

REDUCTIONS PROVOQUÉES PAR NaH (OU NaD) ET NaH-RONa EN MILIEU APROTIQUE—III RÉDUCTION DE DÉRIVÉS GEM DIHALOGÉNOCYCLOPROPANIQUES*

J. MOREAU et P. CAUBERE

Laboratoire de Chimie Organique 1, Université de Nancy 1, 1, rue Grandville 54—Nancy

(Received in France 19 May 1971; Received in the UK for publication 11 July 1971)

Résumé—Le dibromo-7,7 bicyclo [4.1.0] heptane et le dibromo-8,8 bicyclo [5.1.0] octane sont réduits par NaH dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) en un mélange des dérivés monobromés *cis* et *trans* correspondants. La réduction du dibromo-9,9 bicyclo [6.1.0] nonane s'accompagne de la formation de cyclononadiène-1,2; ce dernier peut devenir le seul produit de la réaction. Des résultats identiques sont obtenus dans le tétrahydrofurane (THF) avec le système "NaH-t-AmONa". L'action de NaH dans le HMPT sur le tétraméthyl-1,1,2,2 dibromocyclopropane conduit au diméthyl-2,4 bromo-3 pentadiène-1,3, alors que la réduction en dérivé mono bromé est réalisée dans le THF par "NaH-t-AmONa". Le méthyl-1 dibromo-7,7 bicyclo [4.1.0] heptane est réduit normalement par les deux méthodes.

Abstract—7,7-dibromo bicyclo [4.1.0] heptane and 8,8-dibromo bicyclo [5.1.0] octane are reduced by NaH in hexamethylphosphoric acid triamide (HMPT) to corresponding *cis* and *trans* monobromide derivatives. The reduction of 9,9-dibromo bicyclo [6.1.0] nonane is accompanied by formation of 1,2-cyclononadiene. This last may become the only product of the reaction. Identical results are obtained in tetrahydrofuran (THF) with the system "NaH-t-AmONa". The reaction of NaH in HMPT on 1,1,2,2-tetramethyl cyclopropan dibromide gives the 2,4-dimethyl-3-bromo-penta-1,3-diene, but reduction to the monobromide derivative is achieved in THF with "NaH-t-AmONa". The 1-methyl 7,7-dibromo bicyclo [4.1.0] heptane is reduced normally by both systems.

INTRODUCTION

LA LITTÉRATURE (*c.f.* par ex. 1,2) et nos travaux antérieurs³ montrent que NaH en milieu aprotique peut se comporter comme :

- une base capable d'arracher un proton.
- un nucléophile mou susceptible, entre autres, d'attaquer l'halogène de certains dérivés halogénés.
- un donneur d'électrons.

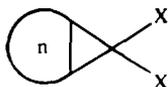
Récemment différents dérivés halogénés du silicium ont été réduits par NaH en milieu aprotique.⁴

Pour notre part, nous avons brièvement signalé^{3a, 5} qu'au sein de l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) le dibromo-7,7 norcarane est transformé en un mélange de monobromo norcaranes *cis* et *trans*, mais que le tétraméthyl-1,1,2,2 dibromocyclopropane subit une réaction d'élimination conduisant au diméthyl-2,4 bromo-3 pentadiène-1,3. De plus, nous avons également montré^{3b, 3c} qu'en présence d'alcoolates les propriétés de NaH sont modifiées. Il nous a paru alors intéressant d'étudier la réduction de quelques dérivés gem dihalocyclopropaniques par NaH ou "NaH-RONa" (base complexe) en milieu aprotique.

* Travail effectué dans le cadre de la R.C.P. 118.

Les résultats obtenus font l'objet du présent mémoire.

Par la suite nous symboliserons les dérivés bicycliques de la façon suivante:

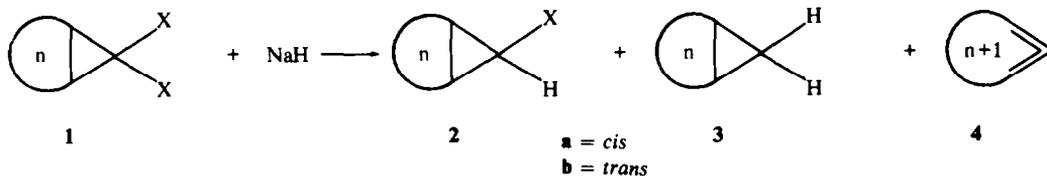


"n" étant égal au nombre d'atomes de carbone du cycle.

Réductions provoquées par NaH dans le HMPT

Exposé des résultats. D'après la littérature (cf. l'excellente revue de Barlet et Vo Quang⁶) la réaction la plus générale que l'on puisse attendre peut se schématiser de la façon suivante:

Schéma I



En fait, dans tout ce qui suit, nous n'avons jamais pu mettre en évidence de dérivé totalement réduit 3 autrement qu'à l'état de traces. Le Tableau I résume l'étude que nous avons effectuée.

TABLEAU I. ACTION DE NaH SUR (1) DANS LE HMPT

N°	1 n.X. (mM)	Réducteur (mM)	T°	t (hr)	2 _a /2 _b	2 _a + 2 _b %	4%
1	6.Br. (25)	NaH (26)	70	1/2	0.49	10	
2	6.Br. (25)	NaH (26)	70	5	0.66	50	
3	6.Br. (25)	NaH (26)	70	7	0.69	55	
4	6.Br. (25)	NaH (26)	70	19	0.78	30	
5	6.Br. (50)	NaH (150)	70	24		0 ^a	
6	6.Br. (30)	NaD (40)	70	5	0.66 ^b	50 ^b	
7	7.Br. (30)	NaH (40)	70	5	0.51	50	
8	8.Br. (30)	NaH (40)	70	2	0.61	40	20
9	8.Br. (30)	NaH (40)	70	4	1	30	30
10	8.Br. (30)	NaH (100)	70	5		0	70
11	6.Cl. (50)	NaH (55)	100-	9		0 ^c	

^a Formation de goudrons.

^b Mélange de dérivés monohalogénés hydrogénés et deutériés avec incorporation de 70% de deutérium.

^c 75% du dérivé chloré de départ sont récupérés.

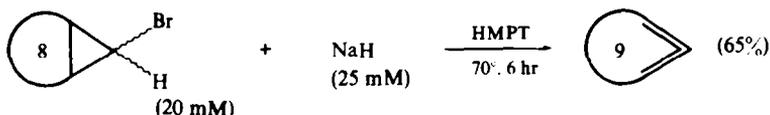
Quelques essais préliminaires nous ayant montré l'influence des conditions opératoires sur le cours de ces réductions, nous avons effectué une étude un peu plus approfondie sur le dérivé 1 (n = 6) pour lequel nous avons rapporté quelques uns des résultats obtenus (N° 1 à 6).

La variation du rapport **2a/2b** pouvant être due à une isomérisation, nous avons vérifié que **2a** ($n = 6$) et **2b** ($n = 6$) traités séparément par NaH dans le HMPT à 70° pendant 4 hr ne s'interconvertissent pas. De plus un mélange de monobromonorcaranes (obtenu en réduisant le dérivé dibromé par $n\text{-Bu}_3\text{SnH}^8$) tel que **2a/2b** = 2.6 ($n = 6$) traité par NaH dans le HMPT pendant 5 hr à 70° est transformé avec un rendement global de 70% en un mélange pour lequel **2a/2b** = 4.2 ($n = 6$).

Par ailleurs, il est évident que les cycladiènes **4** ne peuvent être isolés que pour $n = 8$, ces dérivés étant très instables avec les cycles inférieurs.⁷

La stabilité suffisante du cyclonadiène-1,2 nous a permis de mettre en évidence la réaction suivante:

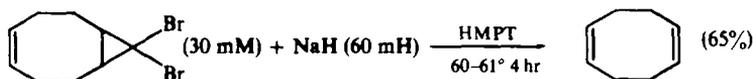
Schéma II



Enfin il est connu.¹⁰ que le dimsyl sodium dans le DMSO, bien que réduisant le dibromo norcarane en dérivé monobromé correspondant, ne permet pas la réduction du dibromo-9.9 bicyclo-[6.1.0] nonène-4 qu'il transforme en cycloallène correspondant.

Il nous a paru intéressant de voir si NaH dans le HMPT permettait de contourner cette difficulté; en fait nous avons obtenu le résultat schématisé ci-dessous:

Schéma III

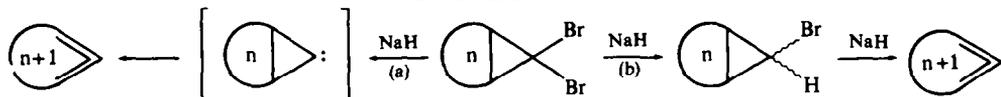


ce qui a priori pourrait montrer une certaine analogie de comportement entre NaH et le dimsyl sodium.

Discussion des résultats. Du Tableau I il résulte tout d'abord que le rapport **2a/2b** augmente avec le temps de réaction (N° 1 à 5 pour $n = 6$ et N° 8 et 9 pour $n = 8$). Si l'on tient compte du fait qu'après 19 hr de contact (N° 4) le rendement en dérivé monobromé n'est plus que de 30% et qu'il est nul après 24 hr en présence d'un excès de NaH (N° 5) on peut conclure qu'au cours de ces réductions, il se développe une réaction concurrente qui détruit les dérivés réduits. Cette destruction ne peut être purement thermique, le dérivé trans disparaissant plus rapidement que le *cis*, ce qui serait en contradiction avec les règles de Woodward-Hoffmann.⁹ Par contre si l'on regarde les résultats obtenus pour $n = 8$ (N° 8 à 10) il est clair dans ce cas que la formation de cyclonadiène-1,2 est la réaction concurrente. Pour cette dernière, si l'on se réfère à ce qui est connu⁶ deux mécanismes (voir schéma IV).

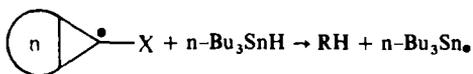
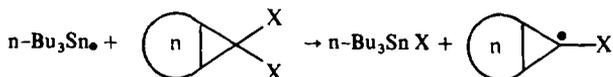
D'après les résultats exposés ci-dessus, il est certain que le mécanisme (b) intervient, mais nous ne pouvons exclure totalement le mécanisme (a) qui comporte implicitement une attaque du brome par H^\ominus . Pour $n = 6$ il paraît probable que la réaction concurrente soit la même avec formation de **4** ($n = 6$) très instable.⁷ Cependant, il se forme, à côté des dérivés monobromés des goudrons intractables et nous n'avons pas pu isoler le dimère du cycloheptadiène-1,2.⁷

Schéma IV



Quant à la réduction proprement dite, les remarques suivantes peuvent être faites. Les rapports **2a/2b** observés ne correspondent pas à ceux obtenus lors des réductions radicalaires effectuées par $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$:^{6,8}

Schéma V

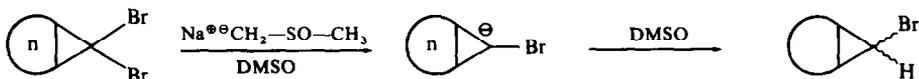


dans ces conditions **2a/2b** \approx 2.5.

Le HMPT n'est pas responsable de cette différence. Ceci a été vérifié en réduisant, dans ce solvant, le dibromonorcarane par $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$. Bien que ce dernier attaque le HMPT⁴ il nous a été possible de mesurer le rapport **2a/2b**; nous l'avons trouvé égal à 2.7.

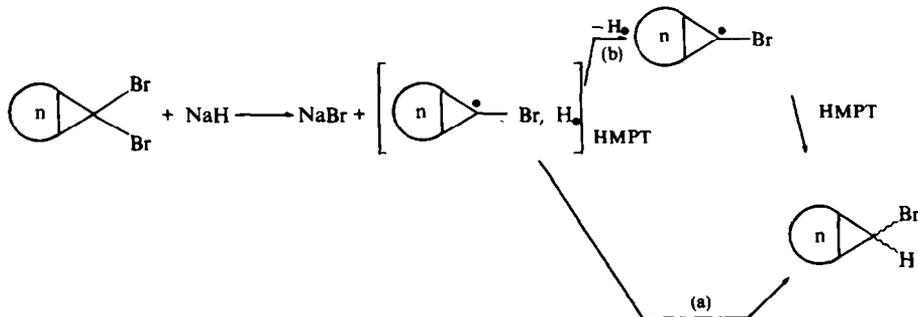
Si l'on compare nos résultats à ceux obtenus avec le dimsyl sodium dans le DMSO,¹⁰ il apparaît également des différences importantes. En effet avec ce système, la réduction des dérivés gem dibromés conduit essentiellement à l'isomère trans avec formation de cycloalène pour $n = 8$. Le mécanisme proposé est le suivant :

Schéma VI



Or le HMPT n'est pas un donneur de proton comme le DMSO; de plus l'essai effectué avec NaD pour $n = 6$ (N° 6) montre une incorporation de 70% de deutérium; autrement dit l'hydrogène introduit au cours des réductions provient en grande partie de NaH.

Schéma VII



Le mécanisme des réactions effectuées dans le présent travail doit donc être différent de ce qui a été décrit jusqu'à présent. Comme par ailleurs, nous avons montré^{3d} que NaH peut transférer ses électrons un par un sur certains substrats, nous proposons le schéma VII:

Par transfert monoélectronique, il y aurait d'abord formation de radicaux en cages qui évolueraient essentiellement vers la formation de produits réduits (chemin (a)). Une faible proportion sortirait de la cage et se stabiliserait en arrachant un hydrogène au HMPT, ce dernier autorisant ce type de réactions¹¹ (chemin (b)). L'existence de ces radicaux en cage serait responsable de la valeur observée pour les rapports 2a/2b lors des réductions par NaH.

Les dérivés gem dichlorés (N° 11) sont beaucoup moins réactifs que les bromés.

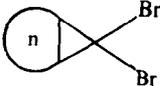
Malgré des conditions draconiennes, il ne nous a pas été possible d'isoler de produits réduits, ce qui n'est pas en contradiction avec un mécanisme radicalaire.

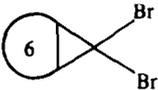
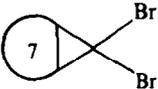
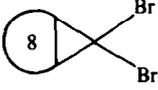
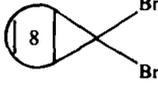
Enfin des essais non rapportés ici nous ont montré que la pyridine et le DMF utilisés à la place du HMPT conduisent à des rendements de réductions plus faibles et les produits obtenus sont accompagnés d'impuretés.

Réductions provoquées par NaH-t-AmONa dans le tétrahydrofurane (THF)

Nous avons montré antérieurement que la présence d'alcoolates modifie les propriétés de NaH^{3b, 3c} et que t-AmONa nous a donné les résultats les plus nets. Nous avons alors examiné l'action de NaH-t-AmONa sur les dérivés gem dibromés précédemment étudiés et une série d'essais préliminaires que nous ne détaillerons pas, nous a montré que:

dans le HMPT nous n'avons pas pu mettre en évidence de produits de réduction.
 dans le THF à reflux, NaH seul est sans action sur les dérivés gem dibromés

TABLEAU II. ACTION DE NaH-t-AmONa (50-25 mM) SUR  (25 mM) DANS LE THF

À REFLUX					
N°	Dérivé halogéné	t (hr)	2a/2b	2a + 2b%	4%
12		8	1	66	
13		7	1-17	60	
14		7	1	60	30
15		6		0	65

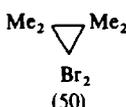
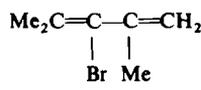
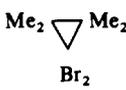
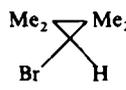
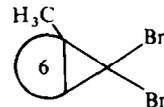
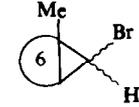
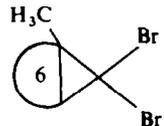
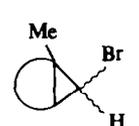
étudiés dans ce travail; t-AmONa seul dans les mêmes conditions les détruit partiellement (voir partie expérimentale) mais on ne peut mettre en évidence de quantités appréciables de produits de réduction.

Par contre, l'action de NaH-t-AmONa dans le THF à reflux conduit aux résultats réunis dans le Tableau II.

Il est clair, une fois de plus, que la présence de t-AmONa confère à NaH dans le THF les propriétés que possède cet hydruure seul dans le HMPT. Nous remarquerons que dans l'ensemble, les rendements sont légèrement supérieurs à ceux observés précédemment, mais que l'on ne peut toujours pas isoler le bromo-9 bicyclo-[6.1.0] nonène-4, certainement transformé immédiatement en allène correspondant (Essai N° 15).

Pour l'instant, nous ne savons pas si les réactions avec les systèmes NaH, HMPT et NaH-t-AmONa, THF se déroulent suivant le même mécanisme, d'autant plus que nous ne connaissons pas encore la nature des "bases complexes" dont nous poursuivons actuellement l'étude.

TABLEAU III

N°	Dérivé halogéné (mM)	Réducteur (mM)	Solvant	T°	t (hr)	Produit obtenu	Rdt%
16	 Br ₂ (50)	NaH (51)	HMPT	75	7		70
17	 Br ₂	NaH-t-AmONa (50-25)	THF	66	6		55
18		NaH (26)	HMPT	70	5		60 ^a
19		NaH-t-AmONa (50-25)	THF	66	6	 (cis/trans = 0.9)	70

^a Rendement en produit souillé d'impuretés difficilement séparables, pour lequel aucune mesure précise du rapport *cis/trans* n'a pu être effectuée

Réductions du tétraméthyl-1.1.2.2 dibromocyclopropane et du méthyl-1 dibromo-7.7 bicyclo-[4.1.0] heptane

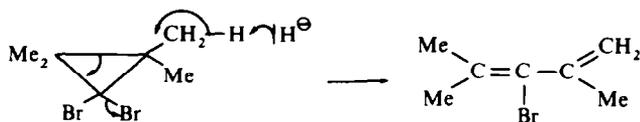
Il nous a paru intéressant de comparer le comportement de ces deux dérivés possédant au moins un méthyle en β du carbone porteur de l'halogène.

Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau III.

L'ouverture du tétraméthyl-1.1.2.2 dibromocyclopropane en présence d'oxyde d'éthylène ou d'amines à température assez élevée est bien connue.¹² Dans les conditions de l'essai N° 16. mais en l'absence de NaH ce dérivé reste inchangé.

Nous pensons que le mécanisme suivant rend compte de la réaction observée :

Schéma VIII



Dans le THF. la "Base complexe" (N° 17) se comporte de façon totalement différente et conduit au dérivé mono réduit avec un rendement acceptable. Dans ces conditions NaH est sans action. Pour le méthyl-1 dibromo-7.7 bicyclo-[4.1.0] heptane. les deux systèmes permettent la réduction (N° 18. 19).

Cependant la base complexe est supérieure; les produits de réduction sont obtenus purs alors que dans l'essai effectué en présence de NaH au sein du HMPT les isomères **2a** et **2b** sont accompagnés de produits secondaires. Par CPPV préparative nous n'avons isolé que l'isomère trans. le composé de structure cis étant thermiquement détruit (le dérivé possédant le brome en position endo s'ouvre très facilement. en accord avec les règles de Woodward-Hoffmann). Les produits obtenus par action de $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ sur le méthyl-1 dibromo-7.7 bicyclo-[4.1.0] heptane présente les mêmes caractéristiques en CPPV et les spectre de RMN est identique. aux proportions près. à celui des produits de réduction par NaH.

CONCLUSION

Ces résultats confirment nos résultats antérieurs^{3d} sur les propriétés réductrices de NaH. Cependant. des essais non mentionnés dans le présent travail nous ont montré que la pyridine et le DMF ne sont pas de bons solvants pour la réduction des dérivés halogénés. contrairement à ce qui est observé avec les dérivés carbonylés.

Enfin. l'activation de NaH par les alcoolates se révèle un phénomène très général applicable aux réductions par cet hydrure. Nous poursuivons actuellement nos recherches afin de connaître les limites d'application de ces réactions.

PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales

Les spectres IR ont été enregistrés sur des spectrophotomètres Perkin-Elmer 137 et 457. ceux de RMN sur un varian A.60 avec le TMS en référence interne. la position des bandes est donnée en ppm.

Nous utilisons de l'hydrure de sodium fluka à 50-60% dans l'huile. lavé plusieurs fois avec de l'éther ou du THF.

Nous avons effectué les chromatographies analytiques en phase gazeuse sur des appareils Aerograph 1200 et Girdel 75 CDPT. Les chromatographies préparatives en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide des appareils Carlo erba fractovap GV et Aerograph 750.

Les produits possèdent une analyse élémentaire compatible avec leur structure.

Mode opératoire général

On additionne goutte à goutte le dihalocyclopropane à la suspension de NaH fortement agité dans le HMPT et préalablement portée à 70°. puis maintient le milieu réactionnel à cette température pendant le temps indiqué dans les tableaux. Après refroidissement à 0° on jette sur glace. traite par HCl 5N. extrait à l'éther. sèche la phase éthérée sur MgSO_4 et chasse les solvants.

Pour les essais effectués en présence de base complexe nous avons opéré de la manière suivante: A la suspension fortement agitée de NaH dans 50 ml de THF on additionne en une heure l'alcool t-amylque nécessaire à la formation de l'alcoolate puis chauffe deux hr à reflux. On additionne ensuite goutte à goutte le dihalocyclopropane. puis opère comme avec NaH seul.

Réductions provoquées par NaH dans le HMPT

Nous avons préparé les gem dihalocyclopropanes par la méthode de Skell et Gardner.¹³

(a) Essais N° 1 à 5. Par distillation on obtient un liquide $Eb_{13} = 70-85$. La CPPV (Carbowax 20 M, 3 m, 120°) montre la présence de deux produits. Ils sont isolés par CPPV préparative (Carbowax 20 M, 6 m, 120°).

1^{er} pic. Bromo-7 norcarane trans: $n_D^{24} = 1.5096$ (Litt⁸ $n_D^{25} = 1.5099$); RMN (CCl_4): identique au spectre décrit par Seyferth;⁸ 0.9 à 1.4 et 1.4 à 2.2 (m) (cyclohexaniques); 2.58 (t) ($J = 3.7$ cps) (CHBr); Rapport des intensités 10/1.

2^e pic. Bromo-7 norcarane cis: $n_D^{24} = 1.5178$ (Litt⁸ $n_D^{25} = 1.5182$); RMN (CCl_4): identique au spectre décrit par Seyferth;⁸ 0.9 à 2.4 (m) (cyclohexaniques); 3.19 (t) ($J = 8$ cps) (CHBr); Rapport des intensités 10/1. La proportion des isomères cis et trans est évaluée par CPPV sur le produit brut de la réaction.

(b) Essai N° 6. La réaction est effectuée selon la même technique que précédemment; les proportions des isomères sont mesurées par CPPV; la teneur en deutérium est calculée par spectre de masse et par RMN.

(c) Essai N° 7. Par distillation on obtient un liquide $Eb_{13} = 85-95$. La CPPV (carbowax 20 M, 3 m, 125°) décèle la présence de deux produits. Ils sont obtenus purs par CPPV préparative (Carbowax 20 M, 2 m, programmation 75-125°).

1^{er} pic. Bromo-8 bicyclo-[5.1.0]octane trans $n_D^{25} = 1.5076$; RMN (CCl_4): 0.7 à 2.5 (m) cyclohexaniques; 2.55 (t) (3.3 cps) (CHBr); Rapport des intensités 12/1.

2^e pic. Bromo-8 bicyclo-[5.1.0]octane cis: $n_D^{25} = 1.5162$; RMN (CCl_4): 0.75 à 2.20 (m) (cyclohexaniques); 3.27 (t) ($J = 7.5$ cps) (CHBr); Rapport des intensités 12/1. La proportion des isomères cis et trans est évaluée par CPPV sur le produit brut de la réaction.

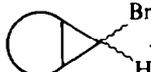
(d) Essais N° 8 et 9. La CPPV du résidu décèle la présence de trois produits. Le premier est isolé par distillation: Cyclononadiène-1.2: $Eb_{13} = 60$ $n_D^{24} = 1.5050$ (Litt¹⁴ $Eb_{16} = 62$ $n_D^{20} = 1.5060$). RMN (CCl_4): identique à un échantillon préparé selon;¹⁵ 1 à 2.5 (m) (CH_2); 5.2 (m) (H—C=C=C—H). Rapport des intensités 6/1. IR: 1960 cm^{-1} (C=C=C). Les deux autres produits sont obtenus par CPPV préparative (Carbowax 20 M, 2 m, programmation 75-125°).

1^{er} pic. Bromo-9 bicyclo-[6.1.0]nonane trans: $n_D^{25} = 1.5060$; RMN (CCl_4): 0.7 à 2.5 m; (pyridine) 0.9 à 1.2; 1.2 à 1.5; 1.8 à 2; 2 à 2.17 (m) (cyclooctaniques); 2.45 (t) ($J = 3.3$ cps) (CHBr); Rapport des intensités 14/1.

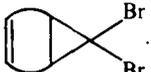
2^e pic. Bromo-9 bicyclo-[6.1.0]nonane cis: $n_D^{25} = 1.5140$; (Litt⁸ $n_D^{25} = 1.5142$); RMN (CCl_4): 1.65 à 2 (m) (cyclooctaniques); 3.2 (t) ($J = 7.6$ cps) (CHBr); Rapport des intensités 14/1. La proportion des isomères cis et trans est évaluée par CPPV sur le produit brut de la réaction.

(e) Essai N° 10. Nous n'avons obtenu dans ces conditions que le cyclononadiène-1.2 identifié comme précédemment.

(f) Essai N° 11. Le dichloronorcarane est préparé selon la méthode de Doering.¹⁶ Par distillation du résidu on récupère le dichloronorcarane qui n'a pas réagi identifié par comparaison au produit de départ (n_D , E_b , IR et RMN).

(g) Action de NaH sur . Les conditions opératoires sont données dans la partie théorique.

Le cyclononadiène-1.2 est identifié comme précédemment.

(h) Action de NaNs sur . Les conditions opératoires sont données dans la partie théorique.

Par distillation du résidu on isole: Le cyclononatriène-1,2,6 $Eb_{15} = 61^\circ$ $n_D^{25} = 1.5220$ (Litt¹⁴ $Eb_{15} = 61^\circ$ $n_D^{25} = 1.5216$); RMN (CCl_4): 2.1 (m) (CH_2); 4.9 à 5.8 (m) (CH); Rapport des intensités 2/1. IR: 1960 cm^{-1} (C=C=C); 1650 cm^{-1} (C=C).

Réduction provoquée par t-AmoNa-NaH dans le THF

La technique d'isolement et le mode d'identification des produits obtenus sont décrits dans le paragraphe précédent.

Réduction du tétraméthyl-1.1.2.2 dibromocyclopropane et du méthyl-1 dibromo-7.7 bicyclo-[4.1.0] heptane

(a) Essai N° 16. Par distillation on isole: Le bromo-3 diméthyl-2.4 pentadiène-1.3: $Eb_{15} = 47 n_D^{20} = 1.4894$;

(Litt^{12,17} $Eb_{13} = 46-47 n_D^{20} = 1.4906$): RMN (CCl_4): 4.95 (m) ($\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \\ \text{H} \end{array}$): 1.87 (m) (CH_3); Rapport des

intensités 2/9. IR: 1650 et 1630 cm^{-1} (vib C=C); 900. 880 et 850 cm^{-1} (dif C=C). RMN et IR identique au spectre d'un échantillon préparé par la méthode de Sandler.¹²

(b) Essai N° 17. Par distillation on isole le: Bromo-1 tétraméthyl-2.2.3.3 cyclopropane $Eb_{20} = 50^\circ n_D^{25} = 1.4650$; (Litt⁸ $Eb_{22} = 51^\circ n_D^{25} = 1.4652$); RMN (CCl_4): identique au spectre décrit dans la littérature;⁸ 1.09 (d) (CH_3); 2.58 (s) (CHBr); Rapport des intensités 12/1.

(c) Essai N° 18 et 19. (1) Essai effectué avec NaH dans le HMPT: La RMN du produit brut indique la présence des deux isomères de réduction **2a** et **2b** accompagnés de produits secondaires. Par CPPV préparative (Carbowax. 6 m. 130°) nous avons isolé l'isomère trans pur. RMN (CCl_4): 1.25 (s) (CH_3): 0.85 à 2.05 (m) (cyclohexaniques); 2.72 (d) ($J = 3.7$) (CHBr); Rapport des intensités 3,9/1. (2) Essai effectué avec t-AmONa-NaH dans le THF: La RMN du produit brut indique la présence des deux produits de réduction (**2a** + **2b**); la CPPV (Carbowax. 3 m. 130°) ne présente qu'un pic; par CPPV préparative on isole l'isomère trans décrit précédemment.

Par différence entre le spectre RMN du mélange des deux isomères et celui du produit trans on peut décrire le spectre du produit cis: RMN (CCl_4): 1.18 (s) (Me); 0.8 à 2.25 (m) (cyclohexaniques); 2.98 (d) ($J = 8$ cps) (CHBr). Nous avons identifié ces deux isomères par comparaison (CPPV et RMN) avec les produits obtenus par réduction du méthyl-1 dibromo-7.7 bicyclo-[4.1.0]heptane avec n- Bu_3SnH .

Essais non mentionnés dans la partie théorique

(a) Action de NaH seul sur les gem dibromocyclopropane au sein du THF. On additionne goutte à goutte 0.025 M de dibromocyclopropane à une suspension de 0.075 M de NaH dans 50 ml de THF laisse 8 hr à 60-65° puis traite comme d'habitude. Le résidu contient le produit de départ. Les dihalocyclopropanes récupérés sont identifiés par comparaison (Eb. IR. et RMN) avec le produit authentique.

(b) Action de t-AmONa sur le dibromonorcarane. On additionne 0.025 M de dibromé à 0.075 M de t-AmONa préparé selon la technique utilisée pour la base complexe. laisse 8 hr à reflux de THF et traite comme d'habitude. Le résidu se compose de 70% de dibromonorcarane accompagné de faibles quantités de plusieurs produits. Le dibromonorcarane récupéré est identifié par Eb. n_D . IR et RMN.

(c) Action de NaH sur le dibromonorcarane au sein du DMF et de la pyridine. On opère comme dans le HMPT L'étude en CPPV des produits obtenus dans le DMF et la pyridine signale à côté des produits de réduction la présence de divers autres composés dont la séparation est insuffisante pour permettre de les isoler pur. De plus les rendements dans la pyridine sont assez faibles.

Remerciements—Nous remercions Monsieur Dorme et ses collaborateurs (Laboratoire de microanalyse Paris VI) qui ont réalisé les analyses et MM. Bourguignon et Lafforgue qui ont effectué les spectres de RMN. Nous remercions également le CNRS pour son support financier.

BIBLIOGRAPHIE

- J. Plesek et S. Hermanck. *Sodium Hydride* Iliffe London (1968)
- H. Normant. *Bull. Soc. Chim.* 791 (1968)
- ^a P. Caubere et J. Moreau. *Tetrahedron* 25. 2469 (1969)
- ^b P. Caubere et J. Moreau. *Bull. Soc. Chim.* 1986 (1970)
- ^c P. Caubere et J. Moreau. *Tetrahedron* 26. 2637 (1970)
- ^d P. Caubere et J. Moreau. *Bull. Soc. Chim.* (sous presse)
- A. J. Chalk. *J. Organometallic Chem.* 21. 95 (1970)
- P. Caubere et J. Moreau. *C.R. Acad. Sci. Paris* 269 C. 165 (1969)
- R. Barlet et Y. Vo Quang. *Bull. Soc. Chim.* 3729 (1969)
- A. T. Bottini. F. P. Corson. R. Fitzgerald. K. A. Frost. *Tetrahedron Letters* 4753 (1970)
- H. G. Kuivila et O. F. Beumel. *J. Amer. Chem. Soc.* 80. 3798 (1958)
- D. Seyferth. H. Yamazaki et D. L. Alleston. *J. Org. Chem.* 28. 703 (1963)
- Les Règles de Woodward-Hoffmann.* Nguyen Trong Anh. Ediscience (1970)

- ¹⁰ C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shoulders, C. G. Gardenas et P. D. Gardner. *Chem. Ind.* 766 (1965).
- ¹¹ P. Angibeaud, M. Larcheveque, H. Normant, B. Tchoubar. *Bull. Soc. Chim.* 595 (1968)
- ¹² S. R. Sandler. *J. Org. Chem.* **33**, 4537 (1968)
- ¹³ P. S. Skell et H. Y. Gardner. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5430 (1956)
- ¹⁴ L. Skattebol. *Tetrahedron Letters* **5**, 167 (1961)
- ¹⁵ P. D. Gardner et M. Narayana. *J. Org. Chem.* **26**, 3518 (1961)
- ¹⁶ W. Von E. Doering et A. K. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6162 (1954)
- ¹⁷ P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, M. F. Lügge, F. Nerdel et J. Buddrus. *Chem. Ber.* **101**, 1303 (1968)