

## INTERMEDIAIRES RADICALAIRES LORS DE LA REDUCTION D'HALOGENOCYCLOPROPANES PAR L'HYDRURE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

J. Hatem et B. Waegell

Laboratoire de stéréochimie, U.R.A. C.N.R.S. n° 109

Faculté des sciences de Saint-Jérôme

13397 Marseille Cédex 13. France.

(Received in Belgium 7 February 1990)

Evidence for a radical intermediate in the lithium aluminium hydride reduction of halocyclopropanes is obtained from the comparison of the stereochemical outcome of this reaction with tributyltin hydride, dimethylsodium and sodium methoxy ethoxy aluminium hydride.

Les dérivés cyclopropaniques halogénés et gem dihalogénés constituent des substrats intéressants pour l'étude de la réactivité de la liaison carbone-halogène. Si la rupture de cette dernière semble, pour ce type de substrats, délicate et exceptionnelle dans les conditions d'un processus  $SN_2^1$ , il n'en est pas de même lorsqu'on met en oeuvre un intermédiaire ionique<sup>2</sup> ou radicalaire<sup>3</sup>. La réduction de ces liaisons a fait l'objet de nombreux travaux y compris en ce qui concerne les substrats cyclopropaniques<sup>4,5</sup>. Nous nous proposons de décrire ici les résultats que nous avons obtenus en étudiant le comportement d'halogénocyclopropanes vis à vis de divers réducteurs.

Dans ce domaine, nous nous sommes particulièrement intéressés au mécanisme réactionnel mis en jeu lorsqu'on utilise  $LiAlH_4$  comme réducteur. Ce réactif est utilisé depuis longtemps en synthèse organique<sup>6</sup> et a longtemps été considéré comme une source d'hydrure<sup>7</sup>. Toutefois dès 1973<sup>8</sup> nous avons proposé un processus radicalaire pour la réduction de gem dihalogénocyclopropanes par  $LiAlH_4$ . Des mécanismes analogues ont été proposés par ailleurs lorsque d'autres types de substrats sont mis en jeu<sup>9,10,11</sup>.

Plus récemment Ashby<sup>12</sup> a clairement mis en évidence l'intervention d'un transfert monoélectronique au cours de la réduction par  $LiAlH_4$  d'halogénures d'alkényle susceptibles de donner lieu à cyclisation. Le bien fondé de cette approche est toutefois vivement contesté par Newcomb<sup>13</sup>. Nous nous sommes, quant à nous, proposés de comparer le

comportement controversé de  $\text{LiAlH}_4$ <sup>12,13,14</sup> avec celui de  $\text{HTBE}^*$  reconnu pour réagir selon un processus radicalaire<sup>15</sup>, et avec celui de  $\text{NaDMSO}^*$  ou de  $\text{MEHSA}^*$  qui se comportent comme des bases faisant intervenir des intermédiaires carbanioniques<sup>16</sup>.

Notre méthodologie est basée sur l'étude comparative de l'évolution stéréochimique de la réaction de réduction; en effet, celle-ci dépend de l'agent réducteur utilisé et de la nature de l'intermédiaire réactionnel mis en jeu. Nous avons utilisé trois types de substrats cyclopropaniques halogénés: 1, 4, et 7 (figure I). Les substrats qui comportent un élément cyclopropanique accolé respectivement à un squelette bicyclique ponté pour 1, et à un cyclohexane ou un cyclooctane pour 4, diffèrent essentiellement par l'encombrement stérique au niveau du carbone cyclopropanique portant les halogènes. La stéréochimie de ces produits peut aisément être contrôlée par RMN du  $^{13}\text{C}$ <sup>17</sup> et confirmée (lorsque X est différent de Y) par leur comportement au cours des réactions stéréospécifiques d'ouverture électrocyclique du cyclopropane<sup>18</sup>. La stéréochimie du dérivé 7, qui est un cyclopropane substitué isolé, peut être appréhendée par la mesure du pouvoir rotatoire qui permet de connaître la configuration absolue du carbone chiral portant l'halogène<sup>19</sup>.

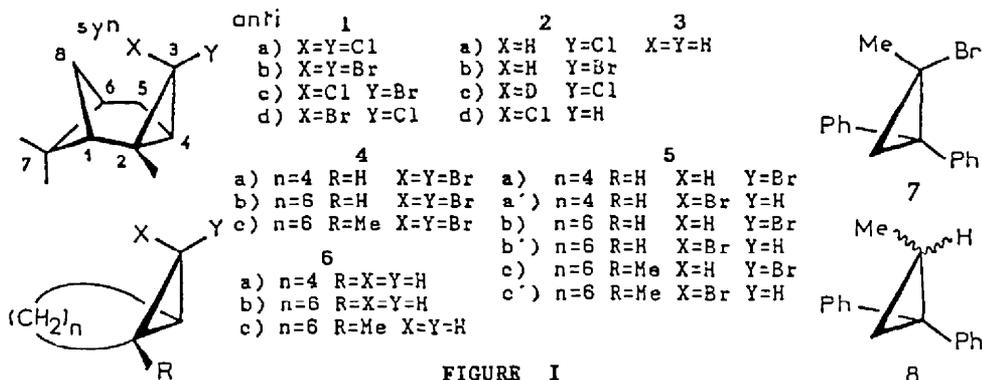


FIGURE I

## R E S U L T A T S

I- PREPARATION DES SUBSTRATS. DETERMINATION DE LEUR STEREOCHIMIE AINSI QUE CELLE DES PRODUITS DE REDUCTION CORRESPONDANT

Les cyclopropanes 1 et 4 ont été obtenus par addition des dihalogénocarbènes appropriés, mis en oeuvre par les méthodes usuelles<sup>20</sup>, sur les oléfines correspondantes. Le composé 7 a été préparé selon une

\*HTBE: hydruide de tributyl étain; NaDMSO: dimethylsodium; MEHSA: méthoxy éthoxy hydruide de sodium et d'aluminium.

procédure décrite par Walborsky<sup>19,21</sup> à partir de l' $\alpha$ -bromoacrylate de méthyle et du diphényldiazométhane. La configuration absolue des composés 7 et 8 (figure I) peut être appréhendée par la mesure du pouvoir rotatoire en se basant sur la corrélation établie par Walborsky<sup>19</sup>. Nous avons utilisé pour nos expériences de réduction, le dérivé 7 de configuration (-)(R) ayant une pureté optique de 71% largement suffisante pour voir si les processus réactionnels mis en jeu se font avec inversion ou rétention de configuration.

La stéréochimie des composés 1, 2 et 3 (figure I) peut être déterminée à l'aide de la RMN du  $^{13}\text{C}$  mais aussi par voie chimique (1 et 2 seulement). On utilise pour cela les réactions d'ouverture thermique des halogénocyclopropanes<sup>18</sup>. La corrélation entre la stéréochimie syn ou anti de l'halogène qui migre et celle de l'alcène formé est en effet clairement déterminée par les règles de Woodward-Hoffmann-DePuy<sup>18b,c</sup>. Les composés 1a et 1c, où un atome de chlore a la stéréochimie syn, sont thermiquement plus stables que des composés tels que 1b; c'est la raison pour laquelle nous les avons utilisés de façon préférentielle dans nos études de réductions. En ce qui concerne les produits 5, la stéréochimie syn ou anti du brome cyclopropanique peut être déterminée, en RMN du proton, par la mesure de la constante de couplage du proton cyclopropanique géminé au brome et par comparaison avec les données de la littérature<sup>7b,14,16,22</sup>. Cette constante de couplage est de l'ordre de 7 à 9Hz pour l'isomère syn, et de 3 à 4Hz pour l'isomère anti. Les rapports syn/anti ont été établis sur la base du rapport des intégrations des signaux correspondants en RMN du proton, ainsi que par chromatographie en phase gazeuse.

## II- REDUCTIONS

### IIa. Réduction des dérivés cyclopropaniques 1 de l' $\alpha$ -pinène.

Les résultats que nous avons obtenus concernant la réduction de ces halogénocyclopropanes par le diméthylsodiate ( $\text{NaDMSO}$ ), l'hydruure de tributyl étain (HTBE) et l'hydruure de lithium et d'aluminium, sont consignés dans le tableau I.

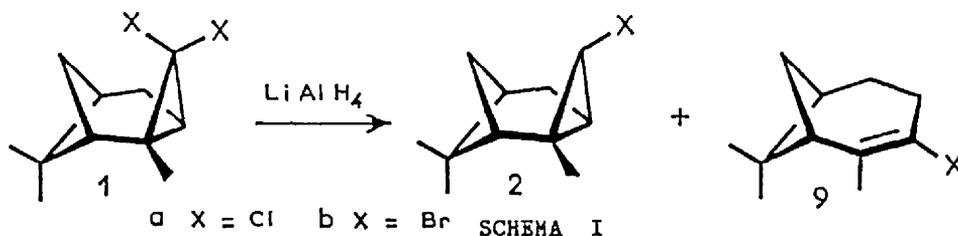
- Toutes ces réactions conduisent avec une très grande stéréosélectivité au monohalogénure anti.
- Quel que soit le réducteur employé, la réduction de 1c (entrées 2, 5, 11, 12, 13) met en évidence une inversion de la configuration du carbone cyclopropanique portant l'halogène.

TABLEAU I

Réduction d'halogénocyclopropanes dans la série des dérivés de l' $\alpha$ -pinène

entrée	substrat	réducteur	solvant	temp. °C	hydrolyse	produits
1	1a	NaDMSO	DMSO	25	H <sub>2</sub> O	2a
2	1c	NaDMSO	DMSO	25	H <sub>2</sub> O	2a; 2b (traces)
3	2a	NaDMSO	DMSO	25	H <sub>2</sub> O	10 (schémaV)
4	1a	HTBE	Hexane	68		2a
5	1c	HTBE	Ether	35		2a
6	1a	DTBE	Hexane	68		2c
7	1a	LiAlH <sub>4</sub>	THF	45	H <sub>2</sub> O	2a(80%); 9a(20%)
8	1a	LiAlH <sub>4</sub>	THF	66	H <sub>2</sub> O	2a(37%); 9a(63%)
9	1b	LiAlH <sub>4</sub>	Ether	25	H <sub>2</sub> O	2b(70%); 9b(30%)
10	1b	LiAlH <sub>4</sub>	Ether	35	H <sub>2</sub> O	2b(30%); 9b(70%)
11	1c	LiAlH <sub>4</sub>	Ether	35	H <sub>2</sub> O	2a
12	1c	LiAlH <sub>4</sub>	Ether	35	D <sub>2</sub> O	2a
13	1c	LiAlD <sub>4</sub>	Ether	35	H <sub>2</sub> O	2c(78%); 2a(22%)
14	1a	LiAlD <sub>4</sub>	THF	45	D <sub>2</sub> O	2c(80%); 2a(20%)
15	2a	LiAlH <sub>4</sub>	Diglyme	100	H <sub>2</sub> O	3

- Les réductions de 1a et 1b par LiAlH<sub>4</sub> (entrées 7, 8, 9, 10) sont en compétition avec l'ouverture thermique du cyclopropane, qui suivie d'une réduction de l'halogène allylique, conduit au composé 9 (schéma I)<sup>23</sup>.



- La réduction de 1c avec LiAlH<sub>4</sub> suivie d'une hydrolyse à l'eau lourde (entrée 12) ne conduit à aucune incorporation de deutérium. Par contre, lorsqu'on utilise le deutérure de lithium et d'aluminium (entrées 13 et 14), la proportion de deutérium incorporé (composé 2c) est indépendante de la nature, deutériée ou non, de l'eau employée pour réaliser l'hydrolyse. Dans ce cas, et particulièrement lorsqu'on utilise conjointement LiAlD<sub>4</sub> et D<sub>2</sub>O (entrée 14), on observe la formation de 20% de monochlorure 2a ne contenant pas de deutérium. L'atome d'hydrogène incorporé ne peut alors provenir que du solvant, en l'occurrence le THF.

IIb. Réduction des dihalogénocyclopropanes dans la série des bicyclo [n.1.0] alcanes (composés 4)

Les dérivés cyclopropaniques de l' $\alpha$ -pinène sont relativement encombrés, en particulier au niveau du carbone portant les halogènes. Il était donc souhaitable d'analyser le comportement de substrats moins encombrés. C'est la raison pour laquelle nous avons effectué la réduction de composés tels que 4 présentant un encombrement stérique moindre. Les résultats que nous avons obtenus, complétés par des données de la littérature, sont consignés dans le tableau II.

**TABLEAU II**  
Réduction des gemdihalogéno bicyclo [n.1.0] alcanes

entrée	substrat	réducteur	solvant	temp. °C	monobromures (%)	réf.
1	4a	NaDMSO	DMSO	25	5a(99); 5a'(1)	16a
2	4a	HTBE	éther	35	5a(28); 5a'(72)	22
3	4a	LiAlH <sub>4</sub>	éther	35	5a(33); 5a'(67)	7b,14f
4	4b	NaDMSO	DMSO	25	5b(95); 5b'(5)	16b
5	4b	HTBE	éther	35	5b(0); 5b'(100)	22
6	4b	LiAlH <sub>4</sub>	éther	35	5b(20); 5b'(80)	
7	4c	NaDMSO	DMSO	25	5c(85); 5c'(15)	
8	4c	HTBE	éther	35	5c(35); 5c'(65)	
9	4c	LiAlH <sub>4</sub>	éther	35	5c(40); 5c'(60)	

La réduction du composé 4b par LiAlH<sub>4</sub> conduit, à côté des deux bromures 5b et 5b', à des traces du produit 6b de réduction totale. Ce composé a été identifié par comparaison de ses données spectroscopiques avec celles d'un échantillon authentique obtenu par réduction de 4b au reflux du THF en présence d'un large excès molaire d'hydrure.

On notera que, d'une façon générale, la réduction des composés 4 par le diméthylsodium se fait de façon à donner essentiellement des composés 5 ayant le brome anti, alors que les réductions par HTBE ou LiAlH<sub>4</sub> donnent une majorité de composés 5' ayant le brome syn.

IIc. Réduction du (-)(R) 1-bromo -1-méthyl -2,2-diphényl cyclopropane 7

Nous avons effectué la réduction de ce bromocyclopropane chiral par deux réactifs mettant en jeu des intermédiaires de type différent: le bis méthoxy éthoxy hydrure de sodium et d'aluminium (MEHSA), dont la propension à induire des carbanions cyclopropyloxy est connue<sup>16b</sup> et

l'hydrure de tributylétain (HTBE) qui réduit les composés halogénés par un processus radicalaire en chaîne<sup>15</sup>. Nous avons ensuite comparé, sur le plan de la stéréochimie, le produit de la réduction de ce même bromure par LiAlH<sub>4</sub> aux résultats précédents. Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le tableau III. On constate que les réductions avec HTBE et LiAlH<sub>4</sub> conduisent à une racémisation, alors que l'action de MEHSA donne essentiellement une rétention de configuration.

TABLEAU III

Réduction du (-)(R) 1-bromo -1-méthyl -2,2-diphényl cyclopropane 7 (-)(R)\*

réducteur	solvant	temp.	temps(h)	produit, 8 rdt% [α] <sub>24</sub> <sup>D</sup>	τ%**	évolution stéréo chimique de la réaction
HTBE	Hexane	reflux	48	45 +1,2	50,7	Racémisation
MEHSA	Toluène	reflux	24	40 +88,4	87,9	Rétention
LiAlH <sub>4</sub>	Diglyme	100°C	65	66 +7,9	54,3	Racémisation

\* [α]<sub>24</sub> = -79°; litt.: -111°<sup>21</sup>; pureté optique: 71%<sup>31</sup>

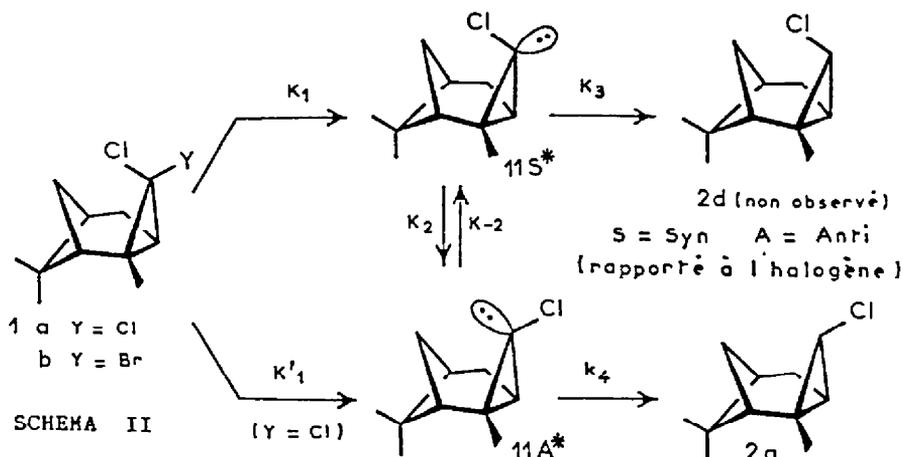
\*\* τ: taux de rétention; on peut le définir ainsi: le pouvoir rotatoire spécifique du composé 8(+)(S) est de 127°<sup>18a.c.</sup>; en partant d'un substrat 7 de 71% de pureté optique, le pouvoir rotatoire maximum que l'on puisse obtenir pour 8 est donné par: [α]<sub>max</sub> = 0,71x127 = 90,2°. Le taux de rétention, exprimé en pourcentage, est alors donné par:

$$\tau = \frac{[\alpha] + 90,2}{2 \times 90,2} \times 100$$

## DISCUSSION

## I. REACTIONS FAISANT INTERVENIR UN CARBANION CYCLOPROPYLIQUE

Le carbanion cyclopropylique a une structure pyramidale, il est susceptible d'inverser sa configuration à une vitesse qui est fonction de la nature des substituants en a<sup>21</sup>.<sup>24</sup>. En ce qui concerne la réduction du composé 1c, l'arrachement préférentiel du brome<sup>25</sup> conduit au carbanion 11S qui s'inverse rapidement pour donner 11A (schéma II) La constante k<sub>2</sub> de vitesse d'inversion de 11S est forcément plus grande que la constante de vitesse de protonation du carbanion puisque le composé 2d qui résulterait de cette protonation n'est pas observé. Si l'on considère la structure des intermédiaires 11S et 11A, on ne voit aucune raison pour que la constante de protonation k<sub>4</sub> soit beaucoup plus grande que k<sub>3</sub>.



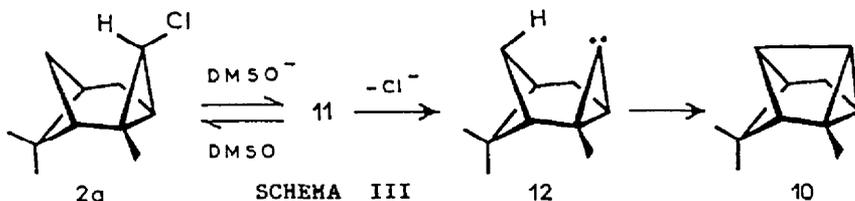
Dans l'hypothèse raisonnable où ces deux constantes seraient du même ordre de grandeur, l'obtention exclusive du monochlorure anti 2a signifie certainement que  $k_2 \gg k_{-2}$  et que  $k_2 \gg k_3$ . Ceci est sans doute imputable à une forte interaction stérique entre le chlore syn de 11S et le pont méthano du système. Dans le cas du composé dichloré la les carbanions 11S et 11A peuvent être tous les deux obtenus mais, en tout état de cause, l'obtention de 2a comme unique produit de la réduction doit être interprété comme précédemment.

Le comportement des composés 4 dans les réactions de réduction par le diméthylsodium confirme les interprétations précédentes. On obtient systématiquement le dérivé anti 5 de façon prépondérante, ce qui montre l'importance des facteurs stériques lors de l'équilibration du carbanion intermédiaire. Néanmoins quand les interactions diminuent, soit lorsque la taille du cycle augmente (4b) soit lorsqu'on introduit un méthyle sur le carbone n°1, donc en cis par rapport au brome anti (4c), on observe des quantités croissantes des composés syn 4b' et 4c'. Il est clair que le processus de protonation relativement lent se fait apparemment lorsque l'équilibre entre les carbanions syn et anti intermédiaires est établi.

Enfin, la réduction du composé 7(-)(R) par le MEHSA, réputé engendrer des carbanions cyclopropyloxyliques à partir des halogénures correspondants<sup>16b</sup>, conduit au composé 8(+)(S). Ceci correspond à une rétention de configuration (tableau III). Il est clair que le carbanion cyclopropyloxylique, qui est maintenant localisé sur un carbone portant un méthyle, s'inverse très lentement, d'autant plus qu'ici les contraintes stériques n'imposent pas une telle inversion. La protonation du carbanion intermédiaire devient alors un processus rapide devant son inversion, ce qui conduit à la rétention de configuration observée. Ces observations

sont tout à fait conformes à celles précédemment faites par Walborsky<sup>21</sup> et ne sont pas en contradiction avec l'inversion du carbanion obtenu à partir des dérivés du type 1 ou 4.

Nous avons montré, au cours d'un précédent travail<sup>26</sup>, que l'action d'un organolithien sur 1 conduit à la formation d'un carbène 12 (schéma III) qui s'insère dans la liaison CH du pont méthano pour donner le composé 10. Osborn<sup>16a</sup> a montré que le dimethylsodium est capable de réduire des composés tels que 4 en monohalogénures 5 (tableau I). En présence d'un excès de base, ces monohalogénures donnent un carbène cyclopropanique qui conduit à un dérivé allénique. La formation d'allène n'est pas envisageable à partir du dérivé monohalogéné 2a; par contre le dimethylsodium peut très bien arracher le proton géminé au chlore pour conduire au produit d'insertion 10 via 11A et 12 (schéma III). Il est intéressant de noter que, dans ces conditions, on n'observe pas du tout la formation du composé totalement réduit 3.

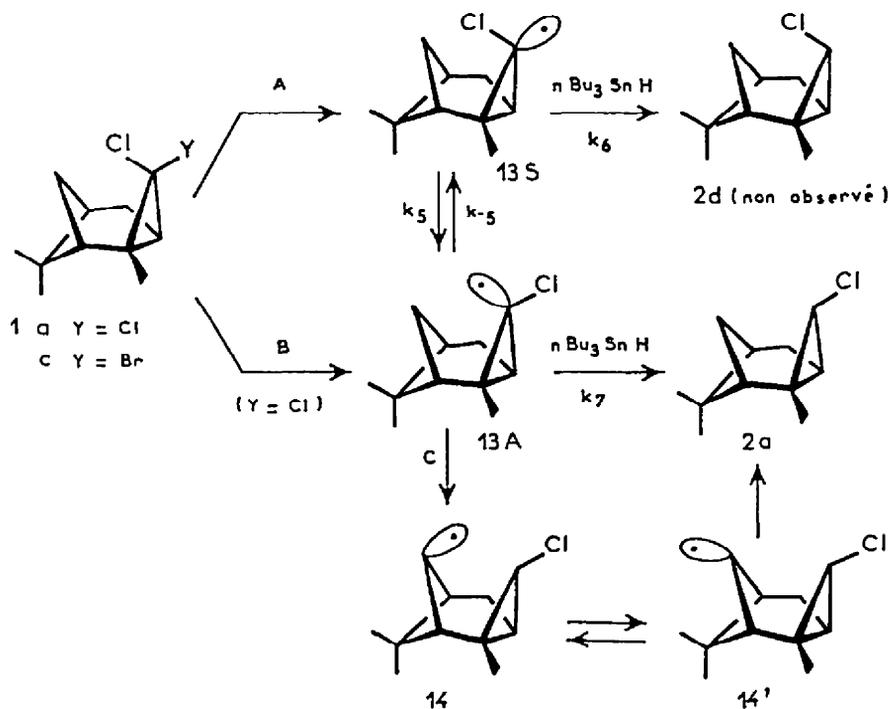


## II. REACTIONS FAISANT INTERVENIR UN RADICAL CYCLOPROPYLIQUE

La réduction des gemdihalogénocyclopropanes par  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$  conduit aux monohalogénocyclopropanes correspondants. En présence d'un excès de réactif ces derniers peuvent donner le composé cyclopropanique totalement réduit. Il est maintenant clairement établi que ces réductions font intervenir un processus radicalaire en chaîne<sup>15</sup>. Les radicaux cyclopropyliques ont une structure pyramidale et peuvent inverser leur stéréochimie à une vitesse qui est fonction de la nature des substituants<sup>3,27</sup>. Lors de la réduction, par  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ , d'un halogénocyclopropane, la stéréochimie des produits est alors fonction du rapport  $k_i/k_H$  entre la constante  $k_i$  de vitesse d'inversion du radical, et la constante  $k_H$  de vitesse d'arrachement d'un atome d'hydrogène par ce radical à l'hydrure d'étain. Cette dernière constante a été évaluée à  $8,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  dans le cas du radical  $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5$ .<sup>28</sup> La constante de vitesse d'inversion de ce même radical<sup>27a</sup> est de  $10^{12}\text{s}^{-1}$ ; toutefois, lorsque le radical est substitué en  $\alpha$  par un groupement délocalisant tel qu'un nitrile ou un carbométhoxy, la barrière d'inversion est diminuée<sup>3</sup> alors que des

substituants tels que: Cl, CH<sub>3</sub>O ou F, l'augmentent<sup>3,27a-d,e,f</sup>. En ce qui concerne l'inversion d'un radical cyclopropylique  $\alpha$  chloré, il a été montré<sup>27e</sup>, dans le cas du radical issu de la réduction du 7-bromo-7-chloro norcarane, que la constante de vitesse (chlore syn chlore anti) peut être estimée à  $2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ .

Dans le cas du composé 1c (tableau I, entrée 5), l'arrachement du brome conduit au radical 13S qui s'inverse rapidement pour donner 13A (schéma IV, voie A).

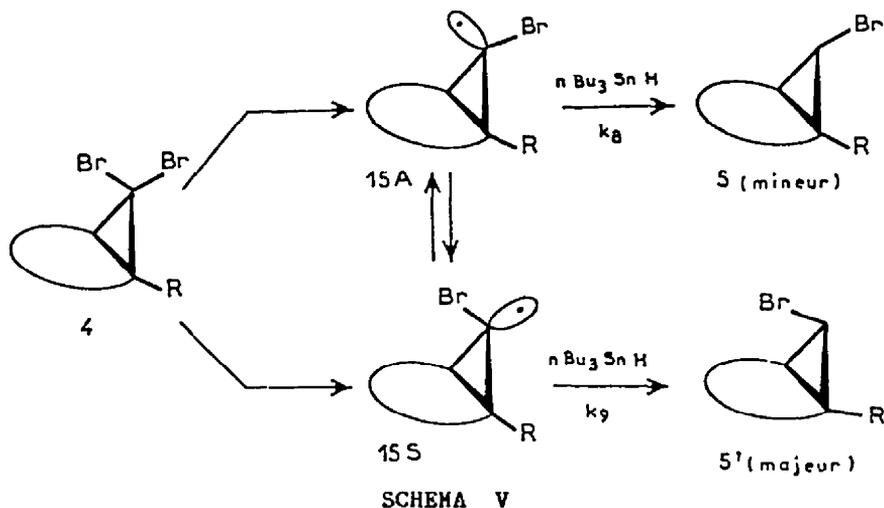


SCHEMA IV

La formation de 2a comme unique produit de réduction (2d n'est pas détecté), indique que l'inversion de configuration est ici beaucoup plus rapide que l'arrachement d'un atome d'hydrogène à l'hydrure d'étain ( $k_5 \gg k_6$  et  $k_7 \gg k_{-5}$ ). Ici encore, ceci est vraisemblablement dû à une forte interaction stérique entre le chlore syn de 13S et le pont méthano. A partir du composé dichloré 1a les deux radicaux 13S et 13A peuvent être formés (voies A et B). La formation unique de 2a doit cependant être interprétée comme précédemment. La voie C (schéma IV) peut sembler raisonnable compte tenu du fait que la distance entre les sites concernés par la migration d'un atome d'hydrogène est convenable, ainsi que

l'atteste la formation de 10 (tableau I, entrée 3). L'utilisation de  $n\text{Bu}_3\text{SnD}$  conduit au composé 2c (tableau I, entrée 6), soit 100% d'incorporation de deutérium au pied du chlore; ce qui exclut la voie C. Ces résultats sur le composé 1 montrent que, dans ce cas, la stéréochimie de la réduction ne dépend pas de la nature carbanionique ou radicalaire de l'intermédiaire mis en jeu. Il n'en va pas de même dans le cas des composés tels que 4 ou 7.

La réduction par  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$  de dibromocyclopropanes tels que 4 passe par l'intermédiaire des radicaux 15A et 15S (schéma V)



Le produit majeur 5', qui est ici le monobromure syn, provient du radical 15S. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces résultats:

- 1 La répartition des produits 5 et 5' est de type cinétique:  $k_9 \gg k_8$
- 2 En fait il paraît peu vraisemblable que, dans ces systèmes, les constantes  $k_9$  et  $k_8$  soient très différentes. Il est alors plus raisonnable d'admettre que la mise en équilibre des radicaux 15A et 15S est plus rapide que l'arrachement d'hydrogène à l'hydrure d'étain. La répartition des produits 5 et 5' résulterait alors de la thermodynamique de l'équilibre entre les intermédiaires radicalaires 15A et 15S. Ceci est en accord avec le point de vue de Walborsky<sup>3</sup> concernant la position de l'équilibre entre les radicaux 15A et 15S issus de 4a.

En ce qui concerne le composé 7(-)(R), sa réduction par  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$  conduit au composé 8 racémique (tableau III). Ce résultat est compatible avec ceux décrits dans la littérature<sup>27b</sup> et est en accord avec le comportement généralement admis pour le radical cyclopropyle qui s'inverse

très rapidement<sup>3,271</sup>. Il diffère par ailleurs de celui obtenu avec le MEHSA puisque, dans ce cas, on observe essentiellement une rétention de configuration (vide supra).

### III. REDUCTIONS PAR $\text{LiAlH}_4$

Bien que la réduction des halogénures organiques, et plus particulièrement celle des halogénocyclopropanes, par  $\text{LiAlH}_4$  ait été étudiée par de nombreux auteurs, le mécanisme de cette réaction est en fait très controversé. Quatre propositions ont essentiellement été formulées: mécanisme de type  $\text{SN}_2$ <sup>14a,b,c</sup>; transfert cyclique à quatre centres<sup>14d,e</sup>; passage par un intermédiaire carbanionique<sup>14f,g</sup> et réduction par transfert monoélectronique<sup>8,12</sup>. En ce qui concerne les substrats cyclopropaniques, nous avons envisagé cette dernière éventualité dès 1973<sup>8</sup>. L'ensemble des résultats que nous présentons ici, concernant la réduction, par  $\text{LiAlH}_4$ , de substrats tels que 1, 4 et 7 confirme l'hypothèse que nous avons faite alors.

La réduction du composé 1c (tableau I, entrée 11) met en évidence une inversion de la configuration de l'atome de carbone concerné. Ce résultat exclut le mécanisme par transfert cyclique à quatre centres qui implique une rétention de configuration. Par ailleurs, un mécanisme  $\text{SN}_2$ , qui serait compatible avec la stéréochimie de la réaction, ne paraît guère plausible d'une part parce que les substrats cyclopropaniques sont peu sensibles aux processus de type  $\text{SN}_2$ <sup>29</sup>, d'autre part parce que la géométrie particulière de 1 impose au réactif une approche du site de la réaction à travers le cyclobutane. Dans ces conditions une approche  $\text{SN}_2$  n'est pas concevable. On peut également exclure ces deux mécanismes ( $\text{SN}_2$  et transfert à 4 centres) en ce qui concerne les substrats dichlorés et dibromés 2a et 2b (tableau I, entrées 7 à 10). En effet, au cours de ces réductions, seul l'isomère 2a ou 2b ayant l'halogène anti est obtenu. Ce résultat exclut un processus  $\text{SN}_2$  et impliquerait, dans l'hypothèse d'un transfert à quatre centres, la réduction exclusive de l'halogène syn; ce qui est peu vraisemblable.

Il faut donc envisager, pour ces réactions, le passage par un carbanion ou un radical cyclopropyle. La réduction de 2a par un excès de  $\text{LiAlH}_4$  (tableau I, entrée 15) conduit à 3 à l'exclusion de 10. Ceci est en contradiction avec un comportement basique du réactif qui semble donc peu apte à produire des carbanions cyclopropyliques. En effet, la comparaison avec la réduction de 2a par le diméthylsodium (schéma III; tableau I, entrée 3) ou par un alkyl lithium<sup>26</sup> est à cet égard significative et montre qu'un réducteur induisant des carbanions est susceptible d'arracher le proton

cyclopropanique géminé à l'halogène pour conduire au composé 10 via le carbénoïde 12 (schéma III). Un tel comportement est connu avec ce type de réactif<sup>16</sup>. La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  de composés tels que 1 ou 2 procéderait donc via un radical cyclopropyle. L'utilisation de réactifs deutériés nous a permis de confirmer cette hypothèse (tableau I, entrées 12 à 14). La réduction de 1c par  $\text{LiAlH}_4$  suivie d'une hydrolyse avec  $\text{D}_2\text{O}$  ne fournit pas d'incorporation de deutérium (entrée 12) alors que celle-ci est effective lorsqu'on réduit 1c avec  $\text{LiAlD}_4$  et que l'on hydrolyse normalement (entrée 13). Ceci semble être un argument en faveur d'un intermédiaire radicalaire. En effet, dans le cas d'un carbanion, on ne peut envisager de protonation ni par l'hydrure ni par le solvant qui n'est pas suffisamment protique. Il ne reste donc que l'eau comme source de protons, or l'emploi de  $\text{D}_2\text{O}$  ne conduit pas à un composé deutérié (entrée 12). Il a toutefois été proposé un mécanisme carbanionique selon lequel le carbanion cyclopropyle serait rapidement protoné par l'acide halohydrigue formé<sup>14f</sup>. Les résultats indiqués aux entrées 13 et 14 du tableau I excluent cette proposition. En effet, ces essais (particulièrement celui de l'entrée 14 pour lequel le solvant est le seul partenaire contenant de l'hydrogène) mettent en évidence une part importante d'arrachement d'hydrogène au solvant. Compte tenu de la nature non protique des solvants employés, cette observation nous permet de rejeter l'hypothèse d'un intermédiaire carbanionique; elle est par contre parfaitement compatible avec le passage par un radical cyclopropyle.

Les résultats obtenus avec les deux autres types de substrats confirment ce comportement. En effet, la stéréosélectivité de la réduction des composés 4 (a,b,c) par  $\text{LiAlH}_4$  (tableau II) est tout à fait comparable à celle que l'on observe lorsque la réaction passe par l'intermédiaire d'un radical cyclopropyle ( $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ ) et opposée à celle de la réaction avec le diméthylsodium qui met en jeu un carbanion cyclopropylique. En ce qui concerne le substrat optiquement actif 7(-)(R), sa réduction par  $\text{LiAlH}_4$ , comme celle par  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$  (tableau III), se fait avec racémisation. Cela est conforme au comportement connu du radical cyclopropyle intermédiairement impliqué<sup>27b</sup> et contraste avec la rétention observée et attendue<sup>21</sup> dans le cas de la réduction carbanionique par le MEHSA.

En conclusion, l'ensemble de nos résultats met clairement en évidence l'aptitude de  $\text{LiAlH}_4$  à induire la formation de radicaux cyclopropyliques au cours de la réduction des halogénocyclopropanes. Ce type de comportement est homogène avec celui observé vis à vis d'autres types d'halogénures<sup>9,10,11</sup>; il est par ailleurs similaire à celui de  $\text{NaBH}_4$  vis à vis des dibromocyclopropanes<sup>30</sup>.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du proton ont été enregistrés, dans  $\text{CDCl}_3$ , sur un spectromètre Varian XL100 ou XL200. Les spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un appareil Varian CFT20 ou XL200. Les lettres m, s, d, t, q etc... signifient respectivement multiplet, singulet, doublet, triplet, quadruplet. Les déplacements chimiques ont été mesurés dans le deutériochloroforme, à température ambiante, par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres infrarouge ont été enregistrés, en solution dans  $\text{CCl}_4$ , sur un spectromètre Perkin Elmer 297; les longueurs d'onde sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ . Les points de fusion ont été relevés sur un microscope à platine chauffante Reichert. Les spectres de masses ont été obtenus sur un appareil AEL MS50 ou sur des spectromètres couplés à un chromatographe en phase gazeuse (Varian MAT111 ou Ribermag). Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service de microanalyse de la faculté des sciences de Marseille ou par le Service Central de Microanalyse du CNRS à Lyon.

Composés gem dihalogénocyclopropaniques 1 et 4

Ces composés ont été obtenus par réaction du dihalogénocarbène ad hoc sur l'oléfine correspondante. Les carbènes ont été produits par les méthodes usuelles actuellement en vigueur<sup>20</sup>. Les rendements varient entre 40 et 80% en fonction de la nature de l'alcène et du carbène et aussi de la méthode utilisée.

3,3-dichloro-2,7,7-triméthyl-tricyclo [4.1.1.0<sup>2,4</sup>] octane 1a  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$  : % calculés: C 60,28; H 7,38; Cl 32,25 % trouvés: C 60,28; H 7,35; Cl 32,42.  $F = 64^\circ\text{C}$ .  $\mu_{\text{max}}$  3050, 1390, 1370, 1010.  $\delta_{\text{H}}$  0,98 (s 3H) 1,30 (s 3H) 1,33 (s 3H).  $\delta_{\text{C}}$  75,7 s; 47,5 d; 41,9 s; 39,5 d; 32,9 s; 32,6 d; 26,1 q; 26,0 t; 24,6 t; 23,6 q; 22,0 q

3,3-dibromo-2,7,7-triméthyl-tricyclo [4.1.1.0<sup>2,4</sup>] octane 1b  
 Masse ( $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ ) 310 (10%); 308 (25%); 306 (10%); 229 (33%); 228 (38%); 227 (33%); 226 (36%); 93 (100%).  $F = 66^\circ\text{C}$ .  $\mu_{\text{max}}$  3050, 1385, 1380, 1370, 1010.  $\delta_{\text{H}}$  1,0 (s 3H) 1,31 (s 3H) 1,45 (s 3H).

3-anti bromo-3-syn chloro-2,7,7-triméthyl-tricyclo [4.1.1.0<sup>2,4</sup>] octane 1c % calculés: C 50,12; H 6,12 % trouvés: C 50,43; H 6,16.  $F = 80-81^\circ\text{C}$ .  $\mu_{\text{max}}$  3050, 1385, 1380, 1370, 1010.  $\delta_{\text{H}}$  1,0 (s 3H) 1,33 (s 3H), 1,46 (s 3H).  $\delta_{\text{C}}$  64,0 s; 47,6 d; 42,4 s; 39,7 d; 33,6 d; 32,3 s; 26,6 q; 26,2 t; 24,9 t; 22,1 q.

9,9-dibromo bicyclo [6.1.0] nonane 4b  $\mu_{\text{max}}$  2900, 2850, 1460, 1440, 760.  $\delta_{\text{H}}$  0,8 à 1,8 (massif); 1,8 à 2,3 (m); rapport des intensités: 6/1.  $\delta_{\text{C}}$  36,8 s; 33,2 d; 27,9 t; 26,3 t; 25,4 t.

9,9-dibromo-1-méthyl bicyclo [6.1.0] nonane 4c  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ : M<sup>r</sup> trouvé: 298,9602 calculé: 298,9686.  $E_{\text{bo},0,5} = 72^\circ\text{C}$ .  $\mu_{\text{max}}$  2920, 2860, 1380.  $\delta_{\text{H}}$  1,38 (s 3H): méthyle cyclopropanique.  $\delta_{\text{C}}$  48,4 s; 39,5 d; 31,4 t; 29,5 s; 27,5 t; 26,7 t; 26,3 t; 26,0 t; 26,0 t; 23,0 q.

1-bromo-1-méthyl-2,2-diphényl cyclopropane (-)(R) 7 Ce composé a été préparé selon la méthode décrite par Walborsky<sup>21</sup>.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Br}$  % trouvés: C 66,64; H 5,42; % calculés: C 66,90; H 5,23.  $F = 79-80^\circ\text{C}$ .  $[\alpha] = -79^\circ$   $\delta_{\text{H}}$  7,6 à 7,35 (m 4H) 7,35 à 7,1 (m 6H) 1,98 (d j=8Hz 1H) 1,75 (s 3H) 1,70 (d j=8Hz 1H).  $\delta_{\text{C}}$  144,2 s; 141,8 s; 129,6 d; 129,1 d; 128,5 d; 128,0 d; 126,7 d; 126,6 d; 42,2 s; 40,7 s; 29,3 t; 28,9 q.

Réductions par le dimsyl sodium

3-(anti) chloro-2,7,7-triméthyl tricyclo [4.1.1.0<sup>2,4</sup>] octane 2 à partir de la ou de 1c. Le dimsyl sodium est obtenu en solution dans le DMSO par réaction de ce dernier sur l'hydrure de sodium. Dans un ballon on place 2g de NaH en suspension dans l'huile, on lave plusieurs fois à l'éther de pétrole puis on sèche sous vide. Sous atmosphère d'azote on ajoute alors 25ml de DMSO sec et fraîchement distillé. On porte à  $70^\circ\text{C}$  pendant 1,5 à 2H. On laisse refroidir et, à température ambiante, on

ajoute 5g de la par petites portions. On agite 18H puis on verse sur de la glace pilée et on extrait au pentane. Après lavage à l'eau et séchage, le solvant est évaporé. 2g de 2a sont alors obtenus par distillation ( $E_{b0,1}$  60°C) et purifiés par CPG (SE30 10%, 3m, 3/8in., 120°C). On récupère ainsi 1,8g de 2a (rdt: 43%).  $C_{11}H_{17}Cl$  % trouvés C 71,84; H 9,31; Cl 19,05; % calculés C 71,53; H 9,28; Cl 19,19.  $\mu_{max}$  3070, 1385, 1365, 1010.  $\delta_H$  1,0 (s 3H) 1,23 (s 3H) 1,26 (s 3H) 3,3 (d j=3Hz 1H).  $\delta_C$  45,69 d; 42,45 d; 40,45 d; 40,45 s; 6,49 q; 26,20 t; 26,07 t; 25,70 s; 25,35 d; 20,70 q; 20,12 q. Ce composé est identique à un échantillon authentique préparé par addition de :CHCl sur l' $\alpha$ -pinène<sup>32</sup>. Lorsqu'on utilise lc comme substrat, on emploie la même procédure et le rendement est peu différent. Cependant, à côté de 2a on isole des traces de 2b:

3-(anti) bromo- 2,7,7-triméthyl tricyclo [4.1.1.0<sup>2,4</sup>] octane 2b

masse  $C_{11}H_{17}Br$  230(0,6%) 228(0,6%) 149(57%) 107(48%) 93(100%) 69(84%) 41(67%).  $\mu_{max}$  1385, 1370, 1010.  $\delta_H$  1,0 (s 3H) 1,25 (s 6H) 3,2 (d j=3Hz 1H)

1,5,5-triméthyl tétracyclo [4.2.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>4,7</sup>] octane 10 à partir de 2a:

la procédure expérimentale est la même que précédemment: on utilise 5g de suspension de NaH, 35ml de DMSO et 2g de 2a. On laisse réagir 24H. On recueille 160mg de 10 par distillation ( $E_{b10}$ =50°C).  $C_{11}H_{16}$  trouvé: 148,1255; calculé: 148,1252.  $\mu_{max}$ ,  $\delta_H$  et  $\delta_C$ : voir la référence n° 26

2-bromo- 1-méthyl bicyclo [6.1.0] nonanes 5c et 5c' à partir de 4c

On utilise 3g de suspension de NaH, 25ml de DMSO et 9g de 4c. On laisse réagir 2H après l'addition. Une chromatographie sur  $SiO_2$  permet de recueillir 5,6g de 5c + 5c' (rdt=85%). Syn/Anti (5c'/5c) = 0,17.  $\delta_H$  1,3 à 1,17 (massif) 1,25 (s méthyle de l'isomère anti 5c) 1,1 (s méthyle de l'isomère syn 5c') 2,4 (d j=4Hz): proton cyclopropanique de 5c; 2,9 (d j=8Hz): proton cyclopropanique de 5c'.

Réduction de la et lc par  $n-Bu_3SnH$

A un mélange de 15g de la et de 100mg d'AIBN en solution dans 50ml d'hexane on ajoute, à température ambiante et sous atmosphère d'azote, 19g de  $n-Bu_3SnH$ . On porte au reflux 8H. La réaction est suivie en IR par l'observation de la bande à 1820 $cm^{-1}$  caractérisant la liaison Sn-H. On filtre sur  $MgSO_4$ , on évapore le solvant puis, par distillation, on recueille 2,8g de 2a. Si on opère à partir de lc, il n'est pas nécessaire d'employer l'AIBN. Les conditions expérimentales sont sensiblement les mêmes; on utilise 4,52g de lc, 5g de  $n-Bu_3SnH$  et 45ml d'éther sec. On porte 2H au reflux. Par distillation, on récupère 2,8g de 2a. La réduction de la par  $n-Bu_3SnD^{33}$  est effectuée selon la même procédure. On utilise 3g de la, 3,8g de  $n-Bu_3SnD$ , 20mg d'AIBN et 10ml d'hexane. On obtient, après distillation, 2g de 2c. Les caractéristiques physiques de 2c sont peu différentes de celles de 2a. On note, en RMN du proton, la disparition du signal à 3,3 ppm correspondant au proton géminé au chlore.  $C_{11}H_{16}ClD$ : M'-Me trouvé: 170,0838; calculé: 170,0845.  $\delta_C$  45,7 d; 42,6 C-D; 40,4 d; 40,4 s; 26,5 q; 26,2 t; 26,1 t; 25,7 s; 25,2 d; 20,7 q; 20,1 q.

Réduction de 4c par  $n-Bu_3SnH$

On utilise 4g de 4c, 5g de HTBE, 30ml d'éther sec. On porte 15H au reflux. Après chromatographie sur 200g de  $SiO_2$ , on recueille 2,5g de produit (5c' + 5c). 5c'/5c (syn/anti) = 1,86. Les deux stéréoisomères se distinguent facilement en RMN par le signal du proton géminé au brome: 5c  $\delta_H$  2,4 (d j=4Hz); 5c'  $\delta_H$  2,9 (d j=8Hz).

Réductions par  $LiAlH_4$

Ces réductions sont effectuées sous atmosphère inerte ( $N_2$  ou Ar) avec des solvants fraîchement séchés et distillés sur hydrure. Le substrat, dissout dans un peu de solvant, est additionné, à température ambiante, à la solution d'hydrure. L'agitation est réalisée avec un agitateur magnétique. On hydrolyse avec de la glace et on acidifie avant d'extraire. Les produits bruts sont chromatographiés sur  $SiO_2$  et les différents composés sont éventuellement séparés par CPG (carbowax 1500, 10%, 3/8in., 1,5m, 130-140°C, 60ml/min)

Réduction du composé dichloré 1a: on utilise 5g de 1a, 1g de  $\text{LiAlH}_4$  et 50ml de THF. On porte au reflux 24H. On obtient 3g du mélange des composés 2a (37%) et 9a (63%). En utilisant les mêmes quantités mais à 45°C dans le THF pendant 40H, on obtient 3,5g de 2a (80%) et de 9a (20%).

Réduction du composé dibromé 1b: on utilise 5,3g de 1b, 2g de  $\text{LiAlH}_4$  et 50ml d'éther. On porte au reflux pendant 20H. On obtient 2,1g du mélange des composés 2b (30%) et 9b (70%). Si l'on emploie 2,8g de 1b, 3,5g de  $\text{LiAlH}_4$  et 50ml d'éther pendant 64H à température ambiante, on obtient 1,8g de 2b (70%) et de 9b (30%).

Réduction du bromochlorocyclopropane 1c: on emploie 5,4g de 1c, 1g de  $\text{LiAlH}_4$  et 50ml d'éther. On porte au reflux 17H. On obtient 3,6g de 2a.

3-chloro-2,7,7-triméthyl bicyclo [4.1.1] oct-2-ène : 9a  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}$  :  
% trouvés: C 71,28; H 9,19; % calculés: C 71,53; H 9,28.  $\mu_{\text{max}}$  1645, 1380, 1370.  $\delta_{\text{H}}$  1,78 (d j=3Hz 3H) 1,3 (s 3H) 0,83 (s 3H)

3-bromo-2,7,7-triméthyl bicyclo [4.1.1] oct-2-ène : 9b  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Br}$  :  
% trouvés: C 57,87; H 7,52; % calculés: C 57,65; H 7,48.  $\mu_{\text{max}}$  1640, 1380, 1370.  $\delta_{\text{H}}$  1,83 (d j=2Hz 3H) 1,3 (s 3H) 0,83 (s 3H).

Réductions de 1a et de 1c par  $\text{LiAlD}_4$ : ces réductions sont réalisées dans les mêmes conditions que les précédentes. L'hydrolyse est effectuée avec de très petites quantités d'eau ou d'eau lourde sans acidification. Le mélange est alors rapidement filtré sur  $\text{SiO}_2$  (rinçage à l'éther), séché sur  $\text{MgSO}_4$ , concentré et chromatographié sur 100g de  $\text{SiO}_2$  (élution au pentane). La mise en évidence du deutérium a été faite, comme lors de la réduction par  $\text{Bu}_3\text{SnD}$  (vide supra), en RMN du proton par la disparition du signal à 3,3ppm ou bien en spectrométrie de masse. Le rapport 2c/2a entre le produit deutérié et le produit non deutérié peut être fait d'après la RMN du proton ou d'après le spectre de masse. Réduction de 1a: on utilise 1g de 1a, 460mg de  $\text{LiAlD}_4$ , 10ml de THF puis 2ml de  $\text{D}_2\text{O}$ . On porte 40H à 45°C. Après chromatographie on obtient 665mg de produit. Les composés 2a et 2c (85%) sont séparés de l'alcène 9a par CPG (carbowax 1500, 10%, 3/8in., 1,5m, 130°C, 60ml/mn). Le taux d'incorporation de deutérium est de 80%. Réduction de 1c: on utilise 980mg de 1c, 220mg de  $\text{LiAlD}_4$ , 10ml d'éther puis 2ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . On porte 27H au reflux. Après chromatographie sur  $\text{SiO}_2$  on obtient 660mg du mélange des composés 2a (20%) et 2c (80%).

#### Préparation du 2,7,7 triméthyl tricyclo [4.1.1.0<sup>2.4</sup>] octane 3

(a) Par action de  $\text{LiAlH}_4$  sur 2a: 800mg de 2a sont mis en réaction avec 3g de  $\text{LiAlH}_4$  dans 50ml de diglyme. On porte à 100°C pendant 30H puis on hydrolyse lentement avec 50ml d'eau glacée et on extrait au pentane. Après avoir séché sur  $\text{MgSO}_4$  et distillé le solvant, on distille 515mg de 3.  
(b) Par action de  $\text{Na}/\text{NH}_3$  sur 1a ou 2a: dans un ballon plongé dans un bain à -40°C et équipé d'un agitateur et d'un piège à carboglace, on condense l'ammoniac. On introduit ensuite lentement le sodium coupé en très petits morceaux. Le substrat dissout dans un peu d'éther sec est alors additionné goutte à goutte. On laisse réagir puis on ajoute de l'hexane avant d'évaporer l'ammoniac. On introduit alors successivement de l'alcool ordinaire et de l'eau glacée; puis on extrait au pentane, on sèche sur  $\text{MgSO}_4$  et on distille le solvant puis le composé 3. A partir de 1a: on utilise 200ml de  $\text{NH}_3$  liquide, 7g de Na, 11g de 1a dans 80ml d'éther sec. On recueille 6g de 3. A partir de 2a: on utilise 50ml de  $\text{NH}_3$  liquide, 2,3g de Na et 2,87g de 2a dans 10ml d'éther sec. On recueille 1,94g de 3.  
(c) Par transfert de méthylène sur l' $\alpha$ -pinène: cette réaction a été effectuée selon la méthode de Simmons-Smith<sup>34</sup>. Le couple Zn-Cu est préparé à partir de 5g de Zn et on emploie 20g de  $\text{CH}_2\text{I}_2$  et 3,4g d' $\alpha$ -pinène dans 30ml d'éther sec. Le produit brut est chromatographié sur 100g de  $\text{SiO}_2$ , les différentes fractions sont analysées en CPG. Après distillation du solvant, on recueille 2g de 3.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ : % trouvés: C 87,88; H 12,00; % calculés: C 87,92; H 12,07.  $E_{\text{b}10} = 50^\circ\text{C}$ .  $\mu_{\text{max}}$  3070, 1380, 1365.  $\delta_{\text{H}}$  1,25 (s 3H) 1,08 (s 3H) 1,03 (s 3H) 0,80 (m 2H) 0,25 (m 2H).  $\delta_{\text{C}}$  45,5 d; 41,6 d; 40,9 s; 27,4 t; 27,1 t; 26,9 q; 25,5 q; 21,0 q; 20,2 s; 19,9 t; 15,9 d.

Réduction de 4b par LiAlH<sub>4</sub>. Anti et syn 9-bromo bicyclo [6.1.0] nonanes 5b et 5b'

On utilise 1,4g de 4b, 270mg de LiAlH<sub>4</sub> et 20ml d'éther sec. On porte 24h au reflux. Après avoir hydrolysé, extrait à l'éther, séché sur MgSO<sub>4</sub> et concentré, on chromatographie le produit brut sur SiO<sub>2</sub>. On obtient ainsi 880mg de produit. Une analyse en CPG (SE30 3%) montre que le monobromure (5b + 5b') est souillé par des traces de 6b. Ce dernier a été éliminé par CPG (SE30 15% 3/8in. 2m 160°C); on recueille 790mg de 5b + 5b'. Le rapport des isomères est évalué par CPG ou par RMN : 5b'/5b = 4. δ<sub>H</sub> 0,5 à 2,5 : massif ; 2,45 (t j = 3,3Hz) et 3,2 (t j = 7,6Hz) : 1H. Ces deux signaux correspondent au proton géminé au brome respectivement dans l'isomère anti 5b et dans l'isomère syn 5b'. δ<sub>C</sub> 30,4 d; 28,9 t; 26,8 t; 24,2 t; 19,07 d.

Réduction de 4c par LiAlH<sub>4</sub>. Anti et syn 9-bromo- 1-méthyl bicyclo [6.1.0] nonane 5c et 5c'

On utilise 1,49g de 4c, 270mg de LiAlH<sub>4</sub> et 20ml d'éther sec. On porte 24h au reflux. On recueille 870mg du mélange 5c + 5c' par chromatographie sur SiO<sub>2</sub>. 5c'/5c (syn/anti) = 1,5.

Réduction du (-)(R) 1-bromo- 1-méthyl- 2,2-diphényl cyclopropane 7

(a) Par le MEHSA : à une solution de 300mg de 7 ([α] = -79°) dans 10ml de toluène on ajoute 1ml d'une solution 3,4M de MEHSA dans le toluène. Le mélange est ensuite porté 24h au reflux. On ajoute au milieu réactionnel refroidi quelques millilitres de HCl 10%. La phase aqueuse est alors extraite au toluène et les phases organiques réunies et séchées sur MgSO<sub>4</sub> sont concentrées. Le résidu est ensuite purifié par flash chromatographie sur SiO<sub>2</sub>. On élue au pentane 75mg de 8 ([α] = +68,4°). (b) Par HTBE : au composé 7 (-)(R) ([α] = -79°), en solution dans 10ml d'hexane, on ajoute 202mg de n-Bu<sub>3</sub>SnH et 10mg d'AIBN. On porte 48h au reflux. La solution est ensuite filtrée et concentrée puis le résidu est purifié par flash chromatographie sur SiO<sub>2</sub>. On élue au pentane 65mg de 8 ([α] = +1,26°). (c) Par LiAlH<sub>4</sub> : une solution de 200mg de 7 ([α] = -79°) et de 300mg de LiAlH<sub>4</sub> dans 13ml de diglyme est portée 65h à 100°C. On hydrolyse ensuite avec une solution saturée de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis on extrait à l'hexane. La phase organique séchée sur MgSO<sub>4</sub> et filtrée est concentrée puis le résidu est chromatographié sur SiO<sub>2</sub>. On élue au pentane 95mg de 8 ([α] = +8,0°)

1-méthyl- 2,2-diphényl cyclopropane 8 : C<sub>16</sub>H<sub>16</sub> : % trouvé : C 92,52; H 7,97 ; % calculé : C 92,26; H 7,74. δ<sub>H</sub> 7 à 7,4 (massif 10 H) ; 1,9 à 1,1 (massif 3 H) ; 0,9 (d j = 6Hz 3H). δ<sub>C</sub> 147,7 s; 141,7 s; 130,9 d; 128,2 d; 128,15 d; 127,4 d; 126,2 d; 125,5 d; 35,1 s; 22,3 t; 20,6 d; 16,2 q.

REFERENCES ET NOTES

- (1) Turkenburg, L.A.M.; de Wolf, W.H.; Bickelhaupt, F; Stam, S.H.; Konijn, M.; J. Amer. Chem. Soc., 1982, 104, 3471
- (2) (a) Cram, D.J. ; "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic Press, New York 1965; (b) Wakefield, B.J.; "The Chemistry of Organolithium Compounds" Pergamon Press, New York 1974 pp 177, 200, 209; (c) Warner, P.M.; Chang, S.C.; Koszewski, N.J.; Tetrahedron Letters, 1985, 5371.
- (3) Pour une excellente revue sur les radicaux cyclopropyles voir : Walborsky, H.M.; Tetrahedron (report n° 108), 1981, 37, 1625.
- (4) Pinder, A.R.; Synthesis, 1980, 425.
- (5) Barlet, R.; Vo-Quang, Y.; Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 3729.
- (6) House, H.O.; "Modern Synthetic Reactions" 2<sup>nd</sup> ed., Benjamin, W.A.; Menlo Park California, 1972.
- (7) (a) Trevoy, L.W.; Brown, W.G.; J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1675; (b) Jefford, C.W.; Kirkpatrick, D.; Delay, F.; J. Amer. Chem. Soc., 1972, 84, 8905.

- (8) Hatem, J.; Waegell, B.; Tetrahedron Letters, 1973, 2019; et ibid, 1973, 2023.
- (9) (a) Chung, S.K.; Chung, F. F.; Tetrahedron Letters, 1979, 2473; (b) Singh, P.R.; Nigam, A.; Khurana, J.M.; ibid, 1980, 4753.
- (10) Chung, S.K.; J. Org. Chem., 1960, 45, 3513.
- (11) (a) Singh, P.R.; Khurana, J.M.; Nigan, A.; Tetrahedron Letters, 1981, 2901; (b) McKinney, M.A.; Anderson, S.W.; ibid, 1982, 3443; (c) Beckwith, A.L.J.; Swee Hock Goh, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1983, 907; (d) Hirabe, T.; Takagi, M.; Muraoka, K.; Najima, N.; Kusabayashi, S.; J. Org. Chem., 1985, 50, 1797.
- (12) (a) Ashby, E.C.; DePriest, R.N.; Goel, A.B.; Wenderoth, B.; Pham, T.N.; J. Org. Chem., 1984, 49, 3545; (b) Ashby, E.C.; Acc. Chem. Res., 1988, 21, 414.
- (13) (a) Park, S.V.; Chung, S.K.; Newcomb, M.; J. Org. Chem., 1987, 52, 3275; (b) Newcomb, M.; Kaplan, J.; Curran, D.P.; Tetrahedron Letters, 1988, 3451; (c) Newcomb, M.; Curran, D.P.; Acc. Chem. Res., 1988, 21, 206.
- (14) (a) Eliel, E.J.; J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3970; (b) Cram, D.J.; Rickborn, B.; ibid, 1961, 83, 2178; (c) Krishnamurthy, B.; Brown, H.C.; J. Org. Chem., 1982, 47, 276; (d) Brown, H.C.; Krishnamurthy, S.; ibid, 1969, 34, 3918; (e) Yamanaka, H.; Yagi, T.; Teramura, K.; Ando, T.; Chem. Comm., 1971, 380; (f) Jefford, C.W.; Burger, V.; Laffer, M.H.; Kabengele, T.; Tetrahedron Letters, 1973, 2485; (g) McKinney, M.A.; Nagarajan, S.; J. Org. Chem., 1979, 44, 2233.
- (15) Kuivila, H.G.; Synthesis, 1970, 499.
- (16) (a) Osborn, C.L.; Shields, T.C.; Shoulders, B.A.; Gardenas, C.G.; Gardner, F.D.; Chem. Ind., 1965, 766; (b) Sydnes, L.K.; Skattebol, L.; Acta Chem. Scand., 1978, B32, 632.
- (17) Brun, P.; Casanova, J.; Hatem, J.; Zahra, J.P.; Waegell, B.; Org. Magn. Reson., 1979, 12, 537.
- (18) (a) Hatem, J.; Waegell, B.; Tetrahedron Letters, 1971, 2069; (b) Woodward, R.B.; Hoffman, R.; "The Conservation of Orbital Symetry", Verlag Chemie, Academic Press, 1970; (c) DePuy, C.H.; Acc. Chem. Res., 1968, 28, 2206.
- (19) (a) Walborsky, H.M.; Impastato, F.J.; J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 5835; (b) Walborsky, H.M.; Barash, L.; Young, A.E.; Impastato, F.J.; ibid, 1961, 83, 2517; (c) Walborsky, H.M.; Petit, C.G.; ibid, 1962, 84, 4831.
- (20) (a) Parham, W.E.; Schweizer, E.E.; J. Org. Chem., 1959, 24, 1733; (b) Von Doering, W.; Hoffman, A.K.; J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 6162; (c) Makosza, M.; Wawrzvnieuwicz, W.; Tetrahedron Letters, 1969, 4659.
- (21) (a) Walborsky, H.M.; Impastato, F.J.; Young, A.E.; J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 3283; (b) Nous remercions le professeur Walborsky qui, pour la préparation du composé 7 (-)(R), nous a fourni un mode opératoire plus détaillé que celui indiqué en (a).
- (22) Seyferth, D.; Yamazaki, H.; Alleston, D.; J. Org. Chem., 1963, 28, 703.
- (23) Brun, P.; Waegell, B.; Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 769.
- (24) (a) Walborsky, H.M.; Motes, J.M.; J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 2445; (b) Periasamy, M.P.; Walborsky, H.M.; ibid, 1977, 99, 2631; (c) Tyrrell, J.; Kolb, V.M.; Meyers, C.Y.; ibid, 1979, 101, 3497; (d) Hopkinson, A.C.; McKinney, M.A.; Lien, M.H.; J. Comput. Chem., 1983, 4, 513; (e) Warner, P.M.; Chung, S.C.; Koszewski, N.; Tetrahedron Letters, 1985, 5371.
- (25) (a) Verploegh, M.C.; Donk, L.; Bos, H.J.T.; Drenth, W.; Rec. Trav. Chim., 1971, 90, 765; (b) Bordwell, F.G.; Jarvis, B.B.; J. Org. Chem., 1968, 33, 1182; (c) Jarvis, B.B.; Marien, B.A.; ibid, 1976, 41, 2182.
- (26) Hatem, J.; Zahra, J.P.; Waegell, B.; Tetrahedron, 1983, 39, 2175.

- (27) (a) Ando, T.; Yamanaka, H.; Namigata, F.; Funasaka, W.; J. Org. Chem., 1970, 35, 33; (b) Walborsky, H.M.; Chen, J.C.; J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 671; (c) Altman, L.J.; Baldwin, R.C.; Tetrahedron Letters, 1971, 2531; (d) Bingham, R.C.; Dewar, M.J.S.; J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 7180; (e) Ishihara, T.; Hayashi, K.; Ando, T.; Yamanaka, H.; J. Org. Chem., 1975, 40, 3264; (f) Walborsky, H.M.; Collins, P.C.; ibid., 1976, 41, 940; (g) Sydnes, L.K.; Acta Chem. Scand., 1978, B32, 47; (h) Lien, M.H.; Hopkinson, A.C.; J. Comput. Chem., 1985, 6, 274; (i) Johnston, L.J.; Ingold, K.U.; J. Amer. Chem. Soc., 1986, 108, 2343; (j) Deycard, S.; Hughes, L.; Luszytk, J.; Ingold, K.U.; ibid., 1987, 109, 4954.
- (28) Johnston, L.J.; Luszytk, J.; Wayner, D.D.M.; Abeywickreyma, A.N.; Beckwith, A.L.J.; Scaiano, J.C.; Ingold, K.U.; J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 4594.
- (29) Brown, H.C.; Flectcher, R.S.; Johannesen, R.B.; J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 212.
- (30) (a) Groves, J.T.; Ma, K.W.; J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 6527; (b) Groves, J.T.; Kittisopikul, S.; Tetrahedron Letters, 1977, 4291.
- (31) Allinger, N.L.; Eliel, E.L.; "Topics in Stereochemistry" vol.2, p. 199; Interscience, New York.
- (32) Closs, G.L.; Closs, L.E.; J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 5723. Le composé 2a résultant de l'addition du chloro carbène sur l' $\alpha$ -pinène a été obtenu pur avec un rendement de l'ordre de 5%. Ce composé demeure inchangé après 8h de chauffage au reflux de la pyridine ou en présence de AgNO<sub>3</sub> au reflux d'un mélange 1/1 d'eau et de dioxane. Cette stabilité n'est compatible qu'avec une stéréochimie anti du chlore.
- (33) Lahournère, J.C.; Valade, J.; J. Organometal. Chem., 1970, C3, 22.
- (34) Simmons, H.E.; Smith, R.D.; J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 4256.