

ADDITION CONJUGUEE DE DERIVES LITHIES DE DITHIANNE-1,3 AUX ALDEHYDES $\alpha\beta$ ETHYLENIQUES

L. WARTSKI et M. EL BOUZ
 GR 12 du CNRS, 2, Rue H. Dunant, BP 28, 94320 Thiais, France

(Received in France 10 December 1981)

Abstract—In order to synthesize γ carbonyl aldehydes which are interesting precursors in organic synthesis, we examine the action of masked acylanions, the lithiated derivatives from 1,3 dithiane **1a** and 2-phenyl-1,3-dithiane on selected unsaturated aldehydes: crotonaldehyde **2**, cinnamaldehyde **3** 3-methyl butenal **4** and methacrolein **5**. In THF **1a** leads with the four aldehydes to allylic alcohols. However **1b** gives products resulting both from C=C and C=O additions. Using THF-HMPA, we show that C=C addition is generally enhanced. Furthermore, in all cases examined C=C and C=O addition take place under kinetic control: the regioselectivity observed can be interpreted by repulsive interactions due to the substrate and the reagent structure as well as lithium-carbonyl compound interactions.

L'addition conjuguée de réactifs carbanioniques est aisément réalisée sur les cétones $\alpha\beta$ éthyléniques¹ tandis qu'avec les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques, sauf dans quelques cas² l'addition sur le carbonyle est généralement prédominante.³

Cependant, nous avons pu réaliser l'addition conjuguée de dérivés lithiés d'arylacétonitriles aux aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques en utilisant soit un milieu tel que le THF-HMPT à basse température⁴ soit le THF seul à température plus élevée.⁵ Ces résultats ont confirmé des résultats antérieurs du laboratoire montrant l'importance de l'effet de milieu sur la régiosélectivité de la condensation de réactifs carbanioniques sur des cétones $\alpha\beta$ éthyléniques.⁶

Parallèlement à ces travaux, des observations analogues concernant l'action d'équivalents d'acyle, les dérivés lithiés de dithianes sur des cyclohexen-2ones ont été décrites.⁷⁻⁹

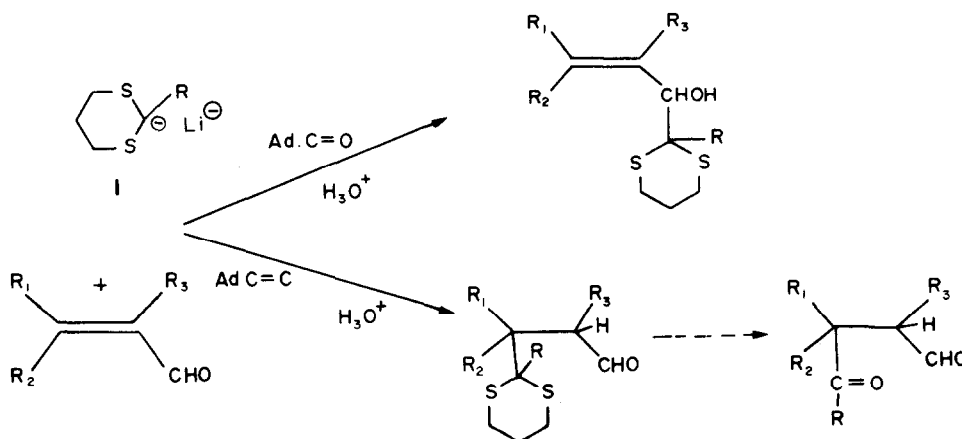
Il nous a donc paru intéressant d'examiner la réactivité de ces équivalents d'acyle vis à vis d'aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques. L'addition conjuguée doit permettre d'accéder aux aldéhydes γ carbonylés, précurseurs inté-

ressants de produits naturels ou d'intérêt pharmaceutique.

Notons qu'à notre connaissance la réaction de ce type d'anions sur les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux et ne conduit qu'à l'addition sur le carbonyle.¹⁰ Cependant Taschner et Kraus ont postulé lors de l'addition du (furyl-2)-2 dithiane-1,3 sur le crotonaldéhyde le produit d'addition conjuguée comme intermédiaire réactionnel.¹¹ Tout récemment, après la parution de nos premiers travaux,¹² Braun et coll. ont observé l'addition conjuguée de l'anion lithié dérivant du carbométhoxy-2 dithiane-1,3 sur le crotonaldéhyde et le cinnamaldéhyde.¹³

Afin de préciser les différents facteurs qui déterminent la régiosélectivité de la condensation d'anions lithiés dérivés du dithiane-1,3 sur les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques, on a choisi d'étudier les réactifs **1a** ($R = H$) et **1b** ($R = Ph$) de structure différente.¹⁴ vis à vis du crotonaldéhyde **2** ($R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$) du cinnamaldéhyde **3** ($R = Ph$, $R_2 = R_3 = H$) du méthyl-3 butenal **4** ($R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = H$) et de la méthacroléine **5** ($R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$).¹²

Le schéma est le suivant:

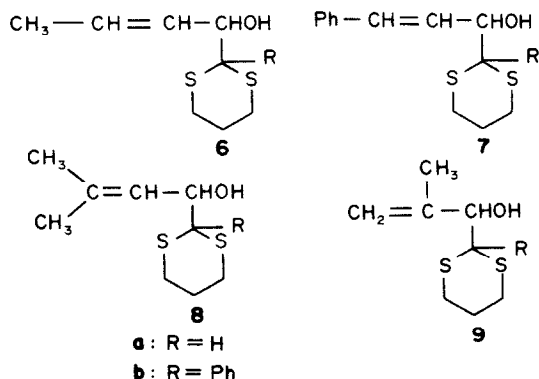


Les réactions ont été effectuées dans deux milieux: le THF et le mélange THF-HMPT (80-20). Dans le THF les interactions anion-lithium et lithium-carbonyle de l'aldéhyde $\alpha\beta$ éthylénique peuvent être envisagées. On sait que cette dernière interaction favorise l'addition sur le carbonyle.^{15a} Dans le THF-HMPT les deux types d'interaction sont fortement défavorisés ce qui peut privilégier l'addition conjuguée.^{15b}

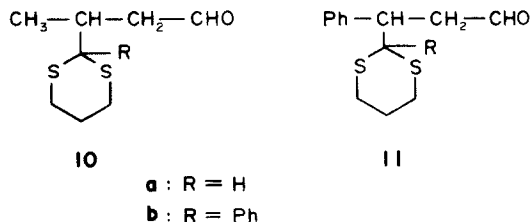
Afin de rationaliser les résultats obtenus nous avons déterminé dans quelle mesure le contrôle cinétique de ces condensations est assuré.

Nature et identification des produits formés

Les produits résultant de l'addition sur le carbonyle sont, après hydrolyse les alcools allyliques dithiannyles 6-9.



Les produits résultant de l'addition conjuguée sont, après hydrolyse les aldéhydes γ dithiannyles 10-13.

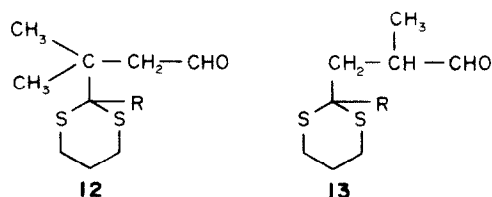


Les différents composés ont été isolés du mélange réactionnel (sauf 11a et 12a) et identifiés par IR, ¹H NMR et spectrométrie de masse.

Reaction de 1a et 1b avec les aldéhydes 2-5: contrôle cinétique—contrôle thermodynamique

En milieu THF. Les réactions sont effectuées à -78°C dans le THF par condensation de 1a et de 1b, préparés selon Seebach,¹⁶ sur les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques 2-5. Elles sont bloquées à basse température par addition d'une solution saturée de NH₄Cl.

Les résultats obtenus sont portés au tableau 1:



Avec 1a, quels que soient les aldéhydes utilisés 2-5 les seuls produits obtenus sont les alcools allyliques 6a-9a avec 70 à 85% de rendement. L'action de 1b sur les aldéhydes 2, 3 et 5 conduit à la formation des composés résultant de l'addition conjuguée et de l'addition sur le carbonyle tandis qu'avec 4 seule cette dernière est observée. Les rendements sont de l'ordre de 70-80%. Dans tous les cas le complément à 100% est formé de dithiane de départ et de polymères.

Il est connu que la transformation d'alcooates allyliques lithiés en énolates lithiés est réalisable dans le cas des α énonés sous contrôle thermodynamique.^{9,17,18} Nous avons également montré que cette transformation est possible avec les alcooates allyliques lithiés résultant de l'action des dérivés lithiés d'arylacétonitriles sur les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques.⁵

Nous avons donc examiné si ce processus pouvait être généralisé aux alcooates issus des réactifs 1a et 1b.

L'alcool 6a traité par le *n*BuLi à -78° dans le THF, puis porté 2 heures à 20°, est retrouvé inchangé après hydrolyse. Dans des conditions analogues on observe que le rapport des composés obtenus par action de 1b sur les aldéhydes 2 et 5 est identique à celui observé à -78°. On peut donc conclure qu'aussi bien dans le cas de 1a et de 1b les condensations sont effectuées sous contrôle cinétique. Les résultats relatifs à 1b diffèrent de ceux d'Ostrowsky et Kane⁹ qui ont observé l'addition conjuguée de ce réactif sur la cyclohepténone dans le THF sous contrôle thermodynamique. Ceci s'explique aisément, puisqu'il est connu que les alcooates tertiaires sont moins stables que les alcooates secondaires.¹⁹

En milieu THF-HMPT. A 1a et 1b préparés au sein du mélange THF-HMPT (80-20) à -78° on additionne les aldéhydes 2-5. Après traitement habituel les résultats obtenus sont relevés dans le Tableau 2.

On remarque que l'addition de HMPT au milieu réactionnel a pour effet de favoriser l'addition conjuguée dans le plupart des cas. Avec 1a l'addition conjuguée, notable avec le crotonaldéhyde 2 et la méthyl acroléine 5, est plus faible avec le cinnamaldéhyde 3; dans le cas du méthyl-3 buténal 4 seule l'addition sur le carbonyle est observée. Avec 1b l'addition conjuguée est pratiquement exclusive avec les aldéhydes 2 et 5; avec 3 elle est encore importante, cependant avec 4 elle devient plus faible (rappelons que dans ce cas elle n'est pas observée dans le THF seul).

Tableau 1. Action de 1a et de 1b sur les aldéhydes 2-5 dans le THF à -78° pendant 30 mn

Ad C=C/Ad C=O	CH ₃ CH=CH-CHO	Ph-CH=CH-CHO	CH ₃ C=CH-CHO CH ₃	CH ₃ CH ₂ -C-CHO
	2	3	4	5
1a	<5/95	<5/95	<5/95	<5/95
1b	35/65	15/85	<5/95	35/65

Tableau 2. Action de 1a et 1b sur les aldéhydes 2-5 dans le THF-HMPT (80-20) à -78° pendant 30 mn

Ad C=C/Ad C=O	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$	Ph-CH=CH-CHO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C=CH-CHO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-C-CHO} \end{array}$
	2	3	4	5
1a	45/55	25/75	<5/95	55/45
1b	>95/5	65/35	35/65	>95/5

Nous avons également examiné le problème du contrôle cinétique de ces condensations en précisant la stabilité des alcoolates lithiés en milieu THF-HMPT.

A 6a traité comme précédemment par le *n*BuLi à -78° dans le THF, on ajoute 4 équivalents de HMPT à -78°. Après 60 mn de contact à -78° et hydrolyse, seul l'alcool allylique 6a est isolé. De plus, le rapport des produits 13a/13b obtenus par action de 1a sur la méthacroléine en milieu THF-HMPT n'évolue pas lorsqu'on prolonge le temps de la condensation et qu'on élève la température du mélange réactionnel.

On a réalisé le même type d'expérience avec 9b seul et avec le mélange des produits 13b et 9b. Là encore on ne constate aucune évolution en présence de HMPT.

Aussi bien les produits résultant de l'addition conjuguée que ceux résultant de l'addition sur le carbonyle sont obtenus sous contrôle cinétique avec les deux réactifs 1a et 1b. L'addition de HMPT au milieu réactionnel s'avère donc indispensable pour augmenter de façon notable les rendements en produits résultant de l'addition conjuguée.

DISCUSSION

Puisque nous avons montré, que pour toutes les condensations réalisées par action de 1a et 1b sur les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques 2-5, le contrôle cinétique est assuré dans les deux milieux examinés le THF et le mélange THF-HMPT, il est donc possible de préciser les différents facteurs qui influencent la régiosélectivité observée.

Il est connu que l'addition conjuguée d'organolithiens aux cétones $\alpha\beta$ éthyléniques est favorisée d'une part, quand l'encombrement du carbone C_1 du substrat devient important et d'autre part, quand la taille du réactif nucléophile augmente.^{21,20,21} Il a été également observé que l'encombrement de C_3 des cétones et des aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques défavorise l'addition conjuguée.^{2a,21,21} Un troisième effet à prendre en considération est la possibilité de complexation du cation Li^+ par le carbonyle de l'aldéhyde $\alpha\beta$ éthylénique qui privilégie l'addition sur le carbonyle.^{15a}

Enfin, récemment Lefour et Flament²² ont montré par des calculs, l'importance des interactions répulsives lors de l'attaque de l'acroléine par l'ion hydrure H^- . Ces répulsions dues aux interactions entre orbitales occupées du nucléophile et de l'électrophile défavorise plus l'addition sur le carbonyle que l'addition conjuguée. En particulier l'addition conjuguée doit être d'autant plus favorisée que le nucléophile comporte un plus grand nombre d'orbitales occupées.²³

Il est donc nécessaire de prendre en considération l'ensemble de ces facteurs pour interpréter la réactivité de 1a et 1b sur les aldéhydes que nous avons étudiés.

Les résultats obtenus dans le THF concernant 1a

montrent que le facteur prédominant est la complexation du lithium par le carbonyle de l'aldéhyde $\alpha\beta$ éthylénique.

Des proportions relativement plus importantes d'addition conjuguée sont observées dans le cas de 1b avec 2 et 5. Pour ces deux aldéhydes le carbone 3 est peu encombré et l'addition conjuguée n'est pas gênée. De plus, les interactions répulsives au niveau de carbonyle doivent être plus notables avec 1b qu'avec 1a et de ce fait, suffisantes pour contrebalancer l'effet de la complexation du lithium.

Dans le THF-HMPT la complexation du carbonyle de l'aldéhyde $\alpha\beta$ éthylénique est très défavorisée. 1a donne avec 2 sensiblement autant de produit d'addition conjuguée que d'addition sur le carbonyle ce qui s'interprète par des répulsions équivalentes sur les deux sites C_1 et C_3 . L'introduction d'un deuxième méthyle en C_3 induit des répulsions supplémentaires qui orientent la réaction sur le carbonyle. Là encore, le fait que 1b conduise toujours à une addition conjuguée plus importante que 1a avec les aldéhydes 2-5 peut être dû aux répulsions plus importantes dans le cas du 1er réactif.

Cette approche permet enfin de rendre compte du fait que l'addition conjuguée est toujours plus privilégiée avec les cétones $\alpha\beta$ éthyléniques qu'avec les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques, toutes choses égales par ailleurs. En effet, les répulsions au niveau du carbonyle doivent être plus faibles pour l'aldéhyde $\alpha\beta$ éthylénique que pour la cétone $\alpha\beta$ éthyléniques et privilégier pour les premiers l'addition sur le carbonyle.

Nous avons montré, au cours de travail qu'il est possible de réaliser l'addition conjuguée de carbanions lithiés dérivés du dithiane-1,3 et du phényl-2 dithiane-1,3 aux aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques et d'accéder aux précurseurs d'aldéhydes γ carbonyles, à condition d'utiliser un milieu tel que le mélange THF-HMPT. Des observations récentes ont confirmé ces conclusions.²⁴⁻²⁵ Le contrôle cinétique de ces condensations a été démontré. Les résultats obtenus ont été interprétés en prenant en considération les interactions répulsives dues au substrat et au réactif ainsi que l'intervention éventuelle du lithium sur le processus réactionnel.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les aldéhydes: crotonaldéhyde (Fluka), cinnamaldéhyde (Prolabo), méthyl-3 butène-2 al (Prolabo), méthacroléine (Merck) sont distillés avant utilisation; le dithiane-1,3 et le phényl-2 dithiane-1,3 (Fluka) sont utilisés tels quels. Le tétrahydrofurane est distillé sur hydrure de lithium et d'aluminium sous courant d'argon; l'hexaméthylphosphorotriamide est distillé sur hydrure de calcium sous courant d'azote. Le *n*-butyl lithium (Merck) est dosé selon.²⁶

Les produits bruts obtenus sont purifiés soit par chromatographie sur plaques de gel de silice Merck 60 F 254 (éluant: ether/hexane: 3/7) soit par recristallisation. Les spectres infra-rouge ont été effectués sur un spectrophotomètre Perkin-

Elmer 157. Les spectres de masse ont été pris sur un AEIMS 30. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués sur un Varian T 60; les valeurs des déplacements chimiques sont données en ppm (TMS référence interne). Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'analyse du CNRS.

Mode opératoire général des condensations

Dans un ballon à quatre tubulures, soigneusement séché à la flamme, muni d'une arrivée d'argon, d'un agitateur mécanique, d'un bouchon jupe et d'un thermomètre, on introduit à l'aide d'une seringue le solvant (25 ml de THF ou 20 ml de THF et 5 ml de HMPT) puis 5×10^{-3} mole de dithiane dans 2 ml de THF. On ajoute à l'aide d'une seringue 5×10^{-3} mole de *n*-BuLi dans l'hexane à -78° . Pour préparer **1a** dans le THF on laisse 2 h à -20° tandis que pour **1b** on laisse 1 h à -78° puis 6 h à -50° . Pour **1a** dans le mélange THF-HMPT on laisse en contact 1 h à -78° et 2 h à -78° pour **1b**. On additionne ensuite 5×10^{-3} mole d'aldéhyde 2 à 5 -78° dans 1 ml de THF. Après 30 mn de contact on hydrolyse le mélange réactionnel avec une solution saturée de chlorure d'ammonium (20 ml). Après extraction à l'éther, lavages à l'eau saturée de chlorure de sodium, séchage sur sulfate de magnésium et évaporation des solvants, le produit brut est analysé par IR, RMN ^1H ; les rendements sont évalués par RMN ^1H en utilisant le paracyanobenzaldéhyde comme étalon interne (les signaux utilisés sont pour les alcools allyliques les protons éthyléniques ou CH OH et pour les aldéhydes le proton aldéhydique).

Mode opératoire de étude de l'évolution des alcoolates allyliques

5×10^{-3} mole d'alcool allylique sont dissous dans 20 ml de THF. La solution est refroidie à -70° et 5×10^{-3} mole de *n*-BuLi dans l'hexane est ajoutée. Le milieu est soit porté à 20° pendant 2 h soit additionné de 5 ml de HMPT à -78° puis laissé 1 h à cette température. L'hydrolyse est réalisée comme plus haut. Dans certains cas on a porté 2 h à 0° le mélange réactionnel obtenu par action de **1a** et de **1b** à -78° sur les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques.

(Butène-2' hydroxy - 1' - yl - 1') - 2 dithiane-1,3 **6a**. Huile, ($R_f = 0.19$); SM: 190 (M^+ , $C_8H_{14}OS_2$); IR: 3355, 1645 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.7 (d, $J = 6$ Hz, 3H); 1.95 (m, 2H); 2.6 (m, 4H); 3.9 (d, $J = 6$ Hz, 1H); 4.2 (m, 1H); 5.6 (m, 2H).

(Phényl-3' propène-2' hydroxy - 1' - yl - 1') - 2 dithiane-1,3 **7a**. Huile, ($R_f = 0.18$); SM: 252 (M^+ , $C_{13}H_{16}OS_2$); IR: 3450, 1645 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 2 (m, 2H); 2.82 (m, 4H); 4.1 (d, $J = 6$ Hz, 1H); 4.6 (t, $J = 6$ Hz, 1H); 6.6 (m, 2H); 7.35 (s, 5H).

(Méthyl-3' butène-2' hydroxy - 1' - yl - 1') - 2 dithiane-1,3 **8a**. Huile, ($R_f = 0.21$); SM: 204 (M^+ , $C_9H_{16}OS_2$); IR: 3440, 1660 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.7 (s, 6H); 1.95 (m, 2H); 2.80 (m, 4H); 3.85 (d, $J = 6$ Hz, 1H); 4.45 (m, 1H); 5.25 (m, 1H).

(Méthyl-2' propène-1' hydroxy - 3' - yl - 1') - 2 dithiane-1,3 **9a**. Huile, ($R_f = 0.27$); SM: 190 (M^+ , $C_8H_{14}OS_2$); IR: 3350, 1640 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.66 (s, 3H); 1.95 (m, 2H); 2.75 (m, 4H); 3.9 (d, $J = 7$ Hz, 1H); 4.2 (d, $J = 7$ Hz, 1H); 4.95 (m, 2H).

(Butanal - 1' - yl - 3') - 2 dithiane-1,3 **10a**. Huile, ($R_f = 0.29$); SM: 190 (M^+ , $C_8H_{14}OS_2$); IR: 1715 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.2 (d, $J = 6$ Hz, 3H); 2.05 (m, 4H); 2.85 (m, 5H); 4.3 (d, $J = 6$ Hz, 1H); 9.85 (t, $J = 1$ Hz, 1H); dinitro-2,4 phénylhydrazone: F: 133-134° (Exp. C, 45.21; H, 4.76; N, 15.01; O, 17.54; Calc. C, 45.40; H, 4.86; N, 15.13; O, 17.29%).

Les (phényl-3' propanal - 1' - yl - 3') - 2 dithiane-1,3 **11a** et (méthyl-3' butanal - 1' - yl - 3') - 2 dithiane-1,3 **12a** ont été détectés par RMN [(CCl_4) δ (ppm) du proton aldéhydique 9.65 pour **11a** et 9.75 pour **12a**] mais n'ont pas été isolés.

(Méthyl-2' propanal - 1' - yl - 3') - 2 dithiane-1,3 **13a**. Huile, ($R_f = 0.3$); SM: 190 (M^+ , $C_8H_{14}OS_2$); IR: 1720 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.18 (d, $J = 7$ Hz, 3H); 1.8 (m, 4H); 2.8 (m, 5H); 4.1 (t, $J = 7$ Hz, 1H); 9.8 (d, $J = 1$ Hz, 1H); dinitro-2,4 phénylhydrazone: F: 139-141° (Exp. C, 45.61; H, 5.03; N, 15.10; O, 17.84; Calc. C, 45.40; H, 4.86; N, 15.13; O, 17.29%).

(Butène-2 hydroxy - 1' - yl - 1') - 2 phényl-2 dithiane-1,3 **6b**. Huile, ($R_f = 0.32$); SM: 266 (M^+ , $C_{14}H_{18}OS_2$); IR: 3395, 1610 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.6 (d, $J = 6$ Hz, 3H); 1.9 (m, 2H); 2.65 (m, 4H); 4.2 (m, 1H); 5.45 (m, 2H); 7.35 (m, 5H).

(Phényl-3' propène-2' hydroxy - 1' - yl - 1') - 2 phényl-2 dithiane-1,3 **7b**. Huile, ($R_f = 0.21$); SM: 328 (M^+ , $C_{19}H_{20}OS_2$);

IR: 3480, 1660 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.8 (m, 2H); 2.6 (m, 4H); 4.55 (m, 1H); 6.2 (m, 2H); 7.4 (m, 10H).

(Méthyl-3' butène-2' hydroxy - 1' - yl - 1') - 2 phényl-2 dithiane-1,3 **8b**. Huile, ($R_f = 0.39$); SM: 280 (M^+ , $C_{15}H_{20}OS_2$); IR: 3380, 1660 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.5 (s, 3H); 1.7 (s, 3H); 1.87 (m, 2H); 2.7 (m, 4H); 4.5 (d, $J = 10$ Hz, 1H); 5.1 (m, 1H); 7.4 (m, 5H).

(Méthyl-2' propène-1' hydroxy - 3' - yl - 3') - 2 phényl-2 dithiane-1,3 **9b**. Huile, ($R_f = 0.40$); SM: 266 (M^+ , $C_{14}H_{18}OS_2$); IR: 3485, 1620 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.3 (s, 3H); 1.80 (m, 2H); 4.22 (s, 1H); 4.65 (m, 2H); 7.5 (m, 5H).

(Butanal - 1' - yl - 3') - 2 phényl-2 dithiane-1,3 **10b**. Huile, ($R_f = 0.46$); SM: 266 (M^+ , $C_{14}H_{18}OS_2$); IR: 1720 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 0.9 (d, $J = 7$ Hz, 3H); 1.95 (m, 4H); 2.8 (m, 5H); 7.35 (m, 5H); 9.55 (t, $J = 1$ Hz, 1H); dinitro-2,4 phénylhydrazone: F: 141-142° (Exp. C, 53.40; H, 4.98; N, 11.94; O, 15.15; Calc. C, 53.81; H, 4.93; N, 12.55; O, 14.34%).

(Phényl-3' pentanal - 1' - yl - 3') - 2 phényl-2 dithiane-1,3 **11b**. F: 122-124° (recristallisé dans l'éther); SM: 328 (M^+ , $C_{19}H_{20}OS_2$); IR: 1720 cm^{-1} ; RMN (CDCl_3) δ (ppm) 1.9 (m, 2H); 2.6 (m, 4H); 3.2 (m, 2H); 3.85 (q, $J = 4$ Hz, 1H); 7.5 (m, 10H); 9.5 (t, $J = 1$ Hz, 1H).

(Méthyl-3' butanal - 1' - yl - 3') - 2 phényl-2 dithiane-1,3 **12b**. Huile, ($R_f = 0.3$); SM: 280 (M^+ , $C_{15}H_{20}OS_2$); IR: 1715 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 1.3 (s, 6H); 1.95 (m, 4H); 2.8 (m, 4H); 7.4 (m, 5H); 9.7 (t, $J = 2$ Hz, 1H).

(Méthyl-2' pentanal - 1' - yl - 3') - 2 phényl-2 dithiane-1,3 **13b**. Huile, ($R_f = 0.51$); SM: 266 (M^+ , $C_{14}H_{18}OS_2$); IR: 1720 cm^{-1} ; RMN (CCl_4) δ (ppm) 0.9 (d, $J = 7$ Hz, 3H); 1.90 (m, 4H); 2.70 (m, 5H); 7.5 (m, 5H); 9.3 (d, $J = 1$ Hz, 1H); dinitro-2,4 phénylhydrazone F: 138-140° (Exp. C, 53.71; H, 4.91; N, 12.45; O, 14.20; Calc. C, 53.81; H, 4.93; N, 12.55; O, 14.35%).

Remerciements—Nous tenons à remercier Mme Jacqueline Seyden-Penne pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec elle.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}G. Stork et L. Maldonado, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5272 (1974);
- ^bA. B. Rahman, B. Manas et R. A. J. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 215 (1975); ^cD. Seebach et R. Buringhaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **14**, 57 (1975).
- ^{2a}E. Bergmann, D. Ginsburg et R. Pappo, *Org. React.* **10**, 179 (1959); ^bC. Bonavent, M. Causse, M. Guitard et R. Fraisse-Julien, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2462 (1964); ^cN. Boccara et P. Maitte, *Ibid.* 1448 (1972); ^dA. T. Hanson, M. T. Rahman et C. Ullenius, *Acta Chem. Scand.* **32**, 483 (1978); ^eD. J. Ager et I. Fleming, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 177 (1978); ^fJ. Corey et D. L. Boger, *Tetrahedron Letters* **5**, 9 (1978); ^gJ. M. McIntosh et H. Khalil, *Can. J. Chem.* **56**, 2134 (1978); ^hN. H. Anderson et O. W. Ladner, *Synthesis* 3449 (1978); ⁱG. V. Kryshkal, V. V. Kulganek, V. F. Kucharov et A. A. Yanovskaya, *Synthesis* 107 (1979); ^jC. Chuit, R. Sauvetre, D. Masure et J. F. Normant, *Tetrahedron* **35**, 2645 (1979); C. Chuit, J. P. Foulon et J. F. Normant, *Ibid.* **36**, 2305 (1980).
- ³S. Patai et S. Rappoport, *The Chemistry of Alkenes* (Edité par S. Patai), p. 469. Interscience, New York (1964); ^bB. S. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, p. 133. Pergamon Press, Oxford (1974); ^dD. Seebach, *Synthesis* 17 (1969).
- ^{4a}L. Wartski, M. El Bouz, J. Seyden-Penne, W. Dumont et A. Krief, *Tetrahedron Letters* 1543 (1979); ^bL. Wartski, M. El Bouz et J. Seyden-Penne, *J. Organomet. Chem.* **177**, 17 (1979).
- ⁵M. El Bouz, M. C. Roux-Schmitt et L. Wartski, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 779 (1979).
- ^{6a}R. Sauvetre et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* 3949 (1976); ^bR. Sauvetre, M. C. Roux-Schmitt et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* **34**, 2135 (1978); ^cB. Deschamps, M. C. Roux-Schmitt et L. Wartski, *Tetrahedron Letters* 1377 (1979); ^dM. C. Roux-Schmitt, L. Wartski et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* **37**, 1927 (1981).
- ⁷B. T. Gröbel et D. Seebach, *Synthesis* 357 (1977).
- ^{8a}C. A. Brown et A. Yamaichi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 100

- (1979); ^bJ. Luchetti, W. Dumont et A. Krief, *Tetrahedron Letters* 2695 (1979).
- ⁹P. C. Ostrowski et V. V. Kane, *Ibid.* 3549 (1977).
- ¹⁰I. Kuwajima, K. Sugimoto et T. Murofushi, *Chem. Letters* 624 (1974).
- ¹¹M. J. Taschner et G. A. Kraus, *J. Org. Chem.* **43**, 4235 (1978).
- ¹²M. El Bouz et L. Wartski, *Tetrahedron Letters* 2897 (1980).
- ¹³M. Braun et M. Esdar, *Chem. Ber.* **114**, 2924 (1981).
- ^{14a}E. Eliel, *Tetrahedron* **30**, 1503 (1974); ^bA. Streitwieser et J. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 191 (1975); ^cJ. M. Lehn et G. Wipff, *Ibid.* **98**, 7498 (1976); ^dE. Juaristi et E. Eliel, *Tetrahedron Letters* 543 (1977); ^eA. G. Abatjoglou, E. Eliel et L. Kuyper, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8262 (1977).
- ^{15a}J. M. Lefour et A. Loupy, *Tetrahedron* **34**, 2587 (1978); ^bNguyen-Trong Anh, *Actualité Chimique* 9 (1974).
- ^{16a}E. J. Corey et D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **4**, 1075 (1966); ^bD. Seebach, B. W. Erickson et G. Singh, *J. Org. Chem.* **31**, 4303 (1966).
- ¹⁷A. G. Schultz et Y. K. Yee, *J. Org. Chem.* **41**, 4044 (1976).
- ¹⁸M. C. Roux, L. Wartski et J. Seyden-Penne, *Synth. Comm.* **11**, 85 (1981).
- ^{19a}J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 231 (1968); ^bM. Gaudemar, *Organometallic Chem. Rev. A* **8**, 183 (1972).
- ^{20a}E. C. Ashby et S. A. Noding, *J. Org. Chem.* **44**, 4792 (1979); ^bA. Loupy et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* **36**, 1937 (1980).
- ^{21a}D. Seebach et R. Locher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **18**, 957 (1979); ^bJ. C. Herman, J. E. Richman et R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Letters* 3271 (1973); ^cJ. Mulzer, G. Hartz, U. Kuhl et G. Bruntrup, *Ibid.* 2949 (1978).
- ²²J. P. Flament et J. M. Lefour, résultats inédits.
- ^{23a}A. Loupy, M. J. Lefour, B. Deschamps et J. Seyden-Penne, *N. J. Chim.* **4**, 121 (1980); ^bA. Loupy, M. C. Roux-Schmitt et L. Wartski, soumis à *Can. J. Chem.*
- ²⁴J. Luchetti et A. Krief, *J. Organomet. Chem.* **194**, C 49 (1980).
- ²⁵G. B. Mpango, K. K. Mahalanabis, Z. Mahdavi Damghani et V. Sniekus, *Tetrahedron Letters* 4823 (1980).
- ²⁶W. G. Kofron et L. M. Baclawski, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976).