

DETHIOACETALISATION DE DITHIANNES-1,3 PAR DES TRIBROMURES DE PHOSPHONIUM

Henri-Jean Cristau*, Akram Bazbouz, Philippe Morand et Eliane Torrelles*.

Laboratoire de Chimie Organique ENSCM, Associé au CNRS

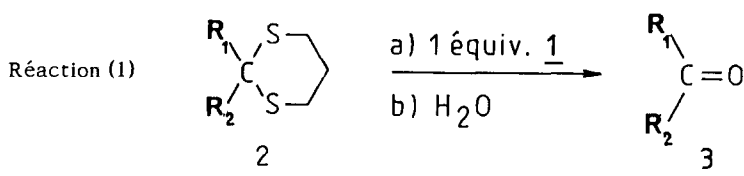
8, rue de l'Ecole Normale, 34075 - MONTPELLIER (France)

Abstract : *Methyltriphenylphosphonium tribromide 1 acts as an efficient mild dethioketalization reagent with high selectivity for 2-phenyl and 2-vinyl 1,3-dithiannes 2 versus 2-alkyl 1,3-dithiannes and without any secondary bromination reaction of the investigated substrates. The reaction was also successful with trimethylphenylammonium tribromide.*

Les tribromures d'onium sont connus comme agents sélectifs de bromation^(1,2). Nous venons de mettre en évidence que le tribromure de méthyltriphénylphosphonium 1 est aussi un remarquable réactif de déthioacétalisation.

L'intérêt des thioacétals 2 comme intermédiaires synthétiques a déjà été illustré par Seebach⁽³⁾ et Corey⁽⁴⁾, qui ont souligné la difficulté^(5,6) dans certains cas d'enlever ce groupe protecteur sans modifier les autres groupes fonctionnels du substrat.

L'action d'un équivalent de tribromure 1, cristallisé et stable^(1,2), sur les thioacétals 2 dans THF ou CH₂Cl₂ anhydre, à température ambiante, suivie de l'addition d'eau, conduit aux dérivés carbonylés 3⁽⁷⁾ (Tableau 1).



L'efficacité et la rapidité d'action du tribromure 1 sur les composés 2 dépendent des groupements R₁ et R₂ et plus précisément de la présence ou non d'une insaturation en α du dithiane-1,3.

La sélectivité de ce réactif, se vérifie dans le cas d'un mélange équimoléculaire des composés 2b + 2h, l'action d'un équivalent moléculaire de réactif 1 produit la déthioacétalisation entièrement sélective du premier, le second étant récupéré inchangé.

De plus, le réactif 1 s'avère hautement chimiosélectif. En effet, la réaction de déthioacétalisation pourrait être en compétition avec celle de bromation ; mais un mélange équimoléculaire du dithiane 2b et de la cétone 3b correspondante, avec un équivalent moléculaire du réactif 1 en milieu THF fournit, en fin de réaction deux équivalents du composé 3b, sans qu'il soit possible de déceler la bromométhyl méthyl-4 phényl cétone. Cette aptitude à la déthioacétalisation paraît générale à tous les tribromures si l'on se base sur les résultats obtenus avec le tribromure de triméthylphénylammonium.

Tableau 1 : Déthioacétalisation de dithiannes 2 par $(C_6H_5)_3P^+CH_3 Br_3^-$ [réaction(1)]

N°	R ₁	R ₂	Solvant	Temps(h)	3(%) ^a	2(%) ^a
<u>2a</u>	(n-C ₁₀ H ₂₁)-4 C ₆ H ₅	CH ₃	THF anh.	3	100	0
<u>2b</u>	(CH ₃)-4 C ₆ H ₅	CH ₃	THF anh.	3	100	0
<u>2b</u>	(CH ₃)-4 C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ Cl ₂ anh.	3	78	22
<u>2c</u>	[(CH ₃ O)-5 C ₁₀ H ₆]-2	CH ₃	THF anh.	3	100	0
<u>2d</u>	(CH ₃)-4 C ₆ H ₅	H	THF anh.	3	90	10
<u>2e</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	THF anh.	3	100	0
<u>2f</u>	C ₆ H ₅ -CO-CH ₂	CH ₃	THF anh.	20	61	0
<u>2g</u>	C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	CH ₃	THF anh.	3	100	0
<u>2h</u>	C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	THF anh.	20	35	65
<u>2h</u> ^b	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	THF anh.	3	60	0
<u>2h</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₂ Cl ₂ anh.	3	50	50
<u>2i</u>	-CH(CH ₃)CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CH ₂ -		THF anh.	24	32	0
<u>2j</u>	C ₆ H ₅ -CO	CH ₃	THF anh.	48	10	90
<u>2j</u> ^c	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	THF anh.	48	0	90
<u>2j</u> ^d	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	THF anh.	48	0	100
<u>2h</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	THF : H ₂ O (90 : 10)	7	21	79
<u>2h</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O (90 : 10)	12	26	74
<u>2h</u> ^e	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O (90 : 10)	24	50	50
<u>2h</u> ^f	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O (90 : 10)	24	25	75
<u>2j</u>	C ₆ H ₅ CO	CH ₃	CH ₂ Cl ₂ : H ₂ O (90 : 10)	19	0	100

^a Rdt en produit isolé⁽⁷⁾ et Rdt en produit 2 restant ; ^b le rapport moléculaire Réactif/substrat = 1,7 ; ^c le réactif est $(CH_3)_3N^+C_6H_5Br_3^-$; ^d le réactif est $(C_6H_5)_3P^+CH_3(I_2Br)^-$; ^e les conditions expérimentales sont celles d'un transfert de phase : solvant CH₂Cl₂ : H₂O (90:10), réactif $(C_6H_5)_3P^+CH_3Br_3^-$, en présence du tampon (H₂Na PO₄, HNa₂PO₄) et de (n.C₈H₁₇)₄P⁺I₃⁻ ; ^f conditions expérimentales sont celles d'un transfert de phase⁽⁸⁾ : solvant CH₂Cl₂ : H₂O (90:10), réactif C₅H₅ N⁺H Br₃⁻, en présence de pyridine et de (n.C₄H₉)₄ N⁺Br⁻.

Bibliographie et Notes

- 1 - A. Marquet et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1822 (1961).
- 2 - H.J. Cristau, E. Torrellies et P. Morand, *Phosphorus and Sulfur*, (soumis).
- 3 - D. Seebach, *Synthesis*, 17 (1969).
- 4 - E.J. Corey et B.W. Erickson, *J. Org. Chem.*, **23**, 3553 (1971).
- 5 - H.J. Cristau, B. Chabaud, R. Labaudinière et H. Christol, *Synthetic Comm.*, **11**, 423 (1981).
- 6 - D. Seebach et E.J. Corey, *J. Org. Chem.*, **40**, 233 (1975).
- 7 - *Mode opératoire* : Le tribromure de phosphonium 1 (5 mmoles) est ajouté d'un coup à une solution sous agitation de dithianne 2 (5 mmoles) dans 50 ml de solvant. Quand tout le produit de départ a disparu (contrôle C.P.V.) on ajoute 10 ml d'eau. Après extraction, la phase étherée est concentrée et l'huile résultante est chromatographiée sur silice (élution par gradient hexane-chloroforme).
- 8 - G.S. Bates et J. O' Doherty, *J. Org. Chem.*, **46**, 1745 (1981).

(Received in France 2 May 1986)