

Preliminary communication

Réactivité des composés organostanniques de type allylique: quelques nouveaux cas de transposition allylique

CHRISTIAN SERVENS et MICHEL PEREYRE

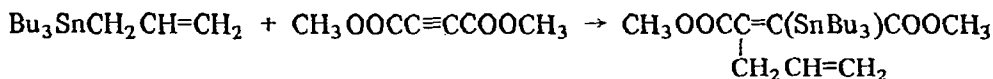
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux 351, cours de la Libération, 33-Talence (France)

(Reçu le 20 octobre 1970)

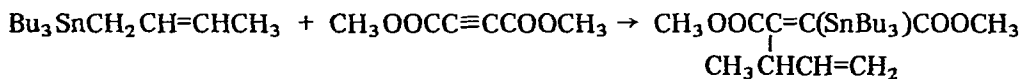
La réactivité particulière des dérivés organostanniques allyliques se manifeste notamment par la formation de produits d'addition à certaines liaisons multiples^{1,2} ainsi que par des réactions très rapides de substitution électrophile³⁻⁵.

Nous rapportons ici des résultats concernant l'addition de ce type de dérivé à des composés acétyléniques ou carbonylés, ainsi que quelques réactions de substitution avec des halogénures organiques.

L'allyltributylétain chauffé pendant 50 heures avec l'acétylènedicarboxylate de méthyle, au reflux du toluène, conduit à un adduit (Rdt : 60%) selon:



Dans les mêmes conditions, le crotyltributylétain permet d'atteindre un dérivé d'addition (35%), correspondant à une transposition allylique totale:

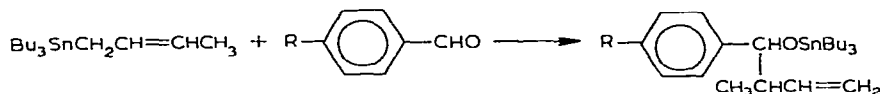


La stéréochimie de ces réactions n'a pas encore été établie avec précision, mais CPV et RMN indiquent qu'un seul isomère de configuration de la double liaison semble présent dans chaque cas.

Nous avons tenté d'additionner des organostanniques allyliques au propiolate de méthyle ainsi qu'à des composés possédant une double liaison relativement électrophile tels que les maléate et fumarate de méthyle et le maléonitrile: aucun adduit n'a été mis en évidence.

König et Neumann ont déjà montré que les organostanniques allyliques s'addition-

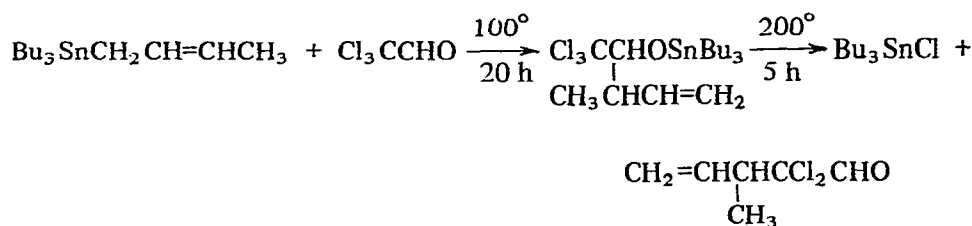
nent a des composés carbonylés¹. La mise en évidence d'un retournement de structure au cours de l'addition aux triples liaisons, ainsi que d'autres cas de transposition, récemment signalés dans la littérature² nous ont amenés a vérifier la généralité de ce phénomène dans le cas des aldéhydes aromatiques. Les essais ont été réalisés par chauffage du crotyltributyl-étain avec le benzaldéhyde et le *para*-chlorobenzaldéhyde: dans les deux cas, on constate une addition avec transposition allylique totale:



(le rendement est de 60% après 3 heures à 200° pour R = H, et de 70% après 10 heures à 200° pour R = Cl)

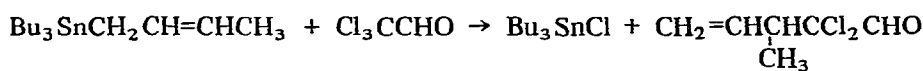
La structure des produits d'addition a été confirmée au niveau des alcools correspondants, obtenus selon la méthode décrite par Neumann¹.

Nous avons également obtenu le produit d'addition du crotyltributylétain au chloral (Rdt : 64%); l'adduit chauffé pendant 5 heures à 200°, est transformé en chlorure de tributylétain et aldéhyde dichloré:

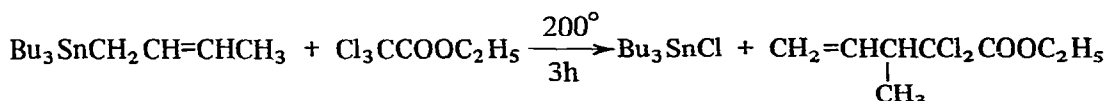


Avec le bromal, on observe des résultats similaires.

Nous étudions actuellement le mécanisme de la transformation de l'adduit initial: diverses possibilités sont à envisager et en particulier, une éventuelle réversibilité de la réaction d'addition qui pourrait être suivie d'une réaction de substitution directe, selon:



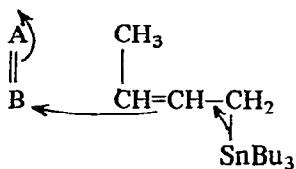
Une telle réaction, avec transposition allylique totale, est tout à fait plausible; en effet, l'étude de la réaction du crotyltributylétain avec les mono-, di- et trichloroacétates d'éthyle, en fournit la preuve: aucun adduit ne peut être mis en évidence, mais après chauffage, on obtient des produits de substitution. Par exemple, dans le cas du trichloroacétate d'éthyle (Rdt : 30%)



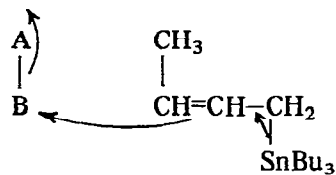
L'existence de transposition allylique tant au cours des réactions d'addition, que de substitution, suggère l'intervention de mécanismes concertés du type $S_E'1^{2,4}$ ou $S_E'2^{3,7}$.

Ce dernier, qui est le plus couramment admis pour les réactions des organométalliques allyliques, peut être schématisé:

pour l'addition



pour la substitution



BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. König et W.P. Neumann, *Tetrahedron Letters*, (1967) 495.
- 2 C.W. Fong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 95; 107
- 3 M. Gielen et J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 71 (1962) 32.
- 4 H.G. Kuivila et J.A. Verdone, *Tetrahedron Letters*, (1964) 119.
- 5 R.M.G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 307; 24 (1970) 675.
- 6 H. Felkin et G. Roussi, *Tetrahedron Letters*, (1965) 4153.
- 7 H. Felkin et C. Frajerman, *Tetrahedron Letters*, (1970) 1045.

J. Organometal. Chem., 26 (1971) C4-C6