

## ACTION DES ALCOXYTRIALKYLÉTAINS SUR LES ESTERS D'ÉNOLS: LE PROBLÈME DE L'OBTENTION DE COMPOSÉS C- OU O-STANNIQUES

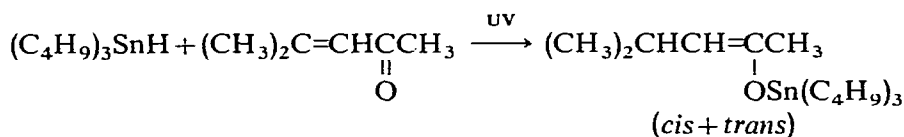
MICHEL PEREYRE, BERNARD BELLEGARDE, JACQUELINE MENDELSON ET JACQUES VALADE

Laboratoire de Chimie Organique, Laboratoire de Chimie des composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. et Faculté des Sciences de Bordeaux 33, Talence (France).

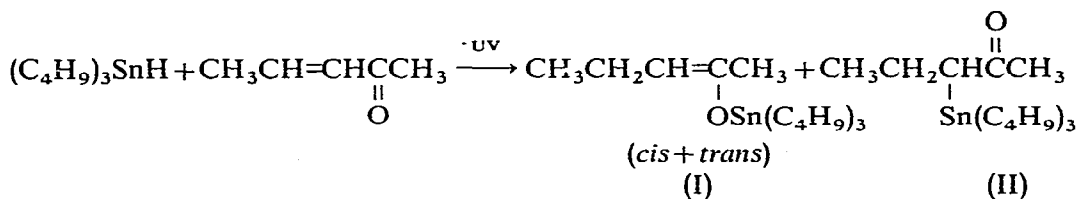
(Reçu le 14 juin 1967)

### INTRODUCTION

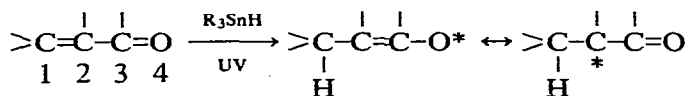
Lors de récents travaux, nous avons montré que les hydrures organostanniques  $R_3SnH$  réagissent sur des composés fonctionnels  $\alpha$ -éthyléniques tels que les cétones  $\alpha$ -éthyléniques, par l'intermédiaire des pôles 1-4 du système conjugué<sup>1</sup>. C'est ainsi que l'irradiation ultraviolette d'un mélange d'hydruire de tributylétain et d'oxyde de mésityle conduit à un dérivé d'addition de structure énoxystannique:



Dans certains cas cependant, on isole un mélange d'isomères C- et O-stanniques, par exemple pour la méthylpropénylcétone:



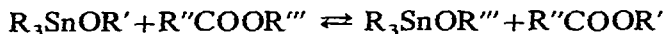
La présence de cétone  $\alpha$ -stannique est surprenante a priori; dans l'hypothèse d'une addition sur la partie oléfinique nos conditions expérimentales font plutôt attendre une fixation en  $\beta$  du carbonyle<sup>2</sup>; nous avons donc proposé un mécanisme faisant intervenir l'action du stannane en position 1 du système conjugué et conduisant à un intermédiaire radicalaire du type énoate:



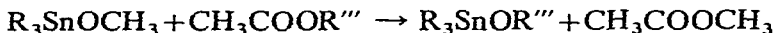
La participation de l'une ou l'autre de ces formes limites rend bien compte de la présence éventuelle des deux composés isomères O- et C-stanniques isolés<sup>1</sup>.

D'autre part, nous avons étudié au laboratoire l'action des alcoxytriorgano-

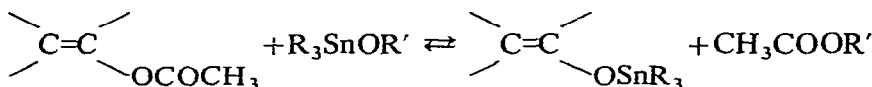
étains sur les esters organiques et montré qu'il en résulte une transalcoxylation<sup>3</sup>,



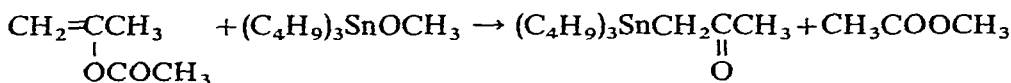
l'équilibre étant facilement déplacé par distillation de l'ester  $R''COOR'$ , pour  $R'$  et  $R''$  convenablement choisis, par exemple:



Nous avons envisagé d'étendre cette réaction au cas des esters d'énols, devant obtenir ainsi, par une autre voie, des produits identiques à ceux de la réaction des hydrures d'étain sur les cétones  $\alpha$ -éthyléniques:



A l'encontre de cette hypothèse, il faut signaler que Nesmeyanov et ses collaborateurs<sup>4</sup> avaient rapporté l'obtention de cétones  $\alpha$ -stanniques par action d'alcoxytriarylétaïns sur les acétates d'isopropényle et de cyclohexényle, par exemple:



Malgré ce résultat, en apparence contradictoire, nous avons entrepris des recherches sur les réactions des alcoxytriorganoétaïns avec des esters d'énols<sup>1,5</sup>. Nous avons d'ailleurs montré que si la réaction dans le cas de l'acétate d'isopropényle est confirmée, il n'en est rien de celle faisant intervenir l'acétate de cyclohexényle.

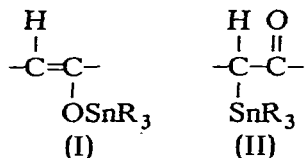
Nous rapportons les résultats relatifs à la transalcoxylation de toute une série d'esters d'énols, à l'étude de la structure des composés obtenus et de leur mécanisme de formation.

Nous avons utilisé essentiellement le méthoxytributylétaïn pour les raisons données ci-dessus.

Après avoir décrit les techniques qui nous ont permis la détermination des structures C- et O-stanniques isomères et, le cas échéant, leur dosage, nous discuterons les résultats obtenus et envisagerons leur interprétation.

#### DÉTERMINATION DES STRUCTURES

Le problème de l'établissement des structures des produits formés revient à déterminer la présence des isomères (I) ou (II), ou de leur mélange.



Cette détermination n'est pas possible en considérant seulement des arguments chimiques. En effet, la liaison Sn-C en  $\alpha$  du carbonyle (structure II) est bien connue pour sa fragilité et est clivée par de très nombreux agents polaires<sup>4,6</sup>. On peut également observer des réactions aux bornes du système constitué par la liaison étain-carbone

et le carbonyle cétonique<sup>7,8</sup> (conjugaison  $\sigma-\pi$ )<sup>9</sup>. De cette manière, les produits de scission obtenus seront exactement les mêmes que ceux qui proviendraient d'une action sur le chaînon SnOC de la structure (I)<sup>3,10</sup>. C'est le cas notamment des réactions avec les acides organiques, les halogénures d'acide, l'eau, les halogénosilanes, les acides minéraux, etc.

Dans ces conditions, il est nécessaire d'envisager la résolution de ce problème par les voies physicochimiques, en particulier spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

### Spectrographie infrarouge

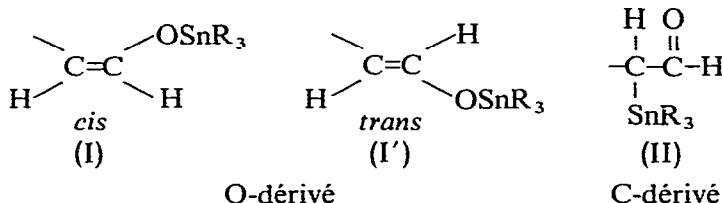
Les structures isomères (I) et (II) pourront être différenciées dans trois régions spectrales :

- (1) De 3100 à 3000  $\text{cm}^{-1}$ , vibrations  $\nu(\text{C-H})$  dues aux protons reliés au carbone éthylénique (dans I).
- (2) De 1730 à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , où l'on trouve  $\nu(\text{C=O})$  et  $\nu(\text{C=C})$ . On sait que la vibration  $\nu(\text{C=O})$  d'une cétone  $\alpha$ -stannique est fortement abaissée<sup>4</sup>, et par conséquent la différenciation immédiate entre  $\nu(\text{C=C})$  et  $\nu(\text{C=O})$  est délicate. Cependant, si l'on enregistre le spectre du produit en solution dans un solvant susceptible de créer une association donneur-accepteur avec le groupe carbonyle, la fréquence  $\nu(\text{C=O})$  de (II) doit être abaissée alors que  $\nu(\text{C=C})$  ne subit pas de variation sensible.
- (3) De 1250 à 900  $\text{cm}^{-1}$ , région des vibrations  $\nu_a(\text{SnOC})$ , dont la caractérisation sera facilitée par abaissement de fréquence dans un solvant donneur de proton<sup>11</sup>.

### Résonance magnétique nucléaire

Deux cas peuvent se présenter :

- (1) Dérivés C- ou O-stanniques obtenus à partir des esters d'énols d'aldéhydes.



Nous sommes ici devant un cas particulièrement simple à résoudre par RMN. L'examen du spectre dans la région d'absorption des protons aldéhydiques permettra d'observer la présence éventuelle d'isomère (II). De plus, il sera très facile de distinguer les structures (I) et (I') dans la région d'absorption des protons éthyléniques (valeurs des déplacements chimiques et des couplages).

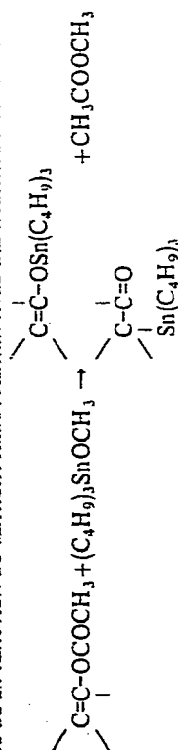
L'intégration des différents signaux permet une bonne approximation des pourcentages respectifs de chaque constituant.

- (2) Dérivés C- ou O-stanniques obtenus à partir des esters d'énols de cétones.

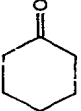
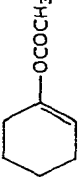
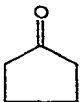
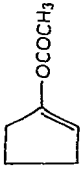
Les esters d'énols que nous avons envisagés possèdent la structure générale  $\text{RCH}=\text{CR}'\text{OCOCH}_3$ . Nous conviendrons, par analogie avec le cas des esters d'énols d'aldéhydes où  $\text{R}'=\text{H}$ , d'appeler *cis* le dérivé pour lequel H et R' sont du même côté de la liaison oléfinique; nous appliquerons la même convention aux composés énoxystanniques qui en dérivent :

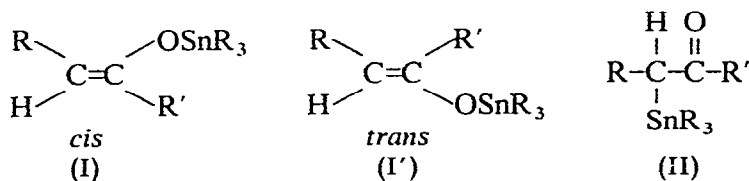
TABLEAU I

RÉSULTATS DE LA RÉACTION DU MÉTHOXYTRINITUYÉTAIN AVEC DES ACÉTATES D'ÉNOIS DE CÉTONES OU D'ALDÉHYDES



	Cétone ou aldéhyde	Acétate d'énol de départ	Rendement (%) produit stannique	Composition (%)		% cis-trans O-dérivé
				C-dérivé	O-dérivé	
(I)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCCH}_3)$	79	100		
(II)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{OCCH}_3)$ <i>cis</i>	44	77	23	0-100
(III)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{OCCH}_3)\text{CH}_3$ <i>cis</i>	57	30	70	25-75
(IV)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OCCH}_3)$ <i>cis</i>	65	25	75	10-90
(V)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{OCCH}_3)\text{CH}_3$ <i>trans</i>	56	25	75	10-90
(VI)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{OCCH}_3)$ <i>cis</i>	60		100	20-80
(VII)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{OCCH}_3)\text{CH}_3$ <i>trans</i>	73	100	100	20-80

(VIII)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ <i>cis</i>	48	97	50-50
(IX)	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{OCH}_3)_2$	52	75	25
(X)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	51	78	22
(XI)			35	100	
(XII)			37	57	43
(XIII)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$ <i>cis+trans</i>	49	100	60-40
(XIV)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{O})\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$	40	100	
(XV)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$ <i>cis</i>		100	43-57
(XVI)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$ <i>trans</i>	38	100	43-57
(XVII)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHOC}(\text{O})\text{CH}_3$ <i>cis+trans</i>	63	100	59-41



De la même manière que précédemment, les formes O-stanniques seront détectées par le signal du proton éthylénique. Cependant, dans ce cas, l'attribution d'une structure *cis* ou *trans* ne sera pas aussi facile. Il n'est en effet pas possible de considérer les couplages secondaires (avec les protons de R') qui sont trop faibles et du même ordre de grandeur; seule la valeur du déplacement chimique du proton éthylénique apportera une indication. Dans le cas d'esters ou d'éthers d'énols correspondant aux structures (I) et (I') (SnR<sub>3</sub> remplacé par COR ou R), on sait que, le plus souvent, le déplacement chimique d'un proton éthylénique "trans" est supérieur à celui de son homologue dans la structure "cis"<sup>12,13</sup>. Dans les cas semblables qui nous occupent en série organométallique, il nous semble logique de supposer qu'il en sera de même.

En ce qui concerne la présence éventuelle du C-dérivé, nous serons amenés à envisager une mesure indirecte dans plusieurs cas; en effet, il est souvent difficile de distinguer la présence de protons en α du carbonyle qui absorbent dans une région encombrée par l'important massif des groupes butyles liés à l'étain. Il ne sera possible de les repérer avec précision que dans quelques cas seulement: en particulier quand le pourcentage de C-dérivé est élevé.

Nous nous contenterons souvent d'observer la présence de la forme C-stannique sur le spectre infrarouge et d'évaluer sa participation grâce à la RMN. Il suffit pour cela, de réaliser l'intégration des protons éthyléniques par rapport à une quantité connue d'un étalon interne (benzène). Le rapport des valeurs ainsi obtenues correspond au pourcentage de forme O-stannique et le complément à la participation du C-isomère. Néanmoins, une telle mesure est rendue incertaine en particulier par l'extrême facilité d'hydrolyse des produits étudiés.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

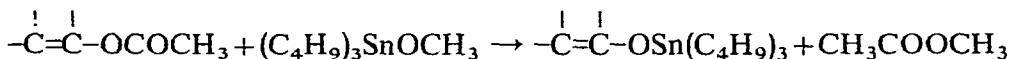
Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les résultats obtenus après réaction du méthoxytributylétain avec les acétates d'énols de cétones ou d'aldéhydes étudiés.

L'examen de ce tableau entraîne un certain nombre de constatations. Tout d'abord, si l'on considère les esters d'énols déjà envisagés [(I) et (XI)], qui, selon les auteurs russes, conduisaient à des dérivés C-stanniques, on constate que nos résultats concordent en ce qui concerne l'acétate d'isopropényle (I), mais il en va tout autrement pour l'acétate de cyclohexényle (XI). Dans ce dernier cas, en effet, nous observons uniquement la formation de dérivé énoxystannique (O-dérivé). Il faut remarquer que la publication initiale n'apporte de preuves physicochimiques de structure que dans le cas de l'acétate d'isopropényle<sup>4</sup>.

D'une manière générale, on remarque que dans nos conditions expérimentales, les esters d'énols de cétones conduisent à un mélange de dérivés C- et O-stanniques. Il existe cependant quelques cas limites où l'on observe la seule formation de l'un ou l'autre de ces isomères. Par contre, pour les esters d'énols d'aldéhydes la forme énoxy-

stannique est seule obtenue: une récente publication de Lutsenko et ses collaborateurs<sup>14</sup> vient de confirmer nos résultats pour certains de ces aldéhydes.

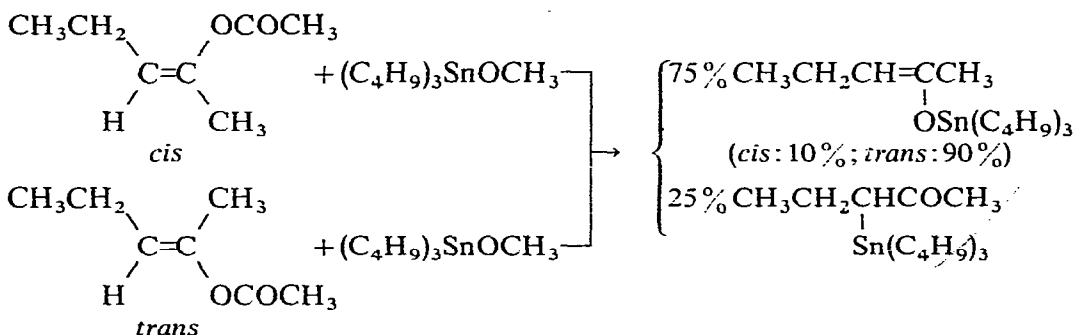
Il est logique de penser que l'obtention du O-dérivé provient de l'échange de fonctions au cours de la réaction de transalcoxylation entre le méthoxytributylétain et l'ester d'énol de départ:



Faut-il envisager la superposition d'un autre type de réaction pour interpréter la formation du C-dérivé? Cela ne semble pas nécessaire et nous allons montrer que la réaction de transalcoxylation passe par une étape susceptible d'entraîner la formation, à certaines conditions, des composés des deux types.

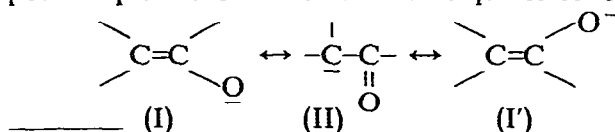
Quand on utilise un ester d'énol de structure géométrique définie (*cis* ou *trans*), on constate que la stéréochimie n'est pas conservée au niveau du composé stannique obtenu.

C'est le cas des exemples (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (XV) et (XVI). De plus, si l'on compare les couples d'isomères géométriques (IV) et (V), (VI) et (VII), (XV) et (XVI), on constate que les proportions des différents isomères obtenus sont identiques quelle que soit la structure géométrique de l'ester d'énol initial. En particulier:



Il faut remarquer également qu'une preuve complémentaire de l'échange des fonctions est apportée, par les essais (IV) et (V); en effet, dans ces deux cas, nous avons étudié la structure des esters d'énols récupérés en fin de réaction: on obtient alors un mélange des deux isomères *cis* et *trans* (les conditions expérimentales et en particulier de température, ne peuvent pas être tenues pour responsables d'une telle isomérisation).

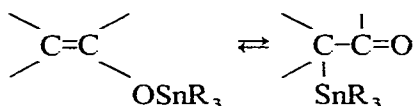
Il ne fait alors aucun doute que la réaction d'échange conduisant à un dérivé énoxylé a lieu à travers un intermédiaire ionique. L'ion, libéré sous forme d'énolate, possède plusieurs structures limites qui ne conservent pas la stéréochimie initiale\*:



\* En fait, étant donné la polarité du milieu réactionnel, il ne s'agit certainement pas d'une espèce ionique libre mais plutôt d'une paire d'ions ainsi que nous l'a suggéré le Dr. W. Drenth (Utrecht) que nous tenons à remercier. Néanmoins, pour des raisons de commodité d'écriture, nous continuerons de représenter l'intermédiaire réactionnel comme un ion libre.

Il est logique que, dans ces conditions, partant d'un ester d'énol de structure géométrique fixée (*cis* ou *trans*), on observe un O-dérivé de géométrie modifiée par l'intervention des structures intermédiaires (I) et (I'). La perte de stéréochimie au niveau de la double liaison de l'énolate nécessite le passage par la forme carbanion (II). Il est normal d'attendre, dans certains cas, la participation de cette structure à la réaction. C'est elle qui conduit au dérivé C-stannique. A l'aide de ce schéma simple, il n'est pas nécessaire d'introduire un mécanisme particulier pour la formation de ce dernier composé et on peut en déduire que la seule réaction qui intervient, quels que soient les produits obtenus, est la réaction de transalcoxylation.

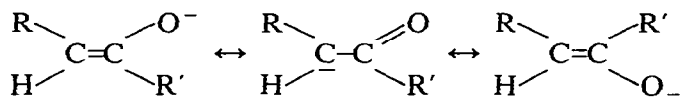
On peut se demander enfin si un équilibre n'est pas susceptible d'intervenir entre les deux structures, indépendamment de la réaction de transalcoxylation proprement dite, aboutissant en fait à une métallotropie,



Nous avons infirmé cette hypothèse au moyen du mélange de C- et O-dérivés obtenus à partir de l'acétate d'énol de la pinacoline (IX). Les spectres infrarouges et RMN ont été enregistrés à différentes températures, l'équilibre précédent, s'il existe, devant être vraisemblablement sensible à toute variation thermique. Entre  $-15^\circ$  et  $+60^\circ$  par infrarouge, et entre  $-35^\circ$  et  $+120^\circ$  par RMN, nous n'avons observé aucune variation dans la composition du mélange initial : ceci nous permet de penser que nous sommes en présence d'un mélange des deux formes et non d'une métallotropie postérieure à la formation de l'une d'entre elles.

#### Essai d'interprétation des résultats expérimentaux

Il paraît normal de penser que les effets électroniques et surtout stériques des différents substituants de la double liaison énolique vont avoir un rôle important dans la stabilisation préférentielle des formes de l'intermédiaire :



Les résultats que nous avons observés semblent permettre de dégager quelques règles simples :

- (1) Il paraît logique d'attendre la forme O-stannique, étant donné les électronégativités des éléments oxygène et étain en présence. Cependant, la tendance à former des liaisons métal-oxygène n'est pas absolue : on isole des dérivés C-stanniques avec certains esters d'énols de cétones.
- (2) On constate de plus que la forme C-stannique intervient particulièrement pour les esters d'énols dans lesquels R est un hydrogène ou un groupe peu volumineux.

Il est possible de classer les cas examinés par groupes de molécules ayant une analogie de comportement. Nous envisagerons successivement l'interprétation des réactions observées pour les esters d'énols dérivant de :

- (1) acétone (I), pinacoline (IX), acétophénone (X)
- (2) éthylméthylcétone (II), diéthylcétone (III), méthylpropylcétone (IV) et (V), isobutylméthylcétone (VI) et (VII), diisobutylcétone (VIII)



(3) cyclohexanone (XI), cyclopentanone (XII)

(4) butanal (XIII), méthyl-2 propanal (XIV), méthyl-2 butanal (XV) et (XVI), heptanal (XVII).

(1) *Acétone, pinacolone, acétophénone*. Pour l'acétate d'énol de l'acétone (I), nous avons vérifié que seul le C-dérivé se forme. Dans le cas des acétates d'énols de l'acétophénone et de la pinacolone, on obtient, à côté du C-dérivé, respectivement 22 et 25 % d'isomère énoxystannique.

La justification du cas de l'ester d'énol de l'acétone paraît liée à plusieurs facteurs, notamment :

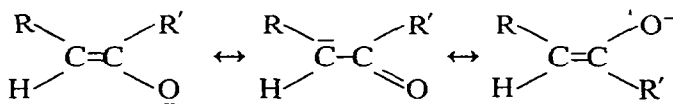
- (a) Empêchement stérique minimum ( $R = H, R' = CH_3$ ) qui ne limite pas la formation d'une liaison Sn-C.
- (b) La stabilisation vraisemblable de la forme cétone  $\alpha$ -stannique obtenue, que ne présenterait pas l'isomère O-substitué; la présence des doublets de l'oxygène du carbonyle en  $\alpha$  de l'atome d'étain peut conduire en effet à la formation d'un complexe donneur-accepteur interne. Ce fait est très compatible avec la tendance de l'atome d'étain à la pentacoordination. Cette hypothèse est justifiée par l'abaissement considérable de la fréquence  $\nu(C=O)$  et confirmée par des arguments tirés des travaux par effet Mössbauer dus à Gol'danskii<sup>15</sup>. On sait d'autre part que la cétone siliciée homologue présente le même type d'association<sup>16</sup>.

En ce qui concerne les dérivés de l'acétophénone (X) et de la pinacolone (IX), on peut supposer que la taille de  $R'$  ( $C_6H_5$  et  $(CH_3)_3C$ ) limite l'établissement de la liaison étain-carbone à partir de la forme (I) :



Cette influence doit également s'exercer dans le même sens sur la participation de la forme (B) mais l'effet en sera moins marqué car la liaison C-O éloigne le groupe attaquant du reste de la molécule. Dans ces deux cas, il paraît donc normal d'observer une diminution du pourcentage de dérivé C-stannique.

(2) *Éthylméthylcétone, diéthylcétone, méthylpropylcétone, isobutylméthylcétone, diisobutylcétone*. Contrairement à la série précédente, R est ici différent de H. On conçoit que la taille de R joue un rôle très important. L'approche du groupe stannique sur le carbone de la forme carbonylée sera d'autant plus difficile que R sera volumineux :



- (a) Si R est de taille moyenne, par exemple  $CH_3$  [(II) et (III)] ou  $C_2H_5$  [(IV) et (V)], la présence de ce substituant va défavoriser la forme C- au profit de l'isomère O-stannique. De plus, comme nous l'avons vu plus haut, la taille du groupe  $R'$  contribue à accentuer cet effet. On constate en effet une augmentation du pourcentage de la forme O-stannique en envisageant successivement les esters d'énols dérivés de :

	R	R'	O-dérivé %
Éthylméthylcétone	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	23
Diéthylcétone	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70
Méthylpropylcétone	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	75

(b) Si R est assez volumineux, par exemple (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH [(VI), (VII), (VIII)], sa taille gêne considérablement l'établissement d'une liaison étain-carbone: il est normal, dans ces conditions, que seul un O-dérivé soit isolé.

(3) *Cyclopentanone, cyclohexanone*. L'ester d'énol de la cyclopentanone conduit à un mélange de C- et O-dérivé, celui de la cyclohexanone par contre, exclusivement à du O-dérivé. L'observation des modèles moléculaires paraît devoir justifier ce résultat: il semble que l'interaction du cycle en C<sub>6</sub> avec le groupe stannique défavorise le C-dérivé à la différence du cycle en C<sub>5</sub>.

(4) *Butanal, méthyl-2 propanal, méthyl-2 butanal, heptanal*. Dans ce cas, seules les structures O-stanniques sont obtenues:

(a) Avec le méthyl-2 propanal (XIV), la formation d'aldéhyde  $\alpha$ -stannique est fortement improbable car elle nécessiterait l'établissement d'une liaison entre l'étain et un carbone déjà porteur de deux groupes méthyles, donc particulièrement encombré.

(b) Dans le cas du méthyl-2 butanal, nous nous trouvons devant une situation analogue à celle des esters d'énols de l'isobutylméthylcétone; au niveau de l'intermédiaire réactionnel, le groupement R volumineux (isopropyle) défavorise la formation d'aldéhyde  $\alpha$ -stannique et il est normal de n'observer qu'une O-stannylation.

(c) En ce qui concerne le butanal et l'heptanal, nous sommes en présence de cas semblables à ceux de la série: éthylméthylcétone, diéthylcétone, méthylpropylcétone, isobutylméthylcétone et diisobutylcétone.

Les groupes C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> sont relativement volumineux et par conséquent doivent défavoriser le C-dérivé. De plus, à la différence du cas des cétones  $\alpha$ -stanniques, un éventuel aldéhyde  $\alpha$ -stannique est certainement moins stabilisé par coordination interne du fait de la basicité plus faible de l'oxygène du carbonyle. Ces facteurs sont en faveur de la formation exclusive de O-dérivé.

Il aurait été intéressant de compléter ces considérations en envisageant les produits de transalcoxylation de l'acétate de vinyle. Dans ce cas, en effet, R=R'=H, il n'y a plus gêne stérique au niveau du carbone et une telle structure est favorable à l'établissement d'une liaison étain-carbone. Malheureusement nos essais, ainsi que ceux d'autres auteurs<sup>4</sup>, ont été infructueux.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactions de transalcoxylation et les manipulations des produits stanniques en vue des études structurales, ont été effectuées en évitant soigneusement toute trace d'humidité. Les rendements rapportés sont dans tous les cas établis à partir de produits distillés et purs.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en solution dans le tétrachlorure de carbone et le chloroforme sur un appareil Leitz équipé des différentes optiques correspondant aux régions spectrales envisagées. En ce qui concerne les spectres RMN, nous avons utilisé un appareil Varian A 60 fonctionnant à 60 mégacycles; les spectres des dérivés stanniques ont été enregistrés en liquide pur avec le tétra-

méthylsilane comme référence interne.

Le chromatographe préparatif en phase gazeuse utilisé a été l'appareil Beckman "Mégachrom G.C. 100" (six colonnes en parallèle; remplissage Apiezon J sur Firebrick; gaz vecteur: hélium).

*Préparation des esters d'énols*

*Ester (I)*. Produit commercial rectifié avant usage.

*Esters (II), (VIII), (X), (XI)*. Action du cétène sur la cétone correspondante en présence de traces d'acide sulfurique<sup>17</sup>. Dans le cas où plusieurs isomères (*cis*, *trans*, isomère de position de la liaison oléfinique) sont présents, le produit désiré a été séparé très facilement par chromatographie en phase gazeuse.

*Esters (III), (IX), (XII)*. Transestérification de l'acétate d'isopropényle (I) au moyen de la cétone correspondante en milieu acide<sup>18</sup>. Les isomères *cis* et *trans* (III) ont été séparés par chromatographie préparative.

*Esters (XIII), (XIV), (XVII)*. Action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde correspondant en présence d'acétate de potassium<sup>19,20</sup>.

*Esters (VI), (VII)*. A partir du cétène et de l'isobutylméthylcétone, on obtient un mélange de (VI) (85%), (VII) (8%) et de l'ester d'énol isomère de position (énolisation du côté du groupe méthyle: 7%). (VI) est obtenu pur par chromatographie préparative mais (VII) ne peut être isolé de cette façon. La scission par le chlorure d'acétyle du dérivé d'addition en 1-4 de l'hydrure de tributylétain sur l'oxyde de mésityle<sup>1</sup> conduit à un mélange de (VI) (34%) et (VII) (66%) d'où (VII) est facilement extrait par chromatographie préparative.

*Esters (IV), (V)*. La réaction du cétène sur la méthylpropylcétone conduit à: (IV) (46%), (V) (26%), isomère de position (28%). (V) peut être séparé facilement par chromatographie préparative de ce mélange. (IV) est obtenu pur après chromatographie préparative d'un mélange de (IV) (50%) et (V) (50%) provenant de la réaction du chlorure d'acétyle avec les dérivés C- et O-stanniques obtenus par addition de l'hydrure de tributylétain sur la méthylpropénylcétone<sup>1</sup>.

*Esters (XV), (XVI)*. Ils sont obtenus par réaction du chlorure d'acétyle avec les dérivés énoxystanniques provenant de l'addition en 1-4 de l'hydrure de tributylétain sur la diméthylacroleïne<sup>1</sup>. Le mélange de (XV) et (XVI) est séparé par chromatographie.

*Réaction des esters d'énols avec le méthoxytributylétain.*

Dans tous les cas, l'expérience a été conduite de la manière suivante: on mélange le méthoxytributylétain et l'ester d'énol directement dans un appareil à distiller protégé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium. On chauffe lentement pour distiller l'acétate de méthyle formé. Après avoir éliminé l'excès d'ester d'énol, on sépare le produit stannique attendu.

Il faut noter que, dans la plupart des cas, les rendements en produits purs sont fortement abaissés par la présence d'acétate de tributylétain très difficile à séparer. Ce produit parasite peut provenir, soit de la réaction du méthoxytributylétain avec l'acide acétique accompagnant l'acétate d'énol utilisé, soit de l'action de l'ester lui-même sur l'oxyde de tributylétain contenu dans le méthoxytributylétain et provenant de son hydrolyse<sup>2</sup>.

Dans le Tableau 2 sont consignées les quantités des réactifs utilisés et des produits obtenus, ainsi que les caractéristiques physiques et les analyses de ces derniers.

TABLEAU 2  
RÉACTIFS UTILISÉS ET CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS OBTENUS

Acétate d'étain ( $\theta$ )	$(C_4H_9)_3SnOCH_3$		Stannique obtenu		Eb. (° C/mmHg)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Analyse, trouvé (calculé) (%)				
	(mole)	( $\theta$ )	(%)	( $\theta$ )				C	H	Sn		
(I)	8	0,080	20	0,062	17	79	132/1,9	1,4863	1,1316	51,50(51,87)	9,18( 9,22)	34,59(34,29)
(II)	7	0,061	18,5	0,057	9,2	44	115/0,8	1,4820	1,1152	52,83(53,18)	9,27( 9,41)	32,77(32,96)
(III)	6,2	0,048	15	0,046	11,6	57	121-3/0,8	1,4808	1,1084	54,33(54,40)	9,35( 9,60)	32,09(31,73)
(IV)	3,6	0,028	7,5	0,023	5,7	65	117-8/0,3	1,4808	1,0936			31,73(32,04)
(V)	6,2	0,048	12,5	0,039	8,2	56	122-3/0,4	1,4818	1,0918			31,99(32,04)
(VI)	7	0,049	15,5	0,048	11,2	60	122-3/0,4	1,4749	1,0786			31,15(30,59)
(VII)	4,5	0,032	10	0,031	8,8	73	154-5/5,5	1,4745	1,0801			30,64(30,59)
(VIII)	9,2	0,049	15	0,046	9,6	48	145-6/2	1,4732	1,0441	58,56(58,47)	10,21(10,20)	27,66(27,61)
(IX)	5,2	0,036	11,3	0,035	7,2	52	118/0,3	1,4811	1,0840	55,38(55,52)	9,69( 9,77)	30,43(30,60)
(X)	5,2	0,032	10	0,031	6,5	51	138/0,7	1,5249	1,1514	58,51(58,68)	8,40( 8,31)	29,23(29,09)
(XI)	9	0,064	19,7	0,061	8,2	35	146-8/1,3	1,4942	1,1324	56,07(55,81)	9,23( 9,30)	30,32(30,75)
(XII)	10	0,079	23	0,071	9,8	37	144-6/1,4	1,4930	1,1397	54,23(54,69)	9,14( 9,11)	32,12(31,90)
(XIII)	5,3	0,046	14,1	0,044	8,1	49	119-21/0,6	1,4802	1,0950	52,96(53,18)	9,28( 9,42)	32,58(32,96)
(XIV)	4,7	0,041	13	0,040	6	40	104-6/0,7	1,4812	1,0960	53,07(53,18)	9,53( 9,42)	32,67(32,96)
(XV)	0,6	0,005	1,3	0,004	<sup>a</sup>							
(XVI)	4	0,031	9	0,028	3,8	38	143-4/3	1,4790	1,0929			31,42(31,73)
(XVII)	8,5	0,054	16,4	0,051	13	63	142/0,8	1,4797	1,0710	56,61(56,57)	9,96( 9,92)	29,42(29,53)

<sup>a</sup> Les caractéristiques des produits obtenus lors de cet essai n'ont pas été déterminées. Nous nous sommes contentés, après élimination de l'acétate de méthyle, d'enregistrer les spectres infrarouge et RMN du mélange brut.

## Caractérisation physicochimique des produits obtenus

Les principales caractéristiques des spectres infrarouges et de résonance magnétique des produits obtenus par transalcoxylation des esters d'énols sont rassemblées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

SPECTRES IR ET RMN DES PRODUITS STANNIQUES OBTENUS PAR TRANSALCOXYLATION DES ESTERS D'ÉNOLS

Les valeurs des fréquences infrarouges sont exprimées en nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ); pour la résonance magnétique nucléaire, les déplacements chimiques sont mesurés en parties par million (ppm) par rapport au TMS ( $\delta = 0$ ) et les constantes de couplage en cycles par seconde (cps).

Ester d'énol de départ	Infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ )				Résonance magnétique nucléaire, $\delta$ (ppm)		
	$\nu(\text{C-H})$ 	$\nu(\text{C=O})^a$	$\nu(\text{C=C})^b$	$\nu_a(\text{SnOC})^c$	$\text{C=C-H}^e$ 	$\text{CH}_3\text{C}-$    O	$-\text{CCH}_2\text{Sn}\equiv$    O
(I)		1676				1.96	2.28
(II)	3020	1675	1659 (1654) <sup>c</sup>		4.24 Q; J 6	1.90	
(III)	3025	1675	1655 (1649)		4.10 Q; J 7 4.23 Q; J 6.5		
(IV) } (V) <sup>d</sup> }		1672	1655		3.88 T; J 7 4.17 T; J 7	1.93	
(VI) } (VII) <sup>d</sup> }	3024		1648 (1655)		3.74 D; J 8.5 4.00 D; J 8		
(VIII)	3021		1642 (1648)		3.92 D; J 7.5 4.07 D; J 7		
(IX)	3107 3027	1665	1621		3.29 3.61		2.21
(X)		1650			3.96 4.54		2.84
(XI)	3022		1647	1190	4.36		
(XII)	3025	1699	1626		4.10		
(XIII)	3010		1634 (1639)	1180 (1167)	<sup>f</sup> 6.66 D; $J_c$ 5.5 6.86 D; $J_t$ 11.5 4.45 6 R; $J_c$ 5.5; J 7 4.81 6 R; $J_t$ 11.5; J 7		
(XIV)	3032		1662 (1666)	1169	6.64		
(XV) } (XVI) <sup>d</sup> }			1635 (1640)		<sup>f</sup> 6.21 D; $J_c$ 6 6.46 D; $J_t$ 12.5 3.93 4 R; $J_c$ 6; J 8 4.36 4 R; $J_t$ 12.5; J 8		
(XVII)	3015		1635 (1639)	1170	<sup>f</sup> 6.23 D; $J_c$ 6 6.36 D; $J_t$ 11.5 3.98 6 R; $J_c$ 6; J 7 4.33 6 R; $J_t$ 11.5; J 7		

<sup>a</sup> Bandes déplacées en solution dans le chloroforme. <sup>b</sup> Bandes non déplacées dans le chloroforme. <sup>c</sup> D = doublet; T = triplet; Q = quadruplet;  $J_c = J_{cis}$ ;  $J_t = J_{trans}$ ; R = raies. <sup>d</sup> Les produits obtenus à partir des isomères géométriques respectivement (IV) et (V), (VI) et (VII), (XV) et (XVI) possèdent exactement les mêmes spectres IR et RMN. <sup>e</sup> Les valeurs entre parenthèses correspondent aux fréquences d'absorption d'une épaule. <sup>f</sup> Dans le cas des composés obtenus à partir des esters d'énols d'aldéhydes, leur structure  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OSnR}_3$  permet d'observer à la fois les couplages  $J(\text{HC}=\text{CH})$  *cis* et *trans* ainsi que le couplage vicinal  $J(\text{H}_2\text{C}-\text{CH})$ .

## RÉSUMÉ

L'action d'alcoxytriorganoétains sur les esters d'énols est envisagée. La nature des produits obtenus, déterminée par spectrographies IR et RMN, dépend de l'ester utilisé.

Selon les cas, on observe la formation de composés énoxystanniques (O-dérivés), de cétones  $\alpha$ -stanniques (C-dérivés) ou même d'un mélange de ces deux structures isomères.

Ces résultats sont justifiés par un intermédiaire réactionnel de type énolate ; les effets stériques semblent déterminer la participation de ses diverses formes au bilan final.

## SUMMARY

The reaction of triorganotin alkoxides with enol esters is investigated. The structures of products are assigned on the basis of IR and NMR data and depend on the ester.

According to the cases, formation of stannylated enols (O-derivatives),  $\alpha$ -stannylated ketones (C-derivatives), or even a mixture of these two isomeric structures is observed.

An enolate-type intermediate justifies these results ; contribution of its different forms to final balance seems to be consistent with steric effects.

## RÉFÉRENCES

- 1 M. PEREYRE ET J. VALADE, *Compt. Rend.*, 260 (1965) 581 ; M. PEREYRE ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 2420 ; M. PEREYRE, Thèse Sciences, Bordeaux 1965 ; M. PEREYRE ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) 1928.
- 2 A. J. LEUSINK, Thèse, Utrecht 1966.
- 3 J. VALADE ET M. PEREYRE, *Compt. Rend.*, 254 (1962) 3693.
- 4 A. N. NESMEYANOV, I. F. LUTSENKO ET S. V. PONOMAREV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 124 (1959) 1073.
- 5 J. VALADE, M. PEREYRE, A. J. VALADE, J. MENDELSON ET B. BELLEGARDE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 2694 ; M. PEREYRE, Thèse Sciences, Bordeaux 1965 ; B. BELLEGARDE, Thèse 3<sup>e</sup> Cycle, Bordeaux 1967.
- 6 M. LESBRE ET R. BUISSON, *Bull. Soc. Chim. France*, (1957) 1204.
- 7 S. V. PONOMAREV ET I. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 34 (1964) 3450.
- 8 J. I. BAUKOV, G. S. BURLACHENKO ET I. F. LUTSENKO, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 478.
- 9 A. N. NESMEYANOV ET M. I. KABACHNIK, *Zh. Obshch. Khim.*, 25 (1955) 41.
- 10 J. C. POMMIER, M. PEREYRE ET J. VALADE, *Compt. Rend.*, 260 (1965) 6397.
- 11 A. MARCHAND, J. MENDELSON ET J. VALADE, *Compt. Rend.*, 259 (1964) 1737 ; J. MENDELSON, A. MARCHAND ET J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 25.
- 12 H. O. HOUSE ET V. KRAMAR, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3362.
- 13 N. S. BHACCA, L. F. JOHNSON ET J. N. SHOOLERY, *Varian Associates Spectra Catalog*, vol. 1, 1963.
- 14 S. V. PONOMAREV, B. G. ROGACHEV ET I. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1348.
- 15 V. I. GOL'DANSKII, *The Mössbauer effect and its applications in chemistry*, Consultants Bureau, New York 1964.
- 16 N. K. MUSKER ET G. L. LARSON, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 627.
- 17 B. H. GWYNN ET F. DEGERING, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2216.
- 18 W. M. QUATTLEBAUM JR. ET G. NOFFSINGER, *U. S. Patent 2,466,733* ; *Chem. Abstr.*, 43 (1949) 7037.
- 19 P. Z. BEDOUKIAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1325.
- 20 D. Y. CURTIN ET M. J. HORWITZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 5381.