

ACTION DU N-BROMOSUCCINIMIDE SUR LES DIOXOLANNES. INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

AKRAM BAZBOUZ, HENRI CHRISTOL, JACQUES COSTE, FRANCINE PIETRASANTA et
 FRANÇOISE PLENAT*

Laboratoire de Chimie Organique, ERA 610, E.N.S. Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34075 Montpellier
 Cédex, France

(Received in France 11 July 1979)

Résumé - L'action du brome ou du NBS sur des dioxa-3,5 aryl-4 *syn* tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décènes permet d'isoler des intermédiaires dioxolannylium, espèces transitoires dont l'existence n'était jusqu'à présent qu'hypothétique. On met de plus en évidence pour la première fois la formation d'entités de type succinimido-2 dioxolanne-1,3.

Abstract 1,3-Dioxolan-2-ylium ion intermediates formed by reaction of bromine or NBS on 4-*syn*-aryl-3,5-dioxa-tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] décanes have been isolated. 2-Succinimido-1,3-dioxolanes have been prepared for the first time.

Il est bien connu que l'action du N-bromosuccinimide (NBS) ou du brome, sur les dioxolannes-1,3, conduit à des bromo-esters. Dans ces réactions, on admet le passage par des intermédiaires bromo-2 dioxolanne-1,3 et bromure de dioxolannylium;¹⁻¹² cependant, si tous les faits expérimentaux sont en accord avec la présence de tels intermédiaires, ces derniers n'ont jamais été mis directement en évidence dans ces réactions.

Nous rapportons ici de façon détaillée la mise en évidence et l'isolement de bromures de dioxolannylium dans la réaction du NBS et du brome sur des dioxolannes portés par un squelette bicyclo [2.2.1]

heptanique.^{1,3} De plus, dans la réaction par le NBS, nous décrivons un deuxième type d'intermédiaire possédant un reste succinimide.

Notre intérêt pour le mécanisme de ces réactions vient de l'observation de résultats inattendus lors de l'action du NBS sur des dioxolannes. Nous avons montré¹⁴ que le dioxolanne **1a** traité par le NBS dans CCl₄ au reflux pendant 18 h conduit aux composés **2a-6a**. (Tableau 1).

Si les composés **2a-5a** sont des produits normaux de la réaction,¹⁴ le monobenzoate de glycol **6a** est inattendu: de plus, on constate que son taux diminue avec l'augmentation du temps de réaction (Tableau 1).

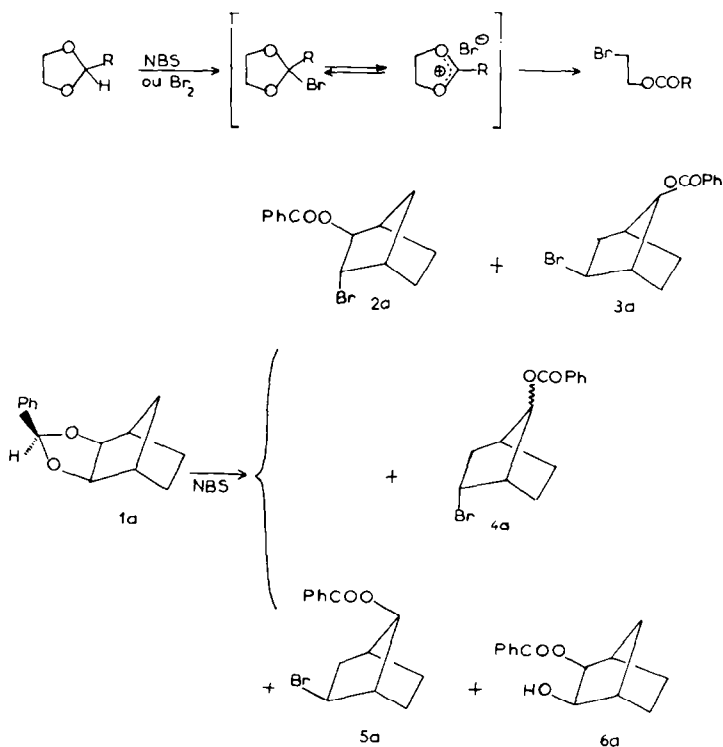


Tableau 1. Réaction du NBS sur l'acétal **1a**. Produits de réaction

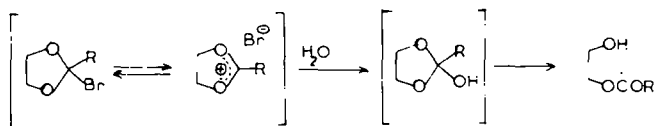
Essai n°	Temps de réaction	Proportions relatives des produits				
		<u>2a</u>	<u>3a</u>	<u>4a</u>	<u>5a</u>	<u>6a</u>
1	3 h	29,5	4	4	7,5	55
2	18 h	49	19	18	11	3
3	22 h	49	16	16	19	-

Par ailleurs des monobenzoates de glycols ont également été obtenus en quantité parfois très importante (58%) lors de réactions identiques conduites pendant 18 heures sur des dioxolannes homologues de **1a**.¹⁴

Certains auteurs^{4b,7} ont montré que, en présence d'eau, la réaction du NBS sur les acétals conduit à un alcool-ester de configuration *cis* qui résulterait de l'action de l'eau sur les intermédiaires bromés (*cf* aussi Refs. 10, 11, 12, 15). Le composé **6a** pourrait donc

Après environ une heure de reflux, le mélange réactionnel, obtenu par réaction du NBS sur le dioxolanne **1a**, est hétérogène. Il est composé d'une partie soluble dans le solvant de réaction (CCl₄) et d'une partie insoluble, plus lourde.

Le spectre de RMN de la partie soluble montre la présence du produit de départ **1a**, des produits d'ouverture de cycle **2a-5a**, de succinimide et du composé **7a** qui donne deux signaux à 4,13 et 2,45 ppm (Tableau 2); par contre le composé **6a** est absent. Si on



provenir de la présence d'humidité dans le milieu réactionnel. Cette hypothèse est à rejeter car la réaction est effectuée en milieu anhydre, de plus elle n'expliquerait pas les variations de pourcentage du composé **6a** en fonction du temps de réaction (Tableau 1). Les résultats obtenus font par contre envisager l'hypothèse d'un intermédiaire réactionnel qui serait formé rapidement puis évoluerait lentement pour conduire aux composés **2a-5a**. Cet intermédiaire réagirait avec l'eau lors du traitement de la réaction dans le cas où celle-ci ne serait pas amenée jusqu'à son terme et donnerait ainsi le monobenzoate de glycol **6a**.

Mise en évidence d'intermédiaires réactionnels

Nous avons donc étudié le mélange réactionnel avant son traitement (par H₂O/CO₃ HNa). Cette étude réalisée par RMN sur les dioxolannes **1a**, **1b** et **1c** nous a permis de montrer que la réaction se fait par l'intermédiaire de deux composés **7** et **8**. Nous décrirons d'abord la mise en évidence de ces deux produits, puis discuterons leur structure.

solubilise tout le mélange réactionnel dans CD₃CN, le spectre de RMN montre la présence des mêmes composés que précédemment, avec en outre des signaux à 5,82 et 2,92 ppm (Tableau 2) que nous attribuons au composé **8a**. Les pourcentages relatifs des composés sont donnés dans le Tableau 3.

Ces composés **7a** et **8a** sont des intermédiaires réactionnels: en effet, après 18 heures de reflux (Tableau 3, essai 6), ils ont disparu au profit des benzoates de bromhydrines **2a-5a**.

Si le mélange réactionnel obtenu après 40 mn de réaction est traité par de l'eau, on voit disparaître les composés **7a** et **8a** et apparaître le monobenzoate de glycol **6a**. On comprend donc que la réaction puisse conduire au composé **6a**, dans la mesure où elle n'a pas été menée pendant un temps suffisamment long pour que les intermédiaires aient le temps d'évoluer (Tableau 1, essai 1).

L'étude par RMN, de façon identique, des mélanges réactionnels obtenus à partir des composés **1b** et **1c** permet la mise en évidence des deux intermédiaires **7** et **8** correspondants (*cf* Tableaux 2 et 3).

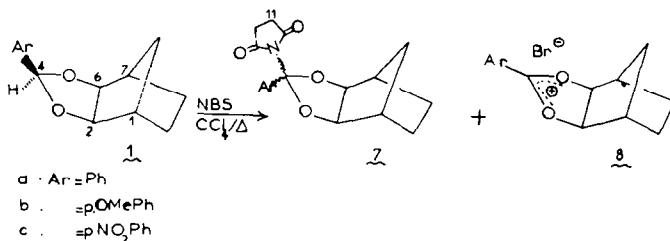


Tableau 2. Caractéristiques RMN des composés 1, 7, 8, 9 et 10

Protons Composés	Solvant	Ar	H ₄ ou H ₁₁	H ₂ et H ₆	H ₁ et H ₇
<u>1a</u>	CCl ₄		5,43 s	3,88 d J = 1,5 Hz	2,31 pe W _{1/2} = 7,0 Hz
	CD ₃ CN	7,5 M	5,52 s	4,02 d J = 1,7 Hz	2,34 pe W _{1/2} = 7,0 Hz
<u>7a</u>	CCl ₄		2,45 s	4,13 d J = 1,5 Hz	
<u>8a</u>	CD ₃ CN	7,6 - 8,5		5,82 s	2,92 pe W _{1/2} = 5,5 Hz
<u>9a</u>	CD ₃ CN	7,6 - 8,5		5,80 s	2,96 pe W _{1/2} = 6,0 Hz
<u>10a</u>	CD ₃ CN	7,5 - 8,4		5,70 se W _{1/2} = 2,0 Hz	2,87 pe W _{1/2} = 6,0 Hz
<u>1b</u>	CCl ₄		5,37 s	3,86 d J ~ 1,5 Hz	2,29 pe W _{1/2} = 6,0 Hz
	CD ₃ CN		5,46 s	3,96 d J = 1,5 Hz	2,32 pe W _{1/2} = 6,5 Hz
<u>7b</u>	CCl ₄		2,43 s	4,09 s.e W _{1/2} = 3 Hz	
<u>3b</u>	CD ₃ CN			5,68 s	2,93 pe W _{1/2} = 6,0 Hz
<u>9b</u>	CD ₃ CN	7,8 allure de AB		5,67 s	2,89 pe W _{1/2} = 6,0 Hz
<u>10b</u>	CD ₃ CN			5,58 s	2,82 pe W _{1/2} = 6,5 Hz
<u>1c</u>	CDCl ₃	7,97 allure de AB	5,60 s	4,05 d J = 1,5 Hz	2,41 pe W _{1/2} = 6,5 Hz
	CD ₃ CN	7,93 allure de AB	5,56 s	4,02 d J = 1,5 Hz	2,31 pe W _{1/2} = 6,5 Hz
<u>7c</u>	CDCl ₃	8,04 allure de AB	2,67 s	4,35 d J = 1,0 Hz	2,48 pe W _{1/2} = 6,5 Hz
<u>8c</u>	CD ₃ CN			5,90 s	3,03 pe W _{1/2} = 6,0 Hz
<u>9c</u>	CD ₃ CN	8,57 s		5,87 s	3,02 pe W _{1/2} = 6,0 Hz
<u>10c</u>	CD ₃ CN	8,43 s		5,85 s	2,95 pe W _{1/2} = 6,5 Hz

(δ en ppm ; Réf. NMS ; s = singulet, d = doublet, pe = pic élargi, W_{1/2} = largeur à mi-hauteur).

Structure des intermédiaires réactionnels

Etant bien admis que le bromo-2 dioxolanne-1,3 et le bromure du dioxolanylium sont des intermédiaires de la réaction du NBS sur les dioxolannes-1,3,¹⁰⁻¹² il paraît raisonnable *a priori* d'envisager de telles structures pour les composés intermédiaires observés ici. Sachant que ces espèces transitoires sont également invoquées dans la réaction du brome sur les dioxolannes, nous avons effectué cette réaction sur les composés 1; les conditions réactionnelles plus douces (température ambiante) et la facilité d'élimination du réactif (Br₂) faisant espérer un accès plus facile aux intermédiaires par rapport à la réaction du NBS.

Action du brome sur les dioxolannes 1

Chacun des dioxolannes 1 traité par le brome conduit à un composé solide unique. Les spectres de RMN de ces produits (Tableau 2) sont parfaitement en accord avec la structure 9. En particulier, les glissements chimiques des protons H₂ et H₆

correspondent à ce qui est attendu pour des ions dioxolanylium^{12,16,17} et ils sont très voisins (ainsi que ceux des protons H₁ et H₇) de ceux des tétrafluoroborates 10 obtenus précédemment^{14,18} par une méthode connue.¹⁹ Enfin les analyses centésimales de ces composés confirment la présence de brome et indiquent que l'anion est un tribromure. Le traitement, par l'eau, des composés 9, conduit aux monobenzoates de glycols 6 confirmant ainsi la structure proposée.

Les glissements chimiques et la multiplicité des signaux observés pour les protons H₁-H₇ et H₂-H₆ des composés 9 sont identiques (Tableau 2) à ceux des signaux des intermédiaires 8 formés dans la réaction du NBS sur les acétals 1. Ceci permet de proposer la structure dioxolanylium pour les intermédiaires 8; cependant ces composés n'ayant pu être isolés, nous ne connaissons pas la nature bromure ou tribromure du contre-ion. Il apparaît toutefois raisonnable de penser que les ions 8 sont des bromures: il paraît en effet difficile de trouver dans la réaction du NBS la quantité de brome nécessaire pour obtenir un ion tribromure (essais 4 ou 8, Tableau 3).

Tableau 3. Réaction du NBS sur les composés 1. Mélange réactionnel

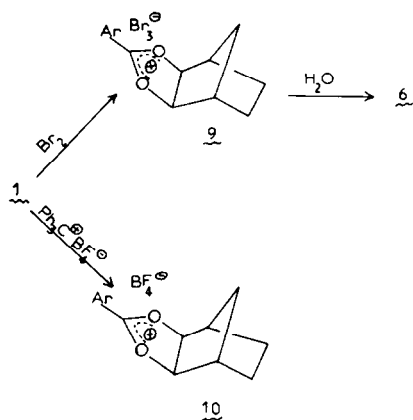
Produit de départ	Essai n°	Equivalents de N.B.S.	Temps de réaction	Proportions relatives ⁽¹⁾			
				<u>1</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>2-5</u>
<u>1a</u>	4	1,15	40 mn	20	30	50	-
<u>1a</u>	5	1,15	3 h	0	-	(2)	100
<u>1a</u>	6	1,15	18 h	0	0	0	100 ⁽³⁾
<u>1a</u>	7	3	3 h	0	80	0	20
<u>1b</u>	8	1,15	45 mn	16	30	54	-
<u>1b</u>	9	1,15	18 h	0	0	27	73
<u>1c</u>	10	1,15	1 h	59	23	18	-
<u>1c</u>	11	1,15	18 h	40	0	36	24
<u>1c</u>	12	2	18 h ⁽⁴⁾	0	100	0	-

(1) Mesurées par intégration sur le spectre de RMN du mélange réactionnel.

(2) Analyse de la fraction soluble dans CCl_4 . L'intermédiaire 8, insoluble, n'est pas visible bien qu'il soit en fait présent.

(3) Il doit rester 3 % d'ion 8 puisqu'on obtient 3 % d'alcool-benzoate 6a après traitement et chromatographie (cf. 14).

(4) On obtient un résultat identique après 1h de réaction.



Structure de l'intermédiaire 7

L'intermédiaire 7 est obtenu dans la réaction du NBS sur les dioxolanes 1 mais ne l'est pas dans celle du brome. Il est donc probable qu'il ne s'agit pas d'un bromo-2 dioxolane-1,3 (forme covalente du composé 8). On peut par contre penser qu'il est dû à une réaction faisant intervenir le NBS ou le succinimide.

Si on fait réagir l'acétal 1a avec le NBS en présence de succinimide on n'observe pas de changement fondamental par rapport à la réaction faite sans cet ajout (Tableau 4: comparer les essais 3 et 13). Par contre, si l'on fait réagir l'acétal 1a avec un excès important de NBS, on observe de grandes différences tant au niveau des produits de la réaction (Tableau 4: comparer les essais 3 et 14) qu'à celui du mélange

réactionnel (comparer les essais 5 et 7 du Tableau 3). De même la réaction de l'acétal 1c avec deux équivalents de NBS conduit uniquement à l'intermédiaire 7c (comparer les essais 11 et 12 du Tableau 3).

L'intermédiaire 7 est donc lié à la présence du NBS. Effectivement, l'action de ce réactif sur l'ion 9c conduit au composé 7c (alors que l'on n'observe pas d'action du succinimide sur ce même ion).

Nous n'avons jamais pu obtenir les intermédiaires 7 purs. Cependant, dans le cas du composé 7c, il se trouve seulement souillé de succinimide (essai 12, Tableau 3). Dans ce cas, on observe que le composé 7c donne un spectre de RMN correspondant à celui d'un produit symétrique. De plus, ce spectre est semblable à celui du dioxolane 1c (Tableau 2): la différence principale réside en la disparition du proton H_4 et en la présence d'un nouveau singulet à 2,67 ppm: ceci suggère l'existence d'un substituant en position -4. Si on traite l'échantillon de RMN par de l'eau, on observe la formation immédiate du monobenzoate de glycol 6c, et la disparition du singulet qui résonnait à 2,67 ppm au profit du signal du succinimide. Ces faits rapprochés de ce que le composé 7c est obtenu par action du NBS sur l'ion 9c, font penser que le substituant en position-4 est un reste succinimide. Dans ces conditions, le signal à 2,67 ppm doit correspondre aux protons de ce reste: effectivement l'intégration de ce signal correspond à quatre protons.

Nous attribuons donc à l'intermédiaire 7c une structure de succinimido-2 dioxolane-1,3. Pour les intermédiaires 7a et 7b on peut observer en RMN des signaux semblables à ceux notés pour l'homologue 7c (cf Tableau 2) et un comportement identique lors de l'action de l'eau.

Tableau 4. Réaction du NBS sur 1a

Essai n°	Equivalents de N.B.S.	Temps de réaction	Conditions particulières	Proportions relatives	
				2a-5a	6a
3	1,15	22 h	-	100	-
13	1,15	22 h	3 équivalents de succinimide	100	-
14	3	22 h	excès de NBS	18	82

CONCLUSION

L'action du NBS ou du brome sur les dioxolannes-1,3 portés par un squelette bicyclo [2.2.1] heptanique se fait par l'intermédiaire d'un ion dioxolannylum. L'existence d'un tel intermédiaire n'était jusqu'alors que supposée, nous l'avons prouvée.

Dans la réaction du NBS nous avons de plus montré la présence d'un deuxième intermédiaire de réaction: un succinimido-2 dioxolanne-1,3. A notre connaissance c'est le premier exemple de composé de ce type. Un composé voisin a cependant été obtenu lors de l'action du NBS sur un éther p-nitrobenzylique.²⁰

Il reste à expliquer le passage des composés 7 aux produits finaux de la réaction (composés 2-5). Ce problème est actuellement à l'étude.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour les indications générales, voir le mémoire précédent.¹⁴

Action du NBS sur l'acétal 1a. Produits de la réaction

On traite l'acétal 1a selon le mode opératoire général (cf ref 14) en faisant varier dans chaque cas un seul paramètre (temps de réaction, équivalents de NBS, etc), puis on calcule les pourcentages des produits réactionnels résultants soit par RMN du produit brut de la réaction, soit par pesée des fractions isolées par chromatographie sur colonne.

1. *Essai no. 1* (Tableau 1). On porte au reflux pendant 3 h 0,540 g (2,5 mmol) d'acétal 1a et 0,512 g (2,87 mmol) de NBS dans 7 ml de CCl₄. Après chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 4/96), on isole (a) 0,252 g d'un mélange de 2a, 3a et 4a, Rdt = 34%. Les proportions déterminées par RMN sont de 80, ~10 et ~10% respectivement. (b) 0,054 g de composé 5a, Rdt = 7%. (c) 0,297 g de composé 6a, Rdt = 51%.

2. *Essai no. 2* (Tableau 1). On traite 3,5 g (16,2 mmol) d'acétal 1a par 3,316 g (18,6 mmol) de NBS dans CCl₄ anhydre pendant 18 heures. Pour l'analyse de la réaction, cf ref. 14.

3. *Essai no. 3* (Tableau 1). On traite 0,864 g (4 mmol) d'acétal 1a et 0,818 g (4,6 mmol) de NBS dans 13 ml de CCl₄ au reflux pendant 22 h. Après chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 4/96), on isole (a) 0,710 g d'un mélange de 2a, 3a et 4a (Rdt = 60%) dans les proportions de 60, ~20 et ~20% respectivement (RMN). (b) 0,166 g de composé 5a, Rdt = 14%. (c) Une trace de composé 6a, observé en CCM, invisible sur le spectre de RMN du produit brut.

4. *Essai no. 13* (Tableau 4). On traite 0,387 g (1,79 mmol) d'acétal 1a, 0,366 g (2,05 mmol) de NBS et 0,531 g (5,37 mmol) de succinimide dans 7 ml de CCl₄ au reflux pendant 22 h. D'après le spectre de RMN du produit brut on trouve: ~54% de composé 2a; ~14% de composé 3a; ~14% de composé 4a; ~18% de composé 5a et une trace de composé 6a.

5. *Essai no. 14* (Tableau 4). On traite 0,387 g (1,79 mmol) d'acétal 1a et 0,937 g (5,37 mmol) de NBS dans 7 ml de CCl₄ au reflux pendant 22 h. Après chromatographie sur colonne (Et₂O/éther de pétrole 4/96), on isole (a) 0,051 g d'un mélange de composé 2a, 3a et 4a (Rdt = 10%) dans les proportions de 17,5; ~43,5; ~39% respectivement (RMN). (b) 0,024 g de composé 5a, Rdt = 5%. (c) 0,289 g de composé 6a, Rdt = 70%.

Action du NBS sur l'acétal 1a. Etude du mélange réactionnel en RMN

Les réactions sont faites selon le mode opératoire général (cf 14). Le mélange réactionnel n'est pas homogène en début de réaction. Il le devient (hormis le succinimide qui reste en suspension) après environ 15 h de reflux. Pour étudier ce mélange réactionnel nous avons utilisé deux méthodes. (a) On arrête l'agitation et laisse revenir à température ambiante. On prélève, à l'aide d'une pipette de Pasteur, un échantillon du liquide qui surnage et transvase dans un tube de RMN. On étudie donc la partie du mélange réactionnel qui est soluble dans CCl₄. (b) On adapte un système à distiller sur le ballon à réaction et chasse, sous pression atmosphérique (N₂), la quasi totalité du solvant de réaction. On ajoute alors la quantité nécessaire de CD₃CN pour dissoudre tout le mélange réactionnel. On transvase dans un tube de RMN.

1. *Analyse après 1 h de réaction*. Réaction sur 5 mmol d'acétal 1a de 5,75 mmol de NBS. Méthode d'analyse (a). On observe 1a (24%), 7a (38%) et 2a-5a (38%). L'addition d'une trace d'eau provoque la disparition de 7a et l'apparition de 6a.

2. *Analyse après 40 min de réaction*. (Essai 4, Tableau 3). Réaction sur 3 mmol de 1a avec 3,45 mmol de NBS. Méthode d'analyse -b-. L'addition d'une trace d'eau provoque la disparition de 7a et la formation de 6a. Malgré un excès d'eau le composé 8a reste stable; par addition d'un "bout de spatule" de CD₃HNa, on constate la disparition du composé 8a au profit de 6a.

3. *Analyse après 3 h de réaction*. (Essai no. 5, Tableau 3). Réaction sur 3 mmol d'acétal avec 3,45 mmol de NBS. Méthode d'analyse (a).

4. *Analyse après 18 h de réaction*. (Essai no. 6, Tableau 3). Réaction sur 5 mmol d'acétal avec 5,75 mmol de NBS. Le mélange réactionnel est homogène (hormis le succinimide en suspension). Méthode d'analyse (a).

5. *Analyse après 3 h de réaction*. (Essai no. 7, Tableau 3). Réaction sur 1,79 mmol d'acétal avec 5,37 mmol de NBS. Mélange réactionnel homogène (hormis le succinimide), méthode d'analyse (a).

Action du NBS sur l'acétal 1b. Etude du mélange réactionnel

1. *Analyse après 45 mn de réaction*. (Essai no. 8, Tableau 3). Réaction sur 2 mmol d'acétal 1b avec 2,3 mmol de NBS pendant 45 min selon la méthode générale (cf ref. 14). Le mélange réactionnel est analysé en RMN par les mêmes méthodes que celles qui ont été décrites pour l'acétal 1a. Méthode (a): On observe les composés 1b (34%) et 7b (66%). Méthode (b): On observe les composés 1b (16%), 7b (30%) et

8b (54%) ainsi que **2b** à l'état de trace. L'ajout d'eau dans le tube RMN provoque la disparition immédiate de **7b** et l'apparition de **6b**; les signaux de **8b** qui ne sont d'abord pratiquement pas modifiés, ont disparu après 2 h, tandis que la proportion de **6b** a augmenté.

2. *Analyse après 18 h de réaction.* (Essai no. 10, Tableau 3). Même réaction que ci-dessus, mais pendant 18 h. Méthode (a): On observe uniquement **2b**. Méthode (b): 73% de **2b**, 27% de **8b**.

Action du NBS sur l'acétal **1c**. Etude du mélange réactionnel

La réaction est effectuée selon la méthode générale (*cf* Ref. 14). Les intermédiaires **7c** et **8c** sont insolubles dans CCl_4 . Pour analyser le mélange réactionnel, on chasse le CCl_4 (sous azote sec): on obtient un solide. Ce solide est mis dans un tube de RMN: on ajoute alors soit CD_3CN soit CDCl_3 pour le dissoudre.

1. *Analyse après 1 h de réaction.* (Essai no. 10, Tableau 3). Réaction sur 2 mmol de **1c** avec 2,3 mmol de NBS. Le mélange réactionnel n'est que partiellement soluble dans CDCl_3 . On étudie en RMN la solution dans CD_3CN (dans ce solvant, tout est dissous). L'intégration indique les proportions suivantes: **1c** (59%), **7c** (23%) et **8c** (18%). Après addition de H_2O dans le tube de RMN, le spectre indique la disparition des intermédiaires **7c** et **8c** au profit du composé **6c**.

2. *Analyse après 18 h de réaction.* (Essai no. 11, Tableau 3). Mêmes conditions que ci-dessus, mais sur une réaction ayant duré 18 h. Proportions de produits *cf* partie théorique (on observe du composé **6c** probablement dû à l'hydrolyse de l'ion **8c** durant le transfert dans le tube RMN).

3. *Réaction avec 2 équivalents de NBS.* (Essai no. 12, Tableau 3). (a) Analyse après 1 h de réaction. On traite 2 mmol d'acétal **1c** par 4 mmol de NBS. Le mélange réactionnel est soluble dans CDCl_3 . Le spectre de RMN montre la présence du seul composé **7c** (souillé par du succinimide). (b) Analyse après 18 h de réaction. (Essai no. 12, Tableau 3). La même réaction que ci-dessus est conduite pendant 18 h. Le mélange réactionnel est soluble dans CDCl_3 . On observe par RMN qu'il s'agit d'un mélange de composé **7c** et de succinimide, identique à celui obtenu ci-dessus. Après addition d'eau dans le tube RMN on obtient le spectre du composé **6c**, le composé **7c** ayant disparu (le succinimide est toujours présent δ 2,76 (s), \sim 9,1 (signal large)).

Réaction du brome sur l'acétal **1a**. Ion **9a**

A 432 mg d'acétal **1a** (2 mmol) dans 10 ml de CCl_4 anhydre on ajoute (N_2 , agitation, température ambiante), 4 mmol de brome (lavé à H_2SO_4). On observe la formation immédiate d'un solide rouge. Après 6 h de réaction, on filtre le solide sous azote et rince à CCl_4 . Le solide est séché sous vide. On obtient 858 mg de solide rouge orangé. $F = 100-105^\circ$ (décomposition). Rdt = 94%. Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}_2$: C, 36,92; H, 3,29; Br, 52,75. Tr: C, 34,9; H, 3,0, Br, 52,1. RMN (CD_3CN) δ 7,6 à 8,5 (m, 5H, Ph), 5,80 (s, 2H, H_2 et H_6), 2,96 (pe, 2H, $\text{W}_2 = 6$ Hz, H_1 et H_7), 1,2-2,0 (M, 6H). L'addition d'une trace d'eau dans le tube de RMN provoque la transformation de **9a** en **6a**.

Réaction du brome sur l'acétal **1b**. Ion **9b**

Selon le mode opératoire ci-dessus, sur 492 mg (2 mmol) de composé **1b** avec 2 mmol de brome. On obtient (a) 470 mg de solide jaune orangé. Rdt = 48%. $F = 115-135^\circ$ (décomposition). Calc. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{O}_3$: C, 37,11; H, 3,50; Br, 49,48. Tr: C, 37,0; H, 3,6; Br, 48,6. RMN (CD_3CN) δ 7,80 (allure de AB, 4H, Ar), 5,67 (s, 2H, H_2 et H_6), 3,73 (s, 3H, OMe), 2,89 (pe, 2H, $\text{W}_2 = 6,4$ Hz, H_1 et H_7), 1,2-1,8 (M, 6H). L'addition d'une trace d'eau provoque la transformation en **6b**. (b) Les CCl_4 de filtration et de lavage sont joints et chassés sous pression réduite. On obtient 235 mg d'un liquide dont le spectre de RMN indique qu'il s'agit du produit de départ **1b** souillé de **6b**.

Réaction du brome sur l'acétal **1c**. Ion **9c**

1. On fait réagir 2,088 g (8 mmol) d'acétal **1c** et 4,5 mmol de brome pendant une nuit selon le mode opératoire décrit pour **1a**. On obtient (a) 0,590 mg de solide orangé. Rdt = 15%. $F = 147^\circ$ (décomposition). Calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}_4$: C, 33,6; H, 2,80; Br, 48,00. Tr: C, 34,4; H, 2,9; Br, 46,1. RMN (CD_3CN) δ 8,57 (s, 4H, Ar), 5,87 (s, 2H, H_2 et H_6), 3,01 (pe, 2H, $\text{W}_2 = 7$ Hz, H_1 et H_7), 1,0-1,9 (M, 6H). L'addition d'une trace d'eau provoque la transformation de l'ion **9c** en **6c**. (b) Le filtrat résultant de la filtration et du lavage du solide est chassé sous pression réduite. On obtient 1,777 g de produit qui d'après le spectre de RMN est un mélange des isomères **1c** et **1'c** (isomérisie *syn/anti*, *cf* Ref. 14) dans les proportions 79/21.

2. On fait réagir 522 mg (2 mmol) de composé **1c** et 4 mmol de brome dans les mêmes conditions pendant 6 h. On obtient (a) 457 mg d'ion **9c**. Rdt = 46%. (b) 311 mg d'un solide qui d'après le spectre de RMN est un mélange des composés **1c**, **1'c** et **6c** dans les proportions 72-18-10.

Action du NBS sur l'ion **9c**

On porte au reflux pendant 10 mn, sous N_2 , un mélange de 0,120 g d'ion **9c**, 0,062 g de NBS et 3 ml de CCl_4 anhydre. On chasse le solvant sous azote, reprend à CDCl_3 et analyse en RMN. On observe le composé **7c** [δ 2,67 (s, H_{11}), 4,35 ppm (d, $J = 1,0$ Hz, H_2 et H_6)], du monobenzoate de glycol **6c**, du NBS (s, $\delta = 2,98$) et du succinimide (s, $\delta = 2,77$ ppm).

Action du succinimide sur l'ion **9c**

On porte au reflux pendant 50 mn, 65 mg d'ion **9c** et 19 mg de succinimide dans 2,5 ml de CCl_4 anhydre (N_2). L'analyse par RMN dans les mêmes conditions que ci-dessus ne montre pas la présence du composé **7c**.

Action de l'eau sur l'intermédiaire **7c**

Cf ci-dessus, à la réaction du NBS sur l'acétal **1c** (essai no. 12).

BIBLIOGRAPHIE

- L. A. Cort et R. G. Pearson, *J. Chem. Soc.* 1682 (1960).
- A. Rieche, E. Schmitz, W. Schade et E. Beyer, *Chem. Ber.* **94**, 2926 (1961).
- J. D. Prugh et W. C. McCarthy, *Tetrahedron Letters* 1351 (1966).
- S. Hanessian, *Carbohydrate Research* **2**, 86 (1966); S. Hanessian et N. R. Plessas, *J. Org. Chem.* **34**, 1035 (1969); S. Hanessian et N. R. Plessas, *Ibid.* **34**, 1045 (1969); S. Hanessian et N. R. Plessas, *Ibid.* **34**, 1053, (1969); M. M. Pompidom et S. Hanessian, *Can. J. Chem.* **50**, 253 (1972).
- T. L. Hullar et S. B. Siskin, *J. Org. Chem.* **35**, 225 (1970).
- J. Gelas et S. Michaud, *Bull. Soc. Chim. France* 2445 (1972).
- D. A. Seeley et J. McElwee, *J. Org. Chem.* **38**, 1691 (1973).
- D. L. Rakhmankulov, V. S. Martem'yanov, S. S. Zlotskii, Z. L. Ayupova et T. S. Artamonova, *J. Gen. Chem. (USSR)* **45**, 2700 (1975).
- H. H. Lee et S. F. Chen, *J. Chem. Soc. Perkin I* 270 (1978).
- S. Hünig, *Angew. Chem. Internat. Edn.* **3**, 548 (1964).
- H. Perst, *Oxonium Ions in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, and Academic Press, New York (1971).
- C. U. Pittman, S. P. McManus et J. W. Larsen, *Chem. Rev.* **72**, 357 (1972).
- Communication préliminaire: A. Bazbouz, J. Coste, H. Christol et F. Plenat, *Tetrahedron Letters* 11, (1979).
- A. Bazbouz, J. Coste, H. Christol et F. Plenat, mémoire précédent.
- M. Ahmad, R. G. Bergstrom, M. J. Cashen, A. J. Kresge, R. A. McClelland et M. F. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4827 (1977).

- ¹⁶H. Paulsen et H. Behre, *Chem. Ber.* **104**, 1264 (1971).
- ¹⁷S. Jacobsen, I. Lundt et C. Pepersen, *Acta Chem. Scand.* **27**, 453 (1973).
- ¹⁸A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste et F. Plenat, *Bull. Soc. Chim. France II* 305 (1978).
- ¹⁹H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel et K. Wunderlich, *Annalen* **635**, 1 (1960).
- ²⁰D. G. Markees, *J. Org. Chem.* **23**, 1490 (1958).