

## RÉACTION DU N-BROMOSUCCINIMIDE SUR LES ARYL-2 DIOXOLANES-1,3 DÉROULEMENT DE LA RÉACTION

AKRAM BAZBOUZ, HENRI CHRISTOL, JACQUES COSTE et FRANÇOISE PLÉNAT\*

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

(Received in France 17 July 1980)

**Résumé**—On étudie le déroulement de la réaction du NBS sur des dioxolanes-1,3 portés par un squelette bicyclo[2.2.1]heptanique et rend compte de l'évolution des deux intermédiaires réactionnels, ion dioxolanylium et succinimido-2 dioxolanne. L'ion intermédiaire est inhabituellement stable à cause de la gêne stérique qui ralentit l'attaque *endo* du contre-ion bromure; cela favorise la formation de l'intermédiaire succinimidé. Ce dernier régénère l'ion dioxolanylium par action de l'acide bromhydrique formé dans le milieu. L'ion évolue enfin vers les produits d'ouverture du dioxolanne. Cette étude permet de souligner les facteurs dont il faut tenir compte pour obtenir de bons résultats préparatifs lors de l'action du NBS sur des dioxolanes encombrés.

**Abstract**—Reaction of NBS with 1,3-dioxolanes fused to a bicyclo[2.2.1] skeleton involves two intermediates, the dioxolanylium ion and the 2-succinimido-1,3-dioxolane. Evidence is presented that the unusual stability of the former ionic species is due to the steric hindrance towards *endo* attack by bromide ion, thus leading to the succinimido compound which by action of hydrobromic acid formed *in situ*, yields the former ionic species which finally gives the dioxolane ring-opening products. Some factors influencing the efficiency of the NBS reaction with hindered dioxolanes are pointed out.

Dans un travail précédent<sup>1,2</sup> nous avons montré que lors de l'action du N-bromosuccinimide (NBS) sur les dioxolanes 1, on obtient les composés 2-5 après passage par deux entités 7 et 8 qui sont stables à température ambiante (Fig. 1).

Les composés 2-5 sont les produits "normaux" de cette réaction, eu égard aux réarrangements qui se produisent en série bicyclo[2.2.1]heptanique.<sup>2</sup> Cependant deux points restent à éclaircir. Si la présence du bromure de dioxolanylium est en accord avec les hypothèses de mécanisme généralement formulées pour ce type de réaction,<sup>3,6</sup> il n'avait jusqu'alors jamais été fait mention, à notre connaissance, de composé de type 7. Il s'agit donc d'expliquer le déroulement de la réaction et, en particulier, le passage des composés 7 aux produits 2-5. Par ailleurs, alors que les bromures de dioxolanylium

sont réputés très instables<sup>4-6</sup> l'ion intermédiaire 8 a pu être observé par RMN à température ambiante et il a une durée de vie de plusieurs heures au reflux du tétrachlorure de carbone.<sup>1</sup> Il faut donc rendre compte de cette stabilité exceptionnelle.

### Déroulement de la réaction

Le mode d'action du NBS sur les hydrocarbures est encore discuté;<sup>7</sup> dans le cas des dioxolanes, il n'est pas non plus parfaitement reconnu.<sup>8-10</sup> Toutefois, il est bien admis que l'on obtient d'abord le bromo-2 dioxolanne-1,3 qui évolue ensuite en l'ion correspondant.<sup>3,6</sup> Dans notre cas, le composé bromé covalent 9 n'a pas été détecté: il doit être fortement défavorisé du point de vue énergétique par rapport à l'ion 8 qui lui a été obtenu<sup>1</sup> (Fig. 2).

Nous avons de plus mis en évidence le succinimido-2

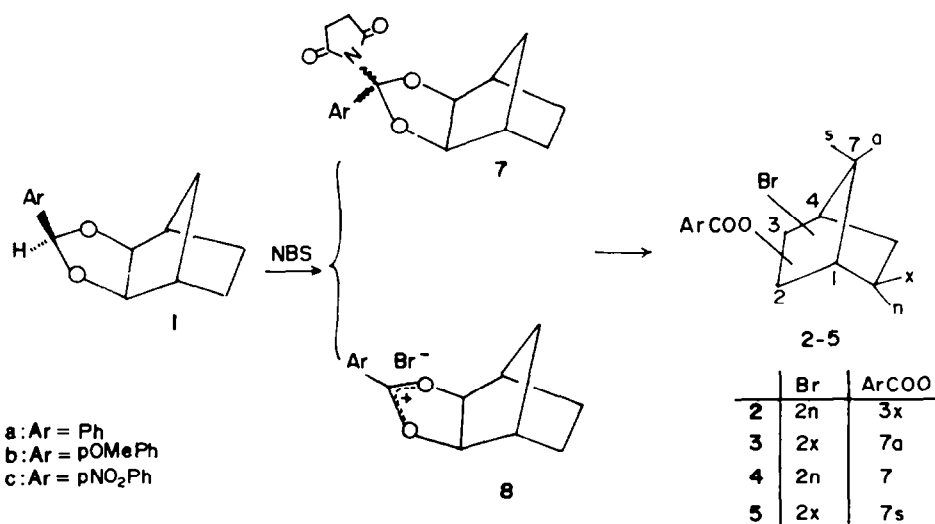


Fig. 1.

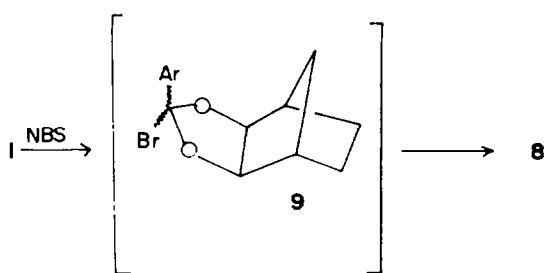
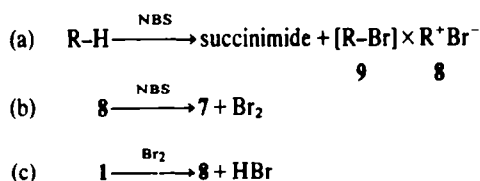


Fig. 2.

dioxolanne 7.<sup>1a</sup> Ayant montré précédemment<sup>1a</sup> que le tribromure correspondant à l'ion 8c conduit, sous l'action du NBS, au composé 7c et que la réaction du composé 1 avec le NBS n'est pas affectée par la présence d'un ajout de succinimide, il est raisonnable de penser que lors de la réaction du NBS sur les dioxolannes 1, on obtient d'abord l'ion 8 qui réagit ensuite avec le réactif pour donner le composé 7. Cette hypothèse est confirmée par les observations suivantes. Si la réaction est conduite avec un fort excès de NBS (2 ou 3 équivalents), on obtient le composé 7 comme produit fortement majoritaire ou unique de la réaction<sup>1a</sup> (Tableau 1, essais 3 et 5). Lors des études précédentes<sup>1,2</sup> nous avons mis en réaction, dès le départ, la totalité du NBS; dans ces conditions, pour le dioxolanne 1a, après 40 min de reflux, le mélange réactionnel contenait les composés 7a et 8a dans les pourcentages 30 et 50% respectivement (Tableau 1, essai 1). Dans le présent travail, nous avons ajouté le NBS au fur et à mesure de sa consommation; l'analyse du mélange réactionnel montre que les proportions des mêmes composés sont alors  $\leq 4$  et 22% respectivement.

Il apparaît donc bien que la réaction du NBS sur les dioxolannes 1 conduit d'abord à l'ion 8. On peut proposer le déroulement suivant:



L'équation (a) résume l'action du NBS sur les diox-

olannes telle qu'elle est généralement admise. L'équation (b) traduit la réaction observée précédemment<sup>1a</sup> (et rappelée ci-dessus) sur le tribromure de l'ion 8: elle rend compte de la formation du composé 7 et doit logiquement se produire avec un dégagement de brome. On observe effectivement une formation importante de brome lors des réactions du NBS sur les dioxolannes 1. Dans l'équation (c) le brome formé en (b) réagit sur l'acétal 1 pour donner l'ion 8 selon une réaction connue.<sup>1a</sup>

Nous ne connaissons pas le mécanisme de la réaction (b) de formation du composé 7. Cependant, puisque ce produit résulte de l'action du NBS sur un ion, il est raisonnable de penser qu'il s'agit d'une attaque nucléophile de l'azote du réactif sur le centre électrophile de l'ion. Du point de vue stéréochimique, la connaissance des résultats obtenus lors de l'action de l'ion hydruure sur le composé 8a<sup>11</sup> laisse présager une attaque du nucléophile nettement préférentielle en anti par rapport au pont méthylénique du squelette bicyclic.

On pourrait penser qu'il est inutile d'envisager l'équation (c) puisque les réactions (a) et (b) rendent compte de la formation des intermédiaires 7 et 8. Cependant l'examen des résultats obtenus dans l'analyse par RMN du mélange réactionnel, montre que la réaction (c) doit se produire. En effet, par exemple, après 40 min de réaction de 1.15 équivalent de NBS sur le composé 1a, on obtient le mélange 1a, 8a et 7a dans les proportions 20, 50 et 30% respectivement (Tableau 1, essai 1). A ce stade de la réaction, on a déjà utilisé 0.5 équivalent de NBS pour produire l'ion 8a (équation(a)) et 0.60 équivalent pour donner le composé 7a, (équations (a)+(b)); il ne reste donc plus que 0.05 équivalent de réactif pour agir sur 0.20 équivalent de composé 1a; or, à la fin de la réaction (18 h), tout le produit de départ aura réagi;<sup>1</sup> ce résultat s'explique très bien si le brome formé en (b) réagit selon l'équation (c).

Il faut maintenant expliquer la formation des produits finaux de la réaction (benzoates de bromhydrine 2-5) à partir des intermédiaires 7 et 8.

Il est bien admis que les esters de bromhydrine se forment à partir des ions dioxolannylium de type 8;<sup>2,3</sup> en effet, nous avons obtenu les composés 2-5 par action du bromure de lithium sur les tétrafluoroborates 10<sup>2</sup> (Fig. 3).

Le passage de l'intermédiaire 7 aux composés 2-5 est moins évident. Cependant, l'équation (c) fait intervenir

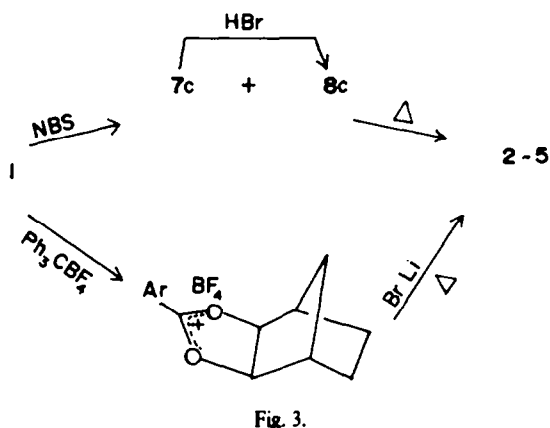
Tableau 1. Réaction du NBS sur les composés 1: composition du mélange réactionnel [3]

Produit de départ	Essai n°	Equivalents de N.B.S.	Temps de réaction	Proportions relatives			
				1	8	7	2-5
1a	1	1,15	40 mn	20	50	30	e
1a	2	1,15	3 h	0	(1)	ε	100
1a	3	3	3 h	0	0 <sup>(2)</sup>	90	10
1c	4	1,15	1 h	59	18	23	e
1c	5	2	1h ou 18h	0	0	100	e

(1) Dosage par RMN de la partie du mélange réactionnel qui est soluble dans CCl<sub>4</sub>; l'ion 8a insoluble n'apparaît donc pas, bien qu'il soit présent. (cf. (1a)).

(2) Tout le mélange réactionnel est soluble dans CCl<sub>4</sub>: il n'y a donc pas d'ion 8a.

(3) Pour les conditions expérimentales de l'étude RMN, cf. mémoire précédent (1a).



un dégagement d'acide bromhydrique; or si l'on traite une solution chloroformique de composé 7c par un courant de HBr sec, il y a formation de l'ion 8c. (Cette réaction s'explique bien par protonation de l'azote et départ de succinimide). On comprend que le composé 7 puisse conduire aux produits 2-5 par l'intermédiaire de l'ion 8 (Fig. 3).

Etant donné le rôle que nous faisons jouer à l'acide bromhydrique de l'équation (c), il nous a paru indispensable de vérifier sa présence dans le milieu réactionnel.

Lorsque l'on effectue la réaction du NBS sur les dioxolannes 1 en présence d'un excès important de NBS (Tableau 1, comparer les essais 2 et 3 ou 4 et 5), cet excès peut entrer en réaction avec le HBr comme cela est admis par certains auteurs dans le mécanisme d'action du NBS (7); dans ces conditions, il ne reste plus de HBr disponible pour réagir avec l'intermédiaire 7; on comprend que ce dernier soit obtenu en quantité importante, et ce même après un temps de chauffage prolongé (essai 5, Tableau 1).

Si l'on effectue la réaction du NBS sur l'acétal 1a en présence de carbonate de baryum, on obtient 18% de monobenzoate de glycol 11a alors que, dans les mêmes conditions, mais en l'absence de cette base, la quantité de 11a était pratiquement nulle.<sup>1</sup> Il est probable que le carbonate de baryum a partiellement neutralisé l'acide bromhydrique, empêchant de ce fait la transformation de

7a en 8a; ensuite, lors du traitement de la réaction, 7a a donné 11a.<sup>1</sup>

La présence d'acide bromhydrique a encore été mise en évidence de façon plus directe. On sait que les monoacétates de glycol vicinaux-*cis* réagissent avec HBr pour conduire à des acétates de bromhydrine<sup>12</sup> par l'intermédiaire d'un ion dioxolannylum obtenu selon le mécanisme de "front side participation".<sup>12,13</sup> Nous avons vérifié que ce type de réaction était effectif sur le mono-benzoate de glycol 11a: ce composé traité par une solution de HBr dans CCl<sub>4</sub>, conduit aux benzoates de bromhydrine 2a-5a (Fig. 4). Ce résultat étant acquis, lors de la réaction du dioxolanne 12 avec le NBS, en présence du composé 11a, la formation de HBr devrait transformer le composé 11a de la même façon que ci-dessus. Effectivement, la réalisation de cette réaction permet d'isoler les composés 2a-5a à côté des benzoates 13 et 14 (Fig. 5). Dans cette expérience, nous avons choisi le dioxolanne 12 pour des raisons de facilité de séparation des produits de la réaction.

Tous ces résultats montrent la présence de HBr dans le milieu réactionnel et permettent d'étayer le mécanisme proposé ci-dessus pour la réaction du NBS sur les dioxolannes. Il faut remarquer que l'acide bromhydrique mis en évidence pourrait être celui qui est impliqué dans le mécanisme d'action du NBS (R-H + Br<sup>·</sup> → HBr + R<sup>·</sup>; HBr + NBS → succinimide + Br<sub>2</sub>; R<sup>·</sup> + Br<sub>2</sub> → RBr + Br<sup>·</sup>). Cependant, Hanessian<sup>9</sup> n'observe pas de modification des résultats en présence ou en l'absence de carbonate de baryum et d'autres auteurs<sup>14</sup> obtiennent d'excellents rendements (96%) en composés bromés en utilisant cette même base. Les substrats utilisés par ces auteurs n'étant pas encombrés, il est probable que dans ces réactions il n'y a pas passage par les entités de type 7 (cf plus loin); dans ces conditions, il n'y a pas intervention des équations (b) et (c) et pas de dégagement de HBr, d'où pas d'effet du carbonate de baryum sur la nature des produits de réaction.

#### Stabilité des ions dioxolannylum 8

Les intermédiaires bromés (covalents et ioniques) invoqués dans la réaction du NBS ou du brome sur les dioxolannes, sont réputés instables.<sup>4-6,10</sup> A notre connaissance, seuls nos résultats,<sup>1</sup> et dans le cas de l'action du brome, ceux plus récents de Goosen et McClelland<sup>15</sup>

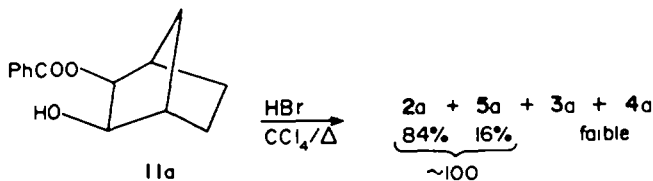


Fig. 4.

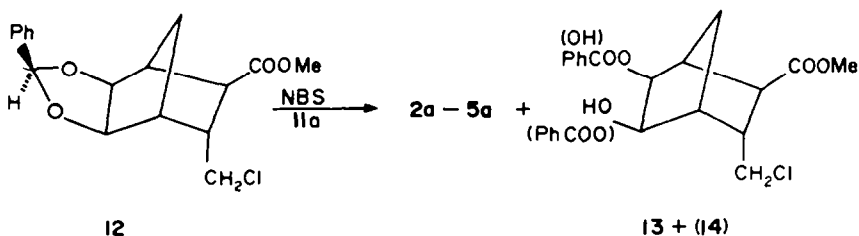


Fig. 5.

montrent l'existence de bromures de dioxolanylium isolables et stables à température ambiante. L'instabilité des ions de ce type obtenus par d'autres voies est par ailleurs bien connue.<sup>4-6,12,16,17</sup>

Hünig<sup>4</sup> explique le comportement des ions dioxolanylium vis-à-vis des nucléophiles en considérant le caractère ambivalent de ces ions (Fig. 6). Avec les halogènes, le chemin (b) est favorisé, sauf dans le cas où l'attaque de nucléophile en position 4 ou 5 est interdite par des raisons électroniques. Dans le cas qui nous occupe, il n'y a pas de raison de cette nature.

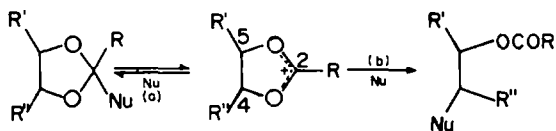


Fig. 6.

Par ailleurs, la stabilité exceptionnelle des ions **8** ne provient pas non plus de la nature du groupement R: en effet, en nous plaçant dans des conditions identiques à celles qui ont permis d'isoler les bromures (ou tribromures) de dioxolanylium **8**,<sup>1</sup> nous n'avons pas observé d'espèce autre que le composé **16**, lors de l'action du NBS ou du brome sur le dioxolanne **15** qui comporte, comme le composé **1a**, un groupe phényle en position-2 (Fig. 7). Un résultat identique a été observé par Goosen et McClelland<sup>15</sup> dans le cas de la réaction du brome sur le composé **15**.

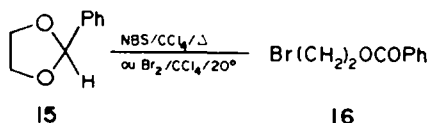


Fig. 7.

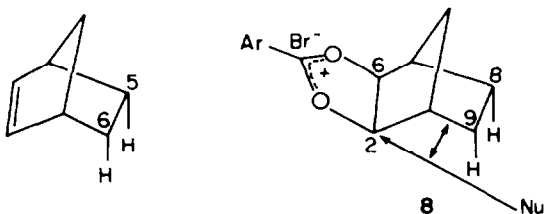


Fig. 8.

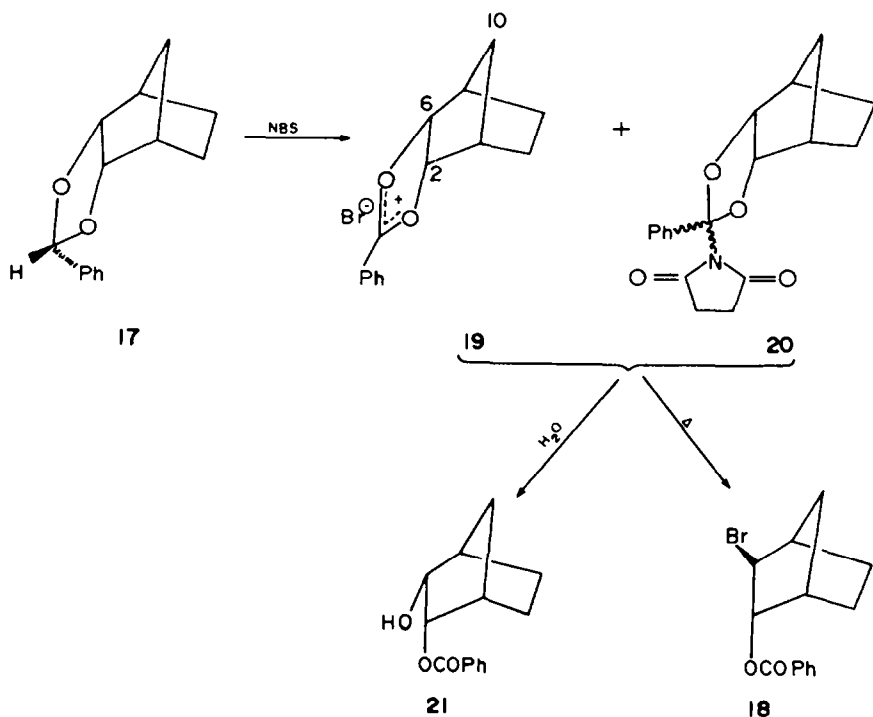


Fig. 9.

La stabilité des ions **8** pourrait par contre être due à une difficulté d'attaque de l'ion bromure par la voie (b) (Fig. 6), provoquée par une gêne stérique, qui aurait pour effet d'augmenter l'énergie d'activation nécessaire à ce processus. Il est en effet bien connu que dans les composés bicyclo[2.2.1]hepténiques, les réactions se font préférentiellement sur la face *exo*, l'approche *endo* étant gênée par les hydrogènes en -5 et -6 (Fig. 8).<sup>18</sup> Dans le cas de l'ion **8**, les hydrogènes H-8 et H-9 *endo* vont également rendre difficile l'attaque, par l'ion bromure, des sites *endo* des carbones C<sub>2</sub> et C<sub>6</sub> (Fig. 8). L'importance de ce facteur est d'ailleurs illustrée par une régiosélectivité d'attaque de l'ion bromure en C<sub>6</sub> (100%), lorsque le squelette **8** possède un substituant méthyle ou chlorométhyle en position -9 *endo*.<sup>2</sup> De plus l'attaque *endo* des carbones C-2 (ou C-6) va être gênée par l'interaction du nucléophile avec les liaisons C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> (ou C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>) (Fig. 8).

Cette hypothèse de gêne stérique à l'attaque de l'ion bromure est également invoquée par Goosen et McClelland pour un cas semblable;<sup>15</sup> elle est en accord avec les résultats observés lors de la réaction de dioxolannes avec le NBS<sup>10,14</sup> ou le brome,<sup>19</sup> résultats qui montrent une attaque préférentielle sur le carbone -4 ou -5 (Fig. 6) le moins substitué.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'action du NBS sur le dioxolanne *endo* **17**. On doit

s'attendre à une attaque *exo* de l'ion bromure, plus facile que n'était l'attaque *endo* dans les composés 1. Cette réaction conduit aux produits 18 et 21.<sup>2</sup> Dans ce travail, par l'étude RMN du mélange réactionnel, nous avons mis en évidence les deux composés 19 et 20 dont les structures sont attribuées sur la base des données de RMN (*cf* Partie Expérimentale) comparées à celles des composés 7a et 8a;<sup>1</sup> en outre, par traitement du mélange réactionnel par H<sub>2</sub>O, il y a disparition rapide des signaux correspondants aux composés 19 et 20 et apparition simultanée de ceux du monobenzoate de glycol 21, ce qui est en parfait accord avec le comportement observé pour les intermédiaires analogues 7 et 8.<sup>1</sup>

L'étude de l'avancement de la réaction du dioxolane 17 montre que l'ion 19 est moins stable que son isomère 8 (temps de réaction, 30 min et 20 h respectivement). Ce résultat correspond bien à une meilleure accessibilité de la face *exo* par rapport à la face *endo* et étaye l'hypothèse selon laquelle la stabilité exceptionnelle des ions 8 serait due à une gêne stérique à l'attaque *endo*.

#### CONCLUSION

La réaction du NBS sur les dioxolanes-1,3 s'effectue par l'intermédiaire d'un ion dioxolanylium. En série bicyclo[2.2.1]heptanique, cet ion est particulièrement stable à cause de la gêne stérique vis-à-vis de l'attaque de l'ion bromure. Du fait de son temps de vie exceptionnellement long, il est à même de réagir avec le NBS pour conduire à un succinimido-2 dioxolane-1,3. Ce dernier par action de l'acide bromhydrique formé dans la réaction, régénère l'ion dont il est issu. Par chauffage prolongé, on obtient finalement les esters de bromhydrine attendus.

Pour un temps de chauffage limité, les produits finaux de réaction peuvent être accompagnés de monobenzoates de diol-*cis*, en proportion plus ou moins importante, provenant de ce que l'on traite une réaction contenant encore l'ion dioxolanylium. Un résultat identique est obtenu lorsque la réaction est effectuée en présence d'un gros excès de NBS, car cet excès provoque la disparition du HBr nécessaire à la transformation du succinimido-2 dioxolane en ion dioxolanylium; le composé succinimidé ne pouvant évoluer, il conduira au monobenzoate de diol lors du traitement de la réaction. Un phénomène semblable se produit si l'on réalise la réaction en présence de carbonate de baryum.

Il est concevable que le schéma réactionnel que nous avons démontré puisse être proposé pour tous les dioxolanes-1,3 susceptibles de conduire à des bromures de dioxolanylium relativement stables; le travail très récent de Goosen et McClelland<sup>15</sup> montre que l'existence de tels ions n'est pas limitée au cas des composés bicyclo[2.2.1]heptaniques.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Pour les indications générales et les caractéristiques des composés 2-5, 7, 8, 11, 18 et 21, voir Refs. 1 et 2.

##### Action du NBS sur l'acétal 1a

(a) Ajout du NBS fraction par fraction. On porte au reflux une solution de 432 mg (2 mmol) d'acétal 1a<sup>11</sup> dans 6 ml de CCl<sub>4</sub> anhydre (agitation, azote sec). On ajoute 100 mg (0.56 mmol) de NBS, fraction par fraction, en 20 min (l'ajout se fait par le haut du réfrigérant au moyen d'un erlenmeyer relié au montage par un tuyau souple). On laisse réagir 10 min de plus, puis distille la quasi totalité du CCl<sub>4</sub> (environ 10 min). Le résidu est dissous dans CD<sub>3</sub>CN; on enregistre le spectre de RMN. On observe la

présence des composés 1a, 7a et 8a dans les proportions 74, < 4 et 22%.

(b) Réaction en présence de carbonate de baryum. On porte au reflux pendant 22 h un mélange de 0.540 g (2.5 mmol) d'acétal 1a<sup>11</sup> 0.512 g (2.87 mmol) de NBS et 0.985 g (5 mmol) de BaCO<sub>3</sub> sec dans 10 ml de CCl<sub>4</sub> anhydre (azote sec, agitation). Après traitement habituel<sup>2</sup> et chromatographie sur colonne de silice (Et<sub>2</sub>O/éther de pétrole, 4/96), on isole 0.397 g d'un mélange des composés 2a, 3a, 4a (Rdt = 54%), proportions respectives: 58, ~ 20 et ~ 22% (RMN); 0.123 g de composé 5a (Rdt = 17%); 0.089 g de composé 11a (Rdt = 15%).

##### Action de HBr sur le composé 7c

On traite, selon le mode opératoire général,<sup>2</sup> 0.692 g (2.5 mmol) d'acétal 1c<sup>2</sup> et 0.890 g (5 mmol) de NBS dans 25 ml de CCl<sub>4</sub> anhydre pendant 1 h. On chasse le solvant sous azote sec et reprend le mélange réactionnel dans 10 ml de CDCl<sub>3</sub> (la solution est homogène). Le spectre de RMN de cette solution montre qu'il s'agit d'un mélange de composé 7c et de succinimide.<sup>1</sup> On fait barboter du HBr sec dans cette solution pendant 30 mn. On observe la formation d'un solide jaune. Le solvant est chassé sous azote et le solide dissous dans CD<sub>3</sub>CN. On observe un spectre de RMN identique à celui de l'ion 8c<sup>1</sup> à celui du tribromure correspondant<sup>1</sup> (avec en outre les deux signaux du succinimide).

##### Action de HBr sur le monobenzoate de glycol 11a

On sature 10 ml de CCl<sub>4</sub> anhydre refroidi à -20° avec du HBr sec. On ajoute ensuite 0.30 g (1.29 mmol) de composé 11a,<sup>2</sup> puis porte au reflux pendant 20 h (agitation, azote sec). Le mélange réactionnel est lavé par CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> 10%, puis par de l'eau et est séché sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On obtient 0.339 g de produit brut. Après chromatographie sur colonne (Et<sub>2</sub>O/éther de pétrole; 2/98), on isole 0.062 g de composé 2a (Rdt = 16%) souillé (d'après le spectre de RMN) par les composés 3a et 4a; 0.010 g de composé 5a (Rdt = 3%); 0.224 g de composé 11a (Rdt = 75%).

##### Action du NBS sur l'acétal 12 en présence du composé 11a

On porte au reflux, pendant 25 h, selon le mode opératoire général,<sup>2</sup> 0.232 g (1 mmol) de composé 11a,<sup>2</sup> 0.322 g (1 mmol) d'acétal 12<sup>19</sup> et 0.205 g (1.15 mmol) de NBS dans 6 ml CCl<sub>4</sub> anhydre. Après traitement, on obtient 0.6 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne (Et<sub>2</sub>O/éther de pétrole 4/96 puis 25/75), on isole 0.153 g d'un mélange des composés 2a, 3a et 4a dans les proportions 73:13:14 respectivement (Rdt = 52%); 0.025 g de composé 5a (Rdt = 8.5%); 0.044 g de composé 11a (Rdt = 19%); 0.270 g d'un mélange des composés 13 et 14 (Rdt = 80%).

L'analyse de ces fractions a été faite par RMN. Les pourcentages des composés 2a à 5a sont donnés par rapport à 11a et celui des monobenzoates de glycol 13 et 14 par rapport à l'acétal 12.

##### Action du NBS sur le phényl-2 dioxolane-1,3 15

On traite 0.750 g (5 mmol) de composé 15<sup>11</sup> par 1.023 g (5.75 mmol) de NBS selon le mode opératoire général.<sup>2</sup> Après une heure de réaction on met dans un tube de RMN un échantillon hétérogène de mélange réactionnel. Le spectre de RMN permet de caractériser le produit de départ  $\delta$  -7.4 ppm (Ph), 5.72 (s, H<sub>2</sub>), 3.97 (s, H<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>); le composé 16 (*cf* ci-dessous)  $\delta$  8.06 et 7.43 (Ph), 4.57 (t, J = 6.0 Hz), 3.57 (t, J = 6.0 Hz); ces deux composés sont dans des proportions 13/87. On observe en outre deux singulets de faible intensité à 2.57 ppm (succinimide) et 2.76 ppm (NBS).

Par ajout de CD<sub>3</sub>CN dans le tube RMN, il y a solubilisation de la partie de l'échantillon qui était insoluble dans CCl<sub>4</sub>. Le spectre de RMN présente alors les mêmes signaux que précédemment mais avec augmentation de l'intensité des signaux du NBS et du succinimide. L'addition d'eau à cette solution ne produit aucun changement.

Après 18 h de réaction, on obtient, après traitement, 1.13 g de produit brut qui donne une tache en CCM. Après chromatographie sur colonne (Et<sub>2</sub>O/éther de pétrole 5/95), on obtient 0.920 mg de composé 16 (Rdt = 80%) Analyse C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub>: Calc. C, 47.16; H, 3.93; tr. C, 47.36; H, 3.93%. IR (CCl<sub>4</sub>) 1730 cm<sup>-1</sup>. RMN

(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.21 et 7.58 (M, 2H et M, 3H respectivement, Ph), 4.68 (t, 2H, J = 6.0 Hz), 3.67 (t, 2H, J = 6.0 Hz).

#### Action du brome sur le phényl-2 dioxolanne-1,3 15

On traite 1.5 g (10 mmol) de composé 15<sup>19</sup> en solution dans 20 ml de CCl<sub>4</sub> anhydre par 3.2 g (20 mmol) de brome (azote sec, agitation, température ambiante). Après 0.5 h, puis 4 h de réaction, l'analyse par RMN du mélange réactionnel montre la présence du seul composé d'ouverture de cycle 16.

#### Action du NBS sur l'acétal 17

On traite selon le mode opératoire général,<sup>2</sup> 648 mg (3 mmol) d'acétal 17<sup>2</sup> par 615 mg (3.45 mmol) de NBS. Le mélange réactionnel est analysé en RMN selon les méthodes décrites précédemment<sup>1</sup> pour le composé 1a-. Après 8 min de reflux (analyse selon la méthode (a) dans Ref. 1) on observe 32% de composé 18, 43% de composé 17 et 25% de composé 20 [ $\delta$  2.44 (s, H<sub>11</sub>), 4.60 (t, J = 2.5 Hz, H<sub>1</sub> et H<sub>4</sub>)]. L'addition d'eau dans le tube RMN provoque la disparition des signaux du composé 20 et l'apparition de ceux du monobenzoate de glycol 21. b-(analyse selon la méthode (b) de Ref. 1). A partir du même mélange réactionnel, il faut environ 5 min pour distiller le CCl<sub>4</sub>. On observe en RMN: 86% de composé 18 et 14% de composé 19 [ $\delta$  6.06 (t, J = 2.5 Hz, H<sub>2</sub> et H<sub>4</sub>), 3.08 (p.e, W1/2 = 8.0 Hz, H<sub>1</sub> et H<sub>7</sub>)]. Par addition de H<sub>2</sub>O, on observe la disparition du composé 19 et l'apparition de signaux de 21.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1a</sup>A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste, F. Pietrasanta et F. Plénat, *Tetrahedron*, **36**, 2757 (1980); <sup>b</sup>A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste et F. Plénat, *Tetrahedron Letters* **11** (1979), 36, 2745 (1980).
- <sup>2</sup>A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste et F. Plénat, *Tetrahedron* sous presse.
- <sup>3</sup>Cf. Ref. 1 et références citées.
- <sup>4</sup>S. Hunig, *Angew. Chem. Internat. Edn* **3**, 548 (1964).
- <sup>5</sup>H. Perst, *Oxonium ions in Organic Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, and Academic Press, New York (1971).
- <sup>6</sup>C. U. Pittman, S. P. McManus et J. W. Larsen, *Chem. Rev.* **72**, 357 (1972).
- <sup>7a</sup>L. Horner et E. H. Winkelmann, *Angew. Chem.* **71**, 349 (1959); <sup>b</sup>C. J. M. Stirling, *Radicals in Organic Chemistry*, p. 54. Oldbourne Press, London (1969); <sup>c</sup>J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, p. 356. McGraw-Hill, New York (1968); <sup>d</sup>T. R. Beebe et F. M. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3379 (1969); <sup>e</sup>P. S. Skell, D. L. Tuleen et P. D. Readio, *Ibid.* **85**, 2850 (1963); <sup>f</sup>G. A. Russel, C. de Boer et K. S. Desmond, *Ibid.* **85**, 365 (1963); <sup>g</sup>J. H. Incremona et J. C. Martin, *Ibid.* **92**, 627 (1970); <sup>h</sup>D. D. Tanner, J. E. Rowe, T. Pace et Y. Kosugi, *Ibid.* **95**, 4705 (1973); <sup>i</sup>J. G. Traynham et Yu-Sun Lee, *Ibid.* **96**, 3590 (1974).
- <sup>8</sup>J. D. Prugh et W. C. McCarthy, *Tetrahedron Letters* 1351 (1966).
- <sup>9</sup>S. Hanessian et N. R. Plessas, *J. Org. Chem.* **34**, 1035 (1969).
- <sup>10</sup>J. Gelas et S. Michaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2445 (1972).
- <sup>11</sup>A. Bazbouz, H. Christol, J. Coste et F. Plénat, *Ibid.* **II**, 305 (1978).
- <sup>12</sup>B. T. Goldring, R. H. Hall et S. Sakrikar, *J. C. S. Perkin I* 1214 (1973).
- <sup>13</sup>R. Boschan et S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4921 (1956).
- <sup>14</sup>T. L. Hullar et S. B. Siskin, *J. Org. Chem.* **35**, 225 (1970).
- <sup>15</sup>A. Goosen et C. W. McClelland, *J. C. S. Chem. Comm.* 751 (1979).
- <sup>16a</sup>H. Gross, J. Freiberg et B. Costisella, *Chem. Ber.* **101**, 1250 (1968); <sup>b</sup>M. S. Newman et C. H. Chen, *J. Org. Chem.* **38**, 1173 (1973).
- <sup>17a</sup>H. Gross et B. Costisella, *Annalen* **720**, 146 (1968); <sup>b</sup>W. de Priester et A. P. M. von der Veeck, *Tetrahedron Letters* 5003 (1969); <sup>c</sup>J. W. Scheeren, *Ibid.* 5613 (1968).
- <sup>18</sup>H. C. Brown, J. H. Kawakami et K. T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2209 (1973).
- <sup>19</sup>S. D. Venkataramu, J. H. Cleveland et D. E. Pearson, *J. Org. Chem.* **44**, 3082 (1979).