

REDUCTIONS PAR LE ZINC EN PRESENCE D'ACIDES—II FORMATION DE CYCLOPROPANES LORS DE LA REDUCTION DES ALDEHYDES AROMATIQUES PAR LE ZINC EN PRESENCE DE TRIFLUORURE DE BORE ET D'OLEFINES

I. ELPHIMOFF-FELKIN* et P. SARDA

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Received in France 10 March 1975; Received in the UK for publication 12 June 1975)

Résumé—La réduction de plusieurs aldéhydes aromatiques, substitués en para, par le zinc en présence d'éthérate de trifluorure de bore et d'oléfines cycliques ou à chaîne ouverte, d'éthers ou d'acétates vinyliques ou allyliques, fournit les arylcyclopropanes substitués correspondants. Ces résultats témoignent de la formation intermédiaire de carbènes (ou carbénoïdes) dans ces réactions et ouvrent une voie d'accès rapide à de nombreux composés cyclopropaniques.

Abstract—The reduction of several p-substituted aromatic aldehydes by zinc in the presence of boron trifluoride and cyclic or open chain olefins, vinyl or allyl ethers or acetates, leads to the corresponding substituted arylcyclopropanes by way of carbene intermediates.

Le travail que nous décrivons dans ce mémoire a été entrepris dans l'espoir de confirmer une étape du mécanisme de la réaction de Clemmensen, tel qu'il a été proposé par Brewster dès 1954.¹ D'après ce mécanisme la réduction, par le zinc métallique et l'acide chlorhydrique, d'une cétone en carbure saturé comporte la formation intermédiaire du carbénoïde 1, qui ne survit pas dans le milieu réactionnel mais qui est, à son tour, réduit rapidement par l'excès de réactif.

triméthylchlorosilane. Tout dernièrement Motherwell² a obtenu des oléfines à partir des cétones cycliques en les réduisant par le zinc en présence de ClSiMe_3 . Nous n'avons pas observé la formation de phénylnorcaranes en présence de BF_3 lorsque nous avons remplacé le zinc par le magnésium ou le cadmium dans nos conditions. Cependant, en utilisant le zinc amalgamé en présence de triméthylchlorosilane, à la place de BF_3 , nous avons obtenu les phénylnorcaranes avec un rendement de 50%.

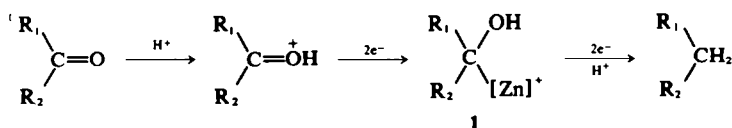


Schéma 1.

Nous nous sommes proposés de capter le carbénoïde formé intermédiairement. Pour cela il était nécessaire d'effectuer la réduction en absence de protons, afin d'éviter la destruction trop rapide du carbénoïde, et en présence d'une oléfine susceptible de réagir avec celui-ci en formant un cyclopropane.

En réduisant l'aldéhyde benzoïque (1 mol) par le zinc amalgamé en présence de trifluorure de bore (0.25 mol), dans un mélange d'éther anhydre et de cyclohexène, nous avons constaté qu'il se formait effectivement un mélange de phénylnorcaranes isomères avec un faible rendement. L'emploi du cyclohexène comme solvant et d'une quantité équimoléculaire de BF_3 nous a permis d'améliorer considérablement le rendement et de rendre la réaction intéressante également au point de vue préparatif. Nous avons alors tenté de la généraliser, en variant tant la nature du composé carbonyle que celle de l'oléfine. Les aldéhydes aromatiques substitués ont réagi comme le benzaldéhyde, toutefois la méthode n'a pu être étendue aux cétones ni aux aldéhydes aliphatiques qui soit se condensent sur eux-mêmes sous l'action de BF_3 , soit ne réagissent pas (cas du pivalaldéhyde).

Dans un travail récent, Pillot, Dunoguès, Calas et Duffaut,² décrivent la formation d'un carbénoïde par réduction de la pivalophénone au moyen du magnésium métallique dans le tétrahydrofurane en présence de

Dans ce qui suit nous décrivons les résultats obtenus en réduisant des aldéhydes aromatiques par le mélange zinc-éthérate de trifluorure de bore en présence d'oléfines comportant ou non des groupements fonctionnels, ainsi que quelques expériences destinées à préciser la structure des intermédiaires formés. Une partie de ces résultats a déjà fait l'objet d'une note préliminaire.³

RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus en présence de BF_3 sont résumés dans le Tableau 1. Dans tous les cas rassemblés dans ce tableau l'oléfine a été employée comme solvant, le temps de contact étant de 24 h à température ambiante. Les rendements en composés cyclopropaniques sont satisfaisants (40–60%) lorsqu'on emploie des oléfines simples ou des oléfines comportant un groupement fonctionnel en position allylique. Par contre, les rendements à partir des acétates énoïques sont faibles (ex. 6 et 9). Les réactions avec les butènes (ex. 10 et 11) ont été faites vers -40° ; les rendements sont faibles vraisemblablement parce que la réduction du benzaldéhyde est lente à cette température. On récupère, en effet, plus de 20% de benzaldéhyde qui n'a pas réagi.

Stéréochimie de la réaction

Les configurations des cyclopropanes comportant un

Tableau 1. Arylcyclopropanes obtenus en réduisant à température ambiante les aldéhydes aromatiques ArCHO par le zinc en présence d'éthérate de BF₃ et d'oléfines

No. Ar	Oléfine	Produits	% endo (ou cis)	% exo (ou trans)	Rdt ^d %
1. C ₆ H ₅			83	17	43
2. C ₆ H ₅			88	12	55
3. p-CH ₃ C ₆ H ₄			88	12	63
4. p-CH ₃ OC ₆ H ₄			95	5	60
5. p-ClC ₆ H ₄			82	18	43
6. C ₆ H ₅			50	50	20 ^a
7. C ₆ H ₅			33	67	56 ^b
8. C ₆ H ₅			75	25	50 ^b
9. C ₆ H ₅			70 ^b	30	17 ^c
10. C ₆ H ₅					30 ^c
11. C ₆ H ₅			87	13	38 ^c

^aRéaction faite dans un bain réfrigérant maintenu à -10° pendant l'addition de l'éthérate. ^bPhényle et méthyle cis. ^cRéaction faite à -40°. ^dCalculé par rapport à l'aldéhyde mis en jeu.

groupement fonctionnel ont été établies par leur spectre RMN et par comparaison avec des composés authentiques obtenus par d'autres voies. Les configurations des arylnorcaranes ont été établies par RMN et par équilibre en présence de tertibutylate de potassium.

Le Tableau montre que dans tous les cas, sauf un (ex. 6), la réaction est stéréosélective et que l'isomère le plus abondant possède généralement la configuration stériquement la plus encombrée, endo pour les composés bicycliques et cis pour les monocycliques. Dans un cas (ex. 7) c'est au contraire l'isomère trans qui est le plus abondant.

D'autre part, on constate que la stéréosélectivité augmente lorsque le noyau aromatique porte en para un groupement méthyle ou méthoxyle (ex. 1, 3 et 4), elle est inchangée lorsque le substituant est un chlore (ex. 1 et 5). Les exemples 10 et 11 montrent que la réaction est stéréospécifique, les configurations initiales cis ou trans de l'oléfine étant préservées au cours de la réaction.

Dans les cas où nous avons réduit le benzaldéhyde en solution dans l'éther (sauf ex. 13 voir Partie Experimenta-

le) nous avons observé la formation de petites quantités de phényl-1 éthoxy-2 propane, produit d'insertion de C₆H₅-CH dans l'éther. Lorsque la réduction est faite dans l'éther pur en absence d'oléfine on isole environ 10% de ce produit d'insertion.

Nature des intermédiaires formés

La formation de cyclopropanes, tout comme celle du phényl-1 éthoxy-2 propane, témoignent de la formation d'un carbène ou d'un carbénoïde au cours de la réduction des aldéhydes aromatiques par le zinc. Le carbénoïde 4 et le carbène 5 sont susceptibles de se former par les voies indiquées dans le Schéma 2.

La stéréochimie de ces réactions, et notamment la valeur élevée des rapports endo/exo obtenus, parle en faveur de l'addition d'un carbénoïde plutôt que d'un carbène. On sait, en effet, que la stéréosélectivité lors de l'addition du phénylcarbène, issu du phényldiazométhane, sur les oléfines est faible et qu'elle est beaucoup plus importante lors de l'addition de différents arylcarbénoides, notamment de ceux qui comportent une

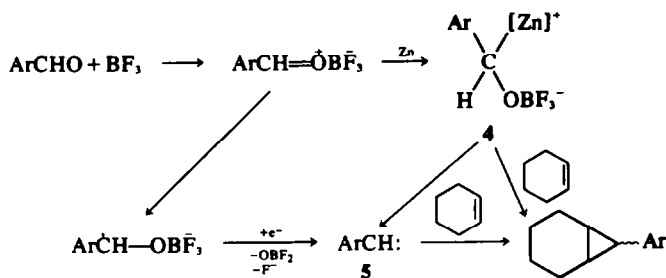


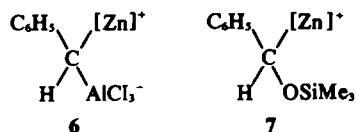
Schéma 2.

liaison zinc-carbone,⁴ sur les mêmes oléfines. Nous avons essayé de trouver d'autres arguments susceptibles de confirmer qu'il s'agit bien de l'addition d'un carbénoïde. Il a été constaté, par exemple, que la stéréochimie de l'addition de différents phénylcarbénoides peut varier considérablement avec la concentration de l'oléfine et la nature des solvants.^{5,6} Nous n'avons pas constaté de variations analogues. Dans notre cas les proportions relatives des phénylnorcaranes sont les mêmes, aux erreurs expérimentales près, pour les réactions faites dans des mélanges éther:cyclohexène 10:1 ou 2:1, ainsi que dans le cyclohexène pur.

D'autre part, l'influence de très petites quantités d'éther sur la stéréochimie de l'addition du réactif de Furukawa ($\text{C}_6\text{H}_5\text{---CHI---ZnCl}_2$) a été récemment mise en évidence⁶ et il a été suggéré que dans ce cas le carbénoïde est associé à l'éther. Pour voir s'il en est de même dans notre cas, nous avons réduit le benzaldéhyde dans le cyclohexène en présence de deux étherates de fluorure de bore, l'un préparé à partir de l'éther butylique et l'autre à partir de l'éther méthylique du 2-octanol. Il s'est produit un ralentissement apparent des deux réactions (20% de benzaldéhyde récupéré après 24 h) mais la stéréochimie est restée pratiquement inchangée. Si le ralentissement était dû à la solvation du carbénoïde par l'éther lourd, on pouvait espérer observer une induction asymétrique, en employant un étherate formé à partir d'un éther optiquement actif. Un cas d'induction asymétrique analogue a récemment été décrit.⁷ La réduction du benzaldéhyde dans l'acétate d'allyle, effectuée en présence du complexe BF_3 -éther méthylique du 2-octanol optiquement actif, a conduit à un mélange d'acétates cyclopropaniques dépourvu d'activité optique et de même composition que celle indiquée dans le Tableau 1 (ex. 8).

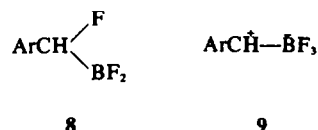
Ces résultats montrent que la stéréochimie de l'addition n'est pas sensible à l'influence du milieu réactionnel. Pour voir si elle est modifiée par la nature de l'acide de Lewis nous avons utilisé l'étherate de bromure de magnésium à la place de $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, mais dans ce cas, la réaction n'a pas eu lieu. Si on ajoute du chlorure de zinc au milieu réactionnel, en présence de fluorure de bore, on constate seulement une très faible modification de la stéréochimie (*endo*:*exo* = 79:21). De même, le remplacement de BF_3 par AlCl_3 ou ClSiMe_3 , toutes choses égales par ailleurs, modifie peu la composition du mélange des phénylnorcaranes (*endo*:*exo* = 75:25 dans le premier cas et 73:27 dans le second), obtenus respectivement avec un rendement de 40 et 50%. Toutefois la stéréochimie de la réaction varie plus nettement lors des réductions du benzaldéhyde dans l'acétate d'isopropényle: en présence de BF_3 le rapport *cis*:*trans* des cyclopropanes formés est de 70:30, il passe à 50:50 en présence de ClSiMe_3 . Les carbénoïdes 6 et 7 susceptibles de se former en présence

de AlCl_3 ou de ClSiMe_3 sont différents de 4 et il est connu que la stéréochimie de l'addition des carbénoïdes sur les oléfines peut varier avec la nature des groupements géminés éliminés au cours de la réaction.^{4b,5}



Nos résultats peuvent être interprétés en admettant que la réduction de l'aldéhyde aromatique par le métal conduit à la formation de carbénoïdes (ou carbènes) qui ne sont pas solvatés mais qui restent liés à la surface du métal. Ce serait pour cette raison que la stéréochimie de la réaction n'est pratiquement pas influencée par les conditions opératoires.

Une autre explication, qui nous paraît moins probable, est que toutes ces réactions se font par l'intermédiaire d'un composé d'addition tel que par exemple 8 ou 9 formé entre l'arylcarbène et BF_3 .



Un composé analogue à 8 a bien été isolé à partir du diazométhane et de BF_3 ,¹⁰ mais il a été montré, par ailleurs, qu'il ne se forme pas de norcaranes lorsqu'on décompose le diazométhane dans le cyclohexène en présence de BF_3 .^{4a,8} Nous avons décomposé le phényldiazométhane dans les mêmes conditions et nous n'avons obtenu que des traces de phénylnorcaranes, de surcroît dans un rapport différent de celui obtenu à partir du benzaldéhyde, du zinc et de BF_3 .

Nos résultats montrent la possibilité de formation de carbènes ou de carbénoïdes à partir du zinc métallique et des aldéhydes aromatiques et viennent, par conséquent, à l'appui du mécanisme proposé par Brewster pour la réaction de Clemmensen. De plus, nos résultats offrent une nouvelle voie d'accès à de nombreux composés cyclopropaniques en une seule étape à partir des aldéhydes aromatiques et des oléfines pas trop fragiles vis à vis du fluorure de bore.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses centésimales des composés nouvellement décrits ont été faites par le Laboratoire de Microanalyses du CNRS; elles ont généralement été faites sur les mélanges d'épimères, purifiés par distillation et chromatographie, et ont fourni des résultats

satisfaisants. Les proportions relatives des épimères ont été déterminées par CPG sur colonne de célite silanisée (1.50 m) contenant soit 7% de Craig Polyester (cas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 et 9), soit 7% de PPG (cas 7), soit enfin sur colonne de brique imbibée de 5% de TCEP d'une longueur de 3 m (cas 10 et 11).

Réduction des aldéhydes aromatiques: mode opératoire général. Dans un ballon on introduit 13 g de zinc amalgamé sec,^{12†} 0.2 mol. d'oléfine et 0.02 mol d'aldéhyde aromatique fraîchement distillé et on ajoute goutte à goutte à ce mélange 2.5 ml d'éthérate de trifluorure de bore distillé. La réaction est faite à température ambiante sous azote et avec une bonne agitation mécanique. Lorsque l'adjonction de fluorure de bore provoque un échauffement, celui-ci est modéré en diminuant la vitesse d'addition et, au besoin, en plongeant le ballon dans un mélange réfrigérant à -10°. On agite le mélange à température ambiante pendant 24 h au bout desquelles la réaction est généralement terminée. Le mélange réactionnel est alors versé dans une solution saturée de bicarbonate de sodium et les produits extraits à l'éther; le zinc est également lavé plusieurs fois à l'éther, la solution étherée est lavée à l'eau puis à l'eau saturée de NaCl et séchée sur SO₂Mg. Le mélange brut est ensuite analysé en CPG pour déterminer les proportions relatives des composés cyclopropaniques obtenus. On observe souvent un pic correspondant à l'aldéhyde aromatique qui n'a pas réagi.

Réduction du benzaldéhyde dans le cyclohexène

(a) *En présence de BF₃Et₂O.* 2 ml de benzaldéhyde dissous dans 20 ml de cyclohexène fournissent 3 g de produit brut. Après deux distillations sous vide on obtient 1.5 g d'un mélange de phénylnorcaranes E₁₁ = 124-125°. Les deux isomères sont séparés par CPG préparative, leurs spectres RMN sont conformes à ceux décrits par les auteurs,^{4,11} n_D²⁵ = 1.5402 (*endo*) et 1.5482 (*exo*). L'épimère *endo* a été isomérisé en *exo* au moyen du tertio-butylate de potassium.¹¹

(b) *En présence de BF₃Bu₂O.* Le complexe BF₃Bu₂O a été préparé à partir de BF₃Et₂O par double décomposition. 6.5 g d'éther butylique sec et déperoxydé ont été mélangés avec 6.3 ml de BF₃Et₂O; le mélange est distillé lentement d'abord à pression ordinaire, puis sous vide. On recueille la fraction E₁₀ = 59-60° (9-2 g). 2 ml de benzaldéhyde sont réduits comme précédemment en présence de 3.9 g d'éthérate lourd. Après 24 h de réaction il reste encore 43% de benzaldéhyde (*endo* : *exo* = 80:20).

(c) *En présence du complexe BF₃-éther méthylique du 2-octanol.* 8.2 g d'éther méthylique du 2-octanol sont mélangés avec 5 ml de BF₃Et₂O, l'éther éthylique est évaporé sous vide (11 mm) jusqu'à ce que la perte de poids corresponde à 2.8 g. Le nouveau complexe a été employé tel quel. Après deux jours de réaction il reste encore 20% de benzaldéhyde (*endo* : *exo* = 80:20).

Réduction du benzaldéhyde dans le cyclopentène

2 ml de benzaldéhyde sont dissous dans 18 ml de cyclopentène et l'éthérate de BF₃ est ajouté lentement à température ambiante. On isole 1.8 g de phényl-6 bicyclo[3.1.0]hexanes isomères E₂₁ = 116-118°. 80 mg du mélange obtenu, contenant surtout l'épimère *endo* ont été traités par le tertio-butylate de potassium (112 mg) dissous dans 1 ml de DMSO dans un tube scellé chauffé à 100° pendant 48 h. La CPG indique que le mélange isomérisé contient 97% d'isomère *exo* et encore 3% d'isomère *endo*. RMN: épimère *endo*: 7.15 δ (s) et 1 H dans la région du TMS: épimère *exo*: 6.95 δ (m).

Réduction du p-méthylbenzaldéhyde dans le cyclohexène

2.3 ml de p-méthylbenzaldéhyde fournissent après réduction et traitement habituel 2.4 g de p-méthylphénylnorcaranes épimères E₁₁ = 140-141° contenant surtout l'épimère *endo* d'après la CPG. Le spectre RMN est conforme à celui déjà décrit.^{4,11} 186 mg du mélange de carbures dissous dans 1 ml de DMSO et 224 mg de tertio-butylate de potassium ont été chauffés en tube scellé à 85° pendant 48 h. L'isomérisation n'est vraisemblablement pas

terminée, la CPG montre que le mélange contient encore 30% d'épimère *endo* et seulement 70% d'épimère *exo* le plus stable.

Réduction du p-méthoxybenzaldéhyde dans le cyclohexène

2.4 ml de p-méthoxybenzaldéhyde fournissent 3.7 g d'un mélange brut contenant environ 10% d'aldéhyde non réagi. Après chromatographie sur colonne d'alumine et distillation on obtient 2.4 g de carbures épimères E₀₋₀₃ = 102-103°; n_D²⁵ = 1.5499. Ce mélange contient 95% d'*endo* p-méthoxyphényl-7 bicyclo[4.1.0]heptane et 5% de son isomère *exo*.¹⁴ L'isomérisation faite comme au paragraphe précédent aboutit à un mélange contenant les deux épimères dans un rapport égal à 1.

Réduction du p-chlorobenzaldéhyde dans le cyclohexène

2.8 g de p-chlorobenzaldéhyde fournissent, après deux distillations, 1.8 g d'une fraction E₀₋₀₄ = 95-97°, n_D²⁵ = 1.5602 contenant surtout l'*endo* p-chlorophényl-7 bicyclo[4.1.0]heptane (82%) mélangé à son épimère. L'isomère *endo* est purifié par CPG préparative RMN: 7.2 δ (s). L'isomérisation en présence de base faite comme précédemment fournit l'*exo* p-chlorophényl-7 bicyclo[4.1.0]hexane lequel cristallise après chromatographie sur alumine; après sublimation il fond de 64 à 65°. RMN: quadruplet à 6.98 δ (J = 9 cps).

Réduction du benzaldéhyde dans l'acétoxy-1 cyclopentène

2 ml de benzaldéhyde et 12.9 g d'acétate d'énol fournissent un mélange que l'on distille rapidement en recueillant la fraction E₀₋₀₃ = 104-140°. Celle-ci est distillée encore deux fois; la fraction contenant les deux acétoxy-1 phényl-6 bicyclo[3.1.0]hexanes¹² isomères E₀₋₀₂ = 96-102° pèse 950 mg.

Réduction du benzaldéhyde dans l'allylméthyl éther

Après la réduction de 2 ml de benzaldéhyde, les produits sont extraits au pentane. Après distillation on obtient 1.8 g d'un mélange contenant surtout (voir Tableau 1) le trans phényl-1 méthoxyméthyl-2-cyclopropane E₁₁ = 106-108°, identique au composé de synthèse obtenu à partir de l'éther méthylique de l'alcool trans-cinnamique par la réaction de Simmons-Smith (E₁₀ = 108-109°). RMN: *trans* 7.05 δ (m) et 3.25 δ (s); *cis*: 7.15 δ (s) et 3.05 δ (s). Le mélange d'éthers cyclopropaniques traité par le tertio-butylate de potassium à 80° pendant 48 h est enrichi en isomère *trans* (*trans*:*cis* = 11:5).

Réduction du benzaldéhyde dans l'acétate d'allyle

(a) *En présence de BF₃Et₂O.* 2 ml de benzaldéhyde donnent un mélange que l'on chromatographie sur 90 g d'alumine; les fractions éluées au pentane et au mélange pentane:éther (95:5) sont réunies et distillées. On obtient 1.9 g d'un mélange d'acétates cyclopropaniques E₀₋₁₅ = 85-88°. Le constituant mineur de ce mélange est le trans phényl-1 acétoxy-méthyl-2 cyclopropane identique au produit de synthèse obtenu à partir de l'alcool trans cinnamique par réaction de Simmons-Smith suivie d'acétylation.¹³ RMN: 7.3 à 6.8 δ (m); 3.95 δ (d); 1.95 δ (s). Le *cis* phényl-1 acétoxy-méthyl-2 cyclopropane est le constituant majeur du mélange. RMN: 7.15 δ (s); 3.7 δ (d); 1.85 δ (s).

(b) *En présence du complexe BF₃-éther méthylique du 2-octanol racémique.* 0.37 ml de benzaldéhyde et 1.5 g du complexe conduisent après 24 h à un mélange contenant 76% de *cis* phényl-1 acétoxy-méthyl-2 cyclopropane et 24% de son isomère *trans*.

(c) *En présence du complexe BF₃-éther méthylique du (+) 2-octanol.* Le sel sodique de l'alcool du commerce (Fluka) est méthylé par ICH₃ dans le benzène. Eb = 165-166°, [α]_D = +11°; l'éthérate de BF₃ est préparé comme ci-dessus. Le pouvoir rotatoire du mélange des acétates cyclopropaniques obtenus est nul, celui de l'éther méthylique récupéré après la réduction est inchangé.

Réduction du benzaldéhyde dans l'acétate d'isopropényle

2 ml d'aldéhyde dans 21.5 ml d'acétate conduisent à 625 mg d'un mélange d'acétates E₁₇ = 125-130°. 190 mg du mélange d'acétates ont été chauffés pendant 24 h à 100° dans un mélange de 1 ml HCl 10% et 1 ml de dioxane; l'hydrolyse fournit la phényl-3 butane-2 one (63%) et la phényl-4 butane-2 one (37%). D'autre part, à 2 ml de benzaldéhyde dissous dans 21.5 ml d'acétate

† Avec le zinc non amalgamé ainsi qu'avec les couples Zn-Cu, Zn-Cd, Zn-Ag la stéréosélectivité reste la même, mais les rendements sont plus faibles.

d'isopropényle, on ajoute goutte à goutte 4.25 ml de ClSiMe_3 . Après 24 h, le mélange est traité avec l'éther et de l'eau. La distillation fournit 1 g (26%) de mélange d'acétates cyclopropaniques (cis:trans = 51:49).

Réduction du benzaldéhyde dans le trans-butène

On introduit dans un ballon 2 ml de benzaldéhyde et le zinc amalgamé sec, le trans-butène (pur à 99%) est ensuite condensé dans le ballon, refroidi à -65° . On ajoute l'éthérate de BF_3 goutte à goutte en agitant et on maintient la température du bain réfrigérant à -40° pendant 12 h, puis on laisse revenir lentement à température ambiante. L'extrait brut (2.4 g) chromatographié sur 90 g d'alumine, pour éliminer le benzaldéhyde restant (~40% d'après la CPG), fournit 1.25 g d'une fraction, éluee au pentane. Cette fraction, $E_{25} = 90^\circ$ (1.1 g), contient le phényl-1 trans diméthyl 2,3-cyclopropane pur à ~99%, $n_D^{25} = 1.510$, identifié par son spectre RMN.^{4b}

Réduction du benzaldéhyde dans le cis-butène

2 ml de benzaldéhyde réduits comme au paragraphe précédent dans le cis-butène (pur à 99%) fournissent 1.1 g d'un mélange $E_{20} = 101^\circ$ de cis et de trans phényl-1 diméthyl-2,3 cyclopropanes^{4b} pur à 99%.

Réduction du benzaldéhyde dans l'éther éthylique seul

4 ml de benzaldéhyde conduisent à un mélange complexe de produits constitués principalement par des fractions lourdes $E_{12} = 175-185^\circ$. Les fractions légères $E_{12} = 79-95^\circ$ fournissent après plusieurs chromatographies sur alumine une fraction cristallisée $F = 120^\circ$ (trans-stilbène) et 0.66 g (Rdt = 10%) de phényl-1 éthoxy-2 propane identique au produit de synthèse $E_{18} = 94^\circ$.^{4d}

Réduction du benzaldéhyde dans le cyclohexène en présence de ClSiMe_3

On ajoute à 13 g de zinc amalgamé 2 ml de benzaldéhyde et 20 ml de cyclohexène, puis on verse goutte à goutte 12.5 ml de ClSiMe_3 sur ce mélange, sous azote et avec agitation mécanique. On observe un léger échauffement. Après 24 h à température ambiante, on extrait les produits à l'éther que l'on lave à l'eau et au bicarbonate. La distillation fournit 1.7 g d'un mélange de phénylnorcaranes (endo:exo = 73:27, Rdt = 50%). Il ne reste pas de benzaldéhyde. La même réaction effectuée dans l'éther en absence d'oléfine a fourni du stilbène (Rdt = 70%).

Réduction du benzaldéhyde en présence de ZnCl_2

1 ml de benzaldéhyde, 2.5 ml de cyclohexène, 2 g de ZnCl_2 anhydre sont dissous dans 25 ml d'éther anhydre. On utilise 5 g de zinc amalgamé et 1 ml d'éthérate de BF_3 ajouté goutte à goutte. La réaction est suivie par prélèvements analysés en CPG. Le rapport endo:exo (79:21) des phénylnorcaranes est constant au cours de la réaction.

Réduction du benzaldéhyde en présence de AlCl_3

On opère comme en haut en remplaçant l'éthérate par 2.65 g de AlCl_3 ajouté peu à peu. L'extraction des produits est faite au pentane. On isole 1.5 g, $E_{10} = 119-122^\circ$ (Rdt = 45%) de phénylnorcaranes (endo:exo = 75:25).

Action du phényldiazométhane sur le cyclohexène

0.55 g de tosylhydrazone du benzaldéhyde sont mélangés à 3 ml de morpholine distillée et 1.5 g de potasse en pastilles. Le mélange, agité et tiédi au bain-marie pendant 20-25 min, se colore en rouge. Il est alors refroidi et le phényl-diazométhane formé est extrait de la morpholine au moyen du pentane. La solution pentanique est lavée à l'eau, séchée et concentrée sous vide à environ 25 ml; elle est ensuite additionnée de 10 ml de cyclohexène puis de 0.5 ml d'éthérate de fluorure de bore à température ambiante. La décoloration est lente et on observe la formation d'un précipité. Après 2 h de contact le mélange est additionné d'eau, la solution surnageante est séchée et analysée en CPG. Il se forme très peu de phénylnorcaranes (environ 2% par rapport à un pic majeur non identifié) dans un rapport endo:exo ≤ 3 .

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6364 (1954).
- ²J. P. Pillot, J. Dunoguès, R. Calas et N. Duffaut, *Bull. Soc. Chim.* **3490** (1972); cf. également W. B. Motherwell, *Chem. Comm.* **935** (1973) et ref. citées.
- ³I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, *Chem. Comm.* **1065** (1969)
- ^{4a}G. Wittig et K. Schwarzenbach, *Ann.* **650**, 1 (1961); ^bG. L. Closs et R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4042 (1964); ^cG. L. Closs et J. J. Coyle, *J. Org. Chem.* **31**, 2759 (1966); ^dS. H. Goh, L. E. Closs et G. L. Closs, *Ibid.* **34**, 25 (1969) et ref. citées.
- ⁵M. Schlosser et G. Heinz, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **8**, 760 (1969); *Chem. Ber.* **103**, 3543 (1970); R. A. Moss et F. G. Pilkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5632 (1974).
- ⁶J. Nishimura, J. Furukawa, N. Kawabata et H. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1127 (1971).
- ⁷I. S. Lishansky, I. L. Artamonova, V. N. Zgonnik et K. K. Kalnin'ch, *Zhur. Obsch. Khim.* **7**, 1761 (1971).
- ⁸A. G. Davies, D. G. Hare, O. R. Khan et J. Sikora, *J. Chem. Soc.* **4461** (1963).
- ⁹B. H. Philip, M. K. Lowery et J. Havel, *Tetrahedron Letters* **5049** (1967).
- ¹⁰J. Goubeau et K. H. Rohwedder, *Ann.* **604**, 168 (1957).
- ¹¹F. R. Jensen et D. B. Patterson, *Tetrahedron Letters* **3837** (1966); O. M. Nefedov, V. I. Shiryaev et A. S. Khachaturov, *Zh. Obsch. Khim.* **35**, 509 (1965).
- ¹²I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, *Tetrahedron* **31**, 2767 (1975).
- ¹³Quac Dang Chen, E. G. Treshchova, I. G. Bolesov et R. Ya. Levina, *Zh. Org. Khim.* **3**, 1144 (1967).
- ¹⁴J. P. Freeman, *J. Org. Chem.* **29**, 1379 (1964).