

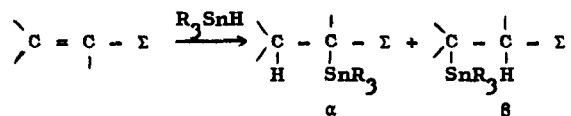
REDUCTION SELECTIVE DE LA PARTIE OLEFINIQUE D'ESTERS
ET DE NITRILES α -ETHYLENIQUES PAR L'INTERMEDIAIRE DES
HYDRURES ORGANOSTANNIQUES

Michel Pereyre, Georges Colin et Jacques Valade

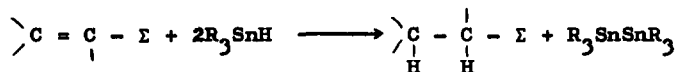
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés
Organiques du Silicium et de l'Etain associé au CNRS
Faculté des Sciences ; 351, Cours de la Libération, 33-Talence, France

(Received in Belgium 2 August 1967)

L'action d'un hydrure organostannique R_3SnH ($R=C_4H_9$ ou C_6H_5) sur un dérivé fonctionnel non saturé $\text{>C=C-}\Sigma$ ($\Sigma=CN$; $-\text{COOR}'$), peut conduire dans le cas général, à la formation de dérivés d'addition α et β stanniques :



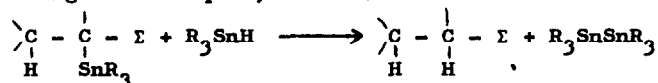
Nous avons montré que, parallèlement, on observe une réduction de la liaison oléfinique, selon le schéma global :



Une telle transformation est à rapprocher de celle que nous avons décrite dans le cas des cétones α -éthyléniques (1).

Les résultats que nous rapportons concernent différents nitriles ou esters α -éthyléniques et les hydrures de tributyl- et de triphényl-étain. Selon les cas, nous avons opéré, soit par simple effet thermique, soit par irradiation ultraviolette. La nature des réactifs, les conditions expérimentales et les rendements en produits de réduction (déterminés par chromatographie en phase gazeuse) sont rassemblés dans le tableau I.

Nous avons montré que, dans les mêmes conditions expérimentales, les dérivés d'addition α -stanniques réagissent avec un faible rendement sur les hydrures organostanniques, selon :

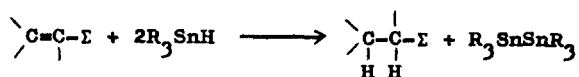


Les isomères β -stanniques sont insensibles à une telle action.

La réaction observée doit donc intervenir en deux étapes : formation de dérivés d'addition α -stanniques suivie d'hydrostannolyse, et nécessite deux molécules d'hydrures organostanniques par molécule insaturée.

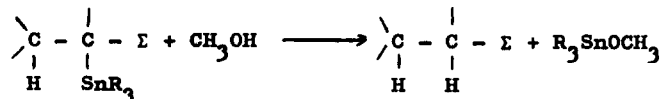
TABLEAU I

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{C} - \Sigma \\ \diagdown \\ \end{array}$	R_3SnH	Conditions	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} - \Sigma \\ \diagdown \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Rdt. %
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	0
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$		7
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$70^\circ-18^{\text{H}}-\text{UV}$		0
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	30
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$		24
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$70^\circ-18^{\text{H}}-\text{UV}$		5
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCN}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CN}$	0
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$		4
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$70^\circ-18^{\text{H}}-\text{UV}$		24
$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$		6
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$70^\circ-18^{\text{H}}-\text{UV}$		0
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	24
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$		22
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$70^\circ-18^{\text{H}}-\text{UV}$		8
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	40
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$150^\circ-5^{\text{H}}$		0
	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$	$70^\circ-18^{\text{H}}-\text{UV}$		18

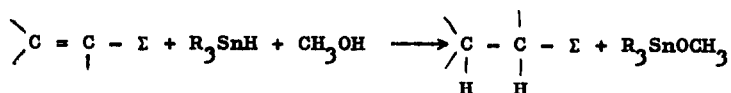


Nous avons d'autre part mis au point un autre mode de réduction à rendement plus élevé qui n'utilise qu'une seule molécule organométallique.

Il a été récemment montré que la formation de dérivés d'addition α -stanniques est favorisée dans un milieu polaire (2) ; de tels dérivés sont généralement fragiles vis-à-vis d'agents protoniques. Nous l'avons en particulier vérifié dans le cas du méthanol :



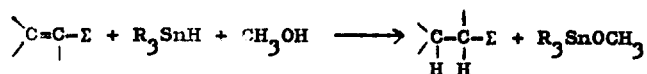
Nous avons mis à profit cette observation et, en utilisant le méthanol comme solvant de la réaction des hydrures organostanniques avec les nitriles et esters α -éthyléniques, nous avons réalisé directement la synthèse puis la scission du dérivé d'addition α -stannique. La réaction globale est donc une réduction sélective, selon le schéma :



Les résultats obtenus dans le cas de l'hydruire de tributylétain sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{E}$	Conditions	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} - \begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{E}$	Rdt. %
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$150^\circ-20^\circ\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	70
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$	$150^\circ-20^\circ\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	90
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCN}$	$150^\circ-20^\circ\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CN}$	4
	$70^\circ-40^\circ\text{H}-\text{UV}$		45
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	$150^\circ-40^\circ\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	26
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$	$150^\circ-20^\circ\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_3$	0
	$70^\circ-18^\circ\text{H}-\text{UV}$		90
$\text{CH}_2=\text{CHGOOC}_2\text{H}_5$	$150^\circ-40^\circ\text{H}$	(3)	26



Il faut noter que les meilleurs rendements de réduction sont obtenus par simple effet thermique, pour des composés oléfiniques qui conduisent de préférence à des dérivés d'addition α -stanniques en présence d'hydrure de tributylétain et sans solvant (c'est le cas des nitriles acrylique et crotonique) (5). Les faibles rendements relevés à partir des acrylates d'éthyle et de méthyle sont dus à la formation de fortes quantités d'esters β -stanniques qui eux ne sont pas scindés par le méthanol. En ce qui concerne le diméthylacrylonitrile et le diméthylacrylate de méthyle, nous avons montré que la formation de dérivés d'addition α -stanniques n'a lieu que sous rayonnement ultraviolet (5) ; ce fait explique sans doute les échecs obtenus en chauffant ces réactifs en présence d'hydrure de tributylétain dans le méthanol, ainsi que, à l'inverse, les bons rendements de réduction en présence de rayons ultraviolets.

En conclusion, nous présentons deux méthodes de réduction sélective des liaisons oléfiniques de nitriles et d'esters α -éthyléniques. La première nécessite l'utilisation de deux molécules d'hydrure organostannique par molécule à réduire et les rendements sont faibles. La seconde, par contre, conduit à de bien meilleurs résultats et son intérêt réside dans le fait qu'une seule molécule de réactif stannique est employée, le second atome d'hydrogène étant fourni par le solvant, en l'occurrence le méthanol.

Nous avons également utilisé avec succès le système hydrure de tributylétain-méthanol avec des cétones α -éthyléniques ; c'est ainsi, entre autres exemples, que nous avons obtenu la menthone (Rdt.91%) à partir de la pulégone et la triméthyl 3,3,5 cyclohexanone (Rdt.57%) à partir de l'isophorone.

Références

- 1- M.Pereyre et J.Valade, C.R.Acad.Sci., 260, 581 (1965) ; M.Pereyre, Thèse Sciences, Bordeaux 1965 ; M.Pereyre et J.Valade, Bull.Soc.Chim. Fr. 1928, (1967).
- 2- A.J.Leusink et J.G.Noltes, Tetrahedron Letters 335, (1966) ; A.J.Leusink, Thèse, Utrecht 1966.
- 3- L'analyse des produits de réaction purement organiques révèle la présence d'acrylates de méthyle et d'éthyle et des propionates de méthyle et d'éthyle. La transestérification, comme nous avons pu le montrer, est due à l'influence catalytique des dérivés alcoystanniques présents dans le milieu(4). Il est nécessaire dans ce cas d'utiliser l'éthanol comme solvant.
- 4- G.Colin, Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux 1967; G.Colin, M.Pereyre et J.Valade, Résultats à paraître.
- 5- M.Pereyre, G.Colin et J.Valade, Bull.Soc.Chim.Fr. en cours de publication.