

Journal of Organometallic Chemistry, 159 (1978) 147–164
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

METALLATION DES HALOGENURES D'ARYLE PAR LE TRIBUTYLSTANNYLLITHIUM DANS LE TETRAHYDROFURANNE

JEAN-PAUL QUINTARD, SABINE HAUVETTE-FREY 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 7 avril 1978)

Summary

The metallation of aryl halides with tributylstannylithium in THF proceeds via at least three different mechanisms whose relative rates depend on the nature of the halogen, the substrate and the experimental conditions. In the case of aryl bromides, a halogen—metal exchange (major process) is competing with a radical mechanism. With aryl chlorides, an arynic process, a halogen—metal exchange and a radical mechanism are involved. Finally, with aryl fluorides, the arynic process is usual, but it may be strongly competed by a radical mechanism whenever suitable experimental conditions are arranged.

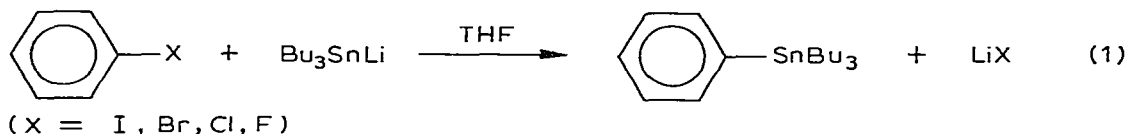
Résumé

La métallation des halogénures d'aryle par le tributylstannylithium dans le tétrahydrofuranne s'effectue selon au moins 3 types de mécanismes dont les proportions respectives varient en fonction de l'halogène, du substrat et des conditions expérimentales. Pour les bromures d'aryle, l'échange halogène—métal (processus très majoritaire) est concurrencé par un mécanisme radicalaire. Pour les chlorures d'aryle, un processus arynique, un échange halogène—métal et un mécanisme radicalaire interviennent simultanément dans des proportions variables suivant les conditions opératoires. Pour les fluorures d'aryle, le processus arynique normalement majoritaire peut être largement concurrencé par un mécanisme radicalaire lorsque les conditions opératoires s'y prêtent.

Introduction

Bien que la métallation des halogénures aromatiques par les triorganostannylalcalins soit connue depuis fort longtemps [1], les mécanismes réactionnels mis en jeu n'ont été que très peu étudiés. Ce n'est que très récemment que Kuivila a

pu apporter des éléments décisifs [2—5] en faveur d'un mécanisme par échange halogène—métal initialement proposé par Gilman [6]. Cependant, ces données ont été obtenues pour la métallation des bromures aromatiques par le triméthylstannylsodium et ne représentent semble-t-il qu'un aspect du comportement des triorganostannylalcalins. Nous avons par exemple constaté que l'on peut réaliser la métallation de toute la série des halogénobenzènes par le tributylstannyllithium dans le THF (éq. 1).



Pour des durées de réaction de 1 h pour X = I et Br, de 3 h pour X = Cl et de 24 h pour X = F, on obtient des rendements en produits de substitution respectivement de 57%, 86%, 23% et 7% à partir d'un réactif préparé par action du lithium sur l'hexabutyldiétain selon le mode opératoire de Tamborski et utilisé immédiatement après sa synthèse [7].

La diminution de rendement enregistrée lorsque l'on passe du dérivé bromé au dérivé iodé est courante dans ce type de réaction [4] mais ne signifie pas une moins grande réactivité de l'iodobenzène. Kuivila rapporte en effet que l'iodobenzène est environ dix fois plus réactif que le bromobenzène vis-à-vis du triméthylstannylsodium [5]. Toutefois, l'élément le plus important de cette observation préliminaire est la réactivité du fluorobenzène, car bien que le rendement en produit de substitution soit faible, ce résultat apparaît incompatible avec un échange halogène—métal. Nous notons également dans chaque cas, la présence de deux produits secondaires: l'hexabutyldiétain et le tetrabutylétain dont la formation peut être aisément justifiée [8—11].

Compte tenu de ces résultats, nous avons envisagé successivement les différents types de mécanismes susceptibles d'intervenir lors de la métallation des halogénures aromatiques par le tributylstannyllithium.

Résultats et discussion

(1) Mise en évidence d'un mécanisme de substitution aryrique

Une interprétation possible de la réactivité du fluorobenzène étant l'intervention d'un mécanisme aryrique, il est possible d'examiner cette éventualité en utilisant des halogénures substitués; un tel processus devrait conduire à une substitution non régiospécifique (Schéma 1).

SCHEMA 1

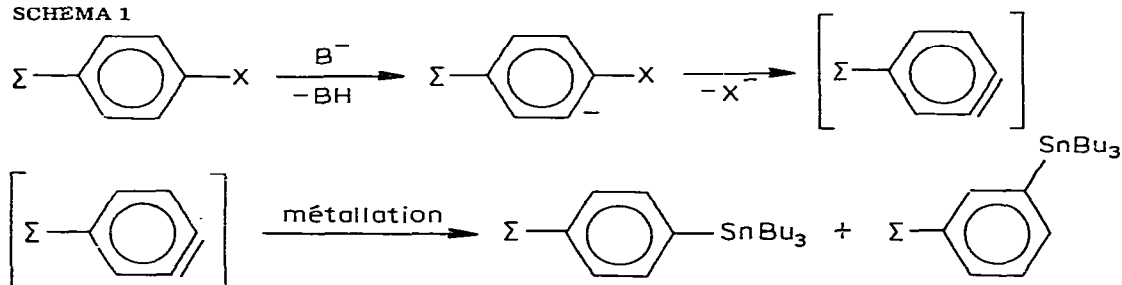
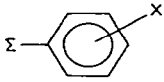
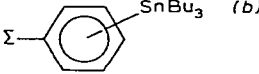


TABLEAU 1

REACTIVITE DU TRIBUTYLSTANNYLITHIUM VIS-A-VIS DES HALOGENURES D'ARYLE DANS LE THF A 25°C

Essai no.		 (b)			Rdt global (%) ^a
		<i>ortho</i>	<i>méta</i>	<i>para</i>	
I	$\Sigma = \text{Me}$	$\text{X} = p\text{-Br}$		100	22(58)
II	$\Sigma = \text{Me}$	$\text{X} = m\text{-Br}$		100	29(54)
III ^c	$\Sigma = \text{Me}$	$\text{X} = o\text{-Br}$	100 ^d		20(50)
IV	$\Sigma = \text{Me}$	$\text{X} = p\text{-Cl}$		25	11
V	$\Sigma = \text{Me}$	$\text{X} = m\text{-Cl}$	15	57	10
VI	$\Sigma = \text{Me}$	$\text{X} = o\text{-Cl}$	35	65	6
VII	$\Sigma = \text{Me}$	$\text{X} = p\text{-F}$		57	10
VIII	$\Sigma = \text{Cl}$	$\text{X} = p\text{-Cl}$		26	41
IX	$\Sigma = \text{Cl}$	$\text{X} = m\text{-Cl}$	3.5	79	42
X ^c	$\Sigma = \text{Cl}$	$\text{X} = o\text{-Cl}$	87 ^d	13 ^d	16 ^e

^a Le tributylstannylolithium préparé à partir de l'héxabutyl-diétain (7) est ajouté au dérivé halogéné en quantité équimoléculaire (5 mmol dans 15 ml de THF). Les temps de réaction sont les suivants. ArBr: 1 h; ArCl: 3 h; ArF: 20 h. Pour les réactions I-VII, où nous avons utilisé le tributylstannylolithium après 48 h de décantation, la formation de Bu_4Sn et Bu_6Sn_2 est largement concurrentielle de la réaction de substitution. Notons qu'un réactif n'ayant décanté que 12 h donne des rendements plus satisfaisants avec les bromotoluènes (valeurs entre parenthèses) ou avec les dichlorobenzènes (essais VIII-X). ^b Les dosages sont effectués par CPV. ^c La pureté isomérique des halogénures de départ est supérieure à 99% sauf pour l'*ortho*-bromotoluène qui contient 6% de *méta*- et *para*-bromotoluènes et l'*ortho*-dichlorobenzène qui contient 17% de *para*-dichlorobenzène. ^d Ces valeurs sont corrigées en tenant compte des résultats observés pour I, II et VIII. L'utilisation ultérieure d'*ortho*-dichlorobenzène pur à 99% a montré la validité de ces corrections. ^e On note la présence de 20% de phényltributylétain alors que pour les réactions VIII et IX, ce composé n'est présent qu'en faibles quantités (<4%).

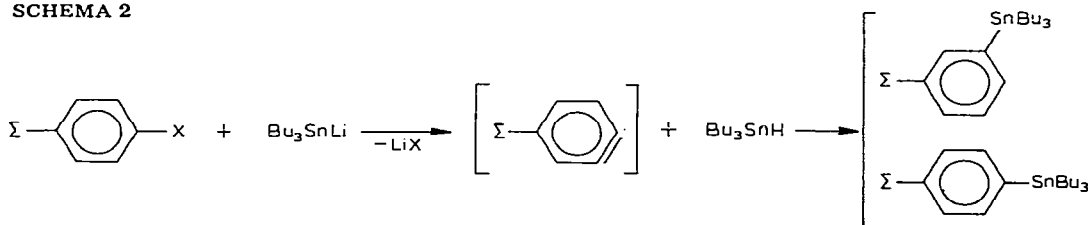
Les résultats que nous avons enregistrés, et qui ont fait l'objet d'une note préliminaire [12], sont consignés dans le Tableau 1. Nous n'avons pas cherché à optimiser les rendements, notre principale préoccupation ayant été d'éliminer aussi bien que possible le lithium métallique, dont nous envisageons le rôle plus loin, par décantation.

Dans de telles conditions, si les réactions des bromures sont régiospécifiques, celles effectuées sur les chlorures font intervenir une ciné substitution qui peut devenir prépondérante dans le cas des fluorures. Ces résultats correspondent à la formation d'un aryne intermédiaire, bien que nous n'ayons pas réussi à le piéger par réaction avec le furanne [13,14].

Notons enfin que si on deutériolyse en fin de réaction (à la place de l'hydrolyse habituelle) on ne récupère aucun produit de métallation deutérié.

Ces résultats pourraient s'interpréter de façon immédiate selon le Schéma 2.

SCHEMA 2

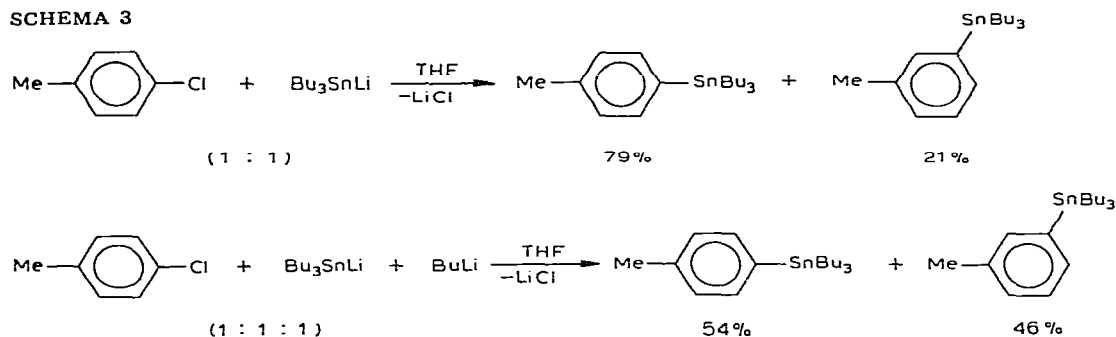


Toutefois, la grande instabilité de l'hydrure de tributylétain dans ce milieu réactionnel (décomposition en hydrogène et hexabutyldiétain [4]), ainsi que la considération des espèces contenues dans le tributylstannylolithium nous amènent à proposer une seconde alternative beaucoup plus plausible.

En effet, par suite de la décomposition du tributylstannylolithium en butyllithium et dibutylétain [9], le milieu réactionnel contient toujours un peu de butyllithium. Ceci a pu être vérifié par hydrolyse du réactif: on récupère un mélange gazeux contenant du butane. Le butyllithium est beaucoup plus basique que le tributylstannylolithium ou que les lithiens aromatiques puisque les pK_a du butane et du benzène sont respectivement de 44 et 37 [15] alors que le pK_a de l'hydrure de tributylétain est évalué à 25 [16].

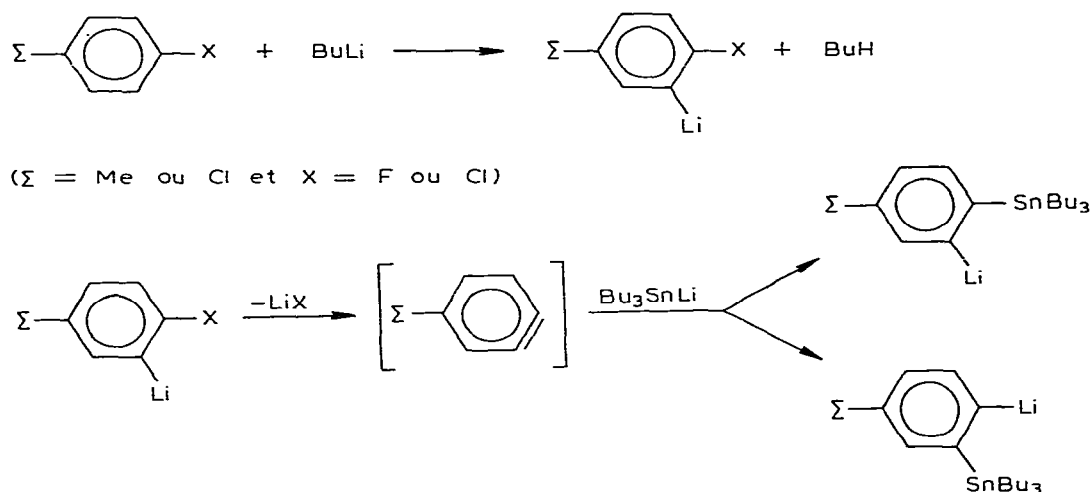
On peut donc raisonnablement penser que la base attaquante est le butyllithium, ce qui est en partie étayé par deux résultats obtenus à partir d'une même préparation de tributylstannylolithium (Schéma 3).

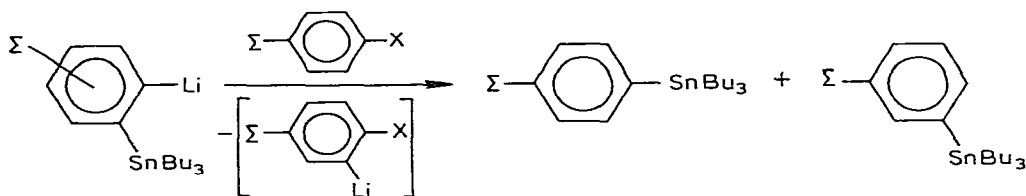
SCHEMA 3



La composition des mélanges réactionnels indique, dans le dernier cas, une participation plus importante du processus arynique. Le schéma réactionnel global du mécanisme arynique serait alors le suivant (Schéma 4).

SCHEMA 4





L'arrachement d'un hydrogène à l'halogénure aromatique par l'aryllithium organostannique schématisé dans la dernière équation rend bien compte de l'absence d'aryltributylétains *ortho* deutériés lorsqu'on deutériolyse en fin de réaction. Notons que ce processus pourrait être en compétition avec un arrachement d'hydrogène au THF.

Si une telle interprétation rationalise l'ensemble des résultats liés à un mécanisme arynique, les données du Tableau 1 indiquent une métallation régiospécifique des bromotoluènes et un processus arynique minoritaire dans le cas des chlorotoluènes et des dichlorobenzènes*. Ceci nous amène donc à examiner maintenant les mécanismes mis en jeu lors d'une substitution régiospécifique et notamment à conduire notre investigation en vue de différencier un mécanisme procédant par échange halogène—métal d'un mécanisme radicalaire. En effet, dans la mesure où nous excluons un mécanisme procédant par un intermédiaire de type Meisenheimer parce que nécessitant un solvant dipolaire aprotique [18] et des conditions expérimentales sévères [19] lorsque le substrat aromatique n'est pas substitué par des groupes attracteurs d'électrons, seuls ces deux derniers mécanismes demeurent plausibles [3,17]**.

(2) Etude de la nature du processus de métallation régiospécifique

Le rejet du mécanisme de substitution nucléophile aromatique (complexe de Meisenheimer) nous amène à essayer d'évaluer l'incidence des deux autres mécanismes:

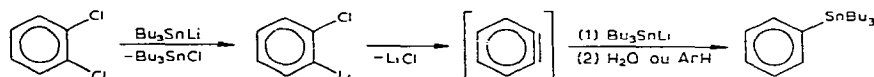
(1) Le mécanisme par échange halogène—métal qui peut être schématisé comme suit (éq. 2).



(2) Le mécanisme radicalaire dont le schéma général fait apparaître des radicaux aromatiques engendrés par les processus indiqués (eq. 3—7)



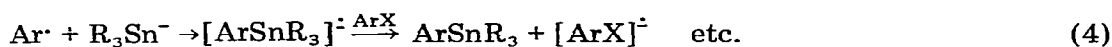
* Dans le cas de l'*ortho*-dichlorobenzène, l'obtention de 20% de phényltributylétain correspond vraisemblablement à un échange halogène—métal suivi d'une réaction arynique selon:



Une interprétation semblable a déjà été proposée par Kuivila pour la réaction du triméthylstannylsodium avec l'*ortho*-dibromobenzène [20].

** Un autre élément défavorable au mécanisme de Meisenheimer est l'existence du tributylstannyllithium sous forme de paires d'ions intimes dans le tétrahydrofurane [21].

*** Cette notation due à Kuivila [2], signifie que la réaction de couplage suivant la réaction d'échange, s'effectue au moins en partie au sein d'une cage de solvant.

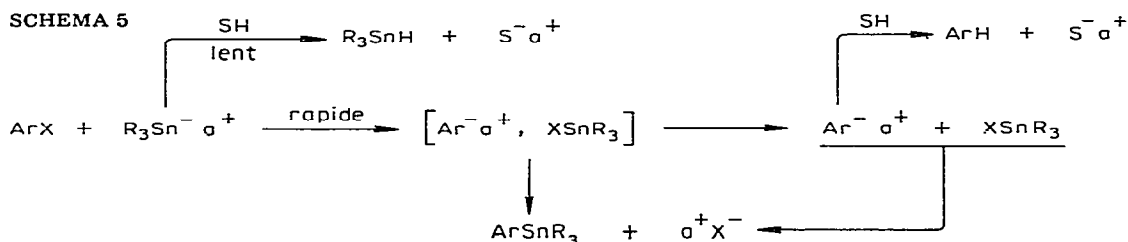


Notons que des mécanismes de ce type ont fait l'objet d'études détaillées pour différentes réactions de substitution; c'est le cas notamment en ce qui concerne les processus en chaîne, dits SR_N1 , schématisés par les deux premières équations [17,22–25].

La nature de l'halogène étant susceptible de modifier fondamentalement les participations relatives de l'un ou l'autre de ces deux processus nous examinerons le cas des bromures aromatiques avant d'aborder celui des chlorures et des fluorures.

A. Cas des bromures d'aryle. En étudiant des réactions secondaires de réduction ou de cyclisation ainsi que des effets électroniques [2–5], Kuivila a pu montrer l'intervention d'un échange halogène—métal pour les réactions du triméthylstannylsodium avec les bromures d'aryle. Un substrat encombré devrait a priori le défavoriser au profit d'un processus radicalaire [24]. C'est pourquoi nous avons envisagé le cas du bromomésitylène où, du fait de l'encombrement, la réaction de réduction est déjà importante; ainsi lorsque nous traitons le bromure de mésitylène par le tributylstannyllithium nous obtenons des rendements de 17% en mésitylène pour 25% de mésityltributylétain.

En présence d'un solvant protique, l'échange halogène—métal se fait d'après Kuivila selon le schéma réactionnel suivant [2–5] (Schéma 5).



Puisque la réduction est liée à la protonation de l'organoalcalin aromatique, l'utilisation d'un solvant protique deutérié se traduira donc par l'obtention d'arène deutérié.

En utilisant un équivalent de t-butanol *O*-deutérié pour un équivalent de tributylstannyllithium, la réaction sur le bromomésitylène conduit au mésityltributylétain (rdt. 4%) et au mésitylène (rdt. 13%) ce dernier étant deutérié à 70%*.

Ce taux de deutération ne peut être expliqué par l'intervention du deutériure de tributylétain susceptible d'être formé par réaction du tributylstannyllithium sur le t-butanol *O*-deutérié. En effet, une tentative de réduction du bromomésitylène par une quantité stoechiométrique d'hydruure de tributylétain conduit à

* A l'erreur expérimentale près, les taux de deutérium évalués en spectrométrie de masse sur les pics moléculaires ($M = 120$ et 121) ainsi que sur les pics dus à la perte d'un méthyle sont égaux. Ceci montre que le deutérium est bien sur le noyau aromatique.

moins de 3% de mésitylène après 24 h à température ambiante. De surcroît, l'hydruure (ou le deutériure) de tributylétain se décompose rapidement lorsqu'il est placé en milieu basique [8].

On peut donc justifier l'obtention du mésitylène deutérié par la réaction acido-basique 8.



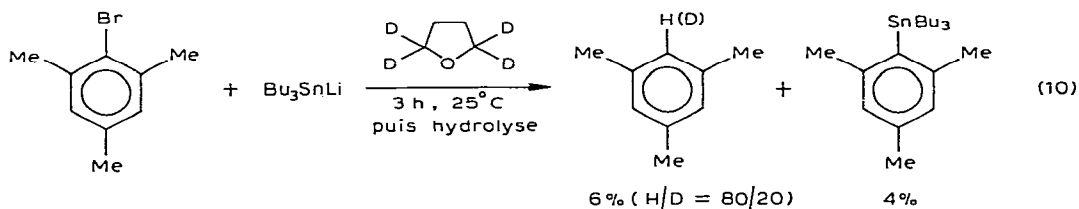
Ce résultat est donc en accord avec l'intervention d'un mécanisme majoritaire procédant par échange halogène—métal. Toutefois, il convient de noter la présence de 30% d'espèces non deutériées pouvant résulter de l'arrachement d'un proton benzylique par l'anion mésityle ou de l'arrachement radicalaire d'un hydrogène du tétrahydrofuranne par le radical mésityle.

Nous avons en effet montré qu'à la différence des anions éthyle [26] butyle [27] et tolyle [28], l'anion mésityle ne réagit pas avec le tétrahydrofuranne selon éq. 9.

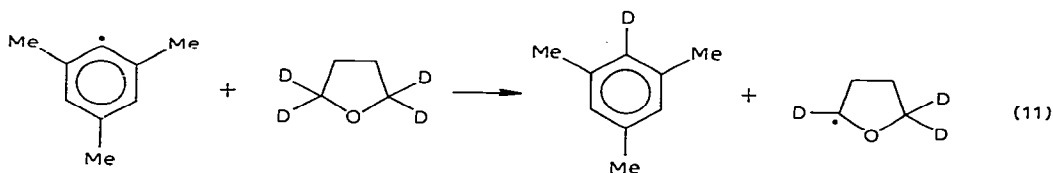


Il n'apparaît aucun signal correspondant à l'éthylène lorsqu'on examine en RMN une solution de mésityllithium dans le tétrahydrofuranne, alors que ce signal est particulièrement intense lorsqu'on opère par exemple avec le butyllithium [27].

Pour tenter de mettre en évidence l'intervention d'un processus radicalaire nous avons donc réalisé une expérience en présence de tétrahydrofuranne-2,2,5,5 tétraeutérié (éq. 10) *.



La présence de 20% de mésitylène deutérié (sur le noyau aromatique) montre l'intervention du radical mésityle seul intermédiaire susceptible d'arracher un atome de deutérium au solvant (éq. 11) **.

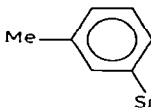
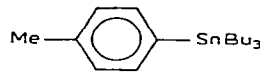


* Les conditions expérimentales dans lesquelles a été effectuée la réaction 10 (très faibles quantités de réactifs) sont probablement responsables de la faiblesse des rendements sur lesquels nous n'engagerons aucune discussion.

** Un essai de piégeage du radical tétrahydrofurannyle par l'octène-1 n'a donné que quelques traces (<1%) d' α -octyltétrahydrofuranne [29].

TABLEAU 2

 REACTIVITE DU TRIBUTYLSTANNYLITHIUM VIS-A-VIS DU *para* CHLOROTOLUENE; PARAMETRE VARIABLE: L'AGE DU REACTIF

Essai no.	Age du réactif ^a (h)	Pourcentages relatifs		Rdt. (%)
				
XI	24	16	84	13
XII	96	42	58	6
XIII	120	46	54	6

^a Nous appelons "âge du réactif" le temps de stockage et de décantation sous argon, à l'abri de la lumière, dans une ampoule, avant prélèvement par la partie supérieure au moyen d'une seringue.

Toutefois, la teneur en métal alcalin est aléatoire puisque fonction du mode de préparation, du rendement de cette préparation et d'un certain nombre d'autres facteurs (température, agitation . . .). Quand la solution est laissée au repos, le lithium décante, sa teneur diminue dans le surnageant qui est prélevé et le taux de mécanisme radicalaire décroît (diminution du rapport *para*/*méta*). Ceci est confirmé par l'étude du spectre RPE de la solution [30].

(β) Le tributylstannyllithium se décompose au cours de son "vieillessement" selon éq. 13 et 14.

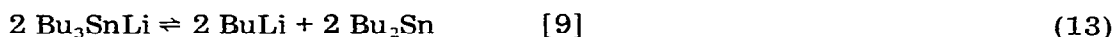
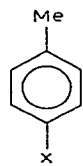
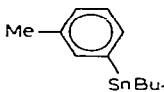
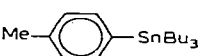


TABLEAU 3

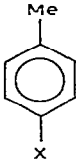
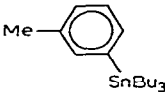
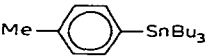
 REACTIVITE DU TRIBUTYLSTANNYLITHIUM VIS-A-VIS DES *para*-FLUORO- ET CHLOROTOLUENES; PARAMETRE VARIABLE: L'EXPOSITION A LA LUMIERE

Essai no.		Age du réactif ^a (h)	Conditions expérimentales	Pourcentages relatifs		Rdt. (%)
						
XIV	Cl	24	obscurité	12	88	12
XV	Cl	24	lumière ambiante	8	92	10
XVI	Cl	24	UV ^b	8	92	12
XVII	Cl	96	obscurité	42	58	6
XVIII	Cl	96	lumière ambiante	20	80	8
XIX	F	144	obscurité	50	50	13
XX	F	144	UV ^b	12	88	26

^a Les trois séries d'essais regroupées dans ce tableau sont réalisées à partir d'une solution de Bu_3SnLi différente pour chaque exemple; de ce fait, les rendements globaux ne sont comparables qu'à l'intérieur d'une même série. ^b UV: lampe Philips HPK 125 (au travers du Pyrex).

TABLEAU 4

REACTIVITE DU TRIBUTYLSTANNYLLITHIUM VIS-A-VIS DES *para* CHLORO- ET FLUORO-TOLUENES; PARAMETRE VARIABLE: L'ESPECE CHIMIQUE ADDITIONNEE

Essai no.		Age du réactif (heures)	Espèce chimique additionnée	Pourcentages relatifs		Rdt. (%)
						
XXI	Cl	24		8	92	10
XXII	Cl	24	Pérylène	11	89	9
XXIII	Cl	96		20	80	8
XXIV	Cl	96	BuLi	43	57	23
XXV	F	48		50	50	3
XXVI	F	48	Li	22	78	9

L'apparition de butyllithium est comme nous l'avons vu susceptible d'augmenter le taux de mécanisme arynique.

En conséquence, seules les expériences réalisées en parallèle et à partir d'un même réactif peuvent être comparées; des différences trop faibles ne peuvent être prises en considération.

(b) *Rôle de la lumière* (Tableau 3). Marqué dans le cas d'un réactif "vieux" (réactions XVII—XX) son rôle est amoindri dans le cas d'un réactif "jeune", probablement à cause de la teneur élevée en lithium métallique, ce dernier favorisant déjà les processus régiospécifiques de type SR_N1 [24a,25b].

La lumière favorise l'obtention du dérivé de substitution régiospécifique, ce qui est en accord avec un mécanisme radicalaire vraisemblablement de type SR_N1 au moins dans le cas des dérivés fluorés [22—24]; toutefois, compte tenu de l'accroissement limité des rendements dans le cas des fluorures d'aryle et de leur constance dans le cas des chlorures, il est probable que la chaîne est relativement courte.

(c) *Rôle des espèces chimiques additionnées* (Tableau 4). Le pérylène (bon capteur d'électrons [31]) et le butyllithium (base susceptible d'initier le processus arynique) favorisent l'obtention du dérivé *méta* au détriment du *para* alors que le lithium métallique présente comme prévu [25] l'effet inverse.

Tous ces résultats sont en accord avec une compétition entre un processus radicalaire et un processus arynique. La diminution de concentration en lithium métallique défavorise le mécanisme radicalaire au profit du mécanisme arynique qui lui, est favorisé par l'apparition de butyllithium lors du vieillissement du réactif. Ce dernier processus, en absence de tout initiateur radicalaire (lumière, Li, UV) est majoritaire avec les fluorures et important avec les chlorures d'aryle.

Conclusion

Bien qu'il ne nous soit pas possible de chiffrer avec précision la participation de chacun des mécanismes mis en jeu, nous pouvons affirmer que la métallation

des halogénures d'aryle par le tributylstannyllithium n'intervient pas par un mécanisme unique. Trois modes de substitution sont en concurrence:

(1) *Echange halogène—métal*. Ce mécanisme est privilégié dans le cas des dérivés bromés, mais semble également possible dans le cas des dérivés chlorés (cf. métallation de l'*ortho* dichlorobenzène) bien que dans ce dernier cas, son existence ne soit pas parfaitement démontrée.

(2) *Mécanisme radicalaire*. Ce type de réaction, dont la nature précise reste à définir, intervient avec les chlorures et les fluorures d'aryle lorsque les conditions opératoires lui sont favorables. Dans le cas des bromures d'aryle, son intervention, d'ailleurs minoritaire, n'a pu être montrée que dans le cadre de la réaction secondaire de réduction d'un substrat aromatique encombré.

(3) *Mécanisme arynique*. Sa participation semble liée à la présence de butyllithium dans le milieu réactionnel. S'il n'intervient pas avec les bromures d'aryle, il se manifeste de façon appréciable avec les chlorures d'aryle et de façon prépondérante avec les fluorures (lorsque les conditions opératoires ne favorisent pas le processus radicalaire).

Cet ensemble de résultats nous amène à reconsidérer la nature même du tributylstannyllithium. En effet, ce réactif contient de nombreuses espèces dues à sa relative instabilité; c'est ainsi que du fait de sa décomposition et des réactions qui en découlent, le réactif contient du butyllithium, de l'étain métallique et des espèces polystanniques comme le tris(tributylstanyl)stannyllithium [21,32]. Par ailleurs, la méthode usuelle de préparation du réactif [7] introduit une importante quantité de lithium métallique susceptible d'initier des réactions radicalaires. Une première amélioration à apporter serait donc une méthode de synthèse limitant le nombre d'espèces parasites et en premier lieu éliminant la présence de lithium. On pourrait ainsi déterminer si les processus radicalaires que nous avons observés n'ont pour origine que la présence de métal alcalin ou bien constituent un mode de réactivité intrinsèque du tributylstannyllithium. Ce dernier point a été étudié [30] et fera l'objet d'une publication ultérieure.

Partie expérimentale

(1) Préparation du tributylstannyllithium [7]

(a) *Mode opératoire*. Le réactif est synthétisé en ajoutant une solution de 58 g d'hexabutyldiétain dans 200 ml de THF anhydre à 7 g de lithium placés eux-mêmes dans 50 ml de THF, le milieu réactionnel étant constamment maintenu sous agitation, en atmosphère anhydre et inerte.

L'amorçage de la réaction est effectué en additionnant quelques gouttes d'hexabutyldiétain pur et en portant au reflux du THF. Lorsque la réaction est amorcée (apparition d'une coloration verte), l'addition de la solution d'hexabutyldiétain est poursuivie de façon à assurer une température du milieu réactionnel d'environ 40°C. En fin d'addition, la solution devenue noire est maintenue à cette température pendant 1 h puis laissée au repos à l'obscurité pendant 8 h avant d'être filtrée au travers d'une grille lors de son transfert dans une ampoule graduée. C'est dans ce récipient que le réactif est stocké sous argon et à l'abri de la lumière lorsque nous voulons parfaire sa décantation.

Notons que l'hexabutyldiétain utilisé dans cette synthèse est obtenu avec un rendement de 80% par chauffage d'un mélange d'hydrure de tributylétain [33]

et de méthoxytributylétain [34] selon éq. 15.



(b) *Dosage*. Le dosage du tributylstannyllithium est effectué par réaction avec le chlorure de benzyle, cette réaction étant considérée comme quantitative [9].

On additionne goutte à goutte 5 ml de la solution précédente (prélevés par la partie supérieure de l'ampoule) sur un léger excès de chlorure de benzyle (0.6 g) dilué dans 10 ml de THF. Après 10 min d'agitation, le mélange réactionnel est hydrolysé et extrait. L'analyse CPV (colonne 10% UCCW 982 sur Chromosorb W) permet de déterminer le rendement en benzyltributylétain et donc le rendement de la préparation du tributylstannyllithium.

(2) *Technique générale d'expérimentation*. Les réactions de métallation des halogénures aromatiques par le tributylstannyllithium sont réalisées selon le mode opératoire standard décrit ci-dessous.

L'enceinte réactionnelle est constituée d'un ballon à fond plat équipé d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant. Le milieu réactionnel est placé sous agitation magnétique et est constamment maintenu sous argon et à l'abri de l'humidité. Toutes les réactions sont effectuées à 25°C avec des quantités stoechiométriques de tributylstannyllithium et d'halogénures (entre 5 et 10 mmol). La solution de tributylstannyllithium dans le THF est ajoutée goutte à goutte au dérivé halogéné dilué dans 5 ml de THF. Une fois l'addition terminée, sauf indication contraire, on laisse le mélange sous agitation pendant 20 h pour les fluorures, 3 h pour les chlorures et le bromomésitylène et 1 h pour les autres bromures. On effectue ensuite l'hydrolyse et récupère la phase organique qui est lavée à neutralité puis séchée sur sulfate de sodium. On procède alors à l'analyse chromatographique en phase gazeuse sur un appareil Intersmat IGC 120 FL en utilisant l'une des 4 colonnes suivantes: Colonne A: 10% UCCW 982 sur Chromosorb Waw DMCS 80–100, diamètre 1/8ème de pouce, longueur 2 m; Colonne B: 10% OV 225 sur Varaport 30 100–120, diamètre 1/8ème de pouce, longueur 2 m, Colonne C: 20% SE 30 sur Varaport 30 100–120, diamètre 1/8ème de pouce, longueur 2 m; Colonne D: 10% tritolylphosphate sur Chromosorb W 60–80, diamètre 1/8ème de pouce, longueur 3 m.

Lorsque cela s'est avéré nécessaire, la chromatographie en phase gazeuse a été couplée à un spectromètre de masse (appareil AEI de type MS 12 fonctionnant à 70 eV). De surcroît, certains échantillons purs ont été isolés soit par distillation, soit par chromatographie préparative ce qui a permis de les caractériser par RMN et IR.

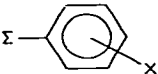

(3) *Réaction du tributylstannyllithium avec les halogénobenzènes*

Ces réactions conduites selon le mode opératoire standard avec du tributylstannyllithium fraîchement préparé, nous ont permis d'isoler le phényltributylétain (Eb. 139°C/0.6 mmHg). L'analyse élémentaire, les caractéristiques physico-chimiques et le temps de rétention en CPV (colonne A, θ 210°C, débit N₂ = 20 ml min⁻¹) sont identiques à ceux d'un échantillon authentique. Dans ces mêmes conditions chromatographiques, on observe à côté du produit de substitution, du tétrabutylétain et de l'hexabutyl-diétain avec des rendements respectifs de 8% et 35% avec PhI, 10% et 4% avec PhBr, 21.5% et 21.5% avec PhCl, 10% et

TABLEAU 6

DOSAGE DES COMPOSES ORGANOSTANIQUES OBTENUS PAR ACTION DE Bu_3SnLi SUR LES HALOGENOTOLUENES ET LES DICHLOROBENZENES

La valeur entre parenthèses indique la quantité de phényltributylétain accompagnant le chlorophényltributylétain.

		% Bu_4Sn			% Bu_6Sn_2
$\Sigma = \text{Me}$	$X = o\text{-Br}$	17	20		63
	$m\text{-Br}$	15	29		56
	$p\text{-Br}$	14	22		60
$\Sigma = \text{Me}$	$X = o\text{-Cl}$	17	6		77
	$m\text{-Cl}$	15	10		75
	$p\text{-Cl}$	31	11		57
$\Sigma = \text{Me}$	$X = p\text{-F}$	14	10		76
$\Sigma = \text{Cl}$	$X = o\text{-Cl}$	10	16 + (20)		54
	$m\text{-Cl}$	13	38 + (4)		43
	$p\text{-Cl}$	12	37 + (4)		45

réactions effectuées avec les bromotoluènes, ceux-ci présentent des points d'ébullition (Eb. 111–120°C/0.2 mmHg), une analyse centésimale et des spectres IR et RMN (proton) en parfait accord avec leurs structures respectives. Il en est de même de leurs spectres RMN de ^{13}C et ^{119}Sn que nous décrirons dans une publication ultérieure. Ces trois échantillons ont donc permis de confirmer les attributions effectuées par CPV pour les réactions mettant en jeu les halogénotoluènes.

En ce qui concerne les dichlorobenzènes, la CPV couplée à la spectrométrie de masse ayant permis de déterminer les pics correspondant aux chlorophényltributylétains, leur identité respective a pu être établie par recoupement de nos résultats après avoir synthétisé du *para*-chlorophényltributylétain pur par action du tributylstannylolithium sur le *para*-bromochlorobenzène.

(5) Réaction du tributylstannylolithium avec le fluorotoluène suivie de deutériolyse

Cet essai a été fait dans les conditions standard d'expérimentation, l'hydrolyse étant simplement remplacée par une deutériolyse. Le dosage de deutérium est effectué par spectrométrie de masse couplée à la CPV sur les tolyltributylétains au niveau des signaux m/e 91 et m/e 92.

Cette analyse montre l'absence de deutérium, l'intensité du pic m/e 92 (7.7%) correspondant à la contribution $p + 1$ du pic m/e 91 (100%).

Par ailleurs, le spectre RMN du fluorotoluène récupéré montre que ce dernier ne contient pas de deutérium.

(6) Hydrolyse des solutions de tributylstannylolithium

Parallèlement au dégagement gazeux dont une partie est constituée de butane (mis en évidence par CPV: colonnes 15% XF 1150 sur chromosorb W 100–120

(2 m) et 10% UCON POLAR 50 HB 2000 sur Chromosorb W 80—100 (2 m) en série; θ 25°C), on observe par CPV (colonne A, θ 200°C) de l'hydrure de tributylétain, du tétrabutylétain et de l'hexabutyl-diétain en proportions variables selon l'âge du réactif.

(7) Réaction du tributylstannyllithium avec le p-chlorotoluène en présence de butyllithium

Deux réactions sont effectuées simultanément, l'une dans des conditions standard l'autre en additionnant à une même préparation de tributylstannyllithium ("âgé" de 72 h) un équivalent de butyllithium. L'analyse est effectuée par CPV (colonne B, θ = 190°C). Essai de référence: Bu₄Sn (45%); C₇H₇SnBu₃ (14%, *m/p* 21/79); Bu₆Sn₂ (41%); essai en présence de BuLi: Bu₄Sn (81%); C₇H₇SnBu₃ (18%, *m/p* 46/54); Bu₆Sn₂ (1%).

(8) Réaction du tributylstannyllithium sur le bromomésitylène (MesBr)

Le bromomésitylène est préparé par bromation du mésitylène dans le tétrachlorure de carbone [36] puis traité par le tributylstannyllithium dans des conditions standard excepté le temps de réaction (3 h).

L'analyse CPV est réalisée sur la colonne A (θ = 210°C, débit = 20 ml min⁻¹ pour la fraction lourde et θ = 130°C, débit = 17 ml min⁻¹ pour la fraction légère). fraction aromatique: MesH (17%), MesBr (58%), MesSnBu₃ (25%) fraction stannique: Bu₄Sn (6%), MesSnBu₃ (25%), Bu₆Sn₂ (69%).

L'identité du mésityltributylétain est confirmée par couplage CPV—spectrométrie de masse: on retrouve en effet le type de fragmentation déjà mentionné pour les tolyltributylétains ce qui donne ici en particulier un signal pour *m/e* 119 et un signal pour *m/e* 353 (signal monoisotopique relatif à ¹²⁰Sn; pic de base dans ce composé).

(9) Réaction du tributylstannyllithium sur le bromomésitylène en présence de t-butanol O-deutérié

Pour cette réaction le dérivé halogéné est dilué dans un équivalent de t-butanol O-deutérié (à 95%), les autres conditions opératoires demeurant inchangées de même que les conditions d'analyse. fraction aromatique: MesH ou MesD (13%), MesBr (83%), MesSnBu₃ (4%); fraction stannique: Bu₃SnD (trace), Bu₄Sn (17%), MesSnBu₃ (4%), Bu₆Sn₂ (79%).

Le taux de deutérioration du mésitylène déterminé par spectrométrie de masse couplée à la CPV donne 73% pour les pics *m/e* 121 et 120 et 69% pour les pics *m/e* 106 et 105 (précision de la mesure \approx 5%) correspondant à la perte d'un méthyle.

(10) Réaction du tributylstannyllithium sur le bromomésitylène dans le THF 2,2,5,5-d₄

Après avoir préparé le THF-d₄ selon Bissel et Finger [37] on synthétise le tributylstannyllithium dans 2 ml de ce solvant en partant de 0.1 g de lithium et 1.16 g d'hexabutyl-diétain. Après condensation sur une quantité stoechiométrique de bromomésitylène, on analyse les produits de réaction comme précédemment.

Le taux de deutérioration du mésitylène est alors évalué à 21% sur les pics *m/e* 121 et 120 et 20% sur les pics *m/e* 106 et 105.

(11) Stabilité du mésityllithium dans le THF

Un échantillon de mésityllithium préparé soit dans l'éther [38] soit dans le pentane [28] est transféré dans du THF. Après s'être assuré par deutériolyse d'une prise d'essai que le mésityllithium a bien été obtenu, on place cette solution dans un tube RMN qui est scellé sous argon.

Au bout de 48 h à 25°C ou 3 h à 60°C, on n'observe aucun signal relatif aux - protons de l'éthylène alors que dans les mêmes conditions un échantillon de butyllithium donne un singulet intense à δ 5.3 ppm après seulement 10 min à 25°C.

(12) Réaction du tributylstannyllithium avec le p-bromotoluène: Influence des conditions expérimentales

Trois réactions sont réalisées à partir d'une même préparation de tributylstannyllithium dans des conditions opératoires standard excepté la lumière ou la présence de pérylène. L'analyse CPV (Colonne A) donne les résultats suivants: réaction 1 (lumière ambiante): Bu_4Sn (12%), $\text{C}_7\text{H}_7\text{SnBu}_3$ (56%), Bu_6Sn_2 (32%); réaction 2 (obscurité): Bu_4Sn (14%), $\text{C}_7\text{H}_7\text{SnBu}_3$ (54%), Bu_6Sn_2 (32%); réaction 3 (addition de 0.05 g de pérylène avec le bromotoluène): Bu_4Sn (10%), $\text{C}_7\text{H}_7\text{SnBu}_3$ (41%), Bu_6Sn_2 (49%).

(13) Réactivité du tributylstannyllithium avec les p-chloro et -fluorotoluènes: Influence des conditions expérimentales

Ces réactions ont été conduites et analysées selon le mode opératoire habituel;

TABLEAU 7

REACTION DU TRIBUTYLSTANNYLLITHIUM AVEC LES *para*-CHLORO- ET FLUOROTOLUENES; INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Essai no.	Age du réactif (h)	Conditions expérimentales ^a	X	Bu_4Sn (%)	tolylSnBu_3 ^b (%)	Bu_6Sn_2 (%)
XI	24	obscurité	Cl	37	13	50
XII	96	obscurité	Cl	21	6	73
XIII	120	obscurité	Cl	39	6	55
XIV	24	obscurité	Cl	43	12	45
XV	24	lumière ambiante	Cl	78	10	12
XVI	24	irradiation UV	Cl	65	12	23
XVII	96	obscurité	Cl	21	6	73
XVIII	96	lumière ambiante	Cl	57	8	35
XIX	144	obscurité	F	29	13	58
XX	144	irradiation UV	F	58	26	16
XXI	24	sans additif	Cl	78	10	12
XXII	24	avec pérylène	Cl	37	9	54
XXIII	96	sans additif	Cl	57	8	35
XXIV	96	avec BuLi	Cl	76	23	1
XXV	24	sans additif	F	67	3	30
XXVI	24	avec Li métallique	F	87	9	4

^a L'irradiation UV est effectuée au travers du pyrex par une lampe Philips HPK 125: Le lithium métallique (0.1 g) et le pérylène (0.05 g) sont placés avec le dérivé halogéné, alors que le butyllithium (2 M, 1 ml) est additionné avec le tributylstannyllithium. ^b Les proportions des différents tolyltributylétains sont données en partie théorique.

les paramètres variables ainsi que les rendements en produits stanniques sont mentionnés dans le Tableau 7. De plus, nous avons vérifié que le dégazage du THF était sans incidence sur les répartitions isomériques pour les réactions effectuées à partir du *p*-chlorotoluène.

Remerciements

Nous tenons à remercier M.G. Bourgeois et Mme. C. Vitry du Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) de l'Université de Bordeaux I pour les spectres de masse.

Bibliographie

- 1 (a) C.A. Kraus et W.V. Sessions, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47** (1925) 2361. (b) C.A. Kraus et W.N. Greer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47** (1925) 2568.
- 2 H.G. Kuivila et K.R. Wursthorn, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4357.
- 3 H.G. Kuivila dans J.J. Zuckerman (Ed.), *Organotin Compounds: New Chemistry and Applications. Advances in Chemistry Series*, Amer. Chem. Soc., Washington, DC 1976, p. 41.
- 4 (a) H.G. Kuivila, 2nd Int. Conf. on Organometal. and Coord. Chem. of Ge, Sn and Pb, Nottingham, Juillet 1977; (b) H.G. Kuivila, *Rev. Si, Ge, Sn and Pb compounds* (à paraître).
- 5 K.R. Wursthorn, H.G. Kuivila et G.F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 2779.
- 6 H. Gilman et S.D. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, **18** (1953) 680.
- 7 C. Tamborski, F.E. Ford et E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 237.
- 8 G. Colin, Thèse docteur ingénieur, Bordeaux, 1967; J.P. Quintard, Thèse Sciences Physiques, Bordeaux, 1974.
- 9 G.E. Coates, D. Blake et J.M. Tate, *J. Chem. Soc.*, (1961) 618.
- 10 H. Gilman et J. Eisch, *J. Org. Chem.*, **20** (1955) 763.
- 11 W.C. Still, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4836.
- 12 J.P. Quintard, S. Hauvette et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, **112** (1976) C11.
- 13 R.W. Hoffmann, Dehydrobenzene and cycloalkynes, dans (A.T. Blomquist, Ed.), *Organic Chemistry*, Vol. 11, Academic Press, 1967.
- 14 R.F. Cunico et E.M. Dexheimer, *J. Organometal. Chem.*, **59** (1973) 153.
- 15 D.J. Cram, *Fundamentals of Carbanions Chemistry*, Academic Press, New-York, 1965.
- 16 E.S. Petrov, M.I. Terekhova, R.G. Mirskov, M.G. Voronkov et A.I. Shatenshtein, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **221** (1975) 111.
- 17 J.A. Zoltewicz, *Top. Curr. Chem.*, **59** (1975) 33.
- 18 (a) J.S. Bradshaw, J.A. South et R.H. Hales, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 2381; (b) M.H. Mach, Ph.D. thesis, Univ. California, Santa Cruz, 1973.
- 19 (a) J.E. Shaw, D.C. Kunerth et S.B. Swanson, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 732; (b) C.L. Liotta et D.F. Pinholster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 1245.
- 20 (a) H.G. Kuivila et K.R. Wursthorn, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) C6; (b) H.G. Kuivila et K.R. Wursthorn, *J. Organometal. Chem.*, **140** (1977) 29.
- 21 W.L. Wells et T.L. Brown, *J. Organometal. Chem.*, **11** (1968) 271.
- 22 N.L. Holy, *Chem. Rev.*, **74** (1974) 243.
- 23 N. Kornblum *Angew. Chem. Int. Ed.*, **14** (1975) 734.
- 24 (a) J.F. Bunnett, *J. Chem. Educ.*, (1974) 312; (b) J.F. Bunnett et B.F. Gloor, *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 382; (c) J.F. Bunnett et J.E. Sundberg, *Chem. Pharm. Bull.*, **23** (1975) 2620; (d) J.F. Bunnett et J.E. Sundberg, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 1720.
- 25 (a) R.A. Rossi, R.H. de Rossi et A.F. Lopez, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 3371; (b) R.A. Rossi, R.H. de Rossi et A.F. Lopez, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1252.
- 26 A. Rembaum, S.P. Siao et N. Indictor, *J. Polym. Sci.*, **56** (1962) S17.
- 27 R.B. Bates, L.M. Kroposki et D.E. Potter, *J. Org. Chem.*, **37** (1972) 560.
- 28 G. Fraenkel, S. Dayagi et S. Kobayaski, *J. Phys. Chem.*, **72** (1968) 953.
- 29 N.I. Shuikin et B.L. Lebedev, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1967) 639.
- 30 S. Hauvette-Frey, Thèse de 3ème cycle, Bordeaux, 1978.
- 31 S. Bank et D.A. Juckett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 7742.
- 32 A.T. Weibel et J.P. Oliver, *J. Organometal. Chem.*, **82** (1974) 281.
- 33 K. Hayashi, J. Iyoda et I. Shihara, *J. Organometal. Chem.*, **10** (1967) 81.
- 34 A.G. Davies, P.R. Palan et S.C. Vashista, *Chem. Ind.*, (1967) 229.

- 35 J.C. Pommier, *Thèse Sciences Physiques, Bordeaux, 1966*. p. 80.
36 L.I. Smith, *Org. Syn.*, 9 (1931) 34.
37 E.R. Bissel et M. Finger, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1259.
38 S.D. Rosenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 4389.