

SYNTHESES A L'AIDE DE SULFONES (XXXVII).

SYNTHESE DE TROIS PHEROMONES A UNE DOUBLE LIAISON Z : Z, 8-DDA ; Z, 9-DDA ; Z, 9-TDA .

Marc JULIA * et Jean-Pierre STACINO.

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 PARIS CEDEX 05
FRANCE

(Received in France 13 December 1985)

Abstract : The title compounds Z,8-dodecen-1-yl acetate, Z,9-dodecen-1-yl acetate and Z,9-tetradecen-1-yl-acetate have been synthesized in three efficient steps : the reaction mixture from metalated ω -hydroxy sulfones and appropriate aldehydes was quenched with acetic anhydride yielding a diastereoisomeric mixture of 8-acetoxy sulfones. Convergent elimination with powdered sodium hydroxide led to the E vinylic sulfone. Stereospecific hydrogenolysis of the sulfonyl group was carried out with sodium dithionite leading to the unsaturated alcohol (> 99% Z).

Il a récemment été montré que les β -acétoxy sulfones, aisément accessibles à partir d'aldéhydes et de carbanions α -sulfonylés, conduisaient par traitement basique convenable aux sulfones vinyliques E avec des rendements et des stéréosélectivités élevées ¹ ; les deux isomères thréo et érythro formés dans la condensation conduisent en effet de façon convergente au même produit. Il a également été montré ² que l'hydrogénolyse du groupe sulfonyle pouvait être effectuée de façon stéréospécifique, avec rétention de configuration, par le dithionite de sodium. Les sulfones E fournissent ainsi les oléfines Z. La pureté stéréochimique est très élevée.

Les phéromones d'insectes sont un domaine d'application évident pour une telle méthode ^{3,4,5}. Nous avons choisi comme objectifs trois dérivés d'alcools gras insaturés, les acétates de :

- (Z)-dodécène-8 ol-1 : Z, 8-DDA, (phéromone de *Grapholitha molesta*, *G. prunivora* et *G. funebrana*).
- (Z)-dodécène-9 ol-1 : Z, 9-DDA (*Paralobaesia viteana*).
- (Z)-tétradécène-9 ol-1 : Z, 9-TDA (*Spodoptera frugiperda* et *S. littoralis* etc ...)

Ces composés de structures simples demandent à être préparés avec une grande pureté stérique car les composés isomères E inhibent leur action, même à très faible concentration relative. Les méthodes employées devront se prêter à l'extrapolation pour fabriquer aisément les quantités nécessaires à l'emploi dans les champs.

Les synthèses déjà effectuées procèdent :

- soit à partir d'un synthon éthylénique aisément accessible : il s'agira ici du (Z)-hexène3 ol-1 qui a été transformé en 9Z, DDA ^(6,7) (la pureté stérique est de 94 % (voir aussi 21, 22, 23)) ou de suif de boeuf ⁽²⁴⁾ (beef tallow oil) ou de méthyl-1 cyclooctadiène-1.5 ²⁵.
- soit à partir du composé acétylénique correspondant par semihydrogénation ^{4,6,8,9,10,11}. La pureté stérique 97,5% ⁴, 98% ⁹, 99% ⁶, dépend du catalyseur et des conditions (voir aussi 26, 27,31). Une variante très sélective utilise la réduction d'un iodoalkyl acétylène en iodure vinylique Z ³².

* Ces résultats sont extraits de la thèse de J.-P. Stacino, Paris 1982.

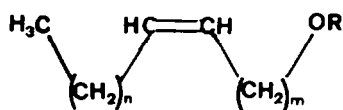
- soit en créant la double liaison entre des synthons convenables, en général grâce à la réaction de Wittig (6,12 abc,31). La pureté stérique peut atteindre 95-97% ^{12c}.

- soit à partir des vinyl cuprates Z très purs stériquement, obtenus par carbométallation de l'acétylène (28).

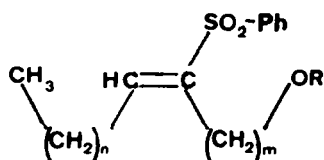
- La métathèse croisée est très efficace mais fournit un mélange Z/E = 60/40 ²⁹.

Une méthode récemment décrite ¹⁷ utilise la séparation facile des époxydes isomères (ainsi que le contrôle stérique des réactions de formation et de réduction de ces époxydes). A partir d'un mélange d'oléfines EZ difficilement séparables le passage par les époxydes permet la séparation et l'obtention d'oléfines de pureté stérique supérieure à 99% Z ou E.

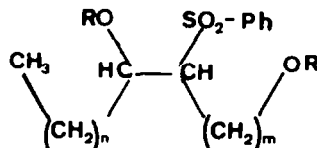
On a utilisé aussi l'inclusion dans des canaux d'urée pour séparer les stéréoisomères (30).



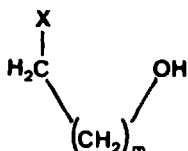
n = 2	m = 7	Z-8	DDA
n = 1	m = 8	Z-9	DDA
n = 3	m = 8	Z-9	TDA



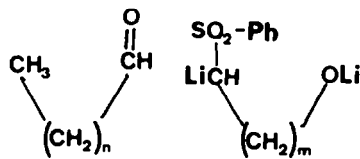
5



4



3



1

2

La méthode aux sulfones peut être appliquée, soit à un aldéhyde gras saturé et une sulfone primaire ω -hydroxylée, soit à un aldéhyde ω -hydroxylé et une sulfone primaire simple. La première voie s'est avérée bien plus commode car les produits de départ sont plus faciles à préparer et le synthon difonctionnel ne demande pas de protection/déprotection.

Les sulfones-alcools 2 ont été obtenues (rendement 90-100%) par condensation du benzène sulfinate de sodium dans le DMF avec les chloroalcools 3 X = Cl convenables ; eux-mêmes obtenus à partir des diols (3, X = OH). La même sulfone alcool 3 m = 7 servira d'ailleurs pour deux des phéromones désirées.

Les sulfones alcools 2 ont été métalées sans protection de la fonction alcool mais avec 2 équivalents de n-butyl lithium ¹⁴. Le mélange réactionnel est traité directement par l'anhydride acétique qui transforme le dianion formé en diacétate 4, R = Ac. Les rendements sont très élevés mais il reste très souvent un peu (10%) de sulfone 2 même si l'on augmente les quantités relatives de base et d'aldéhyde.

L'élimination en sulfones vinyliques a été effectuée sur les diacétoxy sulfones brutes 4, R = Ac (mélanges des deux diastéréoisomères). Dans les conditions initialement utilisées ¹, soude en poudre-dioxane, on observe bien l'élimination convergente mais la fonction acétate terminale est plus ou moins saponifiée ; il suffit cependant de réacétyleur ensuite. Un défaut plus sérieux est que, pendant la longue durée nécessaire à la transformation quasiment totale du produit de départ, la sulfone vinylique E formée 5, R = H ou Ac, s'isomérise partiellement en isomère $\beta\gamma$ plus stable ¹⁵. L'examen de quelques autres solvants a fait préférer l'éther (ou le cyclohexane) et utiliser 1 seul équivalent de soude.

Tableau I : Elimination convergente de 4 R=Ac en 5 R=Ac.

SUBSTRAT	8-DDA									9-DDA						9-TDA			
	Dioxane			Et ₂ O			C ₆ H ₁₂			Dioxane			Et ₂ O			Dioxane			Et ₂ O
eq. NaOH	1	2	4	1	2	4	1	2	4	2	2	4	1	2	4	1	2	4	1,08
Concentration (M)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Temps (h)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	2	4,5	16	18	4,5	36	14	6	16	18
Taux (%) de Transformation	90	100	100	90	100	100	95	100	100	25	75	100	63	88	100	100	100	100	100
Taux (%) de Saponification (a)	10	75	80	15	30	80	45	95	100	0	50	55	40	50	100	40	50	75	40
Taux (%) d'isomérisation (b)	15	30		0	trace	10	0	50	50	0	0	20	0	0	100	0	0	30	0

(a) Le taux de saponification est mesuré par intégration des signaux RMN-CH₂OH et -CH₂-OAC. Il correspond donc à la saponification de la fonction acétate terminale, l'alcool observé étant soit la sulfone vinylique saponifiée, soit l'alcool insaturé.

(b) Le taux d'isomérisation est mesuré par intégration des signaux RMN C = C-H et C = C-CH₂ de la sulfone.

L'hydrogénolyse du reste sulfonyle dans les acétoxysulfones vinyliques 5 a tout d'abord été effectuée dans les conditions expérimentales originalement proposées par Kellogg et al ¹⁶ pour la réduction des cétones c'est-à-dire avec le dithionite de sodium dans le diméthylformamide aqueux en présence de bicarbonate de sodium (qui empêche le milieu de devenir acide). Cette technique donne de très bons résultats ² dans la protonation des oléfines légères. Toutefois avec les sulfones acétates 5, peu solubles, les résultats n'ont pas été très bons. L'alcool aqueux, utilisé aussi pour la réduction des cétones ¹⁸ a donné de meilleurs résultats à condition d'opérer en solution très diluée et de réacétyle par l'anhydride acétique/pyridine à température ordinaire pour compenser une certaine hydrolyse.

La technique en transfert de phase ¹⁹ permet de travailler en milieu plus concentré ; la réaction est plus rapide. Les rendements (dosés) sont très bons mais des pertes sont occasionnées à l'isolement lors de la séparation des produits désirés et d'alcools gras provenant de l'adogen, l'agent de transfert de phase utilisé.

Tableau II : Hydrogénolyse des sulfones vinyliques 5.

<u>5</u>	n	m	Technique	Saponification	Rendement isolé	% Z
				%	%	CPV
2	7	homogène	100	8-DDA, cal. sur <u>5</u> :65	96,5	
1	8	"	100	9-DDA, " <u>2</u> :32	98	
2	7	biphasique	10	8-DDA " <u>1</u> :57	98	
1	8	"	10	9-DDA " <u>1</u> :23	98	
3	8	"	5-10	9-TDA " <u>1</u> :55a	98	

a) 80% par CPV.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2. Les rendements pourraient être améliorés. Les puretés chimiques ont été déterminées par CPV sur colonne capillaire en comparaison avec les authentiques Z et E dans chaque cas ²⁰. Compte tenu de la précision des mesures, on a évalué la pureté stérique comme supérieure ou égale à 98%.

Le Z8-DDA a été essayé sur le carpocapse des prunes *Grapholitha funebrana*. Chez cet insecte l'isomère Z est inhibé par 1% de E. Les résultats obtenus montrent que la pureté stérique Z est supérieure à 99%.

Le Z9-DDA a été essayé sur la *Cochylis* de la vigne. Ici encore les résultats montrent que la pureté en isomère Z est supérieure à 99%.

Le Z9-TDA a été essayé sur *Pandemis reparana* sur pommiers. Dans ce test le taux de capture de mâles a été trouvé égal à celui des témoins or la réactivité serait diminuée par un taux d'isomère E de 0.2%. Le produit est donc Z à au moins 99,8%.

Nous remercions ici encore le Docteur Descoins et ses collègues de l'Institut National de Recherche Agronomique qui ont bien voulu faire effectuer ces essais.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les solvants de réaction et de chromatographie sont distillés et anhydres : pentane et cyclohexane sont distillés sur anhydride phosphorique, le chlorure de méthylène est distillé sur hydruure de calcium, l'éther, le tétrahydrofurane (THF) et le dioxane sont distillés sur le radical-anion de la benzophénone.

Pour les chromatographies sur colonne, nous avons utilisé le gel de silice Merck 60 (70-230 mesh), ou l'alumine neutre Merck 90 (70-230 mesh, activité I).

La "Flash chromatographie" (48) est une chromatographie sur silice Merck 60 (type H), sous dépression de la trompe à eau. On remplit un fritté de silice, puis, après adsorption du produit, on élue avec du pentane contenant des quantités croissantes d'acétate d'éthyle.

Les chromatographies en phase vapeur (cpv) ont été effectuées sur Intersmat IGC 120 FL, ou sur Girdel 30 pour les colonnes capillaires.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur Bruker WH 80MHz ou Cameca 250MHz pour les spectres proton, et sur Bruker WH 90 pour les spectres carbone 13. Le solvant est le chloroforme deutéré, et les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS.

Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés sur Perkin-Elmer 599. On utilise le produit pur sur pastille de chlorure de sodium pour les liquides, et une pastille de KBr pour les solides.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur Varian CH 7 pour les produits purs, et les couplages cpv-masse sur Riber R-10-10.

Les points de fusion ont été pris en tube capillaires ; ils ne sont pas corrigés.

Les analyses centésimales ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du CNRS ou de l'Université Pierre et Marie Curie. La formule $C_{14}H_{22}SO_3$ est mentionnée pour les substances nouvelles ayant fourni des valeurs analytiques différant de moins de 0,5% de la théorie.

Phénylsulfonyl-8 octanol-1 ; 2 m=7.

14,8 g (9.10^{-2} mol) de chloro-8 octanol-1, 57,6 g (0,3 mol) de benzène sulfinate de sodium monohydraté et 0,5 g d'iode de sodium sont chauffés dans 120 ml DMF pendant 42h à 60°C. Après dilution 10 fois à l'eau, extraction par le chlorure de méthylène et lavage à l'eau pour éliminer le DMF restant, on recueille 22,6g (92%) de produit brut qui cristallise partiellement. On filtre sur colonne de 120g d'alumine, élue au chlorure de méthylène, évapore les solvants, et isole 21,9g (90%) de sulfone alcool. On recristallise dans éther/pentane, puis dans l'oxyde d'isopropyle, et obtient la sulfone $\underline{2}$ $F=46^\circ$, $C_{14}H_{22}SO_3$ légèrement jaunâtre.

1H RMN (80MHz) : 3,10(m,2H) ; 3,60(t,7Hz,2H) 1,1-1,9(m,12H) ; 7,5-8,0(m,5H). m/e = 270 faible (M^+) ; 252.

Phénylsulfonyl-9 nonanol-1 ; 2 ; m=8.

28,2g (0,15mol) de chloro-9 nonanol-1, 200 ml DMF, 82g(0,5mol) de benzène sulfinate de sodium anhydre et 1g (6,6mmol) d'iode de sodium sont agités, sous azote, 42h. à 65°C. On dilue dix fois à l'eau, extrait la sulfone au chlorure de méthylène, évapore : rendement 44,1g (103%) d'hydroxysulfone, qu'on recristallise dans l'oxyde d'isopropyle/éther (40/1) 31,6g (74%), $F=49-50^\circ C$. $C_{15}H_{24}SO_3$.

IR : $3200-3400cm^{-1}$, 1450, 1080, 740, 690, 1130 et $1305cm^{-1}$. 1H RMN (80MHz) : δ 3,05(t, J=9Hz, 2H) ; 3,4 à 3,7(m,2H) ; 1,0 à 1,9(14H) ; 7,5 à 8,0(m,5H). m/e = $284(M^+)$; 266 ; 143.

Condensation des sulfone-alcools et des aldéhydes

36,8 mmol de sulfone $\underline{2}$ m=7 ou m=8, sous azote, sont dissoutes dans 150 ml de THF. A $-60^\circ C$, on ajoute 80 mmol (2,18 eq) d'une solution 1,6M de n-Butyl lithium dans l'hexane (50ml) et agite 1h la suspension jaune, en laissant la température s'élever jusqu'à environ $-15^\circ C$. On refroidit ensuite à $-50^\circ C$, ajoute 44 mmol (1,2eq) d'aldéhyde distillé et agite 2h à $-30^\circ C$.

On ajoute ensuite 11 ml (116 mmol ; 3,2 eq) d'anhydride acétique et agite 15h à température ambiante. On hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait au chlorure de méthylène, lave à neutralité, sèche et évapore les solvants. On obtient ainsi une huile que l'on utilise directement, sans purification.

a) Benzènesulfonyl-8 dodécane diol-1,9 diacétate ; 4 n=2, m=7, R=Ac.

CCM : silice ; CH_2Cl_2 /AcOEt 70/30 ; rf = 0,3 et 0,4. IR : $3500cm^{-1}$; $3060cm^{-1}$; $1725cm^{-1}$; $1240cm^{-1}$; F 1150° et $1305cm^{-1}$.

1H RMN (80MHz) : δ 5,1 à 5,4(2m, 1H) ; 3,10(t,4Hz : d,1Hz, érythro) ; 3,35(m, thréo) ;

4,10(t,5H) ; 1,80 et 1,90(2s,3H : érythro et thréo) ; 2,05(s,3H) ; 0,8 à 2,0(m,19H) ; 7,5 à 8,0(m,5H) ; thréo/érythro 50/50. m/e = 306.

b) Benzènesulfonyl-9 dodecane diol-1,10 diacétate ; 4 n=1, m=8, R=Ac.

CCM : rf = 0,45 et 0,57 ; un peu de sulfone $\underline{2}$ m=8. IR : f 3480 ; 3060cm⁻¹ ; F 1725, F 1240. F 1140 et 1300cm⁻¹ ; 1445cm⁻¹.

¹H RMN (250MHz) : δ 5,10(d,10,5Hz ; t,3Hz : thréo) ; 5,28(t,6Hz ; m, érythro) ; 3,1 à 3,5(2m,-1H:thréo et érythro) ; 4,05(t,7Hz,2H) 1,83 et 1,92(2s,3H : thréo et érythro) ; 2,05(s,3H) ; 0,90 (t,6,5Hz,3H) ; 1,1 à 2,2(m,16H) ; 7,5 à 8,0(m,5H). Thréo/érythro = 50/50. m/e = 306.

c) Benzenesulfonyl-9 tetradecanediol-1,10 diacétate ; 4 n=3, m=8, R=Ac.

IR : f 3500cm⁻¹ ; F 1150 et 1305cm⁻¹ ; f 3060cm⁻¹ ; F 1720 et 1240cm⁻¹.

¹H RMN (80MHz) : δ 5,1 à 5,5(2m,1H : Thréo-érythro) ; 3,2 à 3,6(2m,1H) ; 4,07(t,7Hz,2H) ; 1,82 et 1,92(2s,3H : Thréo et érythro) ; 2,05(s,3H) ; 0,90(m,3H) 1,1 à 1,9(m) ; 7,05 à 8,0(m,5H) : thréo/érythro = 50/50. m/e : 334.

Vinylsulfones 5

L'acétoxy sulfone 4 (10⁻³ mol) est dissoute dans 5ml dioxanne ou dans 10ml d'éther anhydre. On ajoute la soude pulvérisée et agite à température ambiante pendant une nuit. On hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait au chlorure de méthylène, lave à neutralité, sèche et évapore les solvants. On purifie par chromatographie sur silice (chlorure de méthylène/acétate d'éthyle 80/20). Les taux de saponification et d'isomérisation sont évalués en RMN. Le mélange ainsi obtenu de sulfones alcool et acétate est purifié par flash-chromatographie sur silice.

Phénylsulfonyl-8 dodecène-8E ol-1 acétate ; 5 R=OAc, n=2, m=7.

¹H RMN (80MHz) : ppm 6,97(t,7,5Hz,1H) ; 2,03(s,3H) ; 4,06(t,7Hz,2H) ; 0,95(t,7Hz,3H) ; 1,1 à 1,8(m,12H) ; 1,9 à 2,3(m,4H) ; 7,5 à 8,0(m,5H). m/e = 366(M⁺) 303, 210, 165, 143. C₂₀H₃₀SO₄.

Phénylsulfonyl-9 dodecène-9E ol-1 ; 5 R=H, n=1, m=8.

¹ RMN (80MHz) : ppm 6,92(t,7,5Hz,1H) ; 2,1 à 2,3(m,4H) ; 3,75(t,6,5Hz) ; 0,8 à 1,8(m,15H) ; 7,5 à 8,1(m,5H). m/e = 324 (M⁺), 294, 291, 165, 164, 143. C₁₈H₂₈SO₃.

L'acétate correspondant :

¹H RMN (80MHz) : ppm 6,92(t,7,5Hz,1H) ; 2,1 à 2,3(m,4H) ; 4,08(t,6,5Hz,2H) ; 2,06(s,3H) ; 0,8 à 1,8(m,15H) ; 7,5 à 8,0(m,5H). m/e = 366(M⁺), 334, 331, 306, 299, 165, 143. C₂₀H₃₀SO₄.

Phénylsulfonyl-9 tétradecène-9E ol-1 ; 5 R=H, n=3, m=8.

¹H RMN (80MHz) : ppm 6,95(t,7,5Hz,1H) ; 3,65(t,6,5Hz,2H) ; 2,0 à 2,2(m,4H) ; 0,8 à 1,8(m,19H) ; 7,5 à 8,0(m,5H). m/e = 352(M⁺), 322, 193, 143. C₂₀H₃₂SO₃.

Le dérivé acétylé correspondant :

¹H RMN (80MHz) : ppm 6,95(t,7,5Hz,1H) ; 4,10(t,6Hz,2H) ; 2,10(s,3H) ; 0,9 à 1,8(m,19H) ; 2,0 à 2,2(m,4H) ; 7,5 à 8,0(m,5H). m/e = 394(M⁺), 143. C₂₂H₃₄SO₄.

Hydrogénolyse des sulfones vinyliques

Réduction en milieu homogène : 1mmol de sulfone vinylique est dissoute dans 50 ml d'éthanol et 50 ml d'eau, sous azote. On ajoute 1,30g (7,5eq) de dithionite de sodium et 1,43g (13,3eq) d'hydrogène-carbonate de sodium et porte au reflux 16 h. On extrait par deux fois au chlorure de méthylène, lave à neutralité, sèche sur sulfate de magnésium et évapore les solvants. On chromatographie sur silice (éluant pentane/acétate d'éthyle 90/10) et isole l'alcool insaturé.

Réduction en transfert de phase : 1mmol de sulfone vinylique est dissoute dans 5ml de cyclohexane sous azote, on ajoute 5ml d'eau et 1g (2eq) d'Adogen. On chauffe 2 fois 2h au reflux avec 2 fois (0,35g (2eq) Na₂S₂O₄ et 0,42g (5eq) NaHCO₃. On décante ; extrait par deux fois au cyclohexane, lave à l'eau, sèche sur colonne de silice (pentane, acétate d'éthyle 90/10). Les rendements sont portés dans le tableau 2.

Acétylation des alcools insaturés.

L'alcool (10mmol) est dissout dans 15ml de pyridine distillée. On ajoute 4,7ml (5,1g ; 5 eq) d'anhydride acétique en solution dans 10ml de pyridine. On agite 4h à température ambiante, hydrolyse à l'eau glacée, extrait par 3 fois au pentane, lave 2 fois à l'acide sulfurique N glacé, 1 fois à l'hydrogénocarbonate de sodium puis à l'eau, sèche et évapore les solvants. On distille les acétates obtenus dans un appareil à boules, sous 0,1mmHg environ.

Les acétates insaturées ont été comparés à des échantillons authentiques et aux données de la

littérature. 25

- 8-DDA, acétoxy-1 dodécène-8Z ; ^1H réf. 11 ; ^{13}C réf. 33.
 9-DDA, acétoxy-1 dodécène-9Z ; ^1H réf. 23, 32.
 9-TDA, acétoxy-1 tétradécène-9Z ; ^1H réf. 32.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Julia, M. Launay, J.P. Stacino et J.N. Verpeaux, *Tetrahedron Letters*, **23**, 2465 (1982).
- 2 J. Bremner, M. Julia, M. Launay et J.P. Stacino, *ibid.* **23**, 3265 (1982).
- 3 R. Rossi, *Synthesis*, 817 (1977).
- 4 C.A. Henrick, *Tetrahedron*, **33**, 1845 (1977).
- 5 K. Mori, M. Uchida, M. Matsui, *Tetrahedron*, **33**, 385 (1977).
- 6 D. Samain, Thèse Paris VI (1978)
- 7 R. Rossi, *Chim. Ind.*, **60**, 652 (1978).
- 8 M. Schwarz, R.M. Waters, *Synthesis*, 567 (1972).
- 9 G. Holan, D.F. O'Keefe, *Tetrahedron Letters*, 673 (1973).
- 10 a) C.C. Leznoff, T.M. Fyles, *Chem. Commun.*, 251 (1976).
 b) C.C. Leznoff, T.M. Fyles, J. Weatherstone, *Can. J. Chem.*, **55**, 1143 (1977).
- 11 K. Mori, M. Uchida, M. Matsui, *Tetrahedron*, **33**, 385 (1977).
- 12 a) H.J. Bestmann, W. Stansky, *Synthesis*, 784 (1974).
 b) H.J. Bestmann, W. Stansky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.*, **108**, 3582 (1975).
 c) H.J. Bestmann, P. Range, R. Kunstmann, *Chem. Ber.*, **104**, 65 (1971).
- 13 T.D. Perrine, *J. Org. Chem.*, **18**, 1356 (1953).
- 14 M. Julia, D. Uguen et A. Callipolitis, *Bull. Soc. Chim., France*, 519 (1976).
- 15 J. Hine, S. Linden, A. Wang et V. Thiagarajan, *J. Org. Chem.*, **45**, 2821 (1980).
- 16 J.G. de Vries, T.J. van Bergen et R.M. Kellogg, *Synthesis*, 246 (1977) ; J. de Vries et R.M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **45**, 4126 (1980).
- 17 A.G. Martinez et M.O. Ruiz, *Synthesis*, 663 (1983).
- 18 H. Minato, S. Fujie, K. Okuma et M. Kobayashi, *Chem. Letters*, 1091 (1977) ; voir aussi C.K. Dien et M.E. Hitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1987 (1956).
- 19 F. Camps, J. Coll. et M. Riba, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1080 (1979).
- 20 Nous remercions ici encore le Dr Descoins, Directeur du laboratoire des Médiateurs Chimiques (CNRS-INRA), Madame Gallois pour les échantillons authentiques des isomères Z et E des trois phéromones, la station de Colmar pour le test de Z8 DDA, celle de Bordeaux pour celui de Z9 DDA.
- 21 A. Yamamoto, T. Ishibara, K. Taguchi, Shin-Etsu, *Chem. Ind. Co., E.P.* 38052I *Chem. Abstr.*, **96**, 85035v (1982).
- 22 R. Rossi, A. Carpita, L. Gaudenzi et M.G. Quirici, *Gazz. Chim., Ital.*, **110**, 237 (1980).
- 23 D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini et A. Umani-Ronchi, *J. Org. Chem.*, **45**, 3227 (1980).
- 24 N.A. El-Rabbat et H.K. Mangold, *Z. Naturforsch.*, **35C**, 982 (1980) ; *Chem. Abstr.*, **94**, 152980 (1981).
- 25 G.A. Tolstikov, V.N. Odinkov, M.J. Galeeva, R.S. Bakeeva et V.R. Akhunova, *Tetrahedron Letters*, 4851 (1979).
- 26 T. Zhong et G. Lin, Huaxua Xuebao, **40**, 381 (1982) ; *Chem. Abstr.*, **97**, 72133, (1982).
- 27 L.I. Zhakarkin, G.G. Zhigareva et E.A. Petrushkina, *Izv. Akad. Nauk, URSS, Ser. Khim.*, 2131 (1981) ; *Chem. Abstr.*, **96**, 34951 (1982).
- 28 M. Gardette, A. Alexakis et J.F. Normant, *J. Chem. Ecol.*, **9**, 225 (1983).
- 29 J. Levisalles et D. Villemin, *Tetrahedron*, **36**, 3181 (1980).
- 30 G. Leadbetter et J.R. Glimmer, *J. Chem. Ecol.*, **5**, 101 (1979).
- 31 W.L. Roelofs, A. Comeau et M. Selle, *Nature*, **224**, 723 (1969).
- 32 D. Michelot, *Synthesis*, 130 (1983).
- 33 A. Barabas, A.A. Botar, A. Gocan et F. Hodosan, *Tetrahedron*, **34**, 2191 (1978).