

Preliminary communication

Sur la réactivité de composés organostanniques à liaison étain-magnésium: cétones éthyléniques

JEAN-CLAUDE LAHOURNÈRE et JACQUES VALADE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence (France).

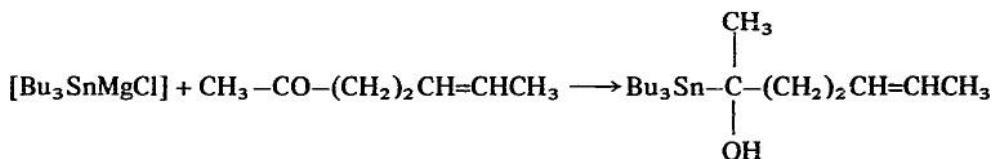
(Reçu le 15 septembre 1971)

Les composés trialkylstanniques à liaison étain-magnésium réagissent avec les dérivés carbonylés et conduisent, avec d'excellents rendements, aux α hydroxy-alkyl trialkylétains¹, réactions qui n'ont pu être observées avec des dérivés organostanniques à liaison étain-métal alcalin (Li, Na)².

Nous avons étudié les réactions pouvant intervenir entre des dérivés trialkylstanniques à liaison étain-magnésium et des composés difonctionnels tels que les cétones éthyléniques et, plus particulièrement, les cétones conjuguées.

Lorsque les deux insaturations sont assez éloignées l'une de l'autre et susceptibles de réagir indépendamment (cas des cétones γ éthyléniques), nous avons observé que seule la fonction carbonyle réagit avec le dérivé trialkylstannique à liaison étain-magnésium.

Ainsi, avec l'heptène-2 one-6, nous obtenons le (méthyl-1, hydroxy-1, hexène-4) tributylétain, suivant:



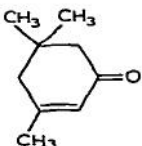
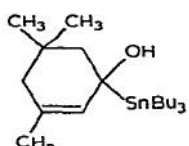
(Rdt. 75%)

Ce résultat est en accord avec les observations relatives aux systèmes oléfiniques tels que: styrène, diphényl-1, 1-éthylène, *trans* stilbène qui ne réagissent pas avec les intermédiaires à liaison étain-magnésium, contrairement à ce qui a été observé avec les composés à liaison silicium (ou germanium)-métal alcalin^{3,4}.

Dans le cas des cétones conjuguées, nous avons observé, à température ambiante et en milieu étheré, que les dérivés trialkylstanniques à liaison étain-magnésium réagissent et conduisent, après hydrolyse, suivant le cas, soit aux composés d'addition correspondant à une addition en 1,4, soit aux adduits résultant d'une addition en 1,2 sur le carbonyle.

TABLEAU 1

RÉACTION DU CHLORURE DE TRIBUTYLSTANNYLMAGNÉSIUM AVEC LES CÉTONES
 α ÉTHYLÉNIQUES

Cétone α éthylénique	Adduit organostannique obtenu	Rdt. (%)
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Bu}_3\text{Sn-CH-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \end{array}$	65
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Bu}_3\text{Sn-CH-CH}_2\text{-CO-CH}_3 \end{array}$	66
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH-CO-CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \diagup \\ \text{Bu}_3\text{Sn-C-CH=C} \\ \qquad \diagdown \\ \text{OH} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	62
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH-CO-CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \diagup \\ \text{Bu}_3\text{Sn-C-CH=C} \\ \qquad \diagdown \\ \text{OH} \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	60
		58

Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. L'examen de ce tableau nous autorise à formuler les remarques suivantes:

(1) Dans aucune de nos réactions, nous n'avons pas observé la présence simultanée de dérivés trialkylstanniques résultant d'une addition en 1,2 et en 1,4.

(2) Lorsque dans la molécule de cétone α éthylénique $\begin{array}{c} 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{>C=CH-C=O} \\ | \end{array}$

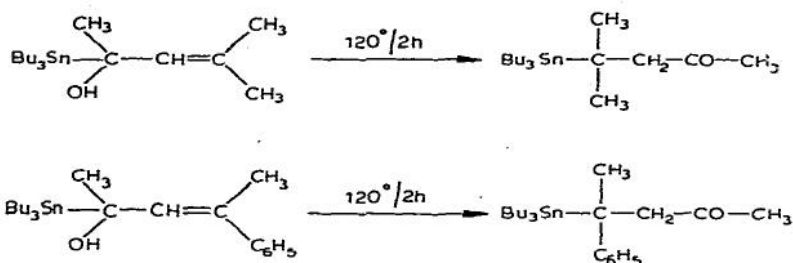
le carbone 4 porte deux substituants carbonés, nous obtenons le produit d'addition en 1,2.

Lorsque le carbone 4 est peu encombré stériquement (un seul substituant carboné), nous obtenons un (oxo-3 alkyl) tributylétain paraissant provenir d'une addition en 1,4.

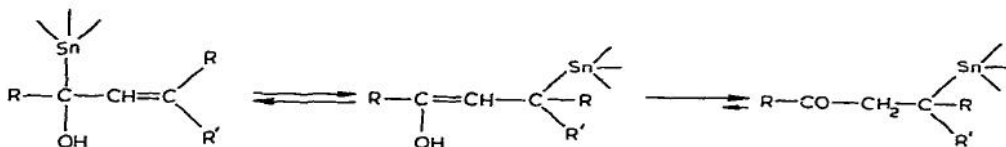
Ces observations sont en accord avec l'hypothèse d'une première étape de la réaction constituée par une interaction oxygène-magnésium évoluant soit vers un état de transition cyclique à 6 centres conduisant à un énolate magnésien, soit vers un état de transition à 4 centres et la formation d'un alcoolate magnésien trialkylstannique insaturé, du fait de l'encombrement stérique au niveau du carbone 4 et de la taille du groupe trialkylétain.

Les alcools α stanniques β éthyléniques que nous avons synthétisés, sont des composés fragiles, isolés par distillation sous vide poussé (10^{-3} mm, temp $< 100^\circ$) et s'isomérisent rapidement en (oxo-3 alkyl) tributylétain lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de 120° .

Cette réaction a été observée avec les deux alcools suivants:



Nous interprétons nos résultats par une transposition de type allylique, observée également avec des composés organostanniques analogues⁵



Nous pouvons établir en conclusion, un schéma général de réaction des cétones α éthyléniques avec le chlorure de tributylstannylmagnésium:

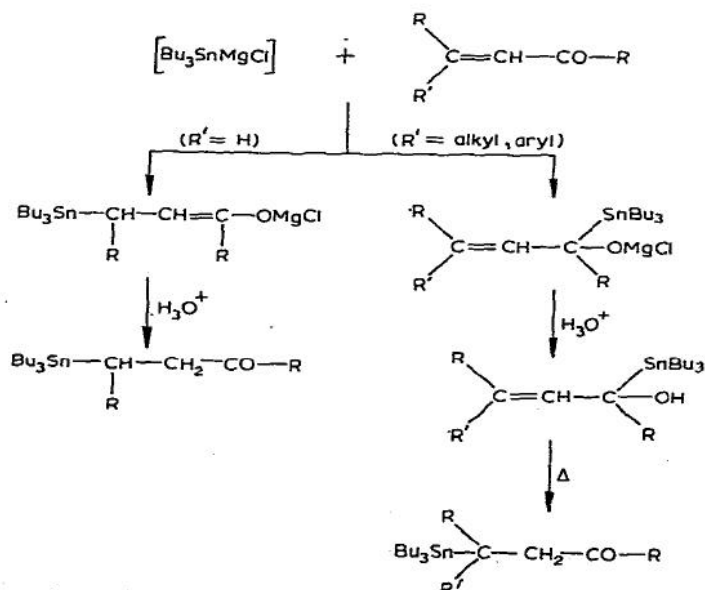


Schéma 1

Compte tenu du comportement des alcools α stanniques β éthyléniques, l'addition aux cétones α éthyléniques des intermédiaires organostanniques à liaison étain-magnésium, se révèle donc une excellente méthode de synthèse des cétones trialkylstanniques de type (oxo-3 alkyl) trialkylétain.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.C. Lahournère et J. Valade, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 270 (1970) 1080.
- 2 H. Gilman et S.D. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1554.
- 3 A.G. Brook, K.M. Tai et H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6219.
- 4 H. Gilman et C.W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 342.
- 5 C.W. Fong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95, 107.

J. Organometal. Chem., 33 (1971) C7-C10