

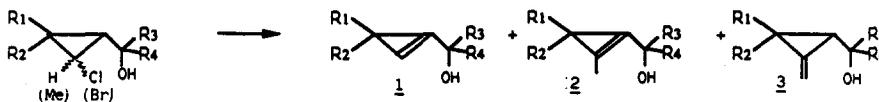
Nouvelles réactions d'ouverture basique  
 en série halogénocyclopropanique fonctionnalisée

R. BARLET, B. BAHARMAST, M. VIDAL

Laboratoire d'Etudes Dynamiques et Structurales de la Sélectivité  
 (LEDSS) Université Joseph Fourier, BP 53X - 38041 Grenoble Cedex - FRANCE

Summary : Monohalocyclopropyl alcohols, obtained by halocarbeneId cycloaddition can produce unusual  $\alpha$ -allenyl or  $\alpha$ -dienyl alcohols on reactions with activated lithium diethylamide.

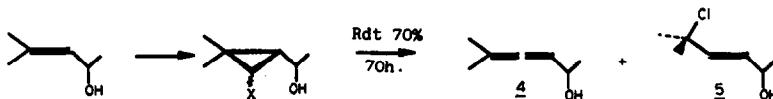
Les alcools halogénocyclopropaniques que nous avons obtenus avec d'excellents rendements, par cycloaddition aussi bien avec le chlorocarbénoïde (1) qu'avec le méthylchlorocarbénoïde (2) constituent, a priori, d'excellents précurseurs pour l'accès aux composés 1, 2 et 3 par  $\beta$ -élimination anti ou même  $\beta$ -élimination syn souvent invoquée dans les composés cycliques (3).



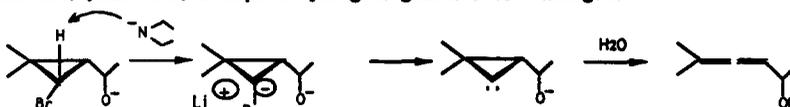
Dans cette perspective nous avons utilisé le diéthylamide de lithium activé par le HMPT, base puissante qui surclasse les amidures usuels (4). Les résultats préliminaires que nous rapportons ici indiquent que, si les adduits du méthylchlorocarbénoïde conduisent aux composés méthylènegyclopropaniques (2), les adduits du chlorocarbénoïde suivent un cours réactionnel qui ne conduit pas à 1. Nous avons pu mettre en évidence, en particulier, deux réactions nouvelles d'ouverture à reflux de toluène : l'une conduisant par  $\alpha$ -élimination à un alcool  $\alpha$ -allénique, l'autre conduisant à un alcool  $\alpha$ -diénique par  $\delta$ -élimination de type syn.

$\alpha$ -élimination à partir des adduits du méthyl-4 pentène-3 ol-2

La réaction menée sur le mélange des adduits chlorés et bromés (1) conduit avec un rendement global de 70% aux composés 4 et 5 (5) dans les proportions de 65 et 35%. Aucun composé cyclopropanique de  $\beta$ -élimination n'est détecté dans le milieu.



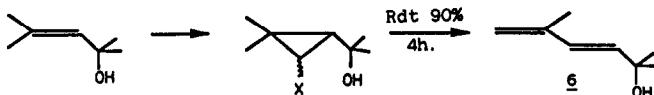
Nous avons vérifié que 5 est obtenu à partir de l'adduit chloro-trans (6) tandis que 4 est obtenu à partir du chloro-cis et plus spécialement du bromo-cis plus réactif (7). 5 est le produit classique d'ouverture thermique disrotatoire (8) tandis que la réaction d' $\alpha$ -élimination conduisant à 4 est, à notre connaissance, observée pour la première fois en série cyclopropanique monohalogénée. Par rapport aux conditions habituelles d'obtention des composés alléniques au moyen du méthyllithium sur les composés gem-dibromés (9), la base utilisée ici, plus dure, attaque l'hydrogène géminé avec l'halogène.



Nous avons également obtenu une pareille  $\alpha$ -élimination lorsque le groupe (1-métaloxo)éthyle a été remplacé par le groupe isopropyle.

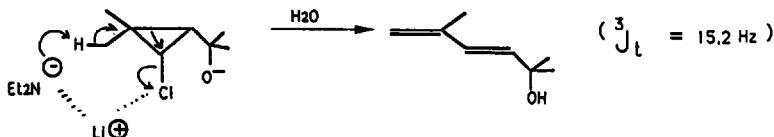
#### $\delta$ -élimination à partir des adduits du diméthyl-2,4 pentène-3 ol-2

La même réaction menée sur le mélange brut de cycloaddition conduit encore plus facilement, et exclusivement, à l'alcool diénique 6 de configuration E (10).



On pourrait expliquer la formation de 6 par ouverture thermique disrotatoire "outward" des composés trans halogénés plus sensibles à cette réaction que les cis (8). En fait ce mélange brut de cycloaddition comporte de façon très majoritaire les adduits cis, produits inattendus (1). Le chloro-cis, ne donne pas d'ouverture thermique disrotatoire dans les conditions de l'ouverture basique alors qu'il conduit facilement à 6.

Nous interprétons cette formation du diénol comme le produit d'une attaque basique syn par l'amidure. Le chlore, bien que mauvais nucléofuge, serait facilement associé au métal, dans l'état de transition, grâce à son caractère relativement dur (11).



Cette syn-élimination est voisine de celle observée par BARTSCH et coll. au moyen d'amidures alcalins activés par le tertibutylate en série cycloalcanique-1,2 dihalogénée (12). Cette capacité des amidures à donner une syn-élimination a d'ailleurs été observée tout récemment sur des composés fluorés (13) où l'assistance par  $\text{Li}^+$  est clairement invoquée.

#### NOTES ET REFERENCES

- (1) R. BARLET, B. BAHARMAST, M. VIDAL, C.R. Acad. Sc., **303 II**, 289 (1986).
- (2) R. BARLET, B. BAHARMAST, M. VIDAL, soumis à Bull. Soc. Chim. Fr.
- (3) J. SICHER, G. JAN, M. SCHLOSSER, Angew. Chem. Int. Ed., **10**, 926 (1971). M. SCHLOSSER, G. JAN, E. BYRNE, J. SICHER, Helv. Chim. Acta., **56**, 1630 (1973).
- (4) La base est préparée par métallation directe : sous argon on fait réagir 0,05 mole de HMPT séché et distillé sur hydruure de calcium, 0,05 mole de lithium coupé en fines lamelles, 0,05 mole de diéthylamine dans 20ml de toluène. Le démarrage de la réaction, immédiat, se caractérise par l'apparition d'une couleur brune qui évolue ensuite vers le violet. 2 éq. de base sont ajoutés à 1 éq. hydroxylé dans les réactions d'élimination observées.
- (5) 4  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta \cdot 10^6 = 1,27$  (3H, d,  $^3J = 6,2\text{Hz}$ ) ; 1,72 (6H, d,  $^3J = 3,2\text{Hz}$ ) ; 4,28 (1H, dq,  $^3J = 6,2\text{Hz}$ ,  $^2J = 5,6\text{Hz}$ ) ; 5,12 (1H, h,  $^3J = 3,2\text{Hz}$ ).  
5  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta \cdot 10^6 = 1,3$  (3H, d,  $^3J = 7\text{Hz}$ ) ; 1,84 (3H, s) ; 1,98 (3H, s) ; 4,40 (1H, dq,  $^3J = 7$  et  $6\text{Hz}$ ) ; 5,95 et 6,04 (2H, ABX,  $J_{AB} = 16\text{Hz}$ ,  $J_{AX} = 6\text{Hz}$ ,  $J_{BX} = 0$ ).
- (6) Chloro-trans est relatif à la position du chlore par rapport au groupement fonctionnel hydroxylé. Les adduits bruts des alcools  $\alpha$ -éthyléniques cis-méthylés comportent le chloro-cis nettement majoritaire, le chloro-trans, le bromo-cis et le bromo-trans, ce dernier en trop petite quantité pour être séparé.
- (7) Les différents adduits sont séparés en cpg sur colonne carbowax.
- (8) C.H. DEPUY, L.G. SCHNACK, J.W. HAUSSER, J. Amer. Chem. Soc., **88** 3343 (1966).
- (9) L. SKATTEBØL, Acta. Chem. Scand., **17**, 1683 (1963).
- (10)  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta \cdot 10^6 = 1,36$  (6H, s) ; 1,85 (3H, s) ; 4,98 (2H, s) ; 5,78 et 6,3 (2H, AB,  $J_{AB} = 15,2\text{Hz}$ ).
- (11) J.G. Lee, R.A. BARTSCH, J. Amer. Chem. Soc., **101**, 228 (1979).
- (12) A.P. CROFT, R.A. BARTSCH, Tetrahedron Lett., **27**, 2737 (1983).
- (13) H. MATSUDA, T. HAMANATI, S. MATSUBARA, M. SCHLOSSER, Tetrahedron, **44**, 2855 et 2865 (1988).