

HYDROSTANNATION DU BICYCLO[3.1.0]HEXÈNE-2: SYNTHÈSE ET IDENTIFICATION DES METHYL-4 ET METHYL-5 TRIMETHYLSTANNYL-3 CYCLOPENTÈNES DIASTÉREOMÈRES

GILLES DUMARTIN, JEAN-PAUL QUINTARD et MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence Cedex (France)

(Reçu le 24 janvier 1983)

Summary

4-Methyl- and 5-methyl-3-trimethylstannylcyclopentenes were obtained from bicyclo[3.1.0]hex-2-ene through hydrostannation. The four isomers were identified by chemical and physicochemical methods such as 90 MHz ^1H FT NMR spectroscopy which gives some conformational information in the series of 5-methyl-3-trimethylstannylcyclopentenes.

Résumé

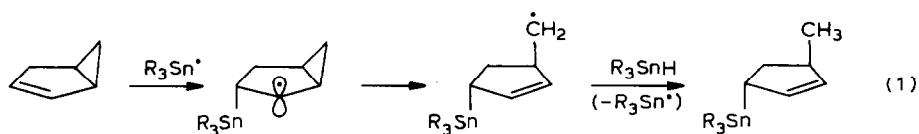
Les méthyl-4 et méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes sont obtenus par hydrostannation du bicyclo[3.1.0]hexène-2. Les différents isomères sont identifiés par voie chimique et physicochimique; c'est ainsi que la résonance magnétique nucléaire du proton à 90 MHz permet de préciser quelques aspects conformationnels dans le cas des méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes diastéréoisomères.

Introduction

Dans le but de synthétiser des composés organostanniques à configuration déterminée pouvant servir de modèles pour l'étude stéréochimique de la scission de la liaison Sn-C dans les allylétains, nous avons réalisé l'hydrostannation du bicyclo[3.1.0]hexène-2. En effet, compte-tenu de résultats enregistrés au Laboratoire, on sait que l'hydrostannation radicalaire d'un tel vinylcyclopropane doit conduire à un radical cyclopropylcarbinyle qui donnera par ouverture le squelette méthylène cyclopentényle plutôt que cyclohexényle [1,2].

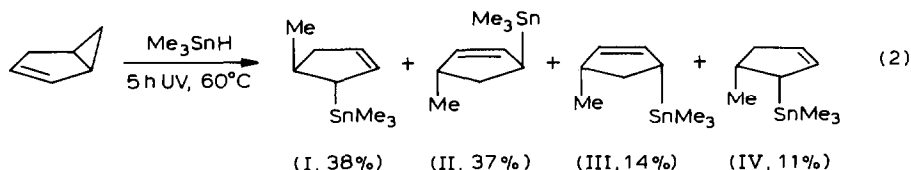
De surcroît, si on réussit à obtenir un contrôle cinétique, compte-tenu des encombrements respectifs des deux faces du cycle cyclopenténique, on peut espérer une entrée du groupe trialkylstannyle conduisant préférentiellement à un allylétain

de configuration *trans* (éq. 1):



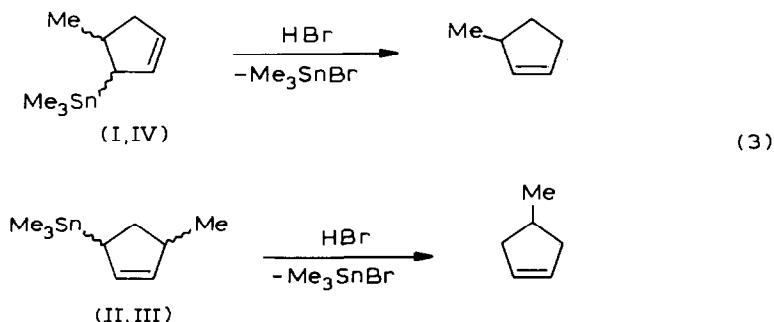
Résultats et discussion

L'hydrostannylation du bicyclo[3.1.0]hexène-2 par une quantité équimoléculaire d'hydruide de triméthylétain, initiée par irradiation UV (5 h, 60°C), conduit avec un rendement de 86% à un mélange de quatre allylétains isomères, dosés par chromatographie en phase gazeuse et numérotés selon leur ordre d'éluion, voir éq. 2.



Les spectres de masse sont conformes à ce qui est attendu pour ces allylétains (clivage préférentiel de Sn-C allylique lors de la fragmentation) et les spectres RMN du proton à 60 MHz enregistrés après séparation des composés par chromatographie en phase gazeuse préparative sont en accord avec les structures cyclopenténiques ci-dessus. Le choix entre les différents isomères n'est cependant pas immédiat, c'est pourquoi nous avons dans un premier temps positionné le méthyle sur le cycle par voie chimique. On sait, en effet, que les allylétains sont clivés par des agents électrophiles tels que l'acide bromhydrique avec transposition allylique [1,3].

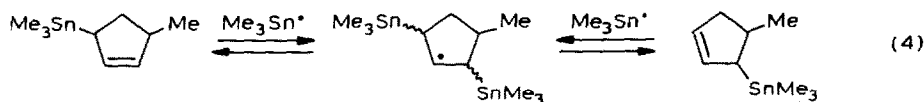
A partir des échantillons obtenus par chromatographie en phase gazeuse préparative, nous avons ainsi montré que les composés I et IV conduisent au méthyl-3 cyclopentène alors que les composés II et III donnent du méthyl-4 cyclopentène. Ceci permet donc de différencier les méthyl-4 triméthylstannyl-3 cyclopentènes (I et IV) des méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes (II et III) (éq. 3).



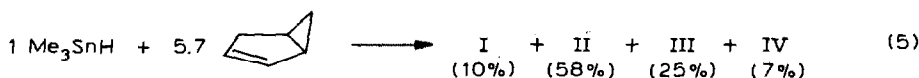
De surcroît, lorsque le produit I pur ou le produit II pur sont placés en présence d'un excès d'hydruide de triméthylétain sous irradiation ultraviolette on voit rapide-

ment réapparaître dans chaque cas un même mélange contenant les allylétains I, II, III et IV dans les proportions respectives de ~ 43 , ~ 37 , ~ 12.5 et $\sim 7.5\%$. Ceci implique que I est thermodynamiquement plus stable que IV ($\Delta G_{60^\circ\text{C}}^\circ \sim 1.15$ kcal/mol) et que II est thermodynamiquement plus stable que III ($\Delta G_{60^\circ\text{C}}^\circ \sim 0.7$ kcal/mol).

Ce résultat montre que les produits de la réaction initiale d'hydrostannation (quantités équimoléculaires de réactifs, 5 h UV, 60°C) sont obtenus dans des conditions proches du contrôle thermodynamique, ce qui se justifie par une addition réversible du groupe triméthylstannyle sur l'adduit initialement formé [4,5] (éq. 4).



Si l'on s'en réfère à ce qui est connu pour les cycles à 5 chaînons substitués sur deux carbones contigus [6], on attribue à I une configuration *trans* et à IV une configuration *cis* sur la base des stabilités relatives; en effet, les interactions gauches sont maximales dans les composés *cis* quelle que soit la conformation du cycle. En ce qui concerne les allylétains II et III, un premier élément d'attribution des configurations peut être amené par des considérations chimiques: en effet, si l'on réussit à rester sous contrôle cinétique, le composé *trans* doit être obtenu de façon prépondérante, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction. Pour atteindre cet objectif, il faut éviter l'addition du radical triméthylstannyle sur l'adduit initialement formé et donc opérer avec un défaut d'hydrure de triméthylétain (vide supra). Ceci a été réalisé en opérant sous irradiation ultraviolette avec un rapport molaire bicyclo[3.1.0]hexène-2/hydrure de triméthylétain 5.7 (éq. 5).

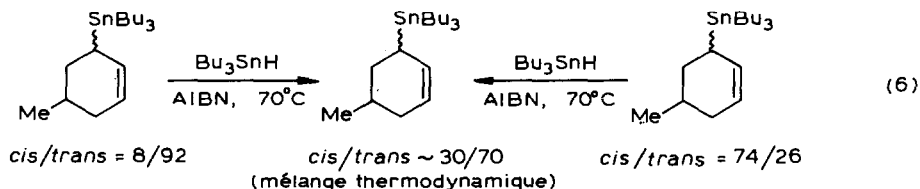


Il apparaît donc clairement que le contrôle cinétique est prédominant, ce qui amène à identifier le composé II au *trans*-méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentène et le composé III à son isomère *cis*. On peut noter que si l'entrée du radical triméthylstannyle se fait préférentiellement en *anti* du pont cyclopropanique, une part non négligeable d'entrée *syn* conduisant au composé III intervient également.

Une confirmation de l'attribution des structures des composés II et III peut en principe être apportée par la résonance magnétique nucléaire. Toutefois, si la conformation des cycles cyclopenténiques a fait l'objet de quelques études [6,7], il n'en demeure pas moins que les préférences conformationnelles des différents substituants sont encore mal connues. Dans le cas de trialkylstannyl-3 cyclopentènes substitués, les rares données rapportées ne permettent pas de préciser la préférence conformationnelle pour un groupe trialkylstannyle [5,8].

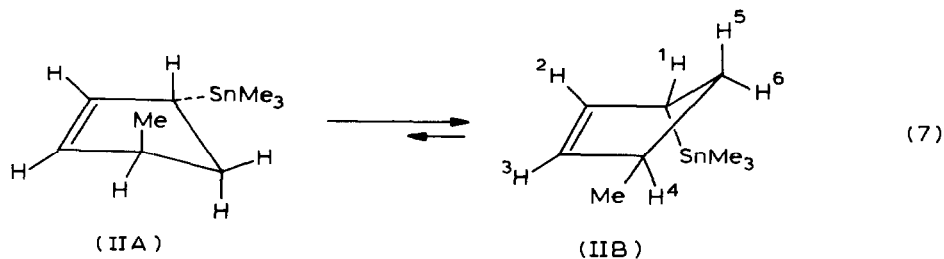
En série cyclohexénique, les substituants alkyles semblent présenter une nette préférence conformationnelle pour les sites équatoriaux (substitution en 4 et 5) ainsi qu'une préférence discrète pour les sites pseudoéquatoriaux (substitution en 3 et 6) [7]. Cet argument associé à la mesure des constantes de couplage $^3J(\text{Sn}-\text{C})$ nous avait permis d'attribuer les configurations des méthyl-5 trialkylstannyl-3 cyclohexènes [9]. De plus, dans cette série, nous avons observé que les isomères *trans* (présentant

le groupe trialkylstannyle en position pseudoaxiale) sont thermodynamiquement plus stables que les isomères *cis*. C'est ainsi qu'en série tributylstannique, des expériences d'équilibration conduisent à une majorité d'allylétain *trans* (éq. 6).



Ce résultat reflète une stabilisation verticale de type $\sigma-\pi$ (hyperconjugaison de l'étain) de l'ordre de 0.5 à 0.6 kcal/mol lorsque le substituant tributylstannyle est en position pseudoaxiale. Il est par ailleurs en accord avec les faibles valeurs de $^3J(\text{Sn}-\text{C}(5))$ observées par Kitching et collaborateurs sur le triphénylstannyl-3 cyclohexène ($^3J(\text{Sn}-\text{C})$ 25.6 Hz) ou sur le triméthylstannyl-3 cyclohexène ($^3J(\text{Sn}-\text{C})$ 22 Hz) [10].

L'extension de l'ensemble de ces données à la série cyclopenténique nous amène à considérer pour les méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes de configuration *trans* une conformation privilégiée présentant le groupe méthyle en position pseudoéquatoriale et le groupe triméthylstannyle en position pseudoaxiale (IIB) (éq. 7).



De ce fait, si dans cet isomère les constantes de couplage entre protons vicinaux $J_{1,5}$ et $J_{4,5}$ peuvent être relativement proches (les angles dièdres respectifs étant de l'ordre de 20 et 140°), les constantes de couplage $J_{1,6}$ ($\theta \sim 100^\circ$) et $J_{4,6}$ ($\theta \sim 20^\circ$) doivent être très différentes si l'on s'en réfère aux variations usuelles de $^3J(\text{HH})$ [11].

Dans le cas du méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentène de configuration *cis*, le choix d'une conformation privilégiée apparaît beaucoup plus aléatoire, les interactions 1,3 pseudodixiales des deux substituants pouvant être compensées par la stabilisation verticale $\sigma-\pi$ due à la présence de l'atome d'étain en position pseudoaxiale dans le cas de la conformation IIIB (éq. 8).

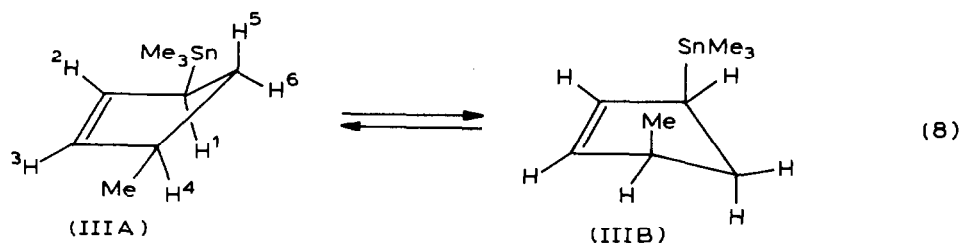


TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES RMN DES MÉTHYL-5 TRIMÉTHYLSTANNYL-3 CYCLOPENTÈNES
trans-II ET *cis*-III

Protons	(II)		(III)	
	δ (ppm)	Constantes de couplage (Hz)	δ (ppm)	Constantes de couplage (Hz)
H(1)	2.32	$J_{1,2}$ 2.4; $J_{1,5}$ 9.2 $J_{1,6}$ 1.8; $J_{1,3} \pm 1.7$	2.31	$J_{1,2}$ 2.5; $J_{1,3} - 2.5$ $J_{1,5} \sim 3.3$; $J_{1,6}$ 10.5
H(2)	5.88	$J_{1,2}$ 2.4; $J_{2,3}$ 5.4 $J_{2,4} - 2.4$	5.75	$J_{1,2}$ 2.5; $J_{2,3}$ 5.5 $J_{2,4} - 2$
H(3)	5.44	$J_{1,3} \pm 1.7$; $J_{2,3}$ 5.4 $J_{3,4}$ 1.7	5.51	$J_{1,3} - 2.5$; $J_{2,3}$ 5.5 $J_{3,4}$ 2.3
H(4)	2.65	$J_{2,4} - 2.4$; $J_{3,4}$ 1.7 $J_{4,5}$ 9.6; $J_{4,6}$ 7.7 $J_{4,7}$ 6.6	2.82	$J_{2,4} - 2$; $J_{3,4}$ 2.3 $J_{4,5} \sim 3.7$; $J_{4,6}$ 10.5 $J_{4,7}$ 6.8
H(5)	1.70	$J_{1,5}$ 9.2; $J_{4,5}$ 9.6 $J_{5,6} - 12.5$	1.57	$J_{1,5} \sim 3.3$; $J_{4,5} \sim 3.7$ $J_{5,6} - 10.5$
H(6)	2.22	$J_{1,6}$ 1.8; $J_{4,6}$ 7.7 $J_{5,6} - 12.5$	2.42	$J_{1,6}$ 10.5; $J_{4,6}$ 10.5 $J_{5,6} - 10.5$
3 H(7)	1.12	$J_{4,7}$ 6.6	1.03	$J_{4,7}$ 6.8
9 H(8)	0.09	${}^2J({}^{117,119}\text{SnH})$ 49-51	0.09	${}^2J({}^{117,119}\text{SnH})$ 49-51

L'enregistrement des spectres des produits II et III (préalablement isolés par chromatographie en phase gazeuse préparative) à 90 MHz nous a permis d'obtenir des spectres complexes mais néanmoins exploitables lorsqu'on confirme et affine l'attribution par simulation du spectre relatif aux 6 protons portés par le cycle cyclopenténique.

Les valeurs des déplacements chimiques et surtout des constantes de couplage rapportées dans le Tableau I nécessitent toutefois quelques commentaires*.

Comme nous le prévoyions, pour l'isomère *trans* les constantes de couplage $J_{1,5}$ et $J_{4,5}$ sont pratiquement égales et le spectre simulé en utilisant les paramètres rapportés dans le Tableau I est en accord parfait avec le spectre expérimental confirmant ainsi l'existence très préférentielle de ce composé dans la conformation IIB.

Pour l'isomère *cis*, si l'attribution des différents signaux est relativement aisée, la qualité du spectre expérimental dans la région relative au proton H(5) ne nous autorise qu'à donner des constantes de couplage approchées pour $J_{1,5}$ et $J_{4,5}$ et ce,

* Pour les protons vinyliques, la pré-attribution tient compte des variations de ${}^3J(\text{HH})$ et de ${}^4J(\text{HH})$ en fonction des angles dièdres [11,12].

même après simulation. Un fait remarquable doit toutefois être mentionné: le proton H(6) présente des couplages vicinaux avec les protons 1 et 4 ayant même valeur absolue que le couplage géminé avec le proton 5. Ceci apparaît parfaitement sur le spectre simulé de même que l'aspect de la partie vinylique lorsqu'on utilise les paramètres rapportés dans le Tableau 1. Notons que la valeur de 10.5 Hz observée pour les couplages $J_{1,6}$ et $J_{4,6}$ est en accord avec un angle dièdre proche de 0° , c'est-à-dire avec une conformation pratiquement plane pour le méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentène de configuration *cis* (III).

Cette étude RMN permet donc de confirmer les résultats acquis initialement par voie chimique et de surcroît, de préciser les conformations privilégiées des méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes. Si l'utilisation de ces modèles en vue d'études stéréochimiques du clivage de la liaison étain-carbone allylique peut être maintenant envisagée, il apparaît cependant qu'elle ne sera pas de nature à concurrencer celle des modèles déjà décrits [9,10] étant donné la formation de plusieurs isomères dans cette synthèse et la difficulté de leur séparation.

Conclusion

L'hydrostannation radicalaire du bicyclo[3.1.0]hexène-2 par l'hydrure de triméthylétain conduit à un mélange de méthyl-4 et de méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes *cis* et *trans*. Lorsqu'on opère avec des quantités stœchiométriques de réactifs, le bilan réactionnel est proche du mélange thermodynamique, les composés de configuration *trans* étant plus stables que leurs isomères de configuration *cis* (la différence d'énergie est de l'ordre de 1.15 kcal/mol dans le cas des méthyl-4 triméthylstannyl-3 cyclopentènes et de l'ordre de 0.7 kcal/mol dans le cas des méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes). Le fait d'opérer dans des conditions favorables à un contrôle cinétique permet par contre d'obtenir préférentiellement le *trans*-méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentène. Les structures des différents adduits sont attribuées sur la base de leurs propriétés chimiques et physicochimiques, la résonance magnétique nucléaire permettant de préciser les conformations privilégiées des méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes.

Partie expérimentale

(1°) Techniques générales

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse sont effectuées sur un appareil Intersmat IGC 120 FL équipé de l'une des 3 colonnes suivantes en utilisant un débit d'azote de 20 ml/min.

colonne A: 15% DC 550 sur Chromosorb W aw DMCS 100-120, 2 m \times 1/8 pouce;

colonne B: 10% Carbowax 20M sur Chromosorb W aw DMCS 100-120, 2 m \times 1/8 pouce;

colonne C: 5% AgNO₃ + 20% triéthylène glycol sur Chromosorb P 100-120, 3 m \times 1/8 pouce.

La chromatographie préparative est effectuée sur un appareil Aerograph-Auto-prep A-700 équipé de la colonne D (20% Carbowax 20M sur Chromosorb W 60-80, 3 m \times 3/8 pouce; débit N₂ 180 ml/min).

Les spectres RMN de routine (60 MHz) sont enregistrés en solvant CCl₄ en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne sur un appareil Perkin-Elmer R12.

Les spectres RMN 90 MHz sont enregistrés en solvant C_6D_6 sur un appareil Bruker WH 90 équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12.

Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil VG Micromass 70-70F couplé à un chromatographe Pye- Unicam série 204. La colonne utilisée est alors la colonne A et le gaz vecteur l'hélium (20 ml/min).

(2°) *Matières premières organostanniques*

L'hydruure de triméthylétain est préparé par réaction d'échange entre le bromure de triméthylétain et l'hydruure de tributylétain [13], ce dernier étant initialement préparé par réaction d'échange entre l'oxyde de tributylétain et un polymère à liaisons SiH [14].

Les deux mélanges de méthyl-5 tributylstannyl-3 cyclohexènes *cis* et *trans* sont obtenus par métallation du chlorure de configuration préférentielle *trans* (mélange 30/70) ou du tosylate de configuration préférentielle *cis* (mélange 94/6) par le tributylstannyllithium dans le THF [9,15].

(3°) *Bicyclo[3.1.0]hexène-2*

Ce composé est obtenu avec un rendement de 45% à partir du bicyclo[3.1.0]hexanol-2 via son xanthate [16].

Le bicyclo[3.1.0]hexanol-2 est préalablement préparé, soit à partir du cyclopentadiène, soit à partir du cyclohexanediol-1,4.

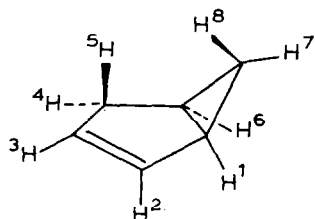
Dans le premier cas, le cyclopentadiène est transformé en chloro-3 cyclopentène [17] lequel conduit par hydrolyse en milieu basique au cyclopentène-2 ol [18] que l'on transforme ensuite en bicyclo[3.1.0]hexanol-2 par réaction de Simmons-Smith [19] (Rdt. global: 26%).

Dans le second cas, le cyclohexane diol-1,4 est transformé en monotosylate puis en tosyloxy-4 cyclohexanone [20] qui conduit à la bicyclo[3.1.0]hexanone-2 par action de l'éthanolate de sodium dans le dioxanne [21]. La réduction de cette cétone par l'hydruure de lithium et d'aluminium dans l'éther donne accès au bicyclo[3.1.0]hexanol-2 [21] (Rdt. global: 12%).

Les caractéristiques physiques ($E_b_{76,0}$ 73°C) et physicochimiques du bicyclo[3.1.0]hexène-2 sont conformes à ce qui est attendu pour ce composé tant au niveau du spectre infrarouge que du spectre RMN [16,22].

IR: bandes caractéristiques du cycle cyclopropanique: 3060 cm^{-1} ($\nu_{as}(CH_2)$); 1020 cm^{-1} (squelette cyclopropanique); bandes caractéristiques de la liaison éthylénique: 1595 cm^{-1} ($\nu(C=C)$); 715 cm^{-1} ($\gamma(CH-cis)$).

RMN 90 MHz ($CDCl_3$, les constantes de couplage sont données en valeur absolue): H(1) et H(6): massif complexe de 1.3 à 1.9 ppm; H(2): δ 5.87 ppm, $J_{2,3}$ 5.7 Hz, $J_{2,4} \sim J_{2,5} \sim J_{1,2} = 2$ Hz; H(3): δ 5.30 ppm, $J_{2,3}$ 5.7 Hz, $J_{3,4} = J_{3,5} = 2.5$ Hz, $J_{1,3} \leq 1$ Hz; H(4): $\delta \sim 2.53$ ppm, $J_{4,5}$ 17.3 Hz, $J_{4,6} \sim 6$ Hz; H(5): $\delta \sim 2.22$ ppm, $J_{4,5}$



17.3 Hz; H(7): δ 0.74 ppm, $J_{7,8}$ 3.6 Hz, $J_{1,7} = J_{6,7} = 7.5$ Hz; H(8): δ -0.22 ppm, $J_{7,8} \sim J_{6,8} \sim J_{1,8} = 3.6$ Hz.

(4°) *Synthèse des méthylcyclopentènes de référence*

Le méthyl-1 cyclopentène est obtenu par déshydratation du méthyl-1 cyclopentanol (la déshydratation intervenant lorsqu'on essaie de distiller cet alcool préparé par condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur la cyclopentanone).

Le méthyl-3 cyclopentène est obtenu par condensation de l'iodure de méthylmagnésium sur le chloro-3 cyclopentène [23].

Le méthyl-4 cyclopentène est synthétisé en condensant l'iodure de méthyle sur l'organomagnésien du bromo-4 cyclopentène, ce dernier étant préalablement synthétisé en réduisant le dibromo-3,5 cyclopentène par l'hydrure de lithium et d'aluminium [24].

Ces trois méthylcyclopentènes peuvent être obtenus simultanément par déshydratation du méthyl-3 cyclopentanol en présence d'acide phosphorique et sont aisément séparés par chromatographie en phase gazeuse (colonne C).

En opérant à 50°C, le méthyl-3 cyclopentène présente un temps de rétention de 7 min; les temps de rétention relatifs de ses deux isomères de position sont alors respectivement de 0.72 (méthyl-1 cyclopentène) et de 0.79 (méthyl-4 cyclopentène).

(5°) *Addition de l'hydrure de triméthylétain au bicyclo[3.1.0]hexène-2*

Dans un ballon en Pyrex, on place sous atmosphère d'argon des quantités équimoléculaires (28.5 mmol) de bicyclo[3.1.0]hexène-2 (2.28 g) et d'hydrure de triméthylétain (4.70 g) et on photoinicie la réaction en irradiant avec un brûleur Philips HPK 125 en opérant à 60°C pendant 5 h. On isole alors par distillation 6 g d'un mélange de méthyl-4 et de méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes ($E_{b_{25}} \sim 80^\circ\text{C}$; Rdt. 86%).

Le mélange d'allylétains est séparé à 120°C soit sur la colonne A, soit sur la colonne B. Si on se réfère au composé IV élué en 14 min sur la colonne A, les temps de rétention relatifs des autres isomères sont alors respectivement de 0.73 (I); 0.79 (II) et 0.89 (III). Le fait d'opérer avec la colonne B raccourcit les temps d'analyse (tr.IV 9 min) tout en améliorant les séparations puisque les temps de rétention relatifs des autres isomères deviennent respectivement 0.67 (I); 0.74 (II) et 0.84 (III).

(6°) *Analyse physicochimique des méthyl-4 et méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes*

Les spectres de masse sont obtenus en couplage CPV-masse (colonne A, 120°C). Les fragments stanniques sont donnés pour l'isotope ^{120}Sn , ce qui fait que les abondances rapportées pour les fragments organiques doivent être divisées par un facteur 3 si l'on veut effectivement comparer les abondances relatives des différents ions. Sauf pour quelques pics significatifs, nous ne donnons que les intensités $\geq 10\%$ (valeurs entre parenthèses).

I: fragments organostanniques: $m/e = 246$ ($3.3 = M^+$); 165 (100); 151 (12); 150 (8); fragments organiques: $m/e = 81$ (44); 53 (10); 41 (10).

II: fragments organostanniques: $m/e = 246$ ($4.4 = M^+$); 165 (100); 151 (14); 150 (8); 135 (21); fragments organiques: $m/e = 81$ (44); 53 (11); 41 (12).

III: fragments organostanniques: $m/e = 246$ ($2.8 = M^+$); 165 (100); 151 (12); 150 (10); 135 (18); fragments organiques: $m/e = 81$ (49); 53 (12); 41 (12).

IV: fragments organostanniques: $m/e = 246$ ($4 = M^+$); 165 (100); 151 (12); 150 (8); 135 (20); fragments organiques: $m/e = 81$ (54); 53 (10); 41 (9).

Les spectres de RMN sont obtenus sur des échantillons séparés par chromatographie préparative (colonne D, 120°C) et pour les produits II et III, le détail des spectres à 90 MHz est rapporté en partie théorique. En ce qui concerne les produits I et IV, les spectres à 60 ou 90 MHz sont complexes mais conformes aux structures proposées:

I: δ 0.09 ppm (9H, singulet, $^2J(\text{SnH})$ 49–51 Hz); δ 1.00 ppm (2H, doublet, $^3J(\text{HH})$ 6.5 Hz); δ 1.7 à 2.7 ppm (4H, massif complexe); δ 5 à 5.9 ppm (2H, massif complexe).

IV: δ 0.12 ppm (9H, singulet, $^2J(\text{SnH})$ 49–51 Hz); δ 1.17 ppm (3H, doublet, $^3J(\text{HH})$ 6.4 Hz); δ 1.4 à 3 ppm (4H, massif complexe); δ 5 à 6 ppm (2H, massif complexe).

(7°) *Protolyse des méthyl-4 et méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes*

Les composés I, II, III et IV, isolés par chromatographie préparative sont mis en solution dans le tétrachlorure de carbone et traités par une solution éthanolique de gaz bromhydrique.

I et IV conduisent au méthyl-3 cyclopentène alors que II et III donnent du méthyl-4 cyclopentène. L'identification de ces oléfines est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (colonne C, 50°C) par comparaison avec les temps de rétention des produits de référence.

(8°) *Isomérisation de I et de II en présence d'un excès d'hydrure de triméthylétain*

Des échantillons purs des composés I et II sont traités par un excès d'hydrure de triméthylétain dans les conditions opératoires habituelles (UV, 60°C). Après 2 h d'irradiation, on constate par chromatographie en phase gazeuse (colonne B, 120°C) une identité des mélanges issus de I et II au niveau de la composition en méthyl-4 et méthyl-5 triméthylstannyl-3 cyclopentènes, à savoir I (43%); II (37%); III (12.5%) et IV (7.5%).

(9°) *Hydrostannation du bicyclo[3.1.0]hexène-2 dans des conditions favorables à un contrôle cinétique*

Dans les conditions opératoires habituelles (UV, 60°C), on met à réagir 1.38 mmol de bicyclo[3.1.0]hexène-2 (0.110 g) avec 0.24 mmol d'hydrure de triméthylétain (0.040 g). Après 2 h 30 min d'irradiation, on constate par infrarouge, l'absence d'hydrure de triméthylétain (absence de $\nu(\text{SnH})$ près de 1800 cm^{-1}) et l'analyse chromatographique du mélange (colonne A, 120°C) révèle la présence des quatre allylétains observés précédemment, le composé II étant toutefois majoritaire (58%).

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur le Professeur W. Kitching (University of Queensland, Brisbane) pour la communication de résultats avant publication ainsi que Messieurs B. Barbe et M. Petraud (CESAMO, Université de Bordeaux I) pour leur efficace collaboration, lorsque l'étude a nécessité l'utilisation de la RMN à 90 MHz.

Bibliographie

- 1 M. Ratier et M. Pereyre, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2273.
- 2 (a) J.Y. Godet et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci. C*, 273 (1971) 1183; (b) 277 (1973) 211.
- 3 J.A. Mangravite, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 7 (1979) 45 et réf. citées.
- 4 H.G. Kuivila et R. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5616.
- 5 U. Schröer et W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 183.
- 6 B. Fuchs, dans E.L. Eliel et N.L. Allinger (Ed.), *Topics in Stereochemistry*, Wiley, Vol. 10, 1978, p. 1.
- 7 H. Günther et G. Jikeli, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 599.
- 8 H.G. Kuivila, P.L. Maxfield, K.H. Tsai et J.E. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 104.
- 9 G. Dumartin, J.P. Quintard et M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) C34.
- 10 W. Kitching, communication privée (mars 1982); G. Wickham, D. Young et W. Kitching, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 4884.
- 11 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 12 (a) S. Sternhell, *Quarterly Rev.*, 23 (1969) 236; (b) M. Barfield et B. Chakrabarti, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 757.
- 13 A.K. Sawyer et J.E. Brown, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 438.
- 14 K. Hayashi, J. Iyoda et I. Shiihara, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 81.
- 15 J.P. Quintard et M. Pereyre, *Rev. on Si, Ge, Sn and Pb Compounds*, 4 (1980) 151.
- 16 P.K. Freeman, M.V. Grostic et F.A. Raymond, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 771.
- 17 R.B. Moffett, *Org. Synth.*, 32 (1952) 41.
- 18 K. Alder et F.H. Flock, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 1732.
- 19 W.G. Dauben et G.H. Berezin, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 468.
- 20 N.A. Nelson et G.A. Mortimer, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1146.
- 21 M. Hanack et H. Allmendinger, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1669.
- 22 E.J. Corey et R.L. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1782.
- 23 C. Descoins, M. Julia et H.V. Sang, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 4087.
- 24 P.D. Bartlett et M.R. Rice, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3351.