

SYNTHESE DU TRIACONTANOL-1 PAR METATHESE FONCTIONALISEE

Didier VILLEMIN

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

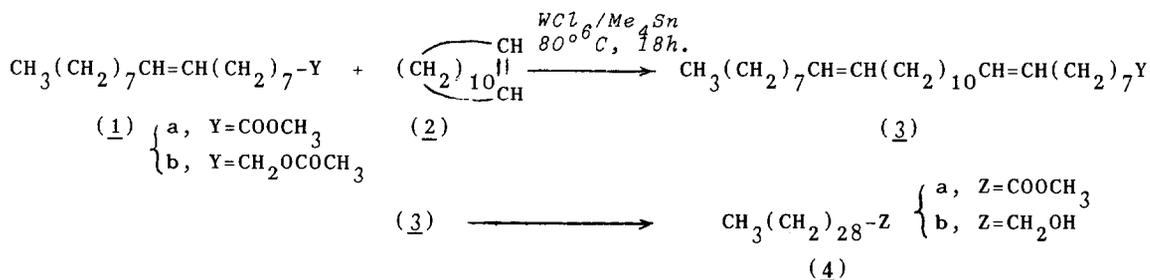
75231 Paris Cedex 05- FRANCE

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 actif¹. 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 Hünig² ou par alkylation d'acétyléniques³.

La métathèse de l'hexadécène-1 en triacontène-15 puis son isomérisation, hydroboration⁴ ou hydrozirconation⁵ 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 fonctionalisée⁶. Otton et coll.⁷ 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(C₁₂) et des esters oléiques(C₁₈) pour créer la chaîne (C₃₀)⁸.

La métathèse croisée de l'oléate de méthyle(1a) et du cyclododécène(2) catalysée par le système WCl₆-Me₄Sn (1/2/WCl₆/Me₄Sn= 10/10/1/1) dans le chlorobenzène conduit après extraction, lavage avec KF et distillation au Kugelrohr à 3a⁹(68%). D'après la R.M.N. du ¹³C 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 4a² et réduit lui même (LAH, THF 3h reflux) en triacontanol 4b². 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) δ = 0,90(t, 3H) 1,14-2,20(m, 48H) 3,40(s, 3H) 5.10(m, 4H) ^{13}C RMN($CDCl_3/TMS$) δ = 14,15(CH₃CH₂) 51,15(OCH₃) 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) δ = 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)