

## SYNTHÈSE DU TRIACONTANOL-1 PAR MÉTATHÈSE FONCTIONNALISÉE

*Didier VILLEMIN*

*E.N.S.C.P., 11 Rue Pierre et Marie Curie*

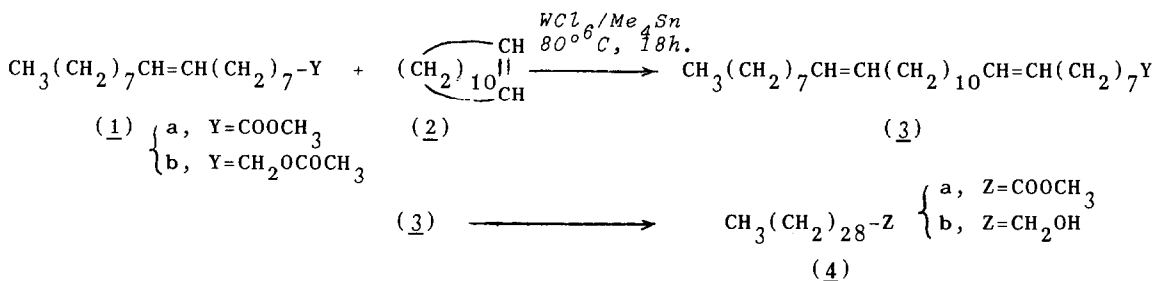
*75231 Paris Cedex 05- FRANCE*

**SUMMARY:** The synthesis of triacontanol(4b) is described from the cross-metathesis of cyclododecene(2) and methyl oleate(1a) or oleyl acetate(1b).

Le triacontanol-1(4b) est un régulateur naturel de croissance des plantes particulièrement actif<sup>1</sup>. Il est obtenu par extraction, mais son prix très élevé limite son utilisation. Bien que de formule simple, la synthèse et la purification de composés de ce type à longue chaîne sont difficiles à obtenir par les méthodologies "classiques". En raison de son intérêt, de nombreuses synthèses multiétapes ( 6 à 13 étapes ) ont été récemment décrites par la méthode de Hünig<sup>2</sup> ou par alkylation d'acétyléniques<sup>3</sup>.

La métathèse de l'hexadécène-1 en triacontène-15 puis son isomérisation, hydroboration<sup>4</sup> ou hydrozirconation<sup>5</sup> conduisent rapidement à un mélange de triacontanol-1 et 2, difficilement séparable par chromatographie. Nous avons choisi de former la chaîne carbonée avec sa fonction de manière univoque et cela en une fois par métathèse fonctionnalisée<sup>6</sup>. Otton et coll.<sup>7</sup> ont montré que la métathèse croisée du cyclooctène avec des esters insaturés conduit à des esters homologues diinsaturés avec huit carbones supplémentaires. Par analogie, nous avons choisi d'utiliser du cyclododécène(C<sub>12</sub>) et des esters oléiques(C<sub>18</sub>) pour créer la chaîne (C<sub>30</sub>)<sup>8</sup>.

La métathèse croisée de l'oléate de méthyle(1a) et du cyclododécène(2) catalysée par le système WCl<sub>6</sub>-Me<sub>4</sub>Sn ( 1/2/WCl<sub>6</sub>/Me<sub>4</sub>Sn= 10/10/1/1 ) dans le chlorobenzène conduit après extraction, lavage avec KF et distillation au Kugelrohr à 3a<sup>9</sup> (68%). D'après la R.M.N. du <sup>13</sup>C 3a est un mélange d'isomères( ZZ, ZE, EZ, EE )(Z/E=3,6).



Nous avons obtenu de façon similaire 3b (45%) à partir de l'acétate d'oléyle(1b). L'ester 3a a été réduit catalytiquement ( $H_2$ , 1atm., PtO) en 4a<sup>2</sup> et réduit lui même (LAH, THF 3h reflux) en triacontanol 4b<sup>2</sup>. La réduction catalytique directe de 3a en 4b(80%) est possible avec le catalyseur d'Atkins (chromite de cuivre, diglyme,  $H_2$  200 atm., 250°C), ce qui fait que la synthèse de 4b a lieu en deux étapes catalytiques. L'acétate 1b hydrogéné ( $H_2$  1atm., PtO) puis saponifié conduit aussi à 4b.

Je tiens à remercier le Professeur Cadiot qui a rendu possible ce travail et les Docteurs J. P. Célérier et G. Lhommet pour l'hydrogénation sous pression.

#### REFERENCES ET NOTES

- 1 - S. K. RIES, V. WERT et R. A. LEAVITT, Science, 1977, 195, 1339.
- 2 - A. V. RAMA RAO, M. N. DESHMUKH et M. KAMALAM, Tetrahedron, 1981, 37, 227; N. R. HUNTER, J. L. CHARLTON, N. A. GREEN, W. J. FRITZ et B. M. ADDISON, Org. Prep. Proc. Int., 1981, 13, 19.
- 3 - O. KOCIAN, K. STRANSKY et J. ZAVADA, Collect. Czech. Chem. Commun., 1982, 47, 1346.
- 4 - K. MARUYAMA, K. TERADA et Y. YAMAMOTO, J. Org. Chem., 1980, 45, 737.
- 5 - T. GIBSON et L. TULICH, J. Org. Chem., 1981, 46, 1821; T. GIBSON, Tetrahedron Letters, 1982, 23, 157.
- 6 - J. LEVISALLES et D. VILLEMIN, Tetrahedron, 1980, 36, 3181; J. C. MOL, J. Mol. Catal., 1982, 15, 35.
- 7 - J. OTTON, Y. COLLEUILLE et J. VARAGNAT, J. Mol. Catal., 1980, 8, 313.
- 8 - La métathèse croisée de l'éruçate de méthyle( $C_{22}$ ) et du cyclooctène( $C_8$ ) dans les conditions décrites conduit à des isomères de 3a en  $C_{30}$  mais il n'a pas été possible par distillation de les obtenir purs.
- 9 - 3a  $^1H$  RMN( $CCl_4/TMS$ )  $\delta$  = 0,90(t, 3H) 1,14-2,20(m, 48H) 3,40(s, 3H) 5,10(m, 4H)  $^{13}C$  RMN( $CDCl_3/TMS$ )  $\delta$  = 14,15(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) 51,15(OCH<sub>3</sub>) 126,29; 128,85; 129,81; 130,08; 130,18; 130,31; 130,59; 134,39(CH=CH, ZetE) 173,77(C=O); S.M.(70eV): 462( $M^+$ ), 436, 334, 306; I.R.(film): 1740, 1170, 965, 720; 3b  $^1H$  RMN( $CCl_4/TMS$ )  $\delta$  = 0,85(t, 3H) 1,30(m, 48H) 2,05(s, 3H) 4,05(t, 2H) 5,15(m, 4H); I.R.(film): 1740, 1235, 965, 720.

(Received in France 5 May 1983)