

SULFONES ORGANOSTANNIQUES: SYNTHÈSE ET REACTIVITÉ DES TRIALKYLSTANNYL-1 *para*-TOLUENESULFONYL-2 ACÉTYLÈNES

ZEINEDDINE DJEGHABA, BERNARD JOUSSEAUME, MAX RATIER et
JEAN-GEORGES DUBOUDIN *

*Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain, Université de Bordeaux I, 351,
cours de la Libération 33405 - Talence (France)*

(Reçu le 9 octobre 1985)

Summary

The preparation and some reactions of 1-*para*-toluenesulfonyl-2-(trialkylstannyl)acetylenes are described. The compounds undergo addition to a number of conjugated dienes, whereas ene adducts, owing to low enophilic reactivity cannot generally be obtained. Desulfonylation reactions give rise to a variety of vinyltin derivatives.

Résumé

La préparation et quelques réactions des *para*-toluènesulfonyltrialkylstannyl-acétylènes sont décrites. Alors que ces composés s'additionnent facilement aux diènes conjugués, ils ne présentent qu'une très faible activité énophile. La réaction de désulfonylation constitue une voie d'accès aux vinylétains

Introduction

Les sulfones sont des composés facilement accessibles et très importants en synthèse organique [1]. En effet, le caractère électroattracteur du groupe sulfonyle a souvent été utilisé pour son aptitude à stabiliser un carbanion [2], pour activer des liaisons insaturées dans des réactions de cycloaddition et d'éne-synthèse [3], ou pour la création de liaisons carbone-carbone [4].

Les sulfones métallées saturées et insaturées (M = Si, Sn) ont surtout été étudiées en série siliciée. Les sulfones saturées sont employées pour la préparation de sulfones vinyliques [5] ou d'allylsilanes [6] et les sulfones insaturées pour leurs propriétés diénophiles [7]. En série stannique, les voies d'accès aux sulfones saturées sont peu nombreuses [8] et en ce qui concerne leurs homologues insaturés, seules la

* Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France).

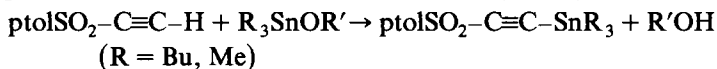
synthèse et la réactivité du *E*-benzènesulfonyl-1 tributylstannyl-2 éthylène [$\text{PhSO}_2\text{CH}=\text{CHSnBu}_3$] ont été rapportées [9].

Nous nous proposons donc de décrire dans ce travail la synthèse de sulfones acétyléniques stanniques: les trialkylstannyl-1 *para*-toluènesulfonyl-2 acétylènes, dont nous étudierons quelques aspects de la réactivité et plus particulièrement leurs propriétés diénophiles et énohiles.

Résultats et discussion

Synthèse de trialkylstannyl-1 *para*-toluènesulfonyl-2 acétylènes

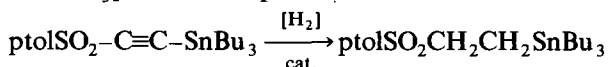
Pour réaliser cette synthèse, nous nous sommes inspirés d'une méthode de préparation décrite pour les composés acétyléniques de l'étain [10]. Les rendements sont quantitatifs après 2 h de réaction à température ambiante, d'un mélange de *para*-toluènesulfonylacétylène et d'un alcoxytrialkylétain:



L'alcool engendré par cette réaction est éliminé au fur et à mesure de sa formation par évaporation sous vide. La réaction est suivie par résonance magnétique du proton en observant la disparition des signaux relatifs au proton acétylénique de la sulfone et ceux du groupe alcoxy de l'alcoxyétain. Pour R = Bu, la sulfone organostannique est un produit rouge visqueux, alors que pour R = Me, elle se présente sous la forme d'une solide très sensible à l'hydrolyse. Les caractéristiques physiques de ces composés sont données en partie expérimentale.

Réactivité des trialkylstannyl-1 *para*-toluènesulfonyl-2 acétylènes [$\text{ptolSO}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnR}_3$]

Hydrogénation catalytique. La méthode d'hydrogénation décrite par Paquette [7] pour réduire les sulfones acétyléniques siliciées (charbon palladié/acétate d'éthyle), ainsi que l'emploi d'un catalyseur empoisonné (Pd/BaSO₄) dans différents solvants, ne permettent pas d'obtenir la sulfone β-stannique attendue [$\text{ptolSO}_2\text{CH}=\text{CHSnR}_3$] *, mais uniquement la sulfone saturée:



Notons cependant que cette sulfone β-stannique n'est pas connue et que l'hydrogénation de la sulfone acétylénique en constitue une méthode de préparation intéressante (Rdt. ~ 90%).

Réactions de Diels-Alder des trialkylstannyl-1 *para*-toluènesulfonyl-2 acétylènes (R = Bu, Me). Bien que cette réaction soit très connue [11], les exemples relatifs aux dérivés organostanniques sont peu nombreux. Nous pouvons citer les travaux de Seyferth [12], de Sakurai [13], ainsi que l'apport de notre laboratoire dans ce domaine, où des réactions de cycloaddition en série organostannique ont été étudiées sous haute pression [14].

Dans ce paragraphe, nous aborderons successivement l'étude des diènes-1,3

* Notons que l'utilisation d'un mélange en quantité équimoléculaire d'hydrure de tributylétain et de *para*-toluènesulfonylacétylène intervient exclusivement selon l'équation ci-dessous:

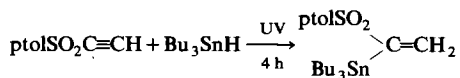

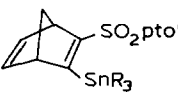

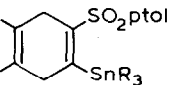

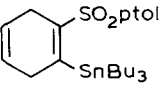

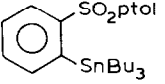



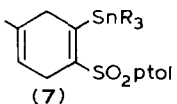
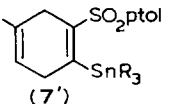

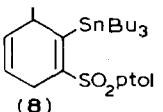
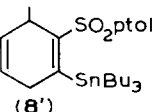
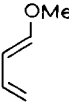
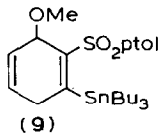

TABLEAU 1. RÉACTIONS DE DIELS-ALDER AVEC $\text{ptolSO}_2\text{-C}\equiv\text{C-SnR}_3$

Diènes	Adduits	Rdt. en produit isolé (%)	No.
		R = Bu 85	1
		R = Me 60	2
		R = Bu 60	3
		R = Me 32	4
		65	5
		61	6

symétriques, puis celle des diènes-1,3 dissymétriques, pour lesquels la condensation sera plus ou moins régiosélective.

Toutes ces réactions sont effectuées dans des tubes scellés sous vide. Le diénoophile est mis à chauffer à 130°C pendant 14 h avec un excès (~ 10%) de diène.

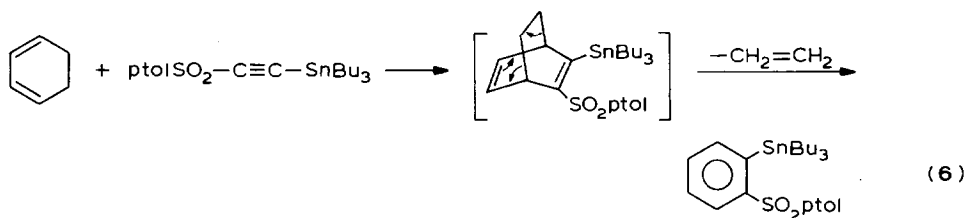
TABLEAU 2. RÉACTIONS DE DIELS-ALDER AVEC DES DIÈNES DISSYMMÉTRIQUES

Diènes	Adduits		% I/II	Rdt. en produits isolés (%)
	Isomère I	Isomère II		
			57/43 (R = Bu)	60
			55/45 (R = Me)	43
			30/70	72
			reaction régio-spécifique	40
	pas de réaction			

Les résultats pour des diènes symétriques sont rassemblés dans le Tableau 1 et ceux obtenus pour des diènes dissymétriques dans le Tableau 2.

Les caractéristiques des adduits sont données en partie expérimentale. Les différences de rendements observées en séries butylées et méthylées confirment la plus grande fragilité de la liaison étain-carbone des triméthylstannyl-1 *para*-toluènesulfonyl-2 acétylènes. Dans cette série, en effet, le rendement est diminué par l'intervention d'une réaction de cycloaddition concurrente entre le *para*-toluènesulfonylacétylène d'hydrolyse et le diène correspondant [15]. Les adduits ainsi formés sont le *para*-toluènesulfonyl-1 norbornadiène (composé 2': 22%) et le *para*-toluènesulfonyl-1 diméthyl-4,5 cyclohexadiène (composé 4': 20%).

Le composé 6 ne correspond pas au produit de cyclisation attendu, mais résulte vraisemblablement d'une réaction de type rétro Diels-Alder:



Les caractéristiques spectroscopiques des adduits sont données en partie expérimentale.

L'examen du Tableau 2 amène les remarques suivantes:

Les isomères 7 et 7' (R = Bu) n'ont pas pu être séparés (que ce soit par chromatographie liquide à pression atmosphérique ou par HPLC). Le dosage a été réalisé grâce à la RMN ^{119}Sn pour laquelle nous observons deux signaux de déplacements chimiques et d'intensités différents ($\delta -46.36$ (57%) et -48.26 ppm (43%)). Le spectre de RMN du proton du mélange ne permet cependant pas de distinguer les deux isomères. Pour R = Me, si l'on observe bien une simplification au niveau du spectre de résonance magnétique du proton, la distinction des isomères n'est toujours pas possible et le dosage est encore réalisé par RMN de l'étain (RMN ^{119}Sn : $\delta -36.23$ (55%) et -37.71 ppm (45%)).

Les isomères 8 et 8' sont facilement séparables par HPLC. Le dosage effectué par cette méthode est en accord avec celui réalisé par RMN ^{119}Sn ($\delta -48.33$ (30%) et -46.65 ppm (70%)). L'attribution a été réalisée par RMN ^1H sur un échantillon pur de l'isomère 8, isolé par chromatographie liquide à pression atmosphérique (voir Fig. 1).

La structure de cet isomère a été établie en se basant à la fois sur l'intégration des pics et sur les valeurs des déplacements chimiques correspondants. Le présence dans ce spectre de deux signaux à δ 3.1 (2H) et à 2.4 ppm (1H), permet de faire l'attribution par comparaison de ces déplacements chimiques avec ceux observés dans nos composés, en particulier 5 et 12, à partir desquels on peut déduire:



Après sa caractérisation, l'isomère 8 a été utilisé comme référence en HPLC, ce qui nous a permis de connaître l'abondance relative des deux isomères 8 et 8'.

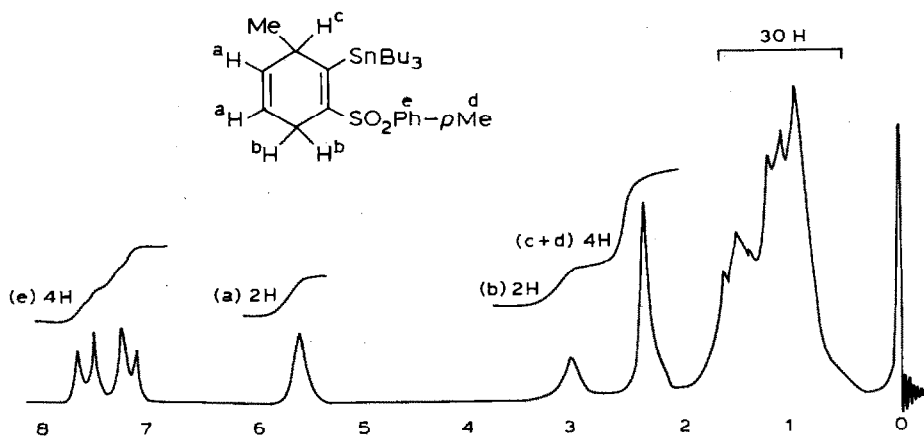


Fig. 1. RMN ^1H de l'isomère **8**.

Dans le cas du méthoxy-1 butadiène-1,3, la cycloaddition est régiospécifique, alors que pour le méthyl-1 pentadiène-1,3, nous n'observons pas de réaction. Cette absence de réactivité s'explique par une gêne stérique au niveau du diène, l'empêchant de prendre la conformation *cis* nécessaire à la cycloaddition [16].

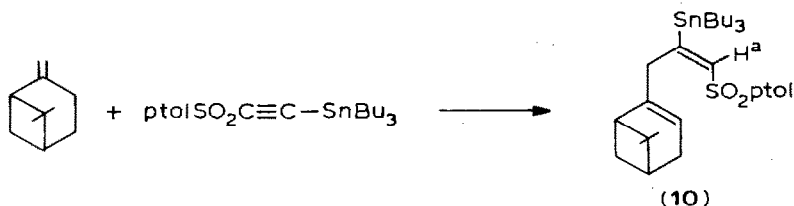
Les structures des adduits **8**, **8'** et **9**, déterminées à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques, sont en accord avec ce que laisse prévoir la théorie des orbitales frontières, appliquée au cas des butadiènes substitués en position 1 par un groupe donneur d'électrons, et d'un diéophile substitué par un groupe attracteur d'électrons (groupe sulfonyle) [17]. Dans le cas de l'isoprène, n'ayant pu séparer les isomères **7** et **7'**, nous proposons comme isomère majoritaire, celui prévu par la théorie des orbitales frontières (isomère **7**).

Remarque. L'emploi des hautes pressions pouvant modifier de façon sensible la régiosélectivité de la cycloaddition [18], nous avons réalisé un essai à partir du *trans*-pentadiène-1,3. Le mélange réactionnel est soumis à une pression de 12 kbars à 25°C pendant 16 h. On observe, par rapport à la réaction thermique, une amélioration sensible du rendement qui passe de 72 à 90%, ainsi qu'une inversion des pourcentages en isomères **8** et **8'** (respectivement 60/40%).

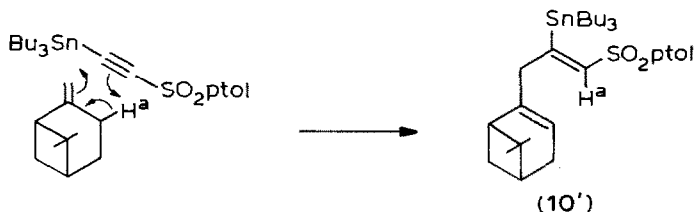
Réactions d'ène-synthèse du tributylstannyl-1 paratoluènesulfonyl-2 acétylène. Les résultats de la littérature témoignent du faible pouvoir énoophile des composés du type $\text{R}_3\text{MC}\equiv\text{CH}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) [19]. Nous avons voulu tester le pouvoir énoophile de la sulfone organostannique dont la triple liaison est activée par le groupe sulfonyle.

Le mélange des réactifs est chauffé à 160°C pendant 16 h en tube scellé. Nous n'avons pas obtenu de résultat avec le phényl-2 propène, le Δ^3 -carène, l' α -pinène et le méthylène-1 norbornane.

Le β -pinène par contre, conduit avec un faible rendement (20%) à l'adduit d'ène-synthèse:



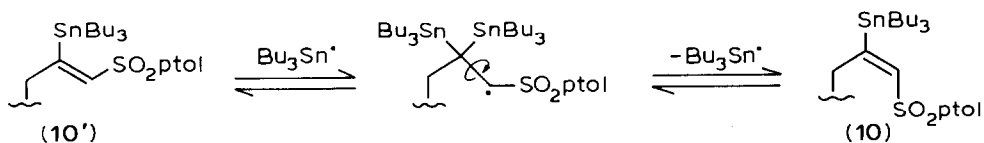
La chromatographie liquide haute performance ainsi que la RMN ^{119}Sn (un seul pic à -58.23 ppm) n'indiquent la présence que du seul composé **10** dont la structure a été établie par RMN ^1H sur la base de la valeur de la constante de couplage $^3J(\text{Sn}-\text{H}^a)$ 45 Hz. En effet, cette valeur est caractéristique d'un couplage $^3J_{cis}$ ($^3J_{trans}$ 120 Hz et $^2J_{gem}$ 65 Hz [21]). Cette stéréochimie n'est pas en accord avec ce que l'on pourrait attendre d'une réaction d'ène-synthèse généralement connue pour se dérouler selon un mécanisme concerté [22], plaçant les atomes d'étain et d'hydrogène en position *trans*:



L'obtention de l'isomère **10** peut s'expliquer par une isomérisation de **10'**, initialement formé. En effet, les conditions thermiques utilisées sont favorables à une isomérisation initiée par des radicaux de type $\text{Bu}_3\text{Sn}^\cdot$ [23].

TABLEAU 3
DÉSULFONYLATION DE SULFONES ORGANOSTANNIQUES

Sulfones	Vinylétains	Rdt. en produits isolés (%)
1	 (11) SnBu ₃	56
5	 (12) SnBu ₃	50
7 + 7'	 (13) SnBu ₃ + (13') SnBu ₃	60
8 + 8'	 (14) SnBu ₃ + (14') SnBu ₃	57



Remarque. Il a été montré que l'utilisation des hautes pressions favorise l'ène-synthèse du β -pinène [20]. Dans notre cas cependant, nous n'obtenons pas de résultat en soumettant le mélange réactionnel à une pression de 12 kbars pendant 16 h.

Réaction de désulfonation de sulfones organostanniques

Les sulfones vinyliques sont facilement réduites en carbures éthyléniques au moyen de l'amalgame de sodium [24]. Nous avons appliqué ce réactif à certains de nos composés et nous avons observé la formation des vinylétains correspondants (Tableau 3). Cette réaction donne accès à des produits dont la synthèse directe par cycloaddition n'est pas possible.

Partie expérimentale

(1) Techniques générales

Les analyses par chromatographie liquide haute performance sont effectuées sur un appareil Varian 5000, fonctionnant avec un détecteur ultraviolet équipé d'une colonne Si-10 (30 cm \times 4 mm); éluant: dichlorométhane 5%/hexane 95%; débit: 1.2 ml/min.

La chromatographie liquide (sur colonne) est réalisée sur Florisil (200–300 mesh; Fluka; 50 g pour 2 g de produit). L'éluant est un mélange pentane/dichlorométhane à 90/10.

Chromatographie en phase vapeur: Nous avons utilisé un appareil Intersmat IGC 120 FB à ionisation de flamme (colonne 10% UCCW 982 sur Chromosorb W aw DMCS 80–100; 2 m \times 1/8 pouce; gaz vecteur: azote; débit: 25 ml/min).

Les spectres de résonance magnétique du proton ont été enregistrés en solvant CCl_4 , en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne sur un appareil Perkin–Elmer R12, fonctionnant à 60 MHz.

Les spectres de résonance magnétique de l'étain 119 ont été réalisés à l'aide d'un spectrographe Bruker WH90, fonctionnant à 33.54 MHz, équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12. Les échantillons sont dissous dans du benzène hexadeutérieré (concentration \sim 40% en dérivé organostannique). Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylétain utilisé en référence externe.

Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil VG Micromass 70-70 F, éventuellement couplé à un chromatographe Pye–Unicam 204 (colonne 10% UCCW 982 sur Chromosorb W aw DMCS 80–100; 2 m \times 1/8 pouce; gaz vecteur: hélium; débit: 25 ml/min).

Les mesures haute pression ont été réalisées en collaboration avec une équipe de notre laboratoire grâce à un appareillage décrit en [25].

(2) Matières premières organostanniques

Les alcoxytributylétains ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$) sont préparés par chauffage au reflux d'un mélange d'oxyde de tributylétain (Schering–France) et de carbonate de méthyle ou

d'éthyle [26]. L'éthoxytriméthylétain est obtenu par réaction d'échange entre le bromure de triméthylétain (préparé par réaction de redistribution entre le tétrabromure d'étain et le tétraméthylétain [27]) et l'éthoxytributylétain [28]).

(3) Synthèse du *para*-toluènesulfonylacétylène

Ce dérivé est préparé par oxydation à l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque du *para*-toluénethioacétylène [29].

A une solution de *para*-thiocrésol (51.5 g, 0.415 mole) et de potasse (41 g, 1.36 mole) dans 600 ml d'éthanol on ajoute 20 g (0.201 mole) de *cis*-dichloroéthylène [30]. La solution est agitée 30 min puis portée 5 h au reflux. Après élimination du solvant et hydrolyse du résidu, le traitement habituel conduit à 40 g de *cis*-[ptolS-CH=CH-Sptol] (point de fusion: 88–90°C; 73%).

Le disulfure (33 g, 0.12 mole) est ajouté lentement à -10°C dans une solution agitée de 0.29 mole de BuLi (1.6 M) dans 100 ml d'éther anhydre. Après 2 h d'agitation à cette température, on hydrolyse à froid par addition goutte à goutte 40 ml d'eau. Le mélange réactionnel est alors agité 2 h à température ambiante, puis 30 min à 45°C. Après traitement habituel, on isole 22 g (90%) de *para*-toluénethioacétylène ptolS-C≡CH. RMN (CDCl₃): δ 2.26 (s, 3); 3.14 (s, 1); 7.10–7.45 (m, 4) ppm.

A une solution de ptolS-C≡CH (14 g, 0.09 mole) dans 45 ml de chloroforme, on ajoute à 0°C une solution de 40 g (0.2 mole) d'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (à 85%), dans 100 ml du même solvant. Le mélange est maintenu à 10°C pendant 1 h, puis agité 18 h à température ambiante. L'extraction se fait successivement avec 2 × 200 ml d'une solution de bisulfite de sodium et de 2 × 100 ml d'une solution de bicarbonate de sodium à 5%. Après traitement habituel, le *para*-toluènesulfonylacétylène est recristallisé dans du cyclohexane (10 g; 60%; point de fusion 75°C; RMN (CDCl₃): δ 2.50 (s, 3); 3.52 (s, 1); 7.40 (d, 2, *J* 8 Hz); 7.90 (d, 2, *J* 8 Hz) ppm.

(4) Synthèse des trialkylstannyl-1 *para*-toluènesulfonyl-2 acétylènes

2 g de ptolSO₂-C≡CH sont dissous dans 2 ml d'éther anhydre, puis la solution étant sous argon, l'équivalent en R₃SnOR' (R = Bu et R' = Me ou R = Me et R' = Et) est ajouté goutte à goutte tout en agitant. Après 5 min d'agitation, la solution prend une couleur rouge pour R = Bu et un précipité marron est obtenu pour R = Me. L'alcool formé est alors évaporé en tirant sous vide pendant 2 h. ptolSO₂-C≡CSnBu₃; RMN (CCl₄): δ 0.9–1.4 (m, 27); 2.45 (s, 3), 7.30–7.80 (m, 4) ppm; ptolSO₂-C≡C-SnMe₃; RMN (CDCl₃): δ 0.3 (s, 9); 2.45 (s, 3); 7.30–7.80 (m, 4) ppm.

(5) Hydrogénation catalytique du tributylstannyl-1 *para*-toluènesulfonyl-2 acétylène

Une solution de 2.6 g (5.5×10^{-3} mole) de sulfone et 5% (0.13 g) de charbon palladié dans 10 ml de THF anhydre est agitée pendant 3 h. Après traitement habituel, on récupère 2.3 g (88%) de ptolSO₂CH₂CH₂SnBu₃. RMN (CCl₄): δ 0.9–1.4 (m, 29); 2.4 (s, 3); 2.8–3.3 (m, 2); 7.2–7.7 (m, 4) ppm.

(6) Réaction de cycloaddition de trialkylstannyl-1 *para*-toluènesulfonyl-2 acétylènes

Réactions thermiques. Dans un tube à sceller on place 2.57 g (5.5×10^{-3} mole) de ptolSO₂-C≡C-SnBu₃ préparé juste avant utilisation. Le diène est toujours mis

en excès de 10% par rapport au diénophile. Le mélange est porté à 130°C pendant 14 h, sauf dans le cas du cyclopentadiène (température ambiante: 3 jours). Dans le cas du butadiène, le tube à sceller contenant le diénophile est placé dans un bain d'azote liquide et le diène est ajouté rapidement à l'aide d'une seringue froide.

Après réaction, le produit est purifié par chromatographie liquide. Une première élution au pentane pur élimine les impuretés. On utilise ensuite un mélange en proportion 9/1 pentane/dichlorométhane.

Dans le cas de $\text{ptolSO}_2\text{-C}\equiv\text{C-SnMe}_3$, le diénophile se présentant sous forme solide, il est préalablement dissous dans le minimum d'éther anhydre avant l'addition du diène.

Pour séparer les isomères **2** de **2'** et **4** de **4'** par chromatographie liquide, il est nécessaire d'augmenter graduellement la polarité du mélange éluant pentane/dichlorométhane. Ainsi les composés **2** et **2'** sont obtenus purs lorsque l'éluant comprend 5% de dichlorométhane. Les composés **4** et **4'** sont élués avec un mélange légèrement plus polaire (10% de dichlorométhane).

Tous les adduits sont obtenus purs (HPLC, RMN ^{119}Sn), sous forme de liquides incolores (les caractéristiques spectrales sont données au paragraphe 10).

Réactions sous hautes pressions. Le mélange diénophile (1.3×10^{-3} mole)/diène (1.4×10^{-3} mole) en solution dans 0.5 ml d'éther anhydre est placé dans une petite cellule en téflon. Cette cellule est placée à l'intérieur d'une enceinte et soumise à une pression de 12 kbars pendant 16 h.

(8) Réaction d'ène. Synthèse du tributylstannyl-1 para-toluène-2 acétylène avec le β -pinène

Dans un tube à sceller on porte à 160°C pendant 16 h, un mélange de 2.57 g (5.5×10^{-3} mole) de l'énophile et de 0.82 g de β -pinène. A partir du mélange réactionnel purifié comme décrit précédemment, on isole le produit **10** pur (caractéristiques spectrales données au paragraphe 10).

(9) Désulfonylation des adduits

On place 8 g de l'amalgame de sodium (préparé à partir de 20 g de mercure et 1.27 g de sodium) et 2.5 g de NaH_2PO_4 (0.016 mole) dans un tube de Schlenk contenant 30 ml de MeOH. A ce mélange, on ajoute 0.003 mole de la sulfone organostannique en solution dans 5 ml de méthanol. Le mélange est agité à 50°C pendant 60 min (90 min pour les sulfones **7** + **7'**). La réaction est suivie par CPV en observant l'apparition des pics relatifs aux produits réduits. Le traitement habituel conduit à un produit incolore et visqueux. Contrairement à **13** et **13'**, les isomères **14** et **14'** sont séparables par CPV, ce qui permet par couplage CPV-SM, de donner les caractéristiques SM de chacun. Les différents isomères n'ont pas été différenciés.

(10) Caractéristiques spectroscopiques des adduits

Composé **1**. RMN ^1H : 0.9–1.4 (m, 27); 1.9 (s, 2); 2.4 (s, 3); 3.5 (m, 1); 3.9 (m, 1); 6.4 (m, 2); 7.2–7.6 (m, 4). RMN ^{119}Sn : -47.24 ppm. SM: 479 (100); 365 (13); 211 (17); 121 (4); 120 (6); 91 (23).

Composé **2**. RMN ^1H : 0.3 (s, 9); 1.9 (m, 2); 2.4 (s, 3); 3.5 (m, 1); 3.9 (m, 1); 6.4 (m, 2); 7.1–7.7 (m, 4). RMN ^{119}Sn : -39.81 ppm. SM: 395 (100); 365 (6); 329 (3); 245 (4); 211 (10); 121 (4); 120 (9); 91 (75); 66 (15).

Composé **2'**. RMN ^1H : 2.1 (m, 2); 2.4 (s, 3); 3.6–3.7 (m, 2); 6.5 (m, 2); 7.1–7.7 (m, 5).

Composé 3. RMN ^1H : 0.9–1.6 (m, 33); 2.4 (s, 3); 2.6–2.7 (m, 2); 2.9–3.1 (m, 2); 7.2–7.7 (m, 4). RMN ^{119}Sn : –46.91 ppm. SM: 495 (100); 381 (8); 211 (21); 121 (10); 120 (5); 91 (18).

Composé 4. RMN ^1H : 0.2 (s, 9); 1.5 (s, 6); 2.4 (s, 3); 2.5–2.6 (m, 2); 2.8–2.9 (m, 2); 7.1–7.7 (m, 4).

Composé 4'. RMN ^1H : 1.6 (s, 6); 2.4 (s, 3); 2.7–3.1 (m, 4); 6.8 (m, 1); 7.2–7.7 (m, 4).

Composé 5. RMN ^1H : 0.9–1.4 (m, 27); 2.4 (s, 3); 2.6–2.7 (m, 2); 3–3.1 (m, 2); 5.6 (m, 2); 7.1–7.7 (m, 4). RMN ^{119}Sn : –46.58 ppm. SM: 467 (100), 353 (13); 233 (12); 211 (27); 155 (12); 121 (13); 120 (11); 91 (86); 54 (17).

Composé 6. RMN ^1H : 0.9–1.5 (m, 27); 2.4 (s, 3); 7.1–7.7 (m, 8). RMN ^{119}Sn : –32.17 ppm.

Mélange des composés 7 et 7' non séparés

Composé 7 et 7'. (R = Bu). RMN ^1H : 0.9–1.6 (m, 30); 2.4 (s, 3); 2.5–3.2 (m, 4); 5.3 (m, 1); 7.2–7.7 (m, 4). RMN ^{119}Sn : –46.36 ppm (isomère 7 à 57%; –48.26 ppm (isomère 7' à 43%). SM: 481 (78); 479 (100); 211 (27); 155 (3); 121 (7); 120 (8); 91 (50).

Composé 7 et 7'. (R = Me). RMN ^1H : 0.3 (s, 9); 1.6 (s, 6); 2 (m, 2); 2.4 (s, 3); 2.5–3.1 (m, 2); 5.3 (m, 1); 7.1–7.7 (m, 4). RMN ^{119}Sn : –36.23 ppm (isomère 7 à 55%; –37.71 ppm (isomère 7' à 45%).

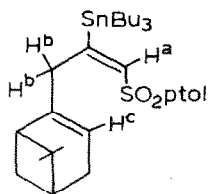
Mélange des composés 8 et 8' non séparés

Composé 8 et 8'. RMN ^1H : 0.9–1.6 (m, 30); 2.4 (s, 3); 2.4–3.1 (m, 3); 5.6 (m, 2); 7.1–7.6 (m, 4). RMN ^{119}Sn : –48.33 ppm (isomère 8); –46.65 ppm (isomère 8'). SM (mélange): 481 (100); 211 (15); 155 (2); 121 (10); 120 (5); 91 (21).

Composé 8. RMN ^1H de l'isomère 8: 0.9–1.6 (m, 30); 2.4 (s, 4); 3.1 (m, 2); 5.6 (m, 2); 7.1–7.5 (m, 4). Isomère 8' non isolé.

Composé 9. RMN ^1H : 0.9–1.4 (m, 27); 2.4 (s, 3); 2.6 (m, 2); 3 (s, 3); 4.6–4.7 (m, 1); 5.8–5.9 (m, 2); 7.2–7.8 (m, 4). RMN ^{119}Sn : –42.04 ppm. SM: 497 (17); 465 (100); 351 (23); 211 (13); 155 (3); 121 (5); 120 (5); 91 (25).

Composé 10. RMN ^1H : 0.9–1.7 (m, 33); 2.1–2.3 (m, 6); 2.4–2.8 (m, H^b, 2); 5.1 (m, H^c); 6.6 (m, H^a); 7.1–7.7 (m, 4); $^3\text{J}(\text{Sn}-\text{H}^a)$ 45 Hz.



Composé 11. RMN ^1H : 0.9–1.4 (m, 27); 1.9 (m, 2); 3.6–3.7 (m, 2); 6.7 (m, 2); 7–7.1 (m, 1).

Composé 12. RMN ^1H : 0.9–1.4 (m, 27); 2.6–2.7 (m, 4); 5.5–5.7 (m, 3). SM: 313 (100); 259 (11); 256 (21); 199 (91); 121 (56); 120 (25).

Mélange des composés 13 et 13' non séparés

Composé 13 et 13'. RMN ^1H : 0.9–1.6 (m, 30); 2.6 (m, 4); 5.3 (m, 1); 5.7 (m, 1). SM: 327 (100); 271 (93); 215 (91); 121 (38); 120 (23); 93 (30); 77 (36).

Mélange des composés 14 et 14' non séparés

Composé 14 et 14'. RMN ^1H : (mélange 14 et 14'): 0.9–1.4 (m, 30); 2.6 (m, 3);

5.6 (m, 3). SM (couplage CPV): (a) 327 (81); 271 (90); 215 (100); 121 (16); 120 (21); 93 (47); 77 (11). (b) 327 (100); 271 (93); 215 (92); 121 (75); 120 (33); 93 (50); 77 (11).

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Docteur Alain Rahm (Université de Bordeaux I, Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Etain, UA 35 CNRS), pour son efficace collaboration dans le domaine des hautes pressions.

Bibliographie

- 1 G.D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3713; W.E. Truce, C.T. Goralski, L.W. Christensen et R.H. Bavry, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 4217; W.E. Truce et G.C. Wolf, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1727; J.C. Philips et M. Oku, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 4479; S. Oae, *Organic Chemistry of Sulfur*, Plenum Press, New-York, 1977; D. Barton et W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, London, 1979; B.M. Trost et D.P. Curran, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1287.
- 2 L.A. Paquette et J.C. Philips, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1969) 680; E.J. Corey et E. Block, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1233; J.C. Philips et M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1012.
- 3 R.V.C. Carr et L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 853; A.P. Davis et G.H. Whitham, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1980) 639; B.B. Snider, T.C. Kirk, D.M. Roush et D. Gonzalez, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 5015; O. de Lucchi et G. Modena, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 914.
- 4 B.D. Gowland et T. Durst, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1462.
- 5 S.V. Ley et N.S. Simpkins, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1983) 1281; C.N. Hsiao et H. Shechter, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 1963; C.N. Hsiao et H. Shechter, *ibid.*, 23 (1982) 3455; D.J. Ager, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1984) 486.
- 6 C.N. Hsiao et H. Shechter, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 1963.
- 7 L.A. Paquette et R.V. Williams, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 4643.
- 8 D.J. Peterson, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 215.
- 9 M. Ochiai, T. Ukita et E. Fujita, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4025.
- 10 I.F. Lutsenko, S.V. Ponomarev et O.P. Petrii, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 896.
- 11 J. Sauer, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6 (1967) 16.
- 12 A.B. Evinin et D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 952, 1468.
- 13 A. Hosomi, M. Saito, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 355; H. Sakurai, A. Hosomi, M. Saito, K. Sasaki, H. Iguchi, J.I. Sasaki et Y. Araki, *Tetrahedron*, 39 (1983) 883.
- 14 A. Rahm, M. Degueil-Castaing, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 12 (1982) 243.
- 15 A.P. Davis, G.H. Whitham, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1980) 639.
- 16 J. Sauer, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 5 (1966) 211.
- 17 Y. Flemming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Edit. Wiley, London, 1976.
- 18 G. Jenner, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 14 (1975) 135.
- 19 C. Minot et A. Laporterie, J. Dubac, *Tetrahedron*, 32 (1976) 1523.
- 20 J.A. Gladysz et Y.S. Yu, *J. Chem. Synth., Chem. Comm.*, (1978) 599.
- 21 J.P. Quintard, M. Degueil-Castaing, G. Dumartin, B. Barbe et M. Petraud, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 27.
- 22 B.B. Snider, *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 426; S. Inagaki, H. Fujimoto et K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4693.
- 23 A.J. Leusink, H.A. Budding et W. Drenth, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) 541.
- 24 A.P. Davis et G.H. Whitham, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1980) 639; B.M. Trost, H.C. Arndt, P.E. Strege et T.R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1976) 3477; B.D. Gowland et T. Durst, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 1463.
- 25 M. Degueil-Castaing, Thèse d'Etat, Bordeaux (1983).
- 26 A.G. Davies, P.R. Palan et S.C. Vasishtha, *Chem. Ind. London*, (1967) 229.
- 27 W.P. Neumann et J. Pedain, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1964) 2461.
- 28 J. Pijselman, Thèse Docteur Ingénieur, Bordeaux (1972).
- 29 B.B. Snider, T.C. Kirk, D.M. Roush et D. Gonzalez, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 5015.
- 30 W. Schroth et J. Peschel, *Chimia*, 18 (1964) 171.