

DERIVES β -ALCENYLES DES METAUX DE LA COLONNE IVB

I. ACTION DES METALATES DE LITHIUM, DE TYPE R_3MLi , SUR LES CHLORURES DE CROTYLE *cis* ET *trans* ET SUR LE CHLORO-3 BUTENE-1

E. MATARASSO-TCHIROUKHINE et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique de l'E.N.S.C.P., Paris (France)

(Reçu le 16 avril 1976)

Summary

The lithium metalates, R_3MLi ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) condense in THF, with *cis*- and *trans*-crotyl chlorides to form the corresponding linear organometallic derivatives; retention of the double bond configuration is observed. The same metalates condense with 3-chloro-1-butene giving the two possible primary and the secondary isomers. The reactions are shown to proceed by S_N type mechanisms.

Résumé

Les métalates de lithium, R_3MLi ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) conduisent, dans le THF anhydre par condensation avec les chlorures de crotyle *cis* et *trans* aux dérivés linéaires correspondants, $\geq MCH_2CH=CHCH_3$, avec rétention de l'iosmérie éthylénique, et par condensation avec le chloro-3 butène-1 au mélange des trois isomères possibles, en proportions variables. Les résultats obtenus sont interprétés par la mise en oeuvre de mécanismes S_N .

Introduction

Au cours d'un travail concernant les dérivés β -insaturés de l'étain nous avons été amenés à étudier l'obtention des triméthyl- et triphényl- β alcénylétains, soit par action du magnésien du bromure de crotyle sur les halogénures R_3SnX , soit par action de stannates de lithium, R_3SnLi , sur les chlorures de crotyle, et le chloro-3 butène-1 [1a,c]. Cette étude a été étendue aux autres éléments de la colonne IVB, afin d'en dégager des résultats plus généraux, en particulier en ce qui concerne les mécanismes et la stéréochimie des réactions.

Le présent article se rapporte à l'action des lithiens, R_3MLi , des métaux de la

colonne IVB sur les chlorures de crotyle et le chloro-3 butène-1, en solution dans le THF anhydre.

Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont donnés, en ce qui concerne l'action des métalates de lithium, R_3MLi , sur les isomères éthyléniques du chlorure de crotyle, par le Tableau 1 et par le Tableau 2 en ce qui concerne l'action des mêmes métalates sur le chloro-3 butène-1.

Il apparaît que ces résultats sont, certainement pour $M = Si, Ge, Sn$, d'ordre cinétique. En effet:

(1) Les dérivés organométalliques β -insaturés du silicium et du germanium ne subissent pas d'isomérisation dans les conditions de l'expérience.

(2) Le dérivé organométallique allylique secondaire (II) de l'étain, $\geq SnCH(CH_3)CH=CH_2$, comme nous l'avons montré par ailleurs [1b] est peu stable, et il peut être isomérisé totalement en ses isomères primaires *cis*-(*Z*) et *trans*-(*E*) par action d'acides de Lewis ou de solvants nucléophiles*; or, dans les conditions de l'expérience, les proportions des isomères de l'étain restent invariables en fonction de la durée de la réaction.

(3) Les isomères linéaires (*Z*) et (*E*) des dérivés de l'étain ne subissent d'interconversion que très lentement sous l'action de solvants nucléophiles tels que DMSO [1b].

En ce qui concerne les dérivés allyliques du plomb, aucune raison ne permet de conclure définitivement, soit à leur caractère cinétique, soit à leur caractère thermodynamique.

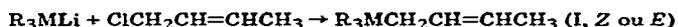
La condensation étudiée peut se traduire par le schéma réactionnel général (éq. 1).



$M = Si, Ge, Sn, Pb$; $R = CH_3, C_6H_5$; $C_4H_7 = CH_2CH=CHCH_3$ *cis* et *trans*, $CH(CH_3)CH=CH_2$

TABLEAU 1

ACTION DES METALATES DE LITHIUM, R_3MLi , SUR LES CHLORURES DE CROTYLE *cis* ET *trans*



Cl(C_4H_7) ($C_4H_7 = CH_2CH=CHCH_3$)	$T(^{\circ}C)$	$R_3M(C_4H_7)$ (I, Z ou E), proportions Z/E ^c				
		R = C_6H_5		R = CH_3 M = Sn	R = C_6H_5	
		M = Si ^a	M = Ge ^a	M = Sn ^b	M = Pb ^d	
<i>trans</i> >95%	-40 à -20	$\epsilon/100$	$\epsilon/100$	<5/95	$\epsilon/100$	
<i>trans</i> >95%	0					$\epsilon/100$
<i>cis</i> >90%	-40 à -20	100/ ϵ	100/ ϵ	>90/10	100/ ϵ	100/ ϵ

^a Présence de $\geq MOH$ et $\geq MH(IR) \leq 10\%$. ^b Présence de $\geq M-M \leq (UV) \leq 5\%$. ^c Présence de $\geq MCH(CH_3)CH=CH_2$ (IR, non décelable en RMN) < 5%. ^d M = Pb, la réaction n'est pas observée dans l'intervalle de température (-40°C, -20°C).

* Cf. également aux travaux de Kuivila et coll. [2].

TABLEAU 2

ACTION DES METALATES DE LITHIUM, R_3MLi , SUR LE CHLORO-3-BUTENE-1

T ($^{\circ}C$)	I (Z + E)			II			
	I, proportions Z/E			II, proportions II/I(Z + E)			
	R = C_6H_5		R = CH_3	R = C_6H_5	R = C_6H_5		R = C_6H_5
	M = Si	M = Ge	M = Sn	M = Pb ^{c,d}	M = Si	M = Ge	M = Sn
-40 à -20 ^a	15/48	17/26	70/30	30/70	37/63	57/43	^d
0 ^b	37/33	50/29		48/32	30/70	21/79	20/80
+20 ^b				58/25			17/83
+40 ^b	40/50	46/24		70/30	10/90	30/70	

^a Durée de la réaction: 10–15 minutes, et plusieurs heures. ^b Durée de la réaction 10–15 minutes.^c Aucune réaction n'est observée dans l'intervalle de température ($-40^{\circ}C$, $+20^{\circ}C$). ^d Seuls les dérivés linéaires I(Z + E) sont isolés.

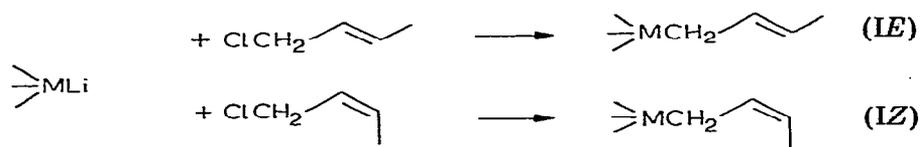
Les rendements globaux en organométallique peuvent atteindre 60 à 80% (M = Si, Ge, Sn), ils restent néanmoins plus faibles pour M = Pb.

L'identification des composés, l'analyse quantitative des mélanges bruts obtenus a été faite par spectroscopies RMN et infra-rouge et par CPV.

L'examen des Tableaux 1 et 2 permet de dégager les points essentiels; d'une part, propres à la condensation avec chacun des chlorures, d'autre part, commun pour les deux isomères allyliques.

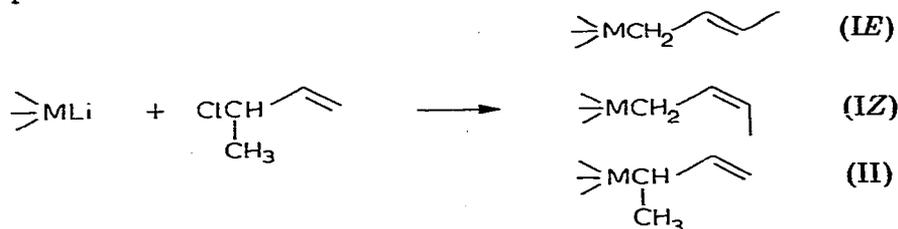
Résultats propres aux chlorures de crotyle cis et trans (Tableau 1)

Rétention de la configuration éthylénique au cours de la réaction



Résultats propres au chloro-3 butène-1 (Tableau 2)

Dans le cas général, on obtient un mélange des trois isomères éthyléniques possibles.



Les proportions relatives des isomères obtenus sont invariables en fonction de

la durée de la réaction mais, en revanche, elles varient en fonction de:
la température de la réaction, ex. pour $M = Ge$

T (°C)	Z (%)	E (%)	II (%)
-40	17	26	57
0	50	29	21

du métal M , ex. pour $T = -40^\circ C$

M	Z (%)	E (%)	II (%)
Si	15	48	37
Ge	17	26	57
Sn	30	70	0
Pb	0	0	0

du substituant à l'atome de métal, $T = -40^\circ C$, $M = Sn$

R'	Z (%)	E (%)	II (%)
CH_3	70	30	0
C_6H_5	30	70	0

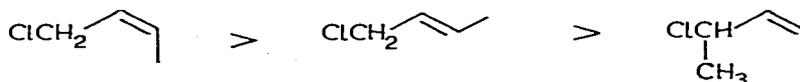
Dans l'intervalle de température ($-40^\circ C$, $+40^\circ C$) le rapport Z/E des composés linéaires *cis*-(Z) et *trans*-(E) reste toujours supérieur à 1, sauf lorsque le métal M est substitué par des aryles à une température inférieure à $0^\circ C$:

métalate mis en jeu	$(CH_3)_3MLi$	$(C_6H_5)_3MLi$
$T < 0^\circ C$	$Z/E > 1$	$Z/E < 1$
$T \geq 0^\circ C$	$Z/E > 1$	$Z/E > 1$

Résultats communs aux chlorures de crotyle et chloro-3 butène-1 (Tableaux 1 et 2)

La réactivité des métalates de lithium suit la séquence: $(C_6H_5)_3SiLi > (C_6H_5)_3GeLi > (C_6H_5)_3SnLi > (C_6H_5)_3PbLi$ donc, à la fois les séquences: (a) de la nucléophilie croissante de la base $(C_6H_5)_3M$: proposée par Dessy et coll. [4] et (b) de la dureté croissante de la base $(C_6H_5)_3M^-$: $(C_6H_5)_3Si^- > (C_6H_5)_3Ge^- > (C_6H_5)_3Sn^- > (C_6H_5)_3Pb^-$.

La réactivité des chlorures suit la séquence:



Ainsi, au bout d'un temps réactionnel de 5 minutes, pour $M = Pb$, la condensation peut être décelée à $-40^\circ C$, dans le cas du chlorure de crotyle *cis*, à $0^\circ C$, pour son isomère *trans* et seulement à $+40^\circ C$ pour le chloro-3 butène-1.

En ce qui concerne les chlorures linéaires le même ordre de réactivité a été reporté dans la littérature [3].

Les réactions de condensation sont exothermiques; ce phénomène croît lorsqu'on passe du Pb au Si.

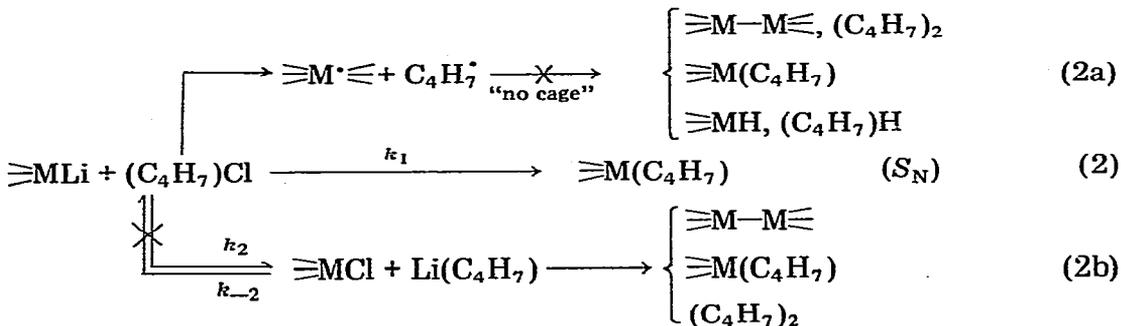
On constate dans les produits de la réaction la présence des hydrures $(C_6H_5)_3MH$ (= 10%), pour $M = Si, Ge$, et des composés bimétalliques $\equiv M-M\equiv$ (= 5%), pour $M = Sn, Pb$. Ces composés sont attribués essentiellement à l'hydrolyse du métalate de lithium n'ayant pas réagi.

Cette hypothèse se trouve corroborée du fait que l'hydrolyse des métalates de lithium $(C_6H_5)_3MLi$, nous a donné effectivement $(C_6H_5)MH$ pour $M = Si, Ge$ et $(C_6H_5)_3M-M(C_6H_5)_3$, pour $M = Sn, Pb$. Gilman et coll. [24] attribuent la formation du composé bimétallique, qu'ils ont également observé lors de l'hydrolyse de $(C_6H_5)_3SnLi$, à l'action réductrice du métalate de lithium mis en jeu.

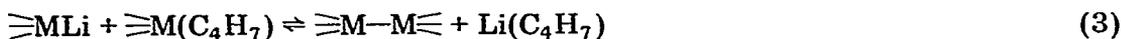
Enfin: Aucun hydrocarbure, ni monomère $(C_4H_7)H$, ni dimère $(C_4H_7)_2$, n'a pu être identifié ($M = Si, Sn$) dans les produits de la réaction; lorsque la condensation a été conduite en présence d'acétone, $M = Si, Ge, Sn$, aucun alcool $(CH_3)_2C(OH)(C_4H_7)$ n'a pu être identifié dans les produits de la réaction (CPV); et la composition d'un mélange des trois isomères, $\equiv MCH_2CH=CHCH_3$ (I, Z + E) et $\equiv MCH(CH_3)CH=CH_2$ (II), reste inchangée lorsqu'il est maintenu à 20°C pendant 20 heures en solution dans du THF en présence de 20 à 30% de sa quantité de R_3MLi ; $M = Sn$; $R = C_6H_5$.

Mécanisme de la réaction; discussion

Le mécanisme réactionnel présente plusieurs possibilités théoriques (éq. 2).



En outre, la possibilité d'une transmetalation ultérieure à la formation de l'organométallique ne peut être exclue (éq. 3).



En accord avec les résultats expérimentaux et pour les raisons qui seront exposées dans ce qui suit, il peut être conclu à la mise en oeuvre de mécanismes S_N et, plus précisément, d'un mécanisme S_N2 en ce qui concerne les chlorures de crotyle *cis* et *trans*, et de mécanismes S_N2 et S_N2' , en ce qui concerne le chloro-3 butène-1.

En effet:

(a) Dans le solvant aprotique, THF, la réactivité des anions métalliques, $(C_6H_5)_3M^-$, mis en jeu, suit leur ordre de nucléophilie croissante proposée par Dessy et coll. [4]; ce dernier, obtenu dans le diglyme, solvant aprotique, peut être considéré comme un ordre de nucléophilie intrinsèque [5].

On remarque également que la réactivité de ces anions suit leur ordre de dureté croissante, le groupement partant, Cl^- , étant une base dure, en appliquant

la notion d'effet symbiotique, proposé par Pearson [6], la phénomène observé s'accorde avec l'état de transition d'une substitution nucléophile bimoléculaire, considéré comme un complexe à 5 ligands $\text{Nu}\cdots\overset{\cdot}{\text{C}}\cdots\text{Cl}$.

(b) Dans les conditions expérimentales mises en jeu un mécanisme S_N1 peut être écarté; en effet, le THF n'est un solvant, ni dissociant, ni ionisant dans les conditions de l'expérience.

(c) Il n'y a pas d'isomérisation du chloro-3 butène-1 en son isomère linéaire, préalable à la réaction de condensation.

(d) Il n'y a pas d'isomérisation ultérieure des organométalliques formés.

En ce qui concerne l'état de transition des S_N2 et S_N2' envisagées, tout laisse à penser qu'elles procèdent d'un mécanisme concerté et non pas d'une attaque du nucléophile sur une paire d'ions préformée à partir du substrat, mécanisme désigné comme " S_N2 ion-pair mechanism" par Sneen et coll. [7] bien que les réactions bimoléculaires concertées soient également mises en doute par Bordwell [8].

Il est certain que le solvant joue un rôle déterminant en ce qui concerne l'état de transition de la substitution nucléophile bimoléculaire *, or le THF, comme il l'a été remarqué, dans les conditions de l'expérience, n'est pas ionisant. Il convient de remarquer que Sneen met, essentiellement, en jeu des solvants nucléophiles protiques (MeOH, EtOH, dioxanne + H_2O , acétone + H_2O), ainsi que Bordwell qui met en cause, à notre connaissance, des réactions dans des conditions favorables à l'ionisation ou à l'isomérisation préalable du substrat (solvants protiques, aprotiques dipolaires, DMF, acétone, structure du substrat etc.).

Comme le montre la discussion qui suit, il n'y a pas lieu de retenir également (1) ni un mécanisme homolytique non engagé par transfert d'un électron (éq. 2a), ni (2) un mécanisme procédant par l'intermédiaire d'un échange halogène—métal (éq. 2b).

En effet,

(a) Aucun des hydrocarbures, ni $(\text{C}_4\text{H}_7)\text{H}$, ni $(\text{C}_4\text{H}_7)_2$, n'ont pu être identifiés dans les produits de la réaction.

Ce résultat écarte, sans ambiguïté, le mécanisme [2a]; l'interprétation en est plus délicate en ce qui concerne le mécanisme de l'éq. 2b.

Dans ce cas, le dimère formé au cours de la réaction 4 pourrait l'être en très faible quantité et échapper à l'expérience si $k_4 \ll k_1$.



Or, dans les mêmes conditions expérimentales (température, durée, solvant) $(\text{C}_4\text{H}_7)_2$ et $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{C}_4\text{H}_7)$ sont obtenus en proportions comparables par la réaction suivante:



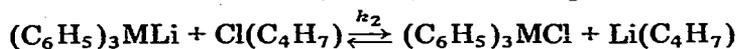
Ce qui conduit à penser que la formation de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{C}_4\text{H}_7)$ par la voie 2b entraîne la formation d'une quantité équivalente, donc non négligeable, de

* Il convient de rappeler le rôle important du solvant, en particulier dans la théorie des perturbations [9].

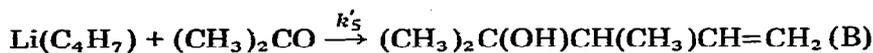
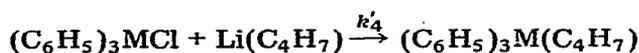
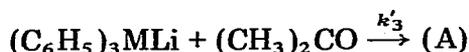
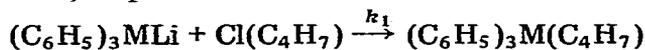
butadiène; son absence dans les produits de la réaction nous permet d'écartier le mécanisme 2b.

(b) Cette conclusion trouve confirmation dans le fait qu'aucun alcool, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_7)$, n'a pu être identifié dans les produits de la réaction, $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, lorsque la réaction a été conduite en présence d'acétone.

Dans ces conditions, on rencontre les possibilités théoriques suivantes:

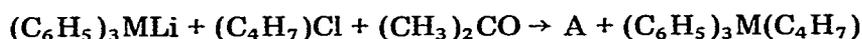


avec, en particulier:



Si $k'_3 \gg k'_5$ et (ou) $k'_4 \gg k'_5$, l'alcool B se formerait en quantité négligeable pouvant échapper à l'expérimentation.

Or, les résultats suivants obtenus dans les mêmes conditions expérimentales:

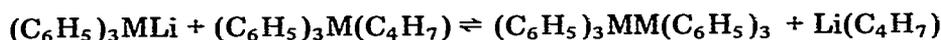


avec $\text{A}/\equiv\text{M}(\text{C}_4\text{H}_7) \geq 1$

$\text{M} = \text{Si}, \text{Ge} *$

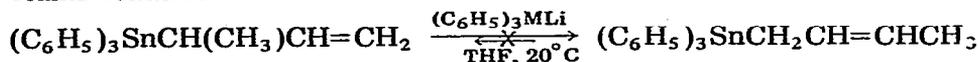
laissent à penser que l'alcool B s'il se forme se trouvera en quantité équivalente à celle de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}(\text{C}_4\text{H}_7)$, il sera donc aisément identifiable.

L'absence de l'alcool $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_7)$, dans les produits de la réaction confirme la conclusion précédente et permet d'écartier la possibilité d'une réaction de transmétallation, ultérieure à la formation de l'organométallique:



ce qui est confirmé par le fait qu'un mélange des trois isomères, $\text{R}_3\text{SnCH}_2\text{-CH}=\text{CHCH}_3$, (I, Z + E), et $\text{R}_3\text{SnCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (II) de composition connue ** reste inchangé lorsqu'il est maintenu, en solution dans le THF anhydre, à 20°C pendant 20 heures en présence de 20 à 30% de sa quantité de R_3SnLi , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

Remarquons que ceci permet également de dire que dans les conditions de l'expérience $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnLi}$ n'exerce aucune action isomérisante sur les β -alcényl-étains étudiés:



Il n'est pas inintéressant de comparer ce résultat aux transmétallations aisées obtenues par Seyferth et coll. [10] par action de RLi ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, n\text{-Bu}, \text{CH}_3$)

* Pour $\text{M} = \text{Sn}$, les mêmes expériences ont été faites sur $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$; des résultats comparables ont été obtenus. En aucun cas A n'a été déterminé avec précision.

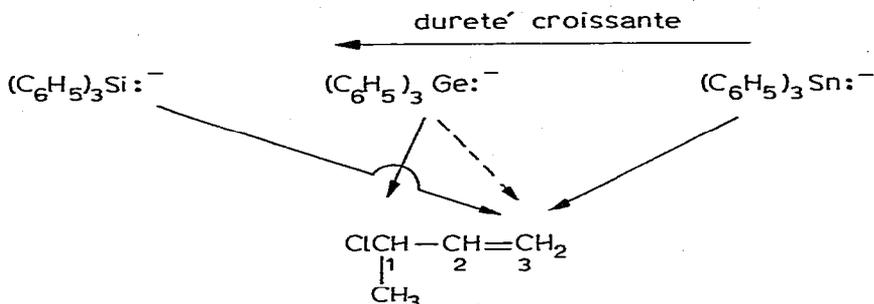
** I(Z + E) 35%; II 65%.

sur les *cis*- et *trans*-triméthylcrotylétaïns:



On note sur le Tableau 2 qu'à une température donnée, le pourcentage relatif des isomères linéaires et ramifié dépend du métal M, ainsi de -40 à -20°C , et de façon générale, le site préférentiel de l'attaque du nucléophile, sauf pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}^-$ à -40°C , se trouve être le carbone 3 (Schéma 1).

SCHEMA 1. Site préférentiel de l'attaque du chloro-3 butène-1 par le nucléophile $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}^-$ dans l'intervalle de température (-40°C , $+40^\circ\text{C}$); M = Si, Ge, Sn.

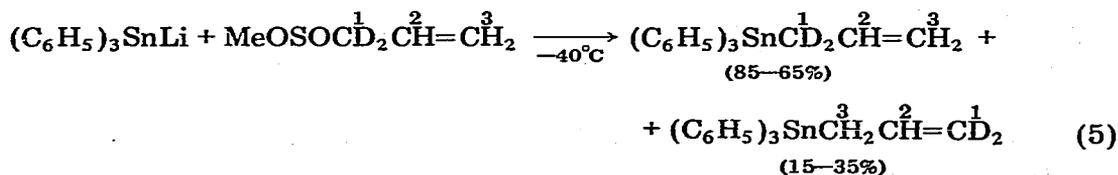


T = -40°C ; C(3) pour M = Si (63%), Sn (\cong 100%)
 C(1) pour M = Ge (57%)

T = 0°C ; C(3) pour M = Si (70%), Ge (79%), Sn (80%)

T = $+40^\circ\text{C}$; C(3) pour M = Si (90%), Ge (70%)

Dans l'état actuel de nos connaissances, il est peu prudent de donner une explication rationnelle de la dynamique de la réaction. En effet, à -40°C , il semble, comme il est montré dans ce qui suit, qu'elle puisse être rationalisée en tenant compte des facteurs stéréoélectroniques, en prenant appui sur la théorie HSAB. L'examen du Schéma 1 montre que l'attaque préférentielle se fait sur le carbone 3 pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}^-$ et sur le carbone 1 pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}^-$, plus "mou" *; on pouvait, dès lors, s'attendre à ce que $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}^-$ ** attaque encore plus aisément le carbone C(1). Le comportement contradictoire de ce groupement semble attribuable à l'encombrement stérique en C(1), comme le laisse penser l'expérience suivante:



Néanmoins, l'attaque préférentielle du site 3 qui a lieu, quel que soit M (sché-

* Notons qu'un carbone sp^3 est plus mou qu'un carbone sp^2 [11,6].

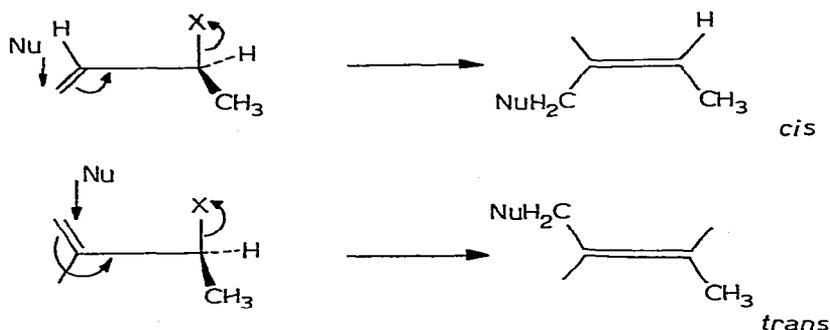
** Pour M = Pb, rien ne permet de conclure avec certitude à des résultats cinétiques, donc au site de l'attaque par le nucléophile.

ma 1), lorsque la température de la réaction est plus élevée, montre que les facteurs évoqués plus haut sont insuffisants à eux seuls pour interpréter le phénomène.

La différence de comportement entre $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (uniquement S_N2), $\text{ClCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{ClCD}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($S_N2 + S_N2'$) doit être attribuée à l'effet stéréoélectronique des substituants sur le carbone portant le nucléofuge. D'après la théorie des perturbations, la perturbation initiale déterminera l'état de transition [12].

Les isomères géométriques *cis* et *trans* résultent de deux conformations différentes de l'état de transition. En admettant que comme dans le cas d'un site nucléophile carboné [29], la réaction S_N2' procède ici également par un processus suprafacial, la stéréochimie dynamique de la réaction formulée de la façon du Schéma 2, permet de rendre compte de la formation des deux isomères géométriques.

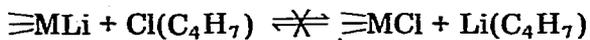
SCHEMA 2



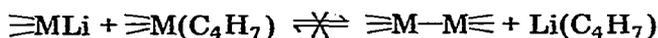
Conclusion

Les métalates de lithium, R_3MLi , $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, conduisent dans le THF anhydre (1) par condensation avec les chlorures de crotyle *cis* et *trans* aux dérivés linéaires correspondants, $\text{R}_3\text{MCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$, avec rétention de l'isométrie éthylénique et (2) par condensation avec le chloro-3 butène-1 au mélange des trois isomères possibles: *IZ*, *IE* et *II* en proportions variables. Les résultats obtenus peuvent être interprétés par la mise en oeuvre de mécanismes $S_N : S_N2$ en ce qui concerne les chlorures de crotyle, S_N2 et S_N2' en ce qui concerne leur isomère allylique ramifié; mécanismes, selon toute vraisemblance, concertés.

Dans les conditions expérimentales données, on peut conclure à la non intervention d'un échange halogène-métal:



à l'absence d'une réaction de transmétallation:



ainsi qu'à la non intervention d'un mécanisme homolytique non engagé par transfert d'un électron. Cependant on ne peut exclure un mécanisme homolytique engagé.

TABLEAU 4
SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE ^a $\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm^{-1})

M	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MCH}_2\text{-CH}=\text{CHCH}_3$		$(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2\text{-CH}=\text{CHCH}_3$		$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MCH-}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH}_2$
	Z	E	Z	E		
Si	1650m	1665w			1625s	
Ge	1645m	1660w			1625s	
Sn	1640m	1655w	1640m	1655w	1620s	1620s
Pb	1635m	1650ww				

^a Perkin-Elmer 257, solvant chloroforme, cellule: ClNa, ép. 0.1 mm.

Caractéristiques spectroscopiques des composés obtenus

L'identification des composés ainsi que l'analyse quantitative des mélanges obtenus * ont été effectuées en mettant en jeu conjointement les spectroscopies RMN, IR, UV et CPV. Seules les caractéristiques spectroscopiques ayant permis de caractériser et de doser les isomères sont données dans les Tableaux 3 et 4.

L'étude détaillée des spectres RMN du proton ¹H, complétée par celle du carbone-13, fera l'objet d'une communication ultérieure.

Partie expérimentale

Solvants et réactifs utilisés

(1) *Solvants*. THF anhydre, distillé sur LiAlH_4 avant utilisation.

(2) *Réactifs*: Pour les produits préparés au laboratoire, on donne les références des modes opératoires mis en jeu.

(a) *Halogénures organométalliques*. $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ [14], préparé à partir de $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ [13]; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$, produits commerciaux, purifiés par recristallisation dans de l'hexane; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ [15]; $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ [16], préparé à partir de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$ [17] **.

(b) *Halogénures allyliques*. $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ -*trans* [19,3], préparé en partant de l'alcool $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ -*trans* [20]; $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ -*cis* [21], préparé en partant de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ -*cis*, lui-même préparé [19] *** par réduction sélective de $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [22] †. La pureté des halogénures crotyliques ainsi obtenus a été vérifiée par spectroscopies infra-rouge et RMN; cette dernière permet une détermination quantitative de la pureté des halogénures: *trans* >95%, *cis* >90%; on note, dans les deux cas, une absence totale de l'isomère allylique ramifié.

Chloro-3 butène-1, produit commercial Merck pur; si nécessaire, il est purifié

* Les pourcentages relatifs des isomères ont été déterminés sur les produits bruts, isolés après distillation des solvants à basse température, sous atmosphère inerte (azote ou argon).

** $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$, obtenu par décomposition du chloroplumbate d'ammonium [18] est resté inerte vis-à-vis de Li.

*** L'utilisation de 2 g de catalyseur de Lindlar/13.64 g, de dérivé acétylénique en solution dans 100 ml/MeOH permet d'obtenir l'alcool éthylénique, avec un rendement d'environ 80% en 1 heure [19].

† L'alcool acétylénique est totalement exempt de composés alléniques. Cf. Georgoulis [19].

par distillation, Eb. 64–65°C. La pureté est vérifiée par RMN et infra-rouge.

(c) *Acétone*: purifiée sur MnO_4K .

(d) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$: (1) par action du magnésien du bromure de butyle sur l'acétone [26]; (2) par action du butényllithium [27] sur l'acétone.

Condensation des métalates de lithium, $R_3\text{MLi}$, sur les chlorures allyliques, $\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_7)$

Toutes les réactions qui suivent sont conduites en atmosphère de gaz inerte (azote ou argon).

(a) *Préparation des métalates de lithium, $R_3\text{MLi}$* . Ils sont préparés selon Tamborski et coll. [23,24,25] en mettant en jeu l'action d'une solution de l'halogénure métallique $R_3\text{MX}$ (10^{-2} mol/15 ml THF anh.) sur une suspension de lithium dans le THF anh. (Li , 5×10^{-2} mol/15 ml THF) *.

(b) *Condensation du métalate de lithium avec un chlorure allylique. Mode opératoire*. La solution du lithien filtrée est portée à la température désirée. On ajoute, en agitant, le plus rapidement possible (5 à 10 min), une solution du chlorure crotylique (10^{-2} mol/10 ml de THF). Le mélange réactionnel est décomposé immédiatement ** par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, refroidie à 0°C. Celle-ci est extraite à l'éther. Les solutions étherées réunies sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage, puis séchées sur SO_4Mg à +4°C. Les solvants sont éliminés sous pression réduite, à 0°C. Le produit brut ainsi obtenu est soumis à l'analyse spectroscopique IR et RMN.

Les rendements globaux en organométallique sont fonction du métalate de lithium mis en jeu, de la durée et de la température de la réaction. Ainsi à -40°C, -20°C en suivant le mode opératoire précédent $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ conduit à l'organométallique avec un rendement de l'ordre de 70%; pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{MLi}$ ($\text{M} = \text{Si}$, Ge , Sn) celui-ci est $\geq 60\%$; il reste de l'ordre de 10% dans le cas de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbLi}$, en suivant le mode opératoire précédent à +40°C.

Recherche d'hydrocarbures dans les produits de la réaction

La réaction est conduite de la manière décrite précédemment.

(a) *Eventualité d'un mécanisme homolytique*. Le mélange réactionnel est analysé par CPV avant hydrolyse.

(b) *Eventualité d'un échange halogène-métal*. La phase organique obtenue après hydrolyse du mélange réactionnel et décantation est analysée par CPV. T 150°C; 3 bars, gaz vecteur He; colonne SE 30. L'analyse est faite par comparaison des chromatogrammes obtenus, avec (1) le chromatogramme d'un échantillon de diènes, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (90%), $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2$ (10%), préparés selon Young et coll. [28]; avec (2) le chromatogramme de la phase organique obtenue par hydrolyse d'une solution de bromure de buténylmagnésium dans du THF anhydre (diènes + butènes).

Les réactions qui suivent sont réalisées dans des conditions expérimentales comparables (durée de la réaction, température, atmosphère inerte) à celles

* Dans le cas de $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ les concentrations des réactifs mis en jeu sont deux fois plus élevées $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$, 10^{-2} mol/8 ml THF sur Li 5×10^{-2} mol/8 ml THF. Dans le cas de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$, en raison de sa plus faible solubilité on met en jeu 5×10^{-3} mol/20 ml THF.

** Ou après plusieurs heures de contact (Tableau 2).

mises en jeu au cours de la condensation des métalates de lithium R_3MLi , sur les chlorures allyliques.

Etude comparative de l'action du métalate de lithium, $(C_6H_5)_3MLi$ et du butényllithium, $Li(C_4H_7)$, sur l'acétone

Une solution d'acétone, $(CH_3)_2CO$ 10^{-2} mol/3 ml THF anhydre est ajoutée à une solution de $(C_6H_5)_3MLi$, ($M = Si, Sn$) et $Li(C_4H_7)$, obtenue en mélangeant une solution de $(C_6H_5)_3MLi/44$ ml THF anhydre (préparée en partant de 1.5×10^{-2} mol, de $(C_6H_5)_3MCl$) et une solution de butényllithium, $Li(C_4H_7)/18$ ml THF anhydre (préparée en partant de 1.5×10^{-2} mol $(C_6H_5)OCH_2CH=CHCH_3$).

Après hydrolyse et traitement du mélange réactionnel de la façon déjà décrite, la majeure partie des solvants est éliminée par distillation sous pression ordinaire. Si nous désignons par A le produit de la réaction de $(C_6H_5)_3MLi$ sur l'acétone, l'analyse du résidu par RMN permet de conclure à un rapport $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)CH=CH_2/A \geq 1$.

Etude comparative de l'action du chlorure organométallique, $(C_6H_5)_3MCl$, et du chlorure allylique, $Cl(C_4H_7)$, sur le butényllithium

Une solution des chlorures $(C_6H_5)_3MCl$ ($M = Si, Sn$) (10^{-2} mol) et $Cl(C_4H_7)$ (10^{-2} mol) dans 16 ml de THF anhydre est ajoutée à une solution de $Li(C_4H_7)$ (préparée en partant de $(C_6H_5)OCH_2CH=CHCH_3$, 1.2×10^{-2} mol/15 ml de THF anhydre). Après traitement du mélange réactionnel, comme il est décrit dans le paragraphe précédent, l'analyse par RMN permet de conclure à la formation d'un mélange $(C_6H_5)_3M(C_4H_7)$ et $(C_4H_7)_2$ dans des proportions sensiblement voisines.

Condensation des métalates de lithium, R_3MLi , sur les chlorures allyliques, en présence d'acétone ($R = C_6H_5$)

A une solution de R_3MLi , obtenue à partir de 5×10^{-3} mol de $R_3MCl/16$ ml de THF anhydre, on ajoute une solution de $Cl(C_4H_7)$, 5×10^{-3} mol, et de $(CH_3)_2CO$, 5×10^{-3} mol/3 ml THF anhydre. La phase organique obtenue après hydrolyse du mélange réactionnel et décantation est soumise à l'analyse par CPV. T $150^\circ C$ gaz vecteur He, 3 bars, colonne SE 30.

Bibliographie

- 1 (a) E. Matarasso-Tchiroukhine et P. Cadiot, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 274 (1972) 2118;
(b) E. Matarasso-Tchiroukhine et P. Cadiot, C.R. Acad. Sci. Sér. C, 276 (1973) 1637;
(c) E. Matarasso-Tchiroukhine, Journées de Chim. Org. Orsay, (1973).
- 2 J.A. Verdone, J.A. Mangravite, N.M. Scarpa et H.G. Kuivila, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 843.
- 3 R.H. Dewolfe et W.G. Young, Chem. Rev., 56 (1956) 753.
- 4 R. Dessy, R.L. Pohl et R.B. King, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 5121.
- 5 C. Minot et N.T. Anh, Tetrahedron Lett., (1975) 3905.
- 6 R.G. Pearson et J. Songstad, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 1827.
- 7 H. Weiner et R.A. Sneen, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 287;
R.A. Sneen et J.W. Larsen, *ibid.*, 91 (1969) 362;
R.A. Sneen et J.W. Larsen, *ibid.*, 91 (1969) 6031;
R.A. Sneen et W.A. Bradley, *ibid.*, 94 (1972) 6975.
- 8 F.G. Bordwell, Accounts Chem. Res., 3 (1970) 281;
F.G. Bordwell et T.G. Mecca, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 5829.
- 9 G. Klopman, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 223.

- 10 D. Seyferth et T.F. Julia, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 195.
- 11 J. Hinze et H.H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 540 et réf. citées.
- 12 R.F. Hudson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 36.
- 13 W.E. Edgwell et C. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1169.
- 14 M. Lequan, Thèse Paris, 1961, p. 15.
- 15 O.H. Johnson et D.M. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5564.
- 16 H. Gilman et J. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49 (1927) 2316.
- 17 H. Gilman et J. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 (1929) 3112.
- 18 C. Paul et E. Davidson, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 295.
- 19 C. Georgoulis, Thèse Paris, 1960.
- 20 R.F. Nystrom et W.G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1197.
- 21 F. Hatch et S.S. Nesbitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 729.
- 22 P.J. Ashworth, G.H. Mansfield et M.C. Whiting, *Org. Synth. Coll. vol.*, 4 (1963) 128.
- 23 C. Tamborski, F.E. Ford, W.L. Lehn, G.J. More et E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 619.
- 24 H.M. Gilman, O.L. Marrs et See-Yuen-Sim, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4232.
- 25 C. Tamborski, E. Ford et E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1475.
- 26 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 1475.
- 27 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 28 W.G. Young, J.D. Roberts et H. Wax, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 841.
- 29 G. Stork et W.N. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4609.