

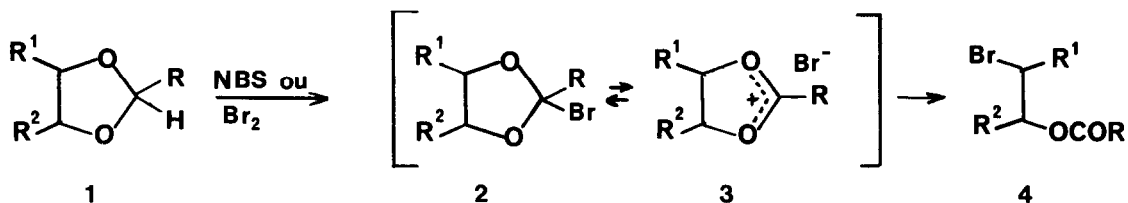
MISE EN EVIDENCE DE BROMURES DE DIOXOLANN-1,3 YLIUM-2
 LORS DE L'ACTION DU BROME ET DU N-BROMOSUCCINIMIDE SUR
 DES DIOXOLANNES-1,3

A. BAZBOUZ, J. COSTE, H. CHRISTOL et F. PLÉNAT*

Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M.
 (Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 610)
 8, rue de l'Ecole Normale - 34000 Montpellier (France)

L'étude de l'action du N-bromosuccinimide ou du brome sur des dioxolannes-1,3 portés par un squelette bicyclo [2.2.1] heptanique permet d'établir l'existence, jusqu'alors supposée, d'intermédiaires bromures de dioxolann-1,3 ylium-2 dans ce type de réaction.

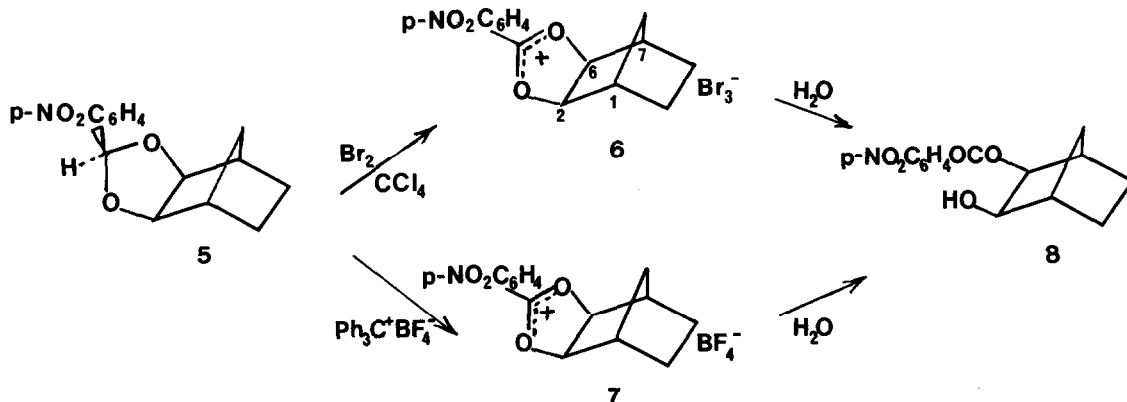
Il est admis que lors de l'action du brome (1,2) ou du N-bromosuccinimide (NBS) (1, 3, 4) sur des dioxolannes-1,3 1, la réaction procède par les intermédiaires bromés covalent 2 et ionique 3 (3-7). Ceux-ci n'ont jamais été isolés (ou mis directement en évidence) dans ces réactions, qui donnent 4.



Des résultats inédits observés lors de la réaction du NBS sur des dioxolannes 1,3 portés par un squelette bicyclo [2.2.1] heptanique (8a), nous ont amenés à une étude des intermédiaires réactionnels dans cette série. Nous reportons ici l'observation par RMN d'intermédiaires ioniques bromés et l'isolement de l'un d'entre eux.

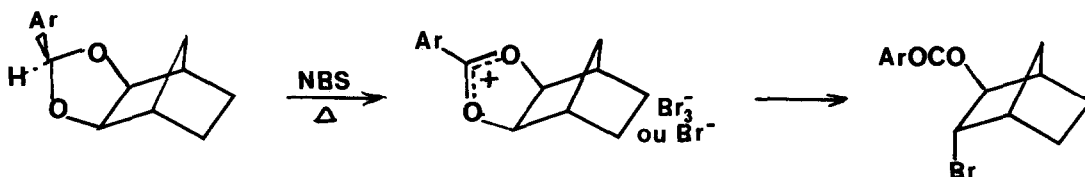
Si l'on traite le dioxolanne 5 (8b) par du brome (CCl_4 , t° ambiante, N_2 , 18 h), on obtient un composé unique $F = 147^\circ$ (déc.) dont l'analyse centésimale correspond à la formule $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}_4$. Nous lui avons attribué la structure

6. En effet, son spectre de RMN [CD_3CN , TMS : $\delta = 8,55$ ppm (4H, s : C_6H_4) ; 5,86 ppm (2H, s, $W_{\frac{1}{2}} = 1,8$ Hz : H_2 et H_6) ; 3,01 ppm (2H, pic élargi $W_{\frac{1}{2}} = 6,0$ Hz H_1 et H_7) ; 1,0-2,0 ppm (6H)] est très proche de celui de l'ion 7, obtenu, à partir de 5, selon une voie classique (9) : [CD_3CN , TMS : $\delta = 8,44$ ppm (4H, s : C_6H_4) ; 5,87 ppm (2H, s, $W_{\frac{1}{2}} = 1,9$ Hz : H_2 et H_6) ; 2,94 ppm (2H, pic élargi $W_{\frac{1}{2}} = 6,0$ Hz : H_1 et H_7) ; 1,0-2,0 ppm (6H)] ; en particulier les déplacements chimiques des protons H_2 et H_6 des composés 6 et 7 sont bien en accord



avec ce qui est attendu pour des ions dioxolanylium (7, 10). Par ailleurs, l'ion 6, traité par de l'eau, conduit à l'alcool 8 ; ce type de réaction est bien connu sur de tels ions (5-7) : nous l'avons d'ailleurs observé sur l'ion 7

Si l'on traite le dioxolane 5 par du NBS (CCl₄, reflux), le spectre de RMN du mélange réactionnel montre la présence de l'ion 6, simulta-



5 Ar = p-NO₂C₆H₄
5a = p-MeOC₆H₄
5b = Ph

6
6a
6b

9
9a
9b

nément à celle du bromobenzoate 9, attendu par ouverture du cycle (11). Dans le cas des homologues 5a et 5b, on observe, de la même façon, la présence des espèces ioniques 6a et 6b (12). Ces résultats montrent que les bromures de dioxolanyliums sont bien des intermédiaires de la réaction du brome ou du NBS sur les dioxolannes-1,3.

Ces ions et leurs analogues sont réputés instables (3-7). A notre connaissance, seul le composé ionique $\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+(\text{OCH}_3)_2 \text{Br}^-$ a pu être observé et il disparaît au-dessus de -30° (13). Ici les ions 6 sont stables à température ambiante (réaction par le brome sur l'acétal 5) et ne réagissent que très lentement au reflux du CCl_4 (réactions par le NBS). Ils semblent donc exceptionnellement stables. Cette particularité ne tient pas à la stabilisation de la partie dioxolanylium de la molécule par le groupe Ar : en effet, par exemple, une étude par RMN du mélange résultant de la réaction, déjà connue (3b), du phényl-2 dioxolanne-1,3 avec le NBS, dans des conditions identiques à celles utilisées pour les dioxolannes 5, ne nous a pas montré la présence d'autre constituant que le composé initial et le bromo-1 benzoyloxy-2 éthane d'ouverture attendu ; l'entité phényl-2 dioxolann-1,3 ylium n'est pas visible. Il ressort donc que la grande stabilité des ions 6 tient à l'autre partie, norbornanique, de la molécule. Nous pensons qu'elle traduit une difficulté d'attaque endo du contre-ion, Br^- ou Br_3^- , sur les carbones 2 et 6.

Bibliographie et Notes

- 1) L.A. CORT et R.G. PEARSON, J. chem. Soc., 1682, (1960).
- 2) D.L. RAKHMANKULOV, Y.S. MARTEM'YANOV, S.S. ZLOTSKII, Z.L. APUYOVA et T.S. ARTAMONOVA, J. gen. Chem. USSR, 45, 2700, (1975).
- 3) a : A. RIECHE, E. SCHMITZ, W. SHADE et E. BEYER, Chem. Ber., 94, 2926, (1961) ; b : J.D. PRUGH et W.C. Mc CARTHY, Tetrahedron Letters, 1351, (1966) ; c : S. HANESSIAN et N.R. PLESSAS, J. org. Chem., 34, 1053, (1969) ; d : T.L. HULLAR et S.B. SISKIN, J. org. Chem., 35, 225, (1970) ; e : P.A. SEELEY et J. Mc ELWEE, J. org. Chem., 38, 1691, (1973) ; f : H.H. LEE et S.F. CHEN, J. chem. Soc. Perkin I, 271, (1978).
- 4) J. GELAS et S. MICHAUD, Bull. Soc. Chim., 2445, (1972).
- 5) S. HÜNG, Ang. Chem. Intern. Edit., 3, 548, (1964).
- 6) H. PERST "Oxonium Ions in Organic Chemistry", Verlag Chemie, 1971.
- 7) C.U. PITTMAN, S.P. Mc MANUS et J.W. LARSEN, Chem. Rev., 72, 357 (1972).
- 8a) A. BAZBOUZ, J. COSTE, H. CHRISTOL et F. PLÉNAT, publication en préparation.
- b) Les composés 5-8 ont des caractéristiques physiques en accord avec les structures données.

- 9) H. MEERWEIN, V. HEDERICH, H. MORSCHER et K. WUNDERLICH, Ann. 635, 1, (1960)
- 10) S. JACOBSEN, I. LUNDT et C. PEDERSEN, Acta. chem. Scand., 453, 27, (1973).
- 11) Le spectre de RMN est enregistré, dans CD_3CN , à température ambiante, sur un échantillon du mélange réactionnel en cours de réaction. L'ion dioxolanylium 6 n'a pu être séparé du produit réactionnel ; l'analyse n'en a donc pas été faite : on ne peut alors savoir, dans ce cas, si le contre-ion est un anion tribromure ou, plus simplement, un anion bromure.
- 12) Reconnues par RMN (CD_3CN), accompagnées des produits d'ouverture trans attendus 9a et 9b, accompagnés de produits d'ouverture avec transposition : cf. 8a).
- 13) C.H.V. DUSSEAU, S.E. SCHAAFSMA, H. STEINBERG et T.J. de BDER, Tetrahedron Letters, 467, (1969).

(Received in France 10 October 1978)