

50376
1979
98

N° d'ordre : 771

50376
1979
98

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Rosalie NIAMAYOUA

**ESHYDROHALOGENATION SOUS VIDE D'HALOGENURES D'ALKYLES
SUR t. BUTYLATE DE POTASSIUM SUPPORTE SUR SILICE :
VOIE D'ACCES AUX MOLECULES TRES TENDUES**



Soutenue le 20 juin 1979, devant la Commission d'Examen
Membres du Jury : MM.

R. BLOCH	Président
A. LABLACHE-COMBIER	Rapporteur
J.M. DENIS	Rapporteur
J.P. BONNELLE	Examineur
J.L. RIPOLL	Examineur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
M^{me} ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique physique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Je remercie très sincèrement son Directeur Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER qui m'a accueillie dans son laboratoire et m'a soutenue tant moralement que matériellement.

Monsieur Robert BLOCH, Maître de Recherche à l'Université de PARIS-SUD m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie également Monsieur Jean-Marc DENIS chargé de recherche à l'Université de LILLE I qui m'a fourni le sujet de cette thèse, m'a initiée aux techniques de recherche et a contribué très positivement à l'aboutissement de ce travail.

J'adresse mes remerciements à :

- Monsieur le Professeur Jean Pierre BONNELLE*
- Monsieur Jean-Louis RIPPOL Maître de Recherche*

d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je tiens à remercier amicalement mes collègues de laboratoire qui m'ont soutenue et encouragée tout au long de ce travail.

J'associe à ces remerciements Mademoiselle TALPAERT, Secrétaire à l'E.N.S.C.L. pour la réalisation de ce mémoire et tous ceux qui m'ont aidée durant ma scolarité en France :

M. et Mme BEUSCART

M. et Mme MARESCAUX

CATHY KHATTOUCHE, MARIA et VANDA BAJORSKI

Et en dernier lieu, je remercie mon frère qui sait combien ses encouragements m'ont été utiles.

- SOMMAIRE -

	page
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> DESHYDROHALOGENATION SUR BASES SOLIDES MINERALES, SUR BASES SOLIDES ORGANIQUES GREFFEES (BASES DE LEWIS SUR RESINES DE MERRIFIELD) ET SUR BASES ORGANIQUES HYDROXYLIQUES PURES OU GREFFEES SUR SILICE	4
Préliminaire	4
1°) Deshydrohalogénéation sur bases minérales pures	5
2°) Deshydrohalogénéation sur bases de Lewis greffées sur support solide	7
a) Préparation des résines t-aminées	8
b) Préparation du diméthylcétène sur support solide t - aminé	8
c) Tentatives d'isolation de l'azido-cétène <u>9</u> et de l'azirinone <u>10</u>	9
3°) Deshydrohalogénéation sur bases organiques solides (t.butylate de potassium)	11
4°) Deshydrohalogénéation sur alcoolate tertiaire greffé sur silice	12
<u>CHAPITRE II</u> DESHYDROHALOGENATION SUR ALCOOLATES DE POTASSIUM SUPPORTES SUR SILICE - APPLICATION A LA SYNTHESE DE CYCLES TENDUS.....	14

Rappels	14
1°) Utilisation du t.butylate de potassium supporté sur silice ...	14
2°) Choix de la meilleure base tertiaire supportée	15
3°) Choix de la meilleure technique	16
4°) Test de l'appareillage et de la technique : préparation de quatre oléfines très tendues et connues pour donner des réarrangements thermiques	17
a) Préparation des précurseurs	19
b) Présentation des résultats de la deshydrohalogéné- nation du bromocyclopropane et des halogénures <u>27, 29, 32, 38</u>	22
<u>CHAPITRE III</u> APPLICATION DE LA DESHYDROHALOGENATION PAR LE t.BUTYLATE DE POTASSIUM SUPPORTE SUR SILICE EN SERIE BICYCLIQUE	26
Préliminaire	26
1°) Deshydrohalogénéation des Z- et E- bromo-9 bicyclo [6.1.0] nonane <u>40a</u> et <u>40b</u>	27
a) Préparation des bromo-9 bicyclononane <u>40a</u> et <u>40b</u>	27
b) Deshydrohalogénéation du Z-bromo-9 bicyclo [6.1.0] nonane <u>40a</u>	29
2°) Deshydrohalogénéation du dibromo-9,9 bicyclo [6.1.0] nonane <u>41</u>	35
CONCLUSION	40
PARTIE EXPERIMENTALE	41

APPAREILLAGES ET SUPPORTS SOLIDES	42
PREPARATION DES PRECURSEURS D'OLEFINES	48
REACTION DE DESHYDROHALOGENATION	58
- DESCRIPTION DES MANIPULATIONS	
- ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS	

INTRODUCTION

La recherche de molécules possédant une forte énergie de tension a depuis longtemps fasciné les chimistes. Cette attitude constante peut aisément se comprendre car non seulement ces systèmes permettent une meilleure connaissance théorique de la nature des liaisons chimiques ou des mécanismes réactionnels (mis en évidence d'intermédiaires réactionnels par exemple), mais aussi parce que la relâche de la tension au cours des réactions chimiques exalte leur activité et en font souvent d'excellents précurseurs de molécules dont la préparation par d'autres voies serait laborieuse.

Il existe dans la littérature un grand nombre de réactions (ou de techniques) permettant d'accéder à ces systèmes contraints. Sans vouloir donner ici une liste exhaustive de ces méthodes, nous pouvons dégager les plus caractéristiques. On peut principalement les obtenir par :

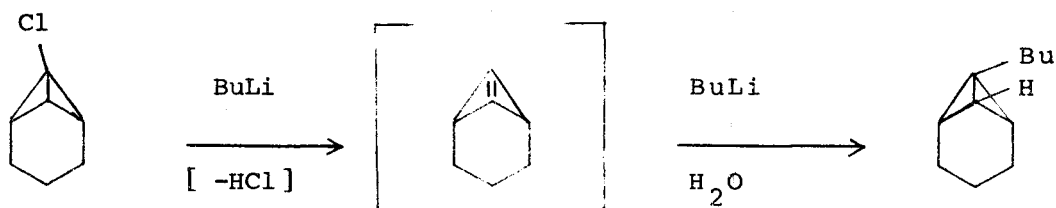
- des réactions thermiques, rétrodiéniques, ⁽¹⁾ d'extrusion (CO, N₂, CO₂, SO₂ etc), d'élimination (réaction d'Hoffman, de Chugaev), de décomposition du sel de lithium d'hydrazones (réaction de Bamford - Stevens) ⁽²⁾ etc.

- des réactions photochimiques, procédant principalement par extrusion ⁽³⁾ d'une molécule (CO, N₂, CO₂, Se, SO, SO₂ etc.).

- des réactions d'élimination de β-halosilanes catalysées par des ions fluorures (Pour une revue, voir ⁽⁴⁾).

- des réactions de deshydrohalogénéation en milieu basique.

Si cette réaction a permis d'accéder à un très grand nombre d'oléfines hautement réactives, elle conduit parfois à des réactions d'addition nucléophiles de la base ⁽⁵⁾.



Toutes ces méthodes sont actuellement utilisées dans la littérature avec des préférences marquées pour l'une ou l'autre selon les motivations des auteurs.

Nous avons pensé que les supports solides minéraux ou organiques fonctionnalisés pouvaient devenir des réactifs efficaces pour la préparation de systèmes contraints à condition de remplir un certain nombre de conditions dont nous énonçons ici les principales :

- . la pression doit être faible pour éviter des réactions intermoléculaires ($< 10^{-1}$ torr).

- . le temps de contact des produits formés sur le support solide doit être aussi court que possible (de l'ordre de la seconde), ce qui exige des supports solides de granulométrie particulière, de faible surface active et possédant de larges pores pour permettre un écoulement rapide du flux gazeux.

- . la vitesse de réaction entre le substrat introduit en phase vapeur et le réactif solide doit être très rapide ce qui exige des fonctions particulièrement réactives.

- . la stabilité thermique des sites fonctionnels greffés ou supportés, celle du support solide, du substrat où des produits formés doit être suffisante.

- . les produits formés doivent être piégés (azote liquide) dès la sortie du réacteur pour éviter une polymérisation ultérieure et améliorer le vide.

En conclusion, dans les cas les plus favorables, on peut donc imaginer une réaction sur support solide susceptible d'être effectuée dans un temps comparable à celui de la thermolyse sous vide mais à une température plus basse. Parmi toutes les réactions réalisables de cette manière (oxydation, réduction, etc...) nous avons choisi en premier lieu les réactions d'élimination baso-catalysées.

L'objet de ce travail est de présenter les résultats obtenus par la déshydrohalogénéation en phase vapeur et sous vide d'halogénures d'alkyles sur un support solide minéral ou organique possédant des fonctions basiques (bases minérales, bases de Lewis ou bases organiques hydroxyliques) et de préciser les conditions nécessaires pour que cette méthode devienne d'une manière efficace une alternative aux méthodes traditionnelles précédemment présentées.

Après avoir situé la place de ce travail dans la littérature et décrit brièvement l'appareillage et la première technique utilisés, nous présenterons :

En première partie les résultats obtenus par l'utilisation des bases minérales solides, des bases de Lewis greffées sur support solide (résines) et des bases organiques utilisées pures ou greffées sur silice.

En deuxième partie, la technique et les résultats obtenus par l'utilisation des alcoolates tertiaires supportés par la silice, à l'aide de quelques exemples judicieusement choisis.

En dernière partie la deshydrohalogénéation des mono- et dibromo-bicyclo [6.1.0]nonane ; l'aspect mécanistique de ces éliminations sera abordé.

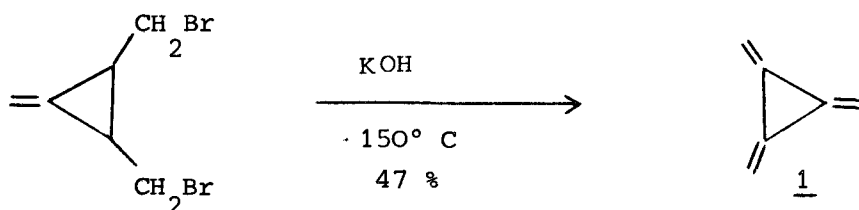
La conclusion sera consacrée aux perspectives offertes par cette dernière technique.

CHAPITRE I

DESHYDROHALOGENATION SUR BASES SOLIDES MINERALES, SUR BASES SOLIDES ORGANIQUES GREFFEES (BASES DE LEWIS SUR RESINES DE MERRIFIELD) ET SUR BASES ORGANIQUES HYDROXYLIQUES PURES OU GREFFEES SUR SILICE.

I - DESHYDROHALOGENATION SUR BASES SOLIDES MINERALES, SUR BASES SOLIDES ORGANIQUES GREFFEES (BASES DE LEWIS SUR RESINES DE MERRIFIELD) ET SUR BASES ORGANIQUES HYDROXYLIQUES PURES OU GREFFEES SUR SILICE.

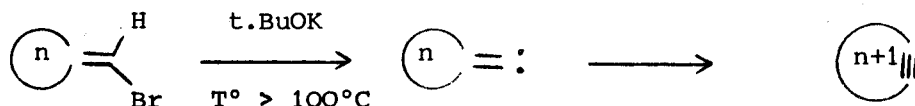
Des bases solides ont souvent été utilisées dans la littérature comme agent d'élimination; elles permettent d'accéder dans certains cas favorables à des systèmes peu stables. L'exemple le plus remarquable est la préparation du [3] radicalène présenté par Dorko⁽⁶⁾ ; un simple passage sous courant d'hélium sur la potasse solide pulvérisée conduit au triène 1



Des études de deshydrohalogénéation sur différents supports tels que CaO, MgO, SiO₂ - KOH supportés ont d'autre part été conduites récemment^{(7) (8)}.

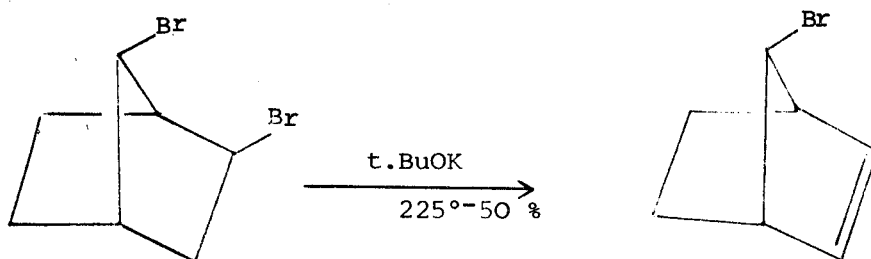
Le t. Butylate de potassium en phase solide a été aussi dernièrement utilisé ; la réaction est conduite en faisant passer sous courant d'azote l'halogénure en phase vapeur sur l'alcoolate chauffé de 100° à 300° C. Par une α - élimination effectuée sur des halogénures vinyliques cycliques, Erickson a développé de cette façon une méthode générale d'accès aux carbènes vinyliques et étudié les réarrangements de ces derniers, avec notamment la

formation d'acétyléniques cycliques (Pour une revue, voir ⁽⁹⁾).



Le cyclobutène a été préparé d'une façon analogue. ⁽¹⁰⁾

Enfin Tremelling ^(10 b) a montré que cette méthode pouvait être une alternative aux méthodes traditionnelles d'élimination effectuées en solution pour la préparation de quantité moyenne (5 à 10 g) d'oléfine :



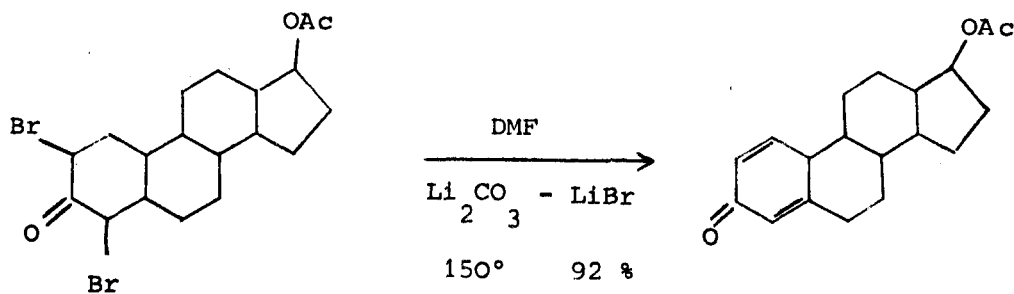
Premier appareillage utilisé

Dans l'intention d'isoler les espèces instables, nous avons utilisé dans un premier temps un appareillage semblable à celui réalisé par De Mayo et Bloch, ⁽¹¹⁾ le tube de thermolyse étant seul modifié pour bloquer le support solide (voir partie expérimentale). L'halogénure passe en phase vapeur sur ce support et les produits sont recueillis sur un doigt froid. Une rampe à vide possédant plusieurs pièges permet de séparer les espèces formées de l'halogénure de départ. Une coupe schématique de l'appareillage et de la rampe à vide est donnée en partie expérimentale.

1°) Deshydrohalogénéation sur bases minérales pures

Un certain nombre de bases minérales ont été utilisées comme agent deshydrohalogénant en solution. On peut citer le carbonate de lithium pur ⁽¹²⁾,

le mélange carbonate de lithium-bromure de lithium développé par Joly ⁽¹³⁾ ou le chlorure de lithium ⁽¹⁴⁾. Ces bases se sont montrées efficaces et sélectives et ont été très utilisées principalement sur les stéroïdes.



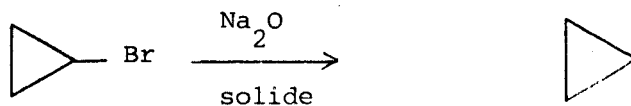
Nous avons utilisé en phase solide principalement des mélanges $\text{CO}_3\text{Li}_2/\text{BrLi}$ (80/30), CaO/BrLi (80/30), l'oxyde de sodium, la soude et la potasse supportée sur silice ^{(7) (8)}. Les résultats de la deshydrohalogénéation du bromocyclopentane sont rassemblés dans le tableau suivant :

	$\text{CO}_3\text{Li}_2/\text{BrLi}$	CaO/BrLi	Na_2O	KOH ou NaOH sur SiO_2
Température pour une réaction totale	330°	200°	150°	120°
Rendement en cyclopentène	≠ 100 %	≠ 100 %	98 % *	100 %

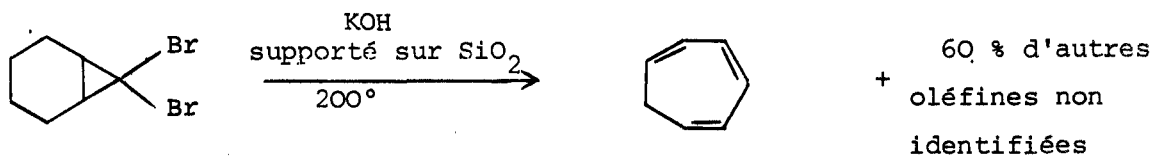
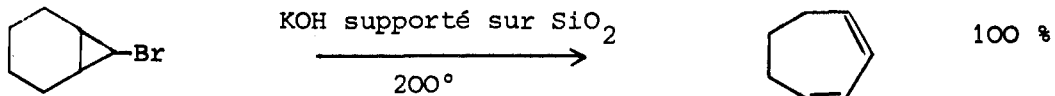
* Présence de 2 % de cyclopentane

Ces produits sont obtenus pratiquement quantitativement et purs. Les bases utilisées ne subissent aucune décomposition et peuvent être réutilisées dans plusieurs réactions. Les meilleurs résultats sont obtenus avec NaOH déposée sur SiO_2 .

Il n'a pas été possible d'obtenir par cette méthode des oléfines tendues ; le bromocyclopropane et le bromospiropentane sont réduits sur Na_2O en cyclopropane et spiropentane (réduction probablement due à la présence de HNa dans l'oxyde de sodium commercial).



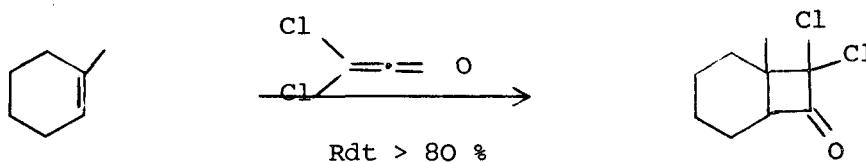
Les bromo-et dibromonorcaranes conduisent à des composés d'ouverture :



Les températures de réactions sont donc trop élevées : les halogénures se réarangent avant de réagir ou les oléfines éventuellement formées ne sont pas stables dans ces conditions expérimentales. Nous avons donc abandonné ces différents supports.

2°) Deshydrohalogénéation sur bases de Lewis greffées sur support solide


Les cétènes font partie des molécules très réactives et peu stables et sont des intermédiaires très souvent utilisés pour la préparation de cycles cyclobutaniques ou cyclohexaniques par cycloaddition. Deux revues sont parues dernièrement sur les cycloadditions du dichlorocétène aux oléfines et diènes^{(15) (16)}



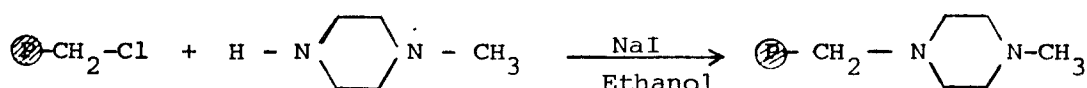
Leur préparation se faisant facilement par deshydrohalogénéation du chlorure d'acide précurseur, il nous a paru intéressant de préparer des cétènes relativement stables par passage en phase vapeur du chlorure d'acide sur les résidus de Merrifield possédant une fonction amine tertiaire greffée et d'appliquer cette méthode à la synthèse de cétènes très instables qui ne sont présentés que comme intermédiaires réactionnels probables.

Après un bref rappel de la préparation de ces résines t-aminées, nous montrerons en application simple la préparation du diméthylcétène et décrirons très brièvement les essais effectués dans le but de préparer un cétène très instable : l'azidocétène 9.

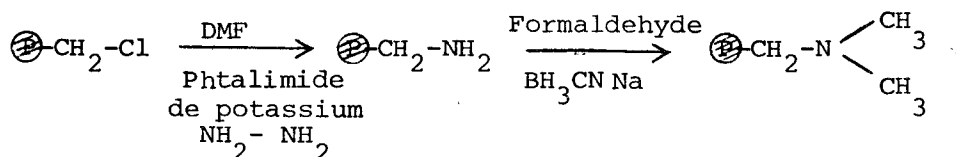
a) Préparation des résines t-aminées :

Les résines de type Merrifield sont vendues sous leurs formes chlorométhylées : $\text{Ⓢ-CH}_2\text{-Cl}$ (Ⓢ = ) Il nous a donc fallu les fonctionnaliser en amine tertiaire. Deux méthodes ont été utilisées :

α) La première consiste à traiter la résine par une amine secondaire : la méthylpipérazine ou la pipéridine en présence d'iodure de sodium comme catalyseur ⁽¹⁷⁾ :

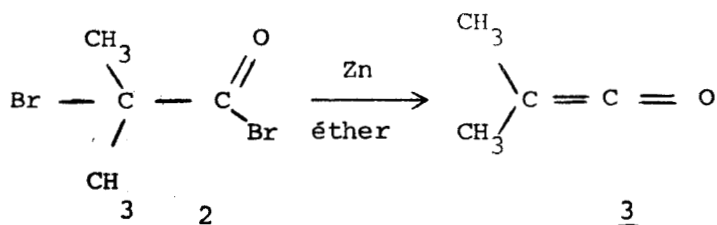


β) La seconde méthode consiste à préparer l'amine primaire par la méthode de GABRIEL, l'alkylation avec le cyanoborohydrure terminant la séquence : ⁽¹⁸⁾

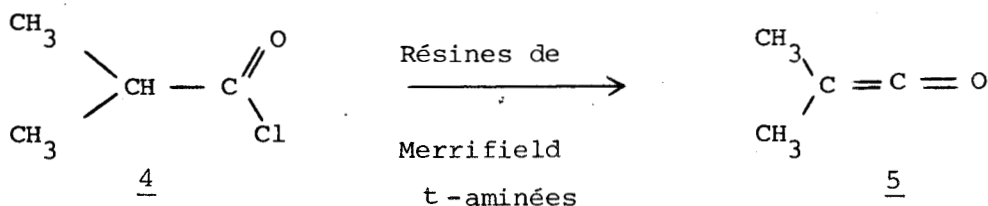


b) Préparation du diméthylcétène sur support solide t - aminé

Le diméthylcétène est facilement préparé en solution par réduction sur le zinc du dibromo-2 précurseur ⁽¹⁹⁾.



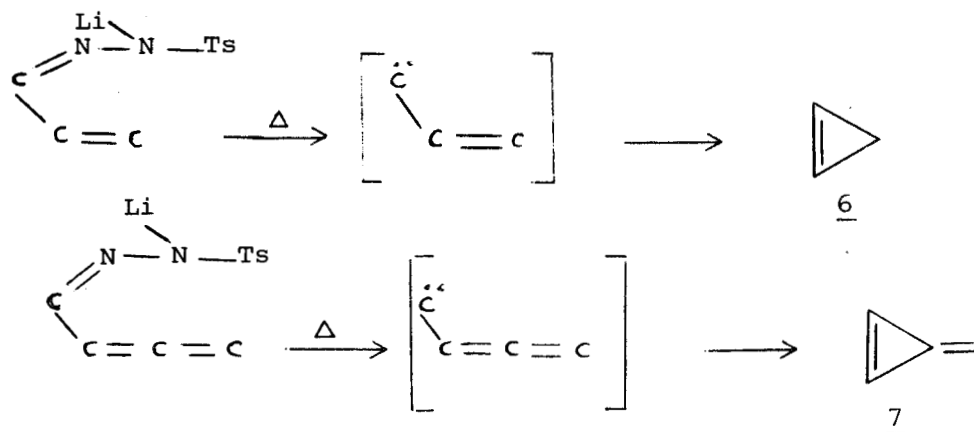
Nous l'avons obtenu en faisant passer le chlorure d'acide précurseur 4 sur des résines t-aminées du type Merrifield (capacité : 2,28 eq/g de polymère). Le cétène 5 a été caractérisé par ses spectres I.R. et de R.M.N.



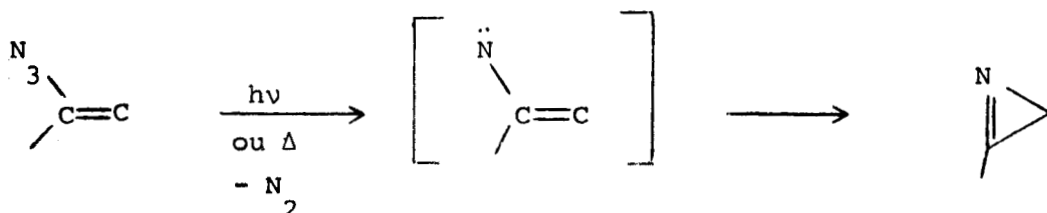
L'utilisation des résines fortement réticulées (type Lewatit ou Amberlyst A 2 par exemple) n'a pas permis d'améliorer sensiblement le taux de transformation du chlorure d'acide en cétène.

c) Tentatives d'isolation de l'azido-cétène 9 et de l'azirirone 10

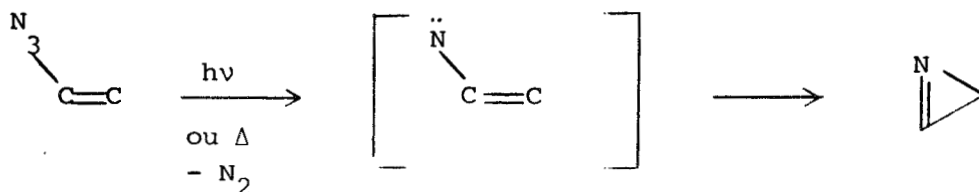
Le cyclopropène 6 et le méthylèncyclopropène 7 peuvent être obtenus par réarrangement des carbènes vinyliques et alléniques, eux-mêmes formés par décomposition des tosylhydrazones correspondantes⁽²⁰⁾.



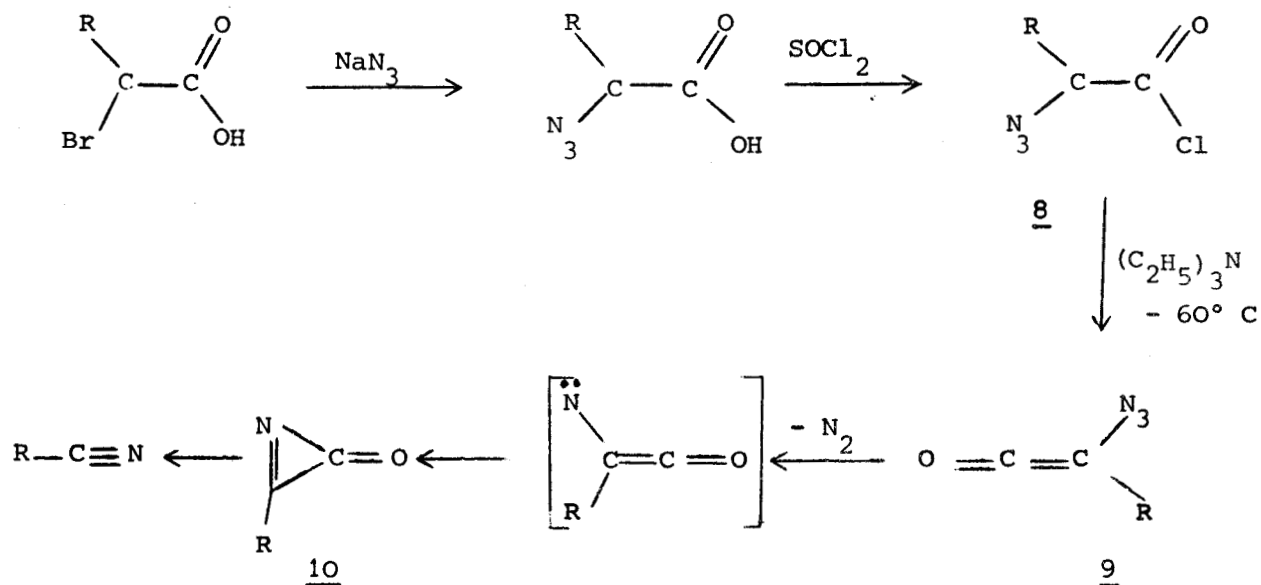
D'une façon analogue, les azirines peuvent être obtenus par photolyse ou thermolyse des azides vinyliques correspondants, l'intermédiaire supposé étant ici le nitrène⁽²¹⁾.



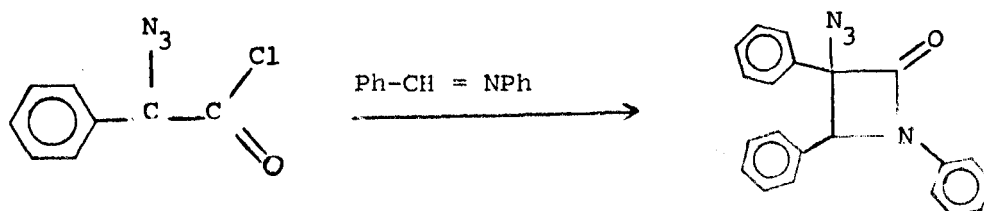
L'azirine non substitué a été dernièrement préparé par thermolyse éclair ou photolyse du vinylazide et identifié par le spectre de rotation pure de la molécule⁽²²⁾.



Par analogie avec ces réactions, l'azidocétène 9 devrait être le précurseur de l'azirine 10 selon le schéma suivant proposé par HASSNER et Coll.⁽²³⁾ :



En fait, si l'azidocétène 9 ($R=C_6H_5$) a bien été mis en évidence à $-60^\circ C$ par cycloaddition (2 + 2) avec une base de Schiff et formation d'une β -lactame,



il n'a par contre jamais été possible de l'isoler ou d'isoler le produit de réarrangement du nitrène correspondant, à savoir l'azirinone, le seul produit obtenu dans tous les cas étant le benzonitrile.

Il nous a semblé intéressant de faire passer à température variable en phase vapeur le chlorure d'acide précurseur 8 sur des résines de Merrifield t-aminées pour mettre éventuellement en évidence les intermédiaires 9 et 10 supposés. Par variation de la température du réacteur de (-60 à $+45^\circ$) ou du type de résine, par l'introduction simultanée des bases de Schiff ou du cyclopentadiène, il n'a jamais été possible de mettre en évidence (R.M.N, I.R.) ou de piéger les intermédiaires 9 et 10 ⁽²⁴⁾.

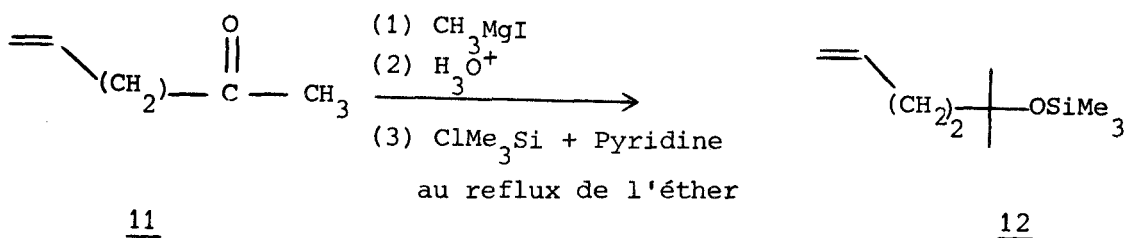
3°) Deshydrohalogénéation sur bases organiques solides (t.butylate de potassium)

Comme nous l'avons rappelé précédemment, le t.BuOK en phase solide est un puissant agent de deshydrohalogénéation. Si l'on peut, en faisant passer l'halogénure à chaud sous courant de gaz neutre, obtenir des systèmes stables ou moyennement stables, cette méthode est par contre tout à fait inapplicable pour la préparation d'oléfines particulièrement instables tel le cyclopropène qui se polymérise rapidement au dessus de $-80^\circ C$ ⁽²⁵⁾. Il est donc indispensable que le temps de contact de l'oléfine sur la base soit le plus court possible. Nous avons donc utilisé le réacteur précédemment décrit pour effectuer la réaction : le t.BuOK est bloqué sur ≈ 5 cm dans le réacteur et le bromocyclopropane ($50 \mu l$) est introduit lorsque le vide est établi ($P \approx 10^{-1}$ torr) et la température atteinte ($200^\circ C$). Le spectre de R.M.N. du produit brut montre la formation de cyclopropène (50 %) facilement caractérisé par le triplet à 7,02 ppm des deux protons cyclopropaniques ; il est accompagné de méthylacétylène (18 %), d'isobutène (12 %) et du bromure de départ.

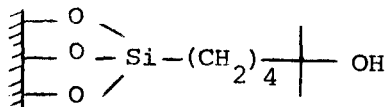
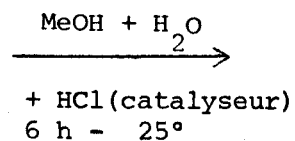
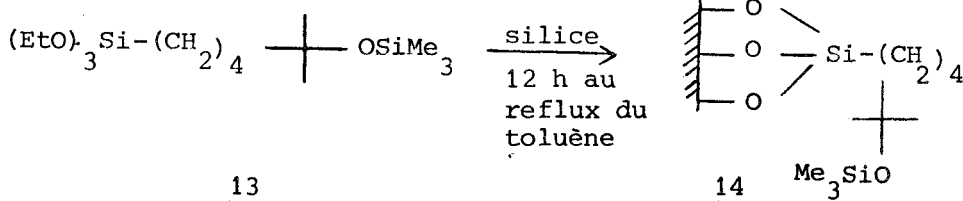
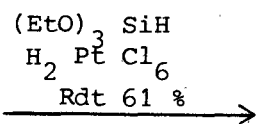
Malheureusement le t.BuOK se sublime très rapidement à cette température et sous cette pression rendant impossible la poursuite de la réaction.

4°) Deshydrohalogénéation sur alcoolate tertiaire greffé sur silice

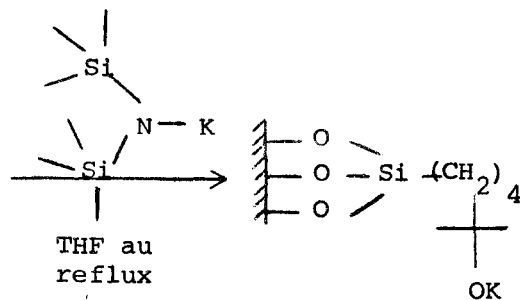
Pour éliminer l'inconvénient majeur signalé ci-dessus, à savoir la facile sublimation à haute température et sous vide du t.BuOK, nous avons greffé (26), selon la séquence suivante une fonction alcool tertiaire sur un support solide minéral : la silice.



Hydrosilylation



15



La séquence est laborieuse mais classique ; elle présente néanmoins deux étapes délicates : l'hydrolyse de l'éther silanique 14 en alcool tertiaire 15 (un milieu trop acide risque de débloquent la chaîne greffée) et la formation du sel de potassium de l'alcool tertiaire 15 (utilisation d'une base forte non nucléophile pour conserver le greffage).

La silice ainsi obtenue est dosée ($0,4 \cdot 10^{-3}$ eq/g) et testée. Par passage en phase vapeur du bromocyclopropane sur ces silices (temps de passage ≈ 2 sec.), le cyclopropène est obtenu dès la température de 80° pratiquement sans réarrangement. De tous les essais effectués, c'est l'agent basique le plus puissant ; il ne peut être utilisé toutefois que dans les réactions analytiques, vu sa faible capacité basique.

En conclusion, les bases présentées dans ce chapitre ne répondent pas (ou répondent trop partiellement) à l'objectif que l'on s'était fixé : préparation d'espèces très tendues et instables. L'utilisation du t.BuOK solide dans des conditions particulières va seul permettre de le réaliser ; ces résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

DESHYDROHALOGENATION SUR ALCOOLATES DE POTASSIUM SUPPORTES

SUR SILICE - APPLICATION A LA SYNTHESE DE CYCLES TENDUS.

II - DEHYDROHALOGENATION SUR ALCOOLATES DE POTASSIUM SUPPORTES SUR SILICE - APPLICATION A LA SYNTHESE DE CYCLES TENDUS.

La littérature (voir réf. (9) et (10) déjà citées) et le travail présenté précédemment ont montré que le t.butylate de potassium était une excellente base susceptible d'effectuer rapidement des réactions de deshydrohalogénéation mais que sa sublimation très facile dès 60° sous 1 torr le rendait inutilisable dans les conditions décrites.

Pour ralentir cette sublimation, deux modifications vont être introduites ; elles concernent d'une part l'incorporation de l'alcoolate tertiaire dans la silice (alcoolate supporté) et d'autre part utilisation de bases tertiaires plus encombrées que le t.butylate. La meilleure base sera déterminée par une série de réactions comparatives conduites sur le bromocyclopropane.

Pour augmenter le taux de conversion en oléfine, la capacité du réacteur et abaisser la température de réaction, une nouvelle technique sera ensuite présentée et aussi testée sur le bromocyclopropane.

Enfin, la validité et la fiabilité de la nouvelle base solide et de la technique seront testées par la préparation d'oléfines judicieusement choisies.

1°) Utilisation du t.butylate de potassium supporté sur silice

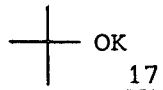
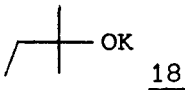
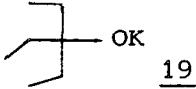
Nous avons fortement diminué la vitesse de sublimation du t.butylate en l'incorporant à l'aide d'un solvant (THF) dans de la silice (capacité 2 à 4.10^{-3} eq/g). Ce ralentissement de la vitesse de sublimation peut intuitivement

s'expliquer en considérant qu'il se crée d'une part au niveau du micro-environnement du pore de la silice, des interactions liantes entre la base et la paroi intrinséquement acide, et d'autre part que la perte de charge considérable due aux micro-canaux de la silice diminue fortement la tension de vapeur de la base. On obtient ainsi une base très forte, opérationnelles sous vide à haute température : des essais conduits sur le bromocyclopropane montre que la base est encore active après un chauffage de 5 heures à 160° C. En utilisant cette technique, nous allons choisir l'alcoolate de potassium le mieux adapté à notre travail.

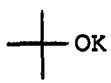
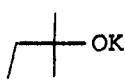
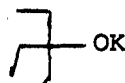
2°) Choix de la meilleure base tertiaire supportée

Par augmentation de la taille des substituants de l'alcoolate de potassium tertiaire, on diminue sa tension de vapeur donc on stabilise la base sur le support solide ; on augmente par ailleurs par effet inductif des substituants la force de la base et l'on diminue par encombrement stérique sa nucléophilicité. Ces deux derniers facteurs rendent donc les bases très encombrées en principe particulièrement attrayantes pour la synthèse d'oléfines très réactives sensibles aux additions nucléophiles .

Les alcoolates 18 et 19 ont été préparés selon l'excellente méthode de Brown⁽²⁸⁾ par action de l'hydrure de sodium sur les alcools précurseurs. Le tableau suivant donne les basicités relatives.

Bases	PKa	Réf
	> 19	(27)
	20	(27)
	22	(28)

La deshydrohalogénéation du bromocyclopropane a été effectuée par les alcoolates tertiaires 17, 18, 19 supportés sur silice (silicagel Merk 100 de capacité 3.10^{-3} eq/g - voir partie expérimentale) et bloqués dans le réacteur sur une longueur de ≈ 5 cm. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant, la température indiquée correspond à un taux de transformation de l'halogénure en oléfine voisin de 20 % (pourcentage calculé en RMN, les deux protons vinyliques du cyclopropane à δ 7,01 ppm servant de base d'intégration).

Bases	 OK <u>17</u>	 OK <u>18</u>	 OK <u>19</u>
Températures d'élimination	150° C	270 - 300° C	250 à 320° C

Les résultats ci-dessus sont à l'opposé des prévisions théoriques. La meilleure base demeure le t.butylate. Ceci peut s'expliquer si l'on admet que c'est la concentration de la base et non sa force qui joue le rôle déterminant. Le t. Butylate de potassium, plus volatil, se concentre à la surface des grains de silice, les autres bases, de plus faible tension de vapeur restant bloquées sur le support solide. Pour toutes les expériences qui suivront, le t.butylate sera donc maintenant la seule base utilisée.

3°) Choix de la meilleure technique

La technique précédemment utilisée (voir partie expérimentale p.45), à savoir le remplissage de toute la section du tube par la silice sur une épaisseur d'environ 5 cm ne donne qu'un taux de transformation partiel (20 %). Elle s'est révélée assez efficace pour des études analytiques utilisant des halogénures volatils (exemple : le bromocyclopropane). Par contre, elle s'est montrée aléatoire lors de l'utilisation d'halogénures plus lourds ; de plus l'impossibilité

d'augmenter l'épaisseur de remplissage pour limiter les pertes de charge la rend inadéquate pour des réactions préparatives.

Pour palier ces inconvénients majeurs et réduire au maximum le temps de contact des produits sur la base, le tube de verre placé horizontalement n'a été rempli du support basique qu'à demi-section sur toute la longueur active (≈ 60 cm) et chauffée.

L'halogénure, introduit très lentement en aval passe au-dessus du support basique, les chocs thermiques de celui-ci avec la base en surface suffisent pour effectuer l'élimination à des températures inférieures à 170° C. En utilisant cette dernière méthode, le taux de conversion du bromocyclopropane en cyclopropène qui n'était que de 20 % à 170° C devient supérieur à 90 % à 160° C. La demi-section supérieure restant libre, il n'y a plus de perte de charge, ce qui facilite le passage d'halogénures lourds (voir chapitre III) et permet une mesure de la pression effective au niveau des silices. Enfin, la silice ainsi chargée se montre encore efficace après 5 heures de chauffage à 160° C. (pour le conditionnement des silices, les conditions de réaction, voir partie expérimentale).

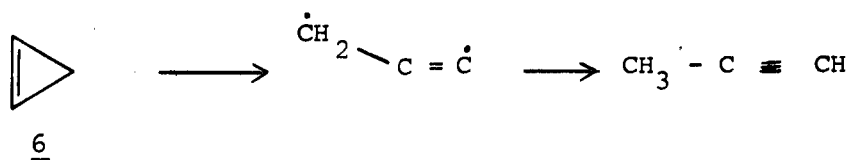
4°) Test de l'appareillage et de la technique : préparation de quatre oléfines très tendues et connues pour donner des réarrangements thermiques.

Pour tester la validité de notre méthode et savoir si elle peut permettre d'accéder ultérieurement à des oléfines très instables, nous avons dans un premier temps choisi de préparer des oléfines connues pour donner assez facilement des réarrangements thermiques du fait de leur grande énergie de tension et de leur réactivité, rendant leur préparation parfois difficile et laborieuse par les méthodes traditionnelles.

- le cyclopropène est préparé dans la littérature par action de l'amidure de sodium dans l'ammoniac (Rdt < 10 %) ^(29 a).



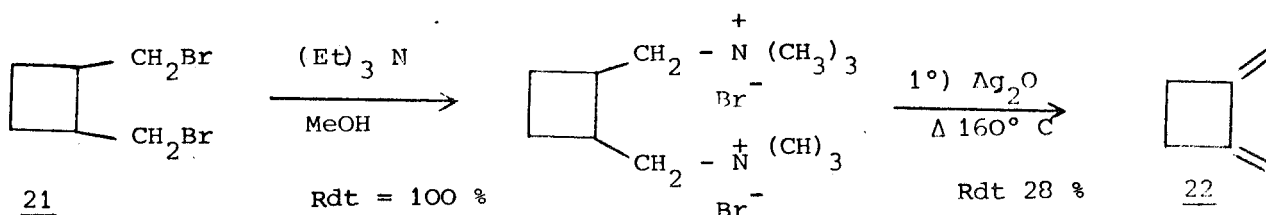
Il est connu pour ses réactions d'ouverture du cycle ; son énergie de tension est supérieure à 56 kcal/mole et son énergie d'isomérisation en propyne est de l'ordre de -22 kcal/mole ^(29 b).



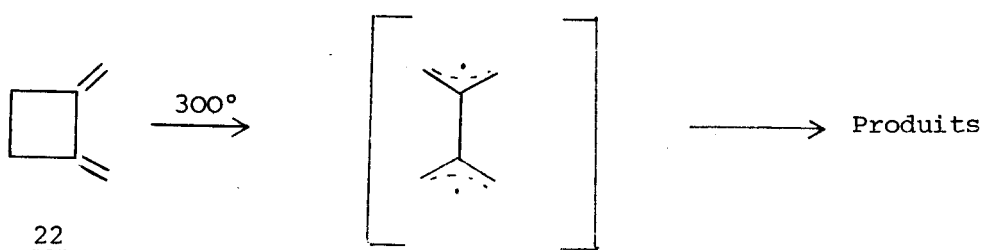
Il se polymérise d'autre part à une température supérieure à - 80° C.

- le spiro [2.5] octène-1 20 était inconnu ; son instabilité thermique doit être analogue à celle du cyclopropène vu sa structure.

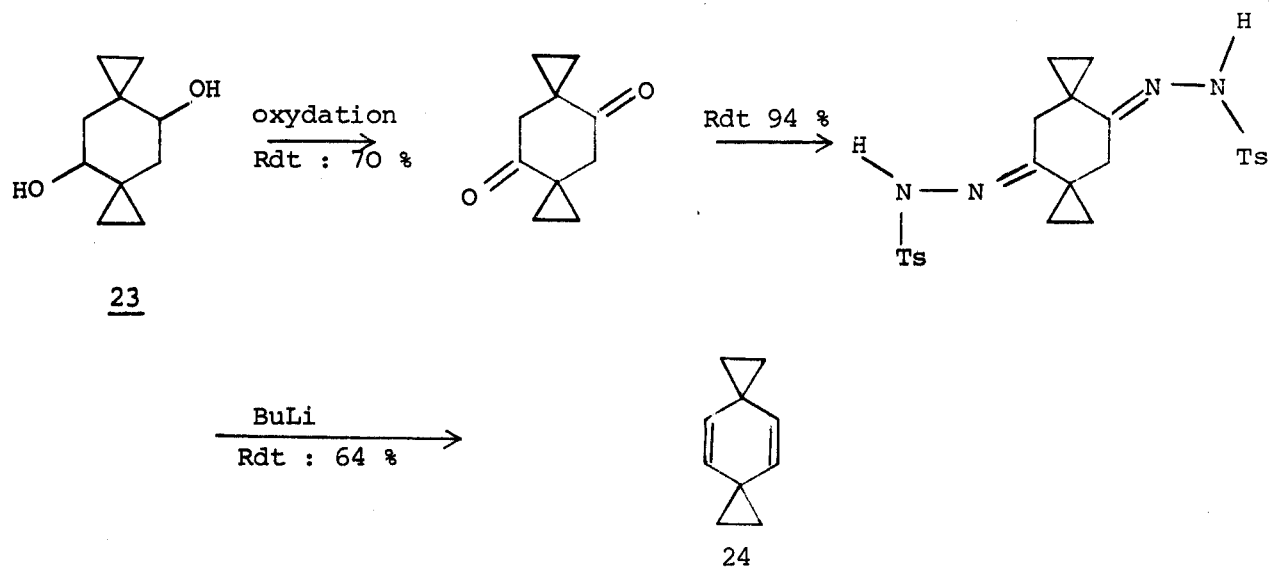
- le diméthylène - 1,2 cyclobutane 22 est préparé dans la littérature par élimination d'Hoffman ⁽³⁰⁾ selon la séquence suivante :



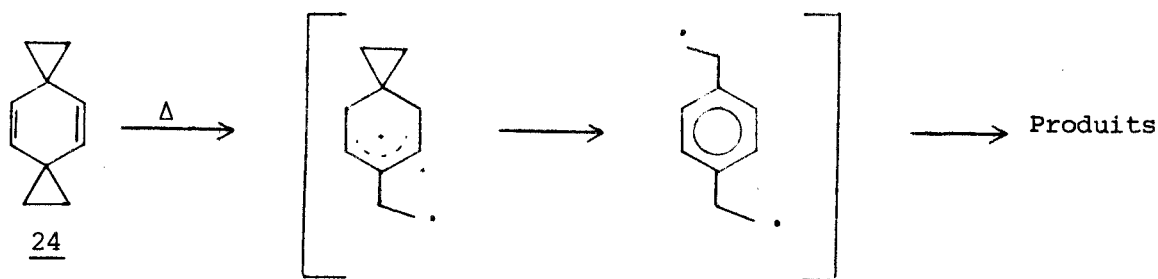
Il se réarrange à 300° C ⁽³¹⁾ et conduit facilement aux réactions de cycloaddition de Diels - Alder.



- le dispiro [2.2.2.2.] décadiène - 4,9 24 est préparé dans la littérature ⁽³²⁾ par décomposition du sel de lithium de la bis-(tosylhydrazone) (voir p.52 la préparation du diol 23).



Il s'ouvre facilement en diradical dès la température de 193° C ⁽³³⁾



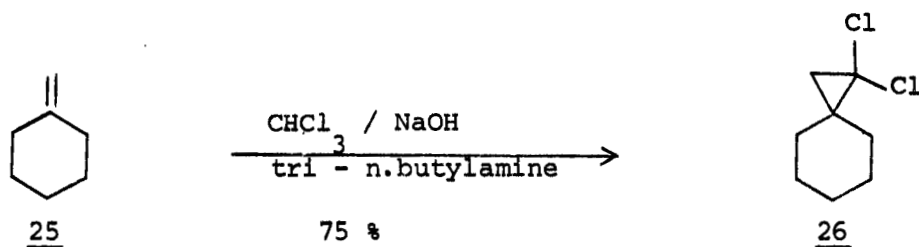
Nous avons préparé directement les oléfines 6, 20, 22, 24 par deshydrohalogénéation des précurseurs correspondants.

Nous allons rappeler très brièvement la préparation de ces halogénures précurseurs : les principaux résultats et conditions opératoires de l'élimination seront ensuite présentés dans un tableau et commentés subséquentement.

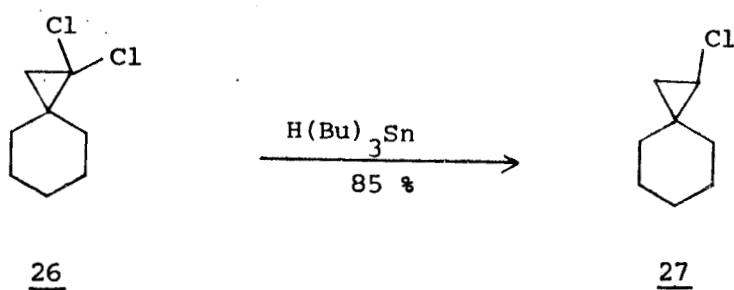
a) Préparation des précurseurs

α) Chloro-1 spiro [2.5] octane 27

Le dichlorospirooctane est préparé selon ⁽³⁴⁾ par cyclopropanation de l'oléfine 25 par catalyse de transfert de phase en utilisant la tributylamine comme catalyseur,

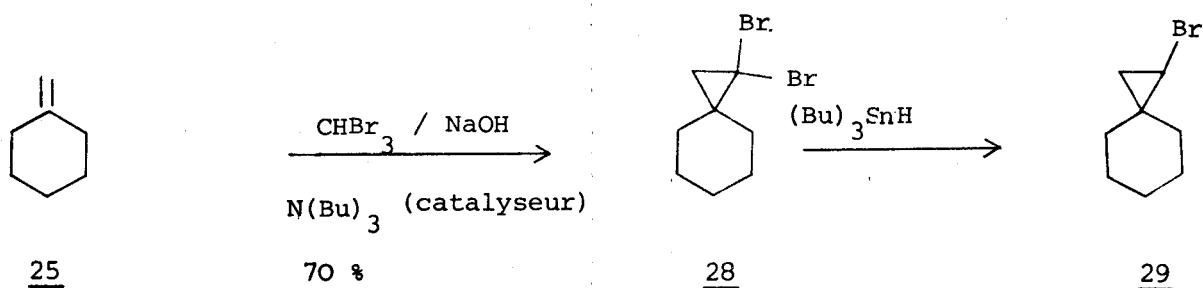


la réduction de 26 par l'hydrure de tributylétain selon ⁽³⁵⁾ terminant la séquence .



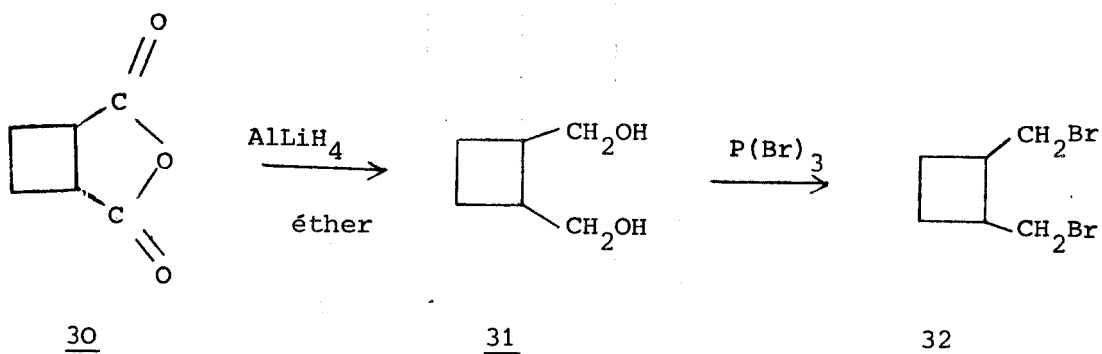
β) Bromo-1 spiro [2.5] octane 29

Nous avons modifié les conditions ci-dessus pour rendre applicable et efficace la catalyse par transfert de phase à la préparation du dibromocyclopropane (voir conditions particulières dans la partie expérimentale, p.53) ; la réduction de l'halogénure 28 est effectuée sans problème par l'utilisation de l'hydrure de tributylétain ⁽³⁵⁾ .



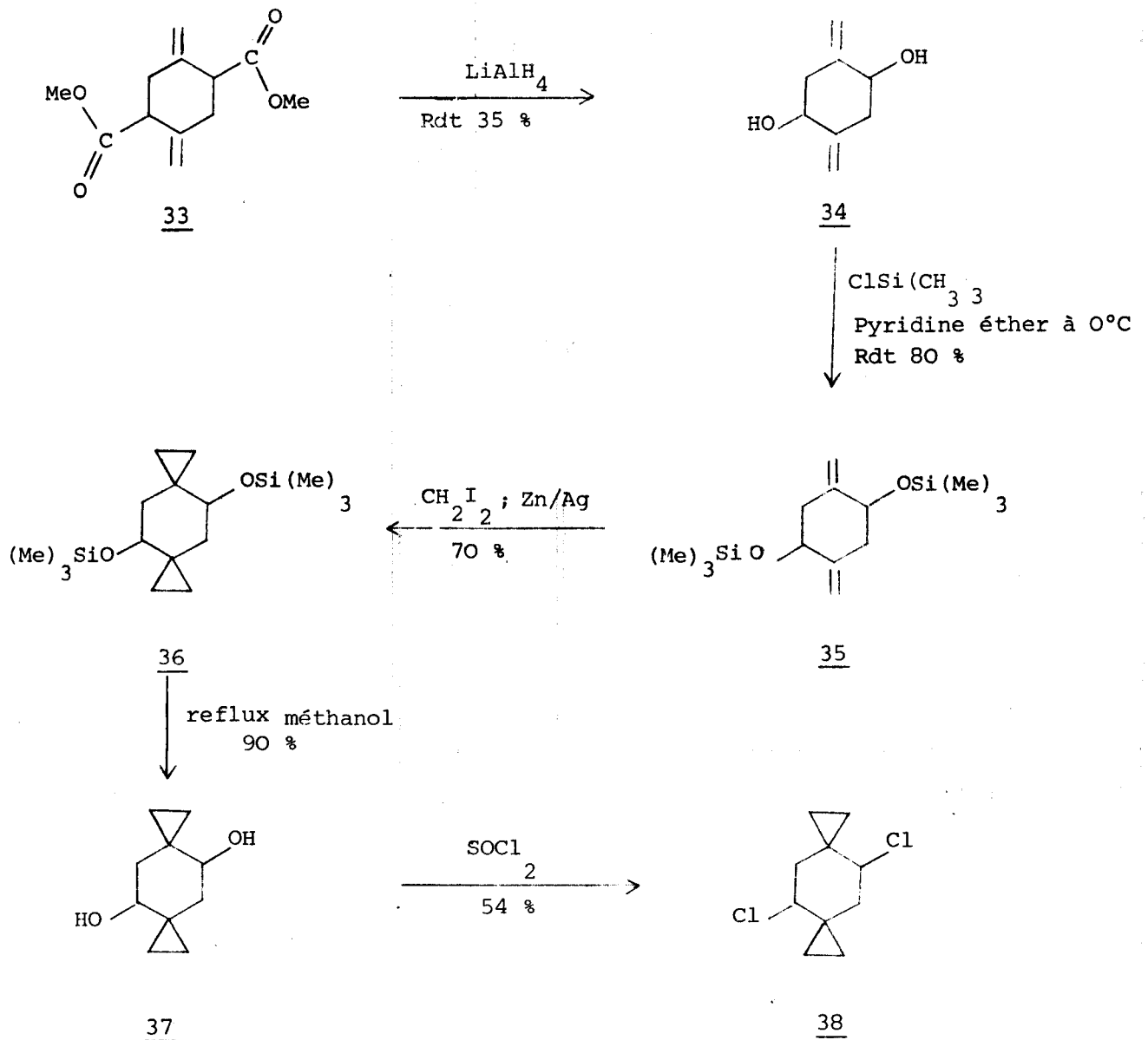
γ) Z - bis (bromométhyl) - 1,2 cyclobutane 32

Le dibromure 32 a été préparé selon (30) (36) par réduction de l'anhydride cyclobutanique 30, produit commercial, en Z - bis (hydroxyméthyl) - 1,2 cyclobutane 31, une bromation par P(Br)_3 terminant la séquence ; le rendement global est de l'ordre de 80 %.



δ) dichloro-4,9 dispiro [2.2.2.2.] décane 38

Après réduction par LiAlH_4 du diester 33 (produit commercial) en diméthylène - 2,5 cyclohexandiol - 1,4 34 selon (36, 37) et silylation de ce dernier en diméthylène -2,5 bis (triméthylsiloxy) - 1,4 cyclohexane (38) 35 on procède à la cyclopropanation selon (39). Après méthanolyse du diéther 36 (38) le dichloro - 4,9 dispiro [2.2.2.2.] décane 38 est obtenu par action du chlorure de thionyle.

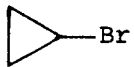

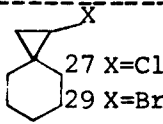

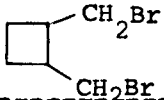

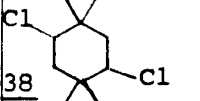



b) Présentation des résultats de la deshydrohalogénéation du bromocyclopropane et des halogénures 27, 29, 32, 38.

Les conditions opératoires et les résultats de la deshydrohalogénéation des halogénures 27, 29, 32, 38 sont rassemblés dans le tableau suivant :



Tableau (a)

Halogénure de départ	Oléfines obtenues	Température (°C) ^(b) de réaction (température de début de réaction)	Rendements (%)		Référence des autres préparations
			réaction analytique ^(c)	réaction préparative	
	 <u>6</u>	160(110)	75	14	(29)
 27 X=Cl 29 X=Br	 <u>20</u>	160(110) 160(110)	85 26 ^(e)		
 32	 <u>22</u>	90(80)	85 ^(f)		(30)
 38	 <u>24</u>	120(100)	83 ^(g) 28		(32)

a) toutes les réactions ont été effectuées en utilisant le vide d'une pompe à diffusion. (Une pompe à palette peut aussi être utilisée, mais les rendements sont parfois inférieurs). La pression dans le réacteur est voisin de $2 \cdot 10^{-1}$ torr.

b) Température nécessaire pour une transformation > 90 % d'une quantité analytique d'halogénure (40 μ l). (c) Les rendements sont déterminés par CPV préparative et par RMN du produit brut ; le chiffre entre parenthèse est le rendement du produit isolé ; les impuretés présentes dans le produit brut sont principalement l'isobutène (< 5 %), l'halogénure de départ (< 10 %), des produits d'ouverture (< 5 %) et le t.BuOH. (d) L'halogénure (5 g) est introduit en 6 heures ; le rendement est calculé à partir de l'adduit obtenu avec le cyclopentadiène⁽¹⁰⁾.

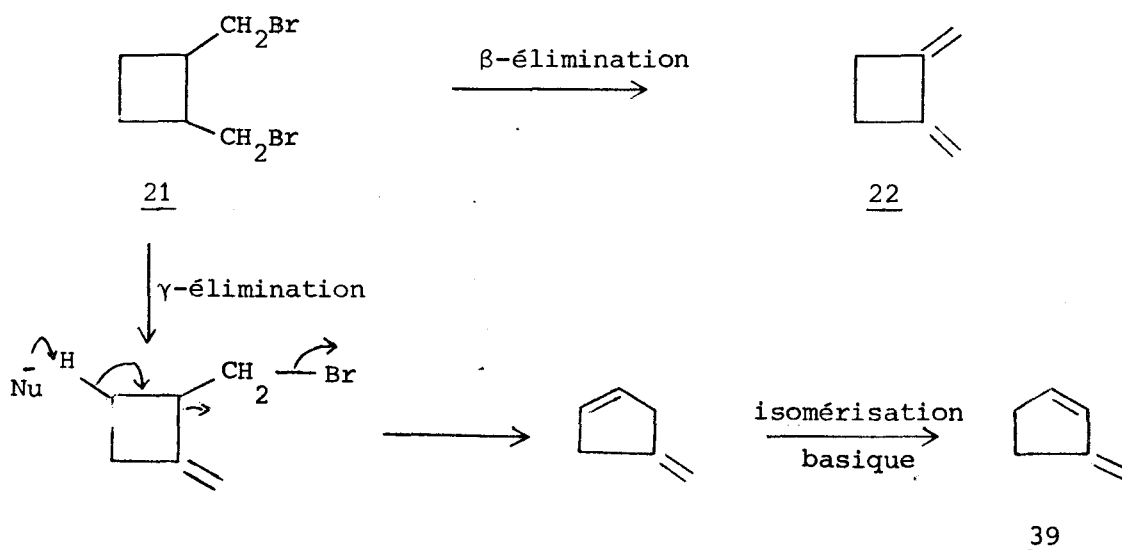
(e) Réaction partielle, 20 est parfois accompagnée de l'oléfine d'ouverture.

(f) Le pourcentage en produit réarrangé augmente avec la température (40 % à 140°C

(g) Présence de deux isomères (8 et 9 %) non identifiés.

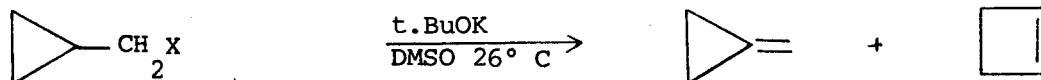
1°) Les produits provenant du réarrangement thermique des oléfines synthétisées ne sont en général pas observées ; quelques traces de méthylacétylène et du vinyl-1 cyclohexène en quantité variable ont seules été observées lorsque la capacité basique des silices baisse, ce qui laisse supposer dans ces derniers cas une réaction catalytique due à la surface même de la silice.

2°) Un seul réarrangement a lieu au cours de l'élimination lorsque la réaction est conduite sur le dibromométhylcyclobutane 21 à une température supérieure à 110° C. En plus du diméthylènegcyclobutane 22 attendu, il se forme le méthylène-2 cyclopentène 39. Cette réaction d'agrandissement du cycle devient prépondérante au-dessus de 170° C. Il ne s'agit pas d'un produit de réarrangement thermique ⁽³¹⁾ du diméthylènegcyclobutane. Nous proposons pour expliquer sa formation le mécanisme suivant faisant intervenir une γ -élimination suivie d'un agrandissement de cycle et d'une isomérisation basique.



(L'oléfine 39 a été caractérisée sans ambiguïté par comparaison des spectres de masse et de RMN avec ceux d'un échantillon authentique ⁽⁴⁰⁾)

Ce réarrangement est à rapprocher de l'agrandissement de cycle en milieu basique du méthylcyclopropyl en cyclobutène. ⁽⁴¹⁾



X = OTs, Br



C'est à notre connaissance le premier agrandissement de cycle $\text{C}_4 - \text{C}_5$ baso-catalysé observé (pour une revue sur ce sujet voir (42) (43).)

Nous venons de montrer que la deshydrohalogénéation directe des halogénures 27, 29, 32, 38 sur t.butylate de potassium supporté conduit avec de bons rendements et sans réarrangement dans les conditions définies aux oléfines attendues. Elle nous apparaît donc comme étant la meilleure méthode pour l'obtention de quantités moyennes (0,04 à 0,5 g) d'oléfines ci-dessus décrites.

Nous allons montrer en dernière partie que cette méthode peut être étendue à la préparation d'oléfines encore plus réactives et permettre même d'accéder à des systèmes plus contraints jusqu'ici inaccessibles par les méthodes traditionnelles.

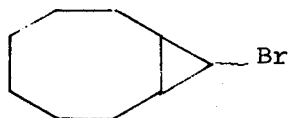
CHAPITRE III

APPLICATION DE LA DESHYDROHALOGENATION PAR LE t.BUTYLATE
DE POTASSIUM SUPPORTE SUR SILICE EN SERIE BICYCLIQUE.

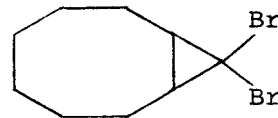
III APPLICATION DE LA DESHYDROHALOGENATION PAR LE t.BUTYLATE DE POTASSIUM SUPPORTE SUR SILICE EN SERIE BICYCLIQUE.

Il nous a semblé intéressant de reprendre avec le t.BuOK supporté des réactions d'élimination décrites dans la littérature de manière classique au moyen du t.BuOK/ DMSO dans le but d'observer éventuellement une variation de la distribution des produits, une orientation différente de la réaction ou d'isoler des produits primaires considérés jusqu'ici comme intermédiaires réactionnels.

Dans cette dernière partie, nous présenterons les résultats obtenus lors de la deshydrohalogénéation sur t.BuOK supporté des bromo-9 et dibromo-9,9 bicyclo [6.1.0] nonane 40 et 41.



40a Z
40b E



41

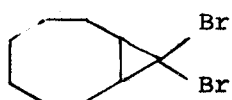
1°) Deshydrohalogénéation des Z- et E- bromo-9 bicyclo [6.1.0] nonane 40 a et 40 b

Dans l'intention d'étudier la stéréospécificité de l'élimination, nous avons préparé les composés 40 a et 40 b purs. Nous décrirons et commenterons ensuite les résultats de l'élimination de chacun d'eux.

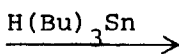
a) Préparation des bromo-9 bicyclononane 40 a et 40 b

- Préparation du Z - bromo - 9 bicyclononane 40 a (pureté 88 %)

Le Z-bromo-9 bicyclononane 40 a est décrit dans la littérature comme étant le seul produit obtenu lors de la réduction du dibromo 41 précurseur par l'hydruure de tributylétain⁽³⁵⁾.



41



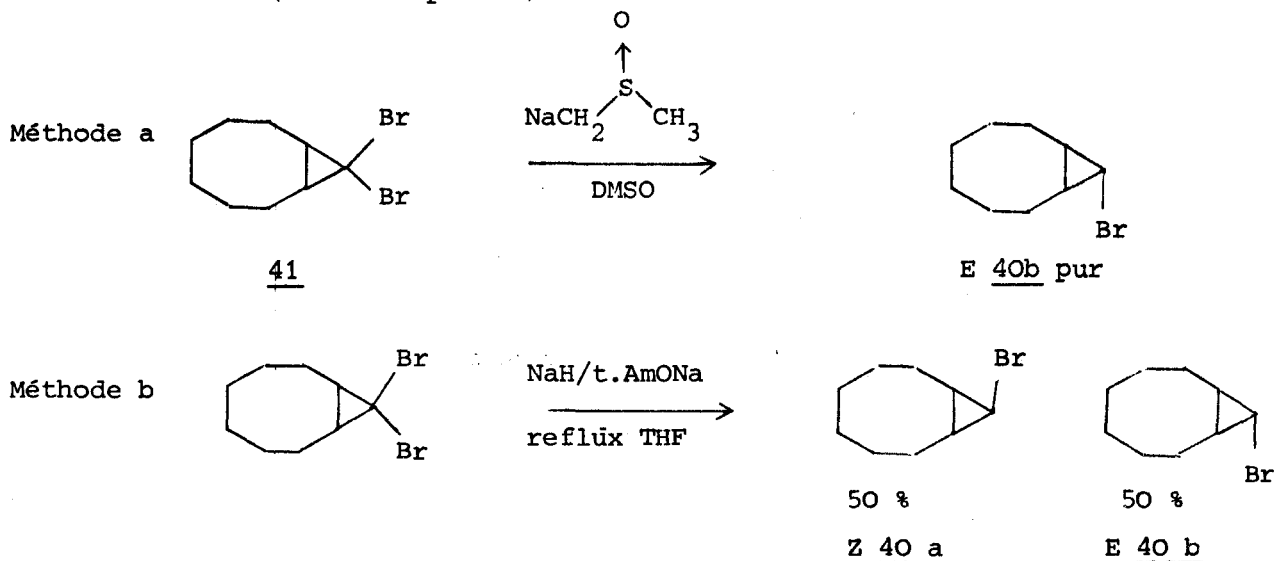
Z-bromo-9 bicyclo [6.1.0.]
nonane 40 a

Nous avons repris cette réaction et constaté que le produit distillé était en fait un mélange des deux isomères Z et E séparables en C.P.V. en proportions respectives 88/12. L'identification des deux isomères se fait sur la base des constantes de couplage. (Voir discussion ultérieure p. 29).

Nous utiliserons en réactions préparatives ce mélange distillé et pour l'étude de la stéréospécificité de l'élimination les produits purs obtenus par chromatographie en phase vapeur.

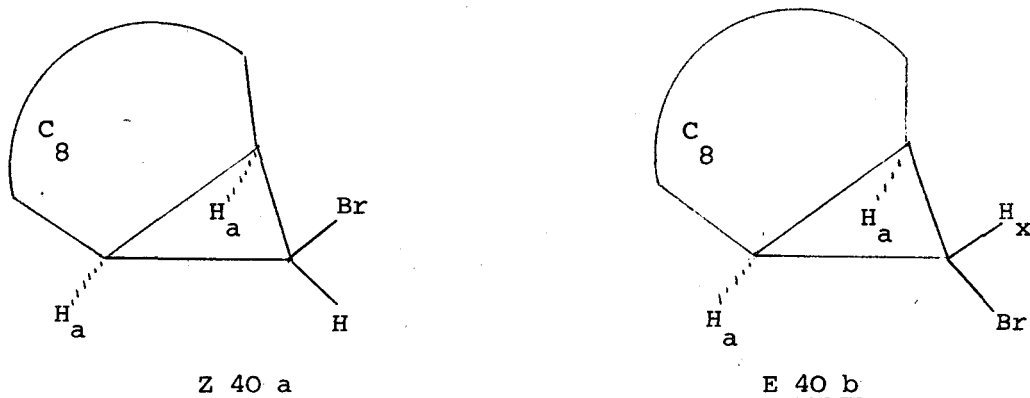
- Préparation des Z-et E- bromo-9 bicyclononane purs

La préparation du E-bromononane 40 b a été décrite dans la littérature selon deux voies différentes : le dibromo précurseur 41 est réduit soit par l'anion dimsyle (NaDMSO) ⁽⁴⁴⁾ dans le DMSO, soit par l'action du couple NaH - t.AmONa (bases complexes) ⁽⁴⁵⁾.



Les spectres de R.M.N. de l'halogénure 40 b donnés dans la littérature en utilisant les deux méthodes étant apparemment contradictoires, nous avons repris pour vérification la réduction de 41 par la base complexe NaH/t.AmONa selon ⁽⁴⁵⁾ et par une voie nouvelle utilisant l'hydrure de lithium aluminium comme réducteur ⁽⁴⁶⁾. Les halogénures obtenus dans ces deux préparations sont purifiés par C.P.V. préparative et leurs spectres de R.M.N. dressés.

Les isomères Z et E sont identifiés par la mesure en R.M.N. de la constante de couplage des protons cyclopropaniques, leur valeur étant en effet connue dans cette série plus grande pour l'isomère Z que pour l'isomère E.



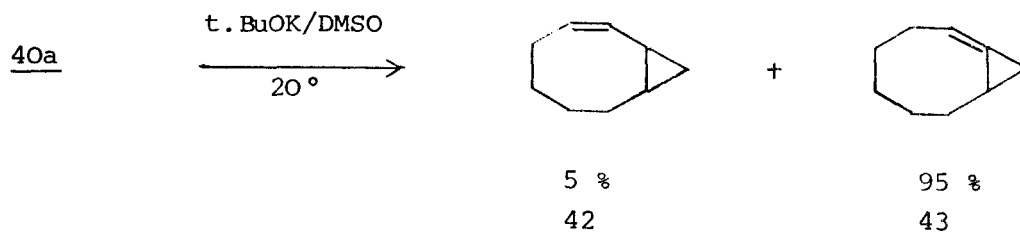
Isomère Z (<u>40 a</u>)	δ_{H_x} : 3,5 ppm	J_{HaHx} 7,5 cps
Isomère E (<u>40 b</u>)	δ_{H_x} : 2,1 ppm	J_{HaHx} 3,5 cps (solvant benzène)

Remarque : le spectre de RMN de l'isomère E, dressé dans CCl_4 ⁽⁴⁴⁾ ne permet pas de séparer le triplet de H_x des autres protons cyclopropaniques. Par contre, dans le benzène, les protons H_a se trouvent blindés, ce qui permet dans ce cas d'assigner le déplacement chimique et le couplage $H_a H_x$ de 3,5 cps et de confirmer la stéréochimie. Ce résultat est en accord avec celui constaté par Caubère⁽⁴⁵⁾.

En résumé, les trois méthodes utilisant respectivement comme réducteur l'anion diméthyle, les bases complexes et l'hydrure de lithium aluminium permettent d'obtenir l'isomère E accompagné dans les deux dernières méthodes de l'isomère Z.

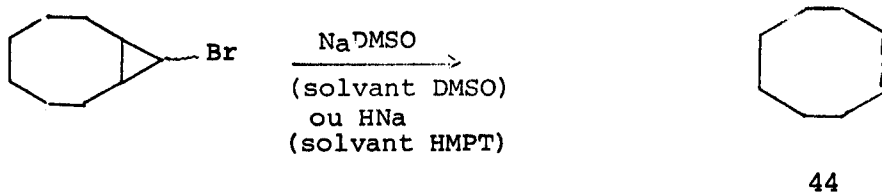
b) Deshydrohalogénéation du Z-bromo-9 bicyclo [6.1.0] nonane 40a

La deshydrohalogénéation du Z-bromononane 40a dans le t.BuOK/DMSO conduit au mélange des deux oléfines 42 et 43, produits d'élimination-isomérisation, le cyclopropène intermédiaire trop instable n'étant pas isolé.⁽⁴⁷⁾



Nous avons repris cette réaction en utilisant le t. BuOK supporté sur silice et utilisé l'halogénure distillé (600 μ l) obtenu par réduction du précurseur par l'hydrure de tributylétain (pureté 88 %). Le produit brut de réaction est analysé en CPV préparative ; on obtient par ordre d'élution les oléfines 42, 43 et 44.

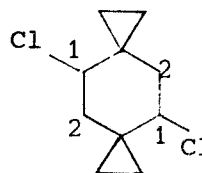
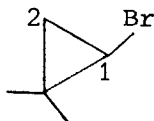
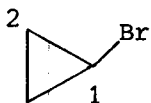
ou de l'action de l'anion dimsyle ⁽⁴⁴⁾ et de l'hydrure de sodium dans le HMPT ⁽⁴⁵⁾ sur le bromocyclopropane correspondant.



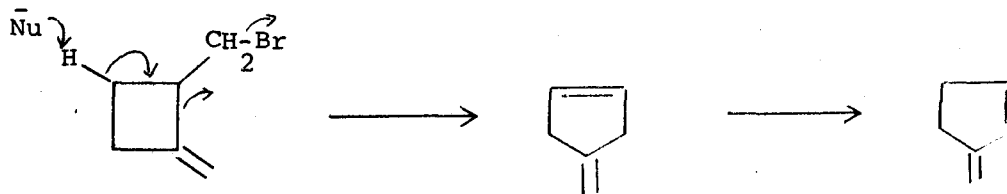
Nous avons donc ici avec le t-BuOK supporté sur silice une compétition entre deux mécanismes ; l' α et la β -élimination, alors qu'en solution (t. BuOK + DMSO), seule la β -élimination intervient. Cette différence de comportement de la base solide peut être attribuée à un effet stérique plus important qu'en solution et à une stéréospécificité de l'élimination particulière en phase hétérogène. Nous allons étudier successivement l'incidence de ces deux facteurs.

- Incidence de l'effet stérique

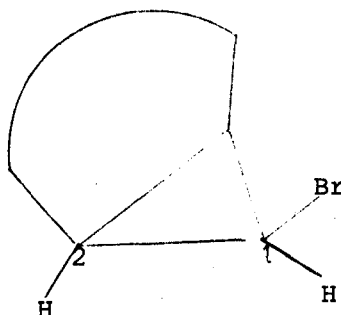
Dans les réactions précédemment décrites la β -élimination a été seule observée sur les halogénures dont le carbone en position 2 est secondaire.



Par contre, nous avons rencontré une compétition entre la β - et la γ -élimination lorsque le carbone en position 2 est tertiaire, donc plus encombré, le carbone secondaire en position 3 favorisant la γ -élimination.



Nous rencontrons d'une manière analogue en série bicyclique où le carbone 2 est aussi tertiaire, une compétition entre l' α -et la β -élimination, l' α -élimination sur le carbone 1 secondaire étant rendu possible entre autre par une gêne stérique importante dans l'approche du nucléophile en position 2.






Cette différence de comportement entre le t.BuOK en phase homogène et en phase hétérogène peut être due à une facilité de l'approche du nucléophile près du proton le plus acide en phase homogène mais surtout à la différence de taille du nucléophile dans les deux milieux :

- en phase homogène avec des solvants polaires tels que le DMSO, la capacité du t.BuOK de former des agrégats anioniques est minimum, le solvant jouant un rôle de chelate du cation, libérant une base libre très active, la plus apte à réagir sur un site même encombré (voir à ce sujet la revue de Buchler⁽²⁷⁾).

Par contre, en phase solide, l'importance des agrégats anioniques la rend beaucoup plus sensible aux effets stériques.

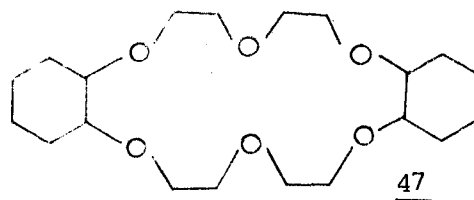
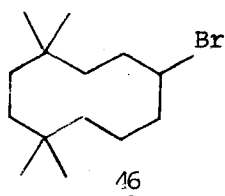
L'autre facteur important pouvant expliquer la différence de comportement, à savoir la stéréospécificité de l'élimination, est traité ci-dessus.

Conditions opératoires Isomères	Pression	Température du four	Pureté	 %	 %	Total β-élimination	α-élimination 	$\frac{\alpha}{\beta}$
Z	4.10 ⁻⁴ (pompe à palette)	160°	>98 %	54	4	58	42	1,40
E	4.10 ⁻⁴ (pompe à palette)	160°	>98 %	57	11	68	32	1,86

Deshydrohalogénéation des halogénures Z et E sur
t.BuOK supporté sur silice

Les pourcentages des produits sont donnés par intégration des aires du chromatogramme et leur identification par couplage du chromatographe avec la spectroscopie de masse (Riber 10-10). Les conditions opératoires de ces réactions analytiques sont différentes de la réaction préparative précédemment décrite (capacité des silices supérieure et pression plus élevée) ce qui explique la variation dans la composition des produits. Les expériences sont conduites successivement (temps total des deux passages < 30 mn) pour éviter une variation importante de la capacité des silices ; une seconde série d'expériences conduite immédiatement après vérifie la constance des résultats.

L'analyse de ces résultats montre une augmentation des produits d'α-élimination pour l'isomère Z et de β-élimination pour l'isomère E ce qui nous amène à conclure que la syn-élimination est favorisée sur l'anti-élimination. Ces résultats semblent en accord avec ceux donnés par Zavada et Coll⁽⁵⁰⁾. Ces auteurs ont étudié la stéréochimie de l'élimination du bromocyclo-octane 46 en faisant varier la taille de l'agrégat du t.BuOK par des solvants de plus en plus polaires et à l'aide de l'éther couronne 47 :

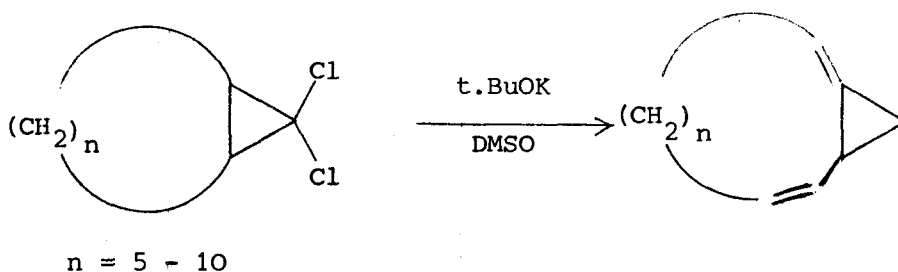


Les solvants très polaires et l'éther couronne 47 agissent dans le même sens pour réduire la taille de l'agrégat par complexation des ions potassium. Dans un solvant peu polaire tel le benzène, ou la taille de l'agrégat est maximum et les paires d'ions sont intimement liés, ces derniers réagissent avec l'halogénure presque exclusivement par syn-élimination. Par contre dans des solvants très polaires (*t*.BuOH, DMF) ou d'une manière encore plus nette par l'incorporation d'éther couronne en quantité stochiométrique par rapport à la base, les paires d'ions dissociés réagissent avec l'halogénure par anti-élimination.

La structure du *t*.BuOK supporté (que l'on peut rapprocher de celle du *t*.BuOK en phase solide, vue sa forte concentration en surface) semble assez proche de la structure de la même base dans un solvant peu polaire comme le benzène, où les paires d'ions sont intimement liés. On observe donc avec cette base supportée une élimination syn préférentielle, moins nette tout de même que celle observée en phase homogène dans le benzène.

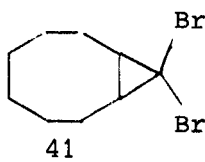
2°) Deshydrohalogénéation du dibromo -9,9 bicyclo [6.1.0] nonane 41

D'une façon générale, les ω, ω - dihalobicyclo [n.1.0.] alcanes conduisent, par traitement avec le *t*.BuOK dans le DMSO aux bicyclo [n.1.0] alcadiènes-1,n⁽⁵¹⁾.



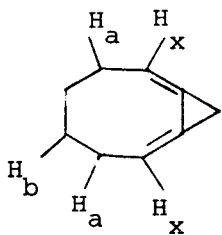
Il nous a semblé intéressant de voir si le t. BuOK supporté pouvait permettre, dans les conditions décrites précédemment, d'accéder à des produits primaires de réaction absents par les méthodes d'élimination classiques.

Nous avons choisi pour ce travail le dérivé dibromé 41 ($n = 6$) et non le dérivé dichloré correspondant pour effectuer l'élimination à la température la plus basse possible et le cycle en C_8 pour avoir le maximum de chance d'isoler les éventuels produits primaires.



La réaction préparative est conduite à 110° sur 6 g d'halogénure (temps d'introduction : 6 heures) ; les oléfines formées sont facilement séparées du dibromure de départ par distillation sous 10^{-2} torr (taux moyen de transformation 55 %) ; le t.BuOH est ensuite éliminé sous 25 mm et le résidu passé en chromatographie préparative ou dans le chromatographe couplé au spectrographe de masse (Riber 10 - 10). On peut ranger les produits séparés en trois classes différentes (on ne tient pas compte ici de l'ordre d'éluion sur la colonne).

- la première est composée de cinq oléfines de masse 120 qui sont les produits attendus de double élimination du dibromo précurseur 41. Un seul de ces cinq isomères a pour l'instant été identifié sans ambiguïté grâce surtout à sa structure symétrique ; c'est aussi le pic majoritaire (51 % du total des produits obtenus) ; il s'agit du bicyclo [6.1.0] nonadiène -1,7 48



Masse : M^+ 120 (20 %) m/e 105 ($M^+ - 15$),
91 (100 %)

48

Le spectre de RMN est très simple ; on observe un multiplet de δ 5,7 à 5,9 ppm (2 H) correspondant aux protons vinyliques H_x , un multiplet complexe (2 à 2,4 ppm) (4 H) des protons allyliques H_b et un multiplet complexe de 1,4 à 1,7 ppm (6 H) des autres protons. Le spectre IR présente deux bandes moyennes $\nu_{C=C}$ à 1655 et 1780 cm^{-1}

La structure des autres oléfines qui sont des produits de double β -élimination-isomérisation et des composés d' α -élimination formés à partir de l'halogénure intermédiaire très réactifs 49 n'est pas encore établie avec certitude ; nous n'en parlerons donc pas dans ce présent travail.



49

- Le cyclononadiène-1,2 est le seul produit de masse 122 facilement identifié par comparaison avec les spectres obtenus précédemment :

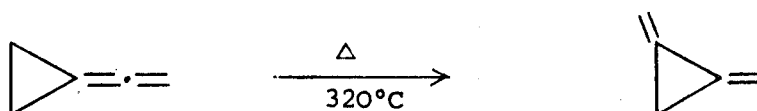
$$\nu_{C=C} \quad 1960 \text{ cm}^{-1}$$

$$M^+ 122$$

- le Z - bromo - 9 bicyclononane de pureté supérieure à 95 % est le dernier produit isolé et caractérisé.

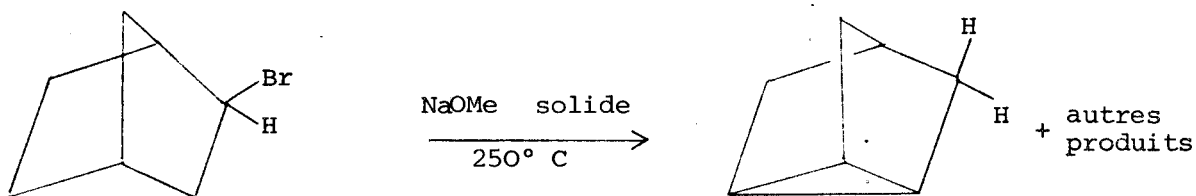
Mécanisme de formation des trois produits identifiés :

. le bicyclo [6.1.0] nonadiène - 1,7 est le produit de double élimination - isomérisation attendu. Il avait été prévu par plusieurs auteurs comme devant être assez stable pour être isolé ^{(52) (53)}, mais toutes les méthodes classiques avaient jusqu'ici échoué. C'est le premier diméthylèncyclopropane cyclique. Le composé parent qui a été synthétisé par réarrangement thermique du vinylidène cyclopropane ⁽⁵⁴⁾, présente une faible stabilité (il se polymérise à 10° C).



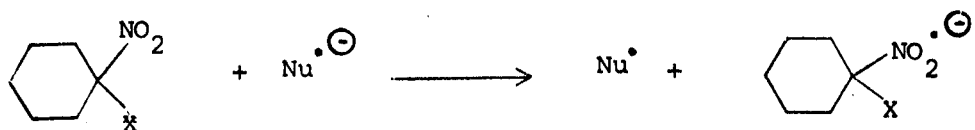
. Le cyclononadiène 1,2 provient très vraisemblablement de l' α -élimination du Z - bromo - 9 bicyclononane 40 a formé dans la réaction selon un mécanisme analogue à celui décrit en deuxième partie.

. La présence du Z-bromo-9 bicyclononane, produit de réduction du dibromo 41, est un peu inattendue. Nous avons trouvé dans la littérature très récente deux exemples où interviennent les alcoolates de potassium comme réducteur. Le méthylate de sodium solide peut réduire en hydrocarbure à haute température le bromotricycloheptane,

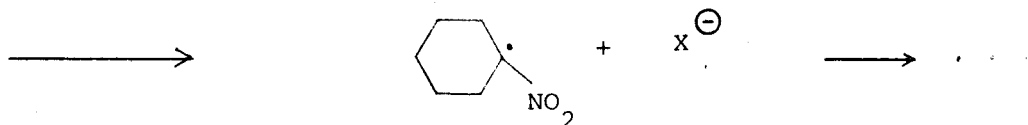


l'alcolate pouvant servir, selon les auteurs, de source d'électron dans un processus radical-anion radical libre ⁽⁵⁵⁾.

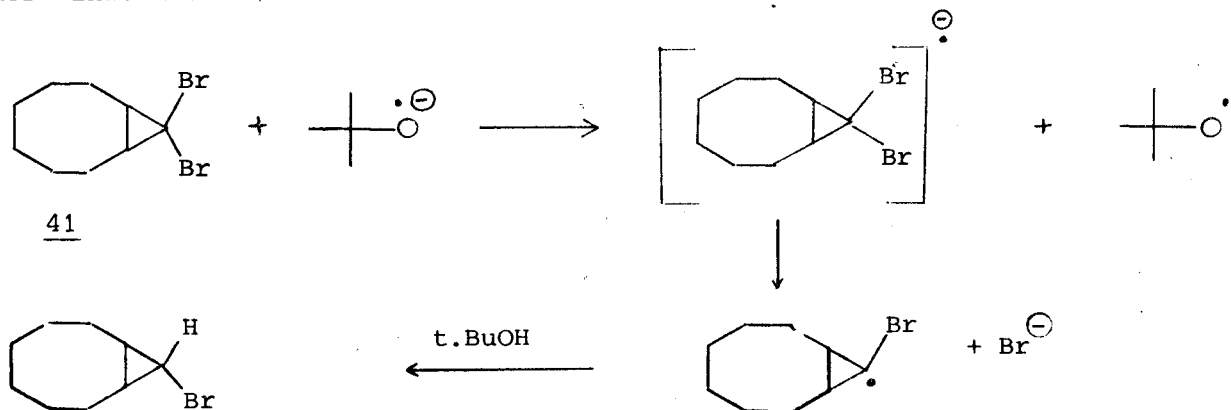
Dernièrement ⁽⁵⁶⁾, Newcomb et coll, pour interpréter un réarrangement, pensent que le t. BuOK dans le DMSO, mais aussi d'autres bases, telle l'anion dimsyle, peuvent servir de donneurs d'électrons, processus qui n'avait jamais été envisagé auparavant. Dans le même sens, Kornblum ⁽⁵⁷⁾ montre que des substitutions nucléophiles peuvent s'effectuer en série purement aliphatiques selon un processus radical anion - radical libre, le groupement nitro étant dans ce cas l'oxydant.



X = Cl ou Br



Pour expliquer la réduction du dibromo 41, nous proposons un mécanisme analogue à celui proposé par Caubère ⁽⁴⁵⁾, mais tenant compte des informations ci-dessus citées.



La stéréochimie Z est aussi celle que l'on obtient en réduisant le bromure 41 par l'hydruure de tributylétain, processus démontré comme étant radicalaire

CONCLUSION :

Le but de ce travail était de trouver un nouvel outil, à savoir un support solide basique, susceptible d'effectuer des réactions de déshydrohalogénéation en phase hétérogène dans des conditions telles que des oléfines très réactives puissent être préparées. Nous avons montré au cours de ce travail que le t. BuOK supporté sur silice pouvait être, pour la préparation de quantités moyennes de produit, non seulement une alternative aux méthodes traditionnelles, mais dans certains cas, le seul réactif qui permette actuellement d'accéder aux oléfines recherchées.

L'examen des produits formés a en outre montré que le t. BuOK supporté réagissait souvent très différemment du t. BuOK en solution ; des mécanismes réactionnels inhabituels pour cette base ont aussi été rencontrés et explicités.

L'utilisation du t. BuOK supporté pour la synthèse de systèmes très instables à température ordinaire est commencée. Les résultats obtenus sont très prometteurs mais ne feront pas l'objet de ce présent travail.

PARTIE EXPERIMENTALE

APPAREILLAGES ET
SUPPORTS SOLIDES

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés à l'aide de deux appareils Varian A 60 ou T 60 dans CCl_4 ou CDCl_3 en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne sauf spécification contraire ; la position des signaux est donnée en δ (ppm).

Les spectres I.R. ont été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 157 G. (symbolisme : FF, bande très forte ; F bande forte ; m, bande moyenne ; f, bande faible ; ff, bande très faible).

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil de type Riber 10 - 10 seuls sont donnés les pics dont le pourcentage (noté entre parenthèse) est supérieur ou égal à 20.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE DANS LE PREMIER CHAPITRE

L'appareillage est dans son ensemble constitué de deux parties principales : un réacteur et une ligne de vide.

Le réacteur utilisé est de conception générale semblable à celui décrit par De Mayo et Bloch⁽¹¹⁾. Le tube de thermolyse a été modifié pour y introduire facilement le support solide et le bloquer.

Le four, un cylindre en laiton entouré d'un tube de cuivre (réfrigérant), possède une jauge pirani permettant de mesurer la pression.

L'extrémité supérieure du four est constituée d'un disque métallique sur lequel sont fixées les connections reliées au thermocouple : une bride de serrage permet de recevoir le tube interne et assure l'étanchéité.

L'extrémité inférieure du four est constituée aussi d'un disque métallique fixé par l'intermédiaire d'un joint torique à une pièce en verre munie d'une entrée (introduction du solvant) reliée elle-même au Dewar dans lequel les produits sont recueillis.

L'étanchéité entre les disques métalliques et le four est assurée par les joints toriques.

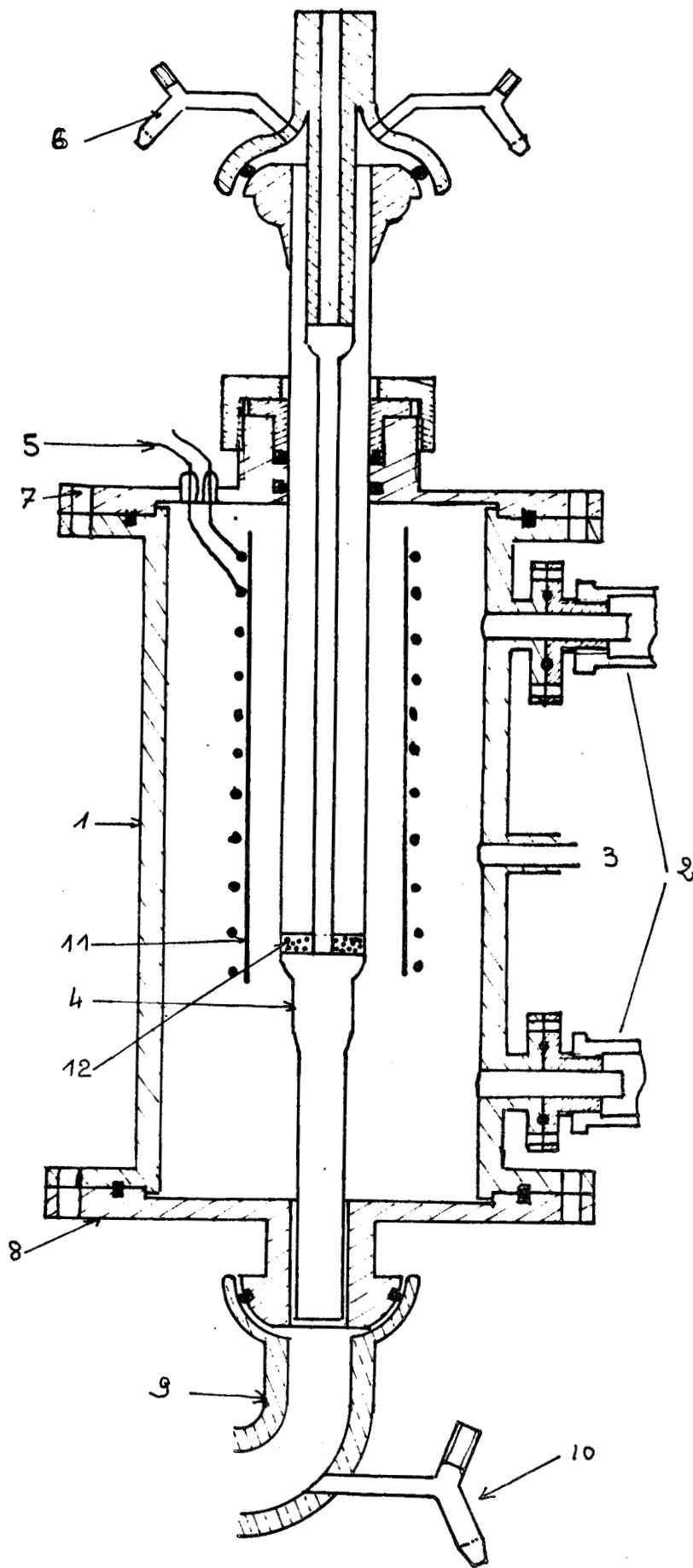
Le tube interne est un cylindre en pyrex (25 mm de diamètre et 450 mm de longueur) terminé par une partie plus fine, son chauffage s'effectuant à l'aide d'une résistance enroulée autour d'une enveloppe en porcelaine. Un fritté interne bloque le support solide et l'échantillon est introduit au moyen d'une valve microfuite.

Les schémas I et II suivants donnent les détails de l'ensemble de l'appareillage.

PREMIER REACTEUR

- 1 enveloppe métallique du four
- 2 fenêtre de flash thermolyse
- 3 jauge Pirani
- 4 tube interne
- 5 connections reliées au thermocouple
- 6 valve microfuite pour l'introduction de l'échantillon
- 7 disque métallique supérieur
- 8 disque métallique inférieur
- 9 pièce en verre reliée au Dewar
- 10 valve microfuite servant à l'introduction du solvant
- 11 résistance chauffante
- 12 fritté

SCHEMA I



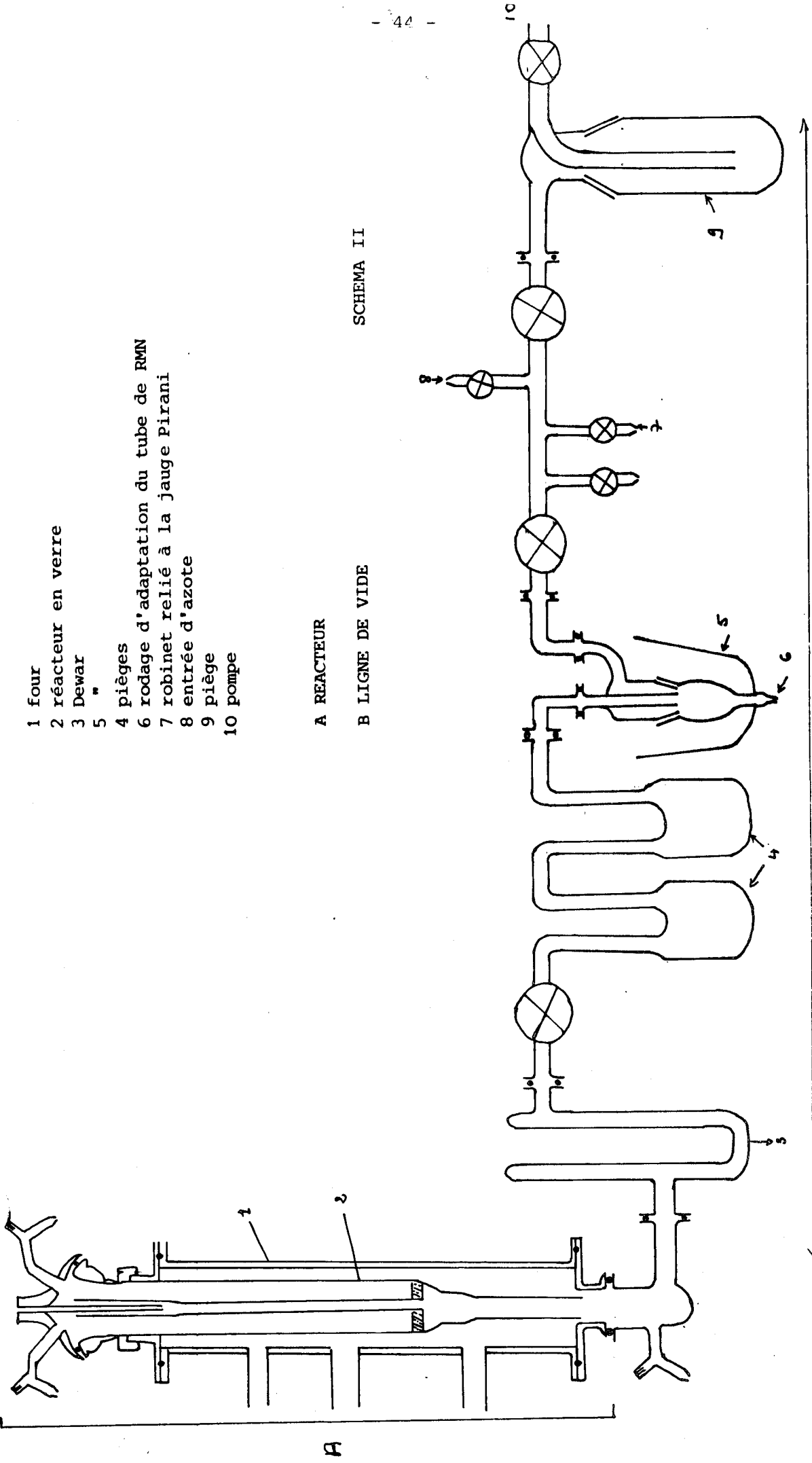
ENSEMBLE DE L'APPAREILLAGE

- 1 four
- 2 réacteur en verre
- 3 Dewar
- 5 piéges
- 4 piéges
- 6 rodage d'adaptation du tube de RMN
- 7 robinet relié à la jauge Pirani
- 8 entrée d'azote
- 9 piège
- 10 pompe

A REACTEUR

B LIGNE DE VIDE

SCHEMA II



a) Essai type

On introduit environ 15 g de base solide et on dégaze sous haut vide à 200° C jusqu'à ce que la pression interne atteigne $2,10^{-2}$ torr. Les temps d'introduction du substrat sont variables (de 15 mm à 1 h) et peuvent être réglés par chauffage ou refroidissement de l'échantillon.

Pour des réactions analytiques, on introduit lentement environ 100 µl du substrat qui passent sous forme de vapeur sur la base chauffée à la température indiquée, le produit sortant étant condensé sur le doigt froid. On transvase le produit formé par réchauffement du Dewar dans le tube de RMN solidaire de la rampe à vide refroidi dans l'air liquide. On revient à pression normale en introduisant de l'azote sec : l'échantillon est alors prêt pour l'analyse (RMN, IR).

b) Préparation de la soude et de la potasse supportées sur silice

A une suspension de 20 g ($1,3.10^{-3}$ eq/g) de silice dans le tétrahydrofurane on ajoute une solution de 4,16 g (0,104 mole) de soude dans 15 ml d'eau (ou 5,84 g de potasse) à température ordinaire. Après 1 h. d'agitation on distille le tétrahydrofurane et l'eau sous vide et on sèche la silice sous vide 5 h. à 10^{-1} torr.

c) Préparation des alcoolates tertiaires supportés

- triéthylcarbinolate de potassium
- tertioamylate de potassium

Méthode générale

Selon la méthode de Brown (28); sous azote à une suspension de 2,16 g (54.10^{-3} eq) d'hydrure de potassium (préalablement lavé au pentane pour éliminer l'huile). dans 50 ml de tétrahydrofurane, on ajoute lentement 11,6 g (10^{-1} mole) de l'alcool tertiaire. Après 1 heure d'agitation à température ambiante,

on introduit 14 g de silice et l'agitation est maintenue durant 1 h à température ordinaire; après évaporation du solvant, le solide est séché sous vide (10^{-2} torr.)

. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE DANS LE CHAPITRE II
(TYPE D'APPAREILLAGE UTILISE LORSQUE LES ELIMINATIONS SONT
EFFECTUEES AVEC LE t. BuOK DEPOSE SUR SILICE).

La ligne de vide utilisée est celle décrite précédemment ;
seul le réacteur a été modifié.

Le tube interne a été remplacé par un tube de pyrex continu de 90 cm de longueur et 3 cm de diamètre muni de rodages sphériques aux extrémités. Le vide est assuré par les joints toriques à chaque rodage. On charge le réacteur de 75 g de silice bloquée entre deux tampons de laine de verre distants de 15 cm de chacune des extrémités. Le t. BuOK déposé sur silice est introduit dans le tube et réparti horizontalement uniformément par agitation manuelle. Il est ensuite placé horizontalement dans un four thermostaté et branché sur la ligne de vide.

Après un chauffage à 190° C pendant 5 h. afin de ralentir la formation ultérieure d'isobutène provenant de la deshydratation du terbutanol formé, le tube est rechargé du t. BuOK sublimé recueilli et de 5 g supplémentaires. Le réacteur est alors opérationnel.

Lorsque les silices sont épuisées (temps d'utilisation supérieur à 6 h de chauffage à 160° C), elles peuvent être rechargées de base (t. BuOK environ 15 g) et réutilisées directement sans conditionnement. Cette opération peut être renouvelée plusieurs fois.

Toutes les opérations de préparation et de transvasement des silices sont conduites sous azote.

a) Préparation du t.BuOK supporté sur silice

La silice (chromosorb W - 45/60 ; 75 g) préalablement deshydratée par chauffage à 800° C durant 10 h. est versée dans 300 ml de THF anhydre fraîchement distillé contenant 33 g (0.3 eq) de terbutylate soit $4 \cdot 10^{-3}$ eq/g de silice. Après un reflux d'une heure, le solvant est distillé sous forte agitation et les silices séchées sous 10^{-1} torr à 100° C pendant 5 heures sont alors prêtes à l'emploi.

PREPARATION DES

PRECURSEURS

D'OLEFINES

. PREPARATION DU DICHLORO-1,1 SPIRO [2.5] OCTANE 26

Selon la méthode décrite par Isagawa, le dichloro-1,1 spiro [2.5]octane 26 est obtenu par cyclopropanation de l'oléfine 25 par catalyse de transfert de phase utilisant la tributylamine comme catalyseur.

E₂₀ : 94° C
Rdt : 75 %

Dichloro-1,1 spiro [2.5] octane 26

RMN (CCl₄)

δ(ppm) : 1,14 (s) (2 H) ; 1,6 (signal unique) (10 H).

. PREPARATION DU CHLORO-1 SPIRO [2.5] OCTANE 27

Selon la méthode de Seyferth⁽³⁵⁾, à partir de 5 g (2,8.10⁻² mole) de dichloro-1,1 spirooctane 26 nous obtenons 2,4 g (1,7.10⁻² mole) de chloro-1 spirooctane 27

E₁₅ : 70° C
Rdt : 60 %

Chloro-1 spiro [2.5]octane 27

IR (CCl₄)

3600(f) ; 2990 (m) ; 2920 (FF) ; 2850 (FF) ; 1445 (FF) ;
1290 (F) ; 1030 (F).

RMN (CCl₄)

δ(ppm) 0,66 (multiplet) (2 H) ; 1,38 (multiplet en deux massifs) (10 H)
2,78 (multiplet) (1 H).

PREPARATION DU DIBROMO-1 SPIRO [2.5] OCTANE 28 ET DU BROMO-1 SPIRO [2.5]

OCTANE 29

La préparation de ces deux produits est identique à celle utilisée pour la préparation du dibromo-9,9 bicyclo [6.1.0] nonane 41 et du Z-bromo-9 bicyclo [6.1.0] nonane 40 a (voir p. 55).

Dibromo-1,1 spiro [2.5] octane 28

$E_{0,5}$ 87°

Rdt : 80 %

IR (CCl₄)

2940 (FF) ; 2860 (FF) ; 1455 (FF) ; 1450 (F) ; 1280 (F) ; 1200 (m) ;
1040 (F) ; 1025 (FF) ; 690 (FF).

RMN (CCl₄)

δ (ppm) 1,35 (s) (2 H) ; 1,64 (pic unique large) (10 H)

Masse : M^+ : 268 (0,3)

m/e : 82 (100) ; 67 (63) ; 54 (20) ;

41 (21) ; 39 (21) ; 27 (20).

Bromo-1 spiro [2.5] octane 29

E_{16} : 85° C

Rdt : 80 %

IR (CCl₄)

3070 (f) ; 3000 (f) ; 2940 (FF) ; 2860 (F) ; 1450 (m) ; 1290 (m) ;
1035 (m).



RMN (CCl_4)

δ (ppm) : 0,48 à 1,11 (multiplet complexe) (2 H) ; 1,44 (pic unique large) (10H)
2,74 (multiplet complexe) 1 (H).

Masse m/e

89 ; 109 (56) ; 67 (100) ; 41(26) ; 27(24).

. PREPARATION DU Z - BIS (BROMOMETHYL) -1,2 CYCLOBUTANE 32

a) Préparation du Z - bis (hydroxyméthyl) -1,2 cyclobutane 31

Selon (30) (36), par réduction de 10 g (0,079 mole) de l'anhydride cyclobutanique 30, on obtient 7,33 g (0,063 mole) du Z - bis(hydroxyméthyl) -1,2 cyclobutane 31

$E_{1,5}$: 107-108°

Rdt : 80 % (lit : 90 %)

Z - bis (hydroxyméthyl-) - 1,2 cyclobutane 31

RMN (CCl_4)

δ (ppm) 1,38 à 2,30 (multiplet complexe) (4 H) ; 2,62 (bande large) (2 H)
3,71 (multiplet complexe) (4 H) ; 4,79 (triplet) (2 H).

b) Préparation du Z - bis (bromométhyl) - 1,2 cyclobutane 32

Selon (30) ; la bromation de 7 g (0,06 mole) du diol 31 par $\text{P}(\text{Br})_3$ fournit 12,1 g (0,05 mole) du Z - bis (bromométhyl) - 1,2 cyclobutane 32

$E_{1,8}$: 71 - 73° C

Rdt : 80 % (lit ; 90 %)

Z - bis (bromomethyl) - 1,2 cyclobutane 32

IR (film)

2950 (m) ; 2860 (f) ; 1435 (f) ; 1245 (m) ; 1215 (m).

RMN (CCl₄)

δ (ppm)

1,36 à 2,50 (multiplet complexe) (4 H) ; 2,81 (signal large) (2 H) ;
3,20 à 3,73 (multiplet complexe) (4 H).

. PREPARATION DU DICHLORO - 4,9 DISPIRO [2.2.2.2.] DECANE 38

a) Préparation du diméthylène-2,5 cyclohexanediol - 1,4 34

Le diméthylène - 2,5 cyclohexanediol - 1,4 34 a été préparé selon (33,37) par réduction de 45,6 g (0,2 mole) du diester 33 par LiAlH₄ avec un rendement de 35 %.

F. 162° C (lit : 162° C)

b) Préparation du diméthylène - 2,5 bis (triméthylsiloxo) - 1,4 cyclohexane 35

A 9 g (0,06 mole) du diol 34 précédemment préparé dissous dans un excès de pyridine, on ajoute à 0° C, 20 g (0,18 mole) de chlorure de triméthylsilane. On obtient 14 g (0,05 mole) du diméthylène - 2,5 bis (triméthylsiloxo) - 1,4 cyclohexane 35

Diméthylène - 2,5 bis (triméthylsiloxo) - 1,4 cyclohexane 35

IR(film)

3090 (f) ; 2990 (m) ; 2960 (F) ; 2900 (m) ; 2850 (m) ;

1660 (F) ; 1440 (m) ; 1395 (F) ; 1370 (m) ; 1250 (FF) ; 1110 (FF) ;

970 (F) ; 950 (FF) ; 900 (FF) ; 840 (FF).

RMN (CCl_4 + CHCl_3)
4 3

δ (ppm)

0,25 (s) (18 H) ; 2,32 (multiplet complexe) (4 H) ; 4,02 (multiplet complexe) (2 H) ; 4,97 (deux signaux larges symétriques) (4 H).

c) Préparation du bis (triméthylsiloxyle) - 4,9 dispiro [2.2.2.2.]
décane 36

La cyclopropanation du diène 35 (12 g - 0,04 mole) effectuée
selon (39) conduit à 8,7 g (0,028 mole) du bis (triméthylsiloxyle) - 4,9
dispiro [2.2.2.2.] 36

Rdt : 70 %

Bis (triméthylsiloxyle) - 4,9 dispiro [2.2.2.2.] 36

IR (CCl_4)

3090 (M) ; 3000 (F) ; 2600 (F) ; 2850 (F) ; 1375 (m) ; 1250 (FF) ;
1015 (F) ; 965 (F) ; 950 (F).

RMN (CCl_4) ; CHCl_3 référence interne)

0,24 (s) (18H) ; 0,71 (multiplet) (4H) ; 1,17 à 2,12 (multiplet complexe)
(4 H) ; 3,83 (multiplet) (2 H).

d) Préparation du dispiro [2.2.2.2.] décanediol - 4,9 37

On régénère le diol en portant 8 g (0,025 mole) du dispirodécane 36
au reflux du méthanol durant 2 h. On obtient ainsi 3,8 g (0,022 mole) du
dispiro [2.2.2.2.] décanediol - 4,9 cristallisé : F. 218°

Rdt : 90 %

Dispiro [2.2.2.2.] décanediol - 4,9 37

RMN (Pyridine)

0,316 (multiplet) (4H) ; 4,05 (multiplet) (2H) ; 5,34 (s) (2 H).

IR (Nujol) 3065 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ cyclopropaniques).

e) Préparation du dichloro - 4,9 dispiro [2.2.2.2.] décane 38

A une solution de 2,04 g (10^{-2} mole) de dispiro [2.2.2.2.] decanediol - 4,9 37 dans 15 ml de CCl_4 , on ajoute lentement à température ordinaire 1,55 g ($1,3 \cdot 10^{-2}$ mole) de chlorure de thionyle. Après l'addition on chauffe pendant 30 mn à 50°C . Les solvants et le chlorure de thionyle en excès sont éliminés sous vide et le résidu cristallisé. On obtient : 0,82 g (42 %) de dichloro - 4 g dispiro [2.2.2.2.] decane 38

IR (CCl_4)

3090 (m) ; 3010 (F) ; 2950 (FF) ; 2900 (F) ; 1425 (FF) ;
1245 (FF) ; 900 (FF).

RMN (CCl_4)

0,02 à 1,45 (multiplet complexe) (8H) ; 1,78 (multiplet) (4 H) ;
3,56 (triplet) (2 H) ($J \approx 3,5 \text{ cps}$).

. PREPARATION DU DIBROMO - 9,9 BICYCLO [6.1.0] NONANE 41

La procédure décrite par Isagawa⁽³⁴⁾ pour la préparation du dichlorocyclopropane a été suivie.

Pour obtenir un rendement suffisant avec le bromoforme, nous avons modifié la réaction en augmentant la concentration de la solution de KOH, la température et le pourcentage du catalyseur (tributylamine).

Au mélange préalablement porté à $\approx 60^\circ \text{C}$ de 44 g (0,4 mole) de cyclooctène, de 307 g (1,22 mole) de bromoforme et de 0,700 ml de tributylamine on ajoute sous agitation en dix minutes une solution de 100 g (2,5 mole) de soude dans 175 ml d'eau.

Après 3 h d'agitation à 70° - 80° C, la solution est reprise à l'éther (3 x 100 ml) puis lavée plusieurs fois. Les phases organiques réunies sont séchées et le solvant évaporé. On obtient par distillation 58 g du dibromo - 9,9 bicyclo [6.1.0] nonane 41

$E_{0,8}$: 109° C

Rdt : 52 %

Dibromo - 9,9 bicyclo [6.1.0] nonane 41

IR (film)

2930 (F) ; 2860 (F) ; 1470 (F) ; 1450 (m) ; 1165 (m) ;
860 (m) ; 820 (m) ; 765 (F) ; 715 (m).

RMN (CCl₄)

δ (ppm) 0,90 à 2,36 (signal très large)

- PREPARATION DU Z - BROMO - 9 BICYCLO [6.1.0.] NONANE 40a

a) Préparation de l'hydrure de tributylétain

A une suspension de 12 g (0,32 mole) de LiAlH₄ dans 500 ml d'éther anhydre, on ajoute lentement et sous azote à température ambiante 98 g (0,35 mole) de Cl(Bu)₃Sn dans 100 ml d'éther. On porte la solution au reflux durant 5 h puis on refroidit à 0° C et on ajoute 1 g (7,7.10⁻³ mole) de quinoléine et avec précaution 24 ml d'eau.

Après filtration sous azote et séchage, le produit est distillé.

$E_{0,8}$: 84 - 85° C

Rdt : 78 %

b) Préparation du Z - bromo - 9 bicyclo [6.1.0] nonane 40a

Cet halogénure a été préparé selon la méthode de Seyferth (35)

A 14 g (0,05 mole) de dibromo-9,9 - bicyclo [6.1.0] nonane on ajoute goutte à goutte avec agitation et sous azote 14,6 g (0,05 mole) d'hydrure de tributylétain fraîchement préparé.

Après distillation nous obtenons essentiellement le composé Z souillé à 10 % du composé E. La stéréochimie est confirmée par le spectre de RMN (Pour une séparation et identification des isomères pur voir p.56).

$E_{O,13}$: 40 - 42° C

Rdt : 88 % (lit. 84 %)

Z - bromo - 9 bicyclo [6.1.0.] nonane 40a

IR (film)

2930 (F) ; 2860 (F) ; 1470 (F) ; 1450 (m) ; 1255 (F) ;

RMN (CCl₄)

0,75 à 2,36 (multiplet complexe) (14 H) ; 3,17 (triplet) (1 H)
(J ≈ 7,5 cps)

Masse

m/e : M⁺208

123 (37) ; 81 (100) ; 79 (21) ; 67 (60) ; 55 (31) ; 53 (32) ;
41 (84).

PREPARATION DU E - BROMO - 9 BICYCLO [6.1.0] NONANE 40b

méthode a

A une suspension de 2,28 g (0,05 mole) de LiAlH₄ dans 80 ml d'éther anhydre, on ajoute lentement 14 g (0,05 mole) de dibromo - 9,9 bicyclononane 41 et on laisse à reflux toute la nuit. Après hydrolyse sous azote avec 4 ml (0,3 mole)

d'eau et extraction, on évapore le solvant et le produit est distillé. On obtient 9 g de produit brut (bons rendements mais réaction partielle).

$E_{0,2 \text{ mm}} = 68^\circ - 70^\circ \text{ C}$

Le produit distillé est analysé en CPV préparative; il se montre composé du Z - bromo - 9 bicyclo [6.1.0.] nonane 40a (0,6 %) (temps de rétention 12 mn), du E. bromo - 9 bicyclo [6.1.0] nonane 40b (18 %) (temps de rétention 16 mn) et de l'halogénure n'ayant pas réagit 76 % (temps de rétention 24 mn).

Une seconde distillation ($F_{0,12} 62^\circ \text{ C}$) permet d'obtenir le mélange des isomères E et Z pratiquement pur en proportion respective 16 - 84 % séparés en CPV (colonne PDGS 20 % - four 120° C)

Z - bromo - 9 bicyclo [6.1.0] nonane 40a

Pour la description de ce produit voir partie expérimentale p.55

E - bromo - 9 bicyclo [6.1.0] nonane 40b

RMN (CCl_4)

δ 0,9 - 1,33 (multiplet) (5 H) ; 1,33 à 1,9 (multiplet) (7 H) ;
1,9 à 2,4 (multiplet) (3 H).

RMN (benzène)

δ 0,7 à 2 (multiplet) (14 H) ; 2,08 (triplet) (1 H) ($J = 3,5 \text{ cps}$)

Masse

m/e : 123 (51) ; 81 (100) ; 79 (33) ; 67 (69) ; 55 (40) ; 53 (35) ;
41 (90).

méthode b

Selon ⁽⁴⁵⁾, à une suspension de NaH (1,8 g, $75 \cdot 10^{-3}$ mole) dans 50 ml de THF on additionne en 1 h l'alcool t. amylique (2,2 g, $25 \cdot 10^{-3}$ mole) puis on chauffe deux heures au reflux. On ajoute ensuite goutte à goutte à température ambiante 7 g ($25 \cdot 10^{-3}$ mole) de dibromocyclononane 41 puis on remet au reflux durant 7 h. Après extraction et distillation ($E_{12} = 64^\circ \text{C}$) on obtient un mélange d'isomères E et Z en proportions respectives 53 et 47%. Pour l'isolation et la caractérisation des produits, voir préparation précédente.

REACTION DE DESHYDROHALOGENATION

- DESCRIPTION DES MANIPULATIONS

- ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS

- DESCRIPTION DE LA MANIPULATION TYPE

L'halogénure d'alkyle est introduit sous vide (pompe à diffusion : pression effective dans le tube 2.10^{-2} torr) très lentement et régulièrement à l'aide d'une microvanne s'il est volatil ou par évaporation lente par chauffage au bain d'air de la totalité de l'halogénure introduit en une seule fois à l'entrée du tube à l'aide d'une seringue s'il est plus lourd. Les produits formés sont immédiatement piégés à la sortie du réacteur, les différents pièges de la rampe à vide permettant pour des produits légers la séparation du t.butanol de l'oléfine formée. Les purifications analytiques se font à l'aide d'un aerograph A-700.

- DESHYDROHALOGENATION DU BROMOCYCLOPROPANE

Deux essais ont été réalisés :

- un essai analytique
- un essai préparatif

a) essai analytique

L'introduction des 40 μ l de bromocyclopropane est faite à l'aide d'une microvanne en ayant soin de refroidir l'échantillon, ralentissant ainsi le passage de l'halogénure sur un support solide chauffé à 160° C sous une pression de 2.10^{-2} torr.

L'analyse du produit brut par RMN montre la présence du cyclopropène 6, du t.butanol du bromure de départ (< 10 %) et d'un d'isobutène (< 5 %). Le rendement en cyclopropène (75 %) est calculé sur la base du t-butanol formé dans la réaction.

Cyclopropène 6

IR (CCl₄) $\nu_{C=C}$: 1635 (f)

RMN (CCl₄)

δ (ppm) : 0,98 (multiplet)(4 H) ; 7,01 (multiplet)(2 H)

b) essai préparatif et caractérisation du cyclopropène 6 par son adduit avec le cyclopentadiène : le tricyclooctène.

On introduit sous 2.10^{-1} torr 6 g (4.10^{-3} mole) de bromocyclopropane en 6 h sur le support solide chauffé à 160° C. Le t.butanol formé et le bromocyclopropane n'ayant pas réagi sont piégés dans un mélange carboglace acétone et le cyclopropène condensé avec 6 ml de cyclopentadiène fraîchement distillé. La solution est laissée 5 h à 0° C puis le cyclopentadiène en excès est distillé et l'adduit, le tricyclooctène isolé et identifié (29)

. Le produit est purifié par CPV (colonne Apiezon 15 %, four : 130°).

Tricyclooctène

Rendement 14 % (calculé à partir du bromocyclopropane)

IR (CCl₄)

3050 (F) ; 2950 (F) ; 2880 (F) ; 1620 (ff) ; 1335 (F) ; 1050 (m) ; 910 (m)

RMN (CCl₄)

δ (ppm) : 0,18 à 0,82 (multiplet)(2 H) ; 1,15 à 1,92 (multiplet complexe en deux massifs)(4 H) ; 2,72 (signal large)(2 H) ; 5,77 (multiplet)(2 H).

- DESHYDROHALOGENATION DU CHLORO - 1 SPIRO [2.5] OCTANE 27 ET DU BROMO - 1

SPIRO [2.5] OCTANE 29.

a) Deshydrohalogénéation du chloro - 1 spiro [2.5] octane 27 à 160° C

L'introduction des 80 µl de chlorure est faite à l'aide d'une seringue et le produit passe lentement sur le support solide à 160° C sans chauffage préalable en 1/2 h. Un essai de séparation de l'oléfine, du t.butanol et du produit de départ par un mélange carboglace-acétone ne donne pas de résultats satisfaisants (volatilité comparable des produits). Le produit est analysé et nous obtenons une transformation partielle (≈ 40 %) mais sans produit de réarrangement.

b) Deshydrohalogénéation du bromo - 1 spiro [2.5] octane 29 à 160° C

Selon la procédure récemment décrite l'introduction de 80 µl du bromure 29 à 160° C fournit avec un taux de transformation supérieur à 90 % le spiro [2.5] octène - 1 20 sans aucun réarrangement (voir spectre de RMN ci-dessus).

c) Deshydrohalogénéation du bromo - 1 spiro [2.5] octane 29 à 180° C

L'augmentation de la température entraîne une transformation totale mais en plus de l'oléfine attendue, nous obtenons un produit de réarrangement ; la séparation se fait par CPV (colonne SE 30 (3 m) four à 30° C). Les deux oléfines obtenues sont le spiro [2.5] octène - 1 (temps de rétention 3 mn) identifié par les spectres IR, RMN et masse et le produit d'ouverture le vinyl - 1 - cyclohexène (temps de rétention 5 mn) identifié par comparaison avec des spectres d'échantillons authentiques.

1. Spiro [2.5] octène - 1 20

IR (CCl₄)

3700 (f) ; 2926 (FF) ; 2856 (FF) ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1626 (F) ; 1446 (FF).

RMN (CCl₄)

δ (ppm) : 1,41 (multiplet complexe) (12 H) ; 7,52 (S) (2 H).

Masse : m/e

M⁺ : 108 (26) ; 93 (61) ; 91 (31) ; 79 (100) ; 77 (35) ; 39 (21).

2. Vinyl-1 cyclohexène 48

IR (CCl₄)

3316 (m) ; 3091 (F) ; 3036 (F) ; 3004 (F) ; 2926 (FF) ;
2856 (FF) ; 2236 (FF) ; 1641 (FF) ; 1606 (FF) ; (1448) (F) ;
1436 (F) ; 1136 (F) ; 986 (FF) ; 916 (F) ; 894 (FF).

RMN (CCl₄)

δ (ppm) : 1,33 à 2,33 (deux multiplets complexes) (8 H) ;
4,70 à 5,18 (multiplet complexe) (2 H) ; 5,69 (signal large) (1 H) ;
6 à 6,60 (multiplet complexe) (1 H).

Masse m/e

M⁺ : 108 (26) ; 93 (67) ; 91 (37) ; 80 (23) ; 79 (100) ;
77 (45) ; 27 (25).

- DESHYDROHALOGENATION DU BIS (BROMOMETHYL) - 1,2 CYCLOBUTANE 21

La deshydrohalogénéation du bis (bromométhyl) - 1,2 cyclobutane a été conduite selon la technique générale décrite précédemment. Deux essais seront ici présentés : un essai analytique sur 40 μ l à 90° C et un essai préparatif sur 180 μ l à 140° C.

a) essai analytique (température 90°)

L'introduction est faite directement à l'entrée du tube dans la partie non chauffée et l'halogénure est distillé au bain d'air ($\approx 50^\circ \text{C}$). Le dibromo (40 μl) distille en 20 mn environ et passe dans le réacteur chauffé à 90°C . Le produit brut analysé en RMN montre la présence de t.butanol et de l'oléfine attendue : le diméthylène - 1,2 cyclobutane caractérisé et identifié par comparaison avec les spectres d'un échantillon authentique ⁽³⁰⁾.

Diméthylène - 1,2 cyclobutane 22

Rdt = 80 % (calculé par comparaison avec le t.butanol formé)

δ (ppm) : 2,60 (multiplet non résolu) (4 H) ; 4,62 (signal unique large) (2 H).

Masse

m/e : 80 (97) ; 79 (91) ; 77 (80) ; 53 (22) ; 52 (100) ; 51(77) ; 50 (55) ; 40 (21) ; 39 (84) ; 27 (34).

b) essai préparatif (température 140°)

On introduit 180 μl du bis (bromométhyl) - 1,2 cyclobutane 21 dans le réacteur sous une pression 10^{-1} torr à une température de 140°C pendant 1 h et on élimine le t.butanol en le piégeant dans un bain de carboglace-acétone dans l'un des pièges de la ligne de vide. On obtient 100 μl (soit un rendement global de 80 %) d'un mélange qui passé en CPV sur colonne de 4 m AGPS à 80°C est composé de deux produits, le diméthylène - 1,2 cyclobutane 22 (60 %) (temps de rétention : 9 mn) et le méthylène - 2 cyclopentène 39 (40 %) (temps de rétention : 10 mn), ce dernier identifié par comparaison avec les spectres d'échantillons authentiques ⁽⁴⁰⁾.

1. Diméthylène - 1,2 cyclobutène 22

Spectres précédemment décrits.

2. Méthylène - 2 cyclopentène - 39

RMN (CCl₄)

δ(ppm) : 2,5 (multiplet) (4 H) ; 4,80 (multiplet) (2 H) ;
6,10 (multiplet) (2 H).

Masse

m/e : 80 (100) ; 77 (77) ; 51 (28) ; 28 (47).

Remarque : Pour la deshydrohalogénéation du bis (bromométhyl) - 1,2 cyclobutane la réaction débute à 80° C. A partir de 100° C, le produit se réarrange en méthylène - 2 cyclopentène dont les quantités atteignent 40 % à 140° C.

- DESHYDROHALOGENATION DU DICHLORO - 4, 9 DISPIRO [2.2.2.2] DECANE 38

Le dichloro 38 étant cristallisé, nous procédons pour l'introduction de la façon suivante : l'échantillon (8 mg) est déposé sur une spatule en verre dans la partie non chauffée du réacteur lors du remplissage de celui-ci. Lorsque le réacteur est thermostaté à la température de travail (120° C) on y enfonce la spatule et les produits sont recueillis sur un doigt froid comme précédemment et analysés. Le produit brut se montre composé du diène 24 attendu et de deux oléfines non identifiées (< 10 %) et du t.butanol. Après purification en CPV (colonne SE 30, 6 m ; four 190°), on obtient 1,5 mg (28 %) de dispiro [2.2.2.2.] decadiène - 4, 9 24 identifié par comparaison avec la littérature ⁽³²⁾.

Dispiro [2.2.2.2.] décadiène - 4, 9 24

F. 119° C (lit. 119°) ⁽³²⁾

IR (CCl₄)

3070 (m) ; 3000 (F) ; 2940 (m) ; 1420 (m) ; 1245 (m) ;
1040 (m) ; 975 (F) ; 925 (FF).

RMN (CCl₄)

δ(ppm) ; 0,68 (signal unique) (8 H) ; 4,82 (signal unique) (4 H)

Masse : M^+ 132 (26)

m/e : 117 (100) ; 116 (22) ; 115 (31) ; 105 (21) ;

103 (26) ; 91 (67) ; 78 (37) ; 77 (54) ; 65 (21) ; 63 (31) ;

51 (28) ; 50 (28).

- DESHYDROHALOGENATION DU BROMO - 9 BICYCLO [6.1.0] NONANE 40a

Le mode opératoire d' introduction est celui utilisé pour des composés lourds ; introduction de l'échantillon dans la partie froide du réacteur au moyen d'une seringue puis chauffage au bain d'air (50° C) pour la distillation.

Pour le Z - bromo - 9 bicyclo [6.1.0] nonane 40a deux essais seront présentés :

- un essai analytique
- un essai préparatif

a) essai analytique

On introduit en 1/2 h 100 μ l du bromononane dans le réacteur à 160° C et sous une pression de $2 \cdot 10^{-2}$ torr. Le produit brut analysé montre en plus du t.butanol la présence d'un mélange de trois oléfines dont les pourcentages relatifs sont ; 2 %, 12 %, 86 %. Leur purification et leur identification seront effectuées par l'essai préparatif suivant.

b) essai préparatif

On introduit en 1 h 30 (300 μ l) de Z- bromo - 9 bicyclo [6.1.0] nonane 40a (pureté > 88 %) sur le support à 160° et sous une pression de 10^{-2} torr. Le produit brut obtenu est passé en CPV sur colonne de chromatographie préparative (colonne SE 30 6 m 20 %). On obtient trois oléfines en proportions respectives ; 3 %, 12 % et 85 % qui s'avèrent être, après comparaison avec des échantillons authentiques^{(47) (48)}.

- le bicyclo [6.1.0] nonane-2 (temps de rétention 12 mn)
- le bicyclo [6.1.0.] nonane-1 (" " " 14 mn)
- le cyclononadiène - 1,2 (" " " 17 mn)

- Bicyclo [6.1.0.] nonène - 2 42

RMN (CCl₄)

δ(ppm) ; 0,3 à 2,7 (multiplet) (12 H) ; 6,2 à 6,8 (multiplet) (2 H)

Masse : M⁺ 122 (11)

M/e : 93 (37) ; 81 (46) ; 80 (59) ; 79 (100) ; 77 (39) ;
54 (21) ; 53 (23) ; 41 (31) ; 39 (37) ; 27 (32) ;

- Bicyclo [6.1.0] nonène - 1 ; 43

IR (CCl₄)

3040 (f) ; 2980 (F) ; 2930 (FF) ; 2860 (FF) ; 1455 (F) ; 1010 (m) ;
950 (m).

RMN (CCl₄)

δ(ppm) 0,3 à 2,5 (multiplet) (13 H) ; 5,8 (multiplet) (1 H)

Masse :

M/e :

107 (20) ; 94 (27) ; 93 (40) ; 91 (33) ; 81 (24) ; 80 (31) ;
79 (100) ; 77 (37) ; 67 (33) ; 53 (28) ; 41 (35) ; 39 (39) ; 27 (35)

- Cyclononadiène - 1,2 44

Produit majoritaire et d'identification facile d'après le spectre de RMN et par comparaison avec les spectres infrarouges des échantillons authentiques⁽⁴⁸⁾.

IR (film)

2930 (FF) ; 2860 (F) ; $\nu_{C=C}$ 1965 (m) ; 1455 (F) ; 850 (F).

RMN (CCl₄)

δ(ppm) (1,1 à 2,50) (multiplet) (12 H) ; 5,20 (signal large unique) (2 H)

Masse

m/e : 93 (30) ; 91 (21) ; 81 (33) ; 80 (48) ; 79 (100) ;
77 529) ; 41 (24) ; 39 (30) ; 27 (24).

- DESHYDROHALOGENATION DU DIBROMO - 9,9 BICYCLO [6.1.0.] CYCLONONANE 41

Selon la procédure précédente, deux essais seront présentés ; un essai analytique puis un essai préparatif.

a) essai analytique (température 110° C)

150 µl de dibromo sont introduits en 1/2 h (P : $2 \cdot 10^{-1}$ torr)

Le produit brut obtenu, analysé en CPV se montre composé d'au moins sept produits dont les essais d'identification sont décrits dans la manipulation préparative.

b) essai préparatif (température 110° C)

A 110° C et sous $2 \cdot 10^{-1}$ torr, on introduit en 6 h,8 g du dibromo - 9,9-bicyclo [6.1.0] cyclononane 41. Le mélange réactionnel obtenu est distillé sous vide partiel sans chauffage et avec précaution pour éliminer le t.butanol. Par CPV préparative (colonne SE 30 , 6 m à 10 %) nous recueillons les produits correspondants aux sept pics. On vérifie la pureté de chacun des produits obtenus par CPV analytique (colonne SE 30 à 3 % 2 m 10) couplée au spectromètre de masse et on en détermine les impuretés éventuelles.

Parmi les sept produits obtenus, nous ne décrivons ici que les trois produits dont nous avons sans ambiguïté déterminé la structure. Pour les autres, des preuves de structure supplémentaires (par exemple l'hydrogénation catalytique) sont nécessaires. Ces compléments ne seront pas décrits dans ce travail.

- Bicyclo [6.1.0] nonadiène - 1,7 48

Voir description du produit partie théorique p. 36

- Cyclononadiène - 1,2 44

Voir description de ce produit p. 65

- Z - bromo - 9 bicyclo [6.1.0] nonane 40a

Voir description de ce produit p. 55

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Voir par exemple l'excellente revue de J.L. RIPOLL, A. ROUESSAC et F. ROUESSAC, Tetrahedron reports N° 45.
- (2) Pour une revue, voir R.H. SHAPIRO, Organic reaction 23 p. 405 John WILEY. New York.
- (3) Voir par exemple O.L. CHAPMAN et J.P. LEROUX J. Am. Chem. Soc. 100, 282 (1978).
- (4) T.H. CHAN, Accounts Chem. Res. 10, 442 (1977).
- (5) G. SZEIMIES, J. HARNISCH, O. BAUMGÄRTEL J. Am. Chem. Soc. 99, 5184 (1977).
- (6) E.A. DORKO J. Am. Chem. Soc. 87, 5520 (1965).
- (7) I. MOCHIDA, I.I. TAKE, Y. SAITO et Y. YONEDA J. Org. Chem. 32, 3894 (1967).
- (8) I. MOCHIDA J. Catal. 30, 226 (1973).
- (9) P.J. STANG Chem. Rev. 78, 383 (1978).
- (10) a K.L. ERICKSON et S.B. GORDON J. Org. Chem. 38, 1431 (1973).
b M.J. TREMELLING, S.P. HOPPER et J.A. EVANS Tetrahedron Letters 1153 (1976).

- (11) R. BLOCH et P. de MAYO
Bull. Soc. Chim. 2036 (1972).
- (12) H.O. HOUSE et R.W. BASHE
J. Org. Chem. 30, 2942 (1965).
- (13) R. JOLY, J. WARNANT, G. NOMINE et D. BERTIN
Bull. Soc. Chim 366 (1958).
- (14) R.P. HOLYSZ
J. Am. Chem. Soc. 75, 4432 (1953).
- (15) W.J. BRADY
Synthesis 415 (1971).
- (16) L. GHOSEZ, R. MONTAIGNE, A. ROUSSEL, H. VANLIERDE et P. MOLLET
Tetrahedron 27, 615 (1971).
- (17) The Chemistry of amino group, p. 48, Saul Patai
Interscience Publishers.
- (18) R.F. BORCH et A.I. HASSID
J. Org. Chem. 37, 1673 (1972).
- (19) Organic Syntheses Vol. IV p. 348,
J. WILEY New York.
- (20) O.L. CHAPMAN
Congrès des petits cycles et liaisons activées - Louvain la Neuve (1976)
- (21) K. ISOMURA, M. OKADA et H. TANIGUCHI
Tetrahedron Letters 4073 (1969).
- (22) R.G. FORD
J. Am. Chem. Soc. 99, 2389 (1977).

- (23) A. HASSNER et R.J. ISBISTER
R.B. GREENWALD, J.T. KLUG et E.C. TAYLOR
Tetrahedron 25, 1637 (1969).
- (24) Les intermédiaires 9 et 10 ont été détectés par d'autres méthodes (utilisation d'un cryostat à queue tournante et RMN à basse température notamment). La présentation et la discussion de ces résultats ne fera pas l'objet de ce présent travail.
- (25) K.B. WIBERG et W.T. BARTLEY
J. Am. Chem. Soc. 82, 6375 (1960).
- (26) Travail effectué au laboratoire par J.M. DENIS
Résultats non publiés.
- (27) D.E. PEARSON et C.A. BUCHLER
Chemical reviews 74, 45 (1974).
- (28) C.A. BROWN
Synthesis 427 (1974).
- (29) a G.L. CLOSS et K.O. KRANTZ
J. Org. Chem. 31, 638(1966).
- b Advances in Alicyclic Chemistry
Vol. 1 page 69.
- (30) A.T. BLOMQUIST et J.A. VERDOL
J. Am. Chem. Soc. 77, 1806 (1955).
- (31) W.E. DOERING et W.R. DOLBIER
J. Am. Chem. Soc. 89, 4534 (1967).
- (32) TAKASHI TSUJI, TOHRU SHIBATA, YUTAKA HIENUKI et SHINYA NISHIDA
J. Am. Chem. Soc. 100, 1806 (1978).

- (33) TAKASHI TSUJI et SHINYA NISHIDA
J. Am. Chem. Soc. 96, 3649 (1974).
- (34) KAKUZO ISAGAWA, YOSHIKAZU KIMURA et SUNDO KWON
J. Org. Chem. 39, 3171 (1974).
- (35) D. SEYFERTH, H. YAMASAKI et D. L. ALLESTON
J. Org. Chem. 28, 703 (1963).
- (36) N.L. ALLINGER, M. NAKAZAKI et V. ZALKOW
J. Am. Chem. Soc. 81, 4074 (1959).
- (37) A.S. DREIDING et J.A. HARTMAN
J. Am. Chem. Soc. 75, 938 (1953).
- (38) La séquence de préparation de 34 décrite par TAKASHI a été modifiée :
le diol 34 étant peu soluble son blocage en diéther silanique 35
permet d'améliorer sensiblement le rendement de la cyclopropanation.
(C. GIRARD et J.M. CONIA Communication personnelle)
A. de MEYERE,
Tetrahedron Letters 6, 381 (1975).
- (39) J.M. DENIS, C. GIRARD et J.M. CONIA
Synthesis 549 (1972).
- (40) T.C. SHIELDS, W.E. BILLUPS et A. R. LEPLEY
J. Am. Chem. Soc. 90, 4749 (1968).
- (41) W.R. DOLBIER, J. et J.H. ALONSO
J.C.S. Chem. Comm 394 (1973).
- (42) P. De MAYO
Molecular rearrangements Part 1 J. WILEY
- (43) C.D. GUTSHE et D. REDMORE
Advances in Alicyclic Chemistry
Supplement 1 Academic Press.

- (44) C.L. OSBORN, T.C. SHIELDS, B.A. SHOULDERS, C.G. CARDENAS et P.D. GARDNER
Chem. et Ind. 345 (1965).
- (45) J. MOREAU et P. CAUBERE
Tetrahedron 27, 5741 (1971).
- (46) C.W. JEFFORD, D. KIRKPATRICK et F. DELAY
J. Am. Chem. Soc. 94, 8905 (1972).
- (47) C.L. OSBORN, J.C. SHIELDS, B.A. SHOULDERS, J.F. KRAUSE, H.V. CORTEZ
et P.D. GARDNER
J. Am. Chem. Soc. 87, 3158 (1965).
- (48) P.D. GARDNER et MUNISAMAPPA NARAYANA
J. Org. Chem. 26, 3518 (1961).
- (49) W.R. MOORE et R.C. BERTELSON
J. Org. Chem. 27, 4182 (1962).
- (50) M.SVOBODA, J. HAPALA et J. ZAVADA
Tetrahedron Letters 265 (1972).
- (51) W.E. BILLUPS, B.A. BAKER, W.Y. CHOW, K.H. LEAVELL et E.S. LEWIS
J. Org. Chem. 40, 1702 (1975).
- (52) G. KOBRICHT
Ang. Chem. 12, 464 (1973).
- (53) J.F. LIEBMAN et A. GREENBERG
Chemical reviews 76, 311 (1976).
- (54) R. BLOCH, P. Le PERCHEC et J.M. CONIA
Ang. Chim. 9, 798 (1970).
- (55) M.J. TREMELLING, S.P. HUPPER et J. QUIRK
Tetrahedron Letters 3119 (1977).

(56) N. NEWCOMB, T. SEIDEL et M.B. Mc PHERSON
J. Am. Chem. Soc. 101, 777 (1979).

(57) N. KORNBLUM
Ang. Chem. 14, 734 (1975).

