

QUELQUES ASPECTS DE LA REACTIVITE DE L' α -CHLORO α -ETHOXYMETHYLTRIBUTYLETAIN : ETHERIFICATION REDUCTRICE DES ALDEHYDES AROMATIQUES ET MISE EN EVIDENCE DE FORMYLTRIBUTYLETAIN LORS DE LA REACTION D'HYDROLYSE

JEAN-PAUL QUINTARD*, BERNARD ELISSONDO et DAVID MOUKO-MPEGNA

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

(Reçu le 24 janvier 1983)

Summary

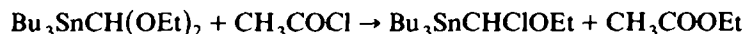
α -Chloro- α -ethoxymethyltributyltin reacts with aromatic aldehydes and leads to benzyl ethyl ethers with formation of tributyltin chloride and carbon monoxide. Analogously the formation of ethoxymethyltributyltin and tributyltin chloride on hydrolysis of this new organometallic reagent is explained by a process involving formyltributyltin as an unstable intermediate. This explanation is supported by the observation of an electronic spectrum between 350 and 450 nm during the hydrolysis.

Résumé

L' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain réagit avec les aldéhydes aromatiques pour conduire aux éthers benzyliques correspondants avec formation de chlorure de tributylétain et extrusion d'oxyde de carbone. Par analogie, l'obtention d'éthoxyméthyltributylétain et de chlorure de tributylétain lors de l'hydrolyse de ce réactif organométallique est interprétée en invoquant l'intervention d'un intermédiaire instable: le formyltributylétain. Cette interprétation est confortée par l'observation en cours de réaction d'un spectre électronique structuré entre 350 et 450 nm.

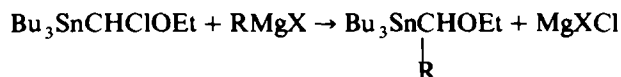
Introduction

Dans une publication récente nous avons rapporté l'obtention de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain [1] selon:



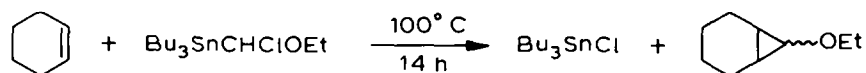
Ce nouveau composé, hautement fonctionnalisé, peut a priori être soumis à une grande variété de réactions. C'est ainsi qu'il a pu être réduit par l'hydrure de

tributylétain en éthoxyméthyltributylétain [1] ou qu'il a donné des réactions de substitution avec divers réactifs de Grignard:

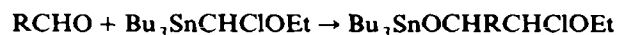


Les composés organostanniques α -hétérosubstitués ainsi obtenus constituent d'intéressants synthons en vue de la préparation de dérivés carbonylés, comme nous l'avons montré par ailleurs [2].

A côté de ces réactions de substitution, à l'image des trihalogénométhyltrialkyl-étains [3,4,5], l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain conduit par décomposition thermique au chlorure de tributylétain et à l'éthoxycarbène qui peut être piégé par des dérivés éthyléniques. Malheureusement, jusqu'à présent, les rendements de cette réaction sont demeurés faibles et seul le cyclohexène a conduit aux éthoxynorcaranes (*exo/endo* = 78/22) avec un rendement non négligeable (32%):



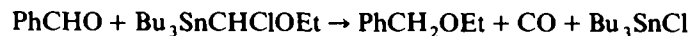
Nous avons également envisagé la possibilité d'addition de ce réactif sur les aldéhydes par analogie à ce qui avait été observé au laboratoire pour les trihalogénométhyltributylétains [6]. On pouvait espérer une addition (éventuellement suivie d'élimination) procédant dans sa phase initiale selon le schéma réactionnel suivant:



Nous examinerons successivement le comportement de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain vis-à-vis des aldéhydes avant de nous intéresser à son hydrolyse qui est susceptible de conduire au formyltributylétain.

I. Réaction de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain avec les aldéhydes aromatiques

L'addition escomptée n'intervient pas, mais lorsqu'on mélange par exemple de l'aldéhyde benzoïque et de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain, on observe une réaction exothermique conduisant à un dégagement d'oxyde de carbone (identifié par infrarouge et chromatographie en phase gazeuse) associé à la formation de chlorure de tributylétain et de benzyléthyléther:



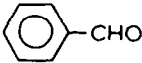
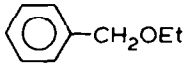
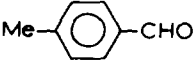
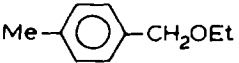

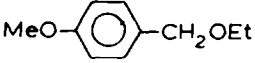
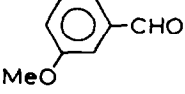
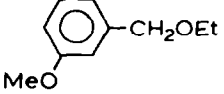
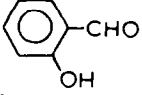
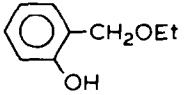
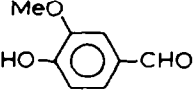
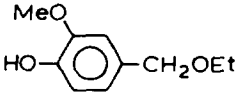
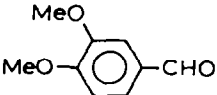
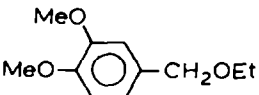
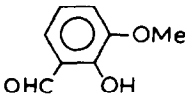
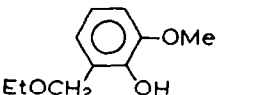
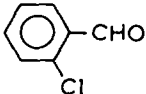
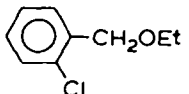
(Rdt. 68%)

Des résultats analogues sont enregistrés avec divers autres aldéhydes aromatiques. Cette réaction est susceptible de constituer une bonne méthode d'éthérisation réductrice de certains aldéhydes aromatiques fonctionnels (Tableau 1). En effet si la synthèse des éthers benzyliques par les méthodes conventionnelles [7,8] ne pose généralement pas de problème, cette nouvelle méthode conduit à une éthérisation réductrice de la fonction aldéhyde avec des rendements corrects, même lorsque l'on a affaire à un aldéhyde-phénol (essais V, VI et VIII) ou à un aldéhyde halogéné (essai IX).

Les essais effectués sur des aminoaldéhydes aromatiques ont par contre échoué, ce qui pourrait être lié à la formation d'un sel d'ammonium quaternaire. Par ailleurs,

TABLEAU I

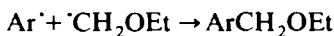
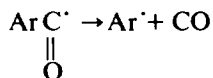
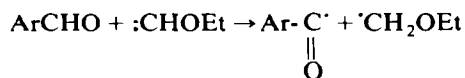
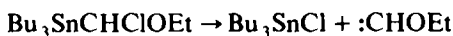
ÉTHÉRIFICATION RÉDUCTRICE DE QUELQUES ALDÉHYDES AROMATIQUES PAR L' α -CHLORO- α -ÉTHOXYMÉTHYLTRIBUTYLÉTAIN

Essais	Aldéhydes	Ethers benzyliques	Rdt. (%)
I			68
II			56
III			59
IV			62
V			55
VI			51
VII			64
VIII			69
IX			47

lorsque nous avons tenté d'étendre cette réaction au cas d'aldéhydes aliphatiques (propanal, aldéhyde pivalique, aldéhyde hydratropique) ou d'aldéhydes α,β -éthyléniques (aldéhyde cinnamique, furfural), dans la plupart des cas nous avons observé un dégagement d'oxyde de carbone et la formation de chlorure de tributyl-étain mais les mélanges de produits organiques obtenus sont complexes ou polymérisés. Le fait d'opérer à basse température n'entraîne aucune amélioration notable des résultats.

Il est connu que dans les composés organostanniques α -halogénés, une forte

interaction intervient entre l'halogène et l'atome métallique [9] rendant l'élimination de chlorure de tributylétain relativement aisée. On pourrait donc envisager ici la génération d'un éthoxycarbène (dans un état triplet) qui dans un premier temps arracherait l'hydrogène aldéhydique. Le processus réactionnel serait alors le suivant:



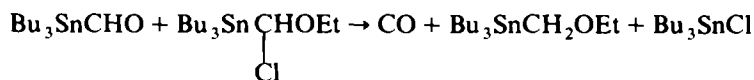
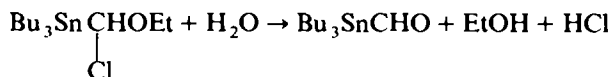
Un tel processus rendrait bien compte de tous les produits observés et justifierait la chute des rendements lorsqu'on ajoute un solvant (l'essai VI effectué dans le benzène ne donne qu'un rendement de 18% en éther benzylique).

II. Hydrolyse de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain: éléments en faveur de l'intervention du formyltributylétain comme intermédiaire réactionnel

L'addition d'eau à une solution anhydre d' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain dans l'acétone * donne une réaction exothermique caractérisée par un dégagement gazeux et par l'apparition d'une coloration jaune transitoire. Cette réaction conduit à un mélange de produits stanniques constitué pour 58% de chlorure de tributylétain (dosé par précipitation sous forme de fluorure), de 41% d'éthoxyméthyltributylétain et de 1% d'hexabutyldiétain.

L'analyse infrarouge du dégagement gazeux permet d'identifier de façon non ambiguë de l'oxyde de carbone [10] et de l'éthylméthyléther [11]; ces deux composés sont mélangés à la vapeur du solvant dans lequel est effectuée la réaction (acétone).

Compte-tenu des résultats développés plus haut, ces données pourraient être justifiées par l'intervention des réactions suivantes:



La deuxième réaction peut suivre deux voies différentes; elle peut, soit procéder par extrusion d'oxyde de carbone comme avec les aldéhydes aromatiques (l'observation d'hexabutyldiétain et de méthyléthyléther serait alors la conséquence logique de l'intervention de radicaux tributylstannyle et éthoxyméthyle), soit donner lieu à une décomposition initiale du formyltributylétain en oxyde de carbone et hydrure de tributylétain, ce dernier réagissant ensuite avec l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain restant.

* L'acétone anhydre ne donne aucune réaction avec l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain.

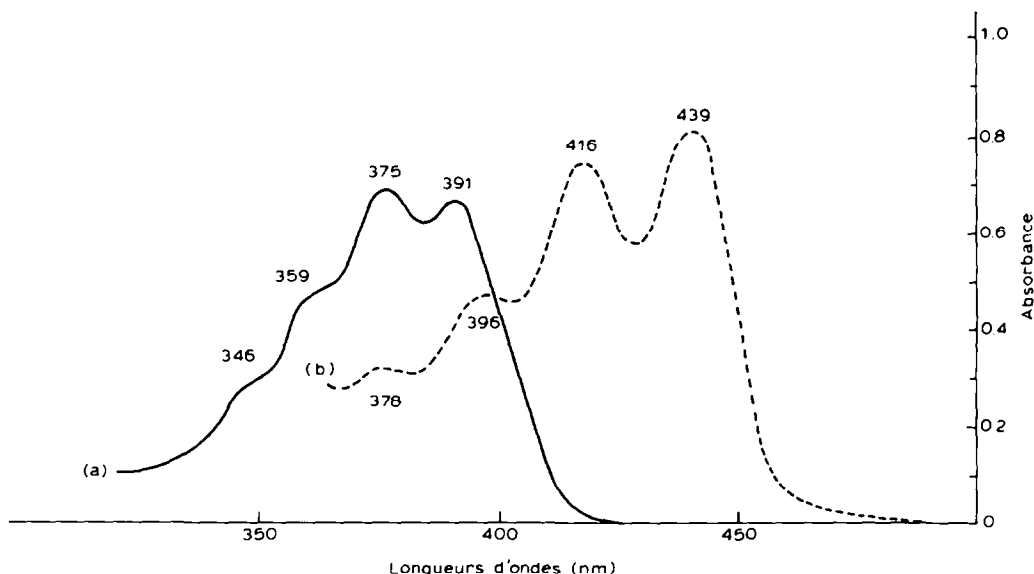


Fig. 1. Spectres électroniques d'acyltributylétains: (a) solution d'acetyltributylétain dans l'éther diéthylique (concentration 3.4×10^{-3} mole l^{-1}), (b) spectre obtenu en hydrolysant l' α -chloro- α -éthoxyméthyltributylétain en solution dans l'éther par un mélange acétone/eau (le formyltributylétain étant instable, sa concentration est inconnue).

Quelle que soit la voie suivie, le bilan global est le même au niveau des produits stanniques puisqu'on obtient l'éthoxyméthyltributylétain et le chlorure de tributylétain. De surcroît, si l'analyse CPV des gaz montre la présence de traces d'hydrogène (< 1%), comme lors de l'hydrolyse du diéthoxyméthyltributylétain en milieu chlorhydrique, elle ne permet pas de faire un choix entre ces deux possibilités.

Il importait toutefois de tenter de caractériser le formyltributylétain intermédiaire. Etant donné la coloration jaune apparaissant en cours de réaction, l'examen du spectre électronique aux environs de 400 nm semblait important. L'enregistrement a été effectué en dissolvant l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain dans l'éther et en ajoutant quelques traces d'eau au moyen d'acétone humidifiée. On constate effectivement l'apparition d'une espèce absorbant entre 380 et 450 nm et qui disparaît en quelques minutes. Le spectre électronique obtenu dans cette zone est bien structuré: on distingue 4 raies à 377, 396, 416 et 439 nm, les trois dernières étant de loin les plus intenses (Fig. 1b). Il nous semble donc pouvoir correspondre à une transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle pour le formyltributylétain, et ce d'autant plus que l'hydrolyse acide du diéthoxyméthyltributylétain dans le dioxanne conduit à un spectre électronique identique, la réaction produisant de l'oxyde de carbone et du tributylstannylméthanol*. Malheureusement, il n'est pas possible d'obtenir d'éléments de comparaison avec les formylsilanes ou les formylgermanes qui ne sont toujours pas connus, mais par contre, on peut remarquer que les acylsilanes et les acylgermanes ont fait l'objet de nombreuses publications et que la structure de la bande correspon-

* Le tributylstannylméthanol résulterait de la réduction du formyltributylétain par l'hydruide de tributylétain, ce dernier se formant précisément à partir du formyltributylétain par extrusion d'oxyde de carbone.

dant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ (présentant le plus souvent trois raies principales) a été largement discutée [12] de même d'ailleurs que la position de cette absorption [12,13].

Dans le cas d'alkyltriphénylstannylcétones, quelques spectres électroniques sont connus [14,15] et si un spectre structuré avec trois composantes principales (363, 375 et 391 nm) a été rapporté pour l'acétyltriphénylétain [14], aucune donnée précise n'est connue pour des alkyltributylstannylcétones bien que celles-ci aient été synthétisées [16,17]. Nous avons donc préparé les méthyl- et éthyltributylstannylcétones par la méthode de Lahournère et enregistré leurs spectres UV-visible (Fig. 1a). L'absorption correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ présente dans les deux cas une structure avec 3 raies principales entre 350 et 400 nm, mais le spectre obtenu est nettement moins structuré que celui attribué au formyltributylétain. De plus, comparativement aux alkyltributylstannylcétones, l'espèce considérée comme du formyltributylétain présente un effet bathochrome, pour la transition $n \rightarrow \pi^*$, nettement plus important que ce qui est usuellement observé lorsqu'on passe d'une cétone à un aldéhyde en série carbonée. Malgré l'importance de cet effet, l'analogie de structure de la bande d'absorption (raies séparées d'environ 20 nm) avec celle des acylstannanes, germanes ou silanes suggère très fortement l'existence d'un chromophore du même type et par conséquent, l'intervention de formyltributylétain.

Un autre essai de caractérisation de cet intermédiaire a été tenté par spectrométrie infrarouge: un spectre enregistré après 10 accumulations pendant l'hydrolyse de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain dans le dioxanne nous a permis d'observer une bande à 1610 cm^{-1} présentant deux épaules à 1595 et 1625 cm^{-1} .

Cette bande apparaît en début d'hydrolyse et disparaît en quelques dizaines de secondes: sa position est à comparer avec les 1640 à 1645 cm^{-1} observés pour $\nu(\text{C}=\text{O})$ dans les alkyltributylstannylcétones [16].

Une tentative de caractérisation d'un hydrogène "aldéhydique" en RMN du proton s'est avérée infructueuse, mais il est probable que la durée de vie et donc la concentration de l'intermédiaire considéré sont trop faibles pour qu'une détection soit possible par cette technique, tout au moins dans ces conditions opératoires.

En conclusion, nous sommes amenés à interpréter l'hydrolyse de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain en invoquant l'intervention d'un intermédiaire instable de type formyltributylétain. Bien que toutes les informations physico-chimiques souhaitables n'aient pu être obtenues pour cet "aldéhyde α -stannique", les spectres électroniques sont de nature à conforter cette interprétation.

Partie expérimentale

1. Techniques physicochimiques

(1) *Résonance magnétique nucléaire.* Les spectres de RMN du proton sont enregistrés à 60 MHz en solvant CCl_4 sur un appareil Perkin-Elmer R12 en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les spectres RMN de ^{119}Sn sont enregistrés à 33.54 MHz sur un appareil Bruker WH 90 fonctionnant en transformée de Fourier et équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12 (4K programme, 8K acquisition). Le solvant utilisé est le benzène hexadeutérié et les concentrations en organostanniques sont de l'ordre de 50%; l'enregistrement est effectué selon la technique "gated decoupling pulse modulated interrupted proton band decoupling" afin de supprimer l'effet NOE [18]; la durée

d'impulsion radiofréquence utilisée est de 8 μ s et le temps de répétition de 10 s. Dans tous les cas, les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au tétraméthylétain utilisé en référence externe (en solution dans C_6D_6).

(2) *Spectrométries d'absorption.* Les spectres infrarouge de routine sont enregistrés sur un appareil UNICAM SP 1100 et ceux nécessitant quelques accumulations sur un appareil Perkin-Elmer modèle 683.

Les spectres UV-visible sont enregistrés sur un appareil Beckman modèle 25.

(3) *Analyses chromatographiques et spectrométrie de masse.* Pour les analyses chromatographiques, nous avons eu recours soit à un appareil Intersmat IGC 12 MB, équipé de la colonne A (tamis moléculaire 5 Å; 2 m \times 1/4 de pouce; débit Argon: 60 ml/min), soit à un appareil Intersmat IGC 120 FL équipé de l'une des quatre colonnes suivantes:

colonne B: 10% SE 30 sur Chromosorb W aw DMCS 100-120; 2 m \times 1/8 pouce, débit N_2 25 ml/min;

colonne C: 10% carbowax 20M sur Chromosorb W aw DMCS 100-120, 3 m \times 1/8 pouce, débit N_2 25 ml/min;

colonne D: Ténax GC 60-80; 1 m \times 1/8 pouce; débit N_2 12 ml/min;

colonne E: 10% Carbowax 400 sur Chromosorb G 80-100 aw DMCS; 2 m \times 1/8 pouce, débit N_2 16 ml/min.

Lorsqu'un couplage est réalisé avec la spectrométrie de masse, les mêmes colonnes sont utilisées, mais le gaz vecteur est alors l'hélium et le chromatographe utilisé est un appareil Pye-Unicam, série 204. Ce dernier est couplé à un spectromètre VG Micromass 70-70 F (double focalisation) fonctionnant à 70 eV.

Dans la description des spectres de masse, les fragments stanniques sont donnés pour l'isotope 120 de l'étain et les abondances relatives sont mentionnées entre parenthèses après chaque valeur de m/e .

II. Matières premières organostanniques

(1) *Chlorure de tributylstannylmagnésium.* Après avoir synthétisé l'hydrure de tributylétain par réaction d'échange entre l'oxyde de tributylétain et un polymère silicié comportant des liaisons Si-H [19], le chlorure de tributylstannylmagnésium est préparé selon la méthode de Lahournère et Valade [16,20], par addition d'une solution de chlorure d'isopropylmagnésium dans l'éther à une quantité équimoléculaire d'hydrure de tributylétain également en solution dans l'éther. Les rendements enregistrés par cette voie ont toujours été de l'ordre de 80%, ce qui fait que nous n'avons pas appliqué les légères modifications introduites récemment par Neumann [21].

(2) *Diéthoxyméthyltributylétain.* A une solution de 0.17 mole de chlorure de tributylstannylmagnésium (obtenu à partir de 0.20 mole d'hydrure de tributylétain) dans 250 cm^3 d'éther, on ajoute goutte à goutte 39.2 g (0.2 mole) d'orthoformiate de diéthyle et de phényle dissous dans 50 cm^3 d'éther anhydre. On note une légère exothermicité de la réaction qu'on laisse se poursuivre en maintenant le milieu réactionnel sous agitation magnétique pendant 3 h. On procède alors à l'hydrolyse et on récupère la phase étherée que l'on sèche et distille. Après élimination de l'éther et distillation d'une fraction de tête constituée essentiellement de phénol (Eb \sim 62°C/0.05 mmHg), on recueille 60.3 g de diéthoxyméthyltributylétain (Eb 105°C/0.05 mmHg). Les résidus de distillation sont constitués essentiellement d'hexabutyl-diétain. Le rendement en diéthoxyméthyltributylétain isolé est donc d'environ 90% par

rapport à Bu_3SnMgCl , c'est-à-dire de 77% par rapport à la quantité d'hydruure de tributylétain engagée initialement dans la réaction.

Le spectre RMN ^{119}Sn indique une pureté de l'ordre de 98% (signal principal pour $\delta - 57.8$ ppm et minuscule signal pour $\delta - 11$ ppm correspondant à une trace de tétrabutylétain).

L'identité du produit est par ailleurs établie grâce à la spectrométrie infrarouge (bandes d'absorption entre 1000 et 1100 cm^{-1}), à la spectrométrie de masse ($m/e = 291$ (3)*; 235 (4.5)*; 179 (8.5)*; 121 (3)*; 103 (100, PB*); 75 (31); 47 (17), 31 (6); les ions notés de l'astérisque sont des fragments organostanniques et l'abondance donnée correspond à ^{120}Sn), ainsi qu'à la RMN du proton: en plus du massif complexe dû au groupe tributylstannyle, le spectre présente 3 signaux respectivement à: 5.10 ppm (1H), singulet avec satellites dus à ^{117}Sn et ^{119}Sn ($^2J(\text{SnH})$ 33.3 Hz); 3.44 ppm (4H), quadruplet ($^3J(\text{HH})$ 6.5 Hz); 1.14 ppm (6H), triplet superposé au massif butyle ($^3J(\text{HH})$ 6.5 Hz).

(3) α -Chloro- α -éthoxyméthyltributylétain. L' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain est obtenu par addition sous atmosphère d'azote d'un excès de chlorure d'acétyle au diéthoxyméthyltributylétain: comme avec les analogues soufrés [22], la réaction touche la fonction acétal préférentiellement à la liaison Sn-C; elle a lieu à température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) et est complète 1 h 30 min après le mélange des réactifs. Il convient toutefois de bien suivre l'évolution de la réaction par RMN et d'utiliser le nouveau réactif immédiatement après sa synthèse, dès que les produits volatils (excès de chlorure d'acétyle et acétate d'éthyle) ont été éliminés sous vide. En effet, l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain se décompose assez facilement avec formation de chlorure de tributylétain. Des dosages effectués par RMN de ^{119}Sn une heure après l'obtention du réactif, montrent déjà, à côté de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain ($\delta(^{119}\text{Sn}) - 28.2$ ppm), la présence de 15 à 20% de chlorure de tributylétain ($\delta(^{119}\text{Sn}) + 146.3$ ppm).

Le spectre RMN du proton présente en plus du massif tributylstannyle les caractéristiques attendues pour l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain:

		$\delta(\text{H}^{\text{A}})$ 5.82 ppm (1H; $^2J(\text{SnH})$ 30.7 Hz);
(A)	(B,B')	$\delta(\text{H}^{\text{B}})$ 4.02 ppm (1H; J_{BC} 6.7 Hz; $J_{\text{BB}'}$ 8.8 Hz);
$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{CHCl}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	(C)	$\delta(\text{H}^{\text{B}'})$ 3.45 ppm (1H; $J_{\text{B}'\text{C}}$ 6.7 Hz; $J_{\text{BB}'}$ 8.8 Hz);
		$\delta(\text{H}^{\text{C}})$ 1.16 ppm (3H; $J_{\text{BC}} = J_{\text{B}'\text{C}} = 6.7$ Hz;
		triplet superposé au massif des butyles).

On notera que l'importance de l'inéquivalence entre les protons B et B' permet d'analyser le spectre dû au groupe éthyle comme un système AMX_3 .

(4) Réaction de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain avec le cyclohexène. On chauffe, en tube scellé, à 100°C pendant 14 h un mélange constitué de 14.6 mmoles d' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain pur à 90% soit (6.4 g) et une masse égale de cyclohexène (soit 5.5 équivalents). Après réaction on vérifie la disparition totale du réactif organométallique par RMN et on procède à une distillation. On isole une fraction (Eb $45-70^\circ\text{C}/25$ mmHg) de 0.8 g constituée pour 80% d'éthoxynorcaranes, soit un rendement global de 32%. L'analyse sur la colonne E, à 110°C montre l'existence des 2 isomères; l'isomère *exo* (78%) présentant le groupement éthoxyle le plus dégagé est naturellement le plus retenu (α *exo/endo* 1.23).

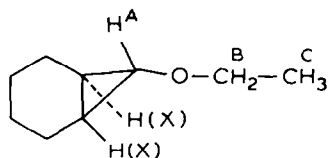
Les spectres de masse enregistrés en couplage CPV/masse sont pratiquement

* PB = pic de base du spectre de masse.

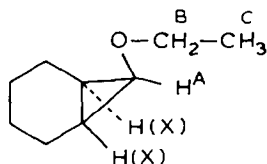
identiques pour les deux isomères et présentent notamment un ion parent pour $m/e = 140$ (93) ainsi que diverses fragmentations caractéristiques correspondant soit à la perte des radicaux méthyle, éthyle ou éthoxyle (observation de $m/e = 125$ (9); 111 (42) et 95 (30)) soit à la perte de molécules d'éthylène ou d'éthanol (observation de $m/e = 112$ (20) et 94 (64)). Le squelette hydrocarboné donne par ailleurs des fragmentations intenses et multiples, le pic de base du spectre étant observé pour $m/e = 79$ (cation cyclohexadiényle).

L'argument chromatographique étant insuffisant pour l'identification certaine des éthoxynorcaranes *exo* et *endo*, nous avons eu recours à la RMN du proton pour confirmer notre attribution. Les éléments essentiels en sont les suivants: Isomère

isomère *exo* (78%)



isomère *endo* (22%)



exo: $\delta(\text{H}^{\text{A}})$ 2.75 ppm (1H, triplet; J_{AX} 2.55 Hz); $\delta(\text{H}^{\text{B}})$ 3.37 ppm (2H, quadruplet; J_{BC} 6.45 Hz); $\delta(\text{H}^{\text{C}})$ 1.07 ppm (3H, triplet, signal se superposant au massif des protons cyclohexaniques de 0.7 à 2 ppm). Isomère *endo*: $\delta(\text{H}^{\text{A}})$ 2.92 ppm (1H, triplet; J_{AX} 6.4 Hz); $\delta(\text{H}^{\text{B}})$ 3.46 ppm (2H, quadruplet; $J_{\text{BC}} = 6,65$ Hz); $\delta(\text{H}^{\text{C}})$ 1.13 ppm (3H, triplet, signal se superposant au massif des protons cyclohexaniques).

Sur la base de la règle de Karplus on attend la plus grande constante de couplage J_{AX} pour l'isomère *endo* (6.4 Hz) et la plus faible pour l'isomère *exo* (2.55 Hz). Cet argument est donc déterminant pour l'attribution des configurations *endo* et *exo* et on notera que les valeurs observées sont très proches des valeurs 6.5 Hz et 3 Hz observées auparavant dans le cas des méthoxynorcaranes [23].

(5) Réaction de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain avec les aldéhydes aromatiques. Toutes les réactions sont effectuées en ajoutant sous azote un équivalent d' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain à 10 mmoles des différents aldéhydes. L'addition de l'organostannique, effectuée en une seule fois à l'aide d'une seringue, entraîne un net échauffement du milieu réactionnel après une courte période d'induction. Cette exothermicité est associée à un dégagement gazeux qui ne cesse que lorsque l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain a totalement disparu. Le gaz libéré a pu être caractérisé par spectrométrie infrarouge: il présente deux bandes centrées respectivement à 2127 et 2180 cm^{-1} , ce qui est en accord avec les branches P et R du spectre de l'oxyde de carbone. Le spectre de vibration-rotation obtenu par

étalement de la zone comprise entre 2000 et 2300 cm^{-1} est identique au spectre de référence publié pour ce composé [10]. L'identité de temps de rétention avec un échantillon authentique d'oxyde de carbone a par ailleurs été observée en chromatographie en phase gazeuse (colonne A; 25°C).

Le produit réactionnel liquide est débarassé du chlorure de tributylétain par précipitation sous forme de fluorure de tributylétain [24] par traitement par une solution de fluorure de potassium dans un mélange acétone-eau.

Après filtration, extraction à l'éther de la phase liquide et traitements d'usage, on isole un mélange constitué essentiellement de deux composés: l'aldéhyde aromatique résiduel et l'éther benzylique synthétisé.

Les spectres infrarouges sont conformes à ce qui est attendu pour des éthers benzyliques et nous rapportons pour ces composés les éléments les plus significatifs, à savoir les spectres RMN et les fragmentations en spectrométrie de masse. Pour cette dernière technique on peut noter que la fragmentation est essentiellement régie par la possibilité de scissions benzyliques et d'un réarrangement de MacLafferty s'effectuant avec élimination d'une molécule d'acétaldéhyde [25]. On notera également la perte d'éthanol dans le cas des éthoxyméthylphénols [25].

Benzyléthyléther. RMN: 1.18 ppm (3H; triplet; $^3J(\text{HH})$ 7 Hz); 3.40 ppm (2H; quadruplet; $^3J(\text{HH})$ 7 Hz); 4.36 ppm (2H; singulet); 7.12 ppm (5H; singulet apparent). Masse: $m/e = 136$ (10; M^+); 135 (12); 107 (18); 92 (68); 91 (100; PB); 79 (30); 77 (15); 65 (14).

(*p*-Méthyl)benzyl-éthyléther. RMN: 1.16 ppm (3H; triplet; $^3J(\text{HH})$ 6.9 Hz); 3.41 ppm (2H; quadruplet; $^3J(\text{HH})$ 6.9 Hz); 2.28 ppm (3H; singulet); 4.34 ppm (2H; singulet); 7.05 ppm (4H; singulet apparent). Masse: $m/e = 150$ (24; M^+); 149 (7); 135 (18); 121 (12); 107 (23); 106 (45); 105 (100; PB); 104 (24); 93 (25); 91 (35); 79 (18); 78 (10); 77 (34); 65 (12); 51 (13); 39 (17); 27 (15).

(*p*-Méthoxy)benzyl-éthyléther. RMN: 1.11 ppm (3H; triplet; $^3J(\text{HH})$ 6.9 Hz); 3.37 ppm (2H; quadruplet; $^3J(\text{HH})$ 6.9 Hz); 3.58 ppm (3H; singulet); 4.30 ppm (2H; singulet); massif aromatique (4H) présentant 4 raies larges à 6.69; 6.83; 7.11 et 7.25 ppm. Masse: $m/e = 166$ (35; M^+); 165 (10); 137 (14); 122 (10); 121 (100; PB); 77 (12).

(*m*-Méthoxy)benzyl-éthyléther. RMN: 1.17 ppm (3H; triplet; $^3J(\text{HH})$ 7 Hz); 3.43 ppm (2H; quadruplet; $^3J(\text{HH})$ 7 Hz); 3.64 ppm (3H; singulet); 4.36 ppm (2H; singulet) 6.5 à 7.1 ppm (4H; massif complexe). Masse: $m/e = 166$ (30; M^+); 122 (85); 121 (58); 109 (22); 107 (15); 91 (25); 89 (26); 87 (14); 78 (10); 77 (20); 65 (10); 59 (14); 58 (12); 45 (100; PB).

(Ethoxyméthyl)2-phénol. RMN: 1.16 ppm (3H; triplet; $^3J(\text{HH})$ 7.2 Hz); 3.47 ppm (2H; quadruplet; $^3J(\text{HH})$ 7.2 Hz); 4.53 ppm (2H; singulet); 6.5 à 7.2 ppm (4H; massif complexe); 8.5 ppm (1H; hydroxyle). Masse: $m/e = 152$ (50; M^+); 108 (15); 107 (36); 106 (100; PB); 79 (10); 78 (84); 77 (33); 51 (13); 45 (30); 41 (12); 40 (31).

Ethoxyméthyl-4-méthoxy-2-phénol. RMN: 1.17 ppm (3H; triplet; $^3J(\text{HH})$ 7 Hz); 3.45 ppm (2H; quadruplet; $^3J(\text{HH})$ 7 Hz); 3.63 ppm (3H; singulet); 4.58 ppm (2H; singulet); 6.5 à 7.1 ppm (3H; massif complexe); 8.3 ppm (1H; hydroxyle). Masse: $m/e = 182$ (51; M^+); 181 (7); 151 (6); 153 (8); 138 (24); 137 (100; PB); 136 (20); 123 (18); 122 (13); 107 (22); 106 (15); 105 (13); 94 (10); 93 (19); 78 (17); 77 (10); 65 (31); 51 (14); 46 (12); 45 (24); 39 (22); 31 (48).

Ethoxyméthyl-4 diméthoxy-1,2 benzène. RMN: 1.15 ppm (3H; triplet; $^3J(\text{HH})$ 6.9 Hz); 3.42 ppm (2H; quadruplet; $^3J(\text{HH})$ 6.9 Hz); 3.61 ppm (6H; singulet

apparent); 4.45 ppm (2H; singulet); 6.6 à 7.2 ppm (3H aromatiques). Masse: $m/e = 196$ (33; M^+); 167 (11); 152 (58); 151 (100; PB); 121 (32); 109 (12); 107 (16); 91 (23); 77 (31); 65 (13); 45 (36).

Ethoxyméthyl-2 méthoxy-6 phénol. RMN: 1.16 ppm (3H; triplet; $^3J(HH)$ 6.8 Hz); 3.45 ppm (2H; quadruplet; $^3J(HH)$ 6.8 Hz); 3.61 ppm (3H; singulet); 4.51 ppm (2H; singulet); 6.5 à 7.1 ppm (4H; massif complexe: aromatiques + hydroxyle). Masse: $m/e = 182$ (32; M^+); 138 (14); 137 (21); 136 (100); 135 (43); 123 (13); 108 (13); 107 (33); 106 (23); 93 (10); 65 (18); 45 (15); 39 (12); 31 (30).

Chloro-1 éthoxyméthyl-2-benzène. RMN: 1.17 ppm (3H; triplet; $^3J(HH)$ 6.9 Hz); 3.47 ppm (2H; quadruplet; $^3J(HH)$ 6.9 Hz); 4.64 ppm (2H; singulet); 6.6 à 7.3 ppm (4H; massif complexe). Masse*: $m/e = 170/172$ (13; M^+)*; 141/143 (11)*; 135 (23); 126/128 (27)*; 125/127 (100; PB)*; 107 (29); 91 (23); 79 (10); 77 (23).

(6) *Hydrolyse de l' α -chloro- α -éthoxyméthyltributylétain*. On transforme 10.5 mmoles de diéthoxyméthyltributylétain en α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain par traitement au chlorure d'acétyle selon le processus précédemment indiqué; puis on introduit en une seule fois 1 cm³ d'un mélange eau/acétone (50/50). Il intervient alors une réaction exothermique accompagnée d'un dégagement gazeux que l'on prélève dans une cellule infrarouge. L'analyse IR du mélange gazeux montre la présence, à côté de vapeurs d'acétone, d'oxyde de carbone et d'éther méthyléthylique: on retrouve en effet dans le spectre toutes les bandes caractéristiques de ces composés [10,11]. Par ailleurs l'analyse chromatographique sur la colonne A permet de déceler avant l'oxyde de carbone quelques traces d'hydrogène. Au niveau des produits organostanniques, on traite le mélange réactionnel par une solution de fluorure de potassium afin de transformer le chlorure de tributylétain en fluorure de tributylétain [24]. Ce dernier, qui précipite, est filtré, lavé à l'éther et séché. La phase éthérée quant à elle est récupérée, séchée et le solvant évaporé sous vide. On récupère ainsi 2.25 g de fluorure de tributylétain d'une part et 1.8 g d'un mélange constitué de 98% d'éthoxyméthyltributylétain et de 2% d'hexabutylétdiétain d'autre part. Ces deux derniers composés sont identifiés par couplage CPV/masse (colonne B, 230°C).

Les principales caractéristiques de l'éthoxyméthyltributylétain sont les suivantes: IR: Bande intense près de 1100 cm⁻¹. RMN ¹H: En plus du massif tributylstannyle, 3 signaux: 3.63 ppm (2H; singulet; $^3J(SnH)$ 15.5 Hz); 3.30 ppm (2H; quadruplet; $^3J(HH)$ 7 Hz); 1.10 ppm (3H; triplet; $^3J(HH)$ 7 Hz). RMN ¹¹⁹Sn: $\delta(^{119}Sn)(C_6D_6) - 37.4$ ppm. Masse: $m/e = 293$ (10); 291 (55); 235 (65); 179 (100); 177 (20); 121 (34); 59 (20); 31 (20).

(7) *Préparation des alkyltributylstannylcétones*. A une solution éthérée de 0.045 mole de Bu₃SnMgCl (~ 0.8 M) on additionne goutte à goutte, à température ambiante une solution de 0.090 mole d'aldéhyde (soit 5.2 g de propanal ou 4 g d'éthanal) dans 20 ml d'éther. Le milieu réactionnel porté au reflux de l'éther pendant 2 h prend alors une intense coloration jaune. On procède à l'hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium jusqu'à prise en masse du précipité formé. La phase éthérée est transvasée sous atmosphère inerte, séchée, puis après évaporation de l'éther, les produits organostanniques sont distillés dans un appareil à distillation moléculaire (10⁻³ mmHg; 80°C), en évitant toute exposition à l'air. On

* L'astérisque indique des ions chlorés, la valeur entre parenthèses est l'abondance cumulée des ions contenant ³¹Cl et ³⁷Cl.

obtient ainsi la méthyltributylstannylcétone (12.3 g; Rdt. 82%) et l'éthyltributylstannylcétone (12.5 g; Rdt. 80%). Les caractéristiques physico-chimiques de ces composés sont identiques à celles rapportées par Lahournère et Chabeaud [16]; notamment la position de $\nu(\text{C}=\text{O})$ en infrarouge ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$) et les spectres RMN du proton pour lesquels on enregistre des déplacements chimiques significatifs pour les hydrogènes situés en α du carbonyle (spectres enregistrés en produit pur).

$\text{Bu}_3\text{SnCCH}_3$: $\delta(\text{CH}_3)$ 2.26 ppm (3H; singulet; $^3J(\text{SnH})$ 11.5 Hz).

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

$\text{Bu}_3\text{SnCCH}_2\text{CH}_3$: $\delta(\text{CH}_2)$ 2.56 ppm (2H; quadruplet; $^3J(\text{HH})$ 7.3 Hz).

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$

(8) *Spectres électroniques des acyltributylétains.* Les spectres de la méthyltributylstannylcétone et de l'éthyltributylstannylcétone en solution dans l'éther sont enregistrés entre 300 et 500 nm dans une cellule de 3 cm^3 présentant un chemin optique de 1 cm avec des concentrations en organostanniques de l'ordre de 10^{-3} M .

La bande correspondant à la $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle est structurée: on observe nettement 4 raies à 391, 375, 359 et 346 nm, le maximum d'extinction intervenant pour λ 375 nm ($\epsilon \sim 200$) dans le cas de la méthyltributylstannylcétone.

Dans le cas de l'éthyltributylstannylcétone, la bande bien que moins structurée, présente néanmoins 3 raies à 385, 372 et 355 nm; le maximum d'extinction intervenant pour λ 385 nm.

(9) *Spectre électronique de l'intermédiaire réactionnel observé lors de l'hydrolyse de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain.* Dans la cellule utilisée précédemment on place une solution d' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain dans l'éther sec: on ne constate alors aucune absorption au-dessus de 350 nm. Si l'on ajoute dans la cellule quelques gouttes d'acétone humide (contenant 2% d'eau) on voit apparaître une absorption structurée à 4 raies pointées respectivement à 439, 416, 396 et 378 nm (Fig. 1), qui disparaît progressivement en 10 minutes environ. En rajoutant de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain cette absorption réapparaît puis se dissipe progressivement comme précédemment.

(10) *Spectre électronique de l'intermédiaire réactionnel observé lors de l'hydrolyse du diéthoxyméthyltributylétain.* Traitée par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide perchlorique, une solution de diéthoxyméthyltributylétain dans l'éther conduit à une coloration jaune, fugace, caractérisée par un spectre électronique identique à celui observé lors de l'hydrolyse de l' α -chloro α -éthoxyméthyltributylétain (4 raies à 439, 416, 396 et 378 cm^{-1}).

Le devenir du formyltributylétain ainsi obtenu a été étudié dans le cas du traitement par HClO_4 . L'hydrolyse de 20 mmoles de diéthoxyméthyltributylétain (7.86 g) est réalisée en traitant ce composé mélangé à 1 cm^3 d'acétone (homogénéisation du milieu réactionnel) par 2 cm^3 d'une solution aqueuse de HClO_4 à 30%. Le mélange réactionnel se colore instantanément en jaune vif et on recueille 185 cm^3 d'oxyde de carbone. L'analyse des résidus organostanniques après extraction à l'éther permet de caractériser le tributylstannylméthanol grâce à son spectre infrarouge ($\nu(\text{OH})$ à 3450 cm^{-1}) et à son spectre de RMN qui présente notamment un singulet à 3.90 ppm avec les satellites dus à ^{117}Sn et ^{119}Sn ($^2J(\text{SnH})$ 13.5 Hz) conformément aux résultats rapportés par Lahournère, Chabeaud et Valade [16,26].

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Monsieur le Professeur M. Pereyre pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail et à remercier la Société Schering-France pour la fourniture gracieuse de matières premières organostanniques.

Bibliographie

- 1 J.P. Quintard, B. Elissondo et M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) C31.
- 2 J.P. Quintard, B. Elissondo et M. Pereyre, *J. Org. Chem.*, sous presse.
- 3 (a) D. Seyferth, B. Prokai et R.J. Cross, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 169; (b) F.M. Armbrecht, W. Tronich et D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3218. (c) D. Seyferth et F.M. Armbrecht, *ibid.*, 91 (1969) 2616; (d) D. Seyferth et R.L. Lambert, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 31.
- 4 O.M. Nefedov, A.I. D'Yachenko et A.K. Prokof'ev, *Usp. Khim.*, 46 (1977) 1787; *Russian Chem. Rev.*, 46 (1977) 941.
- 5 D.F. Hinckley, J.B. Conn et F.W. Bollinger, *Can. Pat.*, 952 099, 1974.
- 6 C. Furet, C. Servens et M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 423.
- 7 A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, (1948), 616.
- 8 W.J. Monacelli et G.F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1772.
- 9 A.K. Prokof'ev, *Usp. Khim.*, 45 (1976) 1028; *Russian Chem. Rev.*, 45 (1976) 519.
- 10 Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers, IUPAC, Butterworths, London, 1961, p. 644-645.
- 11 J.P. Perchard, *Spectrochimica Acta A*, 26 (1970) 707.
- 12 F. Agolini, S. Klemenko, I.G. Csizmadia et K. Yates, *Spectrochimica Acta A*, 24 (1968) 169.
- 13 H. Bock, H. Alt et H. Seidl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 355.
- 14 G.J.D. Peddle, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 486.
- 15 G.J.D. Peddle, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 139.
- 16 (a) J.C. Lahournère, Thèse Bordeaux, 1973; (b) A. Chabeaud, Thèse Bordeaux, 1972.
- 17 J.P. Quintard et M. Pereyre, *Reviews on Si, Ge, Sn and Pb Compounds*, 4 (1980) 151.
- 18 R. Freeman, H.D.W. Hill et R. Kaptein, *J. Magn. Resonance*, 7 (1972) 327.
- 19 K. Hayashi, J. Iyoda et I. Shiihara, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 81.
- 20 J.C. Lahournère et J. Valade, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) C3.
- 21 H.J. Albert et W.P. Neumann, *Synthesis*, (1980) 942.
- 22 P. Jutzi et O. Lörey, *Phosphorus and Sulfur*, 7 (1979) 203.
- 23 (a) U. Schöllkopf et J. Paust, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2221; (b) W.H. Atwell, D.R. Weyenberg et J.G. Uhlman, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2025.
- 24 J.E. Leibner et J. Jacobus, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 449.
- 25 H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D.H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, 1967.
- 26 J.C. Lahournère et J. Valade, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 270 (1970) 2080.