

Réactifs de Polyvinylolation : accès aisé et rapide à des Polyénals variés.

Y. RAMONDENC et G. PLE *

IRCOF et Université de Rouen, Laboratoire de Chimie Organique.

URA D 0464 CNRS. UFR des Sciences et Techniques de Rouen.

76821 Mont-Saint-Aignan Cédex, France.

(Received in Belgium 8 June 1993; accepted 10 September 1993)

Abstract : This work describes the synthesis and the reactivity of three reagents of polyvinylolation 1-3. By condensation with several aldehydes and ketones, these reagents allow the introduction of three or four double bonds, leading to polyenals 5-6 in one or two steps with good yields. A thorough study by high field NMR spectroscopy has been realised ; these polyenals show an all trans configuration

Résumé : Nous décrivons la synthèse et la réactivité de trois réactifs de polyvinylolation 1-3. Par condensation sur divers aldéhydes et cétones, ces réactifs permettent d'introduire trois ou quatre doubles liaisons en une ou deux étapes avec accès à des polyénals 5-6 avec de bons rendements. Une étude approfondie par RMN haut champ est décrite. Les polyénals obtenus présentent une configuration toute trans.

INTRODUCTION

Les aldéhydes polyéniques sont d'excellents précurseurs pour la synthèse de polyènes, présents dans de nombreux composés naturels. En effet, ces derniers composés possèdent un enchaînement polyénique conjugué à 3, 4, 5, 6 et 7 doubles liaisons. Les fécapentaènes¹, éthers d'énols polyéthyléniques du glycérol isolés des excréments humains, ont été très étudiés du fait de leur grand potentiel à induire le cancer du côlon. De nombreux macrolides possédant une longue chaîne polyénique non ramifiée ont des propriétés antibiotiques et antifongiques. Parmi ceux-ci, l'amphotéricine B², produit par *Streptomyces Nodosus*, est le plus étudié du groupe des heptaènes non aromatiques. D'autres macrolides permettent de traiter, entre autres, les hypertrophies de la prostate, de diminuer le cholestérol, de soigner l'acné juvénile... ce sont les auréofacines A et B³, les mycotocines A et B⁴, les dermostatines A et B⁵, candidine⁶, mycoheptine⁷, auréofungines A et B⁸. Certains possèdent par ailleurs de grandes activités antitumorales et antiprotozoaires.

D'autre part, les phéromones d'alerte d'un petit mollusque *Navamax Inermix* possèdent des enchaînements polyéniques, ce sont les navénones A, B et C⁹. De même, la fuligorubine¹⁰ est un pigment naturel isolé de limons jaunes et visqueux (*Fuligo Septica* (L.) Wiggers) qui possède six doubles liaisons conjuguées. Ce composé interviendrait dans un processus photorécepteur de conversion de l'énergie durant le cycle de vie de ces limons.

Enfin, ces aldéhydes polyéniques sont les réactifs de départ idéaux pour la synthèse de polyènes à très longues chaînes polyéniques conjuguées, qui sont actuellement très étudiés du fait de leurs propriétés photophysiques et électriques remarquables¹¹.

Si, dans la littérature de nombreuses synthèses de diénals à partir de composés carbonylés sont décrites 2, 9c, 12 - 27, rares sont celles où est introduite, en un nombre d'étapes réduit, une chaîne carbonée polyénique non ramifiée possédant trois doubles liaisons conjuguées²⁸. Plusieurs auteurs utilisent la condensation de l'anion d'un ω -dialkylphosphono sorbate d'éthyle^{2c, 2d, 25} sur un composé carbonylé ; l'ester triénique obtenu est alors transformé en deux étapes en triénal. E.J. Corey et D. Enders font réagir l'anion de la diméthylhydrazone du sorbaldéhyde sur les aldéhydes²⁴ : la condensation a lieu uniquement en ω mais la transformation de l'adduit en triénal est très difficile (rendement de 5 à 10 %). Par ailleurs, en 1990, nous avons décrit la condensation de l'anion d'un diéthoxyphosphonate dérivé du sorbaldéhyde protégé par un groupe dioxolane, sur divers aldéhydes et cétones²⁹. Après condensation et hydrolyse *in situ* de la fonction dioxolane²⁵ les triénals correspondants sont obtenus avec des rendements corrects (25 à 90 %).

En revanche, à notre connaissance, aucun réactif permettant d'introduire en une ou deux étapes, quatre (ou plus) doubles liaisons conjuguées, non substituées, n'a été décrit.

Nous décrivons dans ce mémoire le lithio éther d'énol 1 et les lithio acétals 2 et 3 qui permettent la polyvinylogation des composés carbonylés 4, directement (1) ou en deux étapes (2 et 3), en introduisant trois (1, 2) ou quatre (3) doubles liaisons non substituées³⁰ (Fig. 1).

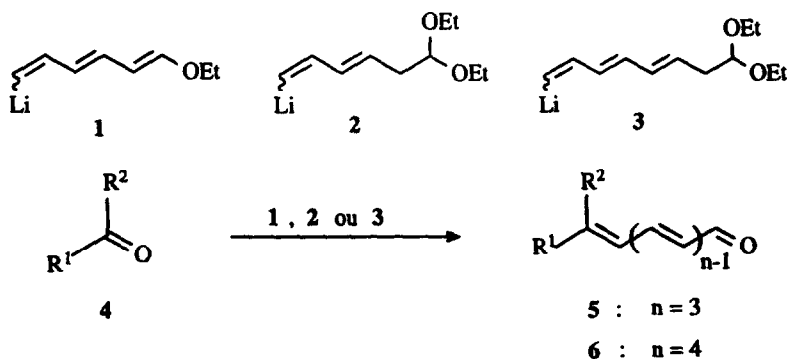
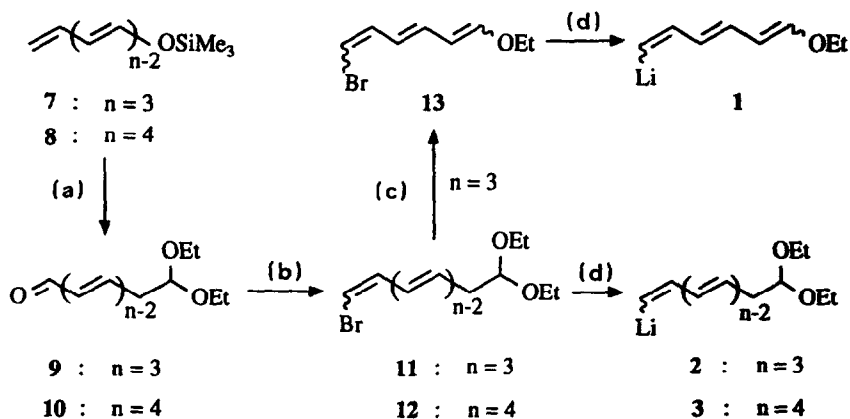


Fig. 1

RESULTATS

Synthèse des réactifs de polyvinylogation 1, 2 et 3

La synthèse des réactifs 1 et 2 d'une part et du réactif 3 d'autre part, a été réalisée respectivement à partir des éthers d'énols silylés 7 et 8, dérivés du crotonaldéhyde³¹ et du sorbaldehyde³² selon le schéma réactionnel suivant (Fig. 2) :



(a): $\text{HC}(\text{OEt})_3$, ZnCl_2 ; (b): $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHBr}$; (c): ISiMe_3 , HMDS ; (d): $t\text{-BuLi}$, éther, -70°C .

Fig.2

Le passage des éthers d'énols 7 et 8 aux oxoacétals 9 et 10 est réalisé par action de l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide de Lewis (ZnCl_2 , SnCl_4)³³. Selon une réaction de type Wittig³⁴, les oxoacétals sont transformés en ènebromoacétals 11 et 12. Nous n'avons pas décelé la présence de composé *gem* dibromé³⁵. Le bromo acétal 11 traité par l'iodotriméthylsilane, en présence d'hexaméthylidisilazane (méthode de Miller et Mc Kean)³⁶, permet d'accéder à l'éther d'énol bromé 13. La synthèse des trois réactifs de polyvinylogation 1-3 a été réalisée par action du *t*.butyl-lithium à -70°C dans l'éther, sur les dérivés bromés 11-13.

La structure et la stéréochimie de l'ensemble des composés 9-13 ont été déterminées par RMN haut champ (Bruker 400 MHz). Si l'oxoacétal 9 existe sous la forme d'un isomère unique de configuration E ($J_{2,3} = 15,6$ Hz), en revanche l'oxoacétal 10 se présente sous la forme d'un mélange de deux isomères ($2E,4E / 2E,4Z$: 82/18). Le pourcentage des deux isomères a été déterminé par intégration des protons H^6 et H^7 [H^6 : 2,53 ppm (82 %) et 2,40 ppm (18 %) ; H^7 : 4,55 ppm (18 %) et 4,48 ppm (18 %)], l'isomérisie se situe au niveau de la double liaison en position 4 (Fig. 3).

Les ènebromoacétals 11 et 12 sont constitués d'un mélange de deux isomères. L'isomérisie se situe au niveau de la double liaison terminale substituée par l'atome de brome. Pour ces deux composés 11 et 12, l'isomère Z est majoritaire (11 : $3E,5Z / 3E,5E$: 72/28 ; 12 : $3E,5E$, $7Z / 3E,5E,7E$: 80/20)³⁷.

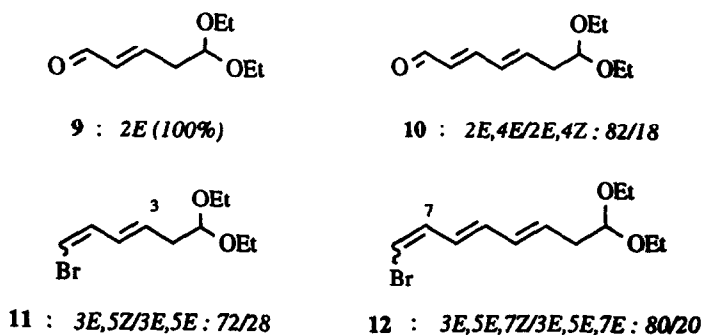


Fig.3

Pour le composé 11, le pourcentage Z/E a été déterminé par intégration des protons H³ (Z : 5,89 ppm et E : 5,69 ppm) et pour l'acétal bromé 12, par l'intégration des protons H⁷ (Z : 6,61 ppm et E : 6,70 ppm). L'étude spectroscopique par RMN haut champ de l'éther d'énol bromé 13, en utilisant les séquences impulsives adéquates (2D Cosy ¹H/¹H et 2D J Résolue), a mis en évidence la présence de quatre stéréoisomères (Tableau 2, partie expérimentale). Nous avons déterminé avec précision les déplacements chimiques et les constantes de couplage de chacun des protons pour ces quatre isomères. L'isomérisation se situe au niveau des deux doubles liaisons terminales, la double liaison centrale étant de configuration E (14,2 Hz < J₃₋₄ < 15,2 Hz). Le pourcentage de chaque isomère a été déterminé par intégration des protons en position 2.

Synthèse des hydroxyacétals 14 et 15 et des aldéhydes 5 et 6

La condensation du lithioéther d'énol 1 sur divers aldéhydes et cétones 4, suivie d'hydrolyse acide, conduit en une seule étape aux aldéhydes polyéniques 5 (Tableau 1), l'hydroxyéther d'énol intermédiaire n'étant pas isolé (Fig. 4).

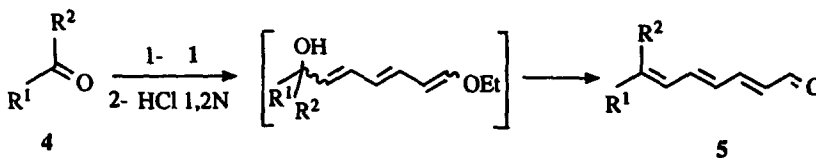


Fig.4

D'autre part, les lithioacétals 2 et 3 condensés sur les composés carbonyles 4, après hydrolyse basique à 0°C, conduisent aux hydroxyacétals 14 et 15, qui sont isolés avec de bons rendements, après purification par chromatographie éclair (Tableau 1). Les hydroxyacétals 14 et 15, traités par l'acide bromhydrique en quantité catalytique dans l'acétone à reflux³⁸, subissent une déshydratation et une hydrolyse du groupe acétalique et conduisent aux aldéhydes polyéniques 5 et 6 (Tableau 1) (Fig. 5).

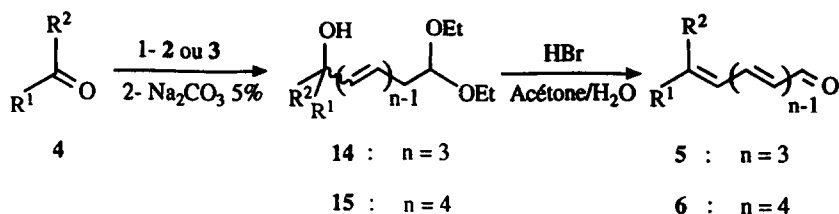


Fig.5

Les hydroxyacétals **14** et **15** que nous avons isolés sont nouveaux, il en est de même pour la plupart des polyénals **5** et **6** obtenus.

L'hexaénal **5l** possède l'enchaînement hexaénique et un encombrement identiques à ceux de l'aldéhyde qui est utilisé pour la synthèse de l'amphotéricine B. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont testé leurs réactifs permettant d'introduire la chaîne éthylénique sur une molécule modèle : l'isobutyraldéhyde **4f** (Fig. 6).

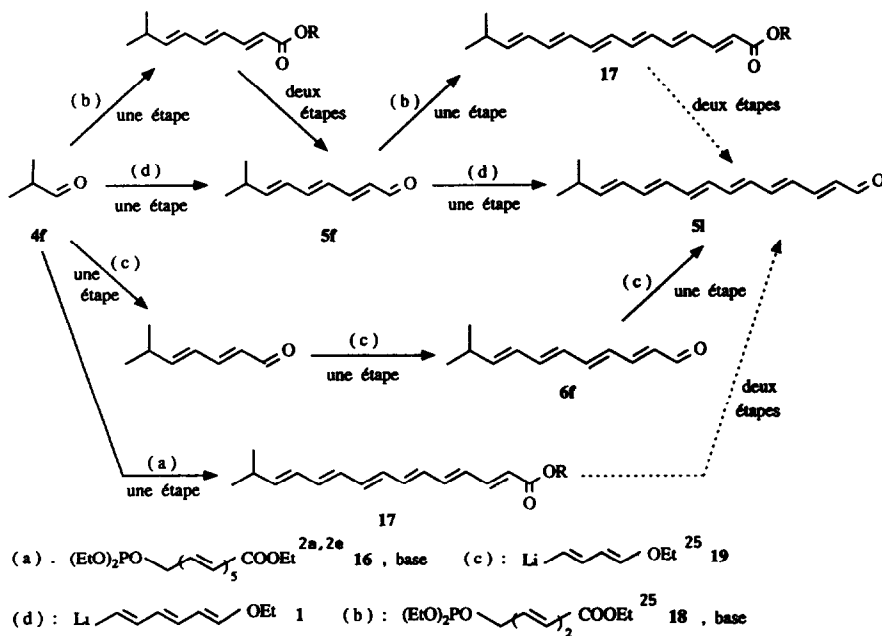

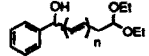






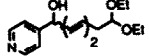


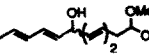


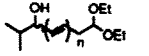


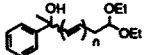


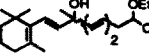


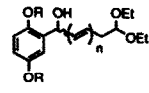






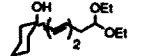



Fig. 6

Masamune et coll.^{2a, 2e} ajoutent les douze atomes de carbone en une fois [méthode (a)] en condensant l'anion du phosphonoester **16** obtenu en cinq étapes à partir de l'octa-2,4,6-trienedial. Le rendement de l'ester résultant **17** n'est pas précisé ; l'accès à l'hexaénal **5l** nécessiterait deux étapes. Mc Garvey et coll.²⁵ en 1985 accèdent à l'ester **17** en quatre étapes avec un rendement inférieur à 12 %, en utilisant deux condensations successives du phosphonoester **18** à six atomes de carbone [méthode (b)].

Tableau 1 : Hydroxyacétals 14 et 15 et polyénals 5 et 6

Composé carbonylé 4	Hydroxyacétals 14 et 15		Polyénals 5 et 6						
	Structure	N° n	Rdt %	Structure	N° n	Rdt % via 2 et 3		Rdt % via 1	litt.
						14→5	4→5		
 4a	 14a 2 15a 3	2 3	89 75	 5a 3 6a 4	3 4	85 60	75 45	60	9b, 18a
 4b				 5b 3	3			64	
 4c				 5c 3	3			60	44
 4d	 14d 2	2	68	 5d 3	3			42	
 4e	 14e 2	2	81	 5e 3	3	97	79	69	45
 4f	 14f 2 15f 3	2 3	78 52	 5f 3 6f 4	3 4	80 80	63 42	70	25
 4g	 14g 2 15g 3	2 3	72 50	 5g 3 6g 4	3 4	94 80	68 40	81	
 4h	 14h 2	2	43	 5h 3	3	91	39	56	46
 4i,j	 15i 3 15j 3	3 3	80 84	 5i 4 6j 4	4 4	60 46	48 38		
 4k				 5k 6	6			30	
 4l				 5l 6	6			55	25
 4m	 14m 2	2	70	 5m 3	3	70	49		

a : 4i R : SiMe₂tBu ;

4j R : Me

b : 4k = 5d

c : 4l = 5f

Enfin, ces mêmes auteurs ²⁵ par une triple condensation du 1-éthoxy-4-lithiobuta-2,4-diène **14**, ²⁶ obtiennent en trois étapes l'aldéhyde **5l** avec un rendement de 22 % [méthode (c)]. Pour notre part, nous avons réalisé cette synthèse par deux condensations successives du lithio éther d'énol **1** [méthode (d)]. L'aldéhyde **5l** de configuration toute trans est obtenu en un nombre d'étapes (deux) inférieur à toutes les méthodes décrites avec un rendement global supérieur (38 %).

Par ailleurs, il faut signaler que l'aldéhyde **5d** dérivé de la 4-formylpyridine a été obtenu uniquement à partir du lithio éther d'énol **1** (Tableau 1). La condensation du lithio acétal **2** conduit à l'hydroxyacétal **4d** (Rdt : 68 %) que nous n'avons pas réussi à transformer en aldéhyde **5d**.

Analyse par RMN haut champ des hydroxyacétals **14** et **15** et des aldéhydes **5** et **6**

L'analyse stéréochimique des hydroxyacétals **14** et **15** a été réalisée par RMN ¹H (spectre 1D, 2D Cosy ¹H/¹H et 2D Cosy J Résolue). Elle met en évidence la présence de deux isomères, dans les mêmes proportions que les bromoacétals **11** et **12** précurseurs (**14** : *3E,5Z* / *3E,5E* : 80/20 et **15** : *3E,5E,7Z* / *3E,5E,7E* : 80/20). Cette isomérisie se situant au niveau de la double liaison en α du groupe hydroxyle, l'échange halogène métal se fait avec rétention de configuration.

Dans le cas des hydroxyacétals **14**, le proton éthylénique le plus déblindé, à la fois pour l'isomère majoritaire *3E,5Z* et l'isomère minoritaire *3E,5E* est le proton H⁴, en γ du groupe hydroxyle. De plus, ce proton H⁴ est plus déblindé dans le cas de l'isomère *3E,5Z* (de 6,96 à 6,40 ppm) que dans le cas de l'isomère *3E,5E* (6,27 à 6,18 ppm). Ce déblindage du proton H⁴ s'explique par une influence électronique des atomes d'oxygène des groupes OH et OR et par des effets d'anisotropie des liaisons C-C et C-O. Ces hydroxyacétals peuvent présenter une conformation cyclique à six chaînons privilégiée. Dans celle-ci, pour l'isomère *3E,5E*, le proton H⁴ est influencé par un groupe OR, et pour l'isomère *3E,5Z*, ce proton H⁴ subit une influence conjuguée d'un groupe OR et de la fonction alcool, entraînant un plus fort déblindage (Fig. 7).

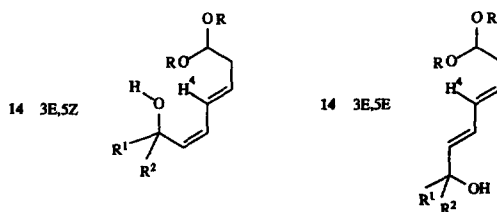


Fig.7

L'enchaînement polyénique des polyénals **5** et **6**, ainsi que la stéréochimie de ces composés ont été déterminés par RMN ¹H haut champ. En utilisant diverses séquences impulsionsnelles de RMN 1D et 2D, l'identification de chaque proton, avec leurs constantes de couplage exactes, a été réalisée (2D Cosy ¹H/¹H, 2D Cosy Long Range, 2D Cosy J Résolue, 2D Phase Sensitive). L'ensemble de ces composés se présente sous la forme d'un isomère unique de configuration toute trans, sauf pour les termes **5g**, **5h** et **6g**, obtenus à partir de l'acétophénone **4g** et de la β-ionone **4h** qui possèdent deux isomères au niveau de

la double liaison trisubstituée, les autres doubles liaisons disubstituées étant toutes de configuration E. En effet, pour ces derniers composés, la stéréochimie de la double liaison en position 6 (5g et 5h) et en position 8 (6g) a été déterminée, par effet Overhauser (N.O.E.D.S. : Nuclear Overhauser Effect Difference Spectroscopy). L'isomère de configuration E en position 6 (5g et 5h) ou 8 (6g) est toujours majoritaire (6E/6Z ou 8E/8Z: 87 à 75 / 13 à 25). De plus, l'étude du tétraène 6g par effet Overhauser a permis de vérifier l'attribution des protons H⁸ et H⁹. Dans le cas du triène 5g, les isomères E et Z ont pu être séparés et isolés par chromatographie éclair. Par ailleurs, le spectre de RMN ¹H 1D du composé 5a est complexe. Une étude approfondie en RMN 2D fut indispensable afin de pouvoir attribuer les protons H⁵ et H⁷ du fait de leurs déplacements chimiques très voisins (6,80 et 6,83 ppm). Le proton H⁷ a été identifié avec certitude par RMN 2D Cosy Long Range et 2D J Résolue. Enfin, le composé 5d a été analysé par RMN 2D Phase Sensitive ; cette technique permettant en un seul spectre d'attribuer les protons avec leurs constantes de couplage exactes. L'ensemble de ces aldéhydes 5 et 6 a été analysé par RMN ¹³C. Après attribution des protons par RMN 1D et 2D, l'identification des carbones a été effectuée par RMN 2D hétéronucléaire ¹H/¹³C.

A partir de cette étude spectroscopique approfondie et comparative en RMN ¹H et ¹³C, nous avons observé une séquence logique pour l'ordre des déplacements chimiques des protons et des carbones pour l'ensemble des termes étudiés³⁹. Cette étude permet une bonne approche pour la prévision de l'attribution des protons et des carbones d'aldéhydes polyéniques.

CONCLUSION

Ces réactifs de polyvinylogation 1, 2, 3 permettent d'introduire six ou huit atomes de carbone et d'accéder en une étape (réactif 1) ou deux étapes (réactifs 2 et 3) aux aldéhydes polyéniques 5 et 6. Ces réactifs anioniques non ambidents présentent de nombreux avantages, en comparaison avec les anions ambidents. Il est important de signaler que ces réactifs 1, 2 et 3 réagissent aussi bien sur les aldéhydes et les cétones et qu'ils offrent une régiosélectivité exclusive en ω et des additions en - 1,2 sur les dérivés carbonyles conjugués. De plus la transformation de l'adduit intermédiaire s'effectue dans des conditions douces (milieu acide dilué à 0°C à partir de 1, et à reflux dans l'acétone à partir de 2 et 3. Il est connu que les anions ambidents peuvent conduire à des condensations en α ou γ...^{40, 41} et à des additions en - 1,2 ou - 1,4...⁴⁰ sur les dérivés carbonyles conjugués ; enfin pour certains ylures d'arsenic et de phosphore seule la condensation avec des aldéhydes a été décrite^{9c, 16}. La plupart de ces polyénals sont nouveaux et possèdent une configuration toute trans. Une étude spectroscopique par RMN haut champ ¹H et ¹³C de ces aldéhydes et des hydroxyacétals intermédiaires est décrite.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ¹H et ¹³C ont été réalisés sur un appareil Bruker AM 400, muni d'un calculateur Aspect 3000. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et les constantes de couplage en Hertz. Pour la description des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s :

singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : massif. L'étude RMN ^1H est réalisée sur une solution de 10 à 15 mg de composé pur dans 0,5 ml de CDCl_3 sans TMS. Pour les composés 5, 6, 14 et 15 possédant un groupe aryle, les déplacements chimiques des protons et des carbones, de ces groupes aryles, sont indiqués par le numéro de l'atome (proton et carbone) accompagné du symbole "prime" ('). Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer Infracord 377 et sur un appareil à transformée de Fourier Perkin-Elmer 16 PC FT-IR et sont exprimés en cm^{-1} . Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil Jeol AX 500, l'ionisation étant obtenue par impact électronique (IE) à 30 ou 70 eV. Les spectres UV ont été effectués sur un spectrophotomètre Kronton Uvikon 940, le solvant utilisé étant l'éthanol. Les chromatographies liquides (CLHP) ont été réalisées sur un appareil Kronton 420 équipé d'un gradian former 425, d'un détecteur UV 432 et d'une colonne silice 5μ interchrom. L'éluant utilisé est un mélange hexane/acétate d'éthyle : 90/10 ; le débit est de 1 ml/mn ; la longueur d'onde du détecteur est de 335 nm. Les chromatographies éclair sur silice sont effectuées avec de la silice Merck Kieselgel 60 (230-400) mesh, selon les conditions décrites par W.C. Sill et Coll.⁴². Le suivi est assuré par chromatographie sur couche mince (CCM), sur des plaques Kieselgel 60F-254-0.25 nm. Les différents révélateurs utilisés sont l'UV, l'APM (22.1 g d'acide phosphomolybdique dans 180 ml d'éthanol à 95%) ou la vaniline (15 g de vaniline, 2.5 ml d' H_2SO_4 concentré et 250 ml d'éthanol à 95%). Les points de fusion ont été mesurés au microscope Reichert-Jung. Les solutions commerciales de t.BuLi ont été dosées selon une méthode décrite au laboratoire⁴³. Le THF et l'éther éthylique anhydres sont obtenus par reflux sur sodium-benzophénone. L'éther de pétrole utilisé pour les chromatographies éclair a un point d'ébullition compris entre 40 et 60°C. Le chlorure de zinc est séché par chauffage sous 0.2 mm de Hg. Les microanalyses élémentaires ont été effectuées dans le laboratoire de microanalyse de l'INSA de Rouen, que nous remercions ici.

Oxoacétals 9 et 10

Sous atmosphère d'argon, à un mélange d'éther d'énol 7 ou 8 (35 mmol) d'orthoformiate d'éthyle (5,18 g, 35 mmol) dilué dans 80 ml de dichlorométhane, on additionne goutte à goutte une solution de ZnCl_2 (17,5 mmol) dans l'éther (0.69 M) à 25°C. Après deux heures d'agitation à température ambiante, le milieu est traité par deux fois 20 ml d'une solution saturée de Na_2CO_3 . On reprend par 40 ml de CH_2Cl_2 , sèche sur MgSO_4 et évapore les solvants. Les oxoacétals 9 et 10 sont respectivement purifiés par distillation sous pression réduite (liquide incolore, $\text{Eb}_{0,5} = 74^\circ\text{C}$, rendement = 60%) et par chromatographie éclair (éther/éther de pétrole : 50/50) (huile jaune, rendement = 50%).

. 5,5 Diéthoxypenta-2-énal 9

IR : 3000 ; 1450 ; 1360 ; 1120 . ^1H RMN (80 MHz) : 9,50 (d, H^1 , $J_{1-2} = 7,4$) ; 6,82 (dt, H^3 , $J_{3-4} = 6,8$; $J_{3-2} = 15,6$) ; 6,16 (dd, H^2 , $J_{2-1} = 7,4$; $J_{2-3} = 15,6$) ; 4,45 (t, H^5 , $J_{5-4} = 5,4$) ; 3,62 (m, CH_2) ; 3,49 (m, CH_2) ; 2,62 (dd, H^4 , $J_{4-5} = 5,4$; $J_{4-3} = 6,8$) ; 1,18 (t, CH_3 , $J = 7,1$).

. 7,7 Diéthoxyhepta-2,4-diène 10

IR : 2980 ; 1680 ; 1640 ; 1110. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz) : 2*E*,4*E* (82%) : 9,52 (d, H^1 , $J_{1-2} = 7,9$) ; 7,07 (dd, H^3 , $J_{3-4} = 10,7$; $J_{3-2} = 15,3$) ; 6,37 (dd, H^4 , $J_{4-3} = 10,7$; $J_{4-5} = 15,3$) ; 6,23 (dt, H^5 , $J_{5-6} = 7,4$; $J_{5-4} = 15,3$) ; 6,07 (dd, H^2 , $J_{2-3} = 15,2$; $J_{2-1} = 7,9$) ; 4,55 (t, H^7 , $J_{7-6} = 5,8$) ; 3,60 (m, CH_2) ; 3,50 (m, CH_2) ; 2,53 (H^6) ; 1,17 (t, CH_3 , $J = 7,1$). 2*E*,4*Z* (18%) : 9,51 (d, H^1 , $J_{1-2} = 7,9$) ; 7,06 (dd, H^3 , $J_{3-4} = 10,4$; $J_{3-2} = 15,2$) ; 4,48 (t, H^7 , $J_{7-6} = 5,8$) ; 2,40 (H^6). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$: C, 66,64 ; H, 9,15. Tr. : C, 66,47 ; H, 9,13.

Enébromoacétals 11 et 12

Sous atmosphère d'argon et à - 70°C, à une solution de bromure de bromométhyltriphenylphosphonium (6,17 g, 14,5 mmol) dans 90 ml de THF anhydre, on additionne en 10 mn du tertiobutylate de potassium (1,95 g, 17,4 mmol). Après 90 mn, une solution d'oxoacétal 9 ou 10 (11,6 mmol) dans 10 ml de THF anhydre, est introduite. Après 60 mn à 0°C, et 90 mn à 25°C, le milieu réactionnel est hydrolysé par 50 ml d'eau. On reprend à l'éther et sèche sur MgSO_4 . Après évaporation des solvants, on obtient une huile que l'on triture par 15 ml de pentane. La phase pentane contient le produit bromé, et un solide beige est séparé (Ph_3PO). Après évaporation du pentane, l'énébromoacétal 11 est purifié par distillation sous pression réduite (liquide incolore, $\text{Eb}_{0,25} = 86-90^\circ\text{C}$, rendement : 80%) et l'énébromoacétal 12 par chromatographie éclair (éther/éther de pétrole : 30/70) (rendement : 76%).

. 6-Bromo-1,1-diéthoxyhexa-3,5-diène 11

IR : 3100 ; 2980 ; 2880 ; 1380 ; 1340 ; $^1\text{H RMN}$ (400 MHz) : 3*E*,5*Z* (72%) : 6,58 (dd, H^5 , $J_{5-4} = 10,1$; $J_{5-6} = 7,1$) ; 6,43 (dd, H^4 , $J_{4-5} = 10,1$; $J_{4-3} = 15,3$) ; 6,05 (d, H^6 , $J_{6-5} = 7,1$) ; 5,89 (dt, H^3 , $J_{3-4} = 15,3$; $J_{3-2} = 7,0$) ; 4,48 (t, H^1 , $J_{1-2} = 5,6$) ; 3,62 (m, CH_2) ; 3,49 (m, CH_2) ; 2,45 (dd, H^2 , $J_{2-1} = 5,6$; $J_{2-3} = 7,0$) ; 1,18 (t, CH_3 , $J = 7,1$). 3*E*,5*E* (28%) : 6,66 (H^5 , $J_{5-4} = 10,7$; $J_{5-6} = 13,5$) ; 6,20 (d, H^6 , $J_{6-5} = 13,5$) ; 6,01 (dd, H^4 , $J_{4-5} = 10,7$; $J_{4-3} = 16,6$) ; 5,69 (dt, H^3 , $J_{3-4} = 15,3$; $J_{3-2} = 7,0$) ; 4,48 (t, H^1 , $J_{1-2} = 5,6$) ; 3,62 (m, CH_2) ; 3,49 (m, CH_2) ; 2,45 (dd, H^2 , $J_{2-1} = 5,6$; $J_{2-3} = 7,0$) ; 1,18 (t, CH_3 , $J = 7,1$). Analyse : Calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$: C, 48,21 ; H, 6,88. Tr. : C, 47,78 ; H, 6,64.

. 8-Bromo-1,1-diéthoxyocta-3,5,7-triène 12

IR : 2980 ; 1640 ; 1300 ; 1100. $^1\text{H RMN}$ (400 MHz) : 3*E*,5*E*,7*Z* (80%) : 6,61 (dd, H^7 , $J_{7-6} = 9,5$; $J_{7-8} = 7,1$) ; 6,44 (dd, H^6 , $J_{6-7} = 9,4$; $J_{6-5} = 15,2$) ; 6,38 (dd, H^5 , $J_{5-6} = 15,1$; $J_{5-4} = 9,1$) ; 6,22 (dd, H^4 , $J_{4-5} = 10,0$; $J_{4-3} = 15,2$) ; 6,12 (d, H^8 , $J_{8-7} = 7,0$) ; 5,81 (dt, H^3 , $J_{3-4} = 15,2$; $J_{3-2} = 7,3$) ; 4,50 (t, H^1 , $J_{1-2} = 5,8$) ; 3,65 (m, CH_2) ; 3,50 (m, CH_2) ; 2,42 (dd, H^2 , $J_{2-1} = J_{2-3} = 6,7$) ; 1,20 (t, CH_3 , $J = 7,1$). 3*E*,5*E*,7*E* (20%) : 6,70 (dd, H^7 , $J_{7-6} = 10,8$; $J_{7-8} = 13,4$) ; 6,26 (d, H^8 , $J_{8-7} = 14,0$) ; 6,21 (dd, H^5 , $J_{5-6} = 14,6$; $J_{5-4} = 10,5$) ; 6,09 (dd, H^4 , $J_{4-5} = 10,5$; $J_{4-3} = 15,2$) ; 6,02 (dd, H^6 , $J_{6-7} = 10,7$; $J_{6-5} = 14,6$) ; 5,75 (dt, H^3 , $J_{3-4} = 14,9$; $J_{3-2} = 7,5$) ; 4,50 (t, H^1 , $J_{1-2} = 5,8$) ; 3,72 (m, CH_2) ; 3,32 (m, CH_2) ; 2,42 (dd, H^2 , $J_{2-1} = J_{2-3} = 6,7$) ; 1,16 (t, CH_3 , $J = 7,0$).

6-Bromo-1-éthoxyhexa-1,3,5-triène 13

Sous atmosphère d'argon, à une solution d'ènebromoacétal 11 (1g, 4 mmol) dans 10 ml de CCl₄, on additionne à - 10°C, l'hexaméthylsilazane (2 ml, 9,5 mmol) et l'iodotriméthylsilane (1,32 ml, 9,5 mmol). Après 48 heures à température ambiante, on ajoute 15 ml de pentane. Après filtration sur MgSO₄, le filtrat est traité par 10 ml d'une solution saturée de Na₂CO₃ en agitant fortement. Après extraction au pentane, on sèche sur MgSO₄ et évapore les solvants. Le rendement en produit brut (pureté 95%) est de 75%.

IR : 2980 ; 1630 ; 1100.

Tableau 2 : ¹H RMN (400 MHz) de l'éther d'énol bromé 13

Isomères	%	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶
<i>1Z, 3E, 5Z</i>		J ₁₋₂ = 6,3	J ₂₋₁ = 6,2 J ₂₋₃ = 11,3	J ₃₋₄ = 15,2 J ₃₋₂ = 11,6	J ₄₋₃ = 15,3 J ₄₋₅ = 10,4	J ₅₋₆ = 7,2 J ₅₋₄ = 10,7	J ₆₋₅ = 7,0
<i>1E, 3E, 5Z</i>		J ₁₋₂ = 12,2	J ₂₋₁ = 12,3 J ₂₋₃ = 10,1	J ₃₋₄ = 14,2 J ₃₋₂ = 9,9	J ₄₋₃ = 14,7 J ₄₋₅ = 10,5	J ₅₋₆ = 8,7 J ₅₋₄ = 10,2	J ₆₋₅ = 8,7
<i>1Z, 3E, 5E</i>		J ₁₋₂ = 6,2	J ₂₋₁ = 6,2 J ₂₋₃ = 11,2	J ₃₋₄ = 15,5 J ₃₋₂ = 11,5	J ₄₋₃ = 15,5 J ₄₋₅ = 10,2	J ₅₋₆ = 13,7 J ₅₋₄ = 11,2	J ₆₋₅ = 13,6
<i>1E, 3E, 5E</i>		J ₁₋₂ = 12,4	J ₂₋₁ = 12,4 J ₂₋₃ = 10,9	J ₃₋₄ = 14,2 J ₃₋₂ = 11,0	J ₄₋₃ = 14,7 J ₄₋₅ = 11,0	J ₅₋₆ = 13,7 J ₅₋₄ = 11,2	J ₆₋₅ = 13,4

Echange halogène-métal : préparation des réactifs 1, 2, 3

Sous atmosphère d'argon, à - 70°C, à une solution d'éther d'énol bromé 13 ou d'ènebromo acétal 11 ou 12 (2,5 mmol) dans l'éther anhydre (10 ml), on additionne en 10 min., à la seringue du tertiobutyllithium (2,64 ml ; 4,5 mmol ; 1,7 M dans le pentane), préalablement dosé ⁴³. Le mélange est agité 90 min. à - 70°C, avant d'ajouter l'électrophile 4.

Synthèse des aldéhydes polyéniques 5 via le lithio éther d'énol 1

Sous atmosphère d'argon, à - 70°C, au lithio éther d'énol 1 (2,5 mmol) préparé ci-dessus, on additionne en 10 min. à la seringue le composé carbonylé 4 (2 mmol, 0.8 eq) dans de l'éther anhydre (1 ml). Le milieu réactionnel est réchauffé à 0°C et agité pendant deux heures, puis on refroidit à - 50°C et

hydrolyse par une solution d'acide chlorhydrique (15 ml ; 1,2 M) pendant 15 min. On revient à température ambiante et agite pendant 30 min. La phase organique est séparée, lavée à l'eau et séchée (MgSO₄). Après évaporation des solvants, les aldéhydes 5 sont purifiés par chromatographie éclair [éther du pétrole (Eb : 50-55°C)-éther diéthylique (9 : 1 V/V)]. Dans le cas des composés pyridiniques 5d et 5k, après hydrolyse on fixe le pH à 8 et extrait au chloroforme. Les rendements sont indiqués dans le tableau 1.

Synthèse des aldéhydes 5 et 6 via les lithio acétals 2 et 3

A - 70°C et sous atmosphère d'argon, aux lithio acétals 2 et 3 (2,5 mmol) préparés ci-dessus, on additionne le composé carbonyle 4 (2 mmol ; 0,8 eq) en 10 min. à la seringue dans de l'éther anhydre (1 ml). On porte à - 20°C (0°C pour 4h et 4m) pendant deux heures. A 0°C le milieu réactionnel est hydrolysé par une solution de Na₂CO₃ à 5% (4 ml). Après extraction, à l'éther, on sèche sur MgSO₄ et évapore les solvants. Les hydroxyacétals 14 et 15 sont purifiés par chromatographie éclair [(éther de pétrole (Eb : 50-55°C)-éther diéthylique (8 : 2 V/V)].

A une solution au reflux d'hydroxyacétals 14 et 15 (1,2 mmol) dans un mélange acétone-eau (192/1 ; 3,6 ml), on additionne une solution acétone-HBr 47 % (5/0,1 ; 0,24 ml). On laisse au reflux 5 à 30 min., l'évolution de la réaction est suivie par CCM. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est traité par une solution saturée de Na₂CO₃ (10 ml). Après traitement habituel, les aldéhydes 5 et 6 sont purifiés par chromatographie éclair [éther de pétrole (Eb : 50-55°C)-éther diéthylique (9 : 1 V/V)]. Les rendements en hydroxyacétals 14 et 15 et en aldéhydes 5 et 6 sont indiqués dans le tableau 1.

Hydroxyacétals 14 et 15

. 7-Phényl-7-hydroxy-1,1-diéthoxyhepta-3,5-diène 14a

Huile jaune clair. IR : 3450 ; 3020 ; 2980 ; 1380 ; 1120 ; 1060. ¹H RMN (400 MHz) : 3E, 5Z : 72%. 7,40 - 7,22 (m, Harom) ; 6,56 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,1 ; J₄₋₅ = 11,1) ; 6,10 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,0 ; J₅₋₄ = 11,1) ; 5,77 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,1 ; J₃₋₂ = 7,3) ; 5,67 (d, H⁷, J₇₋₆ = 10,6) ; 5,52 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 11,0 ; J₆₋₇ = 10,5) ; 4,48 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,6) ; 3,58 - 3,45 (m, CH₂) ; 2,40 (dd, H², J₂₋₃ = 7,3 ; J₂₋₁ = 5,6) ; 1,17 (t, CH₃, J = 7,0) ; 3-E, 5-E : 28%. 7,40 - 7,22 (m, Harom) ; 6,27 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,2 ; J₄₋₅ = 10,2) ; 5,78 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,2 ; J₃₋₂ = 7,3) ; 5,75 (dd, H⁵, J₅₋₄ = 10,2 ; J₅₋₆ = 13,9) ; 5,68 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 13,9 ; J₆₋₇ = 6,6) ; 5,21 (d, H⁷, J₇₋₆ = 6,6) ; 4,48 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,6) ; 3,58 - 3,45 (m, CH₂) ; 2,10 (dd, H², J₂₋₃ = 7,3 ; J₂₋₁ = 5,6) ; 1,17 (t, CH₃, J = 7,0).

. 7-(4'-Pyridinyl)-7-hydroxy-1,1-diéthoxyhepta-3,5-diène 14 d

Huile jaune clair. IR : 3450 ; 3020 ; 2980 ; 1450 ; 1380 ; ¹H RMN (400 MHz) : 8,50 (m, Harom) ; 7,35 (m, Harom) ; 6,62 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,2 ; J₄₋₅ = 11,0) ; 6,15 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 10,8 ; J₅₋₄ = 11,0) ; 5,80 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,0 ; J₃₋₂ = 7,1) ; 5,72 (d, H⁷, J₇₋₆ = 10,6) ; 5,55 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 10,9 ; J₆₋₇ = 10,6) ; 4,45 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,6) ; 3,60-3,45 (m, CH₂) ; 2,40 (dd, H², J₂₋₃ = 7,1 ; J₂₋₁ = 5,6) ; 1,18 (t, CH₃, J = 7,0).

. 7-Hydroxy-1,1-diméthoxydodéca-3,5,8,10-tétraène 14e

Huile jaune clair. IR : 3450 ; 3010 ; 2980 ; 1450 ; 1120. ¹H RMN (400 MHz) : 6,41 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,2 ; J₄₋₅ = 11,2) ; 6,18 (dd, H⁹, J₉₋₈ = 15,1 ; J₉₋₁₀ = 10,3) ; 6,01 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 10,5 ; J₅₋₄ = 11,3) ; 6,01 (dd, H¹⁰, J₁₀₋₉ = 10,3 ; J₁₀₋₁₁ = 15,5) ; 5,70 (H¹¹, J₁₁₋₁₂ = 6,8 ; J₁₁₋₁₀ = 15,5) ; 5,68 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,1 ; J₃₋₂ = 7,3) ; 5,57 (dd, H⁸, J₈₋₇ = 7,6 ; J₈₋₉ = 15,1) ; 5,33 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 10,5 ; J₆₋₇ = 8,6) ; 5,07 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 8,6 ; J₇₋₈ = 7,6) ; 4,48 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,6) ; 3,31 (s, CH₃) ; 2,42 (dd, H², J₂₋₃ = 7,5 ; J₂₋₁ = 5,6) ; 1,73 (d, H¹², J₁₂₋₁₁ = 6,8).

. 8-Méthyl-7-hydroxy-1,1-diéthoxynona-3,5-diène 14f

Huile jaune très pâle. IR : 3420 ; 29870 ; 1630 ; 1120. ¹H RMN (400 MHz) : 3E, 5Z : 75%. 6,40 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,1 ; J₄₋₅ = 11,1) ; 6,08 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,0 ; J₅₋₄ = 10,9) ; 5,70 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,1 ; J₃₋₂ = 7,2) ; 5,33 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 10,7 ; J₆₋₇ = 9,1) ; 4,50 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,8) ; 4,26 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 9,0 ; J₇₋₈ = 7,1) ; 3,65 - 3,50 (m, CH₂) ; 2,44 (dd, H², J₂₋₃ = J₂₋₁ = 6,4) ; 1,72 (m, H⁸) ; 1,19 (t, CH₃, J = 7,0) ; 0,96 (d, CH₃, J = 6,7) ; 0,86 (d, CH₃, J = 6,8). 3E, 5E : 25%. 6,18 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 14,4 ; J₄₋₅ = 10,3) ; 6,10 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 14,6 ; J₅₋₄ = 10,5) ; 5,62 (dd, H³, J₃₋₄ = 14,3 ; J₃₋₂ = 7,2) ; 5,60 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 14,5 ; J₆₋₇ = 7,1) 4,49 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,8) ; 3,85 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 6,7 ; J₇₋₈ = 6,9) ; 3,65 - 3,50 (m, CH₂) ; 2,41 (dd, H², J₂₋₃ = 7,1 ; J₂₋₁ = 6,7) ; 1,72 (m, H⁸) ; 1,19 (t, CH₃, J = 7,0) ; 0,92 (d, CH₃, J = 6,8) ; 0,87 (d, CH₃, J = 6,8)

. 7-Phényl-7-hydroxy-1,1-diéthoxyocta-3,5-diène 14g

Huile orangée. IR : 3450 ; 2980 ; 1450 ; 1120 ; 1060. ¹H RMN (400 MHz) : 3E, 5Z : 72%. 7,60 - 7,15 (m, H^{arom}) ; 6,51 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,4 ; J₄₋₅ = 11,5) ; 5,99 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,5 ; J₅₋₄ = 11,5) ; 5,71 (d, H⁶, J₆₋₅ = 11,5) ; 5,58 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,4 ; J₃₋₂ = 7,3) ; 4,48 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,6) ; 3,58 - 3,45 (m, CH₂) ; 2,32 (dd, H², J₂₋₃ = 7,3 ; J₂₋₁ = 5,6) ; 1,66 (s, CH₃) ; 1,17 (t, CH₃, J = 7,0). 3E, 5E : 28%. 7,60 - 7,15 (m, H^{arom}) ; 6,22 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,3 ; J₄₋₅ = 10,3) ; 6,11 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 15,2 ; J₅₋₄ = 10,3) ; 5,88 (d, H⁶, J₆₋₅ = 15,2) ; 5,64 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,3 ; J₃₋₂ = 7,3) ; 4,48 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,6) ; 3,58 - 3,45 (m, CH₂) ; 2,40 (dd, H², J₂₋₃ = 7,3 ; J₂₋₁ = 5,6) ; 1,62 (s, CH₃) ; 1,17 (t, CH₃, J = 7,0).

. 7-β-Ionolydène-7-hydroxy-1,1-diéthoxyhepta-3,5-diène 14h

Huile orangée. IR : 3450 ; 2980 ; 1450 ; 1380 ; 1120 ; 1060. ¹H RMN (400 MHz) : 3E, 5Z : 72%. 6,82 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 14,1 ; J₄₋₅ = 11,3) ; 6,05 (d, H⁹, J₉₋₈ = 16,1) ; 5,95 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,6 ; J₅₋₄ = 11,3) ; 5,59 (dd, H³, J₃₋₄ = 14,1 ; J₃₋₂ = 7,0) ; 5,51 (d, H⁸, J₈₋₉ = 16,1) ; 5,45 (d, H⁶, J₆₋₅ = 11,6) ; 4,48 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,6) ; 3,58 - 3,45 (m, OCH₂) ; 2,40 (dd, H², J₂₋₃ = 7,0 ; J₂₋₁ = 5,6) ; 1,93 (m, 2H, H¹³) ; 1,61 (s, CH₃¹⁴) ; 1,57 (m, 2H, H¹²) ; 1,45 (s, CH₃⁷) ; 1,41 (m, 2H, H¹¹) ; 1,17 (t, CH₃, J = 7,0) ; 0,95 (s, 6H, CH₃¹⁰). 3E, 5E : 28%. 6,22 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,1 ; J₄₋₅ = 10,4) ; 6,10 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 15,2 ; J₅₋₄ = 10,4) ; 6,05 (d, H⁹, J₉₋₈ = 16,1) ; 5,72 (d, H⁶, J₆₋₅ = 15,2) ; 5,63 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,1 ; J₃₋₂ = 7,0) ; 5,51 (d, H⁸, J₈₋₉ = 16,1) ; 5,45 (d, H⁶, J₆₋₅ = 11,6) ; 4,48 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,6) ; 3,58 - 3,45 (m, OCH₂) ; 2,40 (dd,

$H^2, J_{2-3} = 7,0$; $J_{2-1} = 5,6$); 1,93 (m, 2H, H^{13}); 1,61 (s, CH_3^{14}); 1,57 (m, 2H, H^{12}); 1,45 (s, CH_3^7); 1,41 (m, 2H, H^{11}); 1,17 (t, $CH_3, J = 7,0$) 0,95 (s, 6H, CH_3^{10}).

. 7,7-Cyclohexyl-7-hydroxy-1,1-diéthoxyhepta-3,5-diène 14n

Huile jaune clair. IR : 3450 ; 2980 ; 1450 ; 1380 ; 1120. 1H RMN (400 MHz) : 3E, 5Z: 72%. 6,96 (dd, $H^4, J_{4-3} = 15,4$; $J_{4-5} = 10,2$); 5,93 (dd, $H^5, J_{5-6} = 11,7$; $J_{5-4} = 10,2$); 5,59 (dd, $H^3, J_{3-4} = 15,4$; $J_{3-2} = 7,3$); 5,38 (d, $H^6, J_{6-5} = 11,7$); 4,48 (t, $H^1, J_{1-2} = 5,6$); 3,61 - 3,45 (m, OCH_2); 2,42 (dd, $H^2, J_{2-3} = 7,3$; $J_{2-1} = 5,6$); 1,70 (m, 6H, CH_2); 1,30 (m, 4H, CH_2); 1,17 (t, $CH_3, J = 7,0$) 3E, 5E: 28%. 6,22 (dd, $H^4, J_{4-3} = 15,1$; $J_{4-5} = 10,0$); 6,07 (dd, $H^5, J_{5-6} = 15,4$; $J_{5-4} = 10,0$); 5,69 (d, $H^6, J_{6-5} = 15,4$); 5,58 (dd, $H^3, J_{3-4} = 15,1$; $J_{3-2} = 7,3$); 4,48 (t, $H^1, J_{1-2} = 5,6$); 3,61 - 3,45 (m, CH_2); 2,42 (dd, $H^2, J_{2-3} = 7,3$; $J_{2-1} = 5,6$); 1,70 (m, 6H, CH_2); 1,30 (m, 4H, CH_2); 1,17 (t, $CH_3, J = 7,0$).

. 9-Phényl-9-hydroxy-1,1-diéthoxynona-3,5,7-triène 15a

Huile orangée. IR : 3440 ; 2980 ; 1620. 1H RMN (400 MHz) : 3E, 5E, 7Z : 41%. 7,35 (m, H_{arom}); 6,57 (dd, $H^5, J_{5-6} = 14,9$; $J_{5-4} = 11,0$); 6,31 (dd, $H^7, J_{7-8} = 10,5$; $J_{7-6} = 9,4$); 6,14 (dd, $H^4, J_{4-3} = 13,9$; $J_{4-5} = 10,7$); 6,13 (dd, $H^6, J_{6-5} = 14,6$; $J_{6-7} = 10,0$); 5,85 (dd, $H^8, J_{8-7} = 10,5$; $J_{8-9} = 7,3$); 5,75 (dd, $H^3, J_{3-4} = 14,3$; $J_{3-2} = 7,1$); 5,25 (d, $H^9, J_{9-8} = 7,3$); 4,51 (t, $H^1, J_{1-2} = 5,8$); 3,65 - 3,50 (m, CH_2); 2,44 (dd, $H^2, J_{2-3} = 6,7$; $J_{2-1} = 5,7$); 1,19 (t, $CH_3, J = 7,1$). 3E, 5E, 7E : 59 %. 7,35 (m, H_{arom}); 6,61 (dd, $H^7, J_{7-8} = 15,5$; $J_{7-6} = 10,6$); 6,29 (dd, $H^5, J_{5-6} = 14,4$; $J_{5-4} = 10,5$); 6,21 (dd, $H^4, J_{4-3} = 14,6$; $J_{4-5} = 10,7$); 6,16 (dd, $H^6, J_{6-5} = 14,9$; $J_{6-7} = 11,0$); 5,79 (dd, $H^3, J_{3-4} = 14,0$; $J_{3-2} = 6,9$); 5,70 (d, $H^9, J_{9-8} = 9,0$); 5,59 (dd, $H^8, J_{8-7} = 14,9$; $J_{8-9} = 9,4$); 4,50 (t, $H^1, J_{1-2} = 5,8$); 3,65 - 3,50 (m, CH_2); 2,46 (dd, $H^2, J_{2-3} = J_{2-1} = 5,8$); 1,20 (t, $CH_3, J = 7,2$).

. 10-Méthyl-9-hydroxy-1,1-diéthoxyundéca-3,5,7-triène 15f

Huile jaune. IR : 3480 ; 2980 ; 1630 ; 1370 ; 1110. 1H RMN (400 MHz) : 3E, 5E, 7Z : 80 %. 6,42 (dd, $H^6, J_{6-5} = 13,8$; $J_{6-7} = 11,4$); 6,23 (dd, $H^5, J_{5-6} = 13,8$; $J_{5-4} = 10,6$); 6,17 (dd, $H^4, J_{4-3} = 14,5$; $J_{4-5} = 10,4$); 6,11 (dd, $H^7, J_{7-8} = 11,0$; $J_{7-6} = 10,9$); 5,71 (dd, $H^3, J_{3-4} = 14,0$; $J_{3-2} = 7,2$); 5,39 (dd, $H^8, J_{8-7} = 11,0$; $J_{8-9} = 10,0$); 4,50 (t, $H^1, J_{1-2} = 6,1$); 4,27 (dd, $H^9, J_{9-10} = 6,7$; $J_{9-8} = 8,9$); 3,63 - 3,48 (m, CH_2); 2,44 (dd, $H^2, J_{2-3} = J_{2-1} = 6,1$); 1,72 (m, H^{10}); 1,19 (t, $CH_3, J = 6,7$); 0,92 (d, $CH_3, J = 6,8$); 0,87 (d, $CH_3, J = 6,9$). Analyse : Calc. pour $C_{16}H_{28}O_3$: C, 71,60 ; H, 10,50. Tr. C, 71,40 ; H, 10,50.

. 9-Phényl-9-hydroxy-1,1-diéthoxydéca-3,5,7-triène 15g

Huile orangée. IR : 3470 ; 2980 ; 1620 ; 1370 ; 1100. 1H RMN (400 MHz) : 3E, 5E, 7Z : 74%. 7,50-7,35-7,25 (m, H_{arom}); 6,56 (dd, $H^5, J_{5-6} = 13,7$; $J_{5-4} = 11,8$); 6,10 (dd, $H^6, J_{6-5} = 13,4$; $J_{6-7} = 10,9$); 6,05 (dd, $H^4, J_{4-3} = 14,4$; $J_{4-5} = 11,7$); 6,03 (dd, $H^7, J_{7-8} = 11,5$; $J_{7-6} = 11,5$); 5,78 (d, $H^8, J_{8-7} = 11,5$); 5,66 (dd, $H^3, J_{3-4} = 14,4$; $J_{3-2} = 7,1$); 4,47 (t, $H^1, J_{1-2} = 6,1$); 3,64 - 3,48 (m, CH_2); 2,40 (dd, $H^2, J_{2-3} = 6,7$; $J_{2-1} = 6,1$); 1,70 (s, CH_3); 1,20 (t, $CH_3, J = 7,3$). 3E, 5E, 7E : 26%. 7,45-7,33-7,25 (m, H_{arom});

6,27 (dd, H⁷, J₇₋₈ = 15,0 ; J₇₋₆ = 10,7) ; 6,23 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 14,4 ; J₅₋₄ = 10,0) ; 6,17 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 14,4 ; J₆₋₇ = 10,5) ; 6,13 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 15,0 ; J₄₋₅ = 10,2) ; 5,96 (d, H⁸, J₈₋₇ = 15,1) ; 5,67 (dd, H³, J₃₋₄ = 15,4 ; J₃₋₂ = 7,2) ; 4,50 (t, H¹, J₁₋₂ = 6,1) ; 3,65 - 3,50 (m, CH₂) ; 2,43 (dd, H², J₂₋₃ = J₂₋₁ = 6,1) ; 1,68 (s, CH₃) ; 1,19 (t, CH₃, J = 7,3).

. 9-(2',5'-Diméthylterbutylsiloxyphényl)-9-hydroxy-1,1-diéthoxynona-3,5,7-triène 15i

Huile orangée. IR : 3450 ; 2980 ; 1600. ¹H RMN (80 MHz) : 6,8 (m, Harom) ; 6,4-5,6 (m, 7H) ; 4,5 (t, H¹, J₁₋₂ = 5) ; 3,4 (m, CH₂) ; 2,35 (t, H², J₂₋₁ = J₂₋₃ = 5) ; 1,2 (t, CH₃, J = 7) ; 0,9 (s, tBu) ; 0,2 (s, SiCH₃).

. 9-(2',5'-Diméthoxyphényl)-9-hydroxy-1,1-diéthoxynona-3,5,7-triène 15j

Huile jaune. IR : 3480 ; 2980 ; 1620. ¹H RMN (400 MHz) : 6,90 (H⁶) ; 6,78 (m, H³ et H⁴) ; 6,55 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 13,9 ; J₆₋₇ = 11,5) ; 6,22 (H⁵) ; 6,17 (H⁷) ; 6,10 (H⁴) ; 5,80 (dd, H⁹, J₉₋₈ = 8,7 ; J_{9-OH} = 4,9) ; 5,71 (dd, H³, J₃₋₄ = 14,4 ; J₃₋₂ = 7,1) ; 5,63 (dd, H⁸, J₈₋₇ = 11,0 ; J₈₋₉ = 9,0) ; 4,49 (t, H¹, J₁₋₂ = 5,7) ; 3,79-3,74 (s, OCH₃) ; 3,65 - 3,50 (m, CH₂) ; 2,44 (dd, H², J₂₋₃ = 6,7 ; J₂₋₁ = 5,7) ; 1,19 (t, CH₃, J = 7,1).

Aldéhydes 5 et 6

. 7-Phénylhepta-2,4,6-trièneal 5a

Solide orange : Tf = 115°C Litt : 115-116°C 9b, 18a
IR : 3020 ; 2850 ; 1640. ¹H RMN (400 MHz) : 9,59 (d, H¹, J₁₋₂ = 7,9) ; 7,50-7,25 (m, Harom) ; 7,19 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,2 ; J₃₋₂ = 15,1) ; 6,90 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 10,1 ; J₆₋₇ = 14,8) ; 6,83 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 10,1 ; J₅₋₄ = 14,1) ; 6,80 (d, H⁷, J₇₋₆ = 14,8) ; 6,56 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 14,1 ; J₄₋₃ = 11,2) ; 6,19 (dd, H², J₂₋₃ = 15,1 ; J₂₋₁ = 7,9). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,29 (C¹) ; 151,58 (C³) ; 142,54 (C⁵) ; 138,09 (C⁷) ; 136,04 (C¹) ; 130,86 (C²) ; 129,89 (C⁴) ; 128,59 (C³ ; C⁴) ; 127,44 (C⁶) ; 126,77 (C²). UV : (EtOH) λ = 356 nm ; (ε = 64400) ; λ = 254 nm ; (ε = 10250). MS (m/z) : 184 (M⁺ ; 100 %) ; 155 (M - CHO, 75 %) ; 91 (65 %). HRMS : Calc. pour C₁₃H₁₂O : 184,0888. Tr. : 184,0903.

. 7-(4'-Chlorophényl)hepta-2,4,6-trièneal 5b

Solide jaune : Tf = 90-92°C. IR : 3009 ; 2831 ; 1673 ; 1604 ; 1159 ; 1109. ¹H RMN (400 MHz) : 9,55 (d, H¹, J₁₋₂ = 8,0) ; 7,33 (d, H³, J₃₋₂ = 8,6) ; 7,28 (d, H², J₂₋₃ = 8,6) ; 7,13 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,2 ; J₃₋₂ = 15,2) ; 6,83 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 10,5 ; J₆₋₇ = 15,0) ; 6,77 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 10,5 ; J₅₋₄ = 13,8) ; 6,70 (d, H⁷, J₇₋₆ = 15,2) ; 6,52 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 13,8 ; J₄₋₃ = 11,3) ; 6,16 (dd, H², J₂₋₃ = 15,2 ; J₂₋₁ = 8,0). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,31 (C¹) ; 151,37 (C³) ; 142,16 (C⁵) ; 136,62 (C⁷) ; 134,77 (C⁴) ; 134,27 (C¹) ; 131,31 (C²) ; 130,53 (C⁴) ; 128,93 (C³) ; 128,17 (C⁶) ; 128,03 (C²). UV : (EtOH) λ = 355 nm ; (ε = 30560) ; λ = 255 nm ; (ε = 4631). MS (m/z) : 220 (M⁺, 34 %) ; 218 (M⁺, 100%) ; 189 (M - CHO, 34%). HRMS : Calc. pour C₁₃H₁₁OCl : 218,0499. Tr. : 218,0502. Analyse : Calc. pour C₁₃H₁₁OCl : C, 71,61 ; H,

5,09. Tr. : C, 71,42 ; H, 5,20.

. 7-(4'-Méthoxyphényl)hepta-2,4,6-triènal 5c

Solide : Tf = 122-124°C.

Litt : 128°C 44

IR : 3009 ; 2840 ; 1673 ; 1589 ; 1159 ; 1025. ^1H RMN (400 MHz) : 9,54 (d, H^1 , $J_{1-2} = 8,1$) ; 7,37 (d, H^3 , $J_{3-2} = 8,8$) ; 7,14 (dd, H^3 , $J_{3-2} = 15,1$; $J_{3-4} = 11,2$) ; 6,86 (d, H^2 , $J_{2-3} = 8,7$) ; 6,80 (H^5) ; 6,75 (m, H^6 et H^7) ; 6,48 (dd, H^4 , $J_{4-3} = 11,3$, $J_{4-5} = 13,7$) ; 6,14 (dd, H^2 , $J_{2-3} = 15,1$; $J_{2-1} = 8,0$) ; 3,8 (s, OCH_3). ^{13}C RMN (100 MHz) : 193,35 (C^1) ; 160,13 (C^4) ; 151,99 (C^3) ; 143,15 (C^5) ; 138,01 (C^7) ; 130,43 (C^2) ; 128,99 (C^1) ; 128,88 (C^4) ; 128,32 (C^3) ; 125,51 (C^6) ; 114,17 (C^2) ; 55,18 (OCH_3). UV : (EtOH) $\lambda = 376$ nm ; ($\epsilon = 63400$) ; $\lambda = 270$ nm ; ($\epsilon = 19130$). MS (m/z) : 214 (M^+ , 100%) ; 185 (M-CHO, 60%). HRMS : Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 214,0994. Tr. : 214,0973.

. 7-(4'-Pyridinyl)hepta-2,4,6-triènal 5d

Solide marron : Tf = 109-110°C.

IR : 2950 ; 1670 ; 1600 ; 1100 cm^{-1} . ^1H RMN (400 MHz) : 9,61 (d, H^1 , $J_{1-2} = 7,9$) ; 8,58 (d, H^2 , $J_{2-3} = 5,9$) ; 7,28 (d, H^3 , $J_{3-2} = 5,9$) ; 7,18 (dd, H^3 , $J_{3-4} = 11,1$; $J_{3-2} = 15,2$) ; 7,06 (dd, H^6 , $J_{6-5} = 10,8$; $J_{6-7} = 15,5$) ; 6,83 (dd, H^5 , $J_{5-6} = 10,9$; $J_{5-4} = 14,8$) ; 6,71 (d, H^7 , $J_{7-6} = 15,7$) ; 6,65 (dd, H^4 , $J_{4-5} = 14,8$; $J_{4-3} = 11,2$) ; 6,23 (dd, H^2 , $J_{2-3} = 15,2$; $J_{2-1} = 7,9$). ^{13}C RMN 100 MHz) : 193,23 (C^1) ; 150,52 (C^3) ; 150,20 (C^2) ; 143,33 (C^4) ; 140,88 (C^5) ; 134,74 (C^7) ; 132,53 (C^4) ; 132,36 (C^2) ; 131,66 (C^6) ; 120,80 (C^3). UV : (EtOH) $\lambda = 350$ nm ; ($\epsilon = 40900$) ; $\lambda = 339$ nm ; ($\epsilon = 45100$). MS (m/z) : 185 (M^+ , 100%) ; 156 (M-CHO, 85%) ; 130 (30%). HRMS : Calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$: 185,0841. Tr. : 185,0866.

Analyse : Calc. pour $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$: C, 77,87 ; H, 5,99. Tr. : C, 77,49 ; H, 6,10.

. Dodéca-2,4,6,8,10-pentaènal 5e

Solide orange : Tf = 157°C

Litt : 158-160°C 45

IR : 3020 ; 2800 ; 2680 ; 1600 ; 1250. ^1H RMN (400 MHz) : 9,55 (d, H^1 , $J_{1-2} = 7,0$) ; 7,14 (dd, H^3 , $J_{3-4} = 11,5$; $J_{3-2} = 15,1$) ; 6,71 (dd, H^5 , $J_{5-6} = 11,1$; $J_{5-4} = 14,7$) ; 6,49 (dd, H^7 , $J_{7-8} = 11,0$; $J_{7-6} = 14,7$) ; 6,42 (dd, H^4 , $J_{4-5} = 14,7$; $J_{4-3} = 11,5$) ; 6,35 (dd, H^9 , $J_{9-10} = 11,1$; $J_{9-8} = 15,3$) ; 6,30 (dd, H^6 , $J_{6-5} = 11,1$; $J_{6-7} = 14,7$) ; 6,20 (dd, H^8 , $J_{8-9} = 15,3$; $J_{8-7} = 11,0$) ; 6,14 (dd, H^{10} , $J_{10-11} = 14,8$; $J_{10-9} = 11,1$) ; 6,13 (dd, H^2 , $J_{2-3} = 15,1$; $J_{2-1} = 7,0$) ; 5,85 (m, H^{11} , $J_{11-10} = 14,8$; $J_{11-12} = 7,1$) ; 1,81 (d, H^{12} , $J_{12-11} = 7,1$). ^{13}C RMN (100 MHz) : 193,41 (C^1) ; 151,92 (C^3) ; 142,85 (C^5) ; 139,15 (C^7) ; 136,87 (C^9) ; 132,88 (C^{11}) ; 131,62 (C^{10}) ; 130,62 (C^6) ; 130,51 (C^2) ; 129,68 (C^8) ; 129,17 (C^4) ; 18,46 (C^{12}).

. 8-Méthylnona-2,4,6-triènal 5f

Huile jaune. IR : 2950 ; 1660 ; 1600 ; 1110. ^1H RMN (400 MHz) : 9,53 (d, H^1 , $J_{1-2} = 8,0$) ; 7,10 (dd, H^3 , $J_{3-4} = 11,2$; $J_{3-2} = 15,1$) ; 6,63 (dd, H^5 , $J_{5-6} = 10,6$; $J_{5-4} = 14,9$) ; 6,34 (dd, H^4 , $J_{4-5} = 14,9$; J_{4-3}

= 11,2) ; 5,13 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 10,7 ; J₆₋₇ = 15,4) ; 6,11 (dd, H², J₂₋₃ = 15,1 ; J₂₋₁ = 8,1) ; 5,99 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 15,2 ; J₇₋₈ = 6,7) ; 2,41 (m, H₈) ; 1,03 (d, CH₃, J_{CH₃-8} = 6,7). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,46 (d, C¹, J = 170,6) ; 152,31 (d, C³, J = 152,4) ; 149,06 (d, C⁷, J = 153,3) ; 143,36 (d, C⁵, J = 149,7) ; 130,44 (d, C², J = 160,3) ; 127,80 (d, C⁴, J = 153,5) ; 126,74 (d, C⁶, J = 154,8) ; 31,40 (d, C⁸, J = 127,6) ; 21,76 (q, CH₃, J = 125,8). MS (*m/z*) : 150 (M⁺, 100%) ; 121 (M-CHO, 20%) ; 107 (30%) ; 91 (25%). HRMS : Calc. pour C₁₀H₁₄O : 150,1045. Tr. : 150,1046. Analyse : Calc. pour C₁₀H₁₄O : C, 80,02 ; H, 9,40. Tr. : C, 79,78 ; H, 9,53.

. 7-Phénylocta-2,4,6-trièneal 5g

IR : 3020 ; 2800 ; 1660. Analyse : Calc. pour C₁₄H₁₄O : C, 84,81 ; H, 7,21. Tr. : C, 84,65 ; H, 7,37.

2E, 4E, 6E : 75%. Solide orange : Tf = 41°C.

¹H RMN (400 MHz) : 9,58 (d, H¹, J₁₋₂ = 8,2) ; 7,55-7,28 (m, H^{arom}) ; 7,23 (dd, H³, J₃₋₄ = 10,9 ; J₃₋₂ = 14,9) ; 7,09 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,5 ; J₅₋₄ = 14,7) ; 6,62 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 11,5) ; 6,54 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 14,7 ; J₄₋₃ = 10,9) ; 6,18 (dd, H², J₂₋₃ = 14,9 ; J₂₋₁ = 8,2) ; 2,28 (s, H⁸). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,42 (C¹) ; 152,13 (C³) ; 143,09 (C⁷) ; 141,91 (C¹) ; 139,06 (C⁵) ; 130,73 (C²) ; 130,18 (C⁴) ; 128,40 (C³) ; 128,13 (C⁴) ; 126,14 (C⁶) ; 125,74 (C²) ; 16,35 (C⁸). UV : (EtOH) λ = 354 nm ; (ε = 67000) ; λ = 251 nm ; (ε = 11120).

2E, 4E, 6Z : 25%. Huile orangée.

¹H RMN (400 MHz) : 9,48 (d, H¹, J₁₋₂ = 8,5) ; 7,35-7,25 (m, H^{arom}) ; 7,04 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,2 ; J₃₋₂ = 15,2) ; 7,73 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,4 ; J₅₋₄ = 14,7) ; 6,43 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 14,8 ; J₄₋₃ = 11,2) ; 6,29 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 11,5) ; 6,12 (dd, H², J₂₋₃ = 15,2 ; J₂₋₁ = 8,0) ; 2,22 (s, H⁸). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,47 (C¹) ; 152,62 (C³) ; 146,52 (C⁷) ; 140,54 (C⁵) ; 139,06 (C¹) ; 130,38 (C²) ; 128,84 (C⁴) ; 128,23 (C³) ; 128,05 (C⁴) ; 127,72 (C⁶) ; 126,72 (C²) ; 25,54 (C⁸).

. 7-β-Ionolydènehepta-2,4,6-trièneal 5h

2E, 4E, 6E : 78%. Huile orangée.

IR : 3020 ; 2800 ; 2680 ; 1660. ¹H RMN (400 MHz) : 9,55 (d, H¹, J₁₋₂ = 7,9) ; 7,19 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,3 ; J₃₋₂ = 15,1) ; 7,06 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,8 ; J₅₋₄ = 14,4) ; 6,45 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 14,4 ; J₄₋₃ = 11,4) ; 6,37 (d, H⁹, J₉₋₈ = 16,1) ; 6,15 (d, H⁸, J₈₋₉ = 16,1) ; 6,14 (d, H⁶, J₆₋₅ = 10,88) ; 6,13 (dd, H², J₂₋₃ = 15,1 ; J₂₋₁ = 8,0) ; 2,01 (s, CH₃⁷) ; 1,71 (m, 2H, H¹²) ; 1,71 (s, CH₃¹¹) ; 1,61 (m, 2H, H¹³) ; 1,47 (m, 2H, H¹⁴) ; 1,02 (s, 6H, CH₃¹⁵).

. 13-(4'-Pyridinyl)tridéca-2,4,6,8,10,12-héxaèneal 5k

Solide marron : décomposition à 180°C.

IR : 2980 ; 1660 ; 1590. ¹H RMN (400 MHz) : 9,57 (d, H¹, J₁₋₂ = 7,8) ; 8,53 (d, H^{3'}, J_{3'-2'} = 5,9) ; 7,26 (d, H^{2'}, J_{2'-3'} = 5,9) ; 7,15 (dd, H³, J₃₋₂ = 15,1 ; J₃₋₄ = 11,3) ; 7,03 (dd, H¹², J₁₂₋₁₃ = 15,5 ; J₁₂₋₁₁ =

10,2); 6,73 (dd, H⁵, J₅₋₄ = 14,7; J₅₋₆ = 11,1); 6,56 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 14,4; J₇₋₈ = 9,5); 6,53 (H⁹); 6,52 (H¹³); 6,51 (H¹¹); 6,49 (H⁴); 6,46 (H¹⁰); 6,45 (dd, H⁸, J₈₋₇ = 10,5; J₈₋₉ = 14,7); 6,41 (dd, H⁶, J₆₋₇ = 14,4; J₆₋₅ = 11,1); 6,17 (dd, H², J₂₋₃ = 15,2; J₂₋₁ = 7,9). ¹³C RMN (100 MHz): 193,33 (C¹); 151,39 (C³); 149,99 (C^{2'}); 144,28 (C^{4'}); 142,24 (C⁵); 138,28 (C⁷); 135,77 (C⁹); 135,57 (C¹¹); 134,11 (C¹³); 133,98 (C⁶); 133,07 (C²); 132,63 (C⁴); 131,11 (C⁸); 130,52 (C¹⁰); 130,42 (C¹²); 120,52 (C²). MS (*m/z*): 263 (M⁺, 100%); 234 (M-CHO, 30%); 156 (20%); 91 (35%). Analyse: pour C₁₈H₁₇NO: Calc.: C, 82,10; H, 6,51. Tr.: C, 81,72; H, 6,39.

. 14-Méthylpentadéca-2,4,6,8,10,12-héxénaal 5l

Solide orange: Tf = 140-142°C.

IR: 2939; 1678; 1614; 1554. ¹H RMN(400 MHz): 9,54 (d, H¹, J₁₋₂ = 8,0); 7,24 (dd, H³, J₃₋₂ = 15,1; J₃₋₄ = 11,2); 6,81 (dd, H⁵, J₅₋₄ = 14,4; J₅₋₆ = 11,04); 6,62 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 14,2; J₇₋₈ = 11,3); 6,54 (dd, H⁴, J₄₋₃ = 11,4; J₄₋₅ = 14,5); 6,51 (dd, H⁹, J₉₋₈ = 14,5; J₉₋₁₀ = 10,1); 6,43 (dd, H⁶, J₆₋₇ = 14,4; J₆₋₅ = 11,6); 6,41 (dd, H¹¹, J₁₁₋₁₀ = 14,5; J₁₁₋₁₂ = 10,0); 6,39 (dd, H⁸, J₈₋₇ = 11,0; J₈₋₉ = 14,1); 6,31 (dd, H¹⁰, J₁₀₋₁₁ = 14,5; J₁₀₋₉ = 10,1); 6,25 (dd, H², J₂₋₃ = 15,4; J₂₋₁ = 8,2); 6,19 (dd, H¹², J₁₂₋₁₃ = 15,1; J₁₂₋₁₁ = 10,3); 5,89 (dd, H¹³, J₁₃₋₁₂ = 15,1; J₁₃₋₁₄ = 6,8); 2,36 (m, H¹⁴); 1,01 (d, CH₃, J_{CH3-14} = 6,7). ¹³C RMN (100 MHz): 193,40 (C¹); 151,88 (C³); 144,49 (C¹³); 142,88 (C⁵); 139,16 (C⁷); 137,05 (C⁹); 136,05 (C¹¹); 131,40 (C⁸); 131,04 (C⁶); 130,63 (C²); 130,51 (C¹⁰); 129,4 (C⁴); 127,53 (C¹²); 31,39 (C¹⁴); 22,18 (CH₃). UV: (EtOH) λ = 403 nm; (ε = 34800). MS (*m/z*): 228 (M⁺, 90%); 185 (20%); 129 (45%); 91 (100%). HRMS: Calc. pour C₁₆H₂₀O: 228,1514. Tr.: 228,1529.

. 7,7-Cyclohexylhepta-2,4,6-triénaal 5m

Huile jaune. IR: 3020; 2850; 1650. ¹H RMN (400 MHz): 9,51 (d, H¹, J₁₋₂ = 8,2); 7,14 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,32; J₃₋₂ = 15,1); 6,95 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,5; J₅₋₄ = 14,6); 6,33 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 14,6; J₄₋₃ = 11,2); 6,09 (dd, H², J₂₋₃ = 15,1; J₂₋₁ = 8,2); 5,93 (d, H⁶, J₆₋₅ = 11,46); 2,34 (m, 2H); 2,19 (m, 2H); 1,58 (m, 6H). ¹³C RMN (100 MHz): 193,66 (C¹); 153,19 (C³); 152,49 (C⁷); 138,85 (C⁵); 129,74 (C²); 127,53 (C⁴); 121,96 (C⁶); 37,66; 29,69; 28,45; 27,80; 26,40. HRMS: pour C₁₂H₁₆O. Calc.: 176,2600. Tr.: 176,2578.

. 9-Phénylnona-2,4,6,8-tétraénaal 6a

Solide orange: Tf = 134°C.

IR: 2980; 1640; 1600; 1100. ¹H RMN (400 MHz): 9,57 (d, H¹, J₁₋₂ = 8,1); 7,47-7,26 (m, H^{arom}); 7,16 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,3; J₃₋₂ = 15,2); 6,89 (dd, H⁸, J₈₋₇ = 10,7; J₈₋₉ = 15,4); 6,76 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,1; J₅₋₄ = 14,8); 6,71 (d, H⁹, J₉₋₈ = 15,8); 6,65 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 14,7; J₇₋₈ = 10,7); 6,48 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 14,7; J₄₋₃ = 11,3); 6,45 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 11,0; J₆₋₇ = 14,7); 6,17 (dd, H², J₂₋₃ = 15,2; J₂₋₁ = 7,9). ¹³C RMN (100 MHz): 193,38 (C¹); 151,67 (C³); 142,51 (C⁵); 138,81 (C⁷); 136,58 (C¹); 135,91 (C⁹); 131,72 (C⁶); 130,86 (C²); 129,84 (C⁴); 128,64 (C³); 128,22 (C^{4'}, C⁸); 126,64 (C²). Analyse:

pour C₁₅H₁₄O. Calc. : C, 85,68 ; H, 6,71. Tr. : C, 85,23 ; H, 6,51.

. 10-Méthylundéca-2,4,6,8-tétraène 6f

Huile jaune. IR : 2970; 1660; 1580. ¹H RMN (400 MHz) : 9,54 (d, H¹, J₁₋₂ = 8,0) ; 7,12 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,2 ; J₃₋₂ = 15,1) ; 6,68 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,0 ; J₅₋₄ = 14,8) ; 6,44 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 15,4 ; J₇₋₈ = 10,1) ; 6,40 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 15,4 ; J₄₋₃ = 11,3) ; 6,24 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 11,0 ; J₆₋₇ = 14,8) ; 6,12 (dd, H², J₂₋₃ = 15,2 ; J₂₋₁ = 7,9) ; 6,10 (dd, H⁸, J₈₋₇ = 10,4 ; J₈₋₉ = 15,5) ; 5,87 (dd, H⁹, J₉₋₈ = 15,2 ; J₉₋₁₀ = 6,8) ; 2,39 (m, H¹⁰) ; 2,05 (d, CH₃, J_{CH₃-10} = 6,7). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,40 (C¹) ; 152,06 (C³) ; 146,59 (C⁹) ; 143,01 (C⁵) ; 139,43 (C⁷) ; 130,40 (C²) ; 129,37 (C⁶) ; 128,83 (C⁴) ; 127,09 (C⁸) ; 31,35 (C¹⁰) ; 21,92 (CH₃).

Analyse : pour C₁₂H₁₆O. Calc. : C, 81,77 ; H, 9,15. Tr. : C, 81,52 ; H, 8,94.

. 9-Phényldéca-2,4,6,8-tétraène 6g

Solide orange: Tf = 76°C.

IR : 3010; 2980; 1660; 1600; 1100. 2-E, 4-E, 6-E, 8E : 87%. ¹H RMN (400 MHz) : 9,57 (d, H¹, J₁₋₂ = 7,9) ; 7,48-7,28 (m, H^{arom}) ; 7,17 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,3 ; J₃₋₂ = 15,1) ; 6,90 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 14,6 ; J₇₋₈ = 11,5) ; 6,82 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,2 ; J₅₋₄ = 14,8) ; 6,60 (d, H⁸, J₈₋₇ = 11,6) ; 6,49 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 14,6 ; J₄₋₃ = 11,1) ; 6,46 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 11,1 ; J₆₋₇ = 14,6) ; 6,17 (dd, H², J₂₋₃ = 15,1 ; J₂₋₁ = 7,9) ; 2,25 (s, CH₃). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,34 (C¹) ; 151,78 (C³) ; 142,94 (C⁵) ; 142,12 (C⁹) ; 140,41 (C¹) ; 135,31 (C⁷) ; 131,84 (C⁶) ; 130,62 (C²) ; 129,44 (C⁴) ; 128,28 (C³) ; 127,67 (C⁴) ; 126,60 (C²) ; 125,56 (C²) ; 15,12 (CH₃). UV: (EtOH) λ = 380 nm ; (ε = 49940) ; λ = 324 nm ; (ε = 44300) ; λ = 276 nm ; (ε = 38750).

. 9-(2',5'-Diméthylterbutylsiloxypényl)nona-2,4,6,8-tétraène 6i

Huile orangée. IR : 1675 ; 1590 ; 1110. ¹H RMN (400 MHz) : 9,57 (d, H¹, J₁₋₂ = 7,9) ; 7,15 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,4 ; J₃₋₂ = 15,2) ; 6,98 (d, H⁹, J₉₋₈ = 15,6) ; 6,95 (dd, H⁶, J_{6-4'} = 3,5 ; J_{6-3'} = 0,8) ; 6,77 (dd, H⁵, H⁸, J₅₋₆ = J₈₋₇ = 10,7 ; J₅₋₄ = J₈₋₉ = 15,4) ; 6,66 (dd, H³, J_{3-4'} = 8,8 ; J_{3-6'} = 1,2) ; 6,64 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 14,0 ; J₇₋₈ = 10,5) ; 6,62 (dd, H⁴, J_{4-3'} = 8,8 ; J_{4-6'} = 2,5) ; 6,48 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 15,0 ; J₄₋₃ = 11,3) ; 6,45 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 11,1 ; J₆₋₇ = 13,7) ; 6,16 (dd, H², J₂₋₃ = 15,0 ; J₂₋₁ = 8,0) ; 0,98 (s, tBu) ; 0,18 (s, CH₃). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,38 (C¹) ; 151,83 (C³) ; 149,64 (C⁵) ; 147,79 (C²) ; 142,78 (C⁵) ; 139,57 (C⁷) ; 131,29 (C⁶, C⁹) ; 130,66 (C²) ; 129,51 (C⁴) ; 128,47 (C¹) ; 120,80 (C⁴) ; 120,22 (C³) ; 116,65 (C⁶) ; 25,72 (CH₃, tBu) ; 18,21 (C, tBu) ; - 4,38 (CH₃-Si). Analyse : pour C₂₇H₄₂O₃Si₂. Calc. : C, 68,88 ; H, 8,99. Tr. : C, 68,51 ; H, 8,83.

. 9-(2',5'-Diméthoxyphényl)nona-2,4,6,8-tétraène 6j

Solide orange : Tf = 101-102°C.

IR : 1670 ; 1575 ; 1100. ¹H RMN (400 MHz) : 9,55 (d, H¹, J₁₋₂ = 8,1) ; 7,11 (dd, H³, J₃₋₄ = 11,4 ; J₃₋₂

= 15,1) ; 7,01 (d, H⁹, J₉₋₈ = 15,5) ; 7,01, (H^{6'}) ; 6,87 (dd, H⁸, J₈₋₇ = 10,7 ; J₈₋₉ = 15,5) ; 6,78 (H^{3'} et H^{4'}) ; 6,71 (dd, H⁵, J₅₋₆ = 11,5 ; J₅₋₄ = 15,0) ; 6,64 (dd, H⁷, J₇₋₆ = 15,0 ; J₇₋₈ = 10,6) ; 6,43 (dd, H⁴, J₄₋₅ = 15,5 ; J₄₋₃ = 11,0) ; 6,40 (dd, H⁶, J₆₋₅ = 11,0 ; J₆₋₇ = 14,4) ; 6,11 (dd, H², J₂₋₃ = 15,1 ; J₂₋₁ = 8,0) ; 3,80 ; 3,78(s, OCH₃). ¹³C RMN (100 MHz) : 193,27 (C¹) ; 153,60 (C^{5'}) ; 151,60 (C³) ; 151,59 (C^{2'}) ; 142,69 (C⁵) ; 139,60 (C⁷) ; 131,36 (C⁶) ; 130,59 (C²; C⁹) ; 129,51 (C⁴) ; 128,92 (C⁸) ; 126,40 (C^{1'}) ; 114,16 (C^{4'}) ; 112,09 (C^{3'}) ; 111,55 (C^{6'}) 55,94 ; 55,54 (OCH₃). UV : (EtOH) λ = 401 nm ; (ε = 31400) ; λ = 272 nm ; (ε = 7820). MS (*m/z*) : 270 (M⁺, 100%) ; 241 (M-CHO, 18%). HRMS : Calc. pour C₁₇H₄₈O₃ : 270,1256. Tr. : 270,1258. Analyse : pour C₂₇H₄₂O₃Si₂. Calc. : C, 68,88 ; H, 8,99. Tr. : C, 68,51 ; H, 8,83.

REFERENCES ET NOTES

- 1) a) Nicolaou K.C., Zipkin R. and Tanner D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 349.
b) Pfaendler H.R., Maier F. K., Klar S. and Göggelmann W., *Liebigs Ann. Chem.*, **1988**, 449.
- 2) a) Boschelli D., Takemasa T., Nishitani Y. and Masamune S., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 5239.
b) Mc Garvey G.L., Williams J.M., Hiner R.N., Matsubara Y. and Oh. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4943.
c) Nicolaou K.C., Chakraborty T.K., Daines R.A. and Simpkins N.S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, 413.
d) Kinoshita M., Takami H., Taniguchi M. and Tamai T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, *60*, 2151.
e) Kennedy R.M., Abiko A. and Masamune S., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 447 and 451.
f) Nicolaou K.C., Chakraborty T.K., Ogawa Y., Daines R.A., Simpkins N.S. and Furst G.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4660.
- 3) Czerwinski A., König W.A., Sowinski P and Borowski E., *The Journal of Antibiotics*, **1987**, *XL*, 1023.
- 4) a) Schreiber S.L. and Goulet M.T., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 6001.
b) Schreiber S.L. and Goulet M.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 8120.
- 5) Pandey R.C., Rinehart K.L., Millington D.S. and Swami M.B., *J. Antibiot.*, **1973**, *26*, 475.
- 6) Borowski E., Falkowski L., Golik J., Zielinski J., Ziminski, T., Mechlinski W., Jereczek E., Kolodziejczyk, P., *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1987.
- 7) Borowski E., Mechlinski W., Falkowski L, Ziminski T. and Dutcher J.D., *Chemotherapia*, **1964**, *9*, 359.
- 8) Bhate D.S. et Acharya S.P., *Hind. Antibiot. Bull.*, **1964**, *6*, 170.
- 9) a) Fenical W. and Sleeper H., *J. Am. chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2367.
b) Sakakibara M., Matsui M., *Agric. Bio. Chem.*, **1979**, *43* (1), 117.
c) Huang Y.Z., Shi L., Xia W. and Yang J., *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 2155.

- d) Soullez D., Ramondenc Y., Plé G. and Duhamel L., Résultats à paraître.
- 10) Ley S.V., Smith S.C. and Woodward P.R., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 5829.
- 11) a) Effenberger F. and Schlosser H., *Synthesis*, **1990**, 1085.
b) Spangler C.W. and Rathunde R.A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1989**, 26.
c) Eiermann M., Stowasser B., Hafner K., Bierwirth K., Frank A., Lerch A. and Reubwig A., *J. Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 1421.
d) Knoll K. and Schrock, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 7989.
e) Hagen S., Roth S., Hanack M., *Synth. Metals*, **1991**, *41*, 1557.
- 12) Wittig G., Fremmeldd H.D. and P. Suchanek P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1963**, *2*, 683.
- 13) Wittig G. and Frommeld H.D., *Chem. Ber.*, **1964**, *97*, 3548.
- 14) Berenguer M.J., Castells, J., Golard R.M. and Moreno-Manas M., *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 495.
- 15) Ernest I., Main A.J. and R. Menassé R., *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 167.
- 16) Wang Y., Li J., Wu Y., Huang Y., Shi L., Yang J., *Tetrahedron Lett.*, **1968**, *27*, 4583.
- 17) a) Chabert P., Ausset J.B., Mioskowski C., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 179.
b) Chabert P., Mioskowski C., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 6031.
- 18) a) Rein T., Akemark B. and Helquist P., *Acta Chem. Scand.*, **1988**, *B 42*, 569.
b) Kann N., Rein T., Akemark B. and Helquist P., *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 5312.
- 19) Buchta E. and Andree F., *Chem. Ber.*, **1959**, *92*, 3111.
- 20) Castells J., Font J., Ibara T., Llitjos A. and Moreno-Manas M., *Anales de Quimica*, **1977**, *74*, 766.
- 21) a) Sato K., Mizuno S. and Hiroshima H., *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 177.
b) Van Den tempel P.J. and Huisman H.O., *Tetrahedron*, **1966**, *22*, 293.
- 22) Wadsworth W.S., *Jr. Org. React.*, **1977**, *25*, 73.
- 23) Roush W.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1390.
- 24) Corey E.J. and Enders D., *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3.
- 25) Williams J.M. and Mc Garvey G.J., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 4891.
- 26) Wollenberg R.H., *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 717.
- 27) a) Duhamel L. and Poirier J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 8356.
b) Duhamel L., Duhamel P., Lecouvé J.P., *Tetrahedron*, **1987**, *43*, 4339.
c) Duhamel L., Duhamel P., Lecouvé J.P., *Tetrahedron*, **1987**, *43*, 4349.
d) Duhamel L., Duhamel P., Lecouvé J.P., *J. Chem. Research*, (S) **1986**, *34*.
e) Guillemont J., Thèse Rouen, **1989**.
f) Duhamel L., Plé G. and Ramondenc Y., *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 7377.
g) Duhamel L., Ancel J.E., *J. Chem. Research* (S), **1990**, 154.
h) Contreras B., Duhamel L. and Plé G., *Synthetic Comm.*, **1990**, *20* (19) 2983.
i) Duhamel L., Duhamel P. et Le Gallic Y., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 319.
- 28) En série ramifiée, plusieurs réactifs de polyvinylolation introduisant trois ou quatre doubles liaisons ont été décrits pour la synthèse du rétinol^{27b, 27c, 27i} et du phytol^{27g}.

- 29) Duhamel L., Guillemont, Le Gallic Y., Plé G., Poirier J.M., Ramondenc Y. et Chabardes P., *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 3129.
- 30) Ramondenc Y., Thèse ès Sciences, Rouen 1992.
- 31) Belgium Patent 670-769. Rhône-Poulenc S.A., 1966, C.A., 65, 5487.
- 32) a) Cazeau P., Moulines F., Laporte O., Duboudin F., *J. Organometallic. Chem.*, 1980, 201, C9.
b) Cazeau P., Duboudin F., Moulines F., Laporte O., Dunogues J., *Tetrahedron*, 1987, 43, 2075 et 2089.
- 33) a) Brevet Rhône-Poulenc (P. Chabardes), Fr. 2, 391, 181.
b) Akgün E., Pindur U., *Synthesis*, 1984, 227.
c) Makin S.M., Kneglikova R.I., Popova T.P., Chemyshev A.I., *Zh. Org. Khim.*, 1982, 18 (5) 960.
- 34) a) Matsumoto M. and Kuroda K., *Tetrahedron Lett.*, 1980, 21, 4021.
b) Corey E.J., Kang J. and Kyler K., *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26, 555.
- 35) Bestmann H.J., Rippel H.C. et Dostalek R., *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 5261.
- 36) a) Miller R.D. and Mc.Kean D.R., *Synthesis*, 1979, 730.
b) Miller R.D. and Mc Kean D.R., *Tetrahedron Lett.*, 1982, 23, 323.
- 37) Nous n'avons pas détecté la présence d'isomères de configuration 3Z pour le bromo acétal 12.
- 38) Brevet AEC n° 78.24350, 22 août 1978, Brunie J.C. et Raymond P.
- 39) Plé G. and Ramondenc Y., *New J. of Chem.*, 1992, 16, 789.
- 40) Vedejs E. and Gapinski D.M., *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 4913.
- 41) Corey E.J. and Enders D., *Chem. Ber.*, 1978, 111, 1362.
- 42) Still W.C., Kahn M., Mitra A., *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 2923.
- 43) Duhamel L. and Plaquevent J.C., *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 3404.
- 44) Makin S.M., Shavrygina O.A., Dobretsova E.K., Ermakova G.A., Dynshakova G.M., *Zr. Org. Khim.*, 1982, 18, 749.
- 45) a) Nazarov I.N. and Krasnaya Zh. A., *Zhur.Obshchei Khim.*, 1958, 28, 2440.
b) Nazarov I.N., Nazarova M. and Torgov I.V., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* 1958, 122, 82.
c) Krasnaya Zh. A. and Kucherov V.F., *Zhur. Obshchei Khim.*, 1960, 30, 3918.
d) D'Amico K.I., Manos C. and Christensen R.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 1777.
- 46) Brock A.D., Muradin-Szweykowska M., Courtin J.M.L. and Lugtenburg J., *J. of Royal Netherlands Chem. Soc.*, 1983, 102/1, 46.