

## ACTIVATION D'AGENTS REDUCTEURS: "REDUCTEURS COMPLEXES" CONTENANT NaH

### II\*. REDUCTION DE DERIVES *gem* DIHALOGENO CYCLOPROPANIQUES\*\*

G. GUILLAUMET, L. MORDENTI et P. CAUBERE<sup>★</sup>

*Laboratoire de Chimie Organique I, Equipe de Recherche Associée au CNRS no. 476, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037-Nancy Cédex (France)*

(Reçu le 18 juin 1975)

#### Summary

Complex reducing agents NaH-t-AmONa-MX<sub>n</sub> (Am = amyl; M = Ni, X = OAc; M = Co, X = OAc, Cl; M = Cu, X = OAc, Cl, Br, I) reduce *gem*-dihalogeno cyclopropanic compounds to the corresponding monohalogeno derivatives. Reduction yields depends on the nature of the metal (Ni > Co > Cu) and on the relative proportions of the complex constituents. When MX<sub>n</sub> = NiCl<sub>2</sub>, NiO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, the formation of complex reducing agents is not observed. Lastly, it is shown that metallic salts can be used in catalytic quantities in regard to the substrate.

#### Résumé

Les Réducteurs Complexes NaH-t-AmONa-MX<sub>n</sub> (Am = amyl; M = Ni, X = OAc; M = Co, X = OAc, Cl; M = Cu, X = OAc, Cl, Br, I) réduisent les composés *gem* dihalogéno cyclopropaniques en dérivés monohalogénés. Le rendement de la réduction varie avec la nature du métal (Ni > Co > Cu) et avec les proportions relatives des constituants des réducteurs. Pour MX<sub>n</sub> = NiCl<sub>2</sub>, NiO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, la formation des réducteurs complexes n'est pas observée. Enfin, il est montré que les sels métalliques peuvent être utilisés en quantité catalytique par rapport au substrat.

---

#### Introduction

L'addition de sels métalliques à l'hydrure de sodium activé "NaH-t-AmONa" (Am = amyl) conduit à la formation de réducteurs nouveaux pour lesquels nous

<sup>★</sup> Première partie, cf. réf. 1.

<sup>\*\*</sup> Travail réalisé dans le cadre d'un contrat DGRST (Comité ASCO) Convention 74-7-0971.

avons proposé le nom de "Réducteurs Complexes" [1].

Les entités agissantes ne sont pas connues pour l'instant et l'étude de la réduction des dérivés halogénés aromatiques a montré que les propriétés des Réducteurs Complexes dépendent d'un grand nombre de paramètres [1].

Pour mieux contrôler ces facteurs et obtenir des informations permettant une meilleure connaissance des réactions et espèces mises en jeu, nous avons étudié le comportement de ces réactifs vis-à-vis de dérivés *gem* dihalogéno cyclopropaniques. Ces derniers ayant été soumis à l'action de réducteurs divers, nous pouvons trouver dans la littérature de nombreux points de comparaison [2-5]. En outre, la réduction d'un tel type de composés par le système NaH-RONa avait fait l'objet de travaux antérieurs dans notre laboratoire [6]. En reprenant certains essais effectués, nous avons constaté que le résultat des réductions dépend fortement de la qualité de l'hydruure de sodium utilisé; ce facteur joue un rôle très limité dans le cas des Réducteurs Complexes.

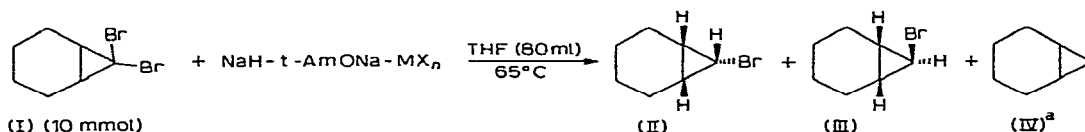
## Résultats et discussion

### Réduction du dibromo-7,7 norcarane

La réduction du dibromo-7,7 norcarane (I), conduit à un mélange de monobromo norcaranes *cis* et *trans* (II et III respectivement). La valeur du rapport II/III est fonction du système réducteur et, dans une certaine mesure, des conditions opératoires [3-5].

En schématisant les données de la littérature, il est possible de prévoir une prédominance de l'isomère *cis* dans le cas d'une réaction radicalaire et un résultat inverse pour une réduction de type ionique [3-5]. Nous rapportons dans le Tableau 1 les résultats essentiels obtenus avec les Réducteurs Complexes.

TABLEAU 1



No.	NaH (mmol)	t-AmONa (mmol)	MX <sub>n</sub> <sup>d</sup>	t (h)	Rapport II/III	Rdt. (%) <sup>b</sup> II + III
1	10	10	Ni(OAc) <sub>2</sub>	4-5	74/26	81-84
2	20	20	Ni(OAc) <sub>2</sub>	1½	74/26	60-66
3	0	40	Ni(OAc) <sub>2</sub>	1½	71/29	57 <sup>c</sup>
4	40	20	Co(OAc) <sub>2</sub>	1½-2	70/30	63-70
5	40	20	Cu(OAc) <sub>2</sub>	1½	74/26	60
6	40	20	CoCl <sub>2</sub>	1½	75/25	65-70
7	40	20	CuCl <sub>2</sub>	1½	73/27	50-55
8	40	20	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1½	72/28	56
9	40	20	Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1½	72/28	63
10	40	20	Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	16	60/40	30

<sup>a</sup> Voir texte. <sup>b</sup> Rendement en produit isolé. <sup>c</sup> Résultat moyennement reproductible. <sup>d</sup> Quantité utilisée: 10 mmol.

### Remarques générales

Outre les sels métalliques mentionnés, nous avons également examiné  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CuO}$ . Dans les conditions utilisées, l'action de  $\text{NaH-t-AmONa}$  ne permet pas la formation des Réducteurs Complexes.

Nous avons effectué un grand nombre "d'essais à blanc" avec seulement deux des trois composants des Réducteurs Complexes. Nous ne rapporterons pas le détail de ce travail mais nous exposerons les diverses conclusions qu'il permet de formuler:

(1). Dans les conditions des essais no. 1-9 (Tableau 1), le système  $\text{NaH-t-AmONa}$  ne réduit que faiblement le dibromo norcarane. En accord avec ce que nous avons antérieurement décrit [6], l'augmentation du temps de réaction permet d'accroître l'avancement de la réaction. Cependant, nous avons constaté que le résultat est fortement fonction de la qualité de  $\text{NaH}$ .

(2). Toujours dans les conditions du Tableau 1, les systèmes  $\text{NaH-MX}_n$  ne conduisent qu'à des résultats négatifs. Il en est de même avec  $\text{t-AmONa-MX}_n$ , exception faite du couple  $\text{t-AmONa-Ni(OAc)}_2$  (40/10) (essai no. 3). Cette dernière observation est d'autant plus curieuse que ce système est inactif vis-à-vis des dérivés halogénés aromatiques [1].

*Remarque:* Signalons par contre que le système  $\text{t-AmONa-Ni(OAc)}_2$  (20/10) est très peu réactif.

### Facteurs de réactivité des Réducteurs Complexes; discussion

De nombreux essais non rapportés ici, il ressort que l'augmentation des temps de réaction par rapport à ceux donnés dans le Tableau 1, entraîne une chute du rendement global avec disparition plus rapide du composé II que du dérivé III.

La nature du métal influe sur la réactivité des Réducteurs Complexes et sur la quantité d'hydrure nécessaire à l'obtention de résultats satisfaisants. Cette observation est en accord avec ce que nous avons rencontré lors de l'étude des dérivés halogénés aromatiques.

Pour un métal dans un état d'oxydation donné, le changement d'anion peut amener un changement de réactivité du réducteur (cf. essais no. 8-10).

On observe souvent la formation de norcarane, mais la présence de ce dernier est fonction du système réducteur utilisé. Ainsi, la quantité de carbure est toujours faible (1-4%) avec les réducteurs au cobalt et au cuivre.

Par contre, avec  $\text{NaH-t-AmONa-Ni(OAc)}_2$ , la quantité de norcarane est inférieure à 1% dans les conditions de l'essai no. 1 mais devient importante (20-25%) lorsque l'on augmente la quantité d'alcoolate et surtout d'hydrure (essai no. 2).

A ce stade de notre étude, il est évidemment difficile de se prononcer sur la nature des Réducteurs Complexes. Compte tenu de nos observations et des travaux d'Ashby et coll. [7], il semble raisonnable d'admettre que ces milieux hétérogènes contiennent à la fois des composés métalliques (le métal se trouvant dans un degré d'oxydation inférieur à celui du sel de départ) et certains hydrures  $\text{MH}_n$  des métaux utilisés. Le rôle de l'alcoolate reste, pour l'instant, assez obscur.

En ce qui concerne le mécanisme de réduction, la valeur des rapports II/III comparée à celle rencontrée dans la littérature permet de supposer l'intervention, tout du moins partielle, d'un mécanisme radicalaire. Le rôle des espèces métal-

liques est certainement d'aider la rupture de la liaison carbone—brome par complexation de l'halogène [8]. L'hydrogène introduit en position 7 peut provenir de NaH ou du solvant. Cette dernière hypothèse paraît la plus vraisemblable, une réduction réalisée avec NaD n'ayant pas conduit à l'incorporation de deutérium. Cependant, ce résultat demande confirmation car la source d'hydrogène pourrait fort bien varier en fonction de la quantité de NaH présente dans le milieu et la nature du dérivé halogéné étudié.

Il est sûr que les monobromo norcaranes II et III ne proviennent pas d'une espèce métallique (stable dans le milieu) qui serait détruite à l'hydrolyse. En effet, cette dernière réalisée avec D<sub>2</sub>O ne conduit à aucune incorporation de deutérium.

#### Réduction de quelques dérivés *gem* dihalogéno cyclopropaniques

Nous avons soumis un certain nombre de dérivés *gem* dihalogéno cyclopropaniques à l'action des Réducteurs Complexes. Dans la suite de ce travail, il est entendu que les "essais à blanc" effectués sur le dibromo norcarane ont également été réalisés dans chaque cas. Exception faite du système *t*-AmONa—Ni(OAc)<sub>2</sub> dont nous détaillerons la réactivité, ils se sont toujours révélés négatifs.

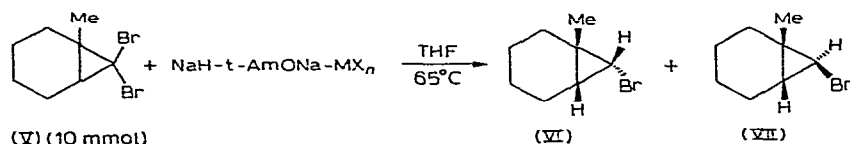
#### Cas du méthyl-1 dibromo-7,7 bicyclo [4.1.0] heptane

Les résultats essentiels sont rassemblés dans le Tableau 2.

La comparaison de l'essai no. 13 avec l'essai no. 3 (Tableau 1) montre clairement que la réactivité du système *t*-AmONa—Ni(OAc)<sub>2</sub> est très fortement conditionnée par la nature du substrat soumis à son action. Les résultats exposés par la suite et ceux obtenus avec les dérivés halogénés aromatiques [1] confirment cette observation et montrent que ce système réducteur ne présente qu'un intérêt ponctuel. Par contre, les Réducteurs Complexes ont un comportement très similaire à celui décrit pour le *gem* dibromo norcarane.

Enfin, avec les Réducteurs Complexes au cuivre, la quantité de solvant joue un rôle important. Ainsi, la réaction de l'essai no. 15 réalisée dans 80 ml de THF, demande 15-18 h pour observer la disparition totale du dérivé dibromé.

TABLEAU 2



No.	NaH (mmol)	<i>t</i> -AmONa (mmol)	MX <sub>n</sub> <sup>a</sup>	THF (ml)	<i>t</i> (h)	Rapport VI/VII	Rdt. (%) <sup>b</sup> VI + VII
11	10	10	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80	3-4	66/34	79-81
12	20	20	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80	1½	68/32	70
13	0	40	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80	10-15	70/30	55
14	40	20	Cu(OAc) <sub>2</sub>	40	2½	66/34	66
15	40	20	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	8	70/30	60-66

<sup>a</sup> Quantité utilisée: 10 mmol. <sup>b</sup> Rendement en produit isolé.

*Cas du dibromo-1,1 hexyl-2 cyclopropane*

Il est bien connu [3,9] que sous l'action de certains organométalliques ou réducteurs, les dérivés *gem* dihalogéno cyclopropaniques subissent une élimination conduisant à un carbure allénique.

Il nous a paru intéressant d'examiner cette éventualité sur un cas simple. Pour ce faire, nous avons choisi le dibromo-1,1 hexyl-2 cyclopropane qui peut, d'une part, conduire à un carbure allénique stable et permettre, d'autre part, de tester les Réducteurs Complexes sur un dérivé monocyclique.

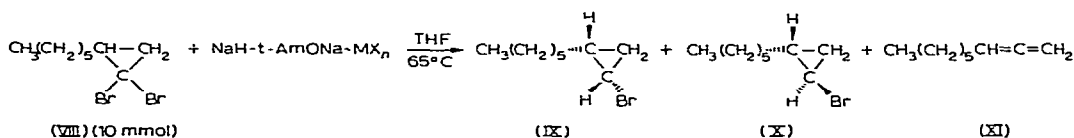
Quel que soit le volume de solvant (80 ou 40 ml), l'utilisation du système NaH—*t*-AmONa—Ni(OAc)<sub>2</sub> (10/10/10) amène une légère augmentation du rendement en dérivés monobromés (comparer les essais no. 16-18). Cependant, les temps réactionnels nécessaires sont plus longs et la réaction perd de sa reproductibilité.

Ici encore, le couple *t*-AmONa—Ni(OAc)<sub>2</sub> (essai no. 19) est capable de réduire le dérivé VIII; il est cependant beaucoup moins efficace que le Réducteur Complexe correspondant (essais no. 17 et 18). L'examen du Tableau 3 met en évidence un phénomène remarquable: les Réducteurs Complexes à base de nickel ou cobalt (essais no. 16-18 et 20) conduisent aux dérivés monoréduits IX et X avec de bons rendements; dans ces conditions, le carbure XI n'a pas pu être mis en évidence. Par contre, lorsque le dérivé métallique est un sel de cuivre (essais no. 21 et 22), le composé allénique est formé en quantités importantes.

Par ailleurs, lors de l'étude des réductions de dérivés halogénés aromatiques [1], les Réducteurs Complexes au cuivre s'étaient déjà singularisés par leur plus faible pouvoir réducteur et par le fait qu'ils conduisent à des réactions de doublement.

Nous pensons que ces réactions sont la conséquence de la formation transitoire d'organocuivres et nous examinons actuellement cette éventualité.

TABLEAU 3



No.	NaH (mmol)	<i>t</i> -AmONa (mmol)	MX <sub>n</sub> <sup>a</sup>	THF (ml)	<i>t</i> (h)	Rapport IX/X	Rdt. (%) <sup>b</sup> IX + X	Rdt. (%) <sup>c</sup> XI
16 <sup>d</sup>	10	10	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80 ou 40	24-27	56/44	76-77	0
17	20	20	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80	1½	60/40	69-72	0
18	20	20	Ni(OAc) <sub>2</sub>	40	1½	56/44	70	0
19	0	40	Ni(OAc) <sub>2</sub>	40	10	57/43	60	0
20	40	20	Co(OAc) <sub>2</sub>	40	2½	61/39	67-73	0
21	40	20	Cu(OAc) <sub>2</sub>	40	2	53/47	35-40	21-22
22	40	20	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	3½	57/43	35-43	16-17

<sup>a</sup> Quantité utilisée: 10 mmol. <sup>b</sup> Rendement en produit isolé. <sup>c</sup> Dosé par étalon interne. <sup>d</sup> Essais peu reproductibles

*Cas des dibromo bicycloalcanes [n.1.0]*

Pour généraliser les différents résultats précédemment obtenus, nous avons étudié les dérivés *gem* dibromés homologues supérieurs du dibromo norcarane.

Le Tableau 4 résume nos principaux résultats.

Ces divers essais confirment les résultats exposés précédemment. Ainsi, le système NaH-t-AmONa-Ni(OAc)<sub>2</sub> (10/10/10) donne les meilleurs rendements en dérivés monobromés, mais nécessite un allongement du temps de réaction (essais no. 23 et 28). De même, le couple t-AmONa-Ni(OAc)<sub>2</sub> (40/10) s'avère moins efficace que le Réducteur Complexe correspondant. La quantité de solvant n'a qu'une influence mineure sur la réactivité des réducteurs à base de nickel (essai no. 29). Il n'en est pas de même avec les systèmes à base de cuivre puisqu'il faut 18 h au produit de départ pour disparaître totalement si l'on réalise les essais no. 27 et 32 dans 80 ml de solvant.

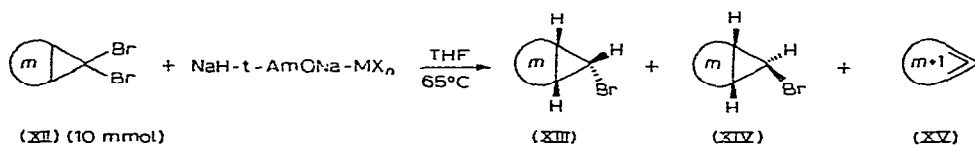
Enfin, comme nous l'avions précédemment remarqué, seuls les Réducteurs Complexes à base de cuivre favorisent la formation des carbures alléniques (essais no. 31 et 32).

*Cas du dichloro-7,7 norcarane*

Il est bien connu qu'il est plus difficile de réduire le dichloro-7,7 norcarane que le dérivé bromé correspondant [2]. Il semblait donc intéressant de réaliser quelques essais sur ce composé. Les résultats les plus significatifs sont réunis dans le Tableau 5.

Le rôle de la quantité de NaH est particulièrement frappant ici. En effet, si l'on compare aux résultats obtenus avec le dibromo norcarane (Tableau 1), on constate qu'il faut une quantité double de cet hydrure pour obtenir un Réducteur Complexe convenable.

TABLEAU 4



No.	m	NaH (mmol)	t-AmONa (mmol)	MX <sub>n</sub> <sup>a</sup>	THF (ml)	t (h)	Rapport XIII/XIV	Rdt. (%) <sup>b</sup> XIII + XIV	Rdt. (%) <sup>c</sup> XV
23	7	10	10	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80	5-7	63/37	81-83	<i>d</i>
24	7	20	20	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80	1½	64/36	63-70	<i>d</i>
25	7	0	40	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80	5	64/36	69	<i>d</i>
26	7	40	20	Cu(OAc) <sub>2</sub>	40	2-3	62/38	62	<i>d</i>
27	7	40	20	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	4	62/38	62	<i>d</i>
28	8	10	10	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80	4-5	64/36	91-94	0
29	8	20	20	Ni(OAc) <sub>2</sub>	80 ou 40	2-2½	70/30	86	0
30	8	0	40	Ni(OAc) <sub>2</sub>	40	15-16	68/32	82	0
31	8	40	20	Cu(OAc) <sub>2</sub>	40	4	63/37	71-76	12
32	8	40	20	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	3½	67/33	73-76	10

<sup>a</sup> Quantité utilisée: 10 mmol. <sup>b</sup> Rendement en produit isolé. <sup>c</sup> Dosé par étalon interne. <sup>d</sup> Non dosé (instable dans le milieu réactionnel).

Le norcarane, produit de réduction totale, atteint 11-12% environ avec le réducteur au nickel et n'est présent qu'à l'état de traces (0-1%) avec le réducteur au cobalt.

Les "essais à blanc" ont tous été négatifs, même avec le système t-AmONa-Ni(OAc)<sub>2</sub>.

En accord avec ce que nous avons observé jusqu'à présent, nous constatons que le rendement de la réduction varie avec la nature du métal dans le sens Ni > Co > Cu. Les deux derniers métaux ne sont cependant pas sans intérêt puisqu'ils conduisent à des Réducteurs Complexes plus sélectifs comme nous l'avons montré en série aromatique [1].

#### Essais d'optimisation des rapports NaH/t-AmONa/MX<sub>n</sub>/substrat

Compte tenu du type d'information que nous voulions obtenir sur les Réducteurs Complexes, nous avons utilisé tout au long de ce travail, des proportions relatives de réactifs et de substrats compatibles avec des temps réactionnels raisonnables. Ces quantités devaient nous permettre de comparer, le mieux possible, les différents systèmes réducteurs avec les "essais à blanc".

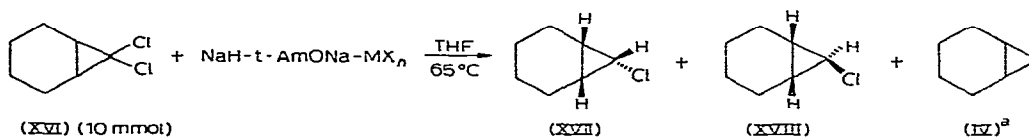
Les données désirées une fois acquises, il nous a paru intéressant de déterminer, pour une quantité fixée de substrat, quelles étaient les proportions relatives minimales des trois constituants des Réducteurs Complexes autorisant des rendements acceptables.

Le dibromo norcarane ayant un comportement reflétant assez bien celui des autres dérivés *gem* dihalogénés, nous l'avons choisi pour réaliser cette étude. En outre, seuls les acétates métalliques ont été examinés.

Nous rapportons dans le Tableau 6 l'essentiel d'une longue étude systématique.

De divers essais non rapportés dans le présent mémoire, il ressort que toute nouvelle diminution des proportions relatives de l'un des constituants des réducteurs par rapport aux valeurs données dans le Tableau 6, entraîne une chute importante de rendements, un allongement des temps de réaction et une perte très nette de reproductibilité.

TABLEAU 5



No.	NaH (mmol)	t-AmONa (mmol)	MX <sub>n</sub> <sup>b</sup>	THF (ml)	t (h)	Rapport XVII/XVIII	Rdt. (%) <sup>c</sup> XVII + XVIII
33	40	20	Ni(OAc) <sub>2</sub>	40	1½	62/38	60-65
34	20	20	Ni(OAc) <sub>2</sub>	40	18	—	—
35	60	20	Co(OAc) <sub>2</sub>	40	18	67/33	40-47
36	40	20	Co(OAc) <sub>2</sub>	40	18	—	—
37	60	20	Cu(OAc) <sub>2</sub>	40	18	—	—

<sup>a</sup> Voir texte (dosé par étalon interne). <sup>b</sup> Quantité utilisée: 10 mmol. <sup>c</sup> Rendement en produit isolé.

Bien que les rendements globaux soient inférieurs à ceux rapportés dans le Tableau 1, il n'en reste pas moins vrai que les Réducteurs Complexes, contenant des quantités catalytiques de sels métalliques, sont encore très réactifs et utilisables. Par contre, on ne peut pas rendre catalytique la quantité d'alcoolate de sodium. Enfin, soulignons que dans ces conditions limites, il se forme très peu de norcarane (1-3%) et qu'avec les sels de cobalt et de cuivre, les proportions relatives II/III sont très différentes de celles du Tableau 1.

## Conclusion

Du présent travail, et de notre publication antérieure [1], il ressort que les Réducteurs Complexes  $\text{NaH}-\text{RONa}-\text{MX}_n$  constituent des agents de réduction intéressants, de préparation et manipulation aisées.

Les recherches actuellement en cours dans notre laboratoire montrent que les Réducteurs Complexes sont susceptibles d'agir sur des composés autres que les dérivés halogénés. La généralisation des résultats présentement obtenus ainsi que l'extension à de nouveaux sels métalliques feront l'objet de prochaines publications.

## Partie expérimentale

Nous utilisons l'hydruure de sodium Fluka à 55-60% dans l'huile, lavé plusieurs fois avec du THF. Toutes les réactions sont réalisées sous atmosphère d'azote R.

Les sels métalliques utilisés (Prolabo) sont séchés 12-15 h à 100-110°C sous vide. Un dosage avec l'appareil de Karl Fischer fait apparaître 2-3% (en poids) d'eau résiduelle.

Les spectres IR sont enregistrés sur un Perkin—Elmer 457. Les spectres RMN sont effectués dans le tétrachlorure de carbone sur un appareil Jeol C 60 HL (le TMS est utilisé comme référence interne).

Les CPV analytiques sont réalisées sur des appareils Girdel 75 CDPT et 3000 FF 1E (colonnes de carbowax 20 M, SE 30 et OV 17), les CPV prépara-

TABLEAU 6

ESSAIS D'OPTIMISATION DU RAPPORT  $\text{NaH}/t\text{-AmONa}/\text{MX}_n/\text{SUBSTRAT}$  POUR LA REDUCTION DU DIBROMO NORCARANE (10 mmol) DANS LE THF (40 ml) A REFLUX

No.	NaH (mmol)	t-AmONa (mmol)	$\text{MX}_n$ (mmol)	t (h)	Rapport II/III	Rdt. (%) II + III
38	20	20	$\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.25)	1-2	74/26	60-70
39	20	10	$\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (1.25)	2-3	73/27	55-60
40	40	20	$\text{Co}(\text{OAc})_2$ (2.5)	1-2	55/45	51-56
41	40	20	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (2.5)	2-3	63/37	46-53



tives sur des appareils Carlo Erba Fractovap GV. Pour les chromatographies sur colonne, nous utilisons la silice Woelm 0.063-0.2 mm (éluant: éther de pétrole).

### Mode opératoire général

Les quantités et conditions opératoires sont résumées dans les différents Tableaux.

Dans les "essais à blanc" NaH—MX<sub>n</sub> ou t-AmONa—MX<sub>n</sub>, les proportions d'hydrure et de teramylate de sodium sont égales au total NaH + t-AmONa utilisé lors des réactions effectuées avec NaH—t-AmONa—MX<sub>n</sub>.

### Préparation des "Réducteurs Complexes"

La préparation des Réducteurs Complexes a fait l'objet d'une description détaillée dans un précédent mémoire [1]. Le volume de THF employé pour cette opération varie de 30-70 ml.

### Réduction

Les opérations précédentes terminées, la température est élevée à 65°C puis le dérivé *gem* dihalogéné, dilué dans 10 ml de THF, est additionné en 3 ou 4 min. Le mélange réactionnel est ensuite agité à 65°C, durant le temps mentionné dans les Tableaux. Après refroidissement, il est jeté sur glace et extrait à l'éther.

Après évaporation des solvants, le norcarane, le nonadiène-1,2 et le cyclononadiène-1,2 sont dosés par étalon interne (respectivement toluène, cumène et cycloheptanone). Les dérivés monohalogénés sont distillés puis filtrés sur colonne de silice. Le pourcentage *cis/trans* est déterminé par CPV et RMN.

### Description des produits

Nous avons préparé les *gem* dibromo cyclopropanes par la méthode de Makosza et coll. [10], le *gem* dichloro norcarane selon la méthode de Joshi et coll. [11].

Le nonadiène-1,2 et le cyclononadiène-1,2 nécessaires à l'établissement de courbes étalons ont été respectivement obtenus selon le procédé de Moore et Ward [9] et suivant un processus mis au point dans notre laboratoire [6].

#### Cas du dibromo-7,7 norcarane

Par distillation (Eb. 70-85°C/13 mmHg) et filtration sur colonne, on obtient un liquide. La CPV analytique montre la présence de deux produits: le bromo-7 norcarane *cis* (II) et le bromo-7 norcarane *trans* (III). Ils sont isolés par CPV préparative (carbowax 20 M de 4 m).

1er pic: bromo-7 norcarane *trans* (III).  $n_D^{25}$  1.5095 (lit. [2]:  $n_D^{25}$  1.5099).  
RMN: identique au spectre décrit par Seyferth et coll. [2].

2ème pic: bromo-7 norcarane *cis* (II).  $n_D^{25}$  1.5176 (lit. [2]:  $n_D^{25}$  1.5182).  
RMN: identique au spectre décrit par Seyferth et coll. [2].

La proportion des isomères *cis* et *trans* est évaluée par CPV (carbowax 20 M) et RMN.

#### Cas du méthyl-1 dibromo-7,7 bicyclo [4.1.0] heptane

Par distillation (Eb. 80-85°C/13 mmHg) et filtration sur silice on obtient un liquide. Le spectre RMN de celui-ci indique la présence de deux produits VI

et VII. La CPV (silicone OV 17) ne présente qu'un seul pic.

Par CPV préparative, on isole l'isomère *trans* pur VII (carbowax 20 M de 6 m).

Le spectre RMN de VII est identique à celui décrit par Moreau et Caubère [6]. Il en est de même pour l'isomère VI dont nous avons pu décrire le spectre par différence entre le spectre du mélange des deux isomères et celui du produit *trans*.

Les pourcentages relatifs des isomères *cis* et *trans* sont évalués grâce au spectre RMN du mélange réactionnel purifié.

#### *Cas du dibromo-1,1 hexyl-2 cyclopropane*

Par distillation (Eb. 85-95°C/12 mmHg) et filtration sur silice on obtient un liquide. La CPV analytique (carbowax 20 M) montre qu'il s'agit d'un mélange de deux composés isomères IX et X. Ceux-ci sont séparés par CPV préparative (carbowax 20 M de 4 m).

1er pic: bromo-1 hexyl-2 cyclopropane *trans* (X).  $n_D^{20}$  1.4608. RMN: identique au spectre décrit par Nozaki et coll. [12].

2ème pic: bromo-1 hexyl-2 cyclopropane *cis* (IX).  $n_D^{20}$  1.4660. RMN: identique au spectre décrit par Nozaki et coll. [12].

Les proportions des isomères *cis* et *trans* sont déterminées par CPV (carbowax 20 M) et RMN.

#### *Cas du dibromo-8,8 bicyclo [5.1.0] octane*

Après distillation (Eb. 85-95°C/8-9 mmHg) et passage sur colonne de silice, on obtient un liquide. Celui-ci se compose d'après la CPV analytique (carbowax 20 M) de deux produits isomères XIII et XIV ( $m = 7$ ). On obtient chacun d'eux pur par CPV préparative (carbowax 20 M de 4 m).

1er pic: bromo-8 bicyclo [5.1.0] octane *trans* (XIV) ( $m = 7$ ).  $n_D^{24}$  1.5073 (lit. [6]:  $n_D^{25}$  1.5076). RMN identique au spectre décrit précédemment dans notre laboratoire [6].

2ème pic: bromo-8 bicyclo [5.1.0] octane *cis* (XIII) ( $m = 7$ ).  $n_D^{24}$  1.5168 (lit. [6]:  $n_D^{25}$  1.5162). RMN identique au spectre décrit précédemment dans notre laboratoire [6].

Les proportions relatives de XIII et XIV ( $m = 7$ ) sont déterminées par CPV (carbowax 20 M) et RMN.

#### *Cas du dibromo-9,9 bicyclo [6.1.0] nonane*

Après distillation (Eb. 100-110°C/7 mmHg) et filtration sur silice, on obtient un liquide, mélange de deux produits XIII et XIV ( $m = 8$ ).

La séparation des deux isomères a pu être réalisée par CPV préparative (SE 30 de 2 m).

1er pic: bromo-9 bicyclo [6.1.0] nonane *trans* (XIV) ( $m = 8$ ).  $n_D^{21}$  1.5135 (lit. [6]:  $n_D^{25}$  1.5060). RMN identique au spectre précédemment décrit dans notre laboratoire [6].

2ème pic: bromo-9 bicyclo [6.1.0] nonane *cis* (XIII) ( $m = 8$ ).  $n_D^{21}$  1.5178 (lit. [2]:  $n_D^{25}$  1.5142). RMN identique au spectre précédemment décrit dans notre laboratoire [6].

La proportion des isomères *cis* et *trans* est évaluée par CPV (carbowax 20 M) et par RMN.

#### *Cas du dichloro-7,7 norcarane*

Après distillation (Eb. 65-75°C/20 mmHg) et filtration sur silice, on obtient un liquide. Celui-ci se compose des isomères XVII et XVIII que nous avons séparés par CPV préparative (carbowax 20 M de 4 m).

1er pic: chloro-7 bicyclo [4.1.0] heptane *trans* (XVIII).  $n_D^{18}$  1.4840 (lit. [2]:  $n_D^{25}$  1.4807). RMN identique au spectre décrit par Seyferth et coll. [2].

2ème pic: chloro-7 bicyclo [4.1.0] heptane *cis* (XVII).  $n_D^{18}$  1.4920 (lit. [2]:  $n_D^{25}$  1.4890). RMN identique au spectre décrit par Seyferth et coll. [2].

La proportion des isomères *cis* et *trans* est évaluée par CPV (carbowax 20 M) et par RMN.

#### Remerciements

Nous remercions M. Bourguignon pour l'enregistrement des spectres de RMN. L'un d'entre nous (L.M.) adresse ses remerciements à la DGRST (Comité ASCO) pour son support financier.

#### Bibliographie

- 1 G. Guillaumet, L. Mordenti et P. Caubère, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) 43.
- 2 D. Seyferth, H. Yamazaki et D.L. Alleston, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 703.
- 3 R. Barlet et Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3729 et références citées.
- 4 H.G. Kuivila, *Synthesis*, (1970) 499 et références citées.
- 5 J.T. Groves et K. Way Ma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6527 et références citées.
- 6 J. Moreau et P. Caubère, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5741.
- 7 J.J. Watkins et E.C. Ashby, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2350 et références citées.
- 8 R.G.R. Bacon et S.C. Renisson, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 308.
- 9 W.R. Moore et H.R. Ward, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4179 et références citées.
- 10 M. Makosza et M. Fedorynski, *Synth. Comm.*, 3 (1973) 305.
- 11 G.C. Joshi, N. Singh et L.M. Pande, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1461.
- 12 T. Shirafuji, K. Oshima, Y. Yamamoto et H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 3161.