

## Note

### Recherches dans la série des acétals cycliques XVII.\* Chloration de la fonction acétal par la 1,3,5-trichloro 1,3,5-triazine-2,4,6-trione

JACQUES GELAS ET DANIELLE PETREQUIN

Groupe de chimie organique 1, Ensemble Scientifique des Cézeaux, Université de  
Clermont-Ferrand, BP 45, 63170-Aubière (France)

(Reçu le 15 janvier, 1974; accepté sous forme modifiée le 27 mars, 1974)

Dans le cadre général d'une étude des réactions d'halogénéation et de déshydrohalogénéation en série acétal cyclique, nous avons précédemment étudié en particulier l'action du *N*-bromosuccinimide sur cette fonction<sup>1</sup>. Cette réaction, qui permet d'obtenir des esters bromés à partir de dioxolannes porteurs d'un atome d'hydrogène en position 2 sur un 1,3-dioxolanne, présente, notamment dans la chimie des sucres<sup>2</sup> un intérêt synthétique considérable, mis particulièrement en évidence par Hanessian *et al.*<sup>3</sup> et ayant fait l'objet d'une revue récente<sup>4</sup>. Il nous a semblé utile de tester, sur un modèle simple, la possibilité d'obtenir des composés chlorés par le même type de réaction.

#### RÉSULTATS

Nous avons soumis le 2-méthyl-1,3-dioxolanne et le 2,2-diméthyl-1,3-dioxolanne à l'action soit du *N*-chlorosuccinimide, soit de la 1,3,5-trichloro-1,3,5-triazine-2,4,6-trione. Ces deux réactifs donnent des résultats voisins; nous décrivons ceux obtenus par action de la triazine, nous bornant à souligner si nécessaire les différences relevées lors de l'utilisation du *N*-chlorosuccinimide.

La 1,3,5-trichloro-1,3,5-triazine-2,4,6-trione a été récemment utilisée pour chlorer directement en  $\alpha$  de l'atome d'oxygène un certain nombre d'éthers cycliques saturés<sup>5</sup>; elle ne semble pas avoir été employée pour obtenir des esters chlorés à partir de dioxolannes.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats en opérant en présence d'iode catalyseur<sup>5</sup>. L'action sur le 2-méthyl-1,3-dioxolanne conduit (schéma 1) à un mélange de nombreux composés d'où l'ester chloré d'ouverture 2, nettement prépondérant, peut être retiré avec un bon rendement. Nous ne revenons pas en détail sur le mécanisme de cette réaction d'ouverture de cycle, vraisemblablement similaire à celui proposé pour l'action du *N*-bromosuccinimide<sup>1-4</sup> [(a) formation d'un ion dioxolénium par enlèvement de l'atome d'hydrogène en position 2 au cours d'une

\*Partie XVI: P. Calinaud et J. Gelas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1155.

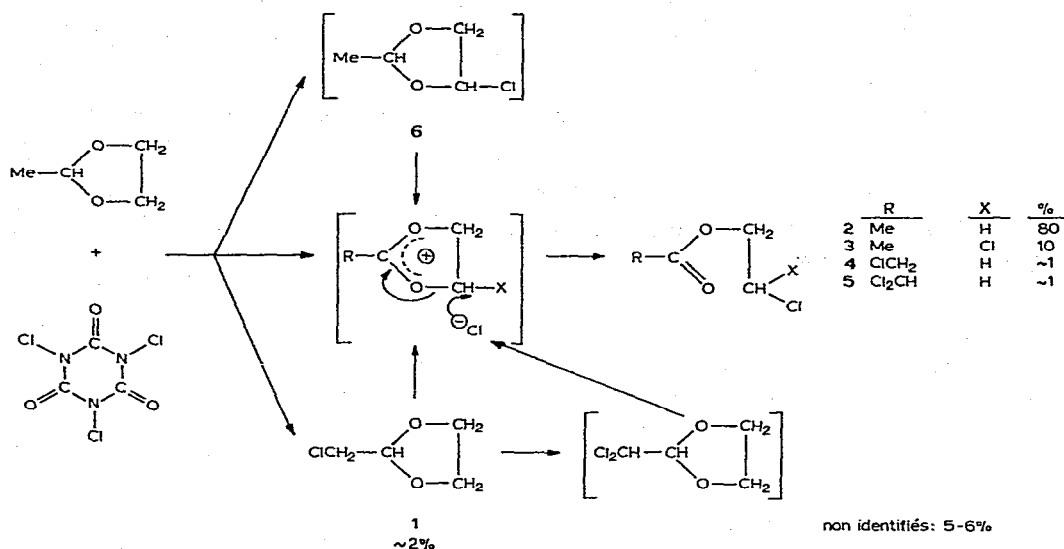


Schéma 1.

étape soit radicalaire, soit ionique; (b) réarrangement de l'ion dioxolénium par attaque d'un ion chlore sur l'atome de carbone 4]. La chloration du groupement méthyle en 2 pourrait s'interpréter par la formation intermédiaire d'un éther d'énol<sup>6</sup>; elle a déjà été discutée en ce qui concerne l'action du *N*-bromosuccinimide<sup>1</sup>.

Il est intéressant de noter la présence du dichloroacétate 3 qui n'a pu être détecté lors de l'action du *N*-chlorosuccinimide et dont l'homologue bromé n'avait pu être décelé dans l'action du *N*-bromosuccinimide<sup>1</sup>. Elle pourrait être due à une réaction d'ouverture portant sur l'intermédiaire 6; ce dernier serait formé par une réaction d'halogénéation en  $\alpha$  de l'atome d'oxygène, du même type que celle observée par Duncan *et al.*<sup>5</sup> sur le tétrahydrofuranne. Un tel dioxolanne intermédiaire paraît d'autant plus vraisemblable que Jonas *et al.*<sup>7</sup> ont pu obtenir le 4-chloro-1,3-dioxolanne instable par photochloration du dioxolanne à basse température.

Bien que le *N*-chlorosuccinimide permette d'obtenir des résultats qualitatifs

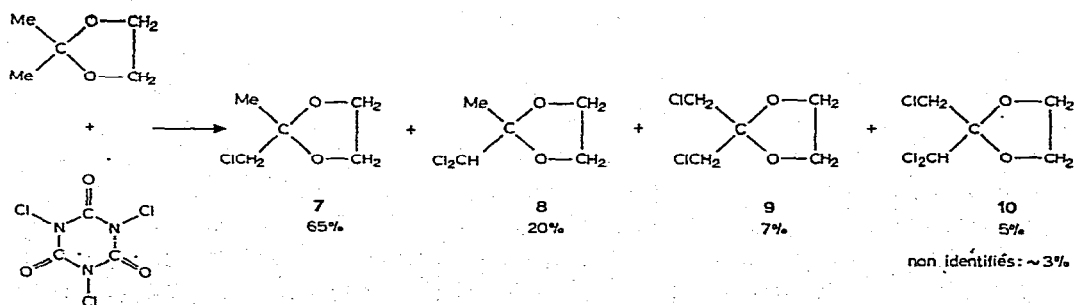


Schéma 2.

voisins de ceux décrits ci-dessus, les rendements restent cependant nettement inférieurs à ceux obtenus avec la 1,3,5-trichloro-1,3,5-triazine-2,4,6-trione, ce qui nous incite à préférer cette dernière qui pourra sans doute être utilisée pour obtenir des esters chlorés à partir de composés porteurs d'une fonction acétal ayant au moins un atome d'hydrogène. Cette dernière condition est indispensable: l'action de l'halogénotriazine sur le 2,2-diméthyl-1,3-dioxolanne (schéma 2) confirme en effet l'observation faite lors de l'action du *N*-bromosuccinimide<sup>1</sup> selon laquelle seule l'halogénéation des substituants en 2 est obtenue. Notons enfin que l'obtention de dérivés gem-dihalogénés (8 et 10) n'avait pu être décelée dans cette dernière étude.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Méthodes générales.* — Les chromatographies en phase vapeur (c.p.v.) ont été effectuées sur un appareil Hewlett-Packard 5750 (colonne Carbowax 20M, 3 m); les c.p.v. préparatives ont été faites sur un appareil Varian Aerograph 705N (colonne Carbowax 20M, 6 m). Les spectres i.r. ont été réalisés en solution dans le sulfure de carbone sur un appareil Beckman IR8. Les spectres de r.m.n. ont été obtenus sur un appareil Varian A-60 dans le tétrachlorure de carbone; abréviations utilisées : s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet; déplacements chimiques en p.p.m. par rapport au Me<sub>4</sub>Si; intensité relative du signal entre parenthèses.

La préparation du 2-méthyl et du 2,2-diméthyl-1,3-dioxolanne est classique<sup>1</sup>.

*Chloration par la 1,3,5 trichloro-1,3,5-triazine-2,4,6-trione.* — Les essais ont été effectués indifféremment en utilisant le dioxolanne en excès, considéré alors comme solvant de la réaction selon Duncan *et al.*<sup>5</sup>, ou en utilisant le dioxolanne et le réactif en quantités stœchiométriques, au sein de tétrachlorure de carbone. L'utilisation d'iode catalyseur permet une amélioration sensible des rendements. Nous décrivons le mode opératoire type :

Le 2-méthyl-1,3-dioxolanne (0,1 mole), contenant 0,2 g d'iode, est agitée magnétiquement dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant et d'une entrée permettant d'ajouter, par portions, 0,1 mole d'halogénotriazine, en environ 2 h. La réaction est exothermique et porte le dioxolanne à ébullition. La coloration jaune du mélange réactionnel disparaît, puis vire au rose. On agite environ 1 h jusqu'à retour à la température ambiante. Le mélange réactionnel incolore est filtré et distillé. Le rendement brut en poids est supérieur à 90 % (solvant chassé) et d'environ 70% en produits distillés (ordre d'élution en c.p.v.: 2, 3, 1, 4, 5).

La même méthode appliquée au 2,2-diméthyl-1,3-dioxolanne donne un rendement en poids de produits distillés voisin de 60 % (ordre d'élution en c.p.v. : 7, 8, 9, 10); dans ce cas le dioxolanne est beaucoup moins réactif et il est possible d'ajouter la triazine en 45 min.

Si on opère en solution dans le tétrachlorure de carbone, on porte à reflux.

*Chloration du 2-méthyl-1,3-dioxolanne par le N-chlorosuccinimide.* — Elle est réalisée en suivant la méthode décrite pour le *N*-bromosuccinimide<sup>1</sup>, dans le tétrachlorure de carbone et en présence de peroxyde de benzoyle. A l'exception du composé 3, elle mène au même mélange que celui obtenu par action de la triazine.

Toutefois le milieu réactionnel obtenu est fortement coloré en noir et la présence de produits de décomposition fait que le rendement en poids ne dépasse guère 40 à 50 %.

*Identification des composés obtenus.* — Les composés 1, 2, 7, et 9 ont été identifiés par comparaison (p. éb.,  $n_D$ , i.r., r.m.n.) avec des échantillons authentiques préparés respectivement par acétalisation du glycol par le chloracétaldéhyde, acétylation du chloroéthanol et acétalisation du glycol par la chloracétone et la 1,3-dichloroacétone.

*1-Acétoxy-2,2-dichloroéthane (3).* — Obtenu pur par c.p.v. préparative; i.r. : 1779 (CO), 1200 (COC) et  $729\text{ cm}^{-1}$  (CCl); r.m.n.: s 1,06 (3) OCOMe, d 3,83 (2)  $\text{CH}_2$ , t 6,46 (1)  $\text{CHCl}_2$ ,  $J$  6 Hz.

*Anal.* : Calc. pour  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$  : C, 30,57; H, 3,82; Cl, 45,22; O, 20,38. Tr.: C, 30,7; H, 3,8; Cl, 44,9; O, 21,0.

*2-Chloro-1-chloroacétoxy-éthane (4).* — Obtenu en mélange 3:1 avec le dérivé 5 dans une fraction de distillation p. éb.<sub>16</sub>  $98^\circ$  (lit.<sup>8</sup> : p. éb.<sub>10</sub>  $88-90^\circ$ ) et obtenu pur par c.p.v. préparative; i.r. : 1769 (CO), 1185 (COC) et  $780\text{ cm}^{-1}$  (CCl); r.m.n. : s 4,12 (2)  $\text{ClCH}_2\text{CO}$ , 2 t dédoublés 3,71 et 4,43 (4)  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,  $J$  6 Hz.

*Anal.* : Calc. pour  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$  : cf. ci-dessus; Tr. : C, 30,3; H, 3,7; Cl, 44,8; O, 21,1.

*2-Chloro-1-dichloroacétoxy-éthane (5).* — I.r. : 1746 (CO), 1163 (COC) et  $762\text{ cm}^{-1}$  (CCl); r.m.n. : s 6,06 (1)  $\text{CHCl}_2$ , 2 t dédoublés 3,76 et 4,50 (4)  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,  $J$  6 Hz.

*Anal.* : Calc. pour  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$  : C, 25,13; H, 2,62; Cl, 55,50; O, 16,75. Tr. : C, 25,8; H, 2,6; Cl, 55,1; O, 17,0.

*2-Dichlorométhyl-2-méthyl-1,3-dioxolanne (8).* — P. éb.<sub>10</sub>  $94-95^\circ$ ; i.r. : absence d'absorption correspondant à un groupement carbonyle : 1206, 1144, 1114, 1099 et  $1044\text{ (COCOC)}$ , 654 et  $742\text{ cm}^{-1}$  (CCl); r.m.n. : s 1,52 (3) Me, m 4,06 (4)  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ , s 5,52 (1)  $\text{CHCl}_2$ , en accord avec la littérature<sup>9</sup>.

*2-Chlorométhyl-2-dichlorométhyl-1,3-dioxolanne (10).* — P. éb.<sub>10</sub>  $111-112^\circ$ ; i.r. : absence d'absorption correspondant à un groupement carbonyle : 1211, 1156, 1114, 1040 et  $1027\text{ (COCOC)}$ , 649 et  $718\text{ cm}^{-1}$  (CCl); r.m.n.: s 3,77 (2)  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , m 4,23 (4)  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ , s 5,85 (1)  $\text{CHCl}_2$ .

## REFERENCES

- 1 J. GELAS ET S. MICHAUD, *C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. C*, 270 (1970) 1614; S. MICHAUD, *Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Clermont-Ferrand n° 227*, mars 1971; J. GELAS ET S. MICHAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 2445.
- 2 S. HANESSIAN, *Carbohydr. Res.*, 2 (1966) 86; D. L. FAILLA, T. L. HULLAR ET S. B. SISKIN, *Chem. Commun.*, (1966) 716; T. L. HULLAR ET S. B. SISKIN, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 225.
- 3 S. HANESSIAN ET N. R. PLESSAS, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1035, 1045, 1053; S. HANESSIAN ET M. M. PONPIPOM, *Carbohydr. Res.*, 17 (1971) 248.
- 4 W. A. SZAREK, *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 28 (1973) 225.
- 5 W. P. DUNCAN, G. D. STRATE ET B. G. ADCOCK, *Org. Prep. Proced. Intern.* 3 (1971) 149.
- 6 M. GAUDRY ET A. MARQUET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 4169.
- 7 J. JONAS, T. P. FORREST, M. KRATOCHVIL ET H. GROSS, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2126.
- 8 E. KOPP ET J. SMIDT, *Ann. Chem.*, 693 (1966) 117.
- 9 D. C. MUELLER ET D. SEYFERTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1754.