

*Journal of Organometallic Chemistry*, 67 (1974) 43–52  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## EQUILIBRE CINETIQUE ET ISOMERISATION PROPARGYL—ALLENYLIQUE DES DERIVES STANNIQUES $\beta$ -INSATURES

G. GUILLERM, F. MEGANEM et M. LEQUAN

*Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 75231 — Paris Cédex 05 (France)*

K.R. BROWER

*Department of Chemistry, Institute of Mining and Technology, Socorro, New Mexico, 87801 (U.S.A.)*

(Reçu le 10 juillet 1973)

### Summary

It is shown that propargylic tin compounds can exist in equilibrium with their allenic isomers. This tautomeric equilibrium is not spontaneous but must be catalysed by electron-donor solvents or by Lewis acids.

An ion pair mechanism is proposed according to entropy and activation volume.

### Résumé

Il a été montré que les composés propargyliques de l'étain peuvent se mettre en équilibre avec leurs isomères alléniques. Cet équilibre tautomérique n'est pas spontané, il nécessite d'être catalysé par un solvant donneur d'électrons ou par un acide de Lewis. Un mécanisme par paire d'ions a été proposé d'après les valeurs de l'entropie et du volume d'activation.

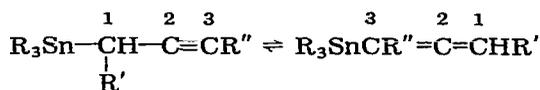
---

### Introduction

Les composés propargyliques de l'étain peuvent se mettre en équilibre avec leurs isomères alléniques [1, 2]. Cet équilibre n'est pas spontané, il nécessite une assistance soit nucléophile de la part d'un solvant donneur sur l'hétéroatome, soit électrophile par interaction d'un acide de Lewis sur la triple liaison. La posi-

tion de cet équilibre a été déterminée pour quelques systèmes, les résultats montrent qu'elle dépend de la substitution sur le groupe propargylique.

Le passage d'un propargylique à son isomère allénique, ou l'inverse, s'effectue toujours avec un retournement de la chaîne insaturée.



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

R' = H, CH<sub>3</sub>

R'' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Ce type de transposition se retrouve pour les composés isologues du plomb [3] et pour les composés allyliques de l'étain [4], par contre il n'a pas été observé pour les dérivés du silicium et du germanium. L'étude de la position de l'équilibre et de la vitesse d'isomérisation conduit à envisager la formation de paires d'ions dans l'état de transition.

### Equilibre entre les deux formes tautomères propargylique et allénique

Les études spectrographiques RMN et IR ont permis d'évaluer la position de l'équilibre. Cette détermination a été faite à partir de l'un ou de l'autre des deux isomères comme le montre le Schéma 1.

SCHÉMA 1. PROPORTION DES DEUX ISOMÈRES À L'ÉQUILIBRE

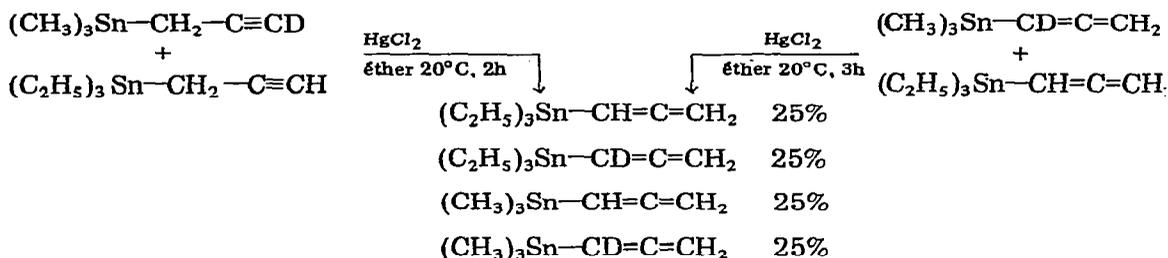
| (A)   | (B)   | A/B     |
|---|---|---------|
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> -C≡CH   | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH=C=CH <sub>2</sub>                        | 2/98    |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn- $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}\text{H}$ | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH=C=CH-CH <sub>3</sub>                     | ε/≈ 100 |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn-CH <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>3</sub>   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn- $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{C}=\text{CH}_2$ | 98/2    |

(équilibration par CH<sub>3</sub>OH ou MgCl<sub>2</sub> dans l'éther)

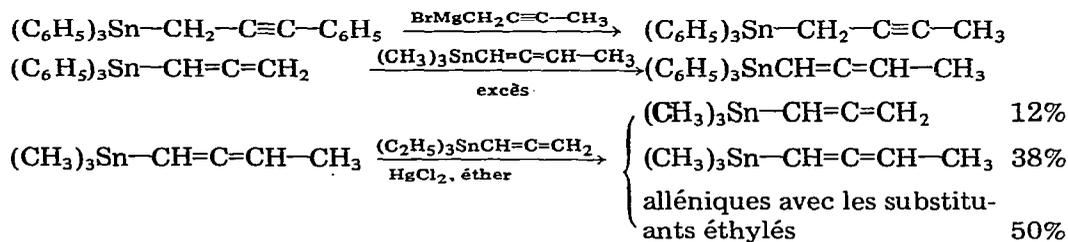
Dans les expériences précédentes, on voit que les pourcentages à l'équilibre sont sous la dépendance de la position de la substitution sur la chaîne insaturée. La forme linéaire, qu'elle soit propargylique ou allénique, est thermodynamiquement plus stable et prédomine à l'équilibre.

Cet équilibre se fait par échange intermoléculaire de chaîne insaturée: ceci a pu être démontré en partant des mélanges soit de deux composés propargylique triéthylé et triméthylé dont la chaîne insaturée est différenciée par un deutérium acétylénique, soit du couple d'alléniques correspondants. Le mélange fournit quatre composés alléniques en proportion égale. Il a été vérifié dans ce cas, qu'il n'y a pas d'échange notable proton-deutérium.

Ces résultats mettent clairement en évidence une réversibilité aussi bien au niveau des propargyliques que des alléniques avec rupture de la liaison Sn-C



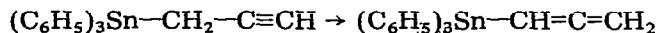
Cet échange de groupe insaturé peut encore se faire dans les exemples suivants:



L'isomérisation du propargylique en allénique implique dans tous les cas un retournement de la chaîne insaturée.

#### Etudes des facteurs influençant la vitesse de la transposition

L'étude de la vitesse menant à l'équilibre a été effectuée quantitativement sur le triphényl propargyl étain.



La réaction d'isomérisation du propargylique en allénique est lente, même dans les solvants à constante diélectrique élevée; elle nécessite la présence d'un soivant nucléophile capable de se coordonner avec l'étain, ou d'un acide de Lewis pouvant former des complexes avec la liaison acétylénique. Cette transformation est favorisée par une constante diélectrique élevée du milieu.

#### Solvants donneurs d'électrons

En présence d'un solvant donneur d'électrons tel que méthanol ou pyridine, le triphényl propargyl étain se transpose en son isomère allénique. Cette isomérisation peut être suivie cinétiquement par spectrographie IR, grâce aux bandes d'absorption caractéristiques de la liaison  $\text{C}\equiv\text{C}$  à  $2110\text{ cm}^{-1}$  et de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  à  $1915\text{ cm}^{-1}$ . Il a été vérifié par spectrographie RMN que l'isomérisation ne s'accompagne pas de réaction secondaire.

L'étude comparative du pouvoir isomérisant de quelques solvants purs conduit au classement dans l'ordre décroissant suivant: DMSO (a) >  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  > pyridine > 2-méthyl pyridine (b),  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$  (b),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$  (b), HMPT (b) > 2,2'-diméthyl pyridine (c), t-butanol (c). [(a) isomérisation en quelques minutes à température ambiante; (b) isomérisation partielle après quelques jours; (c) sans action apparente.]

TABLEAU 1

VITESSE D'ISOMERISATION DE  $(C_6H_5)_3Sn-CH_2-C\equiv CH$  PAR  $CH_3OH$  DANS  $NO_2CH_3$ -PARA-METRES D'ACTIVATION

| Température (°C) | $CH_3OH/Sn$ | $10^3 \times k$<br>( $mn^{-1}$ ) $\pm$ 6% |  |
|------------------|-------------|---|--|
| 42               | 40/1        | 4.6                                       | $\Delta E^\ddagger = 4.8 \text{ kcal mole}^{-1}$ |
| 42               | 20/1        | 1.1                                       | $\Delta G^\ddagger = 29 \text{ kcal mole}^{-1}$  |
| 33               | 20/1        | 0.87                                      | $\Delta S^\ddagger = -80 \text{ u.e.}$           |
| 25               | 20/1        | 0.70                                      |  |

Dans les mêmes conditions l'éther, le tétrahydrofurane et les amines tertiaires n'isomérisent pas.

Cette isomérisation est particulièrement sensible à l'encombrement stérique aussi bien au niveau du site donneur qu'au niveau de l'atome d'étain. Ainsi l'hexaméthyl phosphotriamide (HMPT) la quinoléine, la méthyl-2 pyridine ne provoquent qu'une transformation partielle après plusieurs jours. Le ter-butanol, la diméthyl-2,2' pyridine n'ont pratiquement aucune action sur le produit.

Avec un bon solvant donneur comme le méthanol, la vitesse d'isomérisation dépend de l'encombrement autour de l'atome d'étain: la vitesse d'isomérisation croît légèrement pour le tri-*p*-tolyl propargyl étain par rapport au triphényl propargyl étain; par contre un abaissement considérable de la vitesse de transformation est observé pour le tri-*o*-tolyl propargyl étain. On peut en déduire que le site d'attaque par le solvant donneur est l'atome d'étain.

En présence de quantité variable de méthanol comme solvant donneur, la vitesse d'isomérisation pour le triphényl propargyl étain a été mesurée dans le nitrométhane. Ce dernier solvant a été choisi parce que, seul, il n'a aucune action sur le produit, de plus il a une constante diélectrique du même ordre de grandeur ( $\epsilon_{20} = 37$ ) que le méthanol ( $\epsilon_{20} = 32$ ) ce qui minimise la variation de la constante diélectrique du mélange.

Dans ces conditions la réaction est du 1er ordre par rapport au composé stannique et du 2ème ordre par rapport au méthanol  $V_{rac} = k [Sn][CH_3OH]^2$ . La constante de vitesse augmente comme le carré de la concentration en méthanol.

Une augmentation de la vitesse d'isomérisation de l'ordre de 15% est observée après 50% de transformation, elle est due vraisemblablement à un appauvrissement progressif du propargylique relatif à la quantité de méthanol utilisée.

Les paramètres d'activation ont été calculés pour cette réaction (Tableau 1).

La valeur fortement négative de l'entropie reflète un état de transition très ordonné, une telle valeur a été trouvée dans la racémisation des chlorosilanes optiquement actifs [5, 6].

Des mesures cinétiques sous haute pression ont été également effectuées. L'appareillage et la technique de mesure ont été décrits par ailleurs [7]. Effectuées à 37°, les expériences ont fourni les valeurs des volumes d'activation  $\Delta V^\ddagger$ , calculées à partir de la tangente à l'origine des courbes  $\log k = f(P)$  d'après l'équation suivante:

$$RT \left( \frac{\partial (\log_e k)}{\partial P} \right)_T = -\Delta V^\ddagger$$

TABLEAU 2  
VITESSE RELATIVE D'ISOMÉRISATION EN FONCTION DU MILIEU

| CH <sub>3</sub> OH/Sn (a)<br>(en mole) | CH <sub>3</sub> OH<br>(cm <sup>3</sup> ) | Tiers solvant<br>q.s.p. 0.5 cm <sup>3</sup> | ε <sub>20</sub> | Vitesse relative <sup>c</sup> |
|--|--|---|-----------------|-------------------------------|
| 10/1                                   | 0,2                                      | CCl <sub>4</sub>                            | 2.2             | 10                            |
| 5/1                                    | 0,1                                      | CCl <sub>4</sub>                            | 2.2             | négligeable                   |
| 5/1                                    | 0,1                                      | CHCl <sub>3</sub>                           | 4.8             | 1                             |
| 1/1                                    | 0.04 <sup>b</sup>                        | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>             | 37              | 1                             |

<sup>a</sup>200 mg (5.1·10<sup>-4</sup> mole). <sup>b</sup>330 mg de CH<sub>3</sub>OH étendus à 10 cm<sup>3</sup> de solvant. <sup>c</sup>Détermination par RMN en prenant la tangente à l'origine.

Il a été trouvé ainsi une contraction de volume molaire de  $-44 \pm 6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$  pour le mélange chloroforme (80) méthanol (20), et de  $-32 \pm 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$  pour le mélange toluène (83.3) pyridine (16.7). (Voir aussi Tableau 8.)

Une volume d'activation largement négatif est caractéristique d'une réaction pour laquelle l'état de transition présente des entités chargées. La décroissance du volume molaire provient d'une attraction électrique des molécules de solvant par les espèces chargées et cet effet est particulièrement grand dans les solvants organiques. Ces résultats sont à comparer, par exemple, aux valeurs  $-12$  et  $-22 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$  obtenues respectivement pour l'isomérisation du thiocyanate de benzhydryle en isothiocyanate et du 3-*p*-nitrobenzoate 1-phényl 1-butène en 4-*p*-nitrobenzoate 4-phényl 2-butène pour lesquelles on attribue un mécanisme par paires d'ions intimes [7] ainsi qu'aux valeurs d'environ  $-60 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$  pour la réaction de quaternarisation des amines tertiaires où des ions libres sont présents dans le milieu [8].

Le Tableau 2 montre que dans un solvant à constante diélectrique faible (CCl<sub>4</sub>), la réaction est lente par rapport à celle effectuée dans un solvant à constante diélectrique élevée (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>). Dans le tétrachlorure l'isomérisation devient pratiquement négligeable lorsque la quantité de méthanol diminue même s'il est encore en excès par rapport au produit.

Le Tableau 3 montre que la présence d'eau dans la pyridine augmente la vitesse d'isomérisation de façon importante.

### Acides de Lewis

Les acides de Lewis sont capables d'effectuer l'isomérisation. Quelques uns ont été utilisés, mais leur emploi est limité par leur faible solubilité dans les solvants organiques. Dans l'éther ou le tétrahydrofurane, le taux d'isomérisation augmente suivant la séquence MgBr<sub>2</sub> > HgCl<sub>2</sub> > ZnCl<sub>2</sub>, les variations restent toutefois faibles. Ainsi dans le cas du triphényl propargyl étain, le rapport de

TABLEAU 3  
EFFET DE L'EAU SUR LA VITESSE D'ISOMÉRISATION DANS LA PYRIDINE

| Pyridine             | 10 <sup>4</sup> × k <sub>370</sub> <sup>b</sup><br>(s <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|---|
| anhydre <sup>a</sup> | 2.8   |
| 0.6% d'eau           | 3.4   |
| 10%                  | 10  |

<sup>a</sup>Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer ± 0.2%. <sup>b</sup>200 mg dans 0.5 cm<sup>3</sup> de solvant.

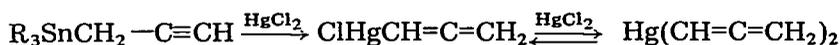
TABLEAU 4  
ISOMERISATION DE  $(C_6H_5)_3SnCH_2-C\equiv CH$  PAR  $HgCl_2$  DANS L'ACÉTONE

| $[HgCl_2] \times 10^2$<br>(mole·l <sup>-1</sup> ) | $k_{34} \times 10^4$<br>(s <sup>-1</sup> ) |
|---|--|
| 1.4   | 0.5  |
| 2.8   | 1  |

(Concentration en composé stannique 0.2 mole·l<sup>-1</sup>.)

vitesse d'isomérisation  $k(MgBr_2)/k(ZnBr_2)$  est de l'ordre de 1.8. On utilise en général, les acides de Lewis en quantité catalytique ( $\approx 10\%$  en mole)

L'utilisation du chlorure mercurique entraîne une réaction du catalyseur sur le produit fournissant dans le milieu de l'allényl mercure. On peut estimer que dans ce cas l'agent catalytique n'est plus le chlorure mercurique lui-même mais vraisemblablement le dérivé allénique du mercure. Ceci constitue une méthode de préparation des mono- ou diallényles mercures [9, 10].



En catalyse acide, l'encombrement au niveau de Sn intervient peu sur la vitesse d'isomérisation, ainsi le triphényl propargyl et le tri-*o*-tolyl propargyl étain s'isomérisent sensiblement à la même vitesse par  $HgCl_2$ .

D'une façon générale les composés trialkyl propargyl étain s'isomérisent plus rapidement que ceux de la série triaryle.

La mesure de la vitesse d'isomérisation catalysée par  $HgCl_2$  dans l'acétone montre qu'elle est proportionnelle à la quantité de catalyseur (Tableau 4). On peut envisager la formation de complexe 1/1 entre la liaison  $\pi$  et le dérivé mercurique, de tels complexes sont connus en série allylique [14].

Le composé propargylique (ou allénique) constitue lui-même un acide de Lewis faible, il est donc capable de provoquer sa propre isomérisation à température élevée.

Le triphényl propargyl étain s'isomérisé ainsi par chauffage seul ou dissout dans un hydrocarbure.

Aucune réaction secondaire n'a pu être décelée. L'isomérisation est totale et obéit à une cinétique de pseudo premier ordre correspondant à une énergie d'activation  $\Delta E_{exp}^\ddagger$  de  $24 \pm 2$  kcal et à un facteur entropique  $\Delta S^\ddagger$  de  $-20$  u.e. (Tableau 5).

TABLEAU 5  
 $(C_6H_5)_3Sn-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow[\text{sans solvant}]{\Delta} (C_6H_5)_3SnCH=C=CH_2$

| Température<br>(°C) | $k \times 10^5$ <sup>a</sup><br>(s <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|--|
| 130                 | 7.7  |
| 127                 | 6.0 <sup>b</sup>                                   |
| 114                 | 2.4  |
| 105.5               | 1.5  |
| 101.5               | 0.7  |

<sup>a</sup>Cinétique suivie en I.R. <sup>b</sup>Cinétique de contrôle par R.M.N.



## Partie expérimentale

*Préparation des composés propargyliques et alléniques de l'étain*

Certains des composés étudiés ont été décrits [12].

Ces composés sont préparés par action d'un excès de magnésien propargylique sur l'halogénure  $R_3MX$  à  $10-20^\circ$  pendant 5 à 15 min. Après hydrolyse et extraction à l'éther, les produits solides sont recristallisés dans le pentane, les produits liquides sont distillés. Dans ce dernier cas, les deux isomères ne peuvent être isolés.

*Détermination de la position à l'équilibre*

La détermination de la position à l'équilibre a été effectuée de la même façon pour les produits étudiés. Est donné, ici, à titre d'exemple, le mode opératoire effectué sur le  $(C_6H_5)_3Sn-CH_2-C\equiv CH$ .

Le triphényl propargyl étain est soumis à une isomérisation pendant 24 h dans le MeOH à ébullition. L'évaporation du solvant donne le mélange à l'équilibre 98% allénique 2-3% propargylique par intégration de leur spectre R.M.N. (700 mg/0.5 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub>). Le spectre I.R. présente une bande  $\equiv C-H$  vers 3300 cm<sup>-1</sup>

A ce stade, une chromatographie sur couche mince de silice avec comme éluant, du pentane, permet d'obtenir de l'allénique pratiquement pur (absence de bande  $\equiv CH$  en I.R.). Ce produit, dissout dans du méthanol au reflux au bout de 4 h. redonne 2-3% de propargylique observable par I.R. et R.M.N.

Le même, chauffé dans l'éther avec MgBr<sub>2</sub>, fournit le même résultat.

*Etudes cinétiques en I.R.*

Les mesures sont enregistrées sur un appareil I.R. Perkin Elmer 237 dans la région de 2100 cm<sup>-1</sup>. La concentration à chaque instant est donnée par la courbe d'étalonnage; concentration  $\approx f(\log T_0^0/T)$  établie au préalable. Les constantes de vitesse sont calculées d'après la loi cinétique du 1er ordre.

TABLEAU 7

| Produits  | Rdt (%)      | Proportion relative | E°/mm F° |
|---|--------------|---------------------|----------|
| $(CH_3)_3Sn-CH_2-C\equiv C-CH_3$ <sup>b</sup>                                   | 85           |                     | 65/24    |
| $(CH_3)_3Sn-CH_2-C\equiv C-C_6H_5$ <sup>b</sup>                                 | 80           |                     | 82/15    |
| $(CH_3)_3Sn-\underset{\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}}{CH}-C\equiv CH$   | 81           | 78                  |          |
| $(CH_3)_3Sn-\underset{\begin{array}{c}   \\ C_6H_5 \end{array}}{CH}-C\equiv CH$ | 81           |                     |          |
| $(CH_3)_3Sn-CH=C=CH-CH_3$   |              | 22                  | 45/13    |
| $(CH_3)_3Sn-\underset{\begin{array}{c}   \\ C_6H_5 \end{array}}{CH}-C\equiv CH$ |              | 74                  |          |
| $(CH_3)_3Sn-CH=C=CH-C_6H_5$   | 76           | 26                  | 91/1     |
| $(CH_3)_3Sn-CH_2-C\equiv C-Si(CH_3)_3$ <sup>b</sup>                             | 70           |                     | 76/12    |
| $(o-CH_3C_6H_4)_3Sn-CH_2-C\equiv CH$  | 80-85        |                     | 101      |
| $(o-CH_3C_6H_4)_3Sn-CH=C=CH_2$  | <sup>a</sup> |                     | 85       |
| $(p-CH_3C_6H_4)_3Sn-CH_2-C\equiv CH$  | 80-85        |                     | 70       |
| $(p-CH_3C_6H_4)_3Sn-CH=C=CH_2$  | <sup>a</sup> |                     | 56       |

<sup>a</sup>Les composés alléniques sont obtenus purs par isomérisation, soit par un solvant donneur (CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) à ébullition pendant 15-20 min, soit par un acide de Lewis (ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) dans l'éther à ébullition pendant quelques heures. <sup>b</sup>Traces d'isomères  $(CH_3)_3SnC(CH_3)=C=CH_2$ ,  $(CH_3)_3SnC(C_6H_5)=C=CH_2$  et  $(CH_3)_3SnC(Si(CH_3)_3)=C=CH_2$  mise en évidence par RMN.

TABLEAU 8  
PARAMETRES CINETIQUES

| Temps<br>(min) | $a$    | $a-x$  | $a/a-x$ | $\log a/a-x$ | $(2.3/T)\log(a/(a-x))$<br>$\times 10^3$ (min <sup>-1</sup> ) |
|----------------|--------|--------|---------|--------------|--|
| 0              | 0.2125 |        |         |              |  |
| 135            |        | 0.1938 | 1.095   | 0.0394       | 0.673  |
| 195            |        | 0.1937 | 1.156   | 0.063        | 0.743  |
| 255            |        | 0.1788 | 1.187   | 0.0745       | 0.673  |
| 345            |        | 0.1675 | 1.268   | 0.103        | 0.687  |
| 405            |        | 0.1637 | 1.297   | 0.113        | 0.642  |
| 1305           |        | 0.0775 | 2.74    | 0.438        | 0.770  |

Calcul de l'énergie d'activation de la réaction 20/1

| $k$<br>$\times 10^3$ (min <sup>-1</sup> ) | $\log k$ | $T$<br>(°K) | $RT$ | $1/RT$<br>$\times 10^3$ |
|---|----------|-------------|------|-------------------------|
| 0.7                                       | -3.157   | 298         | 592  | 1.69                    |
| 0.87                                      | -3.061   | 306         | 608  | 1.643                   |
| 1.08                                      | -2.966   | 315         | 626  | 1.597                   |

$\Delta E^\ddagger = 4.8$  Kcal/mole.

TABLEAU 9  
VOLUME D'ACTIVATION

| Solvant                                 | $P$<br>(atm) | $k$<br>(h <sup>-1</sup> ) | Solvant                                 | $P$<br>(atm) | $k$<br>(h <sup>-1</sup> ) |
|---|--------------|---------------------------|---|--------------|---------------------------|
| Chloroforme/méthanol 80/20              | 1            | 0.116                     | Pyridine/toluène 16.7/83.3              | 1            | 0.041                     |
| $\Delta V^\ddagger = -44 \pm 6$ ml/mole | 45           | 0.145                     | $\Delta V^\ddagger = -32 \pm 5$ ml/mole | 130          | 0.042                     |
|   | 130          | 0.165                     |   | 280          | 0.056                     |
|   | 260          | 0.214                     |   | 410          | 0.056                     |
|   | 490          | 0.278                     |   | 550          | 0.061                     |
|   | 550          | 0.302                     |   | 750          | 0.091                     |
|   | 810          | 0.352                     |   | 810          | 0.103                     |
|   | 1150         | 0.417                     |   |              |                           |

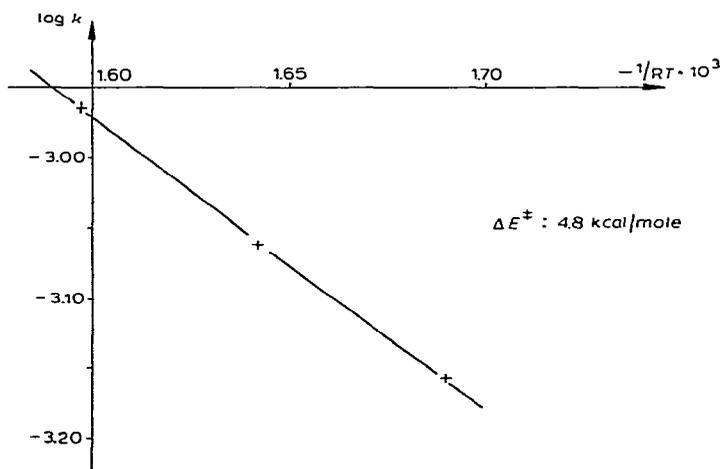


Fig. 1.

Exemple de cinétique d'isomérisation de  $(C_6H_5)_3Sn-CH_2-C\equiv CH$  par  $CH_3OH$  dans  $NO_2CH_3$  : 0.779 g de produit ( $2 \cdot 10^{-3}$  mole) est dissout dans  $10\text{ cm}^3$  de la solution de  $NO_2CH_3$  contenant 1.281 g  $CH_3OH$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  mole). Le mélange homogène est maintenu dans un bain thermostaté au  $1/2$  degré à  $25^\circ$ . L'analyse est effectuée sur des échantillons d'environ  $0.1\text{ cm}^3$ .

La cinétique sous haute pression a été effectuée sur des échantillons de 50 mg de produit dissous dans 1 ml du mélange de solvants.

La technique et l'appareillage ont été décrits par ailleurs [7].

## Conclusion

Ce travail a mis en évidence un nouvel aspect de la transposition propargyl-allénylique dans le cas des composés stanniques. Ces composés sont stables, isolables à l'état pur, le passage de la forme propargylique à la forme allénique est lent, les mesures cinétiques ont pu être effectuées et les mécanismes proposés. Il semble qu'un tel type d'équilibre est général pour les organométalliques  $\beta$ -insaturés (magnésiens, aluminiques, zinciques ...) pour lesquels il serait difficile de mener une étude quantitative.

## Bibliographie

- 1 M. Lequan et G. Guillermin, C.R. Acad. Sci., 168 (1969) 858.
- 2 M. Lequan et G. Guillermin, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 153.
- 3 J.C. Masson, M. Lequan et P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 780. J.C. Masson, Thèse, Paris, 1966.
- 4 E. Matarasso-Tchiroukhine et P. Cadiot, C.R. Acad. Sci., 276 (1973) 1637.
- 5 M. Henner-Leard, Thèse, Montpellier, 1973.
- 6 R. Corriu et M. Leard, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 25.
- 7 K.R. Brower, J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 2105., et 94 (1972) 5747.
- 8 K.E. Weale, Chemical reactions at high pressures, Spon Ltd. London, 1967.
- 9 A. Jean, G. Guillermin et M. Lequan, J. Organometal. Chem., 21 (1970) P1.
- 10 M.P. Simonnin, M. Lequan et M.J. Lecourt, Organic Magnetic Resonance, (1970) 369.
- 11 R.M.G. Roberts, J. Organometal. Chem., 12 (1968) 89.
- 12 M. Lequan et P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. Fr., (1965) 45.