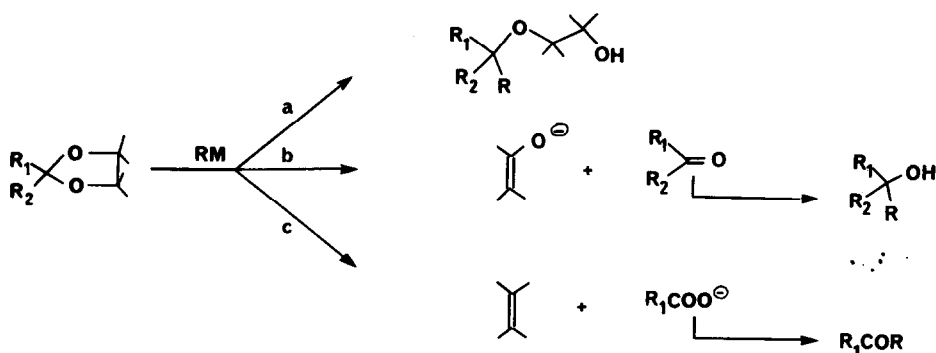


FRAGMENTATION DE DIHYDRO-4,7 DIOXEPINES-1,3 PAR LE BUTYLLITHIUM :
 GENERATION IN SITU DE DIENOLATE.

G. DEMAILLY, J.B. OUSSET and C. MIOSKOWSKI
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie
 ERA du CNRS n° 687, Université Louis Pasteur
 67008 STRASBOURG, France

Summary : 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 cétales, 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).



(4)			
a	R ₁ = R ₂ = alkyl, H	RM = RMgBr	
(3,5)			
b	R ₁ = R ₂ = alkyl	RM = RLi	
(6)			
c	R ₁ = aryl R ₂ = H	RM = RLi	

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 silylés correspondants, qui sont des réactifs importants en synthèse⁽¹²⁾. L'alkylation 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°C on ajoute 4 mmoles de butyllithium. L'agitation est maintenue pendant 1h à -78°C puis 1h à température ambiante. On ajoute ensuite successivement l'électrophile et 2 ml d'HMPT en agitant 3h à température ambiante.

Références:

1. T.W. GREENE, Protective group in organic synthesis, Ed. Wiley-Interscience 1981.
2. 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. Khim. 34, 2088 (1964)
-A. FEUGEAS, Bull. Soc. Chim. France 2568 (1963)
-R.A. MALLORY, S. ROVINSKI, F. KOHEN, I. SCHEER, J. Org. Chem. 32 1417 (1967)
5. T.L. HO, Synth. Commun. 769 (1983)
6. -K.D. BERLIN, B.S. RATHORE, M. PETERSON, J. Org. Chem. 30 226 (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)