

- [23] Y. POCKER & J. E. MEANY, *J. phys. Chemistry* **71**, 3113 (1967).
 - [24] M. EIGEN & J. SCHÖN, *Z. Elektrochem.* **59**, 483 (1955).
 - [25] O. A. STAMM & H. ZOLLINGER, *Helv.* **40**, 1955 (1957).
 - [26] B. H. GIBBONS & J. T. EDSALL, *J. biol. Chemistry* **238**, 3502 (1963).
 - [27] BARBARA K. SCHOWEN, *Diss. M.I.T.*, Cambridge 1964.
 - [28] C. G. SWAIN & J. F. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2534, 2538 (1952).
 - [29] P. R. RONY, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2824 (1968); **91**, 4244 (1969).
 - [30] G. R. GLUTZ, *Diss. ETH Zürich* 1966, a) S. 76, b) S. 58, c) S. 85.
 - [31] ULLMANN's *Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 18, 416, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
 - [32] P. EUGSTER, *Diplomarbeit ETH* 1969.
-

201. Synthèse du «Propylure», phéromone sexuelle de *Pectinophora gossypiella* SAUNDERS

par M. Stoll† et I. Flament

FIRMENICH & CIE, Laboratoire de Recherches, Genève

(19 VIII 69)

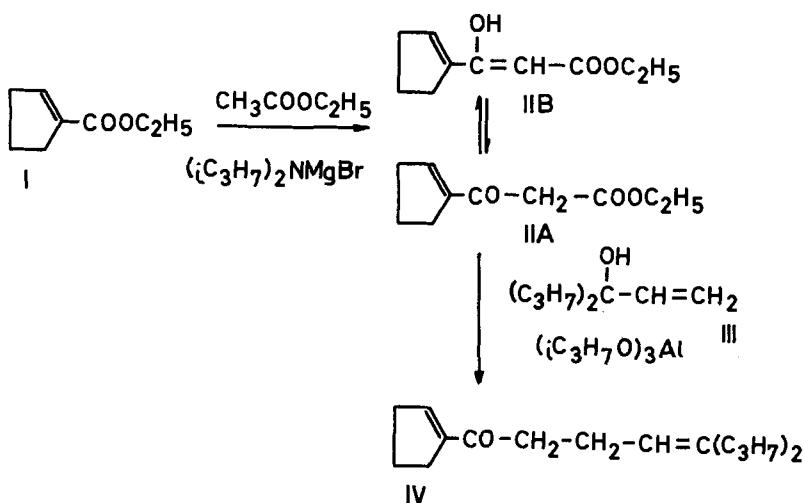
Summary. 10-Propyl-*trans*-trideca-5,9-dien-1-yl acetate (propylure), the sex pheromone of the female pink bollworm moth, has been synthesized by an original procedure. The spectroscopic and physiological properties of the material are identical to that of the natural attractant.

La structure de la phéromone sexuelle produite par l'imago femelle de *Pectinophora gossypiella* SAUNDERS (ver rose de la capsule du cotonnier) a été élucidée en 1966 par JONES, JACOBSON & MARTIN [1]: il s'agit de l'acétate de *n*-propyl-10-tridéca-*trans*-diène-5,9-yl-1 (X), plus communément appelé propylure. Cette substance joue un rôle essentiel dans le processus de reproduction puisque, d'une part, elle permet au mâle de localiser à distance les femelles de son espèce et, d'autre part, elle provoque chez lui une vive excitation, indispensable préliminaire à la copulation [2].

Il est évident que l'utilisation systématique des phéromones sexuelles synthétiques constituerait une méthode de choix dans la lutte contre les insectes. En effet, contrairement aux insecticides dispersés en quantités énormes, elle permet d'envisager, par l'emploi de très peu de produit, une élimination sélective en attirant et capturant dans des pièges adéquats les mâles d'espèces prédéterminées. L'élimination du ver rose de la capsule du cotonnier (*Pectinophora gossypiella* SAUNDERS) revêt une importance économique de premier ordre, vu les dégâts énormes que cette larve provoque régulièrement aux cultures cotonnières [3].

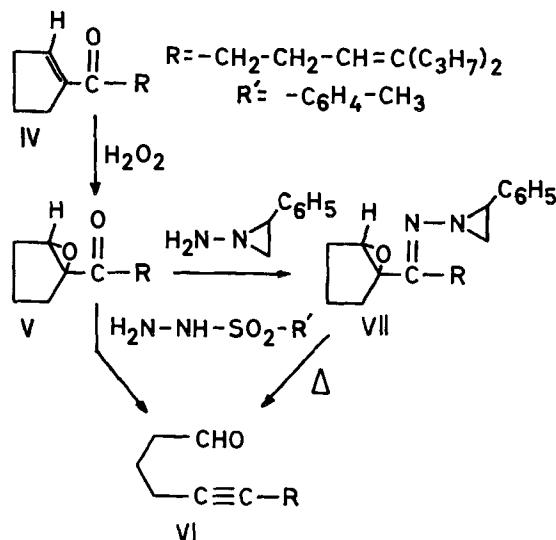
Depuis la synthèse originale réalisée par JONES, JACOBSON & MARTIN [1] en vue de confirmer la structure du produit naturel (X), deux autres méthodes de préparation ont été publiées. La première, due à EITER, TRUSCHEIT & BONESS [4] n'est pas stéréospécifique et fournit un produit physiologiquement inactif. Tout dernièrement, JACOBSON [5] a expliqué ce phénomène en déterminant que la présence de 15% d'isomère *cis* dans un mélange des deux formes géométriques suffit pour annihiler complètement l'activité; or la séparation sur couche mince du produit obtenu par EITER *et al.* [4] montre qu'il s'agit en réalité d'un mélange équimoléculaire des formes *cis* et *trans*.

Rappelons à ce sujet que la simplicité relative de l'organe olfactif des insectes le rend très sélectif vis-à-vis des isomères géométriques, fait que a été particulièrement bien mis en évidence dans le cas du bombykol, phéromone sexuelle de *Bombyx mori* (L.) [6]. La dernière méthode de synthèse du propylure, récemment publiée par PATTENDEN [7], fournit en revanche uniquement l'isomère *trans*, produit physiologiquement actif et identique en tous points à la phéromone naturelle. Ces diverses synthèses, basées sur l'accolement successif de fragments aliphatiques, possèdent plusieurs points communs: condensation de dérivés organozinciques avec l'heptanone-4 [1] [4], condensation de l'éther tétrahydropyranylique d'hexyne-5-ol-1 avec un bromure [1] [7] ou encore réaction de WITTIG entre un phosphorane et un aldéhyde aliphatique [4] [7]. La séquence réactionnelle que nous avons suivie est entièrement différente; elle ne comprend qu'un point commun, mais déterminant, avec les schémas suivis avec succès par JONES, JACOBSON & MARTIN [1] puis par PATTENDEN [7]: la réduction sélective d'une liaison acéténique en liaison éthylénique *trans*-disubstituée. Nous avons utilisé comme produit de départ le cyclopentène-1-carboxylate d'éthyle (I) dont la synthèse a été décrite par COOK & LINSTEADT [8]. La condensation de cet ester avec l'acétate d'éthyle a été réalisée en présence de bromure de diisopropylamino-magnésium, réactif préconisé par FROSTICK & HAUSER [9] et utilisé avec succès par ROYALS & TURPIN [10] dans diverses condensations mixtes d'esters. Le (cyclopentényl-1-carbonyl)-acétate d'éthyle (II) ainsi obtenu est l'objet d'un équilibre tautomère des formes cétonique (II A) et énolique (II B). Ce phénomène est particulièrement apparent dans le spectre de RMN.: différentiation du groupe méthyle substitué dans (II A) et (II B) d'où superposition de deux triplets centrés respectivement à 1,26 et 1,29 ppm, affaiblissement de l'intensité du singulet méthylénique à 3,52 ppm (-CO-CH₂-COO- de la forme II A) au profit à la fois du proton hydroxylique (singulet à 11,75 ppm) et du proton vinylique de la forme II B (singulet à 4,92 ppm), l'intensité combinée de ces trois derniers signaux correspondant effectivement à un total de 2 protons. L'ester II est ensuite soumis à une réaction de CARROLL [11] en présence de vinyl-4-heptanol-4 (III): nous avons utilisé l'isopropylate d'aluminium [12] comme agent alcalin tandis



que les conditions optimales de chauffage (48 h à 200°) étaient déterminées par chromatographie sur couche mince. Ce procédé nous a permis d'obtenir le (cyclopentényl-1-carbonyl)-1-propyl-4-heptène-3 (IV) avec un rendement de 57%. La structure de cet intermédiaire a été confirmée, non seulement par les méthodes spectroscopiques habituelles (SM., RMN., IR., UV.), mais aussi par la préparation de plusieurs dérivés cristallins caractéristiques: dinitro-2,4-phénylhydrazone (F. 78,6–79,0°), semicarbazone (F. 116,0–116,8°) et tosylhydrazone (F. 77,6–78,0°).

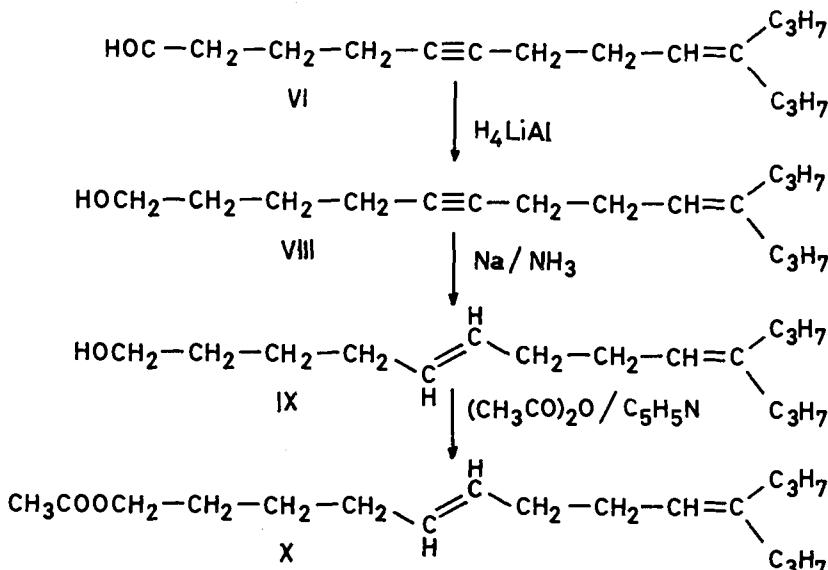
Nous avons alors réalisé la réaction déterminante de notre schéma: transformer en une opération le (cyclopentényl-1-carbonyl)-1-propyl-4-heptène-3 (IV) en un dérivé aliphatique possédant le squelette carboné du propylure.



On procède d'abord à une époxydation de la liaison éthylénique conjuguée au groupe carbonyle. Cette réaction, effectuée dans des conditions douces (action de perhydroxyl dans la soude caustique méthanolique à la température ordinaire) a été décrite par KLEIN & OHLOFF [13]; elle permet d'obtenir l'époxycétone avec un excellent rendement (> 90%), la progression de la réaction pouvant être continuellement suivie par spectrométrie UV. (disparition du chromophore $-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}-$ à 242 nm). L'(époxy-1,2-cyclopentanyl-1-carbonyl)-1-propyl-4-heptène-3 (V) peut être isolé et purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant: benzène); sa structure est confirmée par SM. ($M: 250$), par RMN. (disparition du proton vinylique cyclopenténique à 6,58 ppm), par IR. (une bande CO non conjuguée à 1700 cm^{-1}) ainsi que par l'absence d'absorption UV. caractéristique.

Nous avons fragmenté cette α,β -époxycétone (V) selon deux variantes légèrement différentes, mais de rendements comparables, d'une méthode récemment décrite par ESCHENMOSER *et al.* [14] [15] et quasi simultanément découverte par TANABE *et al.* [16]. La première consiste à préparer à 0° une solution dans le chlorure de méthylène et l'acide acétique de la tosylhydrazone de V, dérivé très instable qui n'est pas isolé, mais qui se transforme spontanément, lorsque la température atteint 20–25°, en un

aldéhyde acétylénique : le propyl-10-tridécène-9-yne-5-al (VI). La seconde variante de synthèse de l'aldéhyde VI comprend d'abord le traitement de l' α,β -époxyacétone V par l'amino-1-phényl-2-aziridine [15] et l'isolement du produit de condensation VII. Cet intermédiaire, plus stable que la tosyhydrazone de V, peut être isolé (rendement :



65%), purifié par chromatographie sur gel de silice et caractérisé par IR.; par chauffage à 150° il se décompose en aldéhyde acétylénique VI et styrène, avec dégagement d'azote. Une étude cinétique par spectroscopie IR. nous a permis, en suivant l'évolution de l'intensité de la bande d'absorption du groupe carbonyle (1722 cm^{-1}), de déterminer les conditions optimales de température (150°) et de durée (35 min) de cette réaction de fragmentation (rendement : 50%).

Une suite de réactions plus classiques nous a alors permis de transformer l'aldéhyde acétylénique en propylure : la réduction par l'hydrure de lithium-aluminium fournit le propyl-10-tridécène-9-yne-5-ol (VIII), lequel est réduit sélectivement en propyl-10-tridéca-*trans*-diène-5,9-ol-1 (IX) par le sodium dans l'ammoniac liquide en présence de sulfate d'ammonium. Après estérfication par l'anhydride acétique en présence de pyridine [7] on isole l'acétate de propyl-10-tridécadiène-5,9-yl-1 (X) (propylure). La structure de ce dernier est confirmée par SM., RMN., et IR., la caractéristique essentielle étant en fait la présence d'une bande IR. intense à 963 cm^{-1} , ce qui indique indubitablement l'isométrie *trans* de l'ester obtenu.

L'activité physiologique de ce produit a été examinée dans les laboratoires de l'U.S. Department of Agriculture (Dr M. JACOBSON, Beltsville, Md): lorsque 50 imagoes mâles de « *Pectinophora gossypiella* SAUNDERS » sont exposées aux effluves d'une pipette contenant des vapeurs du produit (selon la technique utilisée par BERGER *et al.* [2]), 75% d'entre eux montrent une excitation sexuelle typique consistant en un vol frénétique, une torsion abdominale et divers essais de copulation. L'identité avec le propylure naturel est donc confirmée.

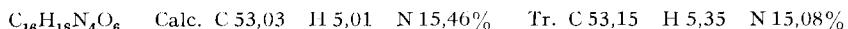
Partie expérimentale

(avec la collaboration technique de M^{es} J. PERRIN et M. KOHLER)

Les F. ont été mesurés à l'aide d'un appareil TOTTOLI (W. BÜCHI, Flawil, Suisse), muni de thermomètres de précision ($\pm 0,2^\circ$). Les chromatographies sur couche mince (CCM.) ont été effectuées sur plaques de «Gel de silice F₂₅₄ MERCK» (épaisseur 0,25 mm), en atmosphère d'humidité relative comprise entre 50 et 60%. Les distances de migration sont indiquées en valeurs Rf ($\pm 0,5$) avec mention, entre parenthèses, du système éluant. Les chromatographies d'adsorption sur colonne (CC.) ont été réalisées sur «Gel de silice au-dessous de 0,08 mm MERCK» dont la teneur en eau, déterminée par calcination, est d'env. 4%. Le rapport charge-support est généralement de 1 : 30-50 (poids). Les fractions sont concentrées à la température ambiante dans un évaporateur rotatif. Les spectres de masse (SM.) ont été déterminés sur un appareil ATLAS, modèle CH4, source d'ions avec filament en rhénium, température 250-270°, énergie d'ionisation 70 eV. Dans ce travail nous mentionnons la valeur de M et les fragments les plus importants et les plus caractéristiques. Ceux-ci sont classés par ordre des m/e décroissants. Les valeurs numériques indiquées entre parenthèses représentent l'intensité relative des pics par rapport au plus intense (= 100%). Les spectres IR. ont été mesurés avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER mod. 125 (à réseau). La mention de la nature de l'échantillon (liquide) ou de sa solution (solvant) est suivie de la liste des bandes d'absorption (cm^{-1}) avec indication de leurs intensités relatives (s: forte; m: moyenne; w: faible). Les spectres UV. des solutions éthanoliques (Et) ont été enregistrés avec un appareil OPTICA, mod. CF4. Les spectres de RMN. ont été déterminés sur VARIAN A 60 (étalon interne: tétraméthylsilane). Les interprétations sont de premier ordre, les abréviations suivantes étant utilisées: pr. proton, s singulet, d doublet, t triplet, q quadruplet, m multiplet.

(Cyclopentényl-1-carbonyl)-acétate d'éthyle (II). On ajoute lentement une solution de 78,6 g (0,72 mole) de bromure d'éthyle et 150 ml de tétrahydrofurane (THF) absolu sur 17,8 g de copeaux de magnésium. Lorsque le métal a complètement réagi on ajoute une solution de 71,4 g (0,71 mole) de diisopropylamine dans 150 ml de THF absolu et le mélange réactionnel devient gris-vert et acquiert une consistance laiteuse. Après 3 h d'agitation à 20-25° on refroidit à 10° et introduit lentement une solution de 50 g (0,36 mole) de cyclopentényl-1-carboxylate d'éthyle (I) et de 31,4 g (0,36 mole) d'acétate d'éthyle dans 250 ml de THF absolu en veillant à ce que la température n'excède pas 15°. Une fois l'addition terminée on agite le mélange (de couleur brun-orange) 2 h à 20-25° puis on le verse sur de la glace acidifiée par de l'acide sulfurique. Après extraction à l'éther, séchage et évaporation du solvant on obtient 63 g de résidu. Une distillation sous 13 Torr permet de récupérer 20 g de cyclopentényl-1-carboxylate d'éthyle (I) (Eb.: ~70°). Le résidu, distillé sous 0,1 Torr, fournit 27 g de (cyclopentényl-1-carbonyl)-acétate d'éthyle (II). La conversion est de 40%, le rendement s'élève à 70%. Rf (benzène-éther, 5:1): 0,65. SM.: 182 (15), 136 (14), 110 (20,5), 95 (100), 94 (33), 67 (45), 43 (22,5), 41 (22,5), 31 (30), 27 (13). RMN. (CCl_4): $\delta = 1,26$ et 1,29 (2 t, CH_3 , II A et II B), 2,00 (m , $-\text{CH}_2-$ cyclique en β de $-\text{C}-\text{C}-$, II A + II B), 2,53 (m , $2-\text{CH}_2-\overset{\text{l}}{\underset{\text{l}}{\text{C}}}=\text{C}-$, II A + II B), 3,52 (s , $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COO}-$, II A), 4,13 et 4,17 (2 q, $-\text{COOCH}_2-$, II A et II B), 4,92 (s , $-\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-$, II B), 6,55 et 6,65 (2 t, $-\text{CH}=\text{C}-$, II B et II A) et 11,75 ppm (s , $-\text{OH}$, II B). IR. (CCl_4): 2955 (s), 1730 (s), 1705 (s), 1670 (s), 1647-1628 (m), 1582 (m), 1366 (m), 1292 (s), 1255 (s), 1196 (s), 1170 (s), 1084 (s), 1058 (w), 1032 (w), 946 (w) cm^{-1} . UV. (Et): λ_{max}^{237} ($\epsilon = 7630$) et 281 nm ($\epsilon = 4730$).

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de II: F. 148,2-148,4°. Rf (benzène-éther, 5:1): 0,80. UV. (Et): λ_{max}^{377} nm ($\epsilon = 20020$).



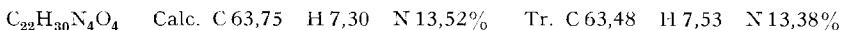
Vinyl-4-heptanol-4 (III). - a) Ethynyl-4-heptanol-4. A une solution d'acétylure de sodium (0,33 mole) dans l'ammoniac liquide (150 ml) préparée à partir d'amidure de sodium obtenu *in situ* (en présence d'une trace de nitrate ferrique) et d'acétylène [17], on ajoute une solution de 34,2 g (0,3 mole) d/heptanone-4 dans 70 ml d'éther absolu. Durant l'introduction (1 h) on laisse barboter un courant d'acétylène et on veille à ce que la température ne dépasse pas 35°. Après avoir introduit lentement 18 g de chlorure d'ammonium on laisse évaporer l'ammoniac. Le résidu est extrait à l'éther et la solution est lavée successivement à l'eau, à l'acide sulfurique dilué et par une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate. Après évaporation du solvant on distille le résidu sous pression réduite: Eb. 61°/13 Torr; obtenu 33,3 g soit 79%. SM.: 140 (0), 98 (6), 97 (100), 77 (4), 69 (4), 55 (19), 53 (4), 51 (3), 43 (11,5), 41 (14), 27 (8). RMN. (CCl_4): $\delta = 0,97$ (2 t, 2 CH_3-), 1,55 (m ,

4-CH₂-) et 2,29 ppm (*s*, -C≡CH). IR. (liquide): 3440 (*s*, large), 3310 (*s*), 2950 (*s*), 2870 (*s*, fine), 2730 (*w*), 2105 (*w*), 1465 (*s*), 1378 (*m*), 1340 (*w*), 1302 (*w*), 1280 (*m*), 1250 (*w*), 1140 (*s*), 1070 (*s*), 1050 (*w*), 1010 (*s*), 975 (*s*), 902 (*m*), 873 (*w*), 855 (*m*), 747 (*w*), 715 (*w*), 650-625 (*s*) cm⁻¹.

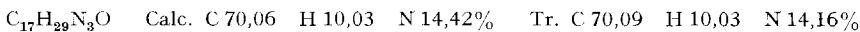
b) *Vinyl-4-heptanol-4 (III)*. A une suspension de 154 g de sulfate d'ammonium dans 1 l d'ammoniac liquide on ajoute rapidement 98,6 g (0,7 mole) d'éthyne-1-4-heptanol-4 puis progressivement (en 160 min) 32,4 g (1,4 at-g) de sodium découpé en fines lamelles. Après évaporation de l'ammoniac on dissout le résidu dans HCl 10% et l'extrait à l'éther. La solution est séchée et concentrée et le résidu examiné par CG. (carbowax 20 M). L'opération de réduction peut être répétée si la proportion de composé acéténique est encore trop importante. Remarquons à ce sujet que les dérivés acéténiques et vinyliques ne sont pas séparés par chromatographie gazeuse sur une phase stationnaire d'huile de silicone alors qu'ils le sont par passage sur carbowax 20 M. La séparation du dérivé vinylique et de l'alcool saturé n'est en revanche possible que sur l'huile de silicone. On obtient 81,5 g (81,5% de la Th.) de vinyl-4-heptanol-4 (III), Eb. 68°/13 Torr. SM.: 142 (0), 115 (4), 100 (6), 99 (100), 81 (9), 71 (4), 57 (41), 55 (15), 51 (4), 43 (24), 41 (9), 39 (4), 29 (10), 27 (10). RMN. (CCl₄): δ = ~0,92 (*m*, 2CH₃-), ~1,4 (*m*, 4-CH₂-) et un système multiplet ABX: -CH=CH₂ à 4,93-5,16 et 5,77 ppm. IR. (liquide): 3460 (*s*, large), 3090 (*w*, fine), 3010 (*w*, fine), 2960-2920 (*s*, large), 2875 (*s*, fine), 1840 (*w*), 1640 (*w*), 1465 (*s*), 1455 (*s*), 1411 (*m*), 1376 (*m*), 1275 (*w*), 1182 (*w*), 1155-1135 (*m*), 1075 (*w*), 955 (*s*), 970 (*s*), 918 (*s*), 874 (*w*), 856 (*m*), 786 (*m*), 760 (*w*), 740 (*w*), 690 (*w*) cm⁻¹.

(*Cyclopentényl-1-carbonyl)-1-propyl-4-heptène-3 (IV)*. On chauffe à reflux (180°) durant 48 h un mélange de 20 g (0,11 mole) de cétoester (II), de 15,5 g (0,11 mole) de dipropylvinylcarbinol (III) et de 0,2 g d'isopropylate d'aluminium. Après distillation et rectification on isole 14,6 g (57%) de cétone IV (Eb. 93-97°/0,01 Torr). SM.: 234 (18), 205 (11), 191 (16), 124 (26), 123 (44), 110 (74), 95 (100), 81 (39), 67 (46), 55 (25), 41 (36). RMN. (CCl₄): δ = 0,86 et 0,90 (*t*, 2CH₃-), ~1,30 (*m*, 3-C-CH₂-C-), ~1,95 (*m*, 3-CH₂-C=C- dans la chaîne), ~2,50 (*m*, -CH₂-CO et 2-CH₂-C=C- cycliques), 5,05 (*t*, -CH=C- dans la chaîne) et 6,58 ppm (*s* large de 5 cps à mi-hauteur, -CH=C- cyclique). IR. (liquide) ν = 3060 (*w*), 2940 (*s*), 2870 (*s*), 1710 (*s*), 1660 (*s*), 1612 (*m*, fine), 1465 (*m*), 1370 (*m*), 1335 (*w*), 1295 (*s*), 1260 (*s*), 1240 (*m*), 1190 (*m*), 1085 (*s*), 1038 (*w*), 1023 (*w*), 972 (*w*), 948 (*w*), 900 (*w*), 739 (*m*) cm⁻¹. UV. (Et): λ_{max} 242 nm (ε: 8300).

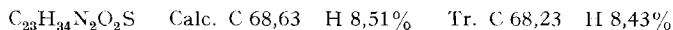
Dinitro-2,4-phénylhydrazone de IV (solvant: Et): F. 78,6-79,0°. Rf (benzène): 0,55. UV. (Et): λ_{max} 379 nm (ε = 15610).



Semicarbazone de IV (solvant: Et-eau): F. 116,0-116,8°. UV. (Et): λ_{max} 266 nm (ε = 23800).



Tosylhydrazone de IV (solvant: méthanol): F. 77,6-78,0°.



Propyl-10-tridécène-9-yne-5-al (VI). - 1. *Epoxydation de la cétone α,β-insaturée IV*. A une solution de 100 mg de (cyclopentényl-1-carbonyl)-1-propyl-4-heptène-3 (IV) dans 1 ml de méthanol on ajoute 0,22 ml de perhydroxyl à 30% et agite durant 30 min. Après addition de 0,11 ml de soude caustique aqueuse à 10% on poursuit l'agitation durant 4 h à la température ordinaire (sur des prélèvements successifs on observe une disparition progressive de la bande d'absorption UV. à 242 nm: cétone α,β-insaturée). Après évaporation à demi-volume, on ajoute de l'eau saturée de sel, on extrait à l'éther, on lave le solvant à l'eau saturée de sel puis on le sèche et l'évapore. On obtient ainsi 98,2 mg (92%) d'époxyde V.

Les caractéristiques suivantes ont été relevées sur un échantillon préalablement purifié par CC. sur gel de silice (benzène): SM.: 250 (<1), 232 (1), 221 (2), 207 (3), 189 (3), 138 (28), 123 (17), 109 (13), 96 (15), 95 (100), 83 (14), 81 (27), 69 (17), 67 (23), 55 (51), 43 (12), 41 (33), 29 (13). RMN. (CCl₄): δ = 0,85 et 0,90 (*t*, 2CH₃-), ~1,45, ~1,90 et ~2,25 (*m*, 9-CH₂-), 3,54 (*s* large de 2 cps à mi-hauteur, -CH=C-) et 5,02 ppm (*t*, -CH=C-). IR. (liquide): 2960-2920 (*s*), 2870 (*s*), 1700 (*s*), 1462-1450 (*m*), 1388 (*m*), 1374 (*m*), 1358 (*w*), 1295 (*m*), 1258 (*w*), 1056 (*m*), 911 (*m*), 871 (*m*), 845 (*m*), 792 (*m*) cm⁻¹.

2. Fragmentation de l' α,β -époxycétoïne V. – a) Via la tosylhydrazone. A une solution refroidie à 0° de 1,1 g d'(époxy-1,2-cyclopentyl-1-carbonyl)-1-propyl-4-heptène-3 (V) dans 10 ml d'un mélange de chlorure de méthylène (6,5 ml) et d'acide acétique glacial (3,5 ml) on ajoute lentement une solution de 0,87 g de tosylhydrazine dans 10 ml du même mélange de solvants, puis on écarte le bain réfrigérant. On observe l'apparition d'une coloration jaune intense qui, lorsque la solution atteint la température ordinaire, s'atténue peu à peu tandis que la quantité théorique d'azote se dégage lentement. Après évaporation du chlorure de méthylène on verse le résidu sur de la glace, neutralise la solution au carbonate et l'extrait à l'éther. On lave le solvant à l'eau saturée de sel, le séche et l'évapore. Le propyl-10-tridécène-9-yne-5-al (VI) obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (benzène). On obtient ainsi 0,380 g (37%) de produit pur. Rf (benzène) : 0,55. SM. : 234 (<1), 205 (4), 191 (9), 173 (3), 163 (7), 135 (4), 125 (9), 107 (4), 95 (9), 91 (11), 83 (67), 69 (100), 57 (12), 55 (66), 43 (14), 41 (41). RMN. (CCl_4) : 0,87 et 0,89 ($2t$, 2CH_3-), ~1,45, ~2,0 (m , $8-\text{CH}_2-$), 2,50 (t , $-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 5,08 (t non résolu, $-\text{CH}=\text{C}-$) et 9,86 cps (t , $-\text{CHO}$). IR. (liquide) : 2960–2930 (s), 2870 (s), 2715 (m), 1722 (s), 1463 (s), 1450 (s), 1430 (s), 1406 (m), 1387 (m), 1375 (m), 1360 (m), 1330 (m), 1120 (w), 1065 (w), 695 (w) cm^{-1} . UV. (Et) : λ_{max} 360 nm (ϵ = 19220).

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de VI (Et). F. 61,4–62,0°. UV. (Et) : λ_{max} 360 nm (ϵ = 19220).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$ Calc. C 63,75 H 7,30 N 13,52% Tr. C 63,42 H 7,34 N 13,65%

b) *Via le produit de condensation VII de l' α,β -époxy-cétone V avec l'amino-1-phénol-2-aziridine. – Condensation:* A une solution refroidie à 0° de 0,338 g d'(époxy-1,2-cyclopentyl-1-carbonyl)-1-propyl-4-heptène-3 (V) dans 10 ml de chlorure de méthylène on ajoute 0,314 g d'amino-1-phénol-2-aziridine. Après 24 h de repos sous N_2 à 0° on verse le mélange sur de la glace, lave la phase organique avec une solution de 10% d'hydrogénocarbonate puis avec de l'eau. Le produit brut obtenu après séchage et évaporation du solvant et chromatographie sur gel de silice (benzène) fournit 0,323 g (65%) de produit VII pur. Rf (benzène) : 0,35. IR. (liquide) : 3090 (w), 3065 (w), 3030 (m), 2960–2920 (s), 2870 (s), 1603 (m), 1495 (m), 1451 (s), 1374 (m), 1295 (m), 1183 (w), 1084–1070 (m), 978 (m), 942 (m), 930 (m), 915 (m), 877 (m), 842 (m), 793 (w), 742 (m), 692 (s) cm^{-1} .

Fragmentation du produit de condensation VII: On chauffe durant 35 min à 100° 0,8 g de l'intermédiaire VII; on observe la formation de styrène et le dégagement régulier de bulles d'azote. Le produit est chromatographié sur gel de silice (benzène). On obtient 0,255 g (50%) de propyl-10-tridécène-9-yne-5-al (VI). Les caractéristiques du produit obtenu sont identiques à celles mentionnées précédemment.

Propyl-10-tridécène-9-yne-5-ol-1 (VII). A une suspension de 30 mg de H_4LiAl dans 5 ml d'éther absolus on ajoute une solution de 374 mg de propyl-10-tridécène-9-yne-5-al (VI) dans 5 ml du même solvant. Après 2 h d'agitation à la température ordinaire on verse sur de la glace, filtre la solution, la sature de sel et extrait à l'éther. On lave la phase organique avec de l'eau saturée de sel, la séche et l'évapore. On obtient 370 mg (98%) de produit brut que l'on purifie par CC. sur gel de silice (benzène-éther sulfurique 5:1). On obtient 243 mg (67%) de propyl-10-tridécène-9-yne-5-ol-1 (VII). Rf (benzène-éther 5:1) : 0,4. SM. : 236 (<1), 221 (<1), 207 (1), 193 (7), 175 (3), 163 (7), 133 (5), 125 (8), 91 (6), 83 (62), 69 (100), 57 (11), 55 (55), 43 (13), 41 (34). RMN. (CCl_4) : 0,87 et 0,89 ($2t$, 2CH_3-), ~1,50 et 2,10 (m , $9-\text{CH}_2-$), 3,54 (t , $-\text{CH}_2-\text{O}$) et 5,14 ppm (t , $-\text{CH}=\text{C}-$). IR. (liquide) : 3330 (s, large) 2980–2900 (s, large), 2860 (s), 1655 (w), 1462 (s), 1449 (s), 1429 (s), 1373 (m), 1329 (m), 1118 (w), 1055 (s), 1026 (m), 976 (w), 929 (w), 888 (w), 735 (w) cm^{-1} .

Propyl-10-tridéca-trans-diène-5,9-ol-1 (IX). A une suspension refroidie à -35–40° de 1,1 g de sulfate d'ammonium dans 15 ml d'ammoniac liquide on ajoute 200 mg d'alcool VIII dissous dans 1 ml d'éther absolu. On ajoute peu à peu 230 mg de sodium en attendant chaque fois la décoloration de la solution bleue. A la fin de l'addition, la coloration persiste et on poursuit l'agitation durant 30 min. On ajoute du chlorure d'ammonium et laisse évaporer lentement l'ammoniac. On verse le résidu sur de l'eau, sature la solution au sel et l'extrait à l'éther. L'extrait est lavé et séché puis le solvant évaporé. On obtient 178 mg (88%) de propyl-10-tridéca-trans-diène-5,9-ol-1 (IX) pur. Rf (benzène-éther, 5:1) : 0,4. SM. : 238 (<1), 209 (<1), 195 (2), 125 (14), 95 (8), 83 (63), 69 (100), 65 (11), 57 (12), 55 (48), 43 (10), 41 (31), 31 (85), 29 (40). RMN. (CCl_4) : 0,87 et 0,89 ($2t$, 2CH_3-), ~1,45 et ~1,95 (m , $9-\text{CH}_2-$), 3,50 (t , $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5,05 (t non résolu, $-\text{CH}=\text{C}-$) et 5,34 ppm (m , $-\text{CH}=\text{CH}-$). IR. (liquide) : 3330 (s, large), 2940–2900 (s, large), 2860 (s), 1655 (w), 1462–1450 (s), 1374 (m), 1253 (w), 1118 (w), 1055 (s large), 962 (s), 885 (w), 848 (w), 795 (w), 735 (w) cm^{-1} .

Acétate de propyl-10-tridéca-trans-diène-5,9-yl-1 (propylure) (X). On agite durant 48 h une solution de 163 mg de propyl-10-tridéca-trans-diène-5,9-ol-1 (IX) dans 165 μl de pyridine absolue et 365 μl d'anhydride acétique pur. On verse ensuite le mélange sur de la glace et l'extract à l'éther. La phase organique est lavée à l'acide chlorhydrique à 10%, au carbonate à 10% et enfin à l'eau saturée de sel jusqu'à neutralité. Après séchage de la solution on évapore le solvant. On obtient 176 mg (92%) de produit brut qui, après chromatographie sur gel de silice (solvent benzène), fournit 114 mg (59%) de propylure (acétate de propyl-10-tridéca-trans-diène-5,9-yl-1). Rf (benzène) : 0,55. SM. : 280 (1,6), 251 (0,5), 237 (2,7), 177 (1,1), 151 (1,1), 125 (17,0), 108 (5,3), 95 (4,8), 83 (65,0), 69 (100), 67 (11,7), 57 (10,6), 55 (42,6), 43 (27,6), 41 (24,4). RMN. (CCl_4): $\delta = \sim 0,9$ (m , 2CH_3-), $\sim 1,45$ (m , $4-\text{CH}_2-$), 1,94 (s , $\text{CH}_3-\text{COO}-$), $\sim 1,95$ (m , $5-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{=\text{C}}}-$), 3,95 (t , $-\text{CH}_2-\text{O}-$) et 5,34 ppm (m , $-\text{CH}=\text{C}-$). IR. (liquide) : 2950–2910 (s , large), 2860 (s), 1735 (s), 1462–1450 (s), 1432 (m), 1381 (m), 1360 (s), 1230 (s), 1118 (w), 1032 (s), 963 (s), 627 (w), 601 (w) cm^{-1} .

Nous remercions vivement la Direction de la maison FIRMENICH & CIE d'avoir autorisé la publication de ce travail. Nous remercions d'autre part les Drs E. PALLUY et B. WILLHALM qui ont mesuré les spectres, et le Dr M. JACOBSON de l'U.S. Dept. of Agriculture (Entomology Research Division – Beltsville, Maryland) qui a vérifié l'activité physiologique de la phéromone synthétique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. A. JONES, M. JACOBSON & D. F. MARTIN, Science 152, 1516 (1966).
- [2] R. S. BERGER, J. M. McGOUGH, D. F. MARTIN & L. R. BALL, Ann. entomol. Soc. Amer. 57, 606 (1964).
- [3] J. LE GALL, «Entomologie appliquée à l'agriculture», Tome 2, Vol. 1, 399, Masson et Cie, Paris 1966.
- [4] K. EITER, E. TRUSCHEIT & M. BONESS, Liebigs Ann. Chem. 709, 29 (1967).
- [5] M. JACOBSON, Science 163, 190 (1969).
- [6] A. BUTENANDT, E. ECKER, M. HOPP & W. KOCH, Liebigs Ann. Chem. 658, 39 (1962).
- [7] G. PATTENDEN, J. chem. Soc. (C), 2385 (1968).
- [8] A. H. COOK & R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. 956 (1934).
- [9] F. C. FROSTICK JR. & C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1350 (1949).
- [10] E. E. ROYALS & D. G. TURPIN, J. Amer. chem. Soc. 76, 5452 (1954).
- [11] M. F. CARROLL, J. chem. Soc. 1940, 704.
- [12] Y. R. NAVES, P. ARDIZIO & B. WOLF, Bull. Soc. chim. France 1957, 1213.
- [13] E. KLEIN & G. OHLOFF, Tetrahedron 19, 1091 (1963).
- [14] A. ESCHENMOSER, D. FELIX & G. OHLOFF, Helv. 50, 708 (1967); J. SCHREIBER, D. FELIX, A. ESCHENMOSER, M. WINTER, F. GAUTSCHI, K. H. SCHULTE-ELTE, E. SUNDT, G. OHLOFF, J. KALVODA, H. KAUFMANN, P. WIELAND & G. ANNER, Helv. 50, 2101 (1967).
- [15] D. FELIX, J. SCHREIBER, K. PIERS, U. HORN & A. ESCHENMOSER, Helv. 51, 1461 (1968).
- [16] M. TANABE, D. F. CROWE, R. L. DEHN & G. DETRE, Tetrahedron Letters 1967, 3739; M. TANABE, D. F. CROWE & R. L. DEHN, ibid. 1967, 3943.
- [17] R. A. RAPHAEL, «Acetylenic Compounds in Organic Synthesis», Butterworths, London 1955.