

SYNTHESE ET ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU CARBONE 13 ET DE L'ETAIN 119 D'UNE SERIE DE TRIORGANOSTANNYL-2 BUTANES

ALAIN RAHM, MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, associé au C N R S , Université de Bordeaux I, 351, cours de la libération 33405 - Talence (France)

MICHEL PETRAUD et BERNARD BARBE

Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (C E S A M O) Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)

(Reçu le 26 avril 1977)

Summary

Optically active triorgano-2-stannylbutanes have been synthesized by different methods, one being the direct substitution of optically active *s*-butyl halides with triorganostannyl alkali metals. This route involves a complete or partial inversion of configuration at the chiral carbon atom. Carbon-13 and tin-119 NMR data are reported as support for the identification of eight triorgano-2-stannylbutanes. The special case of tetra(2-butyl)tin, with four identical chiral centres has been examined.

Résumé

Une série de triorganostannyl-2 butanes optiquement actifs a été synthétisée par différentes méthodes, dont la substitution directe d'halogénures de *s*-butyle optiquement actifs par des triorganostannylalcalins. Cette voie s'avère accompagnée très généralement d'inversion complète ou prédominante de la configuration du carbone chiral. Les spectres de RMN du carbone 13 et de l'étain 119 sont rapportés pour huit composés de la série et permettent leur identification. Le cas particulier du tétra(butyl-2)étain, qui possède quatre centres chiraux identiques, a été examiné.

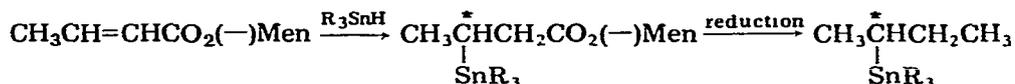
La stéréochimie de l'établissement et de la rupture de la liaison étain-carbone est un domaine abordé dans de nombreux travaux [1]. Malheureusement, la plupart des modèles envisagés jusqu'à présent ont été particuliers. petits cycles ou

systèmes polycycliques [2—7]. Le cas des modèles aliphatiques plus simples n'a été que très rarement abordé [8—12] Afin d'apporter notre contribution à ce problème, nous nous sommes intéressés à une série de composés aussi simples que possible: les triorganostannyl-2 butanes optiquement actifs.

Dans ce mémoire, nous compléterons l'étude des différentes voies de synthèse que nous avons été amenés à envisager afin d'obtenir les carbures organostanniques. Nous décrirons aussi les spectres de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et de l'étain 119 qui nous ont permis de déterminer leurs structures sans ambiguïté.

I. Synthèse d'une série de triorganostannyl-2 butanes optiquement actifs

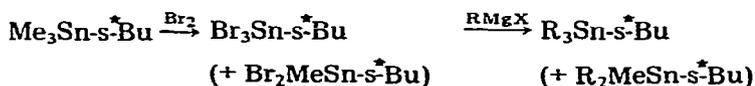
La première voie suivie, décrite par ailleurs, a été celle de l'hydrostannation asymétrique [13].



Toutefois, cette méthode ne présente pas toute la souplesse voulue lorsqu'on désire obtenir des carbures organostanniques à groupe R particulier. Nous avons donc utilisé d'autres voies

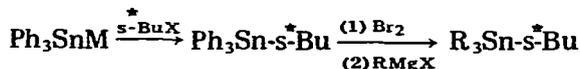
(1) Synthèse des trialkylstannyl-2 butanes à partir du triphénylstannyl-2 butane

La bromolyse du triméthylstannyl-2 butane est pratiquement régiospécifique [14]; elle nous avait permis de réaliser pour R = n-butyle et isobutyle, la séquence suivante.



Malheureusement, la bromolyse des trois groupes méthyles est une réaction parfois incomplète. Par contre, la bromolyse des trois noyaux aromatiques du triphénylstannyl-2 butane est rapide et totale

Après avoir synthétisé le triphénylstannyl-2 butane optiquement actif par la méthode de substitution directe décrite plus loin, et déterminé son pouvoir rotatoire maximal [13], nous l'avons utilisé pour la séquence bromolyse—substitution magnésienne:



(M = Na, Li)

Nous avons ainsi obtenu le triisopropylstannyl-2 butane et le tétra(butyl-2)-étain optiquement actifs (nous étudierons en détail le cas de ce dernier carbure un peu plus loin). Cependant, l'introduction des groupes néopentyle et pentyle-3 s'est avérée beaucoup plus efficace au moyen de substitutions successives

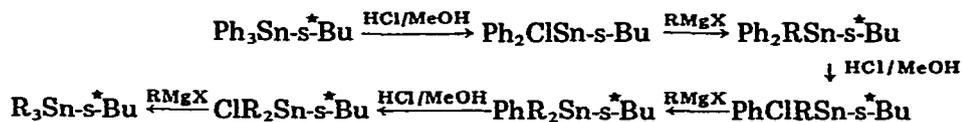


TABLEAU 1

POUVOIRS ROTATOIRES SPECIFIQUES MAXIMAUX DE QUELQUES TRIORGANOSTANNYL-2-BUTANES $R_3Sn-s-Bu$ OBTENUS A PARTIR DU TRIPHENYLSTANNYL-2 BUTANE OPTIQUEMENT ACTIF

R	Pureté optique ^a de $Ph_3Sn-s-Bu$ (13)	$[\alpha]_D^{22}$ mesure ^b	$[\alpha]_D^{22}$ max ^c
Isopropyle	74,6%	-11,6	-15,5
Neopentyle	24,6%	+0,74	+3,0 ^d
Pentyle-3	24,7%	-1,53	-6,2

^a Le pouvoir rotatoire maximal de $Ph_3Sn-s-Bu$ pris en référence est $[\alpha]_D^{22} \max 15,8$. Il est lui-même déterminé à partir du pouvoir rotatoire maximal de $Me_3SnsecBu$ $[\alpha]_D^{22} \max 24,8$ [13]. ^b Le solvant utilisé est le benzène avec des concentrations comprises entre 8 et 10 g/100 ml. ^c Ces valeurs sont données pour les mêmes conditions (concentration et nature du solvant) que $[\alpha]_D^{22}$ mesuré. ^d Ce chiffre diffère d'une valeur précédemment rapportée ($[\alpha]_D^{22} 9,8$ [13]) qui s'est révélée erronée.

Les résultats sont inclus dans le Tableau 1.

Cas particulier du tétra(butyl-2)étain En réalisant une synthèse au départ du triphénylstannyl-2 butane, nous avons effectivement obtenu un échantillon de tétra(butyl-2)étain doué d'activité optique [13]. Cependant, on doit remarquer que, par suite de la présence de quatre centres de chiralité identiques, le tétra(butyl-2)étain existe sous forme de trois diastéréoisomères, et qu'il n'est donc pas possible de lui attribuer un pouvoir rotatoire spécifique maximal. Nous avons examiné ce problème plus en détail à l'aide d'un échantillon de produit racémique obtenu par substitution magnésienne.



Si l'on symbolise par R ou S les configurations possibles pour chaque groupe chiral, les trois produits attendus sont les couples d'énantiomères $R_4Sn + S_4Sn$, $R_3RSn + S_3RSn$, ainsi que le composé R_2S_2Sn optiquement inactif par suite de la présence d'un axe de réflexion—rotation S_4 . En outre, en admettant une introduction statistique des groupes de configuration R et S (c'est-à-dire en négligeant, en première approximation, toute induction asymétrique) on peut prévoir le pourcentage d'isomères formés (Tableau 2).

On peut attendre les proportions théoriques suivantes $R_4Sn + S_4Sn$ 12,5%, R_2S_2Sn 37,5%; $S_3RSn + SR_3Sn$ 50%

Nous verrons plus loin que l'analyse RMN est en accord avec cette prévision.

Il est évident que dans le cas où le composé de départ est optiquement actif ($SSnBr_3$ et/ou $RSnBr_3$) seules varient les proportions des énantiomères, les proportions de diastéréoisomères restant inchangées.

(2) Synthèse des triorganostannyl-2 butanes par substitution directe

Une autre voie possible pour la synthèse des triorganostannyl-2 butanes optiquement actifs consiste en la substitution d'un halogénure optiquement actif par un triorganostannylalcalin:



Jensen et Davis [11] ont ainsi étudié l'action du triphénylstannylsodium sur

TABLEAU 2

SUBSTITUTION DU TETRACHLORURE D ETAIN PAR LE BROMURE DE BUTYL-2 MAGNESIUM

Les chiffres entre parenthèses représentent les proportions de stéréoisomères pour une introduction statistique des groupes butyle secondaire de configuration R ou S

SnCl ₄			
1ère substitution	2ème substitution	3ème substitution	4ème substitution
S ₄ SnCl ₃ (50)	S ₂ SnCl ₂ (25)	S ₃ SnCl (12 5)	S ₄ Sn (6 25)
	RSSnCl ₂ (25)	RS ₂ SnCl (25)	RS ₃ Sn (18 75)
		R ₂ SSnCl (12 5)	R ₂ S ₂ Sn (18 75)
			R ₃ SSn (6 25)
RSnCl ₃ (50)	RSSnCl ₂ (25)	R ₂ SSnCl (12 5)	R ₂ S ₃ Sn (6 25)
	R ₂ SnCl ₂ (25)	RS ₂ SnCl (25)	R ₂ S ₂ Sn (18 75)
		R ₃ SnCl (12 5)	R ₃ SSn (18 75)
			R ₄ Sn ((6 25)

le chlorure, le bromure et l'iodure de s-butyle optiquement actifs.



Le triphénylstannyl-2 butane obtenu est optiquement actif et la substitution est accompagnée d'inversion de configuration. Nous avons tenté de développer cette voie de synthèse au départ de plusieurs autres types d'organométalliques, avec différents solvants, et dans différentes conditions expérimentales. Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

Du point de vue stéréochimique, nous observons dans tous les cas une inversion de configuration prédominante. Cependant, la sélectivité, de même que les rendements, subissent d'importantes variations en fonction des modes opératoires et des réactifs utilisés. Les résultats obtenus avec d'autres modèles par différents auteurs, montrent que, dans l'état actuel des connaissances, il est difficile de rendre compte de ces faits d'expériences [4,6].

II. Analyse par résonance magnétique nucléaire des triorganostannyl-2 butanes

Nous rapportons ici les données RMN concernant huit triorganostannyl-2 butanes R₃Sn-s-Bu pour R = méthyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, s-butyle, pentyle-3, néopentyle et phényle.

(1) Spectres de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMC)

Les spectres RMC des triorganostannyl-2 butanes (à l'exception du tétra-(butyl-2)étain) présentent deux parties nettement distinctes de par leurs intensités: d'une part, quatre signaux correspondant au seul groupe butyle secondaire présent dans la molécule, d'autre part, les absorptions dues aux trois groupes organiques identiques.

L'attribution des raies d'absorption présentait a priori une difficulté: le groupe butyle secondaire est associé, pour chaque molécule, à trois groupes identiques d'encombrement stérique variable [18]. Les déplacements chimiques du

carbone 13 étant très sensibles aux effets stériques, on pouvait s'attendre à des variations en fonction des autres substituants. D'autre part, au moment où ce travail a été effectué, la littérature ne présentait pratiquement pas de données RMC pour des composés organostanniques à substituants ramifiés

Nous avons donc été amenés à utiliser des techniques particulières afin d'attribuer sans ambiguïté chaque raie du spectre découplages en "off-resonance", spectres en "inversion-récupération" [19], spectres en "gated-decoupling" [20]. Chaque fois que nos spectres ont permis la lecture des constantes de couplage, les valeurs de constantes $^1J(\text{CSn})$, $^2J(\text{CCSn})$, $^3J(\text{CCCSn})$ et $^4J(\text{CCCCSn})$ décrites dans la littérature ont apporté une confirmation supplémentaire à nos attributions [21] (Tableau 4).

III. Spectres de résonance magnétique nucléaire de l'étain 119

Les huit triorganostannyl-2 butanes ont été examinés en découplage protonique large bande. On observe une raie unique pour sept d'entre eux et chaque composé présente un déplacement chimique distinct. Il parait cependant difficile d'interpréter les variations de déplacement chimique. Notons toutefois la finesse de cette technique qui permet de distinguer des composés aussi peu différents que les trois diastéréoisomères du tétra(butyl-2)étain

Cas particulier du tétra(butyl-2)étain Le spectre RMC du tétra(butyl-2)étain ne comporte que quatre raies (Fig. 1). Or, ce composé renferme quatre centres

(Suite a la page 56)

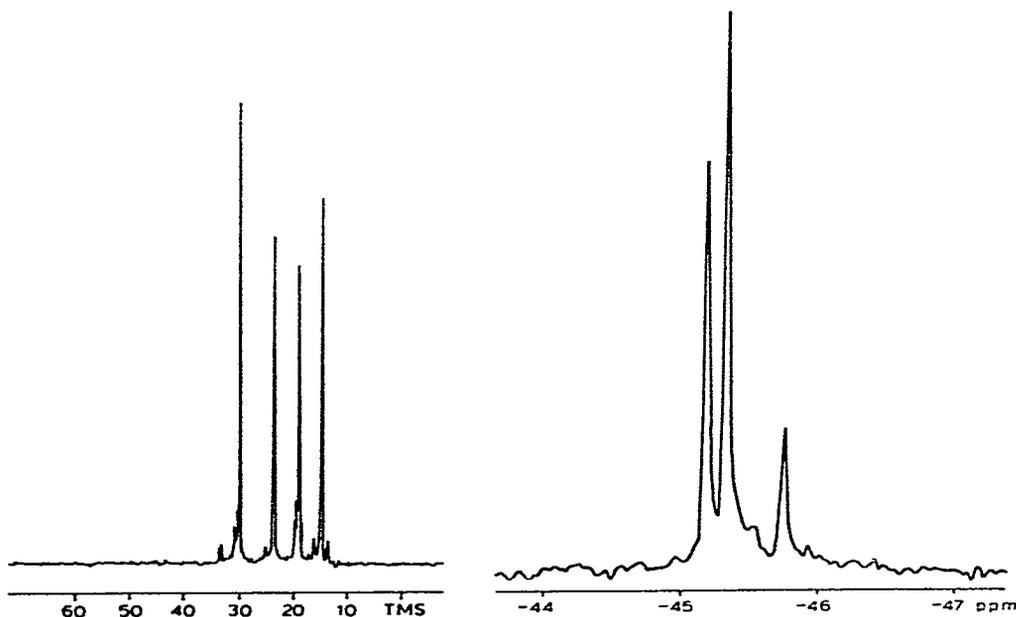


Fig. 1. Spectre RMC du tétra(butyl-2)étain solvant: benzène- d_6 .

Fig. 2. Spectre RM ^{119}Sn du tétra(butyl-2)étain solvant deutérochloroforme/diméthylsulfoxyde- d_6

REACTION DES TRIORGANOSTANNYLALCALINS AVEC LES HALOGENURES DE BUTYLE SECONDAIRE OPTIQUEMENT ACTIFS

R ₃ SnM	Méthode d'obtention	Température d'addition (°C)	R ₃ Sn s Bu		Pureté optique ^d (%)	Configuration	Pureté optique ^h (%)	Stéréospécificité (%)	Rdt. (%)
			s BuCl	Configuration					
Me ₃ SnLi	Me ₃ SnBr, Li, THF ^a	0	(S)	(R)	10	(R)	10	~100	40
Me ₃ SnLi	Me ₃ SnBr, Li, DME ^b	0	(S)	(R)	10	(R)	10	~100	50
Me ₃ SnLi	Me ₃ SnBr, Li, THF (60%) TG ^c (34%)	0	(R)	(S)	12	(S)	10	83	45
Me ₃ SnNa	Me ₃ SnBr, Na, NH ₃	-52	(R)	(S)	12	(S)	2	17	35
Bu ₃ SnNa	Bu ₃ Sn ₂ , Na, phénanthrène, THF	22	(S)	(R)	10	(S)	9	90 ^d	40
Bu ₃ SnLi	Bu ₃ SnBr, Li, THF	22	(R)	(S)	14	(S)	2	14 ^e	50
Ph ₃ SnLi	Ph ₃ SnCl, Li, THF	22	(R)	(S)	12	(S)	11	92	30
Ph ₃ SnNa	Ph ₃ SnCl, Na, NH ₃	-50	s BuBr						
			(S)	(R)	72	(R)	72	~100	49

^a THF = tétrahydrofurane, ^b DME = diméthoxy 1,2 éthane, ^c TG = tétraglyme (ClH₃OCH₂CH₂OCH₂Cl)₂O, ^d Les pouvoirs rotatoires maximaux utilisés dans ce travail sont, pour s BuCl [α]_D²⁰ max 36° 5 [16], pour s BuBr [α]_D²⁰ max 34° 2 [16]. ^e Ces valeurs peuvent être considérées comme minimales car il n'est pas possible d'exclure la présence de Bu₄Sn, difficilement séparable de Bu₃SnecBu synthétisé. / Les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans le benzène (pour Ph₃Sn-s-Bu dans l'acétone). Les concentrations sont comprises entre 6 et 10 g/100 ml. / La configuration absolue du (+)triptylstananyl 2 butane a été déterminée par rayons X [17]. Complètement des méthodes de corrélations déjà établies [13], toutes les configurations absolues de la série sont ainsi précisées, / A partir des pouvoirs rotatoires maximaux des triorganostannyl 2 butanes [13].

TABLEAU 4

DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN ppm DES CARBONES ET DE L'ETAIN DE QUELQUES TRIORGANOSTANNYL 2 BUTANES

Dérivés stanniques	R ₃ Sn s Bu								
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	
(C ₃) ₂ -Sn-C ₁ -C ₂ -C ₃	23 0	29,3 (² J 14 Hz)	14,5 (² J 32 Hz)	18,3 (² J 12 Hz)	-11,1				119Sn

$\left[\begin{array}{c} C_4 \\ \\ C_5 - Sn - C_2 - C_3 \\ \\ C_6 \end{array} \right]_3$	22.6	29.6	14.5	18.8	14.5	14.5	22.6	138	-42.6
			(1J 305 Hz)	(2J 15 Hz)	(1J 207 Hz)	(2J 19 Hz)			
$\left[\begin{array}{c} C_4 \\ \\ C_8 - C_7 - C_6 - C_5 - Sn - C_1 - C_2 - C_3 \end{array} \right]_3$	22.8	29.6	14.6	18.7	8.7	29.8	279	138	-14.1
			(2J 32 Hz)	(2J 15 Hz)	(1J 289 Hz)	(2J 16 Hz)			
$\left[\begin{array}{c} C_4 \\ \\ C_8 - C_5 - Sn - C_1 - C_2 - C_3 \\ \\ C_7 \end{array} \right]_3$	22.6	28.8	14.0	17.9	21.3	26.9	26.8	27.4	-27.4
			(2J 12 Hz)	(2J 12 Hz)	(1J 289 Hz)	(2J 32 Hz)			
$\left[\begin{array}{c} C_4 \\ \\ C_1 - C_2 - C_3 - Sn - C_1 - C_2 - C_3 \\ \\ C_4 \end{array} \right]_3$	23.3	29.7	11.6	18.6	33.2	26.0	15.2		-45.20
	(1J 299 Hz)	(2J 12 Hz)	(2J 40 Hz)	(2J 15 Hz)	(1J 289 Hz)	(2J 12 Hz)	(2J 35 Hz)		-45.34
$\left[\begin{array}{c} C_4 \\ \\ C_1 - C_2 - C_3 - Sn - C_1 - C_2 - C_3 \\ \\ C_7 - C_6 \end{array} \right]_3$	24.4	29.5	14.5	18.3	33.2	26.0	15.2		-45.76
		(2J 12 Hz)	(2J 16 Hz)	(2J 16 Hz)	(1J 289 Hz)	(2J 12 Hz)	(2J 35 Hz)		-38.5
$\left[\begin{array}{c} C_7 \\ \\ C_1 - C_6 - C_5 - Sn - C_1 - C_2 - C_3 \\ \\ C \end{array} \right]_3$	23.5	28.5	14.3	17.3	31.6	32.2	34.1		-40.8
		(2J 13 Hz)	(1J 40 Hz)	(2J 12 Hz)	(1J 281 Hz)		(3J 29 Hz)		
$\left[\begin{array}{c} C_4 \\ \\ C_7 - C_6 - C_5 - Sn - C_1 - C_2 - C_3 \\ \\ C_6 \end{array} \right]_3$	25.4	28.7	14.3	18.3	139.1	137.2	128.3	128.6	-106.5
	(1J 434 Hz)	(2J 14 Hz)	(1J 40 Hz)	(2J 18 Hz)	(1J 442 Hz)	(2J 34 Hz)	(3J 46 Hz)	(4J 5 Hz)	

Les valeurs des constantes de couplage étain-carbone sont indiquées entre parenthèses, il s'agit de la moyenne des couplages avec ^{117}Sn et ^{119}Sn .

Solvants C_6D_6 (CDCl_3 pour le triphénylstannyloxy 2 butane)

Références tétraméthylsilane pour les spectres de RMC

tétraméthylétain pour les spectres de RM^{119}Sn

Précision: couplages, 1 Hz, déplacements chimiques 0.03 ppm pour l'étain, <0.1 pour le carbone

de chiralité identiques et nous avons vu qu'il devrait être en fait constitué de trois isomères dans les proportions théoriques suivantes. 12,5, 37,5 et 50%. Le spectre de RMC ne rend pas compte de cette réalité. Par contre, le spectre de $RM^{119}Sn$ présente trois raies et, par intégration, indique les proportions suivantes 15, 36 et 49% (Fig. 2)

Les trois raies correspondent chacune à un isomère et on peut admettre au vu des valeurs expérimentales que notre hypothèse d'introduction statistique des groupes butyles secondaires, c'est-à-dire pas (ou peu) d'induction asymétrique, est validée.

Partie expérimentale

Les mesures polarimétriques ont été effectuées sur polarimètre Perkin-Elmer 141 dans une cellule de 1 ml thermostatée.

1. Synthèses à partir du triphénylstannyl-2 butane

Les préparations des composés optiquement actifs suivants: triméthyl-, tri-*n*-butyl, tribromostannyl-2 butanes (ce dernier obtenu à partir du triphénylstannyl-2 butane) et tétra(butyl-2)étain ont déjà été décrites [13].

(1) *Trisopropylstannyl-2 butane* A 60 ml d'une solution magnésienne de bromure d'isopropyle 0,87 N, on additionne 4,16 g (0,01 mol) de tribromostannyl-2 butane [α_D^{22} $-14^{\circ}5$ (c 7,25 benzène)] Le mélange est porté 1 h au reflux. Après hydrolyse, extraction, séchage et évaporation de l'éther, le résidu est purifié par élution sur silice (70-230 mesh-pentane). Rdt 2,1 g (68%) [α_D^{22} $-11^{\circ}6$ (c 8,98, benzène)]. Analyse: Trouvé. C, 51,00, H, 9,57. $C_{13}H_{30}Sn$ calc. C, 51,15; H, 9,84%.

(2) *Tétra(butyl-2)étain*. (a) Carbure optiquement actif: nous avons utilisé la préparation décrite précédemment [13]. (b) Carbure racémique: à 120 ml d'une solution magnésienne de bromure de *s*-butyle 0,9 N, on additionne 5,2 g (0,02 mol) de tétrachlorure d'étain. Le mélange est porté 1 h au reflux. Après hydrolyse, extraction, séchage et évaporation de l'éther, le résidu est purifié par élution sur silice (70-230 mesh-pentane) Rdt 4,5 g (65%) Analyse: Trouvé; C, 55,33; H, 10,37. $C_{16}H_{36}Sn$ calc. C, 55,81; H, 10,51%.

(3) *Trinéopentylstannyl-2 butane*. A une solution de 18,75 g (0,046 mol) de Ph_3Sn -*s*-Bu [α_D^{22} $+3^{\circ}89$ (c 5,08, acétone)] dans 250 ml de méthanol et 100 ml de PhCl, protégée de la lumière, on additionne 6 ml d'une solution d'HCl/MeOH 7,7 N à température ambiante [22]. Le mélange est agité une nuit, puis on distille les solvants sous vide. On obtient Ph_2ClSn -*s*-Bu que l'on peut observer en résonance magnétique du proton (RMP) (intégration relative des groupes phényles). Le résidu est dissout dans 20 ml d'éther et additionné à 100 ml d'une solution magnésienne de chlorure de néopentyle 1,08 mol l^{-1} . On porte 3 h au reflux, puis on laisse reposer une nuit. Après hydrolyse, extraction, séchage et évaporation de l'éther, on récupère 17,7 g (96%) de néopentyl, Ph_2Sn -*s*-Bu. RMP. $\delta(Me_3C)$ 0,96 ppm (9H,s).

Ce produit est utilisé brut pour la suite de la préparation. On dissout 17,7 g de néopentyl Ph_2Sn -*s*-Bu dans 250 ml de MeOH et 100 ml de PhCl. Le mélange est protégé de la lumière et refroidi à 0°C. On ajoute goutte à goutte 5,73 ml d'une solution HCl/MeOH 7,7 N. On opère comme précédemment et l'on ob-

tient le néopentyl₂-PhSn-s-Bu (RMP $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1 03 ppm (9H, s)) L'opération est renouvelée pour obtenir le néopentyl₂ClSn-s-Bu (RMP $\delta(\text{Me}_3\text{C})$ 1 07 ppm, (9H, s)) puis le néopentyl₃-Sn-s-Bu. Le produit est alors élué sur silice (70-230 mesh-pentane). Rdt. 9 4 g (52%) $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +0^{\circ}74$ (c 9.045, benzène) RMP $\delta(\text{Me}_3)$ 1.0 ppm (9H,s). Analyse Trouvé C, 58.61; H, 10.79 C₁₉H₄₂Sn calc C, 58 70, H, 10.73%.

(4) *Tri(pentyl-3)stannyl-2 butane* Le (pentyl-3)₃Sn-s-Bu est préparé suivant un processus identique à celui du néopentyl₃Sn-s-Bu, à partir de 25 g (0 0614 mol) de Ph₃Sn-s-Bu $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -3^{\circ}90$ (c 9 05, acétone) et du magnésien du chloro-3 pentane.

On obtient finalement le (pentyl-3)₃Sn-s-Bu que l'on purifie comme précédemment. Rdt 14 4 g (60%) $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -1^{\circ}53$ (c 8 47, benzène) Analyse Trouvé, C, 58 61; H, 10.79. C₁₉H₄₂Sn calc C, 59 06, H, 10 81%

II Substitution directe

A. Triméthylstannyl-2 butane



(1) *Li/THF* [23]. A une suspension de 5 2 g (0.74 at g) de Li dans 60 ml de THF refroidie à 0°C, on ajoute lentement 18 3 g (0 075 mol) de Me₃SnBr dans 60 ml de THF. L'addition terminée, on agite pendant 3 h Le milieu est alors vert foncé. Le lithien est ensuite filtré et refroidi à 0°C avant addition de 6.94 g (0.075 mol) de s-BuCl $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +3^{\circ}51$ (produit pur). On agite encore 30 min, puis on hydrolyse Après extraction, neutralisation et séchage, on évapore l'éther Le résidu est distillé. Eb, 106°C/380 mmHg, Rdt 6 63 g (40%) $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -2^{\circ}49$ (c 7.74, benzène).

(2) *Li/DME* Le mode opératoire est identique au précédent On utilise s-BuCl $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +3^{\circ}51$ (produit pur). Rdt 8 29 g (50%) $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -2^{\circ}46$ (c 7 45, benzène)

(3) *Li/THF/TG (Tétraglyme)*. Le mode opératoire est identique au précédent Le DME est remplacé par un mélange de 66% de THF et de 34% de TG (en volume). On utilise s-BuCl $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -4^{\circ}41$ (produit pur) Rdt 7.46 g (45%) $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +2^{\circ}52$ (c 7.98, benzène).

(4) *Na/NH₃* [24]. Après condensation de 90 ml d'ammoniac par refroidissement au moyen d'un mélange acétone/carboglance, on introduit 0 69 g (0 03 at. g) de Na en morceaux Le milieu devient bleu sombre On agite jusqu'à disparition du sodium, puis on ajoute goutte à goutte 3.66 g (0.015 mol) de Me₃SnBr. On agite 1 h et on additionne 1 39 g (0.015 mol) de s-BuCl $[\alpha]_{\text{D}}^{22} -4^{\circ}41$ (produit pur) On agite encore 1 h, puis on laisse revenir à température ambiante et l'ammoniac s'évapore Le résidu est repris au pentane et hydrolysé. On extrait à l'éther. Après neutralisation, séchage et évaporation de l'éther, on distille le résidu. Eb. 106°C/380 mmHg Rdt 1.16 g (35%). $[\alpha]_{\text{D}}^{22} +0^{\circ}49$ (c 8.34, benzène).

B. Tributylstannyl-2 butane

(1) A partir de Bu₆Sn₂ [25]



A une solution de 3.75 g de phénanthrène dans 50 ml de THF, on ajoute 0.5 g (0.022 at g) de Na. Le milieu devient vert foncé. On agite 2 h jusqu'à disparition du sodium et ajoute 5.87 g (0.010 mol) de Bu_6Sn_2 dans 5 ml de THF, On agite 1 h, puis on additionne 2.31 g (0.025 mol) de $s\text{-BuCl}$, $[\alpha]_D^{22} +3^\circ 46$ (produit pur). Le milieu est agité encore 1 h. Après hydrolyse, extraction à l'éther, neutralisation, séchage et évaporation du solvant, le résidu est élué sur silice (70-230 mesh-pentane). Rdt. 2.78 g (40%) $[\alpha]_D^{22} -1^\circ 47$ (c 6.1, benzène).

(2) A partir de Bu_3SnBr [23]



A une suspension de 1.04 g (0.148 at g) de Li dans 12 ml de THF, on additionne 6.1 g (0.0165 mol) de Bu_3SnBr dans 12 ml de THF. Le milieu vire progressivement au vert foncé. On agite pendant 3 h, filtre la solution et additionne goutte à goutte 1.39 g (0.015 mol) de $s\text{-BuCl}$ $[\alpha]_D^{22} -4^\circ 91$ (produit pur) dans 12 ml de THF. Le milieu est agité 30 min. Après hydrolyse, extraction à l'éther, neutralisation, séchage et évaporation du solvant, on isole $\text{Bu}_3\text{Sn-s-Bu}$ par CPV préparative (SE 30 à 30% sur Chrom P). Rdt. 2.6 g (50%). $[\alpha]_D^{22} +0^\circ 29$ (c 10.7, benzène).

C. Triphénylstannyl-2 butane Outre la méthode déjà décrite [13], nous avons utilisé le mode opératoire suivant: on prépare une suspension de 40.5 g (0.10 mol.) de Ph_3SnCl dans 250 ml de NH_3 liquide. On ajoute ensuite 4.58 g (0.2 at g) de Na en morceaux (la coloration bleue doit être juste persistante). A ce mélange, on additionne 13.7 g (0.1 mol.) de $s\text{-BuBr}$ $[\alpha]_D^{22} -24.7$ (liquide pur). Le milieu devient jaune pâle. Après un quart d'heure d'agitation, on évapore l'ammoniac en laissant revenir à température ambiante. Le résidu est hydrolysé et extrait à l'éther. La phase étherée est séchée, puis évaporée. Le résidu est recristallisé dans l'éthanol à 95%. F. 72°C . Rdt. 19.9 g (49%) $[\alpha]_D^{22} +11^\circ 4$ (c 7.89, acétone).

III Analyse RMN

(1) *Spectres de RMC*. Ils ont été effectués sur spectrographe Bruker WP-60 fonctionnant à 15.08 MHz et équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12 à mémoire 4 K programme et 8 K acquisition.

Les produits sont étudiés en solution dans le benzène- d_6 , sauf le triphénylstannyl-2 butane qui a été analysé dans le deutérochloroforme. Le tétraméthylsilane est utilisé en référence interne.

(2) *Spectres de RM¹¹⁹Sn*. L'appareil utilisé est le spectrographe Bruker WH 90 fonctionnant à 33.54 MHz et muni du même calculateur que précédemment. Les produits sont placés en solution dans le benzène sauf le triphénylstannyl-2 butane qui, lui, est étudié en solution dans le deutérochloroforme. Dans le cas du tétra(butyl-2)étain, l'utilisation du mélange de solvant benzène- d_6 /diméthylsulfoxyde- d_6 en proportion 1 : 1 améliore considérablement la résolution et permet l'intégration des signaux. D'autre part, afin de s'affranchir de l'effet "NOE" (négatif dans le cas de l'étain) tous les spectres sont enregistrés en "gated-decoupling pulse modulated interrupted proton band decoupling" [26]. Caractéristiques de l'impulsion: durée 8 s — $\alpha = 90^\circ$ — rep. 20 sec.

Bibliographie

- 1 M. Gielen, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 198
- 2 K. Sisido, S. Kozima et K. Takizawa *Tetrahedron Lett.* (1967) 33 K. Sisido, T. Miyazaki, I. Isida et S. Kozima, *J. Organometal. Chem.* **23**, (1970) 117.
- 3 C. H. W. Jones, R. G. Jones, P. Partington et R. M. G. Roberts, *J. Organometal. Chem.* **32** (1971) 201
- 4 H. G. Kuivila, J. L. Considine et J. D. Kennedy, *J. Amer. Chem. Soc.* **98** (1972) 7208
- 5 G. S. Koerner, M. L. Hall et T. G. Traylor *J. Amer. Chem. Soc.* **94** (1972) 7206
- 6 H. Zimmer et A. V. Bayless *Tetrahedron Lett.* (1970) 259
- 7 P. Baekelmans, M. Gielen et J. Nasielski, *Tetrahedron Lett.* (1967) 1149
- 8 P. L. Bock et G. M. Whitesides *J. Amer. Chem. Soc.* **96** (1974) 2826
- 9 R. Fostly, M. Gielen, M. Pereyre et J. P. Quantard *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87** (1976) 1523
- 10 D. D. Davis et C. E. Gray, *Organometal. Chem. Rev. A* **6** (1970) 283
- 11 F. R. Jensen et D. D. Davis *J. Amer. Chem. Soc.* **93** (1971) 4047
- 12 F. R. Jensen et D. D. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4048.
- 13 A. Rahm et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.* **88** (1975) 79
- 14 S. Boue, M. Gielen et J. Nasielski, *J. Organometal. Chem.* **9** (1967) 443
- 15 B. A. Chaudri, D. G. Goodwin et H. R. Hudson *J. Chem. Soc. B* **7** (1970) 290
- 16 J. H. Brewster *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 5475
- 17 Y. Barrans, M. Pereyre et A. Rahm *J. Organometal. Chem.* **125** (1977) 173
- 18 (a) R. Fellous et R. Luft, *J. Amer. Chem. Soc.* **95** (1973) 5593. (b) R. W. Taft Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **74** (1952) 3120
- 19 (a) A. Allerhand et D. Doddrell, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** (1971) 2777 (b) G. C. Levy et G. L. Nelson *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemistry* Wiley-Interscience, 1972
- 20 R. Freeman et H. D. W. Hill *J. Magn. Reson.* **5** (1971) 278
- 21 T. N. Mitchell et G. Walter, *J. Organometal. Chem.* **121** (1976) 177
- 22 (a) M. Gielen, J. Nasielski et J. Topart, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87** (1968) 1051. (b) M. Gielen et H. Mokhtar-Jamaï *Ann. Acad. Sci. New York* **239** (1974) 208
- 23 C. Tamborski, F. E. Ford, W. L. Lehn, G. J. Moore et E. J. Soloski, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 237
- 24 C. A. Kraus et W. N. Greer *J. Amer. Chem. Soc.* **44** (1922) 2629, **47** (1925) 2568
- 25 H. Kuhlein, W. P. Neumann et H. Mohring, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 455
- 26 R. Freeman, H. D. W. Hill et R. Kaptein, *J. Magn. Reson.* **7** (1972) 327