

## RÉACTIONS D'HYDRURES DE TRIORGANOÉTAIN AVEC DES SYSTÈMES CONJUGUÉS

### III\*. CAS DES ESTERS ET NITRILES $\alpha$ -ACÉTYLÉNIQUES EN PRÉSENCE DE MÉTHANOL

JEAN-PAUL QUINTARD 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., Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33-Talence (France)

(Reçu le 6 mars 1972)

#### SUMMARY

The reduction of the triple bond of  $\alpha$ -acetylenic esters and nitriles by tributyltin hydride in methanol is described; the stereochemistry and reaction mechanisms are investigated.

The addition of methanol to the triple bonds of  $\alpha$ -acetylenic esters which constitutes a side reaction, has also been studied, and in particular the effect of methoxytributyltin, the stereochemistry and reaction mechanisms.

#### RÉSUMÉ

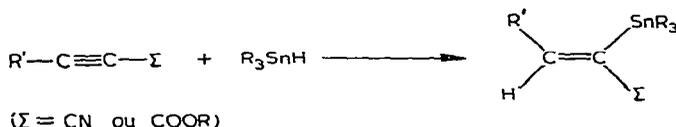
La réduction de la triple liaison d'esters et de nitriles  $\alpha$ -acétyléniques par le couple hydrure de tributylétain-méthanol est mise en évidence; la stéréochimie et les mécanismes de réaction sont précisés.

L'addition du méthanol aux triples liaisons des esters  $\alpha$ -acétyléniques qui constitue une réaction secondaire a également été étudiée: influence du méthoxytributylétain, stéréochimie, mécanismes réactionnels.

---

#### INTRODUCTION

Les composés acétyléniques  $\alpha$ -fonctionnels réagissent avec les hydrures organostanniques en donnant généralement des adduits  $\alpha$ -stanniques dérivant d'une *trans*-addition ainsi que l'a montré A. J. Leusink<sup>3-5</sup>.



\* I, réf. 1; II, réf. 2.

TABLEAU 1

ACTION DU COUPLE  $Bu_3SnH-MeOH$  SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES  $\alpha$ -FONCTIONNELS

$\Sigma-C\equiv C-\Sigma'$	$Bu_3SnH / \Sigma-C\equiv C-\Sigma'$	Conditions		Rdt. (%)
		t (h)	T (°C)	
$COOCH_3$	1	15	65	71
$COOCH_3$	2	15	UV	88
$CN^a$	1	15	65	93
$CH_3^b$	1	15	78	80%
$CH_3^b$	1	15	UV	86%
H	1	15	65	59%
H	1	15	UV	36%
H	1	15	65	38%

Structure	Rdt. (%)
$CH_3OOC-C=C(H)-COOCH_3$	71
$CH_3OOC-CH_2-CH_2-COOCH_3$	88
$NC-C=C(H)-CN$	93
$H-C=C(H)-COOCH_3$	59%
$H-C=C(H)-COOCH_3$	36%
$H-C=C(H)-CN$	38%

<sup>a</sup> Dans ce cas, l'hydrostannation a été effectuée avant l'addition du méthanol. <sup>b</sup> Ces essais ont été réalisés dans l'éthanol pour éviter les *trans*-estérifications parasites<sup>8</sup>.

Nous avons envisagé de réduire sélectivement des triples liaisons en doubles liaisons, en opérant de la même manière que pour la réduction des liaisons éthyléniques<sup>2</sup>. Le succès d'une telle opération est lié à la possibilité de réaliser la méthanolyse de la liaison étain-carbone éthylénique selon :



Cette réaction qui n'a pas encore été décrite, semblait vraisemblable compte tenu des quelques résultats similaires relevés dans la littérature. En effet, la méthanolyse de l'adduit du méthoxytriméthylplomb à l'acétylène dicarboxylate de méthyle<sup>6</sup> ainsi que la réaction du brome avec l' $\alpha$ -triméthylstannylacrylate de méthyle qui conduit à l' $\alpha$ -bromoacrylate de méthyle<sup>7</sup> démontrent la fragilité de la liaison étain-carbone éthylénique des composés  $\alpha$ -stanniques  $\alpha$ -fonctionnels.

Au cours de ce travail, nous étudierons les propriétés réductrices du couple hydrure de tributylétain-méthanol vis à vis des esters et des nitriles  $\alpha$ -acétyléniques.

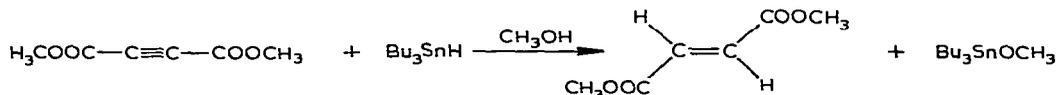
#### (I) RÉDUCTION D'ESTERS ET DE NITRILES $\alpha$ -ACÉTYLÉNIQUES

Nos résultats sont consignés dans le Tableau 1.

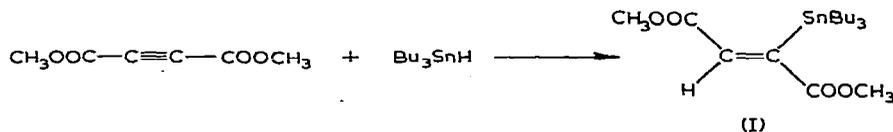
Sauf mention particulière, les réactions sont effectuées sur des quantités stœchiométriques de stannane et d'acétylénique, le méthanol étant toujours utilisé en excès (proportions 1/1/10).

##### (1) Acétylène dicarboxylate de méthyle

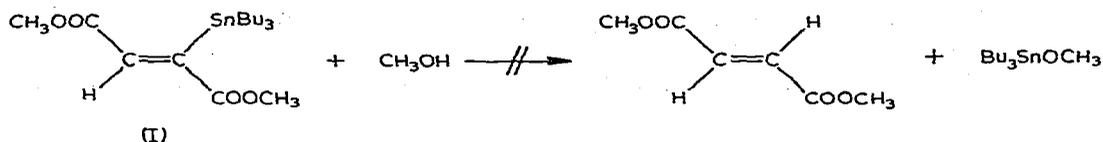
Nous avons mis en évidence une réaction de réduction de l'acétylène dicarboxylate de méthyle qui conduit au fumarate de méthyle (souillé de faibles quantités de maléate de méthyle, de succinate de méthyle et de méthoxysuccinate de méthyle). La formation des composés minoritaires provient en partie de réactions secondaires liées au chauffage prolongé des réactifs (reflux du méthanol pendant 15 h). Nous avons noté par la suite, que la réaction est exothermique et que l'ordre d'addition des réactifs est capital : il est nécessaire d'ajouter l'hydrure de tributylétain sur une solution d'acétylène dicarboxylate dans le méthanol. On obtient ainsi :



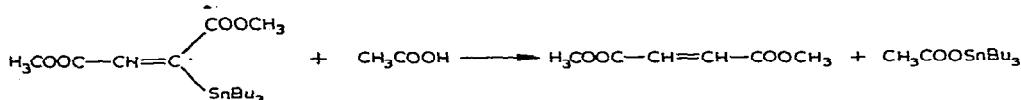
Par contre, si l'on réalise en premier lieu l'hydrostannation, l'adduit (*trans*-addition<sup>\*.4</sup>) ne réagit pas avec le méthanol :



\* On note la présence d'une très faible quantité du produit de *cis*-addition (II).



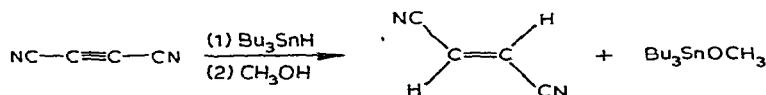
Cependant, traité au reflux de l'acide acétique, il conduit à l'acétate de tributylétain et au fumarate de méthyle, accompagné de 14% de maléate de méthyle :



Si on utilise, d'autre part, deux moles de stannane pour une mole d'ester, on obtient directement le succinate de méthyle avec un très bon rendement (88% après distillation) : dans ce cas, la réaction est favorisée par irradiation UV<sup>9</sup>.

### (2) Dicyanoacétylène

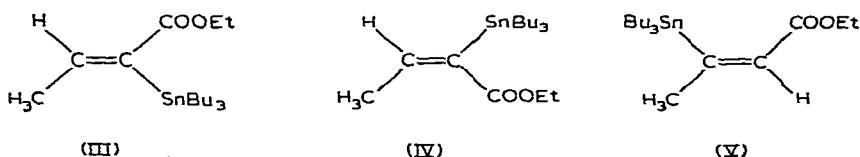
Étant donné la très grande réactivité de ce composé vis à vis de nombreux réactifs et des alcools en particulier<sup>10</sup>, nous avons effectué tout d'abord l'hydrostannation dans le cyclohexane, puis méthanolysé l'adduit : on obtient le fumaronitrile (souillé de 1% de maléonitrile et de 4% de méthoxysuccinonitrile) avec un excellent rendement (93%).



### (3) Tétrolate d'éthyle\*

Les réactions ont été effectuées selon deux processus différents : soit au reflux de l'éthanol, soit sous irradiation UV.

Quelles que soient les conditions opératoires, nous n'avons obtenu crotonate de méthyle, ni butyrate de méthyle, mais nous observons, par contre, de fortes quantités de produits d'hydrostannation (III), (IV) et (V) (rendement en produits distillés : 80%).



Un reflux prolongé (70 h) dans l'éthanol ou le méthanol ne provoque pas l'alcoolyse de ces composés ; l'ordre d'addition des trois réactifs est sans influence sur l'issue de la réaction.

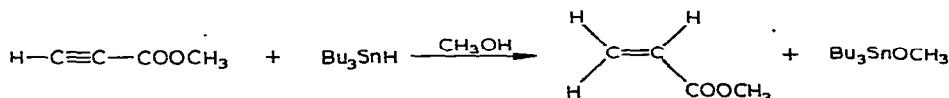
\* Nous avons choisi de remplacer le méthanol par l'éthanol afin d'éviter les réactions de *trans*-estérification. On sait que ces réactions sont catalysées par les composés alcoystanniques<sup>8</sup>.

## (4) Propiolate de méthyle

Les réactions effectuées au reflux du méthanol ou sous irradiation UV, conduisent à des résultats très différents.

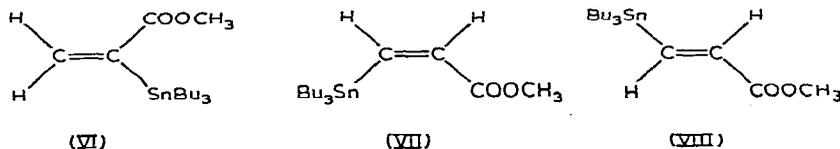
Si dans le second cas, on obtient moins de 1% d'acrylate de méthyle et exclusivement les produits de  $\beta$ -addition (Rdt. 36%)\*, dans le premier cas, la réaction est plus complexe et son bilan s'établit comme suit:

(a) réduction du propiolate de méthyle en acrylate de méthyle (Rdt. 7%), selon:



(b) addition de méthanol sur la triple liaison conduisant aux  $\beta$ -méthoxyacrylates de méthyle (Rdt. 7%). Cette réaction sera étudiée plus en détail dans la seconde partie de ce mémoire;

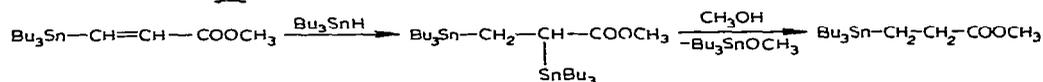
(c) hydrostannation conduisant aux tributylstannylacrylates de méthyle (Rdt. 59%) où le composé  $\alpha$ -stannique (VI) est majoritaire (59% contre 41% pour les isomères  $\beta$ -stanniques (VII) et (VIII)),



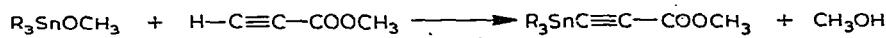
(d) méthoxytributylétain (9%);

(e) vraisemblablement du tributylstannyl propionate de méthyle (6%) et du tributylstannyl propiolate de méthyle (environ 11%).

Le premier de ces composés résulterait d'une hydrostannation des adduits (VII) et (VIII) suivie de méthanolyse (opération très facile à réaliser sur un ester  $\alpha$ -stannique<sup>2</sup>), selon:



Le tributylstannyl propiolate de méthyle quant à lui, résulte probablement de l'action du méthoxytributylétain sur le propiolate de méthyle, selon:



Ce type de réaction a déjà été décrit<sup>7,11</sup>.

Un chauffage prolongé au reflux du méthanol ne provoque pas la méthanolyse des adduits.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en méthanol sur la composi-

\* On note, dans ce cas, la formation d'une quantité importante de produits non identifiés résultant vraisemblablement de polymérisations.

tion du mélange réactionnel : si une augmentation de la concentration ne modifie pas sensiblement le rendement global de la réduction, elle provoque par contre, une nette diminution du rendement en  $\alpha$ -tributylstannylacrylate de méthyle (VI). Les résultats enregistrés sont rassemblés dans le Tableau 2.

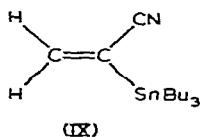
TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MÉTHANOL SUR LES PROPORTIONS RELATIVES D'ACRYLATE DE MÉTHYLE ET D' $\alpha$ -TRIBUTYLSTANNYLACRYLATE DE MÉTHYLE

Proportions relatives des réactifs			Réduction (%) (R)	Hydrostannation (%)		$\rho = A/R$
Propiolate	Bu <sub>3</sub> SnH	MeOH		$\alpha$ -Stanniques (A)	$\beta$ -Stanniques (B)	
1	1	10	7.2	35	23	4.9
1	1	20	7.5	33	27	4.4
1	1	50	6.1	22	43	3.6

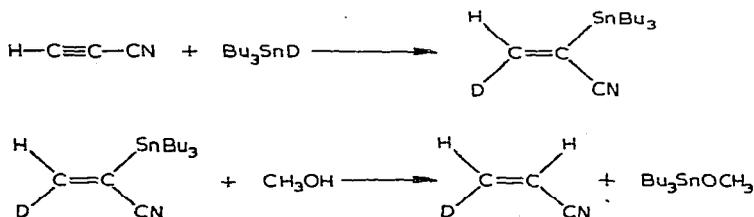
### (5) Propiolonitrile

Nous avons seulement effectué la réaction au reflux du méthanol et noté, après 15 h de reflux, un rendement en acrylonitrile de 47 %, à côté du produit d'hydrostannation  $\alpha$ -stannique (IX) (Rdt. 38 %):



En suivant l'évolution de la réaction par RMN, on montre que l'acrylonitrile résulte de la méthanolyse de ce dernier.

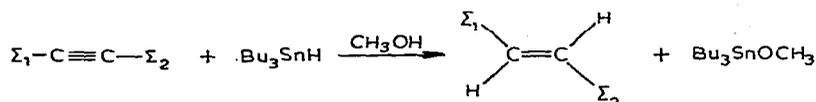
De plus, en utilisant du deutériure de tributylétain, nous avons vérifié la *trans*-addition du stannane<sup>5</sup> et montré que la méthanolyse intervient avec rétention de configuration :



### (II) INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Nous venons de montrer que le couple hydrure de tributylétain-méthanol est susceptible de réduire les composés acétyléniques  $\alpha$ -fonctionnels ou  $\alpha, \alpha'$ -difonctionnels avec, dans certains cas, un excellent rendement, en conduisant essentiellement aux

composés de *trans*-réduction, selon :



Il convient, cependant, de distinguer le cas des esters, où les produits d'hydrostannation ne peuvent pas subir la méthanolyse, de celui des nitriles pour lesquels la réduction résulte d'une hydrostannation, suivie de méthanolyse de l'adduit.

### (1) Cas des esters

Nous sommes amenés à envisager une interprétation autre que la séquence hydrostannation-méthanolyse.

On pourrait penser que la *trans*-réduction est liée à la formation d'hydrogène naissant dans ces conditions opératoires. En effet, nous avons montré que les esters catalysent la décomposition de l'hydruire de tributylétain par le méthanol<sup>9</sup>, selon :

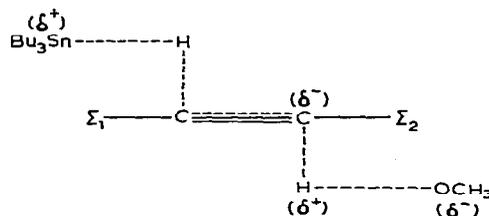


Cependant, la décomposition du stannane est généralement lente et nous avons observé que la réduction de la triple liaison de l'acétylène dicarboxylate de méthyle est instantanée (réaction difficile à contrôler).

D'autre part, un essai de réduction de l'acétylène dicarboxylate de méthyle par le sodium dans le méthanol, n'a conduit à aucun composé de réduction.

Enfin, un mélange d'acétylène dicarboxylate de méthyle et de propiolate de méthyle, placé dans les conditions réactionnelles, ne conduit qu'au fumarate de méthyle, sans que l'on puisse déceler d'acrylate de méthyle.

La réduction ne pouvant s'interpréter par la méthanolyse des produits d'hydrostannation ou par l'intervention d'hydrogène naissant, nous pensons qu'elle est due à la participation du méthanol au niveau de l'état de transition : le transfert de l'hydrogène de l'étain au carbone<sup>5</sup>, étant assisté par le méthanol.



Un mécanisme de *trans*-addition du même type, a déjà été envisagé dans le domaine de l'addition catalytique du méthanol aux triples liaisons<sup>12,13</sup> ainsi que pour l'addition d'acide chlorhydrique aux triples liaisons (attaque électrophile avec assistance nucléophile)<sup>14,15</sup>.

Dans le cas de l'acétylène dicarboxylate de méthyle, un tel processus semble primordial, voire exclusif.

Il n'en est plus de même, par contre dans le cas du tétrolate d'éthyle et du propiolate de méthyle, puisque le tétrolate conduit exclusivement aux produits

d'hydrostannation et le propiolate, à un mélange de produits de réduction et d'hydrostannation (ces derniers ne réagissant pas avec le méthanol). Il nous semble possible, cependant, d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux en se référant aux travaux de A. J. Leusink<sup>3-5</sup>.

L'hydrostannation du tétrolate d'éthyle s'effectue en  $\alpha$  et en  $\beta$  selon un mécanisme radicalaire (attaque de  $R_3Sn$ )<sup>15</sup>. L'action du couple hydrure de tributylétain-méthanol ne peut, par conséquent, conduire qu'aux composés d'hydrostannation.

Dans le cas de l'hydrostannation du propiolate de méthyle, si les dérivés  $\beta$ -stanniques sont toujours obtenus par un mécanisme radicalaire, les dérivés  $\alpha$ -stanniques proviennent d'un mécanisme ionique (addition nucléophile de l'hydrure)<sup>3,5,16</sup>. Une compétition entre l'hydrostannation conduisant aux dérivés  $\alpha$ -stanniques et la réduction peut alors se produire, compte tenu de la possibilité d'assistance par le méthanol.

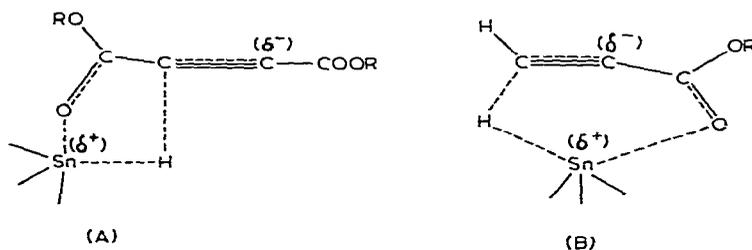
Les proportions d'acrylate de méthyle et d' $\alpha$ -tributylstannylacrylate de méthyle devraient donc être fonction des proportions respectives d'hydrure de tributylétain et de méthanol.

Nous constatons en effet, que le rapport  $\rho = (\% \alpha\text{-stannique}) / (\% \text{ de réduction})$  varie dans le sens prévu : il augmente légèrement lorsque la concentration en méthanol diminue\*.

Il semble donc qu'une compétition ait effectivement lieu, mais elle est très défavorable à la réduction, puisque, lorsque l'on opère avec 10 moles de méthanol pour une mole de stannane, la valeur de  $\rho$  est voisine de 5.

On peut se demander pour quelle raison cette compétition est si favorable à la réduction dans le cas de l'acétylène dicarboxylate.

La différence de comportement entre les deux esters peut s'expliquer par l'intervention d'une coordination, entre le groupe carbonyle de la fonction ester et l'étain, qui stabilise les états de transition. Dans le cas de l'acétylène dicarboxylate, il s'agirait d'un cycle à 5 chaînons (A) alors que dans celui du propiolate, on ne peut envisager qu'un cycle à 6 chaînons (B) géométriquement plus défavorisé que le précédent par la présence de la triple liaison dans son enchaînement.



Une interprétation similaire a déjà été avancée par F. Rijkens et W. Drenth, à propos de l'étude de l'hydrolyse alcaline d'esters du type  $Et_3M(CH_2)_nCOOEt$  avec  $M=Si, Ge$  ou  $Sn$  et  $n=2$  ou  $3$ <sup>17-19</sup>.

De telles stabilisations ont pour effet de compenser le défaut électronique de l'atome d'étain, si bien que ce dernier peut devenir d'une acidité comparable (voire

\* On note également une augmentation du taux d'adduits  $\beta$ -stanniques que nous ne pouvons expliquer.

inférieure) à celle de l'hydrogène du méthanol, défavorisant ainsi l'hydrostannation au profit de la réduction; cette interprétation rend bien compte de l'augmentation du rendement de réduction observé pour l'acétylène dicarboxylate de méthyle, par rapport à celui observé pour le propiolate de méthyle.

## (2) Cas des nitriles

Nous avons montré que pour les nitriles  $\alpha$ -acétyléniques, la méthanolyse intervient après l'hydrostannation, avec rétention de la configuration. Pour tenter d'interpréter ce résultat, on peut envisager un certain nombre d'hypothèses relatives au mécanisme de la méthanolyse elle-même. Dans la mesure où l'on admet qu'un processus ionique est plus plausible, la liaison Sn-C située en  $\alpha$  d'une fonction étant sensible aux réactifs polaires, on peut retenir les deux hypothèses suivantes: (a) attaque nucléophile de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (ou de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sur l'étain; (b) mécanisme concerté.

Nous avons éliminé l'éventualité d'une attaque électrophile de l'hydrogène du méthanol sur le carbone éthylénique lié à l'étain, car on voit mal comment les nitriles pourraient présenter une plus grande réactivité que les esters (CN étant plus attracteur d'électrons que COOR).

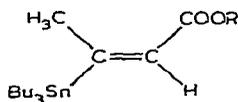
(a) *Attaque nucléophile de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (ou  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sur l'étain.* Une telle évolution conduirait à un carbanion vinylique qui, bien que possédant un groupe attracteur en  $\alpha$ , serait susceptible de présenter une stabilité configurationnelle suffisante pour que l'on observe une rétention lors de la méthanolyse<sup>20</sup>.



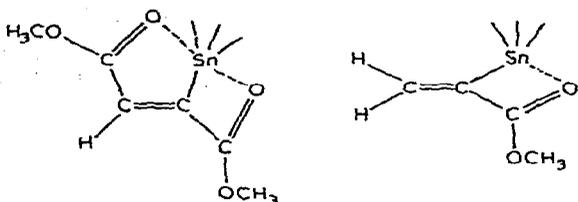
Cette attaque serait favorisée par une bonne stabilisation du carbanion vinylique (présence de groupes attracteurs sur l'oléfine), mais elle serait défavorisée par tout ce qui est susceptible d'augmenter la densité électronique au niveau de l'atome d'étain. Les groupes CN étant plus attracteurs que les groupes  $\text{COOCH}_3$ , le carbanion vinylique devrait être plus stabilisé dans le cas des nitriles que dans le cas des esters, permettant ainsi la méthanolyse des nitriles  $\alpha$ -éthyléniques  $\alpha$ -stanniques.

On peut envisager d'autre part, pour expliquer l'absence de réactivité des composés d'hydrostannation des esters, l'existence de coordinations entre les groupes carbonyles et l'étain\*. Ces liaisons augmenteraient la densité électronique au niveau de l'atome métallique et en rendraient l'accès plus difficile:

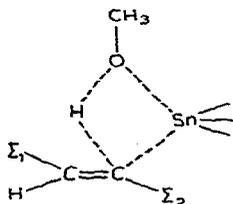
\* Remarque. L'absence du composé



dans les produits d'hydrostannation du tétrolate de méthyle pourrait être due au fait que ce composé ne peut être stabilisé par coordination à la différence de son isomère de configuration, et non à un facteur stérique<sup>21</sup>.



(b) *Mécanisme concerté.* Un tel mécanisme peut se concevoir par l'intermédiaire du schéma classique à quatre centres :



Ce processus serait en bon accord avec les résultats expérimentaux puisqu'il rendrait bien compte de la stéréochimie de la méthanolyse des nitriles  $\alpha$ -éthyléniques  $\alpha$ -stanniques tout en justifiant l'absence de réactivité des esters, du fait de l'intervention de liaisons de coordination entre l'atome d'étain et les groupes carbonyles, pour les raisons invoquées précédemment.

Il ne nous est pas possible, pour le moment, de choisir entre l'une ou l'autre de ces deux hypothèses.

En résumé, l'ensemble des résultats précédents peut être interprété de façon cohérente à condition d'admettre, d'une part, dans le cas des esters, la participation du méthanol à l'état de transition lors du transfert de l'hydrogène de l'étain au carbone, et d'autre part, pour les nitriles, une méthanolyse ayant lieu soit par un transfert électronique à 4 centres, soit par une attaque nucléophile de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (ou  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) au niveau de l'étain.

Les différences fondamentales de comportement des nitriles et des esters seraient dues beaucoup plus aux possibilités de coordination interne qu'aux effets attracteurs d'électrons des groupes fonctionnels.

### (III) RÉACTIONS SECONDAIRES

Parmi les réactions secondaires susceptibles d'intervenir, nous nous sommes plus spécialement intéressés aux fixations de méthanol sur la triple liaison.

Nous avons tout d'abord mis en évidence cette réaction, dans le cas du propiolate de méthyle; nous avons isolé, en effet, une fraction ( $E_{0,05} = 38-40^\circ$ ) dont les spectres infrarouge et RMN correspondent à un mélange de  $\beta$ -méthoxyacrylates de méthyle *cis* et *trans* dans les proportions respectives de 88% et 12%, (les caractéristiques spectrales sont données dans la partie expérimentale). Nous n'avons pas noté la présence d' $\alpha$ -méthoxyacrylate de méthyle.

Nous avons établi, d'autre part, que cette addition est efficacement catalysée par le méthoxytributylétain et conduit aux  $\beta$ -méthoxyacrylates de méthyle (Rdt. 76%)



Pour tenter de lever cette indétermination, nous avons synthétisé l'adduit du méthoxytributylétain sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle en chauffant 15 h à 100° des quantités équimoléculaires des deux réactifs. La méthanolyse (4 h au reflux du méthanol) conduit alors au méthoxyfumarate de méthyle (10%) et au méthoxymaléate de méthyle (90%) avec un rendement global de 53%.

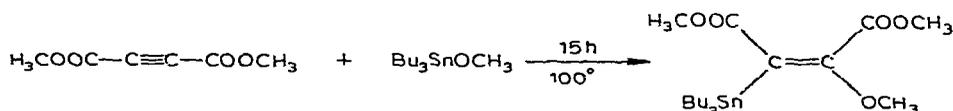
Parallèlement à cette réaction, nous avons mis à réagir dans une même quantité de méthanol, des quantités identiques de méthoxytributylétain et d'acétylène dicarboxylate de méthyle (au reflux pendant 4 h). Après réaction, on obtient le méthoxyfumarate de méthyle (78%) et le méthoxymaléate de méthyle (22%) avec un rendement global de 88%.

Notons que dans les deux cas, un reflux prolongé (10 jours) ne modifie pas de façon appréciable les proportions relatives des deux isomères.

Ces résultats montrent donc que l'addition du méthoxytributylétain à l'acétylène dicarboxylate de méthyle, suivie de méthanolyse, conduit préférentiellement au composé de *cis*-addition du méthanol sur la triple liaison. L'addition du méthanol, catalysée par le méthoxytributylétain, conduit, par contre, préférentiellement, au composé de *trans*-addition.

Des résultats semblables ont déjà été enregistrés par plusieurs auteurs<sup>10,12,13</sup> et notamment par A. G. Davies et R. J. Puddephatt<sup>6</sup> qui, par méthanolyse de l'adduit méthoxytriméthylplomb-acétylène dicarboxylate de méthyle, obtiennent surtout du méthoxymaléate de méthyle. De plus, comme nous l'avons déjà vu dans le cas des composés d'hydrostannation des acétyléniques  $\alpha$ -fonctionnels, les mécanismes de méthanolyse les plus probables entraînent une rétention de configuration.

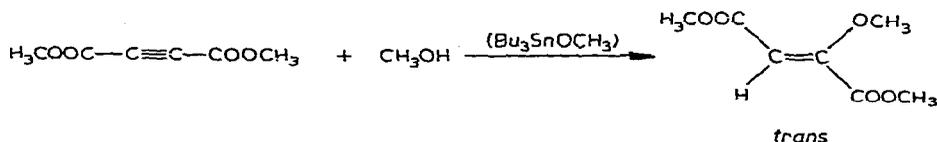
Il est donc logique de penser que, sans solvant, le méthoxytributylétain et l'acétylène dicarboxylate de méthyle donnent une *cis*-addition :



L'adduit étant ensuite méthanolysé avec rétention de configuration :

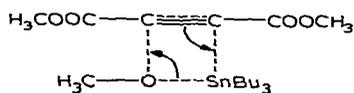


Par contre, l'addition de méthanol catalysée par le méthoxytributylétain intervient plutôt selon :

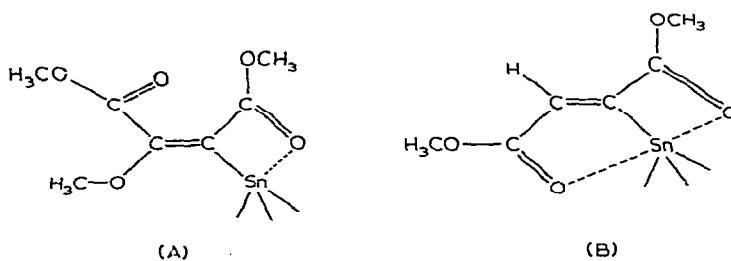


Il peut paraître surprenant que le méthoxytributylétain s'additionne sélectivement en *cis*, alors que l'hydrure de tributylétain s'additionne en *trans*. On peut

penser que l'attaque par  $\text{CH}_3\text{O}^-$ , nucléophile moins puissant que  $\text{H}^-$ , nécessite l'assistance électrophile de l'étain.



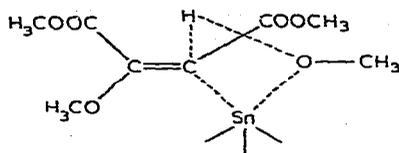
On peut également se demander pour quelle raison le tributylstannylméthoxymaléate de méthyle réagit avec le méthanol, à la différence du tributylstannylfumarate de méthyle (I). Ce phénomène peut s'expliquer sur la base des hypothèses déjà retenues pour le mécanisme de la méthanolyse. Nous avons vu, en effet, que deux mécanismes sont susceptibles d'expliquer de façon convenable les résultats expérimentaux. Le premier consiste en une attaque nucléophile de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  (ou  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sur l'atome d'étain, conduisant à un carbanion vinylique et le second est un transfert à quatre centres. D'autre part, nous avons supposé que des liaisons de coordination entre l'étain et les groupes carbonyles sont susceptibles de se former et d'augmenter la densité électronique au niveau de l'étain, rendu d'autre part, d'accès plus difficile par son environnement stérique.



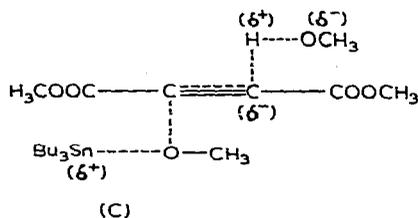
Si, sur le schéma (A), les possibilités de coordination sont réduites, dans le schéma (B), par contre, l'étain peut pratiquement acquérir une hexacoordination, sans que la molécule soit soumise à des tensions trop importantes. De ce fait, l'atome d'étain pourrait être beaucoup plus accessible à un réactif nucléophile dans le cas (A). Cette interprétation justifierait que le tributylstannylméthoxymaléate puisse subir la méthanolyse et que le tributylstannylfumarate soit inerte.

Un autre argument qui n'est d'ailleurs valable que dans l'hypothèse d'un mécanisme concerté peut être avancé pour expliquer la différence de réactivités des composés (A) et (B) vis à vis du méthanol: la liaison éthylénique du tributylstannylméthoxymaléate est certainement plus nucléophile que celle du tributylstannylfumarate à cause: (a) de la présence du groupe méthoxyle (donneur d'électrons) sur le carbone oléfinique; (b) de la non planéité du système maléique (due à l'encombrement stérique et aux répulsions dipole-dipole) qui entraîne une perte de conjugaison et confère à la liaison éthylénique un caractère de "double liaison localisée".

Dans l'hypothèse d'un mécanisme concerté pour la méthanolyse: attaque nucléophile sur l'étain et assistance électrophile au niveau du carbone éthylénique, on peut ainsi justifier la plus grande réactivité du tributylstannylméthoxymaléate de méthyle, puisque l'assistance électrophile doit être considérablement favorisée:



Notons enfin que lorsque l'on traite l'acétylène dicarboxylate de méthyle par le méthoxytributylétain en utilisant le méthanol comme solvant, le mécanisme pourrait être totalement différent. La *trans*-addition que l'on observe pourrait correspondre à une addition nucléophile du méthoxytributylétain assistée par le méthanol (C) comme lors de la réduction de l'acétylène dicarboxylate de méthyle par l'hydrure de tributylétain dans le méthanol :



Comme nous l'avons déjà mentionné, un tel processus a été proposé par un certain nombre d'auteurs dans des cas semblables<sup>12,14,15,24</sup>.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### (1) Synthèse des matières premières et des composés de référence

L'acétylène dicarboxylate de méthyle, le térolate d'éthyle et les monoesters éthyléniques ou saturés sont des produits commerciaux ; les autres produits ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature : (a) l'hydrure de tributylétain est obtenu par réaction d'échange entre l'oxyde de tributylétain et un composé à liaisons Si-H<sup>25,26</sup> ; (b) le méthoxytributylétain par action du carbonate de méthyle sur l'oxyde de tributylétain<sup>27</sup> ; (c) le deutériure de tributylétain par deutériolyse d'un composé à liaison Sn-Mg<sup>28</sup> ; (d) le propiolate de méthyle par estérification de l'acide propiolique commercial ; (e) les nitriles acétyléniques par déshydratation des amides correspondants à l'aide de l'anhydride phosphorique<sup>29,30</sup> ; (f) les diesters maléique et fumarique ainsi que le fumaronitrile selon De Wolf et Van De Straete<sup>31</sup> ; (g) le maléonitrile par isomérisation du fumaronitrile<sup>32</sup> ; (h) le méthanol utilisé est distillé sur sodium.

### (2) Techniques physico-chimiques

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Beckman IR 10 et les spectres RMN sur un appareil Perkin-Elmer R 12 ou un Varian A-60.

Pour les études chromatographiques, nous disposons d'un appareil Varian Aerograph 1200 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, et utilisant l'azote comme gaz vecteur (25 ml/min).

Nous avons utilisé les colonnes suivantes. Colonne A : 10% carbowax 20 M

TABLEAU 3

 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET MISE EN ÉVIDENCE DES PRODUITS OBTENUS AU COURS DES RÉACTIONS D'HYDRURES ORGANO-STANNIQUES SUR LES ACÉTYLÉNIQUES  $\alpha$ -FONCTIONNELS EN PRÉSENCE DE MÉTHANOL

$\Sigma$ -C $\equiv$ C- $\Sigma'$	Conditions		Quantités d'acétyléniques utilisées, g (mmol)	Réduction		Hydrostannation	
	$\Sigma'$	$t$ (h) T (°C) ou UV		Rdt. (%)	Mise en évidence	Rdt. (%)	Mise en évidence
COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	15 65 (CH <sub>3</sub> OH)	6.7 (47)	71 ( <i>trans</i> )	Distillation des diesters puis <sup>d</sup> dosage CPV (colonne A, 150°)		
CN <sup>b</sup>	CN	15 65 (CH <sub>3</sub> OH)	0.862 (11.3) dans 50 cm <sup>3</sup> de cyclohexane	93 ( <i>trans</i> )	CPV: colonne B, 175° et RMN (étalon interne: C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )		
CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15 78 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	2.24 (20)	0	Après distillation, essai de mise en évidence du crotonate d'éthyle sur les fractions légères	80	Distillation, IR et RMN <sup>4</sup> Proportions (III)/(IV)/(V), 32:38:40
CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15 UV (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	2.24 (20)	0	par CPV: colonne A, 80°	86	Distillation, IR et RMN <sup>4</sup> Proportions (III)/(IV)/(V), 36:25:39
H	COOCH <sub>3</sub>	15 65 (CH <sub>3</sub> OH)	4.2 (50)	7	Après distillation, identification et dosage de l'acrylate de méthyle des fractions légères	59	Distillation, IR et RMN <sup>4,7</sup> Proportions (VI)/(VII)/(VIII), 59:25:16
H	COOCH <sub>3</sub>	15 UV (CH <sub>3</sub> OH)	4.2 (50)	0.7	par CPV: colonne C + colonne A, 170° (étalon interne: C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	36	Distillation, IR et RMN <sup>4,7</sup> Proportions (VI)/(VII)/(VIII), 0:67:33
H	CN	15 65 (CH <sub>3</sub> OH)	0.35 (6.9)	47	RMN	38	RMN <sup>4</sup>
COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	15 UV (CH <sub>3</sub> OH)	7.1 <sup>e</sup> (50)	88	Fraction de distillation (Éb. 107°/30 mm) identifiée au succinate de méthyle (RMN, IR, CPV: colonne A, 150°)		

<sup>a</sup> Nous avons isolé 5.5 g d'une fraction (Éb. 138-140°/157 mm) constituée de fumarate de méthyle (87%), de succinate de méthyle (7%), de maléate de méthyle (4%) et de méthoxysuccinate de méthyle (2%) ainsi que 11.8 g de méthoxytributylétain (Éb. 108°/1 mm; Rdt. = 80%). <sup>b</sup> Dans ce cas, l'hydrostannation est effectuée dans le cyclohexane avant addition du méthanol. <sup>c</sup> On utilise ici 2 moles de stannane pour une mole d'acétylénique.

sur chromosorb W 80-100,  $\frac{1}{8}'' \times 10'$ . Colonne B: 10% DEGS sur chromosorb W 80-100 a.w.,  $\frac{1}{8}'' \times 10'$ . Colonne C: Porapak Q, 80-100,  $\frac{1}{8}'' \times 5'$ .

(3) Réduction des esters et des nitriles  $\alpha$ -acétyléniques

En règle générale, toutes les manipulations ont été effectuées sur des quantités équimoléculaires d'acétylénique et de stannane dans un excès de méthanol (ou d'éthanol) dans les proportions 1/1/10.

Nous avons opéré soit au reflux du méthanol, soit sous irradiation UV, ce qui a nécessité l'emploi d'un brûleur Philips HPK 125 placé à une distance de 10 cm du ballon réactionnel (en pyrex).

TABLEAU 4

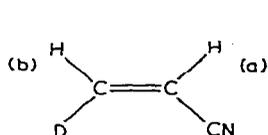
PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES SPECTRES RMN DES COMPOSÉS D'HYDRO-STANNANE OBTENUS AU COURS DE LA RÉACTION DE L'HYDRURE DE TRIBUTYL-ÉTAÏN AVEC LES ACÉTYLÉNIQUES  $\alpha$ -FONCTIONNELS EN PRÉSENCE DE MÉTHANOL<sup>4,7</sup>

Composé	No.	$H_a$ (ppm)	$H_b$ (ppm)	$J_{ab}$ (Hz)
	(I)	6.77		
	(II)	5.93		
	(III)	7.41	1.86	7.0
	(IV)	6.18	2.00	7.0
	(V)	6.36	2.11	1.6
	(VI)	5.91	6.86	2.7
	(VII)	7.16	6.68	12.7
	(VIII)	7.67	6.24	19.3
	(IX)	6.62	6.04	2.7

Les détails expérimentaux relatifs à ces réactions sont consignés dans le Tableau 3. Quelques synthèses de molécules deutériées ont été réalisées à l'aide de cette méthode, et sont décrites par ailleurs<sup>33</sup>.

Précisons que les structures des divers produits d'hydrostannation sont déterminées par RMN en se référant aux résultats de A. J. Leusink<sup>4</sup>. Les caractéristiques spectrales sont données dans le Tableau 4.

L'étude stéréochimique de la méthanolyse de l' $\alpha$ -tributylstannylacrylonitrile (IX) a été effectuée par deutériostannation du propionitrile dans le méthanol. En suivant la réaction par RMN, on observe tout d'abord le produit de *trans*-addition du deutériure de tributylétain (signal à 6.04 ppm avec ses satellites dus aux couplages <sup>117</sup>Sn et <sup>119</sup>Sn) puis après un reflux prolongé (la scission de la liaison Sn-C est totale après 90 h) on observe le  $\beta$ -deutérioacrylonitrile dont le deutérium est en position *cis* par rapport au groupe nitrile. En effet, le spectre RMN est du type AB, les raies étant détripées par la présence du deutérium.



$$\delta H_a = 5.70 \text{ ppm}$$

$$\delta H_b = 6.00 \text{ ppm}$$

$$J_{ab} = 11.8 \text{ Hz}$$

$$J(H_a-D) = 2.5 \text{ Hz}$$

$$J(H_b-D) \neq 0 \text{ (simple élargissement des raies).}$$

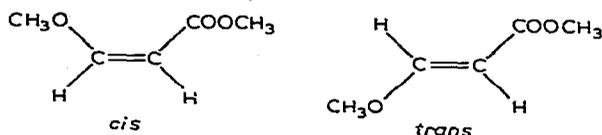
Notons que le couplage  $J(H_a-D) = 2.5 \text{ Hz}$  permet de déterminer un couplage  $J(HH)$  *trans* d'environ 17.5 Hz pour l'acrylonitrile non deutérié puisque l'on sait que le couplage  $J(HD)$  équivaut environ au septième du couplage  $J(HH)$  correspondant. Ceci confirme bien l'attribution des configurations.

#### (4) Réactions secondaires

##### Mise en évidence des $\beta$ -méthoxyacrylates de méthyle

Au cours de la réaction entre l'hydrure de tributylétain et le propiolate de méthyle, au reflux du méthanol, on isole une fraction de distillation  $\text{Eb. } 38-40^\circ/0.5 \text{ mm}$  dont le spectre infrarouge présente 3 bandes intenses: une première (large) entre 3500 et 3300  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à une vibration  $\nu(\text{OH})$ , une seconde vers 1720  $\text{cm}^{-1}$  pouvant éventuellement correspondre à un ester et enfin une bande dédoublée présentant 2 maxima d'absorption à 1645 et 1625  $\text{cm}^{-1}$ , pouvant correspondre à une vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  dans le cas où la double liaison appartient à un système conjugué.

D'autre part, le spectre RMN présente à côté des deux signaux attribuables au méthanol (la présence du méthanol dans cette fraction est surprenante; toutefois, elle peut être due à une décomposition des méthoxyacrylates de méthyle lors de la distillation) quatre doublets dans la partie oléfinique ainsi que plusieurs pics dans la zone des protons méthoxylés dont les deux plus intenses sont pointés respectivement à 3.85 et 3.62 ppm. En ce qui concerne les protons oléfiniques, le proton responsable du signal à 5.19 ppm est couplé avec celui à 7.62 ppm ( $J = 12.7 \text{ Hz}$ ). De même, le proton responsable du signal à 4.78 ppm est couplé avec celui à 6.63 ppm ( $J = 7.1 \text{ Hz}$ ). L'intégration des signaux relatifs aux protons oléfiniques par rapport à ceux des protons méthoxylés donnant un rapport égal à  $\frac{1}{3}$ , nous sommes amenés à envisager l'existence de  $\beta$ -méthoxyacrylates de méthyle *cis* et *trans*.



Les études complémentaires effectuées sur cette réaction secondaire (addition de méthanol aux triples liaisons) ont porté sur des quantités d'esters variant entre 10 et 100 mmoles, le méthanol étant toujours 10 fois plus abondant que l'ester.

Les constantes physiques des produits d'addition du méthanol à l'acétylène dicarboxylate de méthyle (réaction catalysée par le méthoxytributylétain) sont les suivantes: Eb. 115–117°/23 mm,  $d_4^{20} = 1.1776$  et  $n_D^{20} = 1.4603$ .

Les produits d'addition (isomères *cis* et *trans*) sont dosés par RMN (voir Tableau 5) ou par chromatographie en phase gazeuse. On opère avec la colonne A, à 100° dans le cas du propiolate de méthyle et à 180° dans le cas de l'acétylène dicarboxylate.

TABLEAU 5

CARACTÉRISTIQUES RMN DES COMPOSÉS RÉSULTANT DE L'ADDITION DU MÉTHANOL SUR LES LIAISONS ACÉTYLÉNIQUES\*

Composé	$H_a$ (ppm)	$H_b$ (ppm)	$H_c$ (ppm)	$H_d$ ou $H_e$ (ppm)	$J_{ab}$ (Hz)	Solvant
	(d) 7.62	(d) 5.19			12.7	CH <sub>3</sub> OH
	(d) 6.63	(d) 4.78			7.1	CH <sub>3</sub> OH
	(s) 6.11		(s) 3.70	(s) 3.81 (s) 3.89		CCl <sub>4</sub>
	(s) 5.25		(s) 3.65	(s) 3.78 (s) 3.85		CCl <sub>4</sub>

\* Les attributions ont été effectuées sur la base d'une observation générale selon laquelle un proton oléfinique est déblindé de 0.5 à 0.9 ppm lorsqu'il est en *cis* d'un groupe ester<sup>22</sup>.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Pereyre et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1928.
- 2 M. Pereyre, G. Colin et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3358.
- 3 A. J. Leusink et J. W. Marsman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 1123.
- 4 A. J. Leusink, H. A. Budding et J. W. Marsman, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 285.
- 5 A. J. Leusink, H. A. Budding et W. Drenth, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 295.
- 6 A. G. Davies et R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc.*, 12 (1968) 1479.

- 7 A. J. Leusink, J. W. Marsman, H. A. Budding, J. G. Noltes et G. J. M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 567.
  - 8 M. Pereyre, G. Colin et J. P. Delvigne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 262.
  - 9 J. P. Quintard, *Thèse 3ème cycle*, Bordeaux 1970.
  - 10 E. Winterfeldt, W. Krohn et H. Preuss, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2572.
  - 11 I. F. Lutsenko, S. V. Ponomarev et O. P. Petrii, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 896.
  - 12 J. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 6091.
  - 13 E. Winterfeldt et H. Preuss, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 450.
  - 14 R. C. Fahey et Do Jae Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2780.
  - 15 R. C. Fahey et Do Jae Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2124.
  - 16 A. J. Leusink et H. A. Budding, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 533.
  - 17 W. Drenth, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 85 (1966) 455.
  - 18 F. Rijkens, M. J. Jansen, W. Drenth et G. J. M. van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 347.
  - 19 F. Rijkens et G. J. M. van der Kerk, *Investigations in the Field of Organogermanium Chemistry*, Institute for Organic Chemistry, T.N.O., Utrecht, 1954, p. 59.
  - 20 D. J. Cram, *Fundamentals in Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, p. 132.
  - 21 A. J. Leusink, H. A. Budding et W. Drenth, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 541.
  - 22 L. M. Jackman et R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2886.
  - 23 T. I. Crowell, G. C. Helsley, R. E. Lutz et W. L. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 443.
  - 24 G. S. Hammond et C. H. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4323.
  - 25 G. L. Grady et H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2014.
  - 26 K. Itoi, *Brevet français No. 1.368.522*; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 2794.  
K. Itoi et S. Kumano, *Nogyo Kagaku Zasshi*, 70 (1967) 82.
  - 27 A. G. Davies, P. R. Palan et S. C. Vashista, *Chem. Ind.*, (1967) 229.
  - 28 J. C. Lahournere et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C3.
  - 29 C. Moureu et J. C. Bongrand, *Ann. Chim.*, 14 (1926) 13.
  - 30 C. Moureu et J. C. Bongrand, *Ann. Chim.*, 14 (9) (1920) 53.
  - 31 J. de Wolf et L. van de Straete, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 21 (1935) 216.
  - 32 G. E. Ficken, R. P. Linstead, E. Stephen et M. Whalley, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3879.
  - 33 M. Pereyre, J. P. Quintard, J. Y. Godet et J. Valade, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1971) 269.
- J. Organometal. Chem.*, 42 (1972)