## FRAGMENTATION DE DIHYDRO-4,7 DIOXEPINES-1,3 PAR LE BUTYLLITHIUM : GENERATION IN SITU DE DIENOLATE.

G. DEMAILLY, J.B. OUSSET and C. MIOSKOWSKI

Ecole Nationale Supérieure de Chimie

ERA du CNRS n° 687, Université Louis Pasteur

67008 STRASBOURG, France

<u>Summary</u>: Crotonaldehyde enolate was obtained from the fragmentation of 4,7-dihydro 1,3-dioxepins by butyllithium.

La transformation d'un groupement fonctionnel en un autre est une opération importante en chimie de synthèse : les cétals, généralement utilisés comme groupements protecteurs de cétones et d'aldéhydes (1) peuvent également conduire à divers types de réactions en présence d'acides de Lewis (2) ou par action d'organométalliques (3).

Les dioxolanes, par exemple, donnent des réactions de substitution  $^{(4)}$  (voie a) ou de fragmentation  $^{(5,6)}$  (voies b et c).

Ces réactions ont trouvé diverses applications pour la synthèse d'énolates  $^{(5)}$ , d'oléfines  $^{(6)}$  et dans la chimie des sucres  $^{(7)}$ . Dans le cadre de notre étude de la réactivité des cétals avec les organolithiens  $^{(8)}$ , la fragmentation des dioxolanes aromatiques par le butyllithium a particulièrement retenu notre attention (voie c); WHITHAM et coll.  $^{(9)}$  ont montré que cette réaction est concertée ( $\Pi$  2s + $\Pi$  4s) et qu'elle permet la synthèse stéréospécifique d'oléfines substituées. Nous nous sommes intéressés à la réactivité de dihydro-4,7 dioxépines-1,3  $\underline{1}$  facilement accessibles à partir d'un aldéhyde et du butène-2 diol-1,4 commercial. Soumis à l'action du butyllithium, ces composés ne conduisent pas à une fragmentation analogue à celle de WHITHAM avec arrachement du proton acétalique et formation de butadiène (réaction ( $\Pi$  4s + $\Pi$  4s ) interdite par les règles de sélection  $^{(10)}$ ) mais à la formation exclusive du diénolate  $\underline{3}$  et du carbinol 4.

Le diénolate 3 est obtenu habituellement à partir de l'aldéhyde crotonique avec des rendements modestes  $(40-50\$)^{(11)}$ . Dans notre cas cette fragmentation permet de générer l'intermédiaire 3 de façon pratiquement quantitative. Par action de chlorosilanes, nous avons obtenu les éthers sily-lés correspondants, qui sont des réactifs importants en synthèse  $^{(12)}$ . L'alky-lation de l'énolate 3 par un équivalent de bromure de benzyle conduit à un mélange de produits de mono-et de dialkylation; l'utilisation d'un excès de bromure donne le produit de dialkylation avec un rendement de 85\$  $^{(13)}$ .

## Mode opératoire:

A 2 mmoles de cétal dans 10 ml de THF à  $-78\,^{\circ}$ C on ajoute 4 mmoles de butyllithium. L'agitation est maintenue pendant 1h à  $-78\,^{\circ}$ C puis 1h à température ambiante. On ajoute ensuite successivement l'électrophile et 2 ml d'HMPT en agitant 3h à température ambiante.

## Références:

- T.W. GREENE, Protective group in organic synthesis, Ed. Wiley-Interscience 1981.
- A. GHRIBI, A. ALEXAKIS, J.F. NORMANT, Tetrahedron Letters 3075,3079 (1984) et réf. citées.
- 3. C.H. HEATHCOCK, J.E. ELLIS, R.A. BADGER, J. of Heterocyclic Chem. 139 (1969)
- 4. -C. BLANBERG, A.O. VREUGDENHIL, T. HOMSMA, Rec. Trav. Chim. 72 355 (1963)
  -M.F. SHOSTAKOVSKII, A.S. ATAVIN, S.A. TROFINOV, Zh. Obshch. Khem. 34,
  2088 (1964)
  - -A. FEUGEAS, Bull. Soc. Chim. France 2568 (1963)
  - -R.A. MALLORY, S. ROVINSKI, F. KOHEN, I. SCHEER, J. Org. Chem.  $\underline{32}$  1417 (1967)
- 5. T.L. HO, Synth. Commun. 769 (1983)
- 6. -K.D. BERLIN, B.S. RATHORE, M. PETERSON, J. Org. Chem. <u>30</u> 226 (1965)
  -P.S. WHARTON, G.A. HIEGEL, S. RAMASWAHI, J. Org. Chem. 29 2441 (1964)
- 7. Y. CHAPLEUR, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 141 (1983)
- 8. C. MIOSKOWSKI, S. MANNA, J.R. FALCK, Tetrahedron Letters 519 (1984)

- 9. J.N. HINES, M.J. PEAGRAM, E.J. THOMAS, G.H. WHITHAM, J.C.S. Perkin I, 2332 (1973)
- 10. R.B.WOODWARD, R. HOFFMANN, Angew. Chem. Internat. Ed. 816 (1969)
- 11. I. FLEMING, J. GOLDHILL, I. PATERSON, Tetrahedron Letters 3205 (1979) Société des Usines Chimiques Rhône Poulenc Brevet français ext. 88, 358; Chem. Abs. 68, 49 733 (1968)
- 12. -I. FLEMING, J. GOLDHILL, I. PATERSON, Tetrahedron Letters 3205,3209 (1979)
  - -K. YAMAMOTO, S. SUZUKI, J. TSUJI, Chem. Lett. 649 (1978) -G.A. KRAUS, H. SUGIMOTO, Tetrahedron Letters 3929 (1977)
- 13. -S.A.G. de GRAFF, P.E.R. DOSTERHOFF, A. van der GEN, Tetrahedron Letters 1653 (1974)
  - -M.E. TRAN HUU DAU, M. FETIZON, N. TRONG ANH, Tetrahedron Letters  $851,853 \ (1973)$

(Received in France 20 July 1984)