

ACTION DES N-HALOIMIDES SUR LES ETHERS D'ENOLS
 REACTIONS EN MILIEU PROTIQUE

Emile M. GAYDOU

Institut Universitaire de technologie de MARSEILLE-NORD

Traverse Susini - 13397 MARSEILLE CEDEX 4 - FRANCE

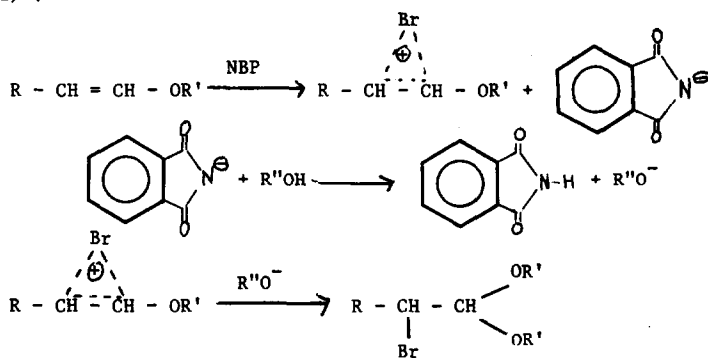
(Received in France 29 August 1972; received in UK for publication 31 August 1972)

Certains auteurs ont montré qu'il était possible d'additionner quantitativement les N-haloimides sur les éthers oxydes α -vinyliques (1,2,3,4).

Cette réaction s'effectue suivant un mécanisme ionique (4) et non suivant un mécanisme radicalaire (5).

Si la réaction est effectuée en milieu alcoolique, le N-bromophtalimide (NBP) réagit violemment à 40°C et on isole avec de bons rendements, un acétal dissymétrique α -bromé.

(Tableau I) :



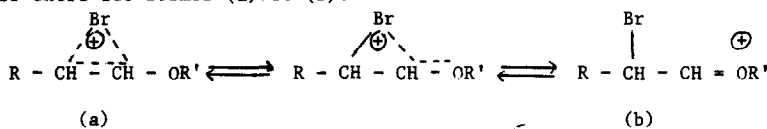
.../...

Tableau I. (7)

| ROH | Ether | Acétal α -bromé | Rdt (%) | Eb (°C/mm Hg) |
|--------------------|--------------------------------------|--|---------|---------------|
| CH ₃ OH | CH ₂ =CH-OiBu | $\begin{array}{c} \text{O}i\text{Bu} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ | 78 | 81-82 (12) |
| CH ₃ OH | CH ₂ =CH-OnBu | $\begin{array}{c} \text{O}n\text{Bu} \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ | 79 | 91-92 (12) |
| CH ₃ OH | CH ₂ =CH-OEt | $\begin{array}{c} \text{O}Et \\ \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ | 82 | 60-61 (12) |
| EtOH | CH ₂ =CH-OCH ₃ | | 55 | |
| CH ₃ OH | -Et-CH=CH-OEt ^(*) | $\begin{array}{c} \text{O}Et \\ \diagup \\ \text{Et}-\text{CH}-\text{CH} \\ \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ ^(**) | 78 | 78-79 (12) |

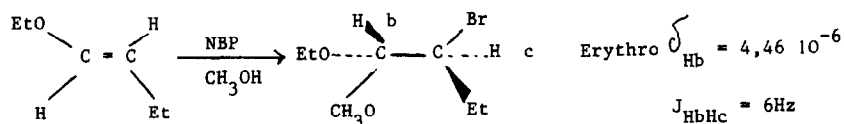
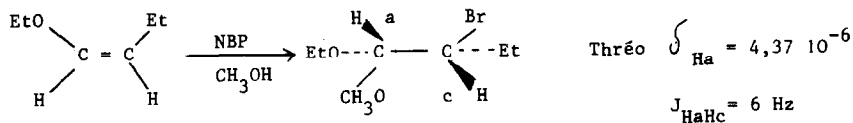
(*) cis + trans ; (***) thréo + érythro

En ce qui concerne la nature de l'ion intermédiaire bromé, dans l'état de transition, nous ne disposons pas suffisamment de résultats expérimentaux actuellement pour savoir s'il est compris entre les formes (a) et (b).



Des ions homonium dissymétriques ont déjà été envisagés par d'autres auteurs (8 à 12).

Toutefois, nous pouvons d'ores et déjà affirmer qu'il n'y a pas rotation autour de la liaison carbone-carbone dans l'état de transition. L'action du NBP est stéréospécifique. En effet, nous obtenons séparément les isomères thréo et érythro par action du NBP sur le cis et le trans éthoxy-1, butène-1.

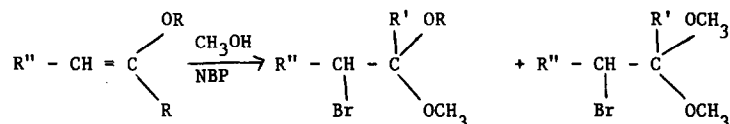


.../...

La réaction évolue toujours suivant le même processus. Il ne nous a pas été possible d'obtenir une addition inverse (de type radicalaire) en utilisant des conditions opératoires analogues à celles utilisées par HEASLEY et COLL . (6).

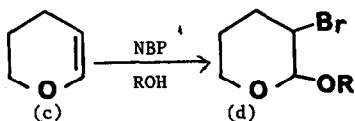
Des alcools variés ainsi que des acides carboxyliques utilisés comme solvant conduisent au même type de réaction (tableau II).

Dans le cas des éthers d'énols dérivés de cétones, la réaction est beaucoup moins violente et on peut remarquer la formation d'un cétal symétrique α -bromé à côté du cétal dissymétrique α -bromé normalement attendu. (Tableau III).



Une étude est en cours afin d'améliorer le rendement en cétal dissymétrique.

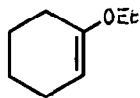
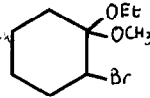
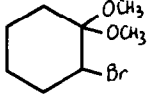
Tableau II (7)



| R | Rdt (%) en (d) | Eb (°C/mm Hg) | n _D (T°C) |
|---|----------------|---------------|----------------------|
| CH ₃ - | 85 | 86-87 (12) | 1,4769 (28) |
| CH ₃ CH ₂ - | 70 | 97-98 (11) | 1,4789 (27) |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ - | 78 | 111 (14) | 1,4676 (28) |
| CH ₃ -CH- CH ₃ | 72 | 109 (14) | 1,4669 (26) |
| CH ₃ -C- O | 80 | 90 (12) | 1,4672 (26) |
| CH ₃ -CH ₂ -C- O | 78 | 142 (12) | 1,4974 (31) |

.../...

Tableau III

| ROH | éther | cétal dissymétriq | Cétal symétrique |
|--------------------|--|---|---|
| CH ₃ OH | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OEt} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \text{OCH}_3 \quad \text{OEt} \end{array}$ <p style="text-align: center;">70 %</p> | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: center;">30 %</p> |
| EtOH | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \text{OCH}_3 \quad \text{OEt} \end{array}$ <p style="text-align: center;">65 %</p> | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \text{OEt} \quad \text{OEt} \end{array}$ <p style="text-align: center;">35 %</p> |
| CH ₃ OH |  |  <p style="text-align: center;">75 %</p> |  <p style="text-align: center;">25 %</p> |

REFERENCES.

1. - J.C. TRAYNARD et G. PEIFFER, C.R. Acad. Sci. 1964, 258, 3735.
2. - G. PEIFFER, E.VINCENT et M. RAJMANN, C. R. Acad. Sci. 1968, 266, 1376
3. - R. SHELTON et T. KASUGA, J. Org. Chem. 1963, 28, 2841.
4. - K. SHANK et W. PACH Chem. Ber. 1969, 102, 1892.
5. - J. LESSARD, H. DRIGUEZ et J.P. VERMES, Tetrahedron Letters, 1970, 4887.
6. - V.L. HEASLEY, C.L. FRYE, G.E. HEASLEY, K.A. MARTIN, D.A. REDFIELDS et S. WILDAY, Tetrahedron Letters, 1970, 1573.
7. - Les données spectrales (RMN, IR et masse) ainsi que les analyses sont en accord avec les structures proposées.
8. - G.A. OLAH, C.L. JEUPELL et A. M. WHITE, J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, 3961.
9. - J.E. DUBOIS, J. TOULLEC et G. BARBIER, Tetrahedron Letters, 1970, 4485;
M.F. RUASSE et J.F. DUBOIS, Tetrahedron Letters, 1970, 1163, et J. Org. Chem. 1972, 37, 1770
10. - A. HASSNER, Acc, Chem. Res, 1971, 4, 9.
11. - A.J. SISTI, Tetrahedron Letters, 1970, 3305.
12. - J.J. RIEHL et F. JUNG, Tetrahedron Letters, 1971, 325.