

REDUCTION DE DERIVES CYCLOPROPANIQUES GEM DIHALOGENES — I  
Etude comparative des mécanismes de réactions faisant intervenir  $\text{Bu}_3\text{SnH}$   
et  $\text{Na/DMSO}$

Par J. HATEM et B. WAEGEIL

Laboratoire de Stéréochimie associé au CNRS. Université de Provence  
Centre de St.Charles- 13003- Marseille -FRANCE.

(Received in France 17 April 1973; received in UK for publication 24 April 1973)

Les réductions de dérivés halogénés ou cyclopropaniques gem dihalogénés sont actuellement l'objet d'un grand intérêt (1 à 5). Nous rapportons ici nos résultats comparatifs concernant le mécanisme et la stéréochimie de la réduction par  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  et  $\text{Na/DMSO}$  (4, 6, 8, 9).

Cette étude nous a amené à faire une étude similaire avec  $\text{LiAlH}_4$ , étude qui est rapportée dans la note qui suit (2I). C'est pour des raisons très précises que nous avons utilisé des dérivés tels que 1, 2 et 3, plutôt que de simples dérivés cyclopropaniques (1, 4, 7, 10) ou norcaraniques(4, 5, 8,9).

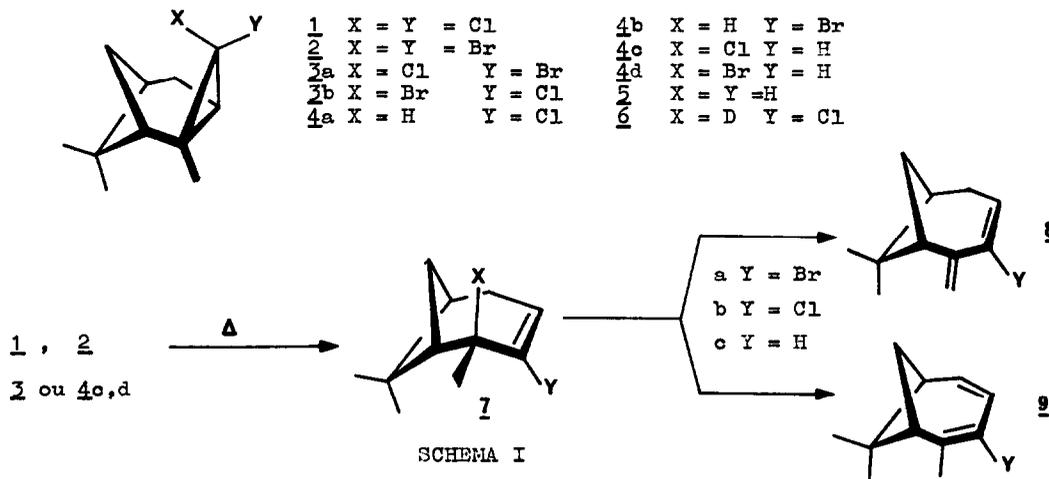
- ces produits sont facilement préparés par addition de carbène à l' $\alpha$ -pinène (11)

- les adduits ainsi obtenus ne subissent pas une ouverture électrocyclique spontanée dans les conditions de la réaction(11, 12); dans le cas où ce processus est observé il est généralement mineur.

- la stéréochimie des composés tels que 3, 4 ou 6 ne peut être déterminée de façon univoque par RMN. Par contre elle résulte clairement des règles de Woodward-Hoffmann(13). La structure des produits ouverts correspondants tels que 8 a,b ou 9 a,b est obtenue par spectrométrie de masse et par comparaison avec des échantillons authentiques(11)(schéma I). Les dérivés anti 4 a,b ou 6 ne s'ouvrent pas même dans des conditions énergiques telles qu'un chauffage prolongé ou un traitement par le nitrate d'argent dans l'eau-dioxane (15). Les composés 4c ou 4d qui devraient donner 8c ou 9c n'ont pu être préparés. Néanmoins nous avons bien observé que 3a donne 8a et 9a

et que 3b donne 8b et 9b.

- enfin, dans tous les composés de 1 à 6, une face du cyclopropane est encombrée par le pont méthano tandis que l'autre est libre d'accès.



Les résultats de la réduction sont rapportés dans le schéma II en ce qui concerne 1 et 3a. Malheureusement les composés 2 et 3b s'ouvrent trop facilement et n'ont donc pu être étudiés aussi complètement. Quel que soit le réducteur ou le substrat utilisé, on constate que le produit principal est toujours le dérivé monohalogéné anti(I5). En ce qui concerne 3a la réduction se fait toujours nettement avec une inversion de configuration au niveau du carbone concerné.

SCHEMA II

N°	Substrat	Réactif	Solvant	°C.	Produits
1	<u>1</u>	Bu <sub>3</sub> SnH AIBN	hexane	64	<u>4a</u>
2	<u>3a</u>	Bu <sub>3</sub> SnH	éther	36	<u>4a</u>
3	<u>1</u>	Bu <sub>3</sub> SnD AIBN	hexane	64	<u>6</u>
4	<u>1</u>	Na/DMSO	DMSO	25	<u>4a</u>
5	<u>3a</u>	Na/DMSO	DMSO	25	<u>4a</u> + <u>4b</u> (traces)

Il est généralement admis que la réduction par  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  de dérivés ayant un cyclopropane halogéné se fait par un intermédiaire radicalaire (6) ayant une structure pyramidale (I6) et s'inversant rapidement lorsqu'il est substitué par un alkyle (7, I7) lentement lorsque le substituant est un fluor (4) et de façon intermédiaire lorsque le substituant est un chlore ou un brome (8, I8). Nous sommes ainsi conduits à interpréter nos résultats de la façon suivante. Que l'on parte de 1 ou de 2a (schéma III), le radical 10 est formé par attaque du côté le moins encombré du cyclopropane. Aussitôt que ce radical 10 est formé, il s'inverse rapidement pour donner 11 qui est vraisemblablement plus stable pour des raisons stériques. A ce stade une abstraction d'hydrogène du pont méthano peut conduire à la formation de 12 ou de 13. Néanmoins comme le montre la réduction par  $\text{Bu}_3\text{SnD}$ , le processus le plus rapide après l'inversion est l'abstraction d'hydrogène ou de deutérium de l'hydru-re ou du deutérure; cette abstraction conduit à 4a ou à 6.

Les réductions de gem dihalogénocyclopropanes par le diméthylsodium se font par l'intermédiaire d'un carbanion formé par attaque nucléophile d'un halogène suivie de protonation par le solvant (9). Si l'abstraction se fait du côté le moins encombré, ce qui est l'hypothèse la plus raisonnable, l'obtention de 4a à partir de 2a montre que le carbanion intermédiaire 14, s'inverse en 15 avant de donner 4a (voir schéma IV). Si on se réfère au travail de Walborsky (19), un anion cyclopropanique tertiaire substitué par un groupe alkyle garde sa configuration. Néanmoins comme un tel carbanion cyclopropanique, substitué par un nitrile racémise (20) on peut raisonnablement penser que les carbanions cyclopropaniques tertiaires substitués par un chlore auront un comportement intermédiaire, ce qui permet de comprendre nos résultats.

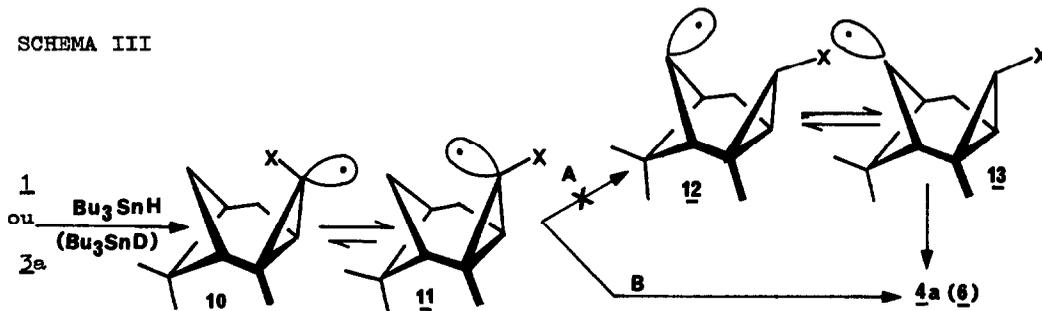
Une alternative faisant intervenir la voie D a été proposée pour des conditions expérimentales similaires (5, I0).

Que la réaction fasse intervenir un radical ou un anion, il est clair qu'elle est sélective. L'ensemble de ces arguments ainsi que ceux développés dans l'article <sup>suyant</sup> nous permettrons de proposer un nouveau mécanisme pour les réductions de dérivés gem dihalogénocyclopropaniques par  $\text{LiAlH}_4$  (2I).

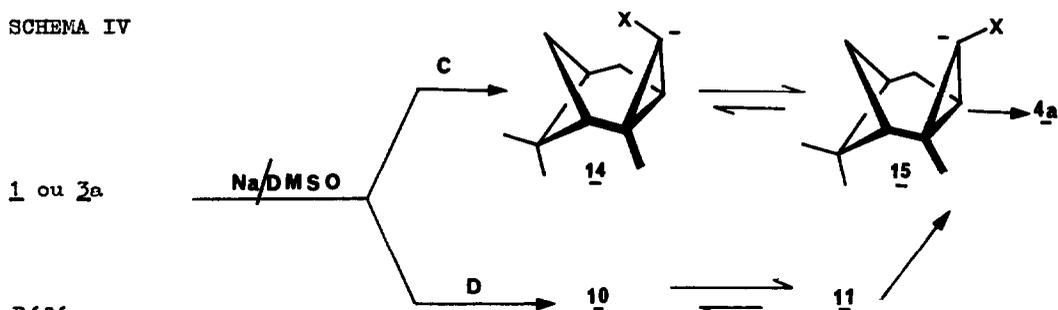
Nous remercions le Dr Teisseire (Roure-Bertrand et J. Dupont, Grasse) pour l'

pour 1'  $\alpha$ -pinène, le Dr. J.Gunsher (Dow) pour le dibromochlorométhane et le Prof.Pereyre ( Université de Bordeaux) pour un échantillon de  $Bu_3SnD$ .

SCHEMA III



SCHEMA IV



## Références

- 1 ) H.YAMANAKA, R.OSHIMA, K.TERAMURA et T.ANDO, *J. Org.Chem.* 37, 1734 (1972)
- 2 ) K.G. TAYLOR, W.E.HOBBS, M.S.CLARK et J.CHANEY, *ibid*, 37, 2634 (1972)
- 3 ) C. DESCOINS, M.JULIA et H.V.SANG, *Bull. Soc.Chim. Fr.* 4087 (1971)
- 4 ) T.ANDO, H.YAMANAKA, J.NAMIGATA et W.FUNASAKA, *J. Org.Chem.* 35,33 (1970)
- 5 ) D.B. LEDLIE, R.L.THORNE et G.WEISS, *ibid*, 36, 2186 (1971)
- 6 ) H.G.KUIVILA, *Synthesis*, 499 (1970)
- 7 ) L.J. ALTMAN et B.W.NELSON, *J. amer. chem.Soc.* 91, 5163 (1969)
- 8 ) D.SEYFERTH, Y.YAMAZAKI, D.L.ALLESTON, *J. Org. Chem.* 28, 703 (1963)
- 9 ) C.L. OSBORN, T.C. SHIELDS, B.A.SHOULDERS, C.G.CARDENAS et P.D. GARDNER *Chem. et Ind*, 766 (1965)
- 10) J. JACOBUS et D.PENSAK, *Chem. Commun.* 400 (1969)
- 11) J. HATEM et B. WAEGELI, *Tetrahedron Letters* 2069 (1971)
- 12) C.W. JEFFORD, J. GUNSEHER, D.T.HILL, P.BRUN, J.LEGRAS et B.WAEGELI, *Organic Syntheses, J.Wiley and Sons, New-York, vol.51, p.60 (1971)*
- 13) R.B.WOODWARD et R. HOFFMANN, *The conservation of Orbital Symetry*, Verlag Chemie ( 1970)
- 14) G.B. WHITAM et M. WRIGHT, *Chem. Commun.* 294 (1967)
- 15) La réduction de 1 et 4a par  $Na/NH_3$  donne 5 - 4a peut être préparé avec de très faibles rendements par addition de monochlorocarbène sur 1'  $\alpha$ -pinène
- 16) FESSENDEN et R.H. SCHULER, *J. Chem.Phys.* 39, 2147 (1963)
- 17) H.M. WALBORSKY et Y.C. CHEN, *J. amer. chem.Soc.* 93, 671 (1971)
- 18) J.A. SINGER et J. CHEN, *Tetrahedron Letters* 939 (1971)
- 19) H.M. WALBORSKY, F.J.IMPASTATO et A.F.YOUNG, *J.amer.chem.Soc.*;86,5233(1964)
- 20) H.M. WALBORSKY et F.M. HORNYAK, *Ibid.* 77, 6026 (1955)
- 21) J. HATEM et B. WAEGELI, communication suivante .