

## METATHESE D'ACETATES D'ALCOOLS $\omega$ -INSATURES

### SYNTHESE DE PHEROMONES D'INSECTES

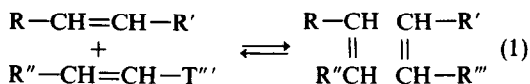
JACQUES LEVISALLES et DIDIER VILLEMINT†

Laboratoire de Chimie Organique, ERA no. 127, Université Pierre et Marie Curie, F 75230 Paris Cedex 05, France

(Received in France 21 September 1979)

**Abstract**—Esters of alkenoic acids, including insect pheromones as examples, have been synthesized using alkene metathesis reactions.

La réaction de métathèse des alcènes (éqn 1) permet l'échange de groupes alkylidènes catalysé par certains métaux de transition.<sup>1</sup>



A ce titre elle peut présenter un certain intérêt en synthèse organique, à condition de pouvoir déplacer l'équilibre normalement observé dans l'éqn 1 et de ne pas se fixer comme objectif, la création de double

liaisons très substituées ou dotées d'une stéréochimie bien définie. Dans les limites mentionnées ci-dessus, la métathèse peut avoir des applications industrielles dans le domaine des hydrocarbures.<sup>1a,1b</sup> Néanmoins l'extension naturelle de cette réaction aux alcènes fonctionnalisés est gênée par l'interaction inévitable avec le catalyseur, qui est en général formé à partir d'un dérivé de métal de transition (Mo, W, Re) et d'un composé organométallique R<sub>n</sub>M (M=Li, Mg, Al, Sn). Seuls les systèmes formés à partir de dérivés du tungstène ou du rhénium et d'organométalliques méthyliques, (Me<sub>4</sub>Sn, Me<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) paraissent catalyser

Tableau 1. Acetates d'alcools insatures pheromones d'insectes<sup>2</sup>

Formule	Stereo- chimie	Insecte <sup>1</sup>
AcOCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	E	{ <i>Phyllophaga lanceolata</i> (C) <i>Lethocerus indicus</i> (H)
AcOCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	E	<i>Musgraveia sulciventris</i> (H)
AcOCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	E	<i>Biprorulus bibax</i> (H)
AcO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	E	<i>Anarsia lineatella</i> (L)
AcO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Z	<i>Trichoplusia ni</i> (L)
AcO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Z	<i>Grapholitha molesta</i> (L)
AcO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	{ Z E	{ <i>Paralobesia viteana</i> (L) <i>Eupoecilia ambiguella</i> <i>Diparopsis castanea</i> (L)
AcO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Z	{ <i>Spodoptera frugiperda</i> (L) <i>Spodoptera littoralis</i> (L) <i>Spodoptera eridania</i> (L) <i>Spodoptera exempta</i> (L) <i>Clepsis spectrana</i> , <i>Ancylics spectrana</i> (L) <i>Cadra Cautella</i> (L) <i>Adoxophyes fasciata</i> (L) <i>Archips semiferanus</i> (L) <i>Adoxophyes orana</i> (L)
AcO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Z	{ <i>Choristoneura rosaceana</i> (L) <i>Archips rosanus</i> (L) <i>Ostrinia nubilalis</i> (L) <i>Argyrotaenia velutinana</i> (L) <i>Argyrotaenia citrana</i> (L)
AcO(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	{ Z E	{ <i>Scotogramma trifolii</i> (L) <i>Brachmia macroscopa</i>

<sup>1</sup>(C) Coléoptère (H)-Hémiptère (L) Lépidoptère

†Adresse actuelle, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif sur Yvette, France.

la métathèse des esters insaturés et autres alcènes fonctionnalisés.

De nombreuses phéromones sexuelles d'insectes<sup>2</sup> sont des acétates d'alcools insaturés (Tableau 1), dont la synthèse pourrait se faire facilement par métathèse. Comme la métathèse d'esters méthyliques d'acide gras insaturés a été étudiée de façon approfondie par Boelhouver *et al.*,<sup>3</sup> et qu'elle est possible dans certains cas, on peut penser par analogie que celle des acétates d'alcools insaturés l'est aussi. L'étude de cette métathèse fait l'objet du présent mémoire. Pendant le cours de ce travail, quelques exemples de métathèse d'acétate ont été signalés<sup>4</sup> mais aucune étude systématique ne paraît avoir été faite.

Les réactions ont été effectuées en phase homogène en utilisant comme système catalytique le mélange  $\text{Me}_2\text{Sn}-\text{WCl}_6$  qui s'était montré efficace pour les esters insaturés, sans provoquer trop de migration de la double liaison. Les substrats principaux utilisés ont été les acétates d'alcools linéaires  $\omega$ -insaturés, qui sont relativement faciles à obtenir. Ces acétates ont été utilisés seuls (pour fournir des diacétates insaturés; métathèse simple) ou en mélange avec des alcènes terminaux (pour fournir des acétates à double liaison disubstituée; métathèse croisée).

#### Métathèse d'acétates $\omega$ -insaturés (métathèse simple)

La métathèse d'un acétate **1** conduit à la formation d'un diacétate **2** et d'éthylène **3** (éqn 2). L'équilibre peut être aisément déplacé en chassant l'éthylène du milieu réactionnel

Les conversions observées pour les divers acétates **1** ( $n = 0, 1, 2, 3, 8$ ) sont rassemblées dans le Tableau 2.

Les rendements sont supérieurs à 40% sauf dans le cas des acétates de vinyle et d'allyle où il se forme des complexes colorés, dérivant probablement du tungstène(V), comme cela a été montré dans le cas des éthers allyliques.<sup>5</sup>

Il semble donc que l'absence de métathèse des acétates et éthers allyliques soit due à la destruction du catalyseur par le substrat. Dans le substrat complexé au catalyseur la liaison labile C-O est très proche du centre métallique actif et réagit avec celui-ci quand l'atome d'oxygène est peu encombré {acétates **1** ( $n = 0, 1$ ) éthers **5**  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OR}$ }. Dans le cas de l'éther silylé **4**  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  l'encombrement stérique empêche la destruction du catalyseur et permet ainsi la métathèse.<sup>3a</sup>

Lors de la métathèse des acétates **1** deux types de réactions parasites sont observées: (a) la formation de dérivés chlorés (addition de HCl sur la double liaison,<sup>3c</sup> et (b) l'isomérisation des doubles liaisons dans le substrat ou les produits, qui conduit rapidement à de nombreux isomères indésirables.

La première réaction peut être facilement ramenée à un niveau négligeable par la préformation du catalyseur avant l'addition de substrat.

La possibilité d'isomérisation des doubles liaisons augmente quand la chaîne carbonée du substrat s'allonge, donc il en résulte une diminution de la sélectivité en diacétate **2** (exp. 3-5). Enfin l'isomérisation augmente de façon catastrophique

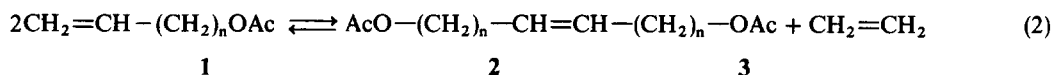


Tableau 2. Métathèse des acétates d'alcools  $\omega$ -insaturés **1**

Expérience no.	Substrat	Conversion	Sélectivité
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OAc}$	2	60
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OAc}$	<1	>95
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{OAc}$	44	95
4	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{OAc}$	45	92
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{OAc}$	41	88

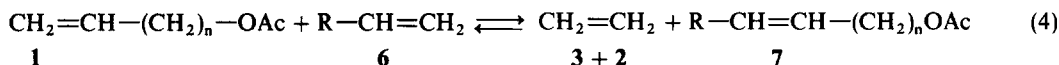
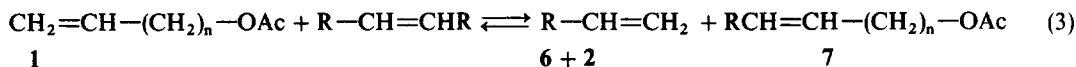
Tableau 3. Métathèse croisée entre des oléfines et des acétates d'alcool  $\omega$ -insaturés ( $\text{WCl}_6/(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ , 70°; 16 hr, sauf no. 11, 5 hr)

Expérience No.	Acétate (1) $n=$	Equation Equation	R	Oléfine/acétate	Conversion (%)	Sélectivité (%) (2)	(Z)
6	2	3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$	2	47,6	9	36
7	3	3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$	1	57,5	18,5	37
8	3	3	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-$	2	43,5	7,9	31,8
9	8	3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$	5	34	4,7	24,4
10	8	4	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	5	47,1	7,2	36
11	8	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$	10	18,2	1,3	12

avec la température; ainsi si l'on conduit l'expérience 5 à 130° au lieu de 70°C on observe la formation de diacétates de C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>.

*Métathèse d'acétates  $\omega$ -insaturés et d'alcènes (métathèse croisée)*

Les réactions 3 et 4 permettent la préparation d'acétates insaturés à doubles liaisons disubstitués



Les résultats de ces métathèses croisées sont rassemblés dans le Tableau 3.

On notera que les acétates de vinyle et d'allyle, qui ne subissent pas la métathèse simple, ne subissent pas non plus la métathèse croisée. Les diacétates 2 et les acétates 7 obtenus sont des mélanges d'isomères Z et E mis en évidence par leurs absorptions IR vers 720 et 960 cm<sup>-1</sup> respectivement.

Comme la stéréochimie de la double liaison est importante pour l'activité biologique, il est utile de déterminer le rapport Z/E et de séparer les isomères si c'est possible.

La méthode spectroscopique la plus simple est la spectroscopie IR (bandes à 720 et 960 cm<sup>-1</sup>), mais elle est peu précise et nécessite l'obtention des composés purs de référence. L'analyse par CPV des époxydes diastéréoisomères, qui donne de bons résultats avec les diesters méthyliques,<sup>4c</sup> ne convient pas ici car les pics se séparent mal. La séparation des acétates 7 eux mêmes par CCM sur silice imprégnée de nitrate d'argent<sup>6</sup> n'est pas complète. Elle n'est pas complète non plus en HPLC en phase inverse, en utilisant comme phase mobile le mélange eau-méthanol. En ajoutant à la phase mobile du nitrate d'argent (0,7 à 1%) la résolution augmente de façon spectaculaire et le temps de rétention est raccourci, ce qui augmente la finesse des pics et permet une analyse précise et rapide, comme cela avait été décrit pour les esters insaturés.<sup>7</sup> Si l'on recherche une séparation de caractère préparatif, il est toutefois préférable d'utiliser le nitrate d'argent déposé sur silice dans des colonnes remplies sous haute pression.<sup>8</sup>

Il est intéressant de noter que l'isomère Z est élué le premier en HPLC en phase inverse en présence de nitrate d'argent et en second en chromatographie d'absorption en présence de nitrate d'argent.<sup>6</sup> Ce résultat est en accord avec les constantes de complexation des isomères géométriques des oléfines avec le nitrate d'argent.<sup>9</sup>

Les pourcentages d'isomères Z et E des produits obtenus à partir de l'acétate de 9-décen-1-ol, ont été déterminés parce que certains d'entre eux sont des phéromones d'insectes (voir Tableau 1). Les résultats obtenus par HPLC sont rapportés dans le Tableau 4.

Les rapports Z/E sont en général voisins de 1 dans les cas étudiés avec un léger excès d'isomère Z, ce qui est en accord avec une régulation thermodynamique

partielle. Les pourcentages des isomères actifs comme phéromones d'insecte sont soulignés dans le Tableau 4.

En conclusion, la métathèse des acétates d'alcools insaturés permet la synthèse de diacétates de diols insaturés et d'acétates d'alcools insaturés plus difficiles à préparer par d'autres méthodes. Cette méthode est applicable à la synthèse des phéromones d'insectes; elle a l'inconvénient de n'être pas stéréosélective et de donner des rendements médiocres et l'avantage d'être d'un emploi très simple. L'extension de cette méthode à d'autres substrats dans le but de synthétiser des produits naturels est en cours.

Ce travail a été rendu possible grâce à une ATP du CNRS que les auteurs tiennent à remercier ici en même temps que Monsieur Paul-Louis Desbene pour son aide en HPLC.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

La présentation des données spectroscopiques et le traitement habituel d'isolement des produits sont indiqués dans la référence.<sup>10</sup>

Les analyses ont été effectuées au centre de microanalyse de Paris VI. Tous les composés pour lequel le mot *analyse* est indiqué suivie d'une formule moléculaire explicite ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule à 0,3% au plus.

Les chromatographies analytiques en phase vapeur ont été effectuées sur un appareil Girdel F75D1 avec un colonne de 1,4 m de Gazchrom Q 60/80 imprégné de 20% de Carbowax.

Les chromatographies en phase gazeuse préparatives ont été effectuées avec un appareil Girdel 3000 MC muni de colonnes de 1/4 de pouce de diamètre, avec de l'hélium sous 3 atmosphères comme gaz vecteur. Deux types de colonnes préparatives ont été utilisés. Une colonne de 4,7 m garnie de Chromosorb GNAW 60/80 imprégnée de 30% de silicone SE 30. Une colonne de 5 m garnie de Gaschrom Q imprégnée de 20% de Carbowax 20M.

Les chromatographies sur colonne ont été effectuées avec du Kieselgel Merck 70-280 Mesh et les CCM avec du Kieselgel H typc 60 selon Stahl, la révélation se faisant par UV, l'iode et carbonisation sulfurique.

Tableau 4. Stéréochimie déterminée par HPLC

Oléfine de départ	Expérience No.	Produit	Z/E	Stéréochimie	
				%Z	%E
3-hexène	9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OAc	1,12	55,7	44,3
1-hexène	10	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OAc	1,40	58,3	41,7
1-octène	11	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OAc	1,26	52,8	47,2

L'éther de pétrole employé est de l'éther Eb = 35–65°. Le chlorobenzène a été redistillé sur anhydre phosphorique sous azote et conservé saturé d'azote sur tamis 3Å. L'hexachlorure de tungstène (Merck) est sublimé à 200° sous vide avant emploi. Le tétraméthylétain (Aldrich) est utilisé sans repurification. Les oléfines sont distillées sur borohydrure de sodium sous argon.

#### Préparation des acetates d'alcools $\omega$ -insaturés. Méthode générale

A une solution d'alcool  $\omega$ -insaturé (0,2 mole) et de pyridine (17 ml, 0,21 mmole) dans l'éther de pétrole (150 ml) on ajoute en agitant à 0° CH<sub>3</sub>COCl (15,7 ml, 0,22 mole). Le mélange est agité 1 h à température ambiante, puis chauffe 2 hr à reflux et enfin hydrolysé par l'eau (100 ml). On isole de la façon habituelle.

Acétate de vinyle et acétate d'allyle. Produits commerciaux distillés sous azote avant emploi.

Acétoxy-1 butène-3 1 ( $n = 2$ ). Rendement 70%. Analyse C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (C, H). IR (film): 1740, 1440, 1640, 1240, 910 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6,0 à 4,90 (*m*, 3H), 4,13 (*t*, 2H), 2,05 (*s*, 3H) 2,6 à 2,20 (*m*, 2H). Acétoxy-1 pentène-4 1 ( $n = 3$ ). Acétate de pentenyle-4 à partir de pentenol-4 (Aldrich), 71%. Analyse C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (C, H). IR (film): 3090, 1740, 1640, 1440, 1460, 1240, 910 cm<sup>-1</sup>. RMN (pur):  $\delta$  6,20 à 4,9 (*m*, 3H), 4,10 (*t*, J = 7 Hz, 2H), 2,0 (*s*, 3H), 2,6 à 2,10 (*m*, 4H). Acétoxy-1 décène-9 1 ( $n = 8$ ). 73%. Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (C, H). IR (film): 1740, 1630, 1440, 1240, 905 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6,20 à 4,7 (*m*, 3H), 4,0 (*t*, 2H, J = 6 Hz), 2,0 (*s*, 3H), 2,30 à 1,10 (*m*, 14H).

#### Metathese des acetates. Méthode générale

La solution d'acétate insaturée 1 est préparée par chromatographie du composé brut (10 mmole) sur alumine neutre (20 g) et élution par PhCl (20 ml). A une solution de WCl<sub>6</sub> (400 mg, 1 mmole) dans PhCl (10 ml) on ajoute en agitant sous argon une solution de Me<sub>4</sub>Sn (0,18 ml, 1 mmole) dans PhCl (2 ml), puis après 10 min la solution de l'acétate 1 (10 mmole). On chauffe 16 hr à 70°, en agitant sous argon. Après refroidissement, la solution est directement chromatographiée sur silice (40 g). Le mélange éther de pétrole/éther 95/5 élue l'acétate 1, le mélange éther de pétrole éther 90/10 élue le diacétate 2.

Diacétoxy-1,6 hexène-3 2 ( $n = 2$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1230, 960 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5,48 (*m*, 2H), 4,07 (*t*, 4H, J = 6 Hz), 2,60 à 2,10 (*m*, 4H), 2,05 (*s*, 6H). SM (20 eV) *m/e* 200 (M<sup>+</sup>), 140 (M<sup>+</sup>-HOAc) 80 (M<sup>+</sup>-2 HOAc). Diacétoxy-1,8 octène-4 2 ( $n = 3$ ). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1460, 1440, 970 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5,35 (*m*, 2H), 4,0 (*t*, 4H), 2,0 (*s*, 6H), 1,55 (*m*, 8H). SM (25 eV) *m/e* 168 (M<sup>+</sup>-HOAc), 108 (M<sup>+</sup>-2HOAc), 93, 80. Diacétoxy-1,8 octadécène-9 2 ( $n = 8$ ). Purification CCM préparative éther/éther de pétrole (1/4), R<sub>f</sub> 0,7. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1240, 960, 720 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5,33 (*m*, 2H), 4,05 (*s*, 4H), 2,05 (*s*, 6H), 1,35 (*m*, 28H). SM (21 eV) *m/e* 368 (M<sup>+</sup>), 308 (M<sup>+</sup>-HOAc), 248 (M<sup>+</sup>-2HOAc), 152, 138, 135, 121, 110, 96.

#### Metathese croisee d'acetates et d'olefines. Méthode générale

La méthode est identique à celle décrite pour les acétates 1 on utilise un mélange d'acétate et d'oléfine au lieu de l'acétate pur. La fraction éluee avec le mélange éther de pétrole-éther (95/5) contient l'acétate de départ et l'acétate formé 7 cet acétate est séparé du précédent par CPV préparative.

Les rendements comme précédemment sont déterminés par CPV analytique d'échantillons prélevés avant la séparation par chromatographie sur colonne. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2.

Acétoxy-1 hexène-3 7 ( $n = 2$ , R = Et). Purification: CPV colonne A à 170° injecteur 220° d = 35 cm<sup>3</sup>/mm. IR (CCl<sub>4</sub>): 1740, 1230 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5,20 (*m*, 2H), 4,12 (*t*, 2H), 2,05 (*s*, 3H), 2,6 à 1,0 (*m*, 4H), 0,90 (*t*, 3H). SM (11 eV) *m/e* 142 (M<sup>+</sup>), 82 (M<sup>+</sup>-HOAc), 68. Acétoxy-1 heptène-4 7 ( $n = 3$ , R=Et). Purification CPV colonne A à 150° injecteur 200° d = 50 cm<sup>3</sup>/mm. IR (CCl<sub>4</sub>): 1740, 1220, 970 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5,32 (*m*, 2H), 3,95 (*t*, 2H), 1,95 (*s*, 3H), 1,68 (*m*, 6H), 0,90 (*t*, 3H). SM (20 eV): *m/e* 156 (M<sup>+</sup>), 96 (M<sup>+</sup>-HOAc), 81. Acétoxy-1 octène-4 7 ( $n = 3$ , R=Pr). Purification CPV colonne A à 160° injecteur 190° d = 60 cm<sup>3</sup>/mm. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1460, 1245, 965, 720 cm<sup>-1</sup>. RMN (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  5,35 (*m*, 2H), 4,0 (*t*, 2H), 2,05 (*s*, 3H), 1,55 (*m*, 8H), 0,90 (*t*, 3H). SM (25 eV): *m/e* 170 (M<sup>+</sup>), 110 (M<sup>+</sup>-HOAc); 95, 81. Acétoxy -1 dodécène-9 7 ( $n = 8$ , R=Et). Purification CPV colonne B à 210° injecteur 220°, d = 40 cm<sup>3</sup>/mm. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1460, 960, 710 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5,40 (*m*, 2H), 4,05 (*t*, 2H), 2,08 (*s*, 3H), 1,35 (*m*, 16H), 0,92 (*t*, 3H). SM (15 eV): *m/e* 166 (M<sup>+</sup>-HOAc), 152, 138, 124, 110, 96, 82 (M<sup>+</sup> = 226 absent). Acétoxy-1 tétradécène-9 7 ( $n = 8$ , R=Bu). Purification CPV colonne B à 210° injecteur 220°, d = 100 cm<sup>3</sup>/mm. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1740, 1230, 965, 720 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5,4 (*m*, 2H), 4,05 (*t*, 2H), 2,07 (*s*, 3H), 1,66 à 1,37 (*m*, 18H), 0,92 (*t*, 3H). SM (11 eV): *m/e* 194 (M<sup>+</sup>-HOAc), 180, 138, 110, 82, 68 (M<sup>+</sup> = 254 absent).

Acétoxy-1 hexadécène-9 7 ( $n = 8$ , R=Me-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>). Purification CPV colonne B à 225° injecteur 250, d = 100 cm<sup>3</sup>/mm. IR (Nujol): 1745, 1600, 1240, 960, 720 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5,27 (*m*, 2H), 4,0 (*t*, 2H), 2,02 (*s*, 3H), 1,30 (*m*, 24H), 0,90 (*t*, 3H). SM (11 eV): *m/e* 282 (M<sup>+</sup>), 222 (M<sup>+</sup>-HOAc), 208, 194, 180, 160, 152, 138, 124, 118, 96, 82.

#### Séparation par HPLC

On a utilisé une colonne de 1/4 pouce de diamètre et de un pied de longueur garnie de Bondapak C<sub>18</sub> 10 $\mu$  (Waters), avec une pompe 600 A (Waters), un injecteur universel U6K (Waters) et un réfractomètre différentiel R401 muni d'une cuve de 10  $\mu$ l. La colonne présente 3000 plateaux théoriques selon un test à l'acénaphthylène en phase normale. Les conditions et les résultats sont consignés dans les Tableaux 4 et 5.

L'intégration a été effectuée par pesage des pics, le pourcentage des isomères E et Z compte tenu de réponse du réfractomètre est rapporté dans le Tableau 4.

Tableau 5

Acétate de	Solvant CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	volume de rétention en cm <sup>3</sup>	
		sans AgNO <sub>3</sub>	avec AgNO <sub>3</sub>
9-dodécen-1 ol	9/1	E = 7,8 Z = 7,8	1% AgNO <sub>3</sub> { Z = 5,8 E = 6,6
9-tétradécen-1 ol	7/3		0,7% { Z = 32,2 E = 35
9-hexadécen-1 ol	9/1	E = 15 Z = 15,9	1% { Z = 10 E = 13,3

## REFERENCES

- <sup>1a</sup>W. B. Hughes, *Organometallic compounds in Chemical Synthesis* 341 (1972); <sup>b</sup>R. Streck, *Chem. Zeitung* **99** 397 (1975); <sup>c</sup>N. Calderon, E. A. Ofstead et W. A. Judy, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **15**, 401 (1976).
- <sup>2</sup>M. Jacobwson, *Insect Sex Pheromones*. Academic Press, New York (1972); M. Beroza, *Pest Management with Insect Sex Attractants*. American Chemistry Society, Washington (1976); M. Beroza, *American Scientist* **59**, 320 (1971); M. C. Birch, *Pheromones*. Elsevier, New York (1974); C. A. Henrich, *Tetrahedron* **33**, 1845 (1977); R. Rossi, *Synthesis* 817 (1977); F. W. Küpper et R. Steck, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1256 (1976).
- P. B. Van Dam, M. C. Mittelmeijer et C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1221 (1972); E. Verkuijlen, R. J. Dirks et C. Boelhouwer, *Rec. Trav. Chim.* **96**, M86 (1977) et références citées.
- <sup>4a</sup>R. Nakamura, S. Matsumoto et E. Echigoya, *Chem. Letters* 1019 (1976); <sup>b</sup>S. R. Wilson et D. A. Schalk, *J. Org. Chem.* **36**, 3928 (1976); <sup>c</sup>R. Baker et M. J. Crimin, *Tetrahedron Letters* 441 (1977); <sup>d</sup>J. C. Mol, E. F. G. Woerlee, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 330 (1979).
- <sup>5</sup>J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometallic Chem.* **164**, 251 (1979).
- <sup>6</sup>L. J. Morris, *J. Lipid Research* **7**, 717 (1966).
- <sup>7</sup>H. W. Chan et G. Levett, *Chem. & Ind.* 578 (1978).
- <sup>8</sup>R. R. Heath, J. H. Tumlinson et R. E. Doolittle, *J. Chrom. Sci.* **15**, 10 (1977).
- <sup>9</sup>R. J. Cuetanovic, F. J. Duncan, W. E. Falconer et R. S. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1829 (1965).
- <sup>10</sup>C. Agami, J. Levisalles et B. Locicero, *Tetrahedron* **35**, 961 (1979).