

REDUCTION DE DERIVES CYCLOPROPANIQUE GEM DIHALOGENES - II [Ⓞ]

Etude du mécanisme de la réaction faisant intervenir LiAlH_4 .

par J. HATEM et B. WAEGELI

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)

Dans la note précédente(1), nous comparions les résultats de la réduction de gem dihalogénocyclopropanes avec Bu_3SnH et Na/DMSO .

Pour des raisons que nous avons déjà discutées, les mêmes types de substrat, résultant de l'addition de carbène sur l' α -pinène, sont également bien adaptés à l'étude du mécanisme de la réduction par LiAlH_4 .

Les résultats que nous avons obtenus sont réunis dans le schéma I. Ces réactions ont généralement été effectuées au reflux de l'éther ou dans le THF à 45°C pendant 20 h. avec un léger excès molaire de LiAlH_4 , sauf dans la réduction exhaustive où l'on a utilisé un gros excès de LiAlH_4 (5 moles pour 1) dans le diglyme à 90°C pendant 24 h.

Dans ces réactions, la réduction des gem dihalogénocyclopropanes peut être en compétition avec l'ouverture électrocyclique du substrat. Les produits 6 et 7 résultent d'ailleurs de la réduction du composé obtenu au cours de cette ouverture (voir schéma I de la note précédente). Toutefois, le produit majeur ou unique de la réaction est généralement le monohalogénocyclopropane.

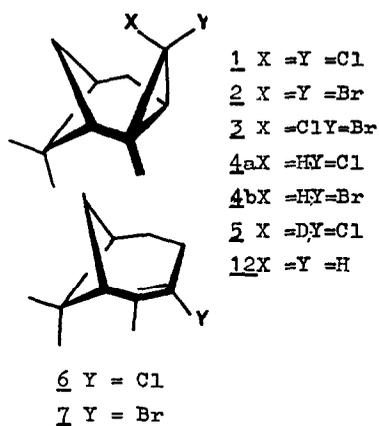
Ici encore(1), que l'on parte de 1, 2 ou 3 on obtient essentiellement l'isomère anti.

Les quatre mécanismes possibles sont rassemblés dans le schéma II.

- La voie A(2) peut être immédiatement rejetée car elle ne rend pas compte de la stéréochimie obtenue pour 4.

- Le mécanisme du type SN_2 (3) décrit en B, ne semble pas très plausible car la face du cyclopropane par laquelle l'hydrure devrait s'approcher est beaucoup trop encombrée par le pont méthano.

- Le mécanisme mettant en jeu un carbanion dans la voie C peut

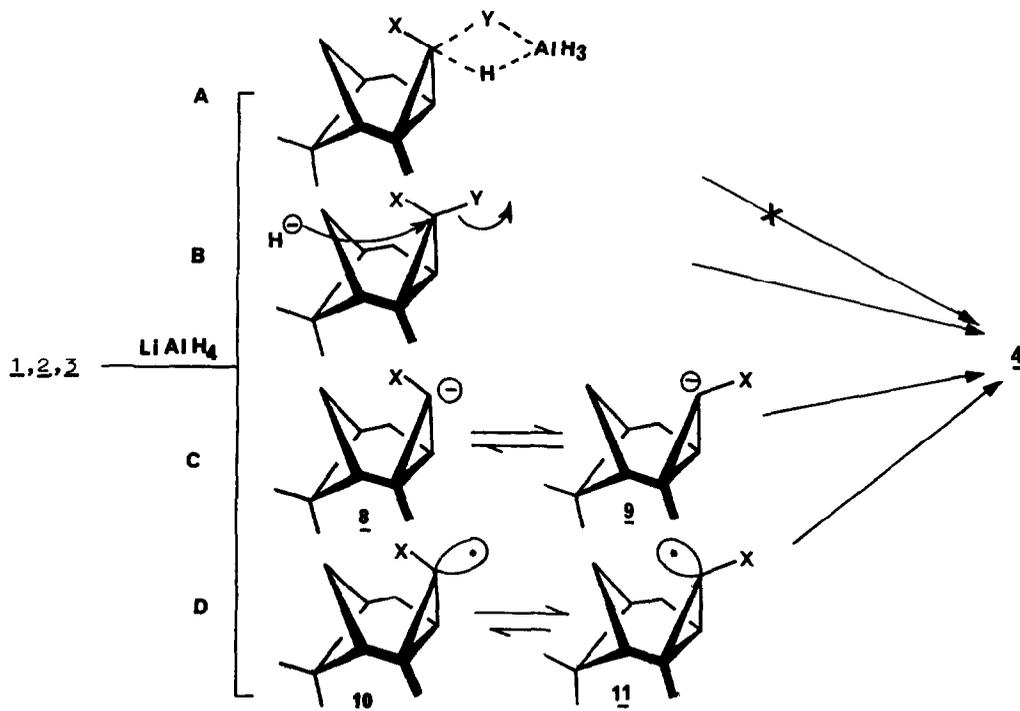


SCHEMA I

N°	S*	Réactif	Solvant	°C	Produits
1	$\underline{1}$	LiAlH ₄	THF	45	$\underline{4a}$ (80%) + $\underline{6}$ (20%)
2	$\underline{2}$	LiAlH ₄	éther	25	$\underline{4b}$ (30%) + $\underline{7}$ (70%)
3	$\underline{3}$	LiAlH ₄	éther	36	$\underline{4a}$
4	$\underline{3}$	LiAlH ₄ D ₂ O	éther	36	$\underline{4a}$
5	$\underline{3}$	LiAlD ₄ H ₂ O	éther	36	$\underline{5}$ (78%) + $\underline{4a}$ (22%)
6	$\underline{1}$	LiAlD ₄ D ₂ O	THF	45	$\underline{5}$ (80%) + $\underline{4a}$ (20%)
7	$\underline{4a}$	LiAlH ₄	DME	84	$\underline{4a}$
8	$\underline{4a}$	LiAlH ₄ excès	diglyme	90	$\underline{12}$

*S = Substrat.

SCHEMA II



être écarté car l'hydrolyse du mélange réactionnel avec D_2O ne donne pas d'incorporation sensible de deutérium (Schéma I, n° 4). Par ailleurs, lorsque dans des conditions de température et de solvant analogues, on crée effectivement un carbanion à ce niveau dans ce substrat, il évolue vers la formation d'un carbénoïde et donne un produit d'insertion intramoléculaire (4).

- La voie D est la seule qui fasse intervenir un radical qui s'inverse comme cela a déjà été décrit (1); le radical IO est formé par attaque du côté le moins encombré. Comme $LiAlH_4$ n'est pas aussi bon donneur d'hydrogène que Bu_3SnH , on peut prévoir une compétition entre l'agent réducteur et le solvant pour terminer la réaction. Ceci est effectivement observé quand 3 est réduit par $LiAlD_4$ (hydrolyse par H_2O) et donne 78 % du composé deutéré 5 et 22 % du non deutéré 4a.

Le solvant se comporte donc comme un donneur d'hydrogène. Pour être sûr que 4a provient bien du solvant, la réaction n° 6 a été faite en remplaçant l'eau par D_2O . Ici encore, le rapport des composés deutéré et non deutéré est sensiblement le même : 80 % de 5, 20 % de 4a. Le produit hydrogéné ne peut provenir que du solvant, ce qui correspond au comportement caractéristique d'un intermédiaire radicalaire. On trouve aussi une petite quantité de 6 deutéré (11 % du total).

Le fait que, dans les conditions utilisées, la réduction s'arrête à la mono-réduction, et que la réduction du monochlorure ne puisse être effectuée que dans des conditions beaucoup plus énergiques (Schéma I n° 8) est contre un mécanisme SN_2 et semble montrer que le radical cyclopropyle intermédiaire est stabilisé par un halogène. La réduction totale demanderait donc une énergie d'activation beaucoup plus élevée.

En conclusion, cette série d'expériences, et la comparaison avec celles précédemment décrites (1) nous conduisent à suggérer que la réduction par $LiAlH_4$ de gem dihalogénocyclopropanes peut se faire par un processus radicalaire (5). Ceci ne signifie pas que d'autres mécanismes ne puissent pas être envisagés pour d'autres substrats.

Toutefois, un tel mécanisme radicalaire peut expliquer pourquoi les halogènes vinyliques peuvent être réduits par LiAlH_4 dans le THF (6). Il permet également d'interpréter de façon raisonnable les résultats de Jefford (7). D'autres expériences utilisant des substrats fluorohalogénés et une série d'agents réducteurs sont actuellement à l'étude de manière à avoir une vue complète du mécanisme des réductions des gem-dihalogénocyclopropanes.

Nous remercions le Dr. Teisseire (Roure-Bertrand et J. Dupont, Grasse) pour l'a - pinène, et le Dr. J. Gunsher (Dow) pour le dibromochlorométhane. Nous remercions également le Prof. SURZUR (Université de Provence) pour d'utiles discussions.

Références

- 1) J. HATEM et B. WAECELL, communication précédente
- 2) H. YAMANAKA, T. TAGI, K. TERAMURA et T. ANDO, Chem. Commun., 380 (1971)
- 3) -E.L. ELIEL; J. Amer. Chem. Soc. 71, 3970 (1949)
-B. GRAFFE, M.C. SACQUET et P. MAITTE, Bull. Soc. Chim. Fr.; 4016 (1971)
- 4) J. HATEM et B. WAECELL, travaux non publiés
- 5) Un tel mécanisme a déjà été proposé à propos de la réduction de dérivés cyclopropaniques gem dihalogénés par Na H par : J. MOREAU et P. CAUBERE, Tetrahedron, 27, 5741 (1971)
- 6) -J. CASANOVA et B. WAECELL, Bull. Soc. Chim. Fr. 2669 (1972)
-C.W. JEFFORD, A. SWENEY et F. DELAY, Helv. Chim. Acta, 55, 2214 (1972)
- 7) C.W. JEFFORD, D. KIRKPATRICK et F. DELAY, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8905 (1972)