

Journal of Organometallic Chemistry, 102 (1975) 423–430
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UN NOUVEL ASPECT DE LA REACTIVITE DES TRIHALOGENOMETHYLTRIALKYLETAINS: L'ADDITION AUX ALDEHYDES

CHRISTIAN FURET, CHRISTIAN SERVENS et MICHEL PEREYRE

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

(Reçu le 9 juin 1975)

Summary

Trichloromethyl- and tribromomethyl-tributyltin give adducts with aldehydes. On acidolysis the corresponding trichloromethyl- and tribromomethylcarbinols are obtained in good yields. The stereochemistry of the addition reaction with hydratropic aldehyde was investigated and the substituent effects were determined by means of competitive experiments with substituted benzaldehydes. The inefficiency of free radical reaction initiators and inhibitors, joined to the absence of rearrangement products, seems to rule out a free radical mechanism. The reaction is probably ionic with nucleophilic attack of the trihalomethyl group at the carbonyl group:

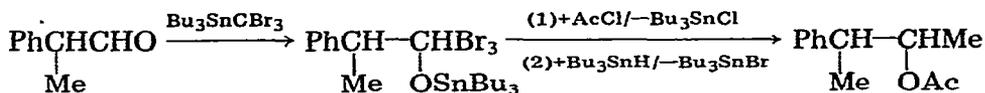
Résumé

Le trichlorométhyltributylétain et le tribromométhyltributylétain conduisent à des produits d'addition avec les aldéhydes. Après acidolyse, on obtient avec de bons rendements, les trichlorométhyl- et tribromométhylcarbinols correspondants. L'aspect stéréochimique a été abordé avec le cas de l'aldéhyde hydratropique et les effets de substituants à l'aide d'une série de benzaldéhydes substitués. L'inefficacité des initiateurs et inhibiteurs radicalaires ainsi que l'absence de produits réarrangés semble exclure un mécanisme radicalaire au profit d'une addition ionique avec attaque nucléophile du groupe trihalogénométhyle sur le carbonyle.

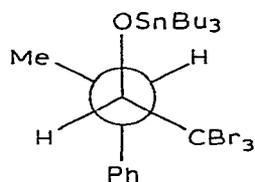
Introduction

Peu de travaux concernant les trihalogénométhyltrialkylétains ont été publiés. Les recherches effectuées ont porté principalement sur leur synthèse

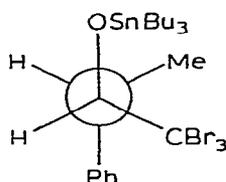
Nous avons en outre réalisé un essai à partir d'hydratropaldéhyde et de l'organostannique tribromé afin d'en déduire la stéréochimie d'addition; l'analyse a été faite à partir des acétates (Rdt. 65%) correspondant au traitement des adduits par le chlorure d'acétyle [8] puis par l'hydruure de tributylétain:



Aucune de ces transformations ne touche aux centres asymétriques et les attributions de configuration ont été effectuées par comparaison avec des échantillons authentiques (voir partie expérimentale). On trouve ainsi que la réaction conduit aux deux diastéréoisomères A et B dans les proportions respectives de 85% et 15%.



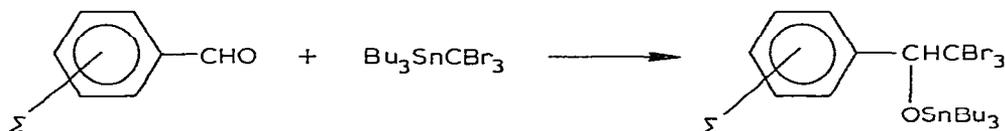
(A) 85%



(B) 15%

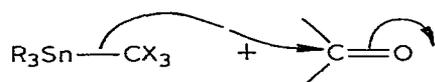
Ce résultat stéréochimique est en bon accord avec les prévisions des modèles d'induction asymétrique, notamment celui de Felkin [9].

D'autre part, une série d'expériences compétitives nous a permis de mettre en évidence des effets de substituants au cours de l'addition du tribromométhyl-tributylétain aux benzaldéhydes substitués:



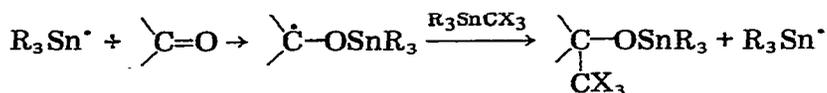
Pour les substituants $\Sigma = p\text{-Cl}, m\text{-OMe}, \text{H}, p\text{-Me}$ et $p\text{-OMe}$, on détermine les constantes de vitesses relatives suivantes: $k_{\text{rel}} = 1.54; 1.31; 1; 0.74; 0.49$. Cette séquence, qui met en évidence l'accélération apportée par les substituants attracteurs d'électrons, correspond à une bonne corrélation de Hammett ($\rho = 0.89$).

Deux hypothèses de mécanisme peuvent être avancées pour justifier ce dernier résultat: une réaction ionique par attaque nucléophile du groupe trihalogénométhyle:

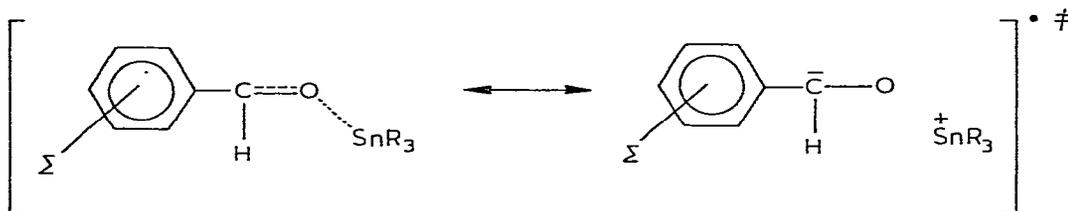


ou un processus radicalaire en chaîne:

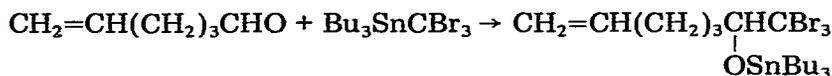




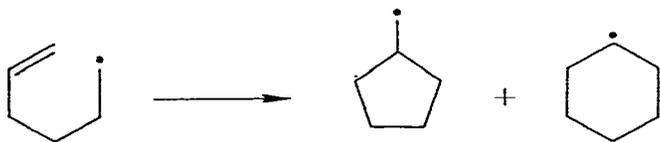
Si dans la première hypothèse l'accélération provoquée par les substituants attracteurs d'électrons est évidente, dans le deuxième cas, elle se justifie tout aussi bien par l'effet polaire de l'addition du radical nucléophile tributylstannyle; en effet, l'état de transition peut être représenté avec des formules limites à charges séparées [10]:



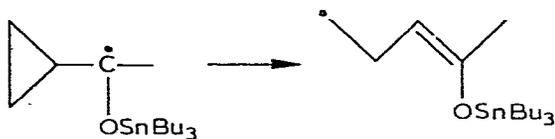
Il faut cependant noter qu'un mécanisme radicalaire semble très improbable sur la base de différents résultats. Il n'y a pas d'accélération des réactions en présence d'un initiateur radicalaire tel que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (ou sous irradiation ultraviolette); on n'observe aucun ralentissement lors de l'addition d'un inhibiteur radicalaire comme le galvinoxyle [11] et on ne met en évidence aucun produit de transposition des radicaux intermédiaires éventuels; par exemple:



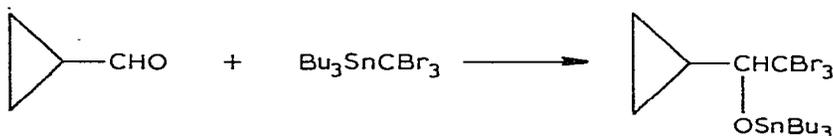
Aucun produit cyclopentanique ou cyclohexanique n'a pu être détecté, bien que la tendance à la cyclisation des radicaux hexène-5-yles soit bien connue [12]:



Il en va de même pour l'ouverture d'éventuels radicaux cyclopropylcarbonyles qui devrait être très rapide [13,14]:



Le cyclopropane carboxaldéhyde conduit en effet uniquement à un adduit cyclopropanique:



Un essai conduit sous irradiation ultraviolette a donné le même résultat.

Si un processus radicalaire semble bien devoir être rejeté, il ne nous a cependant pas été possible de démontrer l'intervention, pourtant extrêmement probable, du mécanisme d'addition ionique par attaque nucléophile du groupe trihalogénométhyle. Les quelques essais que nous avons tentés, notamment l'utilisation d'acides de Lewis comme le chlorure de zinc ou le trifluorure de bore se sont avérés négatifs en provoquant généralement une prise en masse du milieu.

En conclusion, les trihalogénométhyltributylétains s'additionnent facilement au carbonyle aldéhydique; la transformation des adduits par acidolyse ouvre la voie à un nouveau mode d'obtention des alcools α -trihalogénés. Il semble bien que le processus d'addition soit ionique et fasse intervenir une attaque nucléophile du carbonyle.

Il faut signaler que différents essais d'addition à des carbonyles cétoniques ou des oléfines activées sont pour le moment restés sans succès.

Partie expérimentale

Les trichlorométhyl- et tribromométhyltributylétains sont préparés par action de l'haloforme correspondant sur le diéthylaminotributylétain [5]. Les manipulations doivent être conduites sous atmosphère anhydre. La non intervention d'hydrolyse [5] ou de décomposition thermique [3] des matières premières organostanniques est vérifiée par l'absence de la bande $\nu(\text{SnOSn})$ en infrarouge vers 770 cm^{-1} et des vibrations étain-halogène en infrarouge et Raman entre 200 et 350 cm^{-1} .

Addition des trihalogénométhyltributylétains à divers aldéhydes (résultats du Tableau 1)

Tous les essais ont été réalisés à partir de quantités équimoléculaires de réactifs. Dans le cas du trichlorométhyltributylétain, le milieu réactionnel est porté à 80°C pendant une durée de 15 à 20 heures. On observe sur les spectres RMN, la formation de l'adduit et la disparition de l'aldéhyde de départ. On traite ensuite par la quantité stœchiométrique d'acide malonique dans l'éther et porte pendant 24 heures au reflux; après évaporation du solvant et précipitation du malonate de tributylétain ($F\ 86^\circ\text{C}$) par le pentane, on procède à une distillation.

Avec le tribromométhyltributylétain, la réaction est légèrement exothermique et on se contente de la compléter en chauffant à 60°C pendant 20 minutes; on traite ensuite de la même manière que pour l'analogie trichloré.

Les spectres infrarouge des alcools trihalogénés ainsi que leurs analyses centésimales sont en bon accord avec les structures proposées. Quelques autres données sont rassemblées dans le Tableau 2.

Addition du tribromométhyltributylétain à l'hydratropaldéhyde

L'adduit obtenu dans les conditions habituelles à partir de 14.8 mmoles de chaque réactif est traité par un léger excès de chlorure d'acétyle (réaction exothermique) et chauffé 3 heures dans un bain porté à 80°C . L'acétate tribromométhylé est caractérisé dans le milieu par RMN: $\text{PhCHMeCH}_A(\text{CBr}_3)\text{OAc}$.

TABLEAU 2

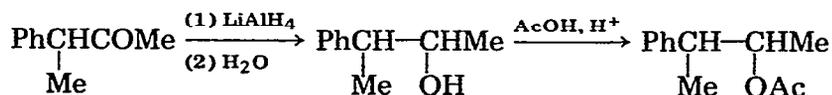
QUELQUES CARACTERISTIQUES DES ALCOOLS α -TRIHALOGENES SYNTHETISES

RCHOHCX ₃	Eb. (°C/mmHg)	RMN ^a
CH ₃ CHOHCCl ₃	64-65/30	1,55d (3H); 4,25q (1H)
CH ₃ CHOHCB ₃	122/18	1,50d (3H); 4,10q (1H)
CH ₃ CH ₂ CHOHCCl ₃	70/30	1,10l (3H); 1,40-2,40m (2H); 3,87dd (1H)
CH ₃ CH ₂ CHOHCB ₃	78/0,9 (F 30-32°)	1,10l (3H); 1,20-2,50m (2H); 3,70dd (1H)
(CH ₃) ₂ CHCHOHCCl ₃	101/30	1,05d (3H); 1,15d (3H); 2,10-2,60m (1H); 3,88d (1H)
(CH ₃) ₂ CHCHOHCB ₃	64/0,1 (F 35-36°)	1,10d (3H); 1,20d (3H); 2,20-2,70m (1H); 3,85d (1H)
C ₆ H ₅ CHOHCCl ₃	105-110/1 ^b	5,0s (1H); 7,10-7,60m (5H)
C ₆ H ₅ CHOHCB ₃	90-94/0,02 ^c (F 62-63°)	5,0s (1H); 7,10-7,70 (5H)
C ₆ H ₅ CH=CHCHOHCCl ₃	103/0,5 (F 42-44°)	4,55d (1H), J 6 Hz; 6,13dd (1H), J 6 et 16 Hz; 6,67d (1H), J 16 Hz; 7,00-7,40m (5H)
C ₆ H ₅ CH=CHCHOHCB ₃	(F 72°) ^a	4,60d (1H), J 6 Hz; 6,30dd (1H), J 6 et 16 Hz; 6,80 d (1H), J 16 Hz; 7,00-7,40 m (5H)

^a δ est exprimé en ppm avec le TMS comme référence interne ($\delta = 0$) s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiple; dd, doublet de doublet. Chaque spectre présente en outre un signal large (1H) qui disparaît par addition d'eau lourde. ^b Mélange avec du chlorure de tributylétain; dosage CPV sur colonne SE 30 5% sur Chromosorb W 80-100 à 150°C. ^c Mélange avec l'halogénure de tributylétain correspondant; obtenu pur par recristallisation dans le pentane. ^d L'acidolyse a été effectuée dans ce cas par l'acide tétréptalique et l'alcool recristallisé directement dans le pentane.

On note en particulier H_A sous forme de deux doublets (J 4.5 Hz) à 5.70 et 5.53 ppm (intégration 88/12). Le produit brut est ensuite traité par un excès d'hydruure de tributylétain; l'addition est fortement exothermique mais on poursuit la réaction en chauffant pendant 4 heures à 80°C en présence d'une pincée d'AIBN. On isole par distillation une fraction de 1.8 g (Eb. 62°C/0.3 mmHg) qui correspond à l'acétate PhCHMeCHMeOAc.

La RMN indique notamment deux singulets à 1.80 et 1.92 ppm pour les groupes acétoxyles. Les deux diastéréoisomères sont dosés en CPV (colonne Ucon Polar 50 HB 2000 à 20% sur Chromosorb W aw 80-100 à 170°C, 3 m × 1/8" avec l'hélium comme gaz vecteur); l'attribution des configurations (intégration = 85/15) a été effectuée à l'aide d'échantillons de référence obtenus selon:



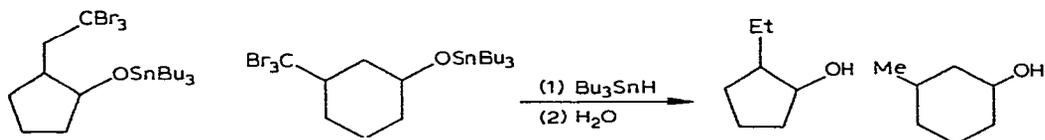
La réduction de la cétone donne lieu à l'obtention de deux alcools diastéréoisomères (76/24) dont les configurations sont déduites à la fois de leur ordre de sortie en CPV sur colonne polaire [15] (Ucon Polar 50 HB 2000 à 20% sur Chromosorb W aw 80-100 à 170°C, 3 m × 1/8" avec l'hélium comme gaz vecteur) et des prévisions d'induction asymétrique du modèle de Felkin [9]. Les alcools ainsi identifiés sont acétylés par l'acide acétique et les esters comparés en CPV aux échantillons à analyser.

Addition du tribromométhyltributylétain aux benzaldéhydes substitués; effets de substituants

Dans un tube à essais, on introduit des quantités précises de benzaldéhyde et de benzaldéhyde substitué (environ 1 mmole), du diglyme servant d'étalon interne pour la CPV et environ 1 mmole de tribromométhyltributylétain. Le tube est porté pendant 4 heures dans un bain thermostaté à 80°C avant analyse CPV. Les constantes de vitesses relatives sont obtenues en employant la formule de Ingold et Shaw [16] à partir des quantités d'aldéhydes non consommés. Pour les substituants *p*-Cl et *p*-Me, nous avons utilisé une colonne Ucon Polar 50 HB 2000 à 25% sur Chromosorb W aw 80-100 (T 205°C, 3 m × 1/8"); pour *m*-OMe et *p*-OMe, une colonne Carbowax 20 M à 10% sur Chromosorb W aw 80-100 (T 195°C, 3 m × 1/8" avec l'hélium comme gaz vecteur).

Addition du tribromométhyltributylétain à l'hexène-5-al

L'hexène-5-al (5 mmoles) et le réactif organostannique (5 mmoles) sont chauffés pendant 2 heures à 80°C; au bout de ce temps, la RMN n'indique plus de trace d'aldéhyde mais l'apparition d'un doublet de doublet centré à 3.75 ppm pour H_A de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_A(\text{CBr}_3)\text{OSnBu}_3$ et la présence de protons éthyléniques. Le mélange est ensuite traité par un excès d'hydruure de tributylétain (80°C, 72 heures, AIBN) pour identifier d'éventuels produits cycliques:



L'analyse chromatographique, sur colonne Carbowax 20 M, par référence à des échantillons authentiques d'alcools cyclohexanique et cyclopentanique, indique qu'aucun produit cyclisé n'est présent.

Addition du tribromométhyltributylétain au cyclopropanecarboxaldéhyde

Après 2 heures de réaction à 80°C d'un mélange équimoléculaire des réactifs (13 mmoles), on constate que l'aldéhyde a été consommé entièrement et qu'il apparaît un signal sous forme de doublet à 3.55 ppm correspondant au proton H_A : cyclo- $C_3H_5CH_A(OSnBu_3)CBr_3$; le spectre ne révèle aucun proton éthylénique pouvant correspondre au produit d'ouverture du cycle: $Br_3CCH_2-CH_2CH=CHOSnBu_3$. Par hydrolyse du mélange réactionnel et extraction à l'éther, on obtient un produit (F 40-42°C) identifié au tribromométhylcyclopropylcarbinol (cyclo- $C_3H_5CH_A(OH)CBr_3$) 0.20-0.60 m (4H); 3.88 d (H_A).

Sur une prise d'essai de l'adduit, on ajoute un excès d'hydrure de tributylétain et on chauffe à 80°C pendant 70 heures; par CPV, sur colonne Carbowax 20 M, on identifie le cyclopropylméthylcarbinol à l'aide d'un échantillon authentique.

Bibliographie

- 1 D. Seyferth, F.M. Armbrecht, B. Prokai et R.J. Cross, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 573.
- 2 A.G. Davies et W.R. Symes, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 394; A.G. Davies et W.R. Symes, *J. Chem. Soc., C*, (1969) 1892.
- 3 F.M. Armbrecht, W. Tronich et D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3218.
- 4 H.C. Clark et C.J. Willis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1888.
- 5 A.G. Davies et T.N. Mitchell, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 568; A.G. Davies et T.N. Mitchell, *J. Chem. Soc., C*, (1969) 1896.
- 6 D. Seyferth et F.M. Armbrecht, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2616.
- 7 K. König et W.P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 495.
- 8 J. Valade et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci.*, 264 (1962) 3693.
- 9 M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 2199.
- 10 G.L. Grady, J.R. Saucier, W.J. Folley, D.J. O'Hern et W.J. Weidmann, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 307.
- 11 P.D. Bartlett et T. Funahashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2596.
- 12 C. Walling et M. Schmidt Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2262; M. Julia et M. Maumy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2415; C. Walling, J.M. Cooley, A.A. Ponaras et E.J. Racah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5361; D.J. Carlsson et K.U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7047.
- 13 J.K. Kochi, P.J. Krusic et D.R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1879.
- 14 M. Pereyre et J.Y. Godet, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 3653; J.Y. Godet, Thèse Bordeaux 1974.
- 15 Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 742.
- 16 C.K. Ingold et F.R. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1927) 2918.