

**SYNTHÈSE STÉRÉOSÉLECTIVE DE LA PHÉROMONE SEXUELLE "D'AONIDIELLA CITRINA"
LE (3S,5E)-(-)-3,9-DIMÉTHYLE-6-ISOPROPYLE DÉCA-5,8-DIÈNE-1-YLE ACÉTATE**

René BAUDOUI* et Marie-Rose SANCHO
Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée
et Laboratoire de Chimie Organique I, URA 467 du CNRS - Université Claude Bernard Lyon I - ESCIL -
43, Bd du 11 Novembre 1918 - 69622 Villeurbanne Cédex - France

(Received in Belgium 14 October 1991)

Résumé. L'élaboration stéréospécifique de la double liaison trisubstituée de l'acétate **1** est réalisée par condensation d'une aldimine -silylée sur l'aldéhyde **A** issue du (-)-citronellol.

Abstract. The stereospecific elaboration of the trisubstituted double bond of acetate **1**, is realized by condensation of an α -silylaldimine with aldehyde **A** prepared from (-)-citronellol.

La phéromone sexuelle "d'Aonidiella Citrina", insecte parasite des agrumes de Californie a été isolée en 1979 par Røelofs¹. Mais sa structure n'a été totalement attribuée qu'après préparation de ses différents isomères par Henrick² et Mori³.

Nous en présentons ici une simple mais très efficace préparation (Rdt : 25%), pureté optique supérieure à 95%, stéréosélectivité en isomère E : 99%) alors que les seules synthèses stéréo et énantiosélectives ont été réalisées à partir de l'acide (R)-(+)-Citronellique³ et de la (R)-(+)-valérolactone⁴ avec des rendements respectifs de 6 et 17%.

Les deux difficultés majeures de la synthèse de cette molécule étant le contrôle de la stéréochimie du carbone C₃ et de la double liaison C₅-C₆, notre stratégie consiste à utiliser, comme matière première chirale, l'aldéhyde **A** issu du (S)-(-)-citronellol ou préparé par addition asymétrique de l'éthanal sur le crotonate de méthyle⁵. (Schéma 1)

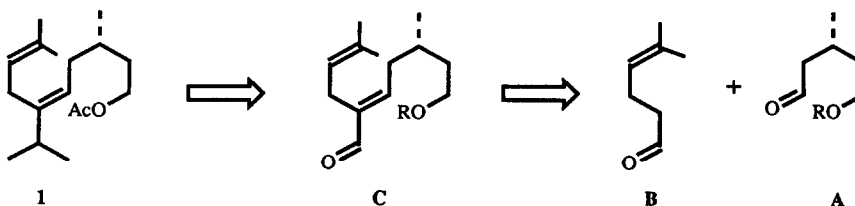


Schéma 1

Pour la délicate création de la double liaison E trisubstituée, nous utiliserons la condensation aldolique de l'imine α -lithiée de B sur A, qui conduit à un aldéhyde α - β insaturé C dont le groupement carbonyle sera le précurseur de l'isopropyle.

Par cette voie précédemment empruntée dans la synthèse stéréospécifique de la phéromone sexuelle de "l'Ecaille rouge" de Californie⁶, nous espérons contrôler totalement la stéréochimie de la double liaison puisque la configuration thermodynamiquement la plus stable d'une acroléine disubstituée⁷, même par des groupements encombrants, est E. (Schéma 2)

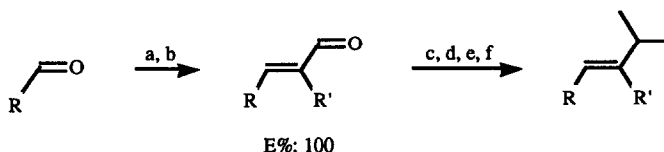


Schéma 2 : (a) $t\text{-buN}=\text{CH-CHLi-R}'$; (b) $\text{H}_3\text{O}^\oplus$; (c) CH_3MgI ; (d) oxydant ;
(e) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$; (f) $\text{H}_2/\text{Rh}^\text{I}$

RESULTATS ET DISCUSSION

a) - Préparation de l'aldéhyde 4 (Schéma 3)

L'utilisation d'une partie du squelette du (S)-(-)-citronellol, dont la pureté optique (95%) a été déterminée par RMN du ^1H à l'aide d' $\text{Eu}(\text{hfc})_3$, nécessite le déplacement de sa double liaison selon une réaction décrite par Sharpless⁸, d'addition-élimination d'acide phényl-séléninique (préparé *in situ* à partir du diphenyldiséléniure et de l'eau oxygénée). Cette transformation, appliquée à l'ester pivalique 2 du (S)-(-)-citronellol conduit, en 24 heures dans le dichlorométhane, à l'alcool allylique 3 qui est ensuite ozonolysé à -78°C dans le même solvant. Par cette brève séquence à trois étapes nous obtenons, après purification, l'aldéhyde 4 avec un rendement global de 60% et un pouvoir rotatoire $[\alpha] = +14^\circ 8$ ($c = 1,6$).

Cette séquence ne comportant aucune étape épimérisante pour le carbone asymétrique, la pureté optique de la matière première est intégralement conservée dans l'aldéhyde 4.

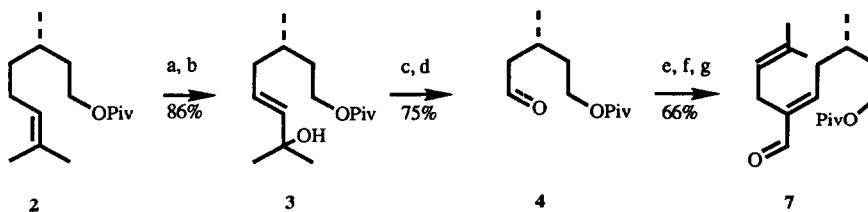


Schéma 3 : (a) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_2$, H_2O_2 ; (b) $t\text{-buOOH}$; (c) O_3 ; (d) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$;
(e) 6, $s\text{-buLi}$; (f) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{O}$; (g) $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^\oplus, \text{Cl}^-$

b) - Elaboration de la double liaison trisubstituée (Schéma 3)

Nous inspirant des réactions efficaces d'homologation d'aldéhydes réalisées par Corey⁹, Mills¹⁰ et nous-mêmes¹¹, nous avons converti l'aldéhyde **4** en son vinlogue α,β -insaturé **7** via le dérivé α -lithié de la N-t-butyle-triéthyle silyle imine **6** préparé selon la séquence réactionnelle décrite au schéma 4. Ainsi l'élimination stéréospécifique selon Peterson¹² du β -hydroxysilane, obtenu dans un premier temps, est suivie de la déprotection de la fonction aldéhyde par une solution aqueuse d'acide trifluoroacétique¹³ qui fournit un mélange de deux isomères géométriques, dans la proportion E/Z = 85/15, repérables et dosables en RMN du ¹H par leur proton aldéhydique⁶.

L'isomère Z est totalement isomérisable en E, à la sensibilité près de la RMN du ¹H à 300 MHz, par traitement au chlorure de pyridinium dans le dichlorométhane à 20°C. La configuration de l'isomère E est confirmée par l'observation en RMN d'un effet NOE de 13% entre le proton aldéhydique et le proton vinylique (voir tableau RMN). Son homogénéité est contrôlé par RMN du ¹³C.

L'aldéhyde α,β -insaturé **7** (3S,5E) de pouvoir rotatoire $[\alpha] = -10^{\circ}2$ (c = 2), est obtenu avec un rendement de 66%.

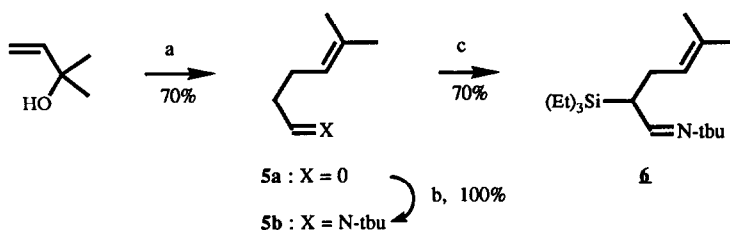


Schéma 4 : (a) $C_2H_5OCH=CH_2/H_3PO_4$, 150°C ; (b) t-buNH₂, tamis 4 Å ; (c) iPr_2NLi , $(C_2H_5)_3SiCl$

c) - Modifications fonctionnelles au niveau des carbones C₁ et C₁₃ de l'aldéhyde **7**

Les méthodes de gem-diméthylation des carbonylés n'étant pas applicables aux aldéhydes α,β -insaturés¹⁴, la transformation du carbonyle de l'aldéhyde **7** en groupement isopropyle nécessite quatre étapes. (Schéma 5).

L'addition régiospécifique de l'iodure de méthyle magnésium à -35°C fournit l'alcool allylique **8**, $[\alpha] = -6^{\circ}$ (c = 2), qui est oxydé selon Swern¹⁵ en cétone conjuguée **9**, $[\alpha] = -4^{\circ}$ (c = 1,5), Rdt = 78% depuis **7**.

Après vérification, par effet NOE (voir tableau RMN) de la configuration E de sa double liaison, cette cétone est soumise à une méthylation chimiosélective par le méthylène triphénylphosphorane ou par le complexe organobimétallique de Nozaki¹⁶ issu de la réduction du diiodométhane par le zinc en présence de chlorure de titane.

La cétone **9** est ainsi transformée avec un excellent rendement, 80 ou 90%, en ester **10** qui est ensuite réduit en alcool **11**, $[\alpha] = -17^{\circ}3$ (c = 0,6) ; Rdt : 100%, par le DIBAH¹⁷.

Enfin une hydrogénation régiosélective de la double liaison terminale du trienol **11**, sur catalyseur de Wilkinson¹⁸, permet d'obtenir quantitativement le diénol **12** qui est converti en acétate **1**, [α] = -12° (c = 1,3 hex) Rdt = 94%, par l'anhydride acétique¹⁹.

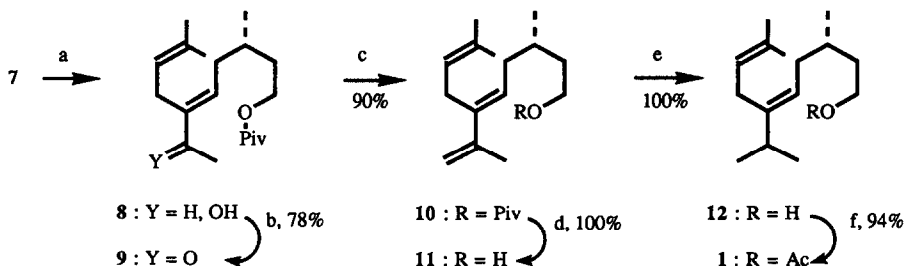


Schéma 5 : (a) CH_3MgI ; (b) $(\text{COCl})_2$, DMSO, Et_3N ; (c) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$; (d) DIBAH ;
(e) H_2 , $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$; (f) Ac_2O , Et_3N

CONCLUSION

Le (S)-(-)-citronellol permet de préparer en dix étapes, via l'aldéhyde α,β -insaturé (-)-7 obtenu par la réaction de Peterson, l'acétate (-)-1 (3S,5E) avec un rendement de 25%, une pureté optique d'au moins 95% et une stéréosélectivité en isomère E de l'ordre de 99%.

Ses spectres de RMN du ^1H et de masse sont superposables à ceux du produit naturel isolé par Røelofs¹.

RMN du ^1H à 300 MHz (δ en ppm / TMS, J en Hz)

| H^a | 1 | 7 ^b | 8 ^b | 9 ^b | 11 | 12 |
|--------------|-------------|-------------------------|---|------------------------|------------|------------|
| 1 | | | 4,1 t.d (7-3) | | 3,7 t (7) | |
| 2 | 1,43 qt (7) | | 1,35 à 1,75 m | | | |
| 3 | 1,58 m | | | | | |
| 4 | | | 2 multiplets : 1,88 à 2,27 m (7) et 2 à 2,4 m (7) | | | |
| 5 | 5,13 t (7) | 6,46 t (7) ^c | 5,45 t (7) | 6,6 t (7) ^c | 5,59 t (7) | 5,16 t (7) |
| 7 | 2,70 d (7) | 2,95 d (7) | 2,78 d (7) | 2,99 d(7) | 2,95 d (7) | 2,71d (7) |
| 8 | | | 4,95 t.h (7-1,4) | | | |
| 10 | | | 1,65 à 1,70s | | | |
| 11 | | | 1,65 à 1,68 d (1,2) | | | |
| 12 | | | 0,90 à 0,98 d (7) | | | |
| 13 | 2,22 h (7) | 9,4 s | 4,24 q (6,5) | | | 2,22 h (7) |
| 14 | 0,98 d (7) | | 1,25 d (6,5) | 2,3 s | 4,93 m | 0,99 d (7) |
| 15 | 0,98 d (7) | | | | 1,89 d (1) | 0,99 d (7) |

NB : a, Numérotation des carbones des nomenclatures respectives. b, Hydrogènes du groupement pivalate : 1,2 s
c, l'irradiation de ce proton pendant 4s sous 12W provoque un NOE par différence de -13% sur le signal de l'H à 9,4 ppm pour 7 et à 2,3 ppm pour 9

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions sont réalisées sous atmosphère d'azote sec, dans de la verrerie préalablement portée à 150°C, avec solvants purifiés par distillation sur desséchant approprié.

Le n-butyllithium et le s-butyllithium sont dosés par l'acide diphenyl-acétique²⁰.

Les réactions sont suivies en C.C.M. de silice Merck 60F₂₅₄, révélables par l'iode ou par une solution d'acide phosphomolybique à 3% dans l'éthanol. Les phases organiques sont en fin de réaction amenées à pH neutre et séchées sur sulfate de magnésium anhydre.

La chromatographie préparative "flash" utilise une silice de 40-60 microns et comme éluant, un mélange d'éther éthylique (EE) et d'éther de pétrole (EP). La chromatographie analytique en phase vapeur utilise un appareil Delsi 700 (ionisation de flamme, gaz vecteur hélium P = 0,65 Bar), Colonne capillaire OV1 de 25m.

Les spectres I.R. (en film sur pastille de NaCl) sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1720X, la fréquence des vibrations est donnée en cm⁻¹. Les spectres R.M.N. du ¹H (référence interne : T.M.S., solvant : CDCl₃, δ en ppm, J en Hz) sur des spectrographes Bruker AM 300 ou AM 80 exceptionnellement. Les spectres R.M.N. du ¹³C sur le spectrographe Bruker AM 300. La multiplicité étant déterminée par séquence DEPT et l'attribution réalisée par corrélation hétéronucléaire C, H.

Les spectres de masse sur un appareil Nermag R10-10 H par impact électronique (70 eV).

L'ozone est obtenu par un appareil Welsbach T23 (70W, Poxygène : 1 bar, D = 1 l/mn, ozone : 1%).

Les pouvoirs rotatoires sont mesurés à 20°C sur un polarimètre Perkin-Elmer 241 (solvant : chloroforme, C en g/100 ml, [α]_D obtenus avec précision de 5%).

Les analyses élémentaires sont réalisées par le Service Central d'Analyse de Vernaison.

N.B. : Le pouvoir rotatoire et la composition centésimale des intermédiaires non purifiés n'ont pas été déterminés.

(3S,5E)-(-)-3,9-Diméthyle-6-isopropyle déca-5,8-diène-1-yle acétate : 1

Préparé par acétylation¹⁹ de l'alcool 12. Rdt = 94% après chromatographie (Eluant EE/EP : 5%).

CPV : θ_c = 190°C, τ_R = 6 mn. [α] = -12°1 (c = 1,3 hex). [α] = -11°9 (c = 3 hex)³.

IR : 1740, 1236, 1052. RMN ¹H : (tableau). RMN ¹³C (75 MHz) : 17,8 (C₁₀) ; 19,5 (C₁₂) ; 20,9 ; 22 (C₄ et C₁₅) ; 25,6 (C₁₁) ; 28,4 (C₇) ; 30,8 (C₃) ; 34,5 (C₄) ; 34,8 (C₁₃) ; 35,2 (C₂) ; 63,1 (C₁) ; 120,4 (C₅) ; 123,6 (C₈) ; 130,8 (C₉) ; 145,9 (C₆) ; 171.

SM : 266 (24 M⁺), 163 (19), 135 (16), 123 (68), 107 (67), 95 (40), 81 (30), 69 (66), 55 (34), 43 (100).

Anal. : C₁₇H₃₀O₂, Calc. : C_{76,7%} H_{11,3%}, trouv : C_{77,1%} H_{11,6%}.

(3S)-(-)-3,7-Diméthyle-octa-6-ène-1-yle pivalate : 2

Préparé par estérification²¹ de 40 mmoles de (-)-Citronellol ([α] = -7°9 (c = 1,9)) ; Rdt : 95% après chromatographie (éluant EE/EP : 20%).

CPV : θ_c = 170°C, τ_R = 5 mn. [α] = -1°5 (c=2). IR : 1730, 1285, 1158. RMN ¹H : 0,93 (3H) d. J = 7 ; 1,2 (9H) s ; 1,3 à 1,6 (5H) m ; 1,65 (3H) s ; 1,75 (3H) s ; 2 (2H) m ; 4,1 (2H) t. J = 7 ; 5,1 (1H) t.h.J = 7 et 1,5.

Anal. : C₁₅H₂₈O₂, Calc : C_{75%} H_{11,7%}, trouv : C_{74,5%} H_{11,4%}.

(3S,5E)-3,7-Diméthyle-7-hydroxyle octa-5-ène-1-yle pivalate : 3

Préparé⁸ à partir de 30 mmoles de 2, l'élimination étant réalisée à 30°C pendant 24 h. Rdt = 86% après chromatographie (Eluant EE/EP : 20%). CPV : θ_c = 170°C, τ_R = 6 mn. IR : 3440, 1729, 1287, 1163, 973.

RMN ¹H : 0,93 (3H) d. J = 7 ; 1,2 (9H) s ; 1,35 (6H) s ; 1,5 à 1,7 (3H) m ; 2 (2H) m ; 4,1 (2H) t ; J = 7 ; 5,63 (2H)m. SM : 136 (10), 121 (69), 93 (15), 85 (13), 69 (18), 57 (100), 43 (63), 41 (57).

(3R)-(+)-3-Méthyle-5-oxo pentane-1-yle pivalate : 4

Un courant d'ozone sec barbotte dans une solution agitée à -78°C , de 20 mmoles de **3** dans 80 ml de dichlorométhane jusqu'à disparition de la matière première. Il est alors remplacé par de l'azote durant 10 mn. Puis 1,1 équivalent de triphényl phosphine est ajouté en plusieurs fois avant de laisser revenir à 20°C en 60 mn. Le solvant réactionnel est remplacé par de l'hexane pour précipiter l'oxyde de triphénylphosphine au freezer.

Le brut est purifié par chromatographie (Eluant EE/EP : 20%), Rdt : 75%.

CPV: $\theta_c = 150^{\circ}\text{C}$, $t_R = 5$ mn ; $[\alpha] = +14^{\circ}8$ ($c = 1,6$) ; IR : 2720, 1729, 1285, 1163, 963.

RMN ^1H : 1(3H) d. $J = 6,5$; 1,19 (9H) s ; 1,4 (1H) m ; 1,57 (1H) d.q. $J = 14$ et 7 ; 1,7 (1H) d.q. $J = 14$ et 7 ; 2,35 (2H) m ; 4,1 (2H) t.d. $J = 7$ et 3 ; 9,7 (1H) t. $J = 1,2$.

SM: 115 (9) ; 103 (18), 99 (14), 85 (15), 83 (17), 69 (24), 57 (100), 55 (20), 43 (46).

Anal : $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Calc : C66,0% H10,0%, trouv : C66,3% H10,0%.

5-Méthyle hexa-4-ène-1-al : 5a

Composé connu préparé²² à partir de 0,2 mole de 2-méthyle-buta-3-ène-2-ol. Rdt : 70% après distillation à 60°C / 50 mm. CPV : $\theta_c = 90^{\circ}\text{C}$, $t_R = 4$ mn. IR : 2720, 1727, 973.

N-t-Butyle-5-méthyle hexa-4-ène-1-imine : 5b

Une solution 2,2 M dans l'éther de 1,1 équivalent de tertiarylamine est ajoutée à 0°C au mélange de 30 mmoles d'aldéhyde **5a** avec 30 ml d'éther et 7g de tamis moléculaires 4 Å activés. Après 3h d'agitation à 20°C le mélange est filtré, les tamis extraits à l'éther et la solution séchée sur carbonate de potassium. Rdt quantitatif (produit fragile). CPV : $\theta_c = 90^{\circ}\text{C}$, $t_R = 11$ mn. IR : 1672, 1216, 973.

RMN ^1H (300 MHz) : 1,09 (9H)s ; 1,54 (3H) s ; 1,61 (3H) s ; 2,2 (4H) m ; 5,1 (1H) m ; 7,50 (1H) t. $J = 5$.

N-t-Butyle-5-méthyle-2-triéthylsilyle hexa-4-ène-1-imine : 6

Préparé²³ à partir de 30 mmoles de l'imine brute **5b**. Rdt = 70% après distillation à 120°C / 0,1 mm (produit fragile). CPV : $\theta_c = 150^{\circ}\text{C}$, $t_R = 15$ mn. IR : 1647, 1616, 1226, 842, 737.

RMN ^1H (300 MHz) : 0,57 (6H) q. $J = 8$; 0,93 (9H) t. $J = 8$; 1,12 (9H) s ; 1,57 (3H) s ; 1,61 (3H) s ; 2,05 (1H) m ; 2,25 (2H) m ; 5,07 (1H) m ; 7,4 (1H) d. $J = 8$.

(3S,5E)-(-)-3,9-Diméthyle-6-formyle déca-5,8-diène-1-yle pivalate : 7

On ajoute 12 mmoles d'aldéhyde **4**, en solution 1M dans le THF, à 1,3 équivalent du lithien de la silyl-imine **6** en solution dans 32 ml de THF à -78°C (préparé en 45 mn à -78°C à l'aide du s-buLi). Le mélange réactionnel est agité 2h à -78°C et 1h à 0°C avant d'être hydrolysé par 1,2 ml d'acide trifluoroacétique pur durant 1h à 0°C puis par 20 ml d'eau pendant 16h à 0°C . Après saturation au bicarbonate de sodium, la phase aqueuse est extraite à l'acétate d'éthyle et le brut obtenu est purifié par chromatographie (Eluant EE/EP ; 10%) Rdt : 66%.

Les deux isomères **7Z** et **7E** en solution dans 30 ml de dichlorométhane sont traités, pendant 6h à 20°C , par deux équivalents de chlorure de pyridinium. Ce solvant est remplacé par de l'éther pour éliminer le sel par filtration ; Rdt quantitatif. CPV : $\theta_c = 190^{\circ}\text{C}$, $t_R = 11$ mn. $[\alpha] = -10^{\circ}2$ ($c = 2$)

IR : 2710, 1729, 1688, 1640, 1285, 1159. RMN ^1H : tableau.

RMN ^{13}C (75 MHz) : 17,9 (C-10) ; 19,6 (C-12) ; 23,2 (C-7) ; 25,6 (C-11) ; 27,2 ; 30,3 (C-3) ; 35,4 (C-2) ; 36,1 (C-4) ; 38,7 ; 62,4 (C-1) ; 120,7 (C-8) ; 132,6 (C-9) ; 144 (C-6) ; 153 (C-5) ; 178,6 ; 194,7 (C-13).

S.M. : 279 (5), 177 (40), 159 (23), 121 (13), 93 (14), 81 (20), 69 (14), 57 (97), 41 (100).

Anal : C₁₈H₃₀O₃, Calc : C_{73,5%} H_{10,2%}, trouv : C_{73,2%} H_{9,9%}.

(3S,5E)-(-)-3,9-Diméthyle-6-[1'-(hydroxy-1'-éthyle)] déca-5,8-diène-1-yle pivalate : 8

A une solution de 6 mmoles d'aldéhyde **7** dans 60 ml d'éther à -70°C, on ajoute 1,5 équivalent d'une solution d'iodure de méthyle magnésium 1M dans l'éther. Après 1h à -35°C, on hydrolyse au méthanol et à l'eau salée saturée. Un échantillon analytique est purifié par chromatographie (Eluant EE/EP : 20%).

CPV : $\theta_c = 190^\circ\text{C}$, $t_R = 12$ mn. $[\alpha] = -6^\circ$ (c = 2). IR : 3340, 1730, 1286, 1162, 1065, 896. RMN ¹H : tableau.

RMN ¹³C (75 MHz) : 17,7 (C-20) ; 19,6 (C-12) ; 22,2 (C-14) ; 25,7 (C-11) ; 26,4 (C-7) ; 27,2 ; 30,6 (C-3) ; 34,6 (C-4) ; 35,3 (C-2) ; 38,7 ; 62,3 (C-1) ; 72 (C-13) ; 123 (C-8) ; 123,3 (C-5) ; 131,7 (C-9) ; 143,4 (C-6) ; 178,6.

SM : 175 (6), 161 (10), 147 (7), 121 (7), 107 (12), 57 (100), 41 (60).

Anal : C₁₉H₃₄O₃, Calc : C_{73,5%} H_{11,0%} ; trouv : C_{73,0%} H_{10,8%}.

(3S,5E)-(-)-6-Acétyle-3,9-diméthyle déca-5,8-diène-1-yle pivalate : 9

Obtenu par oxydation¹⁵ de 6 mmoles d'alcool brut **8**, le traitement final se bornant à un lavage par une solution saturée de chlorure de sodium. Rdt global depuis **7** : 78%, après rapide chromatographie sur 36g de silice et éluant EE/EP : 20%.

CPV : $\theta_c = 190^\circ\text{C}$, $t_R = 13$ mn. $[\alpha] = -4^\circ$ (c = 1,5). IR : 1730, 1670, 1638, 1284, 1160. RMN ¹H : tableau.

SM : 293 (24), 191 (42), 135 (13), 123 (8), 107 (8), 91 (8), 69 (12), 57 (96), 43 (100), 41 (46).

Anal : C₁₉H₃₂O₃, Calc : C_{74,0%} H_{10,4%} , trouv : C_{73,8%} H_{10,2%}.

(3S,5E)-3,9-Diméthyle-6-isopropényle déca-5,8-diène-1-yle pivalate : 10

Préparation effectuée sur 2 mmoles de cétone **9** selon 2 voies différentes :

1) Par le méthylène triphényle phosphorane obtenu à partir du bromure de méthyle-triphénylphosphorane et du n-buLi 2,5 M en 45 mn à 20°C. On ajoute la cétone **9** dans 2 ml de THF à une solution de 1,5 équivalent de ce réactif dans 12 ml de THF. Après 1h d'agitation à 20°C, puis 6h au reflux on hydrolyse à 0°C, et filtre sur 10g de silice avec éluant EE/EP : 30%. Rdt : 90%.

2) Par un organo-bimétallique Ti-Zn, obtenu¹⁶ et utilisé pendant 20 mn. L'hydrolyse finale est effectuée par une solution saturée de bicarbonate de sodium à 0°C. Purification par chromatographie (Eluant EE/EP : 10%). Rdt : 80%. CPV : $\theta_c = 190^\circ\text{C}$, $t_R = 10$ mn. IR = 3100, 1730, 1630, 1607, 1284, 1160, 884.

RMN ¹H : 0,94 (3H) d. J = 7 ; 1,19 (9H) s ; 1,3 à 1,8 (3H) m ; 1,68 (6H) s ; 1,89 (3H) s ; 2 (2H) m ; 2,95 (2H) d. J = 7 ; 4,1 (2H) t. J = 7 ; 4,93 (2H) m ; 4,99 (1H) t.h. J = 6,5 et 1,4 ; 5,57 (1H) t. J = 7.

(3S,5E)-(-)-3,9-Diméthyle-6-isopropényle déca-5,8-diène-1-ol : 11

Obtenu après 1h de traitement de l'ester **10** par le DIBAH¹⁷. Rdt quantitatif après chromatographie (Eluant EE/EP: 30%).

CPV : $\theta_c = 190^\circ\text{C}$, $t_R = 5$ mn. $[\alpha] = -17^\circ$ (c = 0,6). IR : 3340, 3090, 1630, 1607, 1056, 883.

RMN ¹H : tableau. SM : 222(2M⁺), 179 (21), 161 (22), 149 (15), 135 (13), 119 (22), 105 (59), 93 (100), 81 (63), 69 (48), 5 (39), 43 (40), 41 (69). Anal : C₁₅H₂₈O, calc : C_{80,4%} H_{12,5%}, trouv : C_{80,0%} H_{12,6%}.

(3S,5E)-3,9-Diméthyle-6-isopropyle déca-5,8-diène-1-ol : 12

Une solution homogène de 2 mmoles d'alcool **11** et de 0,1 équivalent de chlorure de tris(triphénylphosphine) Rhodium (1)¹⁸ dans 20 ml de benzène, est agitée sous pression d'hydrogène (4 cm de mercure) pendant 10h à 20°C. On filtre ensuite sur 16g de silice que l'on rince avec l'éluant EE/EP : 60%. Rdt quantitatif.

CPV : $\theta_c = 190^\circ\text{C}$, $t_R = 4$ mn. IR : 3340, 1058. RMN-¹H : tableau, en accord avec la littérature^{3,4}.

Remerciements :

Les auteurs remercient Monsieur Christian Arnaud pour de fructueuses discussions.

REFERENCES

- Gieslmann, M.J. ; Moreno, D.S. ; Fargerlund, F. ; Tashiro, H. ; Roelofs, W.L. ; *J. of chem Ecol.* **1979**, *5*, 27.
- Anderson, R.J. ; Henrick, C.A. *J. of chem Ecol.* **1979**, *5*, 773.
- Mori, K. ; Kuwahara, S. *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 521.
- Alvarez, E. ; Cuvigny, T. ; Hervé du Penhoat, C. ; Julia, M. *Tetrahedron*, **1988**, *44*, 119.
- Enders, D. ; Rendenbach, B.E.M. *Chem.Ber.* **1987**, *120*, 1223.
- Baudouy, R ; Prince, P. *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 2067.
- Grigoreva, N.Y. ; Prokofev, E.P. ; Semenovskiy, A.V. *Dokl.An.SSSR*, **1979**, *245*, 366.
Burstein, K.Y. ; Grigoreva, N.Y. *Izv.Akad.Nauk.Ser.Khim*, **1982**, *2*, 449.
- Hori, T. ; Sharpless, K.B. *J.Org.Chem.*, **1978**, *43*, 1689.
- Corey, E.J. ; Weigel, L.O. ; Chamberlin, A.R. ; Lipshutz, B. ; *J.Am.Chem.Soc.*, **1980**, *102*, 1439.
- Mills, S.G. ; Desmond, R. ; Reamer, R.A. ; Volante, R.P. ; *Tetrahedron Letters*, **1988**, *29*, 281.
- Baudouy, R. ; Sartoretto, J. ; Choplin, F. *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 3293.
- Hudrlík, P.F. ; Peterson, D. *J.Am.Chem.Soc.*, **1975**, *97*, 1464.
- Desmond, R. ; Mills, S.G. ; Volante, R.P. ; Shinkai, I. *Tetrahedron Letters*, **1988**, *29*, 3895.
- Yang, P.F. ; Ni, Z.J. ; Luh, T.Y. *J.Org.Chem.*, **1989**, *54*, 2261.
- Mancusso, A.J. ; Huang, S.L. ; Swern, D. *J.Org.Chem.*, **1978**, *43*, 2480.
- Hibino, J. ; Okazoe, T. ; Takai, K. ; Nozaki, H. *Tetrahedron Letters*, **1985**, *26*, 5579.
- Nicolaou, K.C. ; Daines, R.A. ; Uenishi, J. ; Chakraborty, T.K. *J.Am.Chem.Soc.*, **1988**, *110*, 4679.
- Birch, A.J. ; Williamson, D.H. *Organic Reactions* ; John Wiley & Sons. New-York, **1976**, *24*, 7.
- Höfle, G. ; Steglich, W. ; Vorbrüggen, H. *Ang.Chem.Int.*, **1978**, *17*, 569.
- Kofron, W.G. ; Baclawski, L.M. *J.Org.Chem.* , **1976**, *41*, 1879.
- Tseng, C.C. ; Paisley, S.D. ; Goering, H.L. *J.Org.Chem.*, **1986**, *51*, 2888.
- Marbet, R. ; Saucy, G. *Hel.chim.Acta*, **1967**, *50*, 2095.
- Schlessinger, R.H. ; Poss, M.A. ; Richardson, S. ; Lin, P. *Tetrahedron Letters*, **1985**, *26*, 2391.