr}); 127,8, 127,6, 124,2, 123,4, 117,3, 117,2 (7CH=); 116,1, 115,8, 111,7 (3CH_{Ar}); 63,4 (2CHSO₂Ph); 55,6 (OCH₃); 39,7, 39,3, 37,6, 29,7, 26,7, 26,4, 26,3 (11CH₂); 25,7, 17,7, 16,3, 16,1, 15,9, 15,8 (8CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 880 (M $^+$, 1); 622 (3); 481 (16); 339 (8); 271 (8); 203 (24); 175 (20); 161 (16); 159 (19); 137 (23); 123 (18); 121 (32); 109 (35); 77 (52); 69 (100); 43 (28); 41 (56).

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E,30E)-5,13,21-Tris(benzènesulfonyl)-3,7,11,15,19,23,27,31-octaméthyl-dotriaconta-2,6,10,14,18,22,26,30-octaényl]-4-méthoxyphénol 8S

Le mode opératoire est identique à celui de **4S**, avec 0,44 g de **8SE** (0,33 mmol) dans 5 mL de DMF, 0,027 mL de benzénethiol (2,66 mmol) et 27 mg de Cs₂CO₃ (0,083 mmol). On obtient 0,29 g (Rdt = 82 %) de **8S** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 340; 2 960; 2 920; 1 650; 1 500; 1 445; 1 430; 1 300; 1 280; 1 200; 1 140; 1 080; 1 040; 740; 680 cm^{-1} .

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 7,84–7,49 (m; 15H; 3ArS); 7,04–6,69 (m; 3H; Ar); 5,33–4,90 (m; 5H; 5CH=); 4,89–4,80 (m; 3H; 3CH=); 3,93–3,84 (m; 3H; 3CHSO₂Ph);

3,7 (s; 3H; OCH₃); 3,3 (d; J = 7 Hz; 2H; CH₂); 2,9–2,84 (m; 3H; 3CH_ACHS); 2,34–2,2 (m; 3H; 3CH_BCHS); 2,03–1,84 (m; 16H; 8CH₂); 1,68, 1,61, 1,58, 1,48, 1,15 (s; 27H; 9CH₃).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 153,5 (C_{Ar}OCH₃); 148,1 (C_{Ar}OH); 145,2 (3C_{Ar}S); 138,0, 137,9, 137,2, 135,7 (5C_q); 133,4 (3CH_{ArS}); 131,4, 130,5, 130,1 (3C_q); 129,2, 128,7 (12CH_{ArS}); 128,1 (C_{qAr}); 127,7, 127,5, 126,1, 124,6, 123,5, 117,3, 117,0 (8CH=); 116,1, 115,8, 111,7 (3CH_{Ar}); 63,4 (3CHSO₂Ph); 55,6 (OCH₃); 39,7, 39,3, 37,6, 29,7, 26,7, 26,4, 26,3 (12CH₂); 25,7, 17,7, 16,3, 16,1, 15,9, 15,8 (9CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 1 088 (M $^+$, 1); 1 086 (1); 1 054 (1); 912 (2); 599 (2); 481 (16); 323 (11); 245 (16); 203 (26); 175 (23); 161 (14); 159 (15); 137 (32); 123 (20); 121 (24); 109 (25); 77 (100); 69 (89); 43 (36); 41 (45).

2-[(2E,6E,10E)-3,7,11,15,19-Tétraméthylhexadéca-2,6,10,14-tétraényl]-4-méthoxyphénol 4PMP

Il a été préparé selon [20].

Anal calc pour C₂₇H₄₀O₂ : C, 81,76; H, 10,17. Tr : C, 81,57; H, 10,13.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E)-3,7,11,15,19-Pentaméthyl-icosa-2,6,10,14,18-pentaényl]-4-méthoxyphénol 5PMP

Le mode opératoire est identique à celui de **4PMP**, avec 23,7 mg de PdCl₂(dppp) (5 mol%) et 0,42 g de **5S** (0,81 mol) dans 8 mL de THF, 1,78 mL (1,78 mmol) d'une solution de triéthylborohydrure de lithium 1 M dans le THF. On obtient 0,346 g (Rdt = 92 %) de **5PMP** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 420; 2 960–2 850; 1 680; 1 600–1 450; 1 200; 800 cm^{-1} .

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 6,72–6,65 (m; 3H; C₆H₃); 5,31 (t; J = 7,2 Hz; 1H; CH=); 5,12–5,08 (m; 4H; 4CH=); 4,78 (s; 1H; OH); 3,75 (s; 3H; OCH₃); 3,34 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH₂); 2,10–1,78 (m; 16H; 8CH₂); 1,78, 1,69, 1,52 (3s; 18H; 6CH₃).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 153,7 (C_{Ar}OCH₃); 148,3 (C_{Ar}OH); 137,9, 135,3, 134,8 (5C_q); 128,4 (C_{qAr}); 125,1, 124,3, 123,8, 121,7 (5CH=); 116,2, 115,7, 111,9 (3CH_{Ar}); 55,6 (OCH₃); 39,9, 39,7, 29,5, 26,6 (9CH₂); 25,5, 17,5, 15,9 (6CH₃).

SM m/z (intensité relative) : 464 (M $^+$, 8); 327 (10); 191 (15); 177 (30); 137 (80); 121 (22); 69 (100); 41 (47).

Anal calc pour C₃₂H₄₈O₂ : C, 82,69; H, 10,42. Tr : C, 82,57; H, 10,10.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E)-37,11,15,19,23-Hexaméthyltétracosa-2,6,10,14,18,22-hexaényl]-4-méthoxyphénol 6PMP

Le mode opératoire est identique à celui de **4PMP**, avec 4,5 mg (5 mol%) de PdCl₂(dppp) et 0,125 g de **6S** (0,154 mmol) dans 8 mL de THF, 0,46 mL (0,46 mmol) d'une solution de triéthylborohydrure de lithium 1 M dans le THF. On obtient 0,07 g (Rdt = 85 %) de **6PMP** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 420; 3 060; 2 960–2 850; 1 680; 1 600–1 450; 1 200; 800 cm^{-1} .

RMN ^1H (90 MHz, CDCl_3) δ : 6,78–6,65 (m; 3H; Ar); 5,3 (t; J = 7,2 Hz; 1H; CH=); 5,11–5,04 (m; 5H; 5CH=); 4,9 (sl; 1H; OH); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 3,31 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH₂); 2,08–1,99 (m; 20H; 10CH₂); 1,74, 1,67, 1,52 (3s; 21H; 7CH₃).

RMN ^{13}C (22,5 MHz, CDCl_3) δ : 153,8 (C_{Ar}OCH₃); 148,4 (C_{Ar}OH); 138,2, 135,5, 134,9, 131,2 (6C_q); 128,3 (C_{qAr});

125,1, 124,3, 123,8, 121,7 (6CH=) 116,1, 115,6, 111,8 (3CH_{Ar}); 55,5 (OCH₃); 39,9, 29,5, 26,6, 26,2 (11CH₂); 25,5, 17,5, 16,2, 16,0 (7CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 532 (M⁺, 5); 395 (9); 259 (12); 245 (10); 191 (16); 177 (21); 137 (59); 121 (25); 69 (100); 41 (36).

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E)-3,7,11,15,19,23,27-Heptaméthyloctacosa-2,6,10,14,18,22,26-heptaényl]-4-méthoxyphénol 7PMP

Le mode opératoire est identique à celui de **4PMP**, avec 37 mg de PdCl₂(dppp) (5 mol%) et 0,1 g de **7S** (0,125 mmol) dans 5 mL de THF, 0,75 mL (0,75 mmol) d'une solution de triéthylborohydrure de lithium 1 M dans le THF. On obtient 60 mg (Rdt = 80 %) de **7PMP** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 420; 3 060; 2 960–2 850; 1 670; 1 600–1 450; 1 200; 800 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,78–6,65 (m; 3H; Ar); 5,3 (t; J = 7,2 Hz; 1H; CH=); 5,10–5,03 (m; 6H; 6CH=); 4,91 (sI; 1H; OH); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 3,32 (d; J = 7,2 Hz; 2H; CH₂); 2,08–2,00 (m; 24H; 12CH₂); 1,74, 1,67, 1,52 (s; 24H; 8CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 153,9 (C_{Ar}OCH₃); 148,3 (C_{Ar}OH); 138,3, 135,5, 134,8, 131,2 (7C_q); 128,2 (C_{qAr}); 125,1, 124,3, 123,9, 121,7, 121,5 (7CH=); 116,1, 115,5, 111,7 (3CH_{Ar}); 55,6 (OCH₃); 39,9, 29,6, 26,7, 26,1 (13CH₂); 25,5, 17,4, 16,4, 16,0 (8CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 600 (M⁺, 1); 468 (1); 396 (1); 285 (1); 259 (2); 217 (4); 191 (10); 177 (25); 137 (60); 121 (20); 69 (100); 41 (50).

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E,30E)-3,7,11,15,19,23,27,31-Octaméthyldotriaconta-2,6,10,14,18,22,26,30-octaényl]-4-méthoxyphénol 8PMP

Le mode opératoire est identique à celui de **4PMP**, avec 16 mg de PdCl₂(dppp) (15 mol%) et 0,2 g de **8S** (0,183 mmol) dans 8 mL de THF, 1,37 mL (1,37 mmol) d'une solution de triéthylborohydrure lithium. On obtient 98 mg (Rdt = 80 %) de **8PMP** (huile jaune).

IR (KBr) : 3 420; 3 060; 2 960–2 850; 1 670; 1 600–1 450; 1 200; 800 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,72–6,64 (m; 3H; Ar); 5,30 (t; J = 7,1 Hz; 1H; CH=); 5,10–5,04 (m; 7H; 7CH=); 4,9 (sI; 1H; OH); 3,74 (s; 3H; OCH₃); 3,32 (d; J = 7,1 Hz; 2H; CH₂); 2,07–2,00 (m; 28H; 14CH₂); 1,74, 1,66, 1,52 (s; 27H; 9CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 153,9 (C_{Ar}OCH₃); 148,4 (C_{Ar}OH); 138,2, 135,5, 134,9, 131,2 (8C_q); 128,2 (C_{qAr}); 125,0, 124,3, 123,8, 121,8, 121,5 (8CH=); 116,1, 115,5, 111,7 (3CH_{Ar}); 55,6 (OCH₃); 39,9, 29,6, 26,7, 26,1 (15CH₂); 25,5 (CH₃); 17,5, 16,2, 16,0 (9CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 668 (M⁺, 1); 468 (1); 396 (1); 285 (1); 259 (2); 217 (4); 191 (10); 177 (25); 137 (60); 121 (20); 69 (100); 41 (50).

2-[(2E,6E,10E)-3,7,11,15-Tétraméthylhexadéca-2,6,10,14-tétraényl]-1,4-benzoquinone 4PQ

Il a été préparé selon [20].

Anal calc pour C₂₆H₃₆O₂ : C, 82,05; H, 9,54. Tr : C, 81,92; H, 9,58.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E)-3,7,11,15,19-Pentaméthyl-icosa-2,6,10,14,18-pentaényl]-1,4-benzoquinone 5PQ

Le mode opératoire est identique à celui de **4PQ**, avec 0,21 g (0,45 mmol) de **5PMP** dans (10 mL) de CH₃CN, 1,01 g (1,84 mmol) de CAN dissout dans un mélange eau/acétone-nitrile (1:1) (12 mL). On obtient 0,198 g (Rdt = 98 %) de **5PQ** (huile jaune).

IR (KBr) : 2 960–2 850; 1 710; 1 660; 1 600–1 450; 900 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,72–6,53 (m; 3H; Ar); 5,24–5,04 (m; 5H dont un t; J = 7,4 Hz à 5,17; 5CH=); 3,12 (d; J = 7,4 Hz; 2H; CH₂); 2,07–2,00 (m; 16H; 8CH₂); 1,67, 1,59 (2s; 18H; 6CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 187,9, 187,6 (2C=O); 148,7 (C_{qAr}); 140,2 (C_q); 136,8, 136,7 (2CH_{Ar}); 135,1 (2C_q); 132,4 (CH_{Ar}); 131,2 (2C_q); 124,6, 124,4, 123,9, 117,9 (5CH=); 39,7, 27,5, 26,8, 26,4 (9CH₂); 25,7, 17,7, 16,1 (6CH₃).

Anal calc pour C₃₁H₄₄O₂ : C, 82,97; H, 9,89. Tr : C, 82,45; H, 9,81.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E)-3,7,11,15,19,23-Hexaméthyltétracosa-2,6,10,14,18,22-hexaényl]-1,4-benzoquinone 6PQ

Le mode opératoire est identique à celui de **4PQ**, avec 0,06 g de **6PMP** (0,11 mmol) dans 5 mL de CH₃CN, 0,185 g de CAN (0,33 mmol) dissout dans 8 mL d'un mélange eau/acétone-nitrile (1:1). On obtient 57 mg (Rdt = 98 %) de **6PQ** (huile brune).

IR (KBr) : 3 060; 2 960–2 850; 1 713; 1 665; 1 600–1 450; 900 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,65–6,40 (m; 3H; Ar); 5,30 (t; J = 7,4 Hz; 1H; CH=); 5,15–5,07 (m; 5H; 5CH=); 3,12 (d; J = 7,4 Hz; 2H; CH₂); 2,07–1,99 (m; 20H; 10CH₂); 1,65, 1,59 (2s; 21H; 7CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 187,9, 187,6 (2C=O); 148,7 (C_{qAr}); 140,2 (C_q); 136,8, 136,7 (2CH_{Ar}); 135,1 (4C_q); 132,4 (CH_{Ar}); 131,2 (C_q); 124,6, 124,4, 123,9, 117,9 (6CH=); 39,7, 27,5, 26,8, 26,4 (11CH₂); 25,7, 17,7, 16,1 (7CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 516 (M⁺, 2); 447 (2); 379 (3); 311 (3); 243 (5); 175 (7); 161 (100); 123 (18); 121 (20); 81 (40); 69 (80); 41 (23).

Anal calc pour C₃₆H₅₆O₂ : C, 83,66; H, 10,15. Tr : C, 83,78; H, 10,26.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E)-3,7,11,15,19,23,27-Heptaméthylhexadéca-2,6,10,14,18,22,26-heptaényl]-1,4-benzoquinone 7PQ

Le mode opératoire est identique à celui de **4PQ**, avec 55 mg de **7PMP** (0,091 mmol) dans 4 mL de CH₃CN, 0,15 g (0,275 mmol) de CAN dissout dans 6 mL d'un mélange eau/acétone-nitrile (1:1). On obtient 51 mg (Rdt = 96 %) de **7PQ** (huile brume).

IR (KBr) : 3 060; 2 960–2 850; 1 713; 1 665; 1 600–1 450; 900 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,68–6,39 (m; 3H; Ar); 5,32 (t; J = 7,4 Hz; 1H; CH=); 5,15–5,07 (m; 6H; 6CH=); 3,12 (d; J = 7,4 Hz; 2H; CH₂); 2,07–1,99 (m; 24H; 12CH₂); 1,65, 1,59 (3s; 24H; 8CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 187,9, 187,6 (2C=O); 148,5 (C_{qAr}); 140,6 (C_q); 136,8, 136,7 (2CH_{Ar}); 135,1 (5C_q); 132,4 (CH_{Ar}); 131,2 (C_q); 124,8, 124,3, 123,5, 117,5 (7CH=); 39,5, 27,5, 26,9–26,4 (13CH₂); 25,7, 17,7, 16,1 (8CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 584 (M⁺, 4); 515 (1); 447 (2); 379 (4); 311 (4); 243 (5); 175 (7); 161 (100); 123 (16); 121 (30); 81 (69); 69 (56); 41 (14).

Anal calc pour C₄₁H₆₀O₂ : C, 84,18; H, 10,35. Tr : C, 84,25; H, 10,13.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E,30E)-3,7,11,15,19,23,27,31-Octaméthyldotriaconta-2,6,10,14,18,22,26,30-octaényl]-1,4-benzoquinone 8PQ

Le mode opératoire est identique à celui de **4PQ**, avec 8 mg de **8PMP** (0,12 mmol) dans 4 mL de CH₃CN, 0,196 g (0,36 mmol) de CAN dissout dans 6 mL d'un mélange eau/acétonitrile (1:1). On obtient 74 mg (Rdt = 95 %) de **8PQ** (huile brune).

IR (KBr) : 3 060; 2 960–2 850; 1 710; 1 660; 1 600–1 450; 900 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,70–6,40 (m; 3H; Ar); 5,38 (t; J = 7,4 Hz; 1H; CH=); 5,15–5,07 (m; 7H; 7CH=); 3,12 (d; J = 7,4 Hz; 2H; CH₂); 2,10–1,99 (m; 26H; 13CH₂); 1,62, 1,53 (2s; 27H; 9CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 187,9, 187,6 (2C=O); 148,7 (C_{qAr}); 140,2 (C_q); 136,4–136,3 (2CH_{Ar}); 134,8 (6C_q); 132,4 (CH_{Ar}); 131,2 (C_q); 124,6, 124,4, 122,9, 117,9, 117,5 (8CH=); 39,9, 27,5, 25,8, 26,4 (14CH₂); 25,7, 17,5, 17,3, 16,1 (9CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 652 (M⁺, 1); 583 (1); 515 (1); 447 (2); 379 (2); 311 (2); 243 (8); 175 (9); 161 (100); 123 (16); 121 (18); 81 (25); 69 (65); 41 (32).

Anal calc pour C₄₆H₆₈O₂ : C, 84,59; H, 10,50. Tr : C, 84,20; H, 10,45.

2-[(2E,6E,10E)-3,7,11,15-Tétraméthylhexadéca-2,6,10,14-tétraényl]benzène-1,4-diol 4PHQ

Il a été préparé selon [20].

Anal calc pour C₂₆H₃₈O₂ : C, 81,61; H, 10,02. Tr : C, 81,41; H, 10,05.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E)-3,7,11,15,19-Pentaméthyllicos-2,6,10,14,18-pentaényl]benzène-1,4-diol 5PHQ

Le mode opératoire est identique à celui de **4PHQ**, avec 0,179 g (0,4 mmol) de **5PQ** dans 6 mL d'acétone, 1,7 mL d'une solution aqueuse de Na₂S₂O₄ (0,57 M). On obtient 0,17 g (Rdt = 95 %) de **5PHQ** (huile jaune).

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,70–6,60 (m; 3H; Ar); 5,30 (t; 1H; J = 6,7 Hz; CH=); 5,20–5,07 (m; 4H; 4CH=); 3,30 (d; 2H; J = 6,7 Hz; CH₂); 2,08–2,01 (m; 16H; 8CH₂); 1,76, 1,68, 1,60 (3s; 15H; 5CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 149,7, 148,3 (2C_{Ar}OH); 138,3, 135,6, 135,1, 131,2 (5C_q); 128,5 (C_{qAr}); 124,6, 124,4, 124,0, 121,7 (5CH=); 116,8, 116,6, 113,9 (3CH_{Ar}); 39,8, 29,6, 26,9, 26,7 (9CH₂); 25,6, 17,6, 16,1 (5CH₃).

Anal calc pour C₃₁H₄₆O₂ : C, 82,60; H, 10,29. Tr : C, 82,75; H, 10,36.

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E)-3,7,11,15,19,23-Hexaméthyltétracosa-2,6,10,14,18,22-hexaényl]benzène-1,4-diol 6PHQ

Le mode opératoire est identique à celui de **4PHQ**, avec 0,05 g de **6PQ** (0,1 mmol) dans 4 mL d'acétone, 3,2 mL d'une solution de Na₂S₂O₄ (0,57 M). On obtient 47 mg (Rdt = 98 %) de **6PHQ** (huile brune).

IR (KBr) : 3 350; 3 060; 2 960–2 850; 1 680; 1 600–1 450; 1 180; 1 200; 800 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,70–6,60 (m; 3H; C₆H₃); 5,32 (t; 1H; J = 6,7 Hz; CH=); 5,20–5,07 (m; 5H; 5CH=); 3,32 (d; 2H; J = 6,7 Hz; CH₂); 2,08–2,01 (m; 20H; 10CH₂); 1,76, 1,68, 1,60 (3s; 21H; 7CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 149,7, 148,3 (2C_{Ar}OH); 138,3, 135,6, 135,1, 131,2 (6C_q); 128,5 (C_{qAr}); 124,6, 124,4, 124,0, 121,7 (6CH=); 116,8, 116,6, 113,9 (3CH_{Ar}); 39,8, 29,6, 26,9, 26,7 (11CH₂); 25,6, 17,6, 16,1 (7CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 518 (M⁺, 19); 177 (14); 163 (37); 123 (77); 109 (23); 69 (100); 41 (66).

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E)-3,7,11,15,19,23,27-Heptaméthyloctacosa-2,6,10,14,18,22,26-heptaényl]benzène-1,4-diol 7PHQ

Le mode opératoire est identique à celui de **4PHQ**, avec 45 mg (0,077 mmol) de **7PQ** dans 4 mL d'acétone, 3,3 mL d'une solution de Na₂S₂O₄ (0,57 M). Après chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/hexane : (30:70)), on obtient 42 mg (Rdt = 94 %) de **7PHQ** (huile brune).

IR (KBr) : 3 350; 3 060; 2 960–2 850; 1 680; 1 600–1 450; 1 180; 1 200; 800 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,75–6,58 (m; 3H; C₆H₃); 5,32 (t; 1H; J = 6,9 Hz; CH=); 5,20–5,07 (m; 6H; 6CH=); 3,31 (d; 2H; J = 6,9 Hz; CH₂); 2,10–2,00 (m; 24H; 12CH₂); 1,76, 1,68, 1,60 (3s; 24H; 8CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 149,7 (C_{Ar}OH); 138,3, 135,6, 135,1, 131,2 (7C_q); 128,5 (C_{qAr}); 124,6, 124,4, 124,0, 121,7 (7CH=); 116,8, 116,6, 113,9 (3CH_{Ar}); 39,8, 29,6, 26,9, 26,7 (13CH₂); 25,6, 17,6, 16,1, 16,0 (8CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 586 (M⁺, 6); 517 (3); 449 (5); 381 (6); 313 (5); 245 (8); 177 (16); 163 (25); 123 (100); 95 (46); 81 (36); 69 (63); 41 (26).

2-[(2E,6E,10E,14E,18E,22E,26E,30E)-3,7,11,15,19,23,27,31-Octaméthyldotriaconta-2,6,10,14,18,22,26,30-octaényl]benzène-1,4-diol 8PHQ

Le mode opératoire est identique à celui de **4PHQ**, avec 50 mg de **8PQ** (0,077 mmol) dans 4 mL d'acétone, 3,3 mL d'une solution de Na₂S₂O₄ (0,57 M). Après chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/hexane : (30:70)), on obtient 46 mg (Rdt = 94 %) de **8PHQ** (huile brune).

IR (KBr) : 3 350; 3 060; 2 960–2 850; 1 680; 1 600–1 450; 1 200; 1 180; 800 cm⁻¹.

RMN ¹H (90 MHz, CDCl₃) δ : 6,69–6,60 (m; 3H; C₆H₃); 5,31 (t; 1H; J = 6,8 Hz; CH=); 5,19–5,07 (m; 7H; 7CH=); 3,28 (d; 2H; J = 6,8 Hz; CH₂); 2,11–2,02 (m; 28H; 14CH₂); 1,74, 1,68, 1,60 (3s; 27H; 9CH₃).

RMN ¹³C (22,5 MHz, CDCl₃) δ : 149,5, 148,3 (C_{Ar}OH); 138,3, 135,5, 135,1, 131,2 (8C_q); 128,3 (C_{qAr}); 124,6, 124,4, 123,9, 121,7 (8CH=); 116,8, 116,6, 113,9 (3CH_{Ar}); 39,7, 29,6, 26,9–26,7 (15CH₂); 25,6, 17,6, 16,1, 15,9 (9CH₃).

SM *m/z* (intensité relative) : 654 (M⁺, 4); 585 (10); 517 (14); 449 (12); 381 (20); 313 (25); 245 (27); 177 (18); 163 (40); 123 (90); 95 (30); 81 (45); 69 (100).

Références

- 1 *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, Parties 1 et 2, (Patai S, ed), Wiley, Intersciences, New York, 1974
- 2 Howard BM, Clarkson K, Bernstein RL, *Tetrahedron Lett* (1979) 46, 4449

- 3 Cimino G, De Stephano S, Minale L, *Tetrahedron* (1972) 28, 1315
- 4 Pouchus YF, Verbist JF, Biard JF, Boukef K, *J Nat Prod* (1988) 51, 188
- 5 Weg M, Ger offen DE 3, 427, 383 du 30/01/1986 ; déposé le 25/07/1987
- 6 Tringali C, Geraci C, Nicolosi G, Verbist JF, Roussakis C, *J Nat Prod* (1989) 52, 844
- 7 Baranger P, Brevet français 904 639 n° 2964, 1962
- 8 a) Snyder CD, Bondinell WE, Rapoport H, *J Org Chem* (1971), 25, 3951
b) Snyder CD, Rapoport H, *J Am Chem Soc* (1974) 96, 8046
- 9 Naruta Y, *J Org Chem* (1980) 45, 4097
- 10 a) Biellman JF, Ducep JB, *Tetrahedron Lett* (1969), 3707
b) Biellman JF, Ducep JB, *Tetrahedron* (1971) 5861
- 11 Terao S, Kato K, Shiraishi M, Morimoto H, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1978) 1101
- 12 Terao S, Kato K, Shiraishi M, Morimoto H, *J Org Chem* (1979) 44, 868
- 13 Fujita Y, Ishiguro M, Onishi T, Nishida T, *Bull Chem Soc Jpn* (1982) 55, 1325
- 14 Eren D, Keinan E, *J Am Chem Soc* (1988) 110, 4356
- 15 Trost BM, Weber L, *J Org Chem* (1975) 24, 3617
- 16 a) Tsuji J, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Heidelberg, 1980
b) Tsuji J, *Synthesis* (1990), 739
c) Tsuji J, In : *Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1995
- 17 a) Trost BM, *Tetrahedron* (1977) 33, 2615
b) Trost BM, *Acc Chem Res* (1980) 13, 385
c) Trost BM, *J Organomet Chem* (1986) 300, 263
- 18 a) Trost BM, Verhoeven TR, In : *Comprehensive Organometallic chemistry* (Wilkinson G, Stone FGA, Abel FW, eds), Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol 8, p 799
b) Auburn PR, Mackenzie PB, Bosnich B, *J Am Chem Soc* (1985) 107, 2033
- 19 Ferroud D, Gaudin JM, Genet JP, *Tetrahedron Lett* (1986) 27, 845
- 20 Bouzbouz S, Kirschleger B, *Synthesis* (1994) 714
- 21 Harada N, Sugioka T, Ando Y, Uda H, Kuruki T, *J Am Chem Soc* (1988) 110, 8483
- 22 Manners GD, Wong RY, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1981) 1849
- 23 Terao S, Shiraishi M, Kato K, *Synthesis* (1979) 467
- 24 Corey EJ, Kim CU, Taketa M, *Tetrahedron Lett* (1972) 42, 4339
- 25 Torii S, Uneyama K, Matsunami S, *J Org Chem* (1980) 45, 16
- 26 Krapscho AP, *Synthesis* (1982) 805 et 893
- 27 Murry MJ, *Org React* (1976) 24, 187
- 28 Stevens RV, Lee AWM, *J Am Chem Soc* (1979) 101, 7032
- 29 Krapcho AP, Glynn GA, Grenon BJ, *Tetrahedron Lett* (1967) 3, 215
- 30 Krapcho AP, Weismaster JF, Eldridge JM, Jahngen EGE Jr, Lovey AJ, Stephens WP, *J Org Chem* (1978) 43, 138
- 31 Johnson WS, Harbert CA, Ratcliffe BA, Stipanovic RD, *J Am Chem Soc* (1976) 98, 6188
- 32 Trost BM, Weber L, Strege PE, Fullerton TJ, Dietsche TJ, *J Am Chem Soc* (1978) 100, 3416
- 33 Trost BM, Verhoeven TR, *J Am Chem Soc* (1980) 102, 4743
- 34 Trost BM, Verhoeven TR, *J Am Chem Soc* (1976) 98, 630
- 35 Trost BM, Dietsche TJ, Fullerton TJ, *J Org Chem* (1974) 39, 737
- 36 Keinan E, Eren D, *J Org Chem* (1987) 52, 3872
- 37 Fischer EL, Fischer HO, *Ber Dtsch Chem Gesellschaft* (1991) 105, (1913) 46, 1138
- 38 Savoia D, Trombini C, Umani-Ronchi A, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1977) 123
- 39 a) Sato K, Inoue S, Onishi A, Uchida N, Minowa N, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1981) 761
b) Julia M, Uguen D, *Bull Soc Chim Fr* (1976) 513
c) Grieco PA, Masaki Y, *J Org Chem* (1974) 39, 2135
- 40 Kotake H, Yamamoto T, Kinoshita H, *Chem Lett* (1982) 1331
- 41 Hutchins RO, Learn K, *J Org Chem* (1982) 47, 4380
- 42 Mohri M, Kinoshita H, Inomata K, Kotake H, *Chem Lett* (1985) 451
- 43 Inomata K, Igarashi S, Mohri M, Yamamoto T, Kinoshita H, Kotake H, *Chem Lett* (1987) 707
- 44 a) Jacob III P, Callery PS, Shulgin AT, Castagnoli Jr N, *J Org Chem* (1976) 41, 3627
b) Syper L, Kloc K, Mlochowski J, Szulc Z, *Synthesis* (1979) 521
c) Syper L, Kloc K, Mlochowski J, *Tetrahedron* (1980) 36, 123
d) Masaki Y, Hashimoto K, Kaji K, *Chem Pharm Bull* (1984) 32, 3959