

## PHOTODECONJUGAISON ENANTIOSELECTIVE D'ESTERS ET DE LACTONES CONJUGUEES EN PRESENCE D'EPHEDRINE<sup>(1)</sup>

Françoise HENIN, Reza MORTEZAEI, Jacques MUZART, Jean-Pierre PETE\* et Olivier PIVA

Laboratoire de Photochimie associé au CNRS, U.R.A. 459,  
Université de Reims Champagne-Ardenne, 51062 Reims Cédex, France

(Received in Belgium 30 June 1989)

**Résumé :** Les esters  $\alpha,\beta$ -insaturés et les  $\alpha$ -alkylidène lactones possédant un hydrogène allylique sur la chaîne insaturée en  $\gamma$  de l'ester, subissent une photodéconjugaison efficace en solution à 254 nm. En présence de (+) ou (-) éphédrine, une C-protonation énantiosélective du photodiéniol intermédiaire est obtenue et l'ester déconjugué est isolé avec des excès énantiomériques pouvant dépasser 30%. La généralité de la réaction et la configuration du carbone asymétrique créé sont discutées.

**Abstract :**  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters and  $\alpha$ -alkylidene lactones bearing one  $\gamma$ -hydrogen on the unsaturated chain, were deconjugated by irradiation with UV light ( $\lambda = 254$  nm). When the reaction was carried out in the presence of (+) or (-) ephedrine, an enantioselective C-protonation of the photodienolic intermediate led to the deconjugated ester with an enantiomeric excess up to 30%. The scope of the reaction and the configuration of the new asymmetric center are discussed.

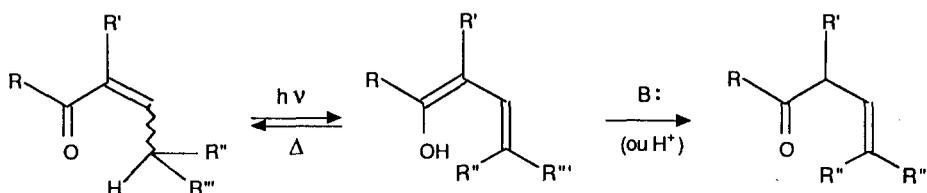
La synthèse asymétrique a connu un essor considérable depuis une vingtaine d'années et les chimistes organiciens disposent de réactions d'une énantiosélectivité presque totale (2), en nombre sans cesse croissant. Devant les succès répétés des réactions énantiosélectives conduites dans l'état fondamental, on est frappé à la fois du peu d'intérêt porté aux réactions photochimiques énantiosélectives et des faibles excès énantiomériques (e.e.) habituellement décrits, lorsque ces réactions sont réalisées en solution (3).

L'irradiation par la lumière polarisée circulairement d'un mélange racémique est capable d'induire à la fois la chiralité du produit de départ non transformé par destruction sélective de l'un des deux énantiomères (4) et la chiralité de photoproduits (5). Les très faibles rendements optiques généralement obtenus ne permettent pas d'envisager une application de ce genre d'approche à la synthèse totale de produits naturels optiquement actifs. Lorsque la source de chiralité est le réactif lui-même, un sensibilisateur ou le solvant, les énantiosélectivités observées jusqu'à ces dernières

années, restaient très faibles (6). Par contre, les réactions de photocycloaddition de molécules liées à une copule chirale, qui peuvent conduire aux systèmes oxétanniques (7) ou cyclobutaniques (8) avec une bonne diastéréosélectivité, présentent un grand intérêt pour la synthèse énantiosélective de produits naturels (9).

Il nous a semblé possible d'améliorer considérablement l'induction asymétrique d'une réaction photochimique dans un milieu chiral à condition de privilégier des interactions fortes entre un intermédiaire polaire produit photochimiquement et un inducteur chiral convenablement choisi. Nous nous sommes proposé dans ce travail d'étudier l'énantiosélectivité de la réaction de photodéconjugaison de lactones et d'esters  $\alpha,\beta$ -insaturés possédant au moins un atome d'hydrogène en position  $\gamma$ . En effet, cette réaction générale applicable aux énones (10), aux esters conjugués (11) ou aux alkylidène lactones (12) fournit un photodiénole intermédiaire (13). La tautomérie du diénole, qui est soumise à une catalyse acide (14) ou surtout basique (15) conduit au composé déconjugué correspondant (Schéma 1) alors que sa transformation purement thermique redonne le système conjugué de départ, par réarrangement sigmatropique 1,5.

Schéma 1



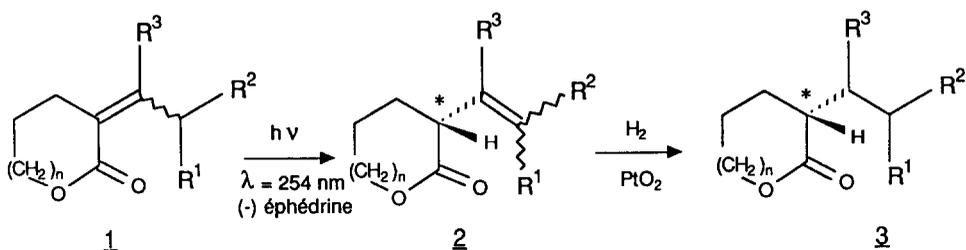
Lorsque le système conjugué de départ est substitué en  $\alpha$  ( $R'=\text{H}$ ), il y a création d'un carbone asymétrique dans le produit déconjugué. L'acidité élevée du diénole intermédiaire (16) permet une interaction forte avec une base organique dans un solvant peu polaire : l'utilisation d'un aminoalcool chiral comme base devrait alors induire une réaction énantiosélective.

Ce mémoire décrit les résultats obtenus pour la photodéconjugaison énantiosélective d' $\alpha$ -alkylidène lactones et d'esters  $\alpha,\beta$ -insaturés en présence d'éphédrine.

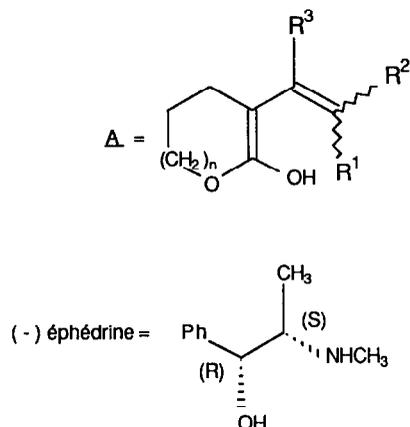
## 1. Déconjugaison énantiosélective de lactones conjuguées

Nous avons montré antérieurement que la réaction de photodéconjugaison des lactones 1 est sensible à la nature du solvant utilisé et que d'excellents rendements sont obtenus dans le méthanol (12). Cette photodéconjugaison fait intervenir l'intermédiaire diénolique A (18). Pour favoriser les interactions par liaison hydrogène entre A et l'inducteur chiral éphédrine, nous avons choisi un solvant aprotique et qui ne possède pas de propriétés basiques afin de ne pas interagir fortement avec l'intermédiaire énolique. Le chlorure de méthylène, excellent solvant de l'éphédrine a été utilisé pour effectuer les irradiations.

Schéma 2



	n	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a:	0	H	H	H
b:	0	CH <sub>3</sub>	H	H
c:	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
d:	0	H	H	CH <sub>3</sub>
e:	0	H	— (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	—
f:	1	H	H	H



L'irradiation d'une solution diluée d' $\alpha$ -éthylidène- $\gamma$ -butyrolactone 1a, à température ambiante dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et en présence de 0,1 équivalent de (-) éphédrine (19) conduit à une déconjugaison partielle ainsi qu'à une isomérisation Z/E du composé de départ. Après élimination de l'éphédrine et de ses sous-produits, on observe une activité optique du mélange 1a, 2a. En raison de la forte instabilité de 2a dans les conditions usuelles de purification, nous avons choisi d'examiner plutôt l'énantiosélectivité de la photodéconjugaison de 1b-1f, en présence de (-) éphédrine et les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

La configuration absolue du nouveau centre asymétrique créé a été déterminée par corrélation chimique. L'hydrogénation de 2 débarrassé de toute trace de chlorure de méthylène (20) peut être conduite dans des conditions douces et non racémisantes lorsqu'on utilise le dioxyde de platine comme catalyseur (21). La comparaison des rotations spécifiques des produits hydrogénés avec celles d'échantillons authentiques 3a, 3b et 3f de configuration et de pureté optique connues (22) nous permet d'attribuer la configuration 2-(S) pour les composés 3 et la configuration 2-(R) pour le centre asymétrique dans la lactone déconjugée 2.

Tableau 1 : Photodéconjugaison des lactones

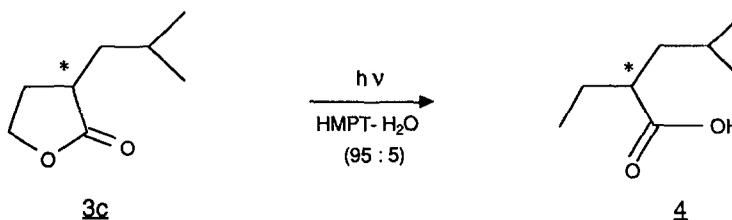
Lactone (a) conjugée	Solvant d'irradiation	t °C	Rendement isolé %	$ \alpha _D^{20}$ de <u>2</u>	Configuration majoritaire dans <u>2</u>	e.e. %
<u>1a</u>	pentane - CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	(b)	-2,5° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (c=1,4)	R	25
<u>1b</u>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	80	- 7,7° CH <sub>3</sub> OH (c=0,9)	R	10
<u>1c</u>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	64	-5,2° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (c=1,6)	R	5
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-78	85	-27,7° CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (c=4,8)	R	25
<u>1d</u>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	56	0	-	-
		-78	48	-0,6°	-	-
<u>1e</u>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25	60	0	-	-
<u>1f</u>	pentane-éther (90:10)	25	(b)	+1,6° éther (c=1,28)	R	
		-78	(b)	+18° éther (c=3,2)	R	26

(a)  $[1] = 10^{-2} \text{ M} \times \text{L}^{-1}$   
 $[(-) \text{ éphédrine}] = 10^{-3} \text{ M} \times \text{L}^{-1}$

(b) Le rendement n'est pas reproductible. Le produit déconjugué se reconjuge lentement et spontanément en solution et au cours de l'isolement.

Les lactones chirales 2c et 3c n'étant pas décrites, nous avons établi leur configuration par corrélation chimique selon le schéma 3.

Schéma 3



La photolyse des esters d'alkyle dans un mélange d'HMPT-H<sub>2</sub>O réalise la réduction du groupe alcoxy, avec passage par un intermédiaire radicalaire et dans des conditions trop douces pour être racémisantes (23).

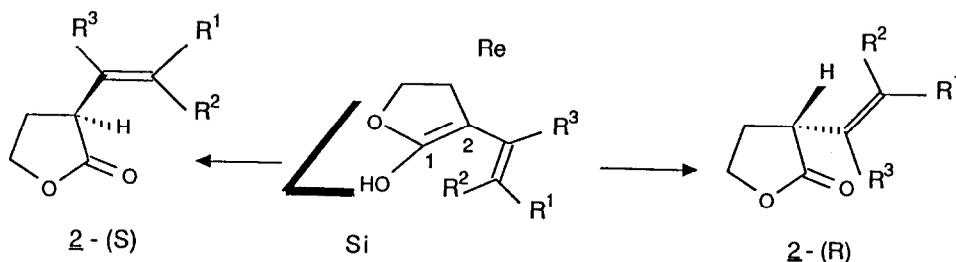
L'acide (-)4 isolé, comparé à un échantillon authentique (+)4 de configuration 2-(S) (24), nous permet de déduire la configuration 2-(R) pour le produit (-)4, 2-(S) pour la lactone 3c et 2-(R) pour la lactone déconjuguée 2c.

La détermination de la pureté optique de 2 ou 3 par RMN en présence de complexes lanthanidiques optiquement actifs n'ayant pas donné de résultats satisfaisants (25), nous avons déterminé les excès énantiomériques par polarimétrie au niveau des composés hydrogénés (22).

Les résultats du tableau 1 indiquent que la photodéconjugaison des lactones, en présence de quantités catalytiques de (-)éphédrine, est bien énantiosélective et qu'une plus grande discrimination entre les états de transition diastéréoisomères est réalisée à basse température.

Si la nature de la substitution en  $\gamma$  du carbonyle semble avoir peu d'influence sur l'induction asymétrique, la substitution en  $\beta$  ( $R_3=H$ ) supprime la discrimination au niveau des deux états de transition diastéréoisomères conduisant aux antipodes (+)2 et (-)2.

Schéma 4



En d'autres termes, le groupe  $R_3=H$  crée une interaction stérique nouvelle au niveau de l'état de transition, qui est normalement favorisé en présence de (-)éphédrine et conduit à diminuer la proportion d'énantiomère (R). Ce résultat semble indiquer que des interactions stériques entre l'inducteur et la chaîne alkylidène du diénole pourraient être à l'origine de la distinction par l'éphédrine entre les deux faces Re et Si du carbone-2 prochiral.

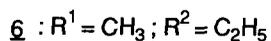
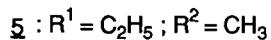
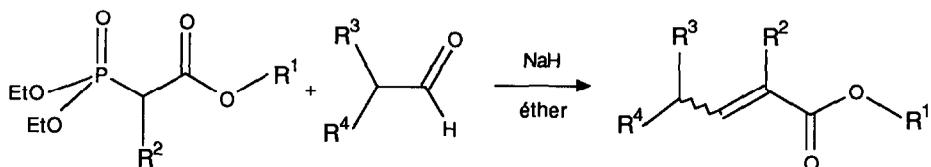
## 2. Déconjugaison énantiosélective des esters conjugués

Comparés aux lactones, les esters conjugués sont facilement accessibles et permettent de faire varier simplement et à volonté la nature de la chaîne alcoxy. Dans la recherche de la compréhension du phénomène de protonation énantiosélective d'un diénole, il semble avantageux d'examiner si la photodéconjugaison des esters peut également être réalisée avec une bonne énantiosélectivité en présence de (-) ou (+)éphédrine.

Les esters conjugués  $\alpha$ -substitués sont aisément préparés par réaction de Wittig-Horner d'un  $\alpha$ -phosphonoester 5 ou 6 avec le composé carbonyle correspondant (26). Le changement du

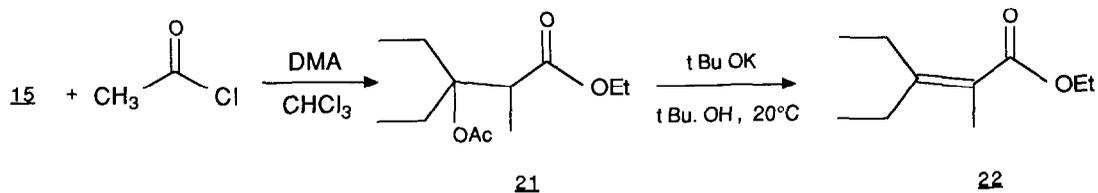
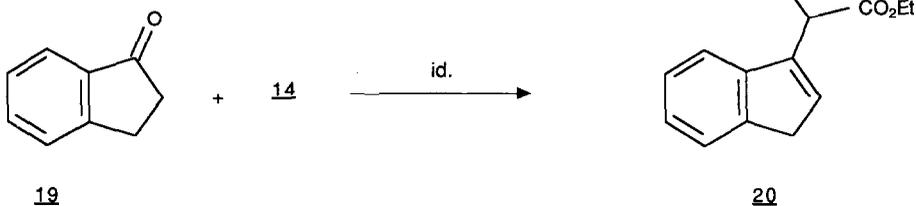
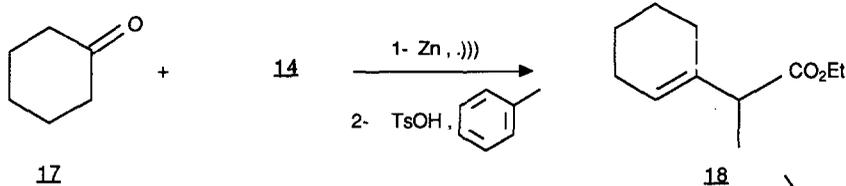
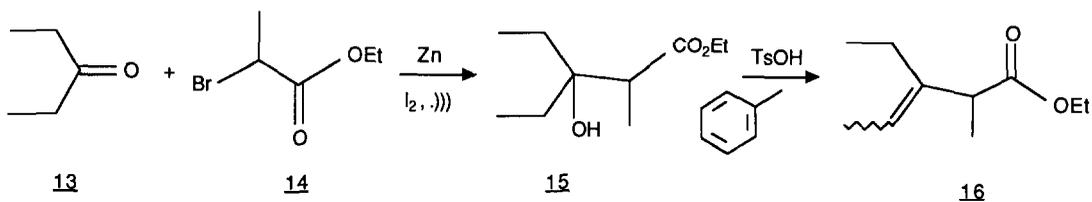
groupe alcoxy OR est réalisé par saponification, préparation du chlorure d'acide puis estérification au moyen de l'alcool souhaité.

Schéma 5



Z-12 (c.f. tableau 2)

Schéma 6



La préparation d'esters conjugués totalement substitués au niveau de la liaison éthylénique est rendue difficile en raison de leur tendance à fournir le composé déconjugué correspondant moins contraint stériquement.

La réaction du bromoester 14 avec les cétones 13, 17 et 19 en présence de zinc est activée par les ultrasons (27). Les cétoles intermédiaires aisément déshydratés par l'acide p.toluènesulfonique dans le toluène fournissent les esters déconjugés 16, 18 et 20 respectivement. Ces esters soumis à des conditions équilibrantes ne donnent pas l'ester conjugué correspondant. Ainsi, lorsque 16 est traité par une solution d'éthylate de sodium dans l'éthanol (28) ) à reflux, par le diazabicyclo undécane (DBU) à température ambiante (29), mis en présence d'acide polyphosphorique dans le chlorure de méthylène (30), de trifluoroacétate de palladium (31) ou de chlorure de rhodium dans l'éthanol à reflux (32), il est retrouvé inchangé. L'ester 22 conjugué peut néanmoins être obtenu par une réaction d'élimination d'acide acétique à partir du  $\beta$ -acétoxyester 21 (13b).

La photodéconjugaison énantiosélective des esters conjugués en présence d'éphédrine est réalisée dans des conditions analogues à celles utilisées pour les  $\alpha$ -alkylidènelactones. Les résultats rassemblés dans le tableau 2 soulèvent un certain nombre d'observations (33).

A l'exception des esters 7k et 7n, l'irradiation dans le chlorure de méthylène en présence d'éphédrine (0,1 équiv.) des composés conjugués 7-12 est énantiosélective et fournit avec de bons rendements les composés déconjugés 23-28 correspondants\*. Les excès énantiomériques obtenus dépendent fortement de la nature du groupe alcoxy, l'excès le plus important étant observé pour les esters benzyliques ( $R_1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) (entrées 6 et 18). L'éphédrine joue effectivement un rôle de catalyseur chiral puisque la photodéconjugaison énantiosélective des esters conjugués est susceptible de fournir jusqu'à trois molécules énantiomériquement pures d'ester déconjugé par molécule d'inducteur introduite.

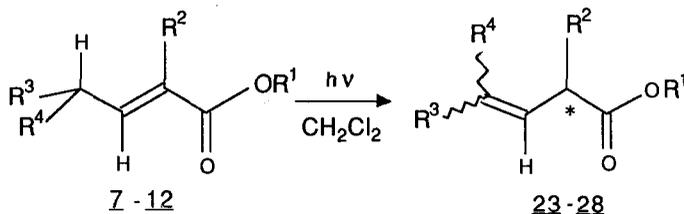
La pureté optique de l'ester déconjugé obtenu est sensible à la nature du groupement alcoxy ; cependant, la taille de ce groupement ne semble pas être le critère discriminatoire dans la mesure où l'excès énantiomérique reste important pour des groupes  $R^1$  encombrants tels que tertiobutyle, benzyle ou cyclohexylméthyle. Cette observation tendrait à indiquer, qu'au niveau des états de transition diastéréoisomères, il ne se développe pas d'interactions stériques prépondérantes entre l'éphédrine et le groupe alcoxy de l'ester.

Une autre observation intéressante concerne l'effet d'un noyau aromatique situé dans le groupe alcoxy. En effet, le remplacement du groupe cyclohexylméthyle par un groupe de taille semblable comme un benzyle ou un phényléthyle conduit à une augmentation importante de la sélectivité. La réaction photochimique produit un photodiéol d'une acidité comparable à celle d'un phénol. Nous avons cherché à déterminer si une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'énol et le noyau aromatique pouvait être rendue responsable de l'augmentation de l'énantiosélectivité de la

---

\* Il en est de même pour l'acide déconjugé 7c (entrée 3).

Tableau 2 : Photodéconjugaison des esters (a)



Entrée	Ester conjugué	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	t°C	Ester déconjugué	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Rdt %	Configuration majoritaire	e.e. %
1 (b)	<u>7a</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23a</u>	-28,1° (c=0,9, Et <sub>2</sub> O)	68	R	16
2 (b)	<u>7b</u>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23b</u>	-15,1° (c=0,9, Et <sub>2</sub> O)	67	R	18
3 (b)	<u>7c</u>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23c</u>	-11,2° (c=2,1, Et <sub>2</sub> O)	67	R	7
4	<u>7d</u>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23d</u>	+16,8° (c=1,0, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	63	S	20
5	<u>7e</u>	tBu	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23e</u>	+11,6° (c=1,2, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	20	S	17
6	<u>7f</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23f</u>	+28,1° (c=0,6, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	78	S	31
7	<u>7g</u>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23g</u>	+17,8° (c=0,4, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	73	S	17
8	<u>7h</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23h</u>	+23,7° (c=0,6, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	64	S	29
9	<u>7i</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23i</u>	+18,7° (c=0,9, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	70	S	22
10	<u>7j</u>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>23j</u>	+21,6° (c=0,8, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	80	S	21
11	<u>7k</u>	pCF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-40	<u>23k</u>	-	0	-	-
12	<u>7l</u>	pF-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-40	<u>23l</u>	+27,6° (c=0,8, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	77	S	21
13	<u>7m</u>	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-40	<u>23m</u>	+16,3° (c=0,1, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	54	S	20
14	<u>7n</u>	o-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-40	<u>23n</u>	-	0	-	-
15	<u>7o</u>	α-turpuryl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-40	<u>23o</u>	+30,0° (c=0,3, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	62	S	26
16	<u>8a</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-40	<u>24</u>	+13,4° (c=0,4, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	70	S (c)	7
17	<u>9a</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		-40	<u>25a</u>	+24,9° (c=0,5, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	72	S (c)	21
18	<u>9b</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		-40	<u>25b</u>	+38,8° (c=0,8, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	60	S (c)	31
19	<u>10a</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		-40	<u>26</u>	+11,0° (c=0,4, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	68	S (c)	10
20	<u>11a</u>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	n C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-40	<u>27a</u>	+1,3° (d) (c=0,5, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	63	S (c)	9,5
21	<u>11b</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	n C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-40	<u>27b</u>	+4,6° (d) (c=0,6, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	75	S	9
22 (b,e)	<u>12a</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-78	<u>28</u>	-18,8° (c=3,4, Et <sub>2</sub> O)	90	R	10

(a) Les esters [10<sup>-2</sup>M] en solution dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont irradiés à 254 nm en présence de (+)éphédrine (0,1 équivalent) sauf dans les cas signalés

(b) L'inducteur est la (-)éphédrine

(c) Configuration postulée d'après le modèle retenu pour rendre compte de l'induction (34)

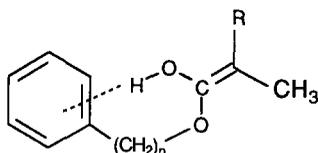
(d) Mélange d'isomère Z, E ; l'excès énantiomérique est déterminé après hydrogénation de l'ester déconjugué

(e) Irradiation conduite dans le n-hexane. On observe une dégradation du produit lorsque l'irradiation est conduite dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

réaction. La substitution du noyau phényle par un groupe électroattracteur tel qu'un atome de fluor ou par un groupe électrodonneur tel qu'un groupe méthoxy (entrées 12 et 13) induit une diminution comparable de l'excès énantiomérique. Parallèlement, l'effet d'un groupement furfurylique (entrée 15) riche en électrons  $\pi$  semble favoriser une bonne discrimination chirale. On note enfin qu'un groupe méthyl-3 butène-2 yl (entrée 10) induit un excès énantiomérique similaire à celui d'un groupe isopropyle.

Ces résultats ne permettent pas de conclure avec certitude sur le rôle d'un noyau phényle et sur le type d'interactions particulières mises en jeu. Toutefois, l'éloignement progressif du noyau phényle par rapport à la fonction énolique en passant de 7f à 7h, 7i entraîne une diminution de l'induction asymétrique (entrées 6, 8, 9), ce qui pourrait indiquer qu'une interaction par liaison hydrogène est susceptible de se développer entre ces deux fonctions (figure 1). Cette interaction, la plus forte lorsque  $n=1$ , jouerait un rôle dans l'approche de l'inducteur et dans la discrimination entre les états de transition diastéréoisomères.

Figure 1



L'irradiation des esters 7k et 7n fournit de nombreux produits. La photodéconjugaison n'est plus observée et la réaction prépondérante (schéma 7) est issue d'une fragmentation initiale de la liaison benzylique. L'absence de déconjugaison à partir de ces deux esters pourrait s'expliquer par l'excitation de chromophores différents. Cependant, la comparaison de leurs spectres UV avec ceux de 7m, 7f et 7l (figure 2) ne permet de rationaliser cette réactivité inattendue.

Figure 2 : Spectres U.V. de 7f, 7k, 7l, 7m, 7n, (solvant =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

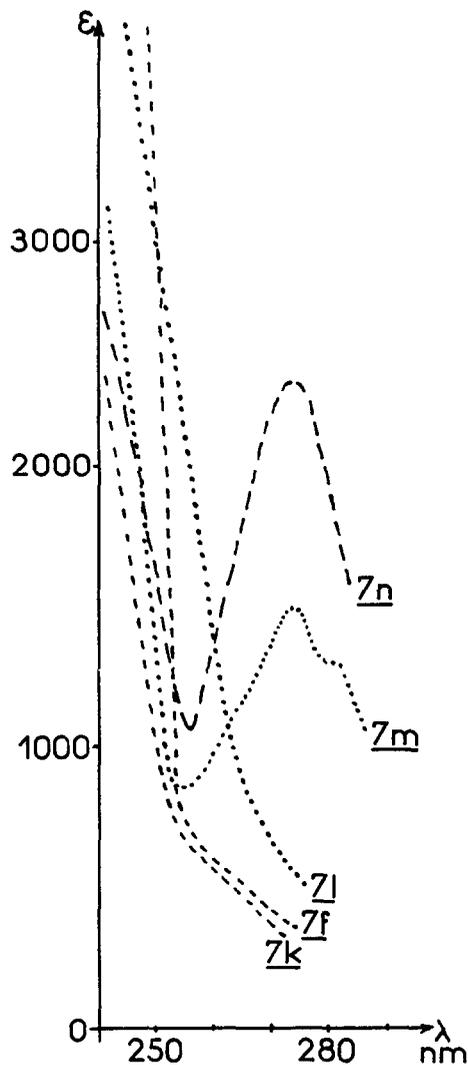
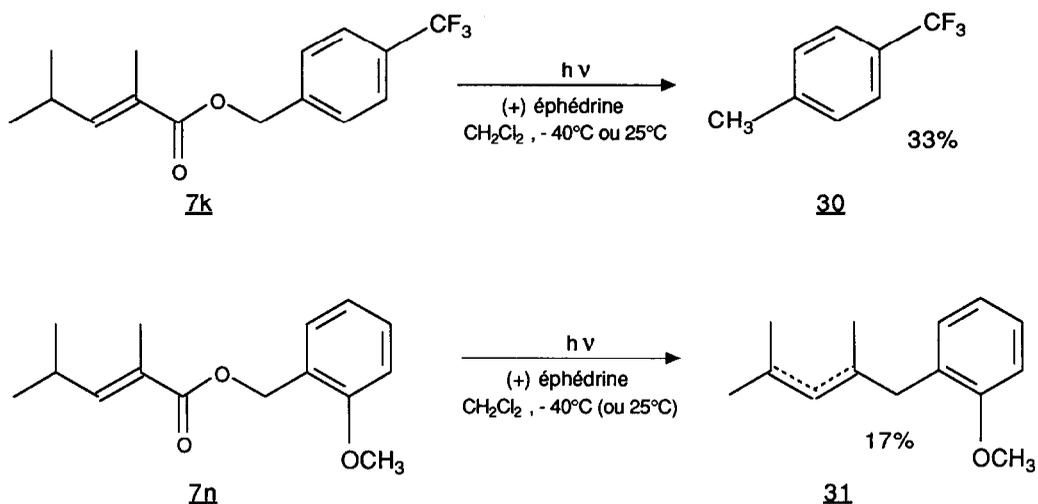


Schéma 7

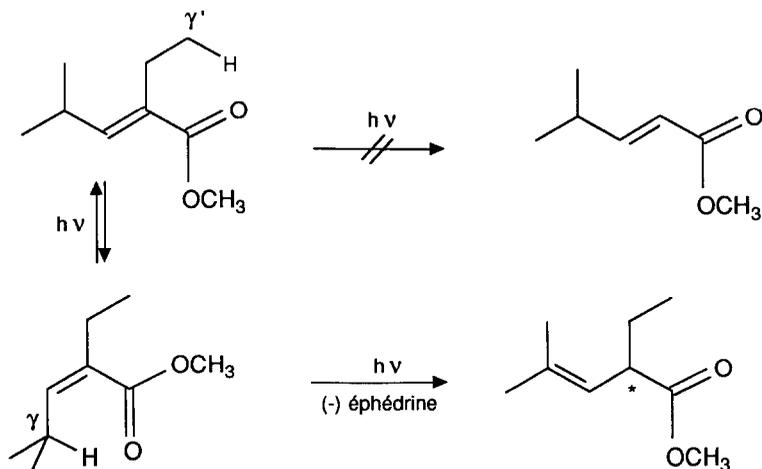


La substitution du squelette de l'acide de départ a une importance marquée sur l'énantiosélectivité de la photodéconjugaison des esters correspondants :

la monosubstitution de la position  $\gamma$  (entrées 20, 21) ne permet qu'une faible induction asymétrique

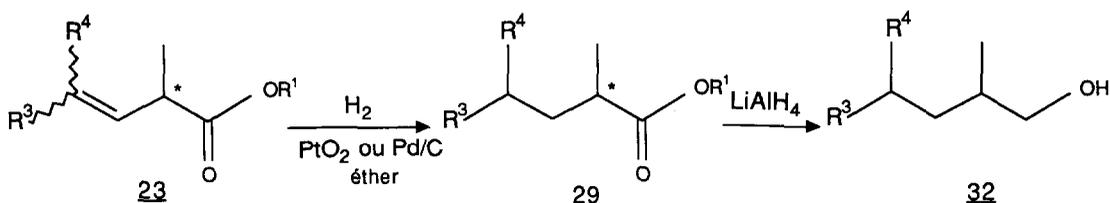
le remplacement d'un substituant méthyle en  $\alpha$  de la fonction ester par un groupe éthyle conduit à une diminution notable de la sélectivité (essais 2 et 22). De plus, il est remarquable que l'arrachement d'hydrogène se fasse sélectivement en position allylique alors que trois hydrogènes sont disponibles en position  $\gamma'$  (schéma 8).

Schéma 8



Nous avons vu précédemment que la substitution en  $\beta$  de la fonction carbonyle dans les lactones 1d et 1e avait pour effet de supprimer toute discrimination chirale au niveau de la protonation du photodiéol correspondant. La déconjugaison de l'ester insaturé 22 en présence de 0,1 équivalent de (+)éphédrine dans le chlorure de méthylène à  $-40^{\circ}\text{C}$  conduit à un résultat analogue, le composé 16 obtenu présentant un e.e. inférieur à 2%.

La configuration du carbone asymétrique dans l'énantiomère majoritaire 23 formé par déconjugaison a été déterminée par corrélation chimique avec l'alcool saturé correspondant de configuration connue (34). L'hydrogénation de 23 peut être réalisée dans des conditions non racémisantes en présence de dioxyde de platine dans l'éther (21) (35) ou plus simplement en présence de palladium sur charbon, comme nous l'avons vérifié. L'hydrogénolyse de l'ester benzylique 23f peut être évitée par addition de carbonate de potassium au mélange réactionnel. L'ester 29 est ensuite réduit par  $\text{LiAlH}_4$ , réaction qui ne s'accompagne d'aucune épimérisation du centre chiral lorsque celui-ci occupe une telle position (21).

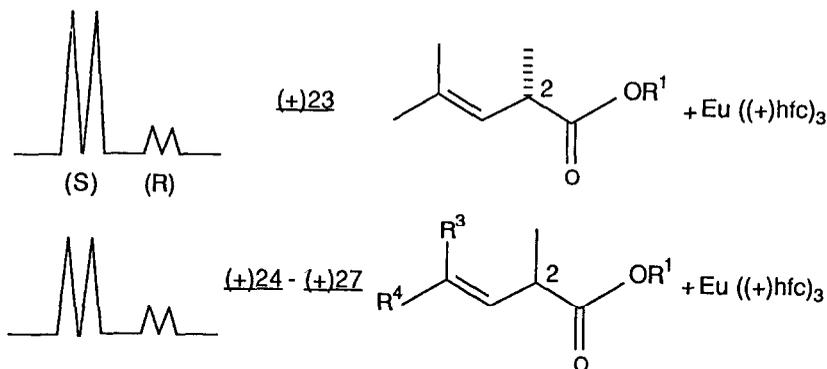


La configuration de 29a, 29b et 29e a été confirmée par comparaison avec les esters similaires préparés à partir de l'acide 29c de configuration 2-(S) (36).

La configuration de l'énantiomère majoritaire 29 obtenu par déconjugaison énantiosélective de 12a a été établie par corrélation avec l'acide 4 de configuration (S) majoritaire (24) qui a été estérifié par le diazométhane.

Dans le cas des esters déconjugés 24-27 la configuration de l'énantiomère majoritaire n'a pas été établie par corrélation chimique. Cependant, en comparant le signe du pouvoir rotatoire de 24-27 à celui des esters déconjugés 23 et en nous référant aux travaux de Brewster (37,38), nous pouvons attribuer la configuration (S) à l'énantiomère majoritaire obtenu par photodéconjugaison de 8-11 en présence de (+)éphédrine. Cette attribution est en accord avec les hypothèses sur l'origine de la discrimination chirale (39) et avec l'allure du signal donné en RMN<sup>1</sup>H par le groupe méthyle fixé sur C-2 après addition du complexe lanthanidique  $\text{Eu}[(+)\text{hfc}]_3$ . En effet, pour tous les esters 23-27 obtenus par photodéconjugaison en présence de (+)éphédrine, le signal du groupe méthyle de l'énantiomère (S) se déplace plus vite que celui de son antipode (R) lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de  $\text{Eu}[(+)\text{hfc}]_3$  (figure 3).

Figure 3 : signal dû au méthyle sur C-2



En conclusion, ce travail a montré que la déconjugaison photochimique d'alkylidène lactones et d'esters conjugués alkylés en  $\alpha$  peut être énantiosélective lorsque la réaction est conduite en présence de quantités catalytiques d'éphédrine comme inducteur. De plus, l'étude de la substitution au niveau des composés irradiés indique que les interactions stériques discriminantes se développent entre l'inducteur et le squelette diénique du diénoïl intermédiaire. Les travaux en cours rationalisent cette discrimination par l'établissement d'états de transition cycliques (39, 40).

**Remerciements :** Nous remercions le Pr Kirmse pour avoir mis à notre disposition un échantillon de l'acide (+) 4 partiellement dédoublé et le Dr C. Portella pour ses conseils lors de la réduction photochimique des esters. Ce travail a bénéficié d'un soutien par le CNRS (contrat ATP) et d'allocations de recherche de la région Champagne-Ardenne et du Ministère de l'Industrie et de la Recherche attribuées respectivement à R.M. et O.P.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (solvant :  $\text{CDCl}_3$ ) du proton  $\text{RMN}^1\text{H}$  ont été réalisés sur des appareils BRUKER CW 80 ou AC 300 ; les spectres  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  sont réalisés en modulation J sur ce dernier. Les déplacements chimiques sont exprimés en p.p.m. par rapport au signal du tétraméthylsilane (T.M.S.) utilisé comme référence interne. Les constantes de couplage J le sont en Hertz. La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations conventionnelles : s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), ma (massif). Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans le chloroforme sur un spectrophotomètre PHILIPS SP 2000 ou PHILIPS SP 3000 ; les nombres d'onde  $\nu$  sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres de masse (S.M.) ont été obtenus à l'U.F.R. Pharmacie de Reims. Les spectres U.V. ont été enregistrés sur un appareil BECKMAN ACTA III. Les analyses centésimales proviennent du Service de Microanalyse de la Faculté des Sciences de Reims. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre PERKIN ELMER 241, placé dans une salle thermostatée à  $+20^\circ\text{C}$ .

## SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART

 $\alpha$ -alkylidènelactones 1a-f

Les méthodes connues sont utilisées pour préparer 1a et 1f (42a) ou 1b-e (42b) et les données spectroscopiques IR et RMN<sup>1</sup>H pour les produits obtenus sont en accord avec celles de la littérature (41). Les spectres UV réalisés dans l'éthanol à 95% présentent les caractéristiques suivantes (composé :  $\lambda_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$ ) : 1aZ : 220, 11000 ; 1aE : 219, 10500. 1bZ : 223, 6425 ; 1bE : 225, 9750 ; 1cZ : 225, 10200 ; 1cE : 222, 9950 ; 1d : 229, 4800 ; 1e : 223, 10800 ; 1fZ : 221, 5200 ; 1fE : 222, 6200.

Esters  $\alpha,\beta$ -insaturés non fonctionnalisés

## accès aux phosphonates

diéthylphosphono-2 propionate d'éthyle 5

Un mélange de bromo-2 propionate d'éthyle (56 ml, 430 mmol) et de triéthylphosphite (96 ml, 560 mmol) est porté à reflux durant 36 heures. L'ester phosphonique est isolé par distillation (66 g, 270 ml).

Rendement : 65% ;  $E_{b,15} = 95-97^{\circ}\text{C}$

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,05-1,46 (9H, ma), 1,54 (3H, d, J=7), 3,00 (1H, dq, J=22 et 7), 3,86-4,40 (6H, ma)

I.R. : 3410, 2980, 1725, 1600, 1370, 1310, 1245, 1240-1200, 1090, 1045, 1025

S.M. : m/e (%) : 238 (M<sup>+</sup>,2), 209 (22), 193 (100), 165 (27), 137 (21).

diéthylphosphono-2 butanoate de méthyle 6

Mode opératoire identique à 5

Rendement : 54% ;  $E_{b,25} = 86^{\circ}\text{C}$

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,00 (3H, t, J=7), 1,32 (6H, t, J=7), 1,63-2,32 (2H; ma), 2,89 (1H, ddd, J=7,7 et 22), 3,78 (3H, s), 3,92-4,45 (4H, ma)

I.R. : 3680, 3600-3200, 2990, 1730, 1390, 1330-1270, 1250, 1200, 1165, 1050, 1030, 970

S.M. : m/e (%) : 239 (M<sup>+</sup> +1,100), 207 (82), 193 (42), 179 (90), 138 (90), 122 (100), 69 (100)

Analyse : C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>P calculé : C 45,37 ; H 8,04 trouvé : C 45,41 ; H 8,10.

## Synthèse des esters par réaction de Wittig-Horner

Diméthyl-2,4 pentène-2 oate d'éthyle 7a

Le phosphonate 5 (30 g, 126 mmol) en solution dans l'éther anhydre (30 ml) est ajouté lentement, sous argon, à une suspension d'hydrure de sodium (3,02 g, 126 mmol) dans l'éther anhydre (160 ml). La solution est agitée mécaniquement à température ambiante, tant qu'un dégagement d'hydrogène est observable. L'isobutyraldéhyde (10,4 ml, 115 mmol) est alors ajouté goutte à goutte ; le sel de l'acide phosphorique se forme aussitôt. Après 30 minutes d'agitation énergique, une filtration sur coton permet de séparer ce solide de la phase étherée. La phase organique est lavée avec une solution saturée en chlorure de sodium, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après filtration, puis évaporation du solvant sous pression réduite, l'ester 7a est purifié par filtration sur colonne de silice suivie d'une distillation sous vide : (19,18 g, 123 mmol).

Rendement : 97% ;  $E_{b,3} = 48^{\circ}\text{C}$

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,98 (6H, d, J=7), 1,29 (3H, t, J=7), 1,82 (3H, d, J=1,5), 2,60 (1H, dq, J=10 et 7), 4,20 (2H, q, J=7), 6,55 (1H, dq, J=10 et 1,5) ; (Z) : 1,02 (6H, d, J=7), 1,29 (3H, t, J=7), 1,86 (3H, d, J=1,5), 3,20 (1H, dq, J=10 et 7), 4,20 (2H, q, J=7), 5,68 (1H, dq, J=10 et 1,5).

I.R. : 2960, 1700, 1640, 1375, 1230, 1180, 1160, 1090, 1035.

S.M. : m/e (%) : 156 (M<sup>+</sup>,10), 139 (43), 138 (27), 111 (100), 109 (23), 93 (67), 81 (27), 65 (36), 55 (15).

Analyse : C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 69,19 ; H 10,32 trouvé : C 69,37 ; H 10,33.

acide diméthyl-2,4 pentène-2 oïque 7c

Mode opératoire (42)

Rendement : 75% ;  $E_{b,1,5} = 82^{\circ}\text{C}$

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,92 (6H, d, J=7), 1,72 (3H, d, J=1,5), 3,25 (5H, dq, J=10 et 7), 5,82 (1H, dq, J=10 et 1,5), 10,80 (1H, ma) ; (Z) : 0,87 (6H, d, J=7), 1,80 (3H, d, J=1,5), 2,55 (1H, dq, J=10 et 7), 6,68 (1H, dq, J=10 et 1,5), 10,80 (1H, ma)

I.R. : 3500-3000, 2960, 1680, 1635, 1465, 1270, 1030

S.M. : m/e (%) : 129 (M<sup>+</sup>,1,21), 128 (M<sup>+</sup>,54), 113 (35), 95 (28), 83 (76), 70 (37), 67 (66), 59 (100), 55 (81).

Analyse : C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 65,59 ; H 9,44 trouvé : C 65,69 ; H 9,43.

#### Chlorure de diméthyl-2,4 pentène-2 oyle

Le chlorure de thionyle (2,20 ml, 30,2 mmol) est ajouté goutte à goutte, sous argon, à une solution de 7c (2,56 g, 20,1 mmol) dans l'hexane anhydre (10 ml), refroidie préalablement à une température de 10°C. L'ensemble est laissé 15 h. à température ambiante. Le dioxyde de soufre et le chlorure d'hydrogène sont éliminés par évaporation sous pression réduite. Le chlorure d'acide (2,84 g, 19,5 mmol) est recueilli par distillation.

Rendement : 97% ; Eb<sub>2</sub> = 37°C

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,08 (6H, d, J=7), 1,86 (3H, d, J=1,5), 2,66 (1H, dq, J=10 et 7), 6,96 (1H, dq, J=10 et 1,5)  
I.R. : 2960, 1750, 1645, 1020, 955, 875.

#### Diméthyl-2,4 pentène-2 oate d'alkyle 7d, 7f-o

Le chlorure de diméthyl-2,4 pentène-2 oyle (2,93 g, 20 mmol) en solution dans le pentane (20 ml) et conservé sous argon est refroidi à une température voisine de 10°C. Une solution d'alcool (30 mmol) et de pyridine (2,4 ml, 30 mmol) dans le pentane (15 ml) est ajoutée lentement. Après 15 heures d'agitation à température ambiante, une solution saturée en chlorure de sodium est ajoutée. Le mélange réactionnel est alors extrait trois fois à l'éther de pétrole. Les phases organiques recueillies sont séchées sur sulfate de magnésium, puis filtrées et évaporées. L'ester d'alkyle est isolé par chromatographie sur colonne (éluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole : 3/97), suivie d'une distillation sous pression réduite.

#### diméthyl-2,4 pentène-2 oate d'isopropyle 7d

Rendement : 70%

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,02 (6H, d, J=7), 1,27 (6H, d, J=7), 1,82 (3H, d, J=1,5), 2,62 (1H, dq, J=10 et 7), 5,05 (1H, qq, J=7 et 7), 6,54 (1H, dq, J=10 et 1,5) ; (Z) : 1,02 (6H, d, J=7), 1,82 (3H, d, J=1,5), 3,10 (1H, dq, J=10 et 7), 5,05 (1H, qq, J=7 et 7), 5,63 (1H, dq, J=10 et 1,5)

R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,43 (q), 22,08 (q), 22,90 (q), 28,06 (d), 67,72 (t), 126,19 (s), 148,55 (d), 168,24 (s)  
I.R. : 2960, 1695, 1375, 1310, 1260, 1110, 1090, 1010

S.M. : m/e (%) : 170 (M<sup>+</sup>,3), 128 (100), 111 (88), 83 (84), 70 (39), 59 (70), 55 (72)

U.V. (EtOH 95%) : 216 nm (ε=10680)

Analyse : C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 70,54 ; H 10,66 trouvé : C 70,35 ; H 10,59.

#### diméthyl-2,4 pentène-2 oate de benzyle 7f

Rendement : 82% ; Eb<sub>0,2</sub> = 97°C

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,98 (6H, d, J=7), 1,84 (3H, d, J=1,5), 2,60 (1H, dq, J=10 et 7), 5,15 (2H, s), 6,60 (1H, dq, J=10 et 7), 7,33 (5H, s) ; (Z) : 0,93 (6H, d, J=7), 1,85 (3H, d, J=1,5), 3,20 (1H, dq, J=10 et 7), 5,15 (2H, s), 5,65 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,33 (5H, s)

R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,48 (q), 22,07 (q), 28,12 (d), 66,35 (t), 125,56 (s), 128,18 (d), 128,65 (d), 136,64 (s), 149,61 (d), 168,44 (s)

I.R. : 2960, 1700, 1640, 1375, 1250, 1150, 1085

S.M. : m/e (%) : 218 (M<sup>+</sup>,4), 176 (29), 175 (82), 147 (27), 127 (50), 111 (100), 109 (42), 92 (54), 91 (100), 83 (41), 65 (55), 52 (84)

U.V. (EtOH 95%) : 212 nm (ε=12900) (ε<sub>254</sub>=780 ; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Analyse : C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 77,03 ; H 8,31 trouvé : C 77,33 ; H 8,37.

#### diméthyl-2,4 pentène-2 oate de cyclohexylméthyle 7g (E)

Rendement : 81%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,05 (6H, d, J=7), 1,10-1,80 (11H, ma), 1,82 (3H, d, J=1,5), 2,62 (1H, dq, J=10 et 7), 3,93 (2H, d, J=7), 6,55 (1H, dq, J=10 et 1,5)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 12,43 (q), 22,11 (q), 25,89 (t), 26,59 (t), 28,02 (d), 29,95 (t), 37,37 (d), 69,78 (t), 125,84 (s), 148,86 (d), 168,74 (s)

I.R. : 2930, 1695, 1645, 1450, 1310, 1260, 1165, 1090

S.M. : m/e (%) : 224 (M<sup>+</sup>,2), 128 (100), 111 (31), 96 (31), 83 (35), 81 (29), 67 (24), 55 (85)

U.V. (EtOH 95%) : 211 nm (ε=11800)

Analyse : C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 74,95 ; H 10,70 trouvé : C 74,80 ; H 10,95.

#### diméthyl-2,4 pentène-2 oate de phénéthyle 7h

Rendement : 99%

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,00 (6H, d, J=7), 1,80 (3H, d, J=1,5), 2,63 (1H, dq, J=10 et 7), 2,95 (2H, t, J=7), 4,32 (2H, t, J=7), 6,54 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,25 (5H, s)

R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,37 (q), 22,07 (q), 28,02 (d), 35,41 (t), 65,16 (t), 125,62 (s), 126,61 (d), 128,57 (d), 129,14 (d), 138,26 (s), 149,28 (d), 168,51 (s)  
 I.R. : 2960, 1705, 1645, 1310, 1255, 1160  
 S.M. : m/e (%) : 232 (M<sup>+</sup>,1), 208 (4), 111 (62), 105 (100), 103 (100), 91 (18), 83 (36), 65 (18), 55 (68)  
 U.V. (EtOH 95%) : 213 nm ( $\epsilon=10900$ ) ( $\epsilon_{254}=370$ )  
 Analyse : C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 77,55 ; H 8,68 trouvé : C 77,64 ; H 8,62.

**diméthyl-2,4 pentène-2 oate de phényl-3 propyle 7i**

Rendement : 91%

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,02 (6H, d, J=6,6), 1,84 (3H, d, J=1,4), 2,01 (2H, m, J=8 et 6,5), 2,64 (1H, dq, J=9,8 et 6,6), 2,72 (2H, t, J=8), 4,15 (2H, t, J=6,5), 6,57 (1H, dq, J=9,8 et 1,4), 7,17-7,31 (5H, ma) ; (Z) : 0,99 (6H, d, J=6,5), 1,89 (3H, d, J=1,4), 1,99 (2H, m, J=8 et 6,5), 2,72 (2H, t, J=8), 3,23 (1H, dq, J=9,8 et 6,5), 4,15 (2H, t, J=6,5), 5,71 (1H, dq, J=9,8 et 1,4), 7,17-7,31 (5H, ma)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,44 (q), 22,12 (q), 28,07 (d), 30,46 (t), 32,47 (t), 63,94 (t), 125,06 (s), 126,14 (d), 128,57 (d), 141,50 (s), 149,09 (d), 168,64 (s)  
 I.R. : 3000, 1695, 1645, 1520, 1415, 1220, 1040, 920  
 S.M. : m/e (%) : 246 (M<sup>+</sup>,4), 118 (94), 117 (31), 112 (62), 111 (100), 91 (55), 83 (100), 67 (48), 55 (100)  
 U.V. (EtOH 95%) : 210 nm ( $\epsilon=13000$ )  
 Analyse : C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 78,01 ; H 9,00 trouvé : C 78,02 ; H 8,93.

**diméthyl-2,4 pentène-2 oate de méthyl-3 butène-2 yle 7j**

Rendement : 45% ; E<sub>b16</sub> = 90°C

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,98 (6H, d, J=7), 1,70 (6H, d, J=3), 1,80 (3H, d, J=1,5), 2,65 (1H, dq, J=10 et 7), 4,62 (2H, d, J=7), 5,20-5,55 (1H, tq, J=7 et 3), 6,55 (1H, dq, J=10 et 1,5) ; (Z) : 0,96 (6H, d, J=7), 1,74 (6H, d, J=3), 1,88 (3H, d, J=1,5), 3,20 (1H, dq, J=10 et 7), 4,65 (2H, d, J=7), 5,20-5,55 (1H, tq, J=7 et 3), 5,65 (1H, dq, J=10 et 1,5)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,44 (q), 18,16 (q), 22,08 (q), 28,07 (q), 61,61 (t), 119,08 (d), 125,81 (s), 138,41 (s), 148,95 (d), 168,70 (s)  
 I.R. : 2970, 1705, 1640, 1380, 1220, 1160, 1090  
 S.M. : m/e (%) : 196 (M<sup>+</sup>,2), 153 (13), 128 (32), 111 (34), 83 (20), 69 (100), 55 (30)  
 U.V. (EtOH 95%) : 208 nm ( $\epsilon=10000$ ) ( $\epsilon_{254}=430$ )  
 Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 73,42 ; H 10,27 trouvé : C 73,61 ; H 10,38.

**diméthyl-2,4 pentène-2 oate de p-(trifluorométhyl)benzyle 7k**

Rendement : 82%

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,02 (6H, d, J=7), 1,86 (3H, d, J=1,5), 2,66 (1H, dq, J=10 et 7), 5,18 (2H, s), 6,63 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,48 (2H), 7,62 (2H, d, J=7,5) ; (Z) : 0,95 (6H, d, J=7), 1,90 (3H, d, J=1,5), 3,22 (1H, dq, J=10 et 7), 5,22 (2H, s), 5,75 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,48 (H), 7,62 (2H, d, J=7,5)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,44 (q), 21,60 (q), 28,16 (d), 65,41 (t), 122,43 (s), 125,32 (s), 125,66 (d), 128,14 (d), 130,17 (CF<sub>3</sub>), 140,69 (s), 150,14 (d), 168,21 (s)  
 I.R. : (Z) : 2960, 1705, 1640, 1620, 1460, 1320, 1270-1200, 1160-1130, 1065, 1015, 830  
 S.M. : m/e (%) : 286 (M<sup>+</sup>,6), 243 (13), 159 (100), 127 (39), 111 (20), 109 (39)  
 U.V. (EtOH 95%) : 239 nm ( $\epsilon=2600$ ) ( $\epsilon_{254}=700$ )  
 Analyse : C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub> calculé : C 62,93 ; H 5,98 trouvé : C 63,03 ; H 6,01.

**diméthyl-2,4 pentène-2 oate de p-(fluoro)benzyle 7l**

Rendement : 87%

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,00 (6H, d, J=7), 1,82 (3H, d, J=1,5), 2,63 (1H, dq, J=10 et 7), 5,12 (2H, s), 6,57 (1H, dq, J=10 et 1,5), 6,85-7,51 (4H, ma) ; (Z) : 0,95 (6H, d, J=7), 1,90 (3H, d, J=1,5), 3,22 (1H, dq, J=10 et 7), 5,15 (2H, s), 5,72 (1H, dq, J=10 et 1,5), 6,88-7,55 (4H, ma)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : (Z) : 12,47 (q), 22,06 (q), 28,13 (d), 65,67 (t), 115,71 (d), 125,50 (s), 130,14 (d), 130,24 (d), 132,46 (s), 149,75 (d), 164,37 (s), 168,38 (s)  
 I.R. : 2960, 1700, 1640, 1600, 1510, 1305, 1270, 1220, 1150, 1085, 970  
 S.M. : m/e (%) : 236 (M<sup>+</sup>,1), 194 (5), 193 (14), 111 (20), 109 (100), 83 (12), 55 (14)  
 U.V. (EtOH 95%) : 215 nm ( $\epsilon=14000$ ) ( $\epsilon_{254}=780$ )  
 Analyse : C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>F calculé : C 71,16 ; H 7,25 trouvé : C 71,00 ; H 7,31.

**diméthyl-2,4 pentène-2 oate de p-(méthoxy)benzyle 7m**

Rendement : 55%

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,00 (6H, d, J=7), 1,88 (3H, d, J=1,7), 2,64 (1H, dq, J=10 et 7), 3,81 (3H, s), 5,12 (2H, s), 6,60 (1H, dq, J=10 et 1,7), 6,80-7,44 (4H) ; (Z) : 0,95 (6H, d, J=7), 1,86 (3H, d, J=1,5), 3,21 (1H, dq,

J=10 et 7), 3,80 (3H, s), 5,10 (2H, s), 5,67 (1H, dq, J=10 et 1,5), 6,69-7,51 (4H)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,46 (q), 22,06 (q), 28,09 (d), 55,39 (q), 66,17 (t), 114,05 (d), 125,66 (s), 128,76 (s),  
 129,97 (d), 130,06 (d), 149,38 (d), 159,69 (s), 168,50 (s)  
 I.R. : 2960, 1695, 1640, 1610, 1580, 1510, 1465, 1240, 1150, 1085, 1040, 1010  
 S.M. : m/e (%) : 248 (M<sup>+</sup>,55), 205 (64), 122 (78), 121 (100), 120 (33), 111 (100), 91 (28), 77 (37), 55  
 (55)  
 U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 233 nm (ε=9750) (ε<sub>254</sub>=780)  
 Analyse : C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> calculé : C 72,55 ; H 8,12 trouvé : C 72,61 ; H 8,03.

#### diméthyl-2,4 pentène-2 oate d'o-(méthoxy)benzyle 7n

Rendement : 74% ; E<sub>b2</sub> = 152°C  
 R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,02 (6H, d, J=7), 1,90 (3H, d, J=1,5), 2,65 (1H, dq, J=10 et 7), 3,84 (3H, s), 5,24 (2H,  
 s), 6,63 (1H, dq, J=10 et 1,5), 6,77-7,52 (4H, ma)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,53 (q), 22,11 (q), 28,10 (d), 55,56 (q), 61,78 (t), 110,59 (d), 120,56 (d), 125,06 (s),  
 125,73 (s), 129,23 (d), 129,31 (d), 149,30 (d), 157,54 (s), 168,59 (s)  
 I.R. : 2955, 1695, 1635, 1595, 1490, 1460, 1300, 1260-1240, 1230-1200, 1150, 1085, 1025  
 S.M. : m/e (%) : 248 (M<sup>+</sup>,8), 205 (14), 137 (72), 121 (100), 93 (65)  
 U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 240 nm (ε=2800), 274 nm (ε=2300), 274 nm (ε=1060)  
 Analyse : C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> calculé : C 72,55 ; H 8,12 trouvé : C 72,52 ; H 8,10.

#### diméthyl-2,4 pentène-2 oate de furfuryle 7o

Rendement : 80%  
 R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,02 (6H, d, J=7), 1,85 (3H, d, J=1,5), 2,64 (1H, dq, J=10 et 7), 5,14 (2H, s), 6,25-6,50  
 (2H, ma), 6,58 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,41 (1H, d, J=1,5) ; (Z) : 0,93 (6H, d, J=7), 1,87 (3H, d, J=1,5),  
 3,20 (1H, dq, J=10 et 7), 5,14 (2H, s), 5,70 (1H, dq, J=10 et 1,5), 6,25-6,50 (2H, ma), 7,41 (1H, d, J=1,5)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,40 (q), 22,00 (q), 28,11 (d), 58,23 (t), 110,39 (d), 110,62 (d), 125,36 (s), 143,18 (d),  
 149,78 (d), 150,14 (s), 168,19 (s)  
 I.R. : 2960, 1700, 1640, 1250, 1150, 1085, 1010  
 S.M. : m/e (%) : 208 (M<sup>+</sup>,7), 165 (11), 111 (14), 81 (100), 55 (14)  
 U.V. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 237 nm (ε=2400)  
 Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> calculé : C 69,20 ; H 7,74 trouvé : C 69,04 ; H 7,78.

#### diméthyl-2,4 pentène-2 oate de t-butyle 7e (E)

A une solution de t-butylate de potassium (2,00 g, 17,80 mmol) dans le tétrahydrofuranne (40 ml) est ajouté à une température de 10°C, une solution de chlorure de diméthyl-2,4 pentène-2-oyle (2,00 g, 13,70 mmol) dans le même solvant. Après quinze heures d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est hydrolysé puis extrait à l'éther. Les phases organiques séchées sur sulfate de magnésium puis évaporées, l'ester de t-butyle 7c (1,41 g, 7,66 mmol) est isolé par chromatographie sur colonne (éluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole : 3/97)  
 Rendement : 57%  
 R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,00 (6H, d, J=7), 1,46 (9H, s), 1,76 (3H, d, J=1,5), 2,60 (1H, dq, J=10 et 7), 6,44 (1H, dq, J=10 et 1,5)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : 12,56 (q), 22,28 (q), 28,13 (q), 28,39 (d), 80,11 (s), 127,26 (s), 147,97 (d), 168,15 (s)  
 I.R. : 2970, 1690, 1645, 1370, 1310, 1270, 1150, 1090, 1010  
 S.M. : m/e (%) : 184 (M<sup>+</sup>,<1), 128 (10), 111 (100), 83 (25), 55 (37)  
 U.V. (EtOH 95%) : 215 nm (ε=11200)  
 Analyse : C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 71,69 ; H 10,94 trouvé : C 71,29 ; H 10,94.

#### éthyl-4 méthyl-2 hexène-2 oate d'éthyle 8a

Rendement : 65%  
 R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,82 (6H, t, J=7), 1,13-1,62 (4H, ma), 1,27 (3H, t, J=7), 1,85 (3H, d, J=1,5), 2,18  
 (1H, m), 4,17 (2H, q, J=7), 6,48 (1H, dq, J=10 et 1,5) ; (Z) : 0,67-1,52 (10H, ma), 1,28 (3H, t, J=7), 1,94  
 (3H, d, J=1,5), 2,86 (1H, m), 4,15 (2H, q, J=7), 5,56 (1H, dq, J=10 et 1,5)  
 R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 11,86 (q), 14,32 (q), 20,93 (q), 27,98 (t), 41,90 (d), 60,39 (t), 127,66 (s), 146,85 (d),  
 168,53 (s)  
 I.R. : 2960, 2930, 1700,1640, 1375, 1210, 1170, 1100, 1020  
 S.M. : m/e (%) : 184 (M<sup>+</sup>,41), 155 (22), 139 (63), 127 (66), 111 (48), 110 (58), 109 (100), 102 (42), 81  
 (63), 69 (60), 55 (75)  
 U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 236 nm (ε=2800) (ε<sub>254</sub>=407)  
 Analyse : C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 71,69 ; H 10,94 trouvé : C 71,78 ; H 10,94.

**acide cyclohexyl-3 méthyl-2 propène-2 oïque**

Rendement : 69% ; F = 79-81°C

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,87-2,70 (13H), 3,06 (1H, ma), 6,72 (1H, dq, J=10 et 2), 9,85 (1H, ma) ; (Z) : 0,87-2,70 (13H), 3,06 (1H, ma), 5,87 (1H, dq, J=10 et 2), 9,85 (1H, ma)

I.R. : 3500-3000, 2930, 2850, 1680, 1635, 1450, 1255, 1210

S.M. : m/e (%) : 168 (20), 150 (9), 111 (15), 99 (14), 87 (76), 82 (68), 67 (100), 55 (32)

Analyse : C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 71,39 ; H 9,54 trouvé : C 71,45 ; H 9,59.**chlorure de cyclohexyl-3, méthyl-2 propène-2 oyle**

Rendement : 87%

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,85-3,02 (11H), 1,90 (3H, d, J=1,5), 7,01 (1H, d, J=10) ; (Z) : 0,85-3,02 (11H), 2,04 (3H, d, J=1,5), 5,82 (1H, d, J=10)

I.R. : 2910, 1750, 1640-1610, 1450, 1010, 910, 870.

**cyclohexyl-3 méthyl-2 propène-2 oate d'éthyle 9a**Rendement : 85% ; Eb<sub>0,1</sub> = 62°CR.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,88-2,02 (10H, ma), 1,30 (3H, t, J=7), 1,85 (3H, d, J=1,5), 2,26 (1H, m), 4,16 (2H, q, J=7), 6,58 (1H, dq, J=10 et 1,5) ; (Z) : 0,84-2,14 (10H, ma), 1,30 (3H, t, J=7), 1,86 (3H, d, J=1,5), 2,91 (1H, m), 4,16 (2H, q, J=7), 5,69 (1H, dq, J=10 et 1,5)R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 14,26 (q), 20,70 (q), 25,76 (t), 26,07 (t), 32,62 (t), 32,87 (t), 38,11 (d), 59,98 (t), 125,38 (s), 148,09 (d), 168,15 (s)

I.R. : 2930, 2860, 1700, 1645, 1375, 1210, 1160, 1100, 1030

S.M. : m/e (%) : 196 (M<sup>+</sup>, 52), 150 (49), 121 (38), 115 (77), 95 (31), 93 (39), 87 (59), 81 (50), 79 (39), 69 (46), 67 (100), 55 (57)U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 237 nm (ε=4400) (ε<sub>254</sub>=600)Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 73,46 ; H 10,27 trouvé : C 73,31 ; H 10,25.**cyclohexyl-3 méthyl-2 propène-2 oate de benzyle 9b**Rendement : 87% ; Eb<sub>0,2</sub> = 63 et 78°CR.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,86-2,05 (10H), 1,87 (3H, d, J=1,5), 2,35 (1H, ma), 5,18 (1H, s), 6,65 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,36 (5H, s) ; (Z) : 0,80-2,05 (10H), 1,92 (3H, d, J=1,5), 2,94 (1H, ma), 5,18 (2H, s), 5,75 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,36 (5H, s)R.M.N.<sup>13</sup>C : (Z) : 20,95 (q), 25,75 (q), 26,11 (t), 32,92 (t), 38,16 (d), 66,10 (t), 125,08 (s), 128,22 (d), 128,65 (d), 136,41 (s), 149,03 (d), 168,09 (s)

I.R. : (Z) : 2920, 1695, 1640, 1445, 1375, 1290, 1270, 1255, 1150, 1090, 690

S.M. : m/e (%) : 258 (M<sup>+</sup>, 1), 176 (10), 167 (16), 149 (11), 121 (13), 91 (100)U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 236 nm (ε=5440) (ε<sub>254</sub>=380)Analyse : C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 79,03 ; H 8,58 trouvé : C 78,90 ; H 8,54.**cyclopentyl-3 méthyl-2 propène-2 oate d'éthyle 10a**R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 1,29 (3H, t, J=7,2), 1,56-1,83 (8H, ma), 1,85 (3H, d, J=1,3), 2,74 (1H, ddd, J=7,7, 7,7 et 8,3), 4,18 (2H, q, J=7,2), 6,67 (1H, dq, J=8,3 et 1,3) ; (Z) : 0,95-2,12 (8H, ma), 1,25 (3H, t, J=7), 1,88 (3H, d, J=2), 3,30 (1H, m), 4,17 (2H, q, J=7), 5,78 (1H, dq, J=10 et 2)R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 14,39 (q), 20,73 (q), 25,56 (t), 33,76 (t), 40,05 (d), 60,07 (t), 125,87 (s), 147,91 (d), 168,41 (s)

I.R. : 2960, 2860, 1695, 1640, 1385, 1365, 1280, 1240-1200, 1105, 1030

S.M. : m/e (%) : 182 (M<sup>+</sup>, 65), 153 (33), 137 (65), 115 (57), 109 (94), 108 (70), 87 (77), 67 (100), 55 (61)U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 237 nm (ε=3700)Analyse : C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 72,49 ; H 9,95 trouvé : C 72,61 ; H 9,98.**acide méthyl-2 nonène-2 oïque**Rendement : 47% ; Eb<sub>1</sub> = 110°CR.M.N.<sup>1</sup>H : 0,68-1,06 (3H, ma), 1,06-1,63 (8H, ma), 1,82 (3H, d, J=2), 1,90-2,80 (2H), 6,90 (1H, tq, J=10 et 2), 11,17-11,80 (1H, ma)

I.R. : 3500, 3500-3000, 2960, 2920, 1685, 1640, 1420, 1280, 1210-1200

S.M. : m/e (%) : 170 (M<sup>+</sup>, 9), 113 (26), 97 (39), 87 (100), 84 (30), 74 (32), 69 (41), 55 (67)Analyse : C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 70,54 ; H 10,66 trouvé : C 70,84 ; H 10,77.**chlorure de méthyl-2 nonène-2 oyle**

Rendement : 99%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,72-1,05 (3H, ma), 1,05-1,70 (8H, ma), 1,93 (3H, d, J=2), 1,80-3,12 (2H), 7,17 (1H, tq, J=10 et 2)  
I.R. : 3000, 2960, 2920, 1735, 1635, 1375.

**méthyl-2 nonène-2 oate d'éthyle 11a (E)**

Rendement : 93% ; E<sub>b1</sub> = 76°C

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,67-1,05 (4H, ma), 1,12-1,62 (10H, ma), 1,80 (3H, d, J=1,5), 2,15 (2H, dt, J=10 et 7), 4,17 (2H, q, J=7), 6,75 (1H, tq, J=10 et 1,5)

R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,42 (q), 14,42 (q), 20,74 (q), 22,71 (t), 28,70 (t), 28,83 (t), 29,20 (t), 31,81 (t), 60,46 (t), 127,86 (s), 142,52 (d), 168,44 (s)

I.R. : 2930, 2860, 1700, 1655, 1460, 1375, 1280-1210, 1145, 1100, 1030

S.M. : m/e (%) : 199 (M<sup>+</sup>+1,50), 198 (M<sup>+</sup>+2,7), 152 (50), 140 (26), 114 (60), 112 (46), 101 (83), 87 (69), 69 (85), 55 (100)

U.V. (EtOH 95%) : 216 nm (ε=8300) ((ε<sub>254</sub>=520)

Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 72,68 ; H 11,18 trouvé : C 72,52 ; H 11,07.

**méthyl-2 nonène-2 oate de benzyle 11b**

Rendement : 56% ; E<sub>b0,3</sub> = 86°C

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,71-1,07 (3H, ma), 1,07-1,67 (8H, ma), 1,87 (3H, d, J=1,5), 1,67-2,61 (2H, ma), 5,20 (2H, s), 6,80 (1H, tq, J=8 et 1,5), 7,36 (5H, ma) ; (Z) : 0,72-1,06 (2H, ma), 1,06-1,70 (8H, ma), 1,95 (3H, d, J=1,5), 2,10-2,81 (2H, ma), 5,23 (2H, s), 5,96 (1H, tq, J=8 et 1,5), 7,36 (5H, ma)

R.M.N.<sup>13</sup>C : (E) : 12,53 (q), 20,96 (q), 22,72 (t), 28,67 (t), 28,91 (t), 29,22 (t), 31,80 (t), 66,31 (t), 127,57 (s), 128,12 (d), 128,64 (d), 136,67 (s), 143,34 (d), 168,31 (s)

I.R. : 3000, 2960, 2850, 1700, 1620, 1490, 1375, 1270-1200, 1140, 1090, 1020

S.M. : m/e (%) : 260 (M<sup>+</sup>+1), 215 (5), 186 (8), 175 (9), 153 (43), 91 (100), 69 (26), 55 (27)

Analyse : C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 78,42 ; H 9,29 trouvé : C 78,40 ; H 9,44.

**éthyl-2 méthyl-4 pentène-2 oate de méthyle 12a**

Rendement : 55%

R.M.N.<sup>1</sup>H : (E) : 0,98 (6H, d, J=7), 1,05 (3H, t, J=7), 2,33 (2H, q, J=7), 2,68 (1H, m), 3,75 (3H, s), 6,52 (1H, d, J=10) ; (Z) : 0,98 (6H, d, J=7), 1,02 (3H, t, J=7), 2,25 (2H, q, J=7), 3,10 (1H, m), 3,75 (3H, s), 5,60 (1H, d, J=10)

I.R. : (E) : 3000, 2960, 1700, 1230-1200, 1160

S.M. : m/e (%) : 156 (M<sup>+</sup>+6), 124 (100), 112 (87), 74 (58)

Analyse : C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 69,19 ; H 10,32 trouvé : C 69,49 ; H 10,26.

**éthyl-2 hydroxy-3 méthyl-2 pentanoate d'éthyle 15**

Rendement : 57%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,75 (3H, t, J=7,5), 0,81 (3H, t, J=7,4), 1,10 (3H, d, J=7,3), 1,20 (3H, t, J=7,2), 1,34-1,51 (4H, ma), 2,50 (1H, q, J=7,3), 2,95-3,10 (1H, ma), 4,11 (4H, q, J=7,2)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 7,64 (q), 7,79 (q), 11,87 (q), 14,24 (q), 26,66 (t), 29,75 (t), 44,39 (d), 60,65 (t), 74,80 (s), 177,40 (s)

I.R. : 3620, 3590-3100, 2950, 1700, 1450, 1370, 1230-1200, 1160, 1085.

**(cyclohexène-1 yl)-2 propionate d'éthyle 19**

Rendement : 45%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,22 (3H, d, J=7), 1,27 (3H, t, J=7), 1,42-1,83 (4H, ma), 1,85-2,32 (4H, ma), 3,05 (1H, q, J=7), 4,15 (2H, q, J=7), 5,88 (1H, sl)

I.R. : 2920, 1705, 1370, 1240-1190, 1170

S.M. : m/e (%) : 182 (M<sup>+</sup>+16), 109 (100), 79 (87).

**(indène-1 yl)-2 propionate d'éthyle 20**

Rendement : 75%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,12 (3H, t, J=7,1), 1,45 (3H, d, J=7,1), 3,25 (2H, sl), 3,71 (1H, dq, J=1,2 et 7,1), 4,06 (2H, q, J=7,1), 6,30 (1H, d, J=7,1), 7,07-7,36 (4H, ma)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 14,20 (q), 16,55 (q), 37,80 (t), 39,10 (d), 60,79 (t), 119,49 (d), 123,90 (d), 124,83 (d), 126,10 (d), 129,37 (d), 143,26 (s), 144,02 (s), 144,39 (s), 174,19 (s)

I.R. : 2970, 1720, 1590, 1450, 1370, 1230-1200, 1160, 1085, 1010

S.M. : m/e (%) : 216 (M<sup>+</sup>+31), 143 (73), 142 (100), 128 (48), 115 (28).

**acétoxy-3 éthyl-3 méthyl-2 pentanoate d'éthyle 21**

Rendement : 78%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,89 (3H, t, J=7,5), 0,90 (3H, t, J=7,5), 1,17 (3H, d, J=7,1), 1,26 (3H, t, J=7,1), 1,87-2,06 (4H, ma), 2,01 (3H, s), 3,37 (1H, q, J=7,1), 4,14 (2H, q, J=7,1)R.M.N.<sup>13</sup>C : 8,40 (q), 8,46 (q), 12,82 (q), 14,26 (q), 22,21 (d), 27,52 (t), 27,66 (t), 45,25 (q), 60,48 (t), 87,28 (s), 170,32 (s), 174,10 (s)

I.R. : 2960, 1710, 1360, 1240-1180, 1010

S.M. : m/e (%) : 230 (M<sup>+</sup>, <1), 171 (17), 158 (100), 155 (28).**éthyl-3 méthyl-2 pentène-2 oate d'éthyle 22**

Rendement : 67%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,01 (3H, t, J=7,6), 1,05 (3H, t, J=7,5), 1,31 (3H, t, J=7,1), 2,13 (2H, q, J=7,6), 2,32 (2H, q, J=7,5), 4,17 (2H, q, J=7,1)R.M.N.<sup>13</sup>C : 14,26 (q), 14,44 (q), 15,30 (q), 26,31 (t), 27,20 (t), 60,16 (t), 122,32 (s), 152,99 (s), 170,20 (s)

I.R. : 2960, 2860, 1690, 1610, 1450, 1280-1260, 1230-1180, 1095

U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 230 nm (ε=4100).**IRRADIATIONS DES ALKYLIDENE LACTONES ET ESTERS α,β-INSATURES****Mode opératoire général**

A l'alkylidène lactone ou à l'ester α,β-insaturé (1 mmol), dilués dans le solvant d'irradiation (100 ml) est ajouté l'inducteur (0,1 mmol). La solution est alors répartie dans des tubes de quartz, d'un diamètre de 10 mm, puis désoxygénée par barbotage d'un courant d'argon, pendant trois minutes environ. Les tubes d'irradiation sont alors disposés autour d'un manchon de quartz dans lequel est placée la lampe OSRAM H.N.S. 10. L'ensemble est plongé dans un bain d'éthanol refroidi, soit à -78°C, par additions continues d'azote liquide, soit par un système cryostatique pour une gamme de température comprise entre -50 et +30°C.

Après stabilisation de la température, la solution est irradiée pendant le temps requis ; l'avancement de la réaction est suivie par plaque analytique sur couches minces. Lorsque la déconjugaison est complète, le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite ou distillation. Le composé β,γ-insaturé est alors isolé par chromatographie sur plaques préparatives (éluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole : 7/93).

Les caractéristiques spectrales des lactones déconjuguées ont déjà été décrites (12).

**diméthyl-2,4 pentène-3 oate d'éthyle 23a**R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,16 (3H, d, J=7), 1,22 (3H, t, J=7), 1,66 (3H, d, J=1,2), 1,72 (3H, d, J=1,5), 3,30 (1H, dq, J=10 et 7), 4,13 (2H, q, J=7), 5,16 (1H, dq, J=10 et 1,5)R.M.N.<sup>13</sup>C : 14,35 (q), 18,19 (q), 25,81 (q), 39,19 (d), 60,44 (t), 124,19 (d), 133,94 (s), 175,63 (s)

I.R. : 2980, 1720, 1375, 1265, 1175, 1065

S.M. : m/e (%) : 156 (M<sup>+</sup>, 16), 83 (100), 67 (20), 55 (59).**diméthyl-2,4 pentène-3 oate d'isopropyle 23b**R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,17 (3H, d, J=7,1), 1,20 (3H, d, J=6,3), 1,22 (3H, d, J=6,3), 1,65 (3H, d, J=1,2), 1,70 (3H, d, J=1,2), 3,25 (1H, dq, J=9,3 et 7,1), 4,97 (1H, qq, J=6,3 et 6,3), 5,14 (1H, dq, J=9,3 et 1,3)R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,20 (q), 21,93 (q), 25,83 (q), 39,42 (d), 67,58 (d), 124,31 (d), 133,90 (s), 175,23 (s)

I.R. : 2960, 1720, 1275, 1180, 1110

S.M. : m/e (%) : 170 (M<sup>+</sup>, 10), 127 (30), 83 (100), 55 (58).**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de t-butyle 23c**R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,12 (3H, d, J=7), 1,43 (9H, s), 1,64 (3H, d, J=1,5), 1,70 (3H, d, J=1,5), 3,18 (1H, dq, J=10 et 7), 5,12 (1H, dq, J=10 et 1,5)

I.R. : 2980, 1720, 1370, 1155

S.M. : m/e (%) : 184 (M<sup>+</sup>, 1), 149 (2), 105 (11), 83 (48), 57 (100), 55 (26).**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de benzyle 23f**R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,22 (3H, d, J=7), 1,65 (3H, d, J=1,3), 1,71 (3H, d, J=1,4), 3,37 (1H, dq, J=9,2 et 7), 5,11 (2H, s), 5,16 (1H, dq, J=9,2 et 1,4), 7,33 (5H, s)R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,19 (q), 25,87 (q), 39,19 (d), 66,24 (t), 123,91 (d), 128,02 (d), 128,19 (d), 128,65 (d), 134,39 (s), 136,44 (s), 175,46 (s)

I.R. : 2970, 1725, 1375, 1160, 1060

S.M. : m/e (%) : 218 (M<sup>+</sup>,9), 144 (6), 91 (100), 83 (75), 55 (40).

**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de cyclohexylméthyle 23g**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,05 (3H, d, J=7), 1,00-1,80 (16H, ma), 3,27 (1H, dq, J=10 et 7), 3,85 (2H, d, J=7), 5,14 (1H, dq, J=10 et 1,5)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,10 (q), 25,73 (q), 25,82 (t), 26,51 (t), 29,74 (t), 37,32 (d), 39,21 (d), 69,55 (t), 124,25 (d), 133,84 (s), 175,58 (s)

I.R. : 2940, 1725, 1455, 1375, 1175, 1065

S.M. : m/e (%) : 224 (M<sup>+</sup>,3), 138 (13), 97 (28), 91 (22), 83 (100), 81 (28), 55 (100).

**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de phénéthyle 23h**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,12 (3H, d, J=7), 1,61 (3H, d, J=1,5), 1,67 (3H, d, J=1,5), 2,88 (2H, t, J=7), 3,29 (1H, dq, J=10 et 7), 4,27 (2H, t, J=7), 5,08 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,25 (5H, s)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,11 (q), 25,82 (q), 35,30 (t), 39,19 (d), 64,98 (t), 124,08 (d), 126,62 (d), 128,56 (d), 129,10 (d), 134,10 (s), 138,12 (s), 175,49 (s)

I.R. : 2980, 1725, 1220, 1175, 1080

S.M. : m/e (%) : 232 (M<sup>+</sup>,1), 128 (1), 105 (64), 104 (100), 83 (64), 55 (27).

**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de phényl-3 propyle 23i**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,18 (3H, d, J=7), 1,67 (3H, d, J=1,5), 1,72 (3H, d, J=1,5), 1,92 (2H, ma), 2,65 (1H, d, J=7), 2,75 (1H, d, J=7), 3,32 (1H, dq, J=10 et 7), 4,10 (2H, t, J=7), 5,15 (1H, dq, J=10 et 1,5), 7,25 (5H, s)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,16 (q), 25,81 (q), 30,57 (t), 32,39 (t), 39,36 (d), 63,83 (t), 124,40 (d), 126,19 (d), 128,63 (d), 134,04 (s), 141,55 (s), 175,55 (s)

I.R. : 2980, 2920, 1720, 1600, 1480, 1450, 1375, 1165, 1060

S.M. : m/e (%) : 246 (M<sup>+</sup>,1), 119 (12), 118 (100), 117 (16), 91 (42), 83 (56).

**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de méthyl-3 butène-2 yle 23j**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,19 (3H, d, J=7), 1,65 (3H, d, J=1,3), 1,70 (3H, s), 1,71 (3H, d, J=1,3), 1,75 (3H, s), 3,30 (1H, dq, J=9,1 et 7), 4,56 (2H, d, J=7,1), 5,16 (1H, dq, J=9,1 et 1,3), 5,33 (1H, tq, J=7 et 1,3)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,21 (q), 18,36 (q), 25,92 (q), 39,27 (d), 61,63 (t), 119,02 (d), 124,20 (d), 134,00 (s), 138,81 (s), 175,78 (s)

I.R. : 2970, 1720, 1450, 1380, 1160

S.M. : m/e (%) : 196 (M<sup>+</sup>,1), 128 (28), 83 (100), 69 (62), 55 (54).

**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de p-(fluoro)benzyle 23l**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,19 (3H, d, J=7), 1,64 (3H, d, J=1,5), 1,69 (3H, d, J=1,5), 3,47 (1H, dq, J=10 et 7), 5,06 (2H, s), 5,15 (1H, dq, J=10 et 1,5), 6,85-7,51 (4H, ma)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,21 (q), 25,81 (q), 39,18 (d), 65,53 (t), 115,41 (d), 123,87 (d), 129,97 (d), 130,08 (d), 132,32 (s), 134,42 (s), 161,08 (s), 175,32 (s)

I.R. : 2980, 1720, 1605, 1510, 1450, 1375, 1210, 1165, 1155, 830

S.M. : m/e (%) : 236 (M<sup>+</sup>,3), 193 (3), 162 (8), 149 (8), 109 (100), 83 (64), 55 (38).

**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de p-(méthoxy)benzyle 23m**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,20 (3H, d, J=7), 1,62 (3H, d, J=1,5), 1,68 (3H, d, J=1,5), 3,33 (1H, dq, J=10 et 7), 3,80 (3H, s), 5,03 (2H, s), 5,16 (1H, dq, J=10 et 1,5), 6,72-7,39 (4H, ma)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,18 (q), 25,82 (q), 39,22 (d), 55,40 (q), 66,07 (t), 114,03 (d), 124,02 (d), 128,59 (s), 129,86 (d), 134,19 (s), 159,67 (s), 175,47 (s)

I.R. : 2940, 1725, 1615, 1590, 1515, 1250-1210, 1170, 1035

S.M. : m/e (%) : 248 (M<sup>+</sup>,8), 122 (100), 121 (100), 91 (24), 83 (91), 78 (51), 77 (50), 67 (18), 55 (77).

**diméthyl-2,4 pentène-3 oate de furfuryle 23o**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,20 (3H, d, J=7), 1,64 (3H, d, J=1,5), 1,72 (3H, d, J=1,2), 3,33 (1H, dq, J=10 et 7), 5,05 (2H, s), 5,17 (1H, dq, J=10 et 1,5), 6,37 (2H, d, J=1,5), 7,42 (1H, d, J=1,5)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,19 (q), 25,82 (q), 39,07 (d), 58,23 (t), 110,44 (d), 110,65 (d), 123,79 (d), 134,39 (s), 143,23 (d), 149,93 (s), 175,26 (s)

I.R. : 2970, 1720, 1210, 1150, 1050

S.M. : m/e (%) : 208 (M<sup>+</sup>,21), 135 (12), 134 (16), 111 (12), 83 (100), 82 (44), 81 (100), 67 (24), 55 (100).

**p-(trifluorométhyl)toluène 30**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 2,95 (3H, s), 7,10-7,22 (4H, ma)

I.R. 2940, 1595, 1490, 1320, 1065  
S.M. : m/e (%) : 160 (M<sup>+</sup>,10), 159 (100), 91 (65).

**(o-méthoxyphényl)-2 diméthyl-4 pentène-3 31**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,90 (3H, d, J=6,6), 1,43 (3H, d, J=1,2), 1,63 (3H, d, J=1,2), 2,66 (1H, m), 3,76 (2H, s), 3,80 (3H, s), 4,96 (1H, dq, J=9,2 et 1,2), 6,72-7,18 (4H, ma)  
I.R. : 2940, 1590-1575, 1485, 1230-1200, 1180, 1040-1025.

**éthyl-4 méthyl-2 hexène-3 oate d'éthyle 24**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,00 (6H, t, J=7), 1,13 (3H, d, J=7), 1,26 (3H, t, J=7), 1,86-2,32 (4H, ma), 3,32 (1H, dq, J=10 et 7), 4,12 (2H, q, J=7), 5,11 (1H, d, J=10)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 12,82 (q), 13,46 (q), 14,38 (q), 18,68 (q), 23,74 (t), 29,20 (t), 38,77 (d), 60,48 (t), 122,34 (d), 145,13 (s), 175,86 (s)  
I.R. : 2960, 1720, 1375, 1170, 1080, 1040  
S.M. : m/e (%) : 184 (M<sup>+</sup>,13), 183 (22), 121 (30), 109 (36), 102 (80), 81 (35), 69 (100), 55 (88).

**cyclohexylidène-3 méthyl-2 propanoate d'éthyle 25a**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,19 (3H, d, J=7), 1,24 (3H, t, J=7,1), 1,45-1,66 (6H, ma), 2,08-2,22 (4H, ma), 3,34 (1H, dq, J=9,1 et 7), 4,11 (2H, q, J=7,1), 5,10 (1H, d, J=9,1)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 14,41 (q), 18,59 (q), 27,85 (t), 27,96 (t), 28,70 (t), 29,38 (t), 37,20 (t), 38,24 (d), 60,50 (t), 120,85 (d), 142,13 (s), 175,84 (s)  
I.R. : 2940, 2860, 1720, 1375, 1210, 1180, 1045  
S.M. : m/e (%) : 196 (M<sup>+</sup>,8), 150 (19), 123 (61), 122 (26), 102 (37), 95 (47), 81 (100), 67 (57), 55 (73).

**cyclohexylidène-3 méthyl-2 propanoate de benzyle 25b**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,20 (3H, d, J=7), 1,30-1,70 (6H, ma), 1,85-2,37 (4H, ma), 3,43 (1H, dq, J=10 et 7), 5,10 (1H, dq, J=10 et 1,5), 5,12 (2H, s), 7,33 (5H, s)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 18,51 (q), 26,90 (q), 27,85 (t), 28,64 (t), 29,39 (t), 37,17 (t), 38,24 (d), 66,22 (t), 120,61 (d), 128,06 (d), 128,18 (d), 128,64 (d), 136,50 (s), 142,39 (s), 175,52 (s)  
I.R. : 2930, 2850, 1725, 1490, 1450, 1375, 1230-1200, 1165, 1040, 905  
S.M. : m/e (%) : 258 (M<sup>+</sup>,1), 167 (44), 149 (19), 123 (28), 93 (27), 91 (100), 81 (60), 67 (40), 55 (65).

**cyclopentylidène-3, méthyl-2 propanoate d'éthyle 26**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 1,20 (3H, d, J=7), 1,24 (3H, t, J=7), 1,58-1,69 (4H, ma), 2,19-2,28 (4H, ma), 3,19 (1H, dq, J=9,2 et 7), 4,11 (2H, q, J=7), 5,27 (1H, dt, J=9,2 et 2,2)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 14,40 (q), 18,02 (q), 26,46 (t), 28,90 (t), 33,87 (t), 40,85 (d), 60,45 (t), 119,57 (d), 145,88 (s), 175,75 (s)  
I.R. : 2960, 1720, 1375, 1255, 1185, 1165, 1045  
S.M. : m/e (%) : 182 (M<sup>+</sup>,7), 136 (21), 109 (100), 108 (41), 91 (35), 81 (42), 67 (82), 55 (39).

**méthyl-2 nonène-3 oate d'éthyle 27a (E+Z)**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,73-0,98 (3H, ma), 1,02-1,65 (11H, ma), 1,72-2,28 (2H, ma), 3,22 (1H, m), 4,15 (2H, q, J=7), 5,27-5,63 (2H, ma)  
I.R. : 2960, 1720, 1450, 1375, 1230-1200, 1180  
S.M. : m/e (%) : 198 (M<sup>+</sup>,14), 153 (12), 102 (100), 83 (35), 69 (91), 55 (86).

**méthyl-2 nonène-3 oate de benzyle 27b**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,86 (3H, t, J=6,5), 1,23-1,36 (6H, ma), 1,25 (3H, d, J=7), 1,96-2,06 (2H, ma), (E) : 3,14 (1H, dq, J=6 et 9), (Z) : 3,47 (1H, dq, J=7 et 8,6), 5,11 (2H, s), 5,37-5,54 (2H, ma), 7,28-7,37 (5H, s)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 14,20 (q), 17,61 (q), 27,64 (t), 29,31 (t), 32,55 (t), 43,06 (d), 66,31 (t), 128,10 (d), 128,24 (d), 128,56 (d), 128,76 (d), 132,34 (d), 132,72 (d), 136,40 (s), 175,06 (s)  
I.R. : 3000, 2920, 1720, 1450, 1375, 1230-1200, 1165  
S.M. : m/e (%) : 260 (M<sup>+</sup>,2), 169 (10), 91 (100), 83 (41), 69 (100), 55 (92).

**DETERMINATION DES CONFIGURATIONS ABSOLUES DES ENANTIOMERES MAJORITAIRES**

**Mode opératoire général pour l'hydrogénation des composés β,γ-insaturés**

Le composé insaturé (1 mmol) est dilué dans l'éther anhydre (5 ml) ; après addition d'une quantité catalytique d'oxyde de platine, la solution est placée sous atmosphère d'hydrogène pendant environ 4h. Pour les esters benzyles, une faible quantité de carbonate de potassium (0,01 mol) est

ajoutée dans le milieu. Après filtration sur célite, les dérivés saturés sont purifiés par chromatographie sur plaque préparative.

**isobutyl-2 tétrahydrofuranone-2 3d (22)**

Rendement : 98%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,87 (d, 3H, J=6), 0,90 (d, 3H, J=6), 1,15-2,85 (ma, 6H), 4,27 (m, 2H)

I.R. : 1765, 1470, 1375, 1170, 1025, 950

S.M. : m/e (%) : 142.

**diméthyl-2,4 pentanoate d'isopropyle 29d**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,83 (3H, d, J=7), 0,90 (3H, d, J=7), 1,07 (3H, d, J=7), 1,17 (6H, d, J=7), 1,33-1,80 (3H, ma), 2,46 (1H, m), 5,00 (1H, qq, J=7 et 7)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,71 (q), 21,98 (q), 22,64 (q), 22,72 (q), 26,12 (d), 37,98 (d), 43,23 (t), 67,29 (d), 176,87 (s)

I.R. : 2960, 1720, 1440, 1375, 1190, 1105

S.M. : m/e (%) : 170 (M<sup>+</sup>,1), 113 (50), 85 (100), 57 (100)

Analyse : C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 69,72 ; H 11,70 trouvé : C 69,88 ; H 11,64.

**diméthyl-2,4 pentanoate de t-butyle 29e**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,84 (3H, d, J=7), 0,90 (3H, d, J=7), 1,05 (3H, d, J=7), 1,20 (1H, ma), 1,41 (9H, s), 1,50 (2H, ma), 2,35 (1H, dq, J=7,7 et 7)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,82 (q), 22,63 (q), 22,81 (q), 26,16 (d), 28,25 (q), 38,70 (d), 43,35 (t), 79,80 (s), 176,73 (s)

I.R. : 2960, 1720, 1445, 1375, 1160

S.M. : m/e (%) : 186 (M<sup>+</sup>,1), 113 (13), 111 (53), 85 (34), 71 (39), 57 (100)

Analyse : C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 70,92 ; H 11,90 trouvé : C 71,03 ; H 11,98.

**diméthyl-2,4 pentanoate de benzyle 29f**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,86 (3H, d, J=6,3), 0,89 (3H, d, J=6,5), 1,15 (3H, d, J=6,9), 1,23 (1H, dq, J=6,3, 6,3 et 6,3), 1,54-1,66 (2H, ma), 2,56 (1H, tq, 6,3 et 6,9), 5,11 (2H, s), 7,31-7,37 (5H, s)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,67 (q), 22,66 (q), 26,05 (d), 37,78 (d), 43,12 (t), 66,15 (t), 128,16 (d), 128,26 (d), 128,69 (d), 136,40 (s), 177,13 (s)

I.R. : 2960, 1725 (F), 1495, 1380, 1175, 1150, 1085

S.M. : m/e (%) : 220 (M<sup>+</sup>,8), 181 (11), 164 (81), 129 (47), 107 (37), 92 (59), 91 (100), 85 (100), 83 (47), 65 (50), 57 (32), 55 (28)

Analyse : C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 76,32 ; H 9,15 trouvé : C 76,50 ; H 9,26.

**diméthyl-2,4 pentanoate de cyclohexylméthyle 29g**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,87 (3H, d, J=6,3), 0,90 (3H, d, J=6,5), 0,92-1,08 (2H, ma), 1,13 (3H, d, J=6,9), 1,15-1,32 (4H, ma), 1,50-1,74 (8H, ma), 2,50 (1H, dt, J=6,9 et 6,9), 3,87 (2H, d, J=6,5)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,81 (q), 22,67 (q), 22,72 (q), 25,90 (t), 26,14 (d), 26,60 (t), 29,89 (t), 37,37 (d), 37,97 (d), 43,30 (t), 69,56 (t), 177,43 (s)

I.R. : 2940, 2860, 1725, 1185, 1150, 1090

S.M. : m/e (%) : 226 (M<sup>+</sup>,1), 170 (7), 113 (18), 97 (58), 96 (100), 85 (40), 81 (54), 74 (26), 55 (65)

Analyse : C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 74,28 ; H 11,58 trouvé : C 74,48 ; H 11,54.

**diméthyl-2,4 pentanoate de phénéthyle 29h**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,83 (3H, d, J=6,4), 0,85 (3H, d, J=6,5), 1,09 (3H, d, J=6,9), 1,17 (1H, m), 1,46-1,59 (2H, ma), 2,46 (1H, tq, J=6,3 et 6,9), 2,92 (2H, t, J=7), 4,28 (2H, t, J=7), 7,17-7,31 (5H, ma)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,64 (q), 22,55 (q), 22,66 (q), 26,02 (d), 35,32 (t), 37,75 (d), 43,18 (t), 64,72 (t), 126,62 (d), 128,56 (d), 129,05 (d), 138,06 (s), 177,12 (s)

I.R. : 2980, 1730, 1390, 1185, 1160, 1095

S.M. : m/e (%) : 235 (M<sup>+</sup>+1,1), 105 (100), 104 (100), 103 (23), 91 (33), 85 (100), 79 (26), 77 (36), 55 (26)

Analyse : C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 76,88 ; H 9,46 trouvé : C 76,90 ; H 9,63.

**diméthyl-2,4 pentanoate de phényl-3 propyle 29i**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,88 (3H, d, J=6,3), 0,91 (3H, d, J=6,4), 1,14 (3H, d, J=6,9), 1,22 (1H, qqt, J=6,3, 6,3 et 6,4), 1,60 (2H, ma), 1,95 (2H, tt, J=7,4 et 6,5), 2,52 (1H, tq, J=6,4 et 6,9), 2,68 (2H, t, J=7,4), 4,08 (2H, t, J=6,5), 7,15-7,30 (5H, ma)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,76 (q), 22,65 (q), 22,72 (q), 26,16 (d), 30,53 (t), 32,40 (t), 37,89 (d), 43,29 (t), 63,63 (t), 126,18 (d), 128,61 (d), 141,44 (s), 177,25 (s)

I.R. (CCl<sub>4</sub>) : 2970, 2880, 1735, 1605, 1500, 1465, 1385, 1260-1240, 1175, 1155

S.M. : m/e (%) : 249 (M<sup>+</sup>+1,1), 205 (1), 119 (13), 118 (100), 117 (37), 91 (24)  
Analyse : C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 77,37 ; H 9,74 trouvé : C 77,41 ; H 9,77.

**diméthyl-2,4 pentanoate de méthyl-3 butyle 29j**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,87 (3H, d, J=6,3), 0,90 (3H, d, J=6,4), 0,91 (3H, d, J=6,6), 0,92 (3H, d, J=6,7), 1,12 (3H, d, J=6,9), 1,22 (1H, tq, J=6,4 et 6,4), 1,52 (2H, dt, J=6,8 et 6,8), 1,57-1,62 (2H, ma), 1,69 (1H, tq, J=6,7 et 6,8), 2,49 (1H, tq, J=6,4 et 6,9), 4,09 (2H, t, J=6,8)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,75 (q), 22,64 (q), 25,31 (d), 26,13 (d), 37,60 (t), 37,89 (d), 43,27 (t), 62,99 (t), 177,40 (s)  
I.R. : 2960, 2880, 1720, 1460, 1285, 1365, 1260-1240, 1180, 1155  
S.M. : m/e (%) : 201 (M<sup>+</sup>+1,1), 131 (11), 113 (18), 85 (33), 71 (47), 70 (100), 55 (24)  
Analyse : C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> calculé : C 71,95 ; H 12,08 trouvé : C 72,11 ; H 11,95.

**diméthyl-2,4 pentanoate de p-(fluoro)benzyle 29l**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,86 (3H, d, J=6), 0,93 (3H, d, J=6), 1,15 (3H, d, J=7), 1,27 (1H, m), 1,50-1,70 (2H, ma), 256 (1H, tq, J=7 et 7), 5,08 (2H, s), 7,00-7,10 (2H, ma), 7,28-7,40 (2H, ma)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,64 (q), 22,65 (q), 26,05 (d), 37,77 (d), 43,12 (t), 65,46 (t), 115,47 (d), 115,76 (d), 130,18 (d), 130,29 (d), 132,27 (s), 164,37 (s), 177,14 (s)  
I.R. : 2960, 1725, 1605, 1510, 1460, 1210, 1175, 1145, 1080, 830  
S.M. : m/e (%) : 238 (M<sup>+</sup>+1), 182 (10), 129 (20), 109 (100)  
Analyse : C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>F calculé : C 70,56 ; H 8,04 trouvé : C 70,65 ; H 8,07.

**diméthyl-2,4 pentanoate de p-(méthoxy)benzyle 29m**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,86 (3H, d, J=6), 0,92 (3H, d, J=6), 1,13 (3H, d, J=7), 1,13-1,78 (3H, ma), 2,54 (1H, tq, J=7 et 7), 3,83 (3H, s), 5,06 (2H, s), 6,61-6,87 (2H, ma), 7,20-7,43 (2H, ma)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,62 (q), 22,63 (q), 26,04 (d), 37,80 (d), 43,15 (t), 55,40 (q), 65,93 (t), 114,06 (q), 128,59 (s), 130,00 (d), 159,69 (s), 177,14 (s)  
I.R. : 2960, 1720, 1610, 1585, 1510, 1460, 1380, 1240-1210, 1170, 1150, 1030  
S.M. : m/e (%) : 250 (M<sup>+</sup>+56), 138 (17), 122 (100), 121 (100), 120 (35), 91 (29), 85 (27)  
Analyse : C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> calculé : C 71,97 ; H 8,86 trouvé : C 72,02 ; H 8,96.

**diméthyl-2,4 pentanoate de tétrahydrofurannyl-2 méthyle 29o**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,82-1,00 (10H, ma), 1,18 (3H, d, J=7), 1,20-2,10 (5H, ma), 2,55 (1H, tq, J=7 et 7), 3,85 (1H, ma), 4,10 (2H, s)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 17,24 (q), 22,39 (q), 22,44 (q), 25,65 (t), 25,79 (d), 28,00 (t), 37,37 (d), 42,73 (t), 66,11 (t), 183,25 (s)  
I.R. : 2970, 2880, 1725, 1460, 1230-1200, 1180.

**éthyl-3 méthyl-2 pentanoate d'éthyle**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,80-1,18 (4H, ma), 1,11 (3H, d, J=7), 1,30 (3H, t, J=7), 1,20-1,68 (7H, ma), 2,55 (1H, dq, J=7 et 7), 4,15 (2H, q, J=7)  
R.M.N.<sup>13</sup>C : 11,20 (q), 11,69 (q), 13,05 (q), 14,46 (q), 22,35 (t), 23,68 (t), 41,63 (d), 43,72 (d), 60,16 (t), 177,02 (s)  
I.R. : 2960, 2860, 1705, 1450, 1240, 1090.

**Dédoublément de l'acide diméthyl-2,4 pentanoïque 29c**

L'acide 29c racémique est obtenu par hydrogénation catalytique de 7c selon le même mode opératoire que pour les esters.

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,72-1,05 (6H), 1,18 (3H, d, J=7), 1,05-1,95 (3H, ma), 1,20-1,68 (7H, ma), 2,55 (1H, q, J=7), 11,00 (1H, ma)  
I.R. : 3600-3100, 2960, 1720, 1455, 1280, 1250-1230, 1090  
S.M. : m/e (%) : 131 (M<sup>+</sup>+1,23), 87 (58), 74 (100), 73 (79), 69 (34), 57 (100).

L'acide racémique (10,5 g, 0,08 mol) est additionné à une solution de la brucine dihydratée (37,8 g, 0,08 mol) dans EtOH/H<sub>2</sub>O (160 ml/410 ml). La solution est portée à 60°C puis laissée à 25°C pour une nuit. Après quatre recristallisations, le pouvoir rotatoire des cristaux ne change plus : [α]<sub>D</sub> = -35,6 ; c=1 (EtOH). L'hydrolyse du sel de brucine (3,8 g, 6,3 mmol) fournit l'acide de configuration S optiquement pur (0,71 g, 5,5 mmol). Rendement : 14%, [α]<sub>D</sub> = +20,9±0,5 ; c=0,86 (Et<sub>2</sub>O) ; Litt. (36) : [α]<sub>D</sub> = -21,5 ; conf. R.

**Estérification de 29c (S)**

par le diazoéthane 29a (S). Rendement : 89%,  $[\alpha]_D = 20,2 \pm 0,3$  ;  $c = 1,64$  (Et<sub>2</sub>O)  
 par le diazométhane 29b (S). Rendement : 91%,  $[\alpha]_D = +21,0 \pm 0,3$  ;  $c = 1,5$  (Et<sub>2</sub>O).

**Estérification de 29c (R) par le tertiobutanol 29e (R)**

Réalisée suivant (43) sur un échantillon partiellement dédoublé  $[\alpha]_D = -6,6 \pm 0,3$  ; e.e.=28%).  
 On obtient 29e (R).  $[\alpha]_D = -5,4 \pm 0,2$  ;  $c = 0,9$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Ouverture photoréductrice de la lactone 3d : acide éthyl-2 méthyl-4 pentanoïque 4**

Mode opératoire (23)

Rendement : 20%

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,88 (9H, m), 1,11-1,92 (5H, ma), 2,37 (1H, m), 8,9 (1H échangeable)

I.R. : 3500-2500, 1710, 1465, 1387, 1370

S.M. : m/e : 144

$[\alpha]_D = -3,6 \pm 0,17$  ;  $c = 0,9$  (Et<sub>2</sub>O) (24).

**Réduction des esters saturés 29 en alcool 32**

L'ester 29 (1 mmol) en solution dans l'éther anhydre (10 ml) est placé sous argon et refroidi à une température voisine de 10°C, l'aluminohydru de lithium (1,2 mmol) est alors ajouté. Après 2 à 4h. d'agitation, 3 ml d'eau dans l'éther (5 ml) sont additionnés avec précaution ; une filtration sur papier filtre et un lavage à l'éther permettent d'éliminer les sels inorganiques. La solution éthérée est séchée sur sulfate de magnésium, le produit est purifié par chromatographie sur plaques préparatives (éluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole : 15/85).

**diméthyl-2,4 pentanol-1 32**

R.M.N.<sup>1</sup>H : 0,86 (3H, d, J=6,5), 0,90 (3H, d, J=6,55), 0,91 (3H, d, J=6,5), 0,93-1,25 (2H, ma), 1,60-1,75 (3H, ma), 3,38 (1H, dd, J=6,6 et 10,4), 3,50 (1H, dd, J=5,6 et 10,4)

R.M.N.<sup>13</sup>C : 16,66, 22,09, 23,47, 25,15, 33,4, 42,6, 68,7

I.R. : 3620, 3560-3100, 2960, 2920, 1480, 1210, 1170, 1020.

**Références**

1. Ce travail est tiré d'une partie des thèses de R. Mortezaei (Reims 1987) et O. Piva (Reims 1988).
2. Asymmetric Synthesis Ed. Morrison, Acad. Press. Vol 1-5, 1983-1985.
3. H. Rau, Chem. Rev., 1983, 83, 535.
4. a) W. Kuhn et E. Braun, Naturwissenschaften, 1929, 17, 227  
 b) G. Balavoine, A. Moradpour et H.B. Kagan, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 5152 + références citées.
5. a) H.B. Kagan, A. Moradpour, J.F. Nicoud et G. Balavoine, Tetrahedron Lett., 1971, 2479  
 b) A. Moradpour, J.F. Nicoud, G. Balavoine, H. Kagan et G. Tsoucaris, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 2353  
 c) W. J. Bernstein, M. Calvin et O. Buchardt, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 494  
 d) A. Moradpour, H. Kagan, M. Baes, G. Morren et R.H. Martin, Tetrahedron, 1975, 31, 2139 + références citées.
6. a) cf. réf. 3  
 b) D. Seebach et H. Daum, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 2795  
 c) D. Seebach et J.A. Oei, H. Daum, Chem. Ber., 1977, 110, 2316.

7. a) H. Gotthardt et W. Lenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 868  
b) H. Koch, J. Runsink et H.D. Scharf, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 3217  
c) H. Koch, H.D. Scharf, J. Runsink et N. Leisman, *Chem. Ber.*, 1985, 118, 1485.
8. a) L.M. Tolbert et M.B. Ali, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1742  
b) G.L. Lange, C. Decicco, S.L. Tan et G. Chamberlain, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4707  
c) G.L. Lange et M. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 6163  
d) G.L. Lange, C. Decicco et M. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 2833  
e) H. Herzog, H. Koch, H.D. Scharf et J. Runsink, *Tetrahedron*, 1986, 42, 3547  
f) A.I. Meyers et S.A. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 306  
g) M. Demuth, A. Palomer, H.D. Sluma, A.K. Dey, C. Krüger et Y.H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25, 1117  
h) B.S. Green, Y. Rabinsohn et M. Rejto, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1975, 313.
9. cf. par exemple  
M. Tanaka, K. Tonioka, K. Koga, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 3035.
10. a) M. Mousseron-Canet, M. Mousseron et P. Legendre, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 1509  
b) N.C. Yang et M.J. Jorgenson, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 1203  
c) R. Ricard, P. Sauvage, C.S.K. Wan, A.C. Weedon et D.F. Wang, *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 62 + références citées  
d) R. Noyori, H. Inoue et M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6699  
e) A.B. Smith et W.C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 1961  
f) A. Marchesini, G. Pagani et U.M. Pagnoni, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 1041.
11. a) R.R. Rando et W. Von E. Doering, *J. Org. Chem.*, 1967, 33, 1371  
b) J.A. Barltrop et J. Wills, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 4987  
c) I.A. Skinner et A.C. Weedon, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 4299  
d) P.J. Kropp et H.J. Krauss, *J. Org. Chem.*, 1967, 32, 3222  
e) P. Borrell et H.D. Holmes, *J. Photochem.*, 1972/1973, 1, 433  
f) T.W. Gibson, S. Majeti et B.L. Barnett, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4801.
12. F. Henin, R. Mortezaei et J.P. Pete, *Synthesis*, 1983, 1019.
13. e) cf. 10d  
b) A.C. Weedon, *Can. J. Chem.*, 1984, 62, 1933 + réf. citées  
c) R.M. Duhaime et A.C. Weedon, *Canad. J. Chem.*, 1987, 65, 1867  
d) R.M. Duhaime et A.C. Weedon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 2479.
14. F.D. Lewis, D.K. Howard, S.V. Barancyk et J.D. Oxman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 3016.
15. R.M. Duhaime, D.A. Lombardo, I.A. Skinner et A.C. Weedon, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, 873.
16. a) R. Haag, J. Wirz et P.J. Wagner, *Helv. Chim. Acta*, 1977, 60, 2595  
b) R.M. Duhaime et A.C. Weedon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 6723  
c) B. Capon et C. Zucco, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 7567.
17. T. Gramstad, *Acta. Chem. Scand.*, 1962, 16, 807.
18. K. Ohga et T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, 46, 2181.
19. F. Henin, R. Mortezaei, J. Muzart et J.P. Pete, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 4945.
20. En présence de traces de chlorure de méthylène, l'hydrogénation catalytique produit de l'acide chlorhydrique qui est responsable d'une épimérisation partielle du centre asymétrique créé dans le composé déconjugué.
21. G. Suzukama, M. Fukao et M. Tamura, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 1595.
22. A.I. Meyers, Y. Yamoto, E.D. Mihelich et R.A. Bell, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 2792.

23. C. Portella, H. Deshayes, J.P. Pete et D. Scholler, *Tetrahedron*, 1984, 40, 3635 + références citées.
24. W. Kirmse, P. Feyen, W. Gruber et W. Kapmeyer, *Chem. Ber.*, 1975, 108, 1839.
25. Les spectres R.M.N. 80 MHz de 2 et 3 en présence de complexes lanthanidiques optiquement actifs ne montrent pas de signaux dédoublés utilisables pour la détermination de la composition énantiomérique.
26. a) T.H. Kinstle et B.Y. Mandanas, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1968, 1699  
b) G. Etemad et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 1984, 40, 5153.
27. B.H. Han et P. Boudjouk, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 5030.
28. J.K. Groves et N. Jones, *J. Chem. Soc., C*, 1968, 2898.
29. T. Hudlicky, C. Radesca et H. Leerigby, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 4397.
30. T. Sugahara, Y. Komatsu et S. Takano, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1984, 215.
31. a) O.I. Federova, S.D. Shlivalova, L.M. Alekseeva et G.S. Giwenko, *Khim. Farm. Zh.*, 1982, 16, 1370 ; *Chem. Abstr.*, 98, 198560 x  
b) J. Muzart, P. Pale et J.P. Pete, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 3577  
c) A. Sen et T.W. Lai, *Organometallics*, 1983, 2, 1059.
32. R.A. Murphy et M.P. Cava, *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25, 803.
33. Pour une communication d'une partie de ces résultats sous forme préliminaire, cf. R. Mortezaei, F. Henin, J. Muzart et J.P. Pete, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 6079.
34. P.A. Levene et R.E. Marker, *J. Biol. Chem.*, 1935, 111, 299.
35. Pour des temps de contact trop longs avec le catalyseur, on observe la formation en quantité importante du produit de réduction à la fois de la liaison éthylénique et du noyau aryle du groupe alcoxy à partir de 23h et 23i.
36. D.A. Evans et J.M. Takacs, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 4233.
37. J.H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 5475.
38. J. March, "Advanced Organic Chemistry", J. Wiley, New York, 1985, 3rd Ed., 99.
39. a) R. Mortezaei, O. Piva, F. Henin, J. Muzart et J.P. Pete, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 2997  
b) J.P. Pete, F. Henin, R. Mortezaei, J. Muzart et O. Piva, *Pure and Appl. Chem.*, 1986, 58, 1257.
40. O. Piva, F. Henin, J. Muzart et J.P. Pete, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 3001 + résultats non publiés.
41. a) G.M. Ksander, J.E. Mc Murry et M. Johnson, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 1180  
b) T. Minami, I. Niki et T. Agawa, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 3236  
c) K. Tanaka, H. Uneme, N. Yamagishi, R. Tanikaga et A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1980, 53, 2910.
42. C.F. Allen et M.J. Kalm, *Org. Syntheses Coll.*, Vol IV, 1963, 608.
43. R.C. Parish et L.M. Stock, *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 927.