

DEUTERIATIONS SPECIFIQUES EN α OU EN β DE GROUPES FONCTIONNELS
PAR L'INTERMEDIAIRE DE REACTIFS ORGANOSTANNIQUES

Michel Pereyre 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 de Bordeaux, 351 Cours de la Libération, 33-TALENCE

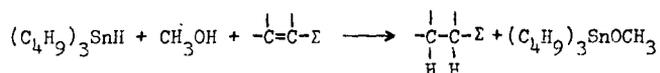
(Received in France 9 December 1968; received in UK for publication 23 December 1968)

L'introduction du deutérium en position bien définie, dans une molécule organique, est un problème délicat mais dont la solution est souvent indispensable lors de l'étude des structures et des mécanismes.

Les propriétés réductrices des deutériures organostanniques ont été récemment mises à profit pour l'obtention de carbures ou d'alcools C-deutériés (1).

Nous rapportons ici quelques monodeutériations spécifiques soit en α , soit en β de fonctions cétones, esters et nitriles ainsi que des dideutériations α β , toutes réalisées par l'intermédiaire de l'hydrure et du deutériure de tributylétain.

Cette méthode découle de l'utilisation de la réaction de réduction de la partie oléfinique d'esters ou de nitriles α -éthyléniques que nous avons récemment proposée (2) :

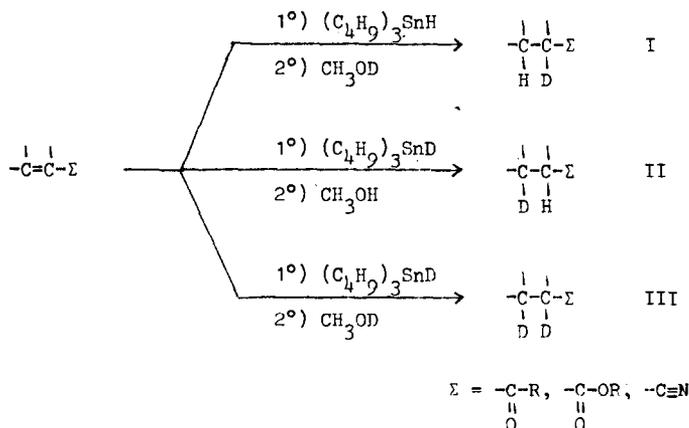


Nous avons montré en effet que cette réduction fait intervenir, dans une première étape, un dérivé fonctionnel α -stannique du type $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C-\varepsilon \\ | \quad | \\ H \quad Sn(C_4H_9)_3 \end{array}$ dont la méthanolyse conduit au dérivé de réduction.

En utilisant successivement les hydrures ou deutériures de tributylétain puis le méthanol ou le méthanol (OD), il est très aisé d'obtenir sélectivement des cétones, esters ou nitriles α deutériés (I), β deutériés (II), ou $\alpha\beta$ dideutériés (III),

* Les auteurs remercient Mademoiselle M-C.SCHOELL pour son assistance technique.

suivant :



Nous avons, par exemple, synthétisé avec des rendements chimiques et des puretés isotopiques très satisfaisants, les composés deutériés suivants :

$(CH_3)_2CHCHDCOCH_3$, $(CH_3)_2CDCH_2COCH_3$ et $(CH_3)_2CDCHDCOCH_3$ à partir de $(CH_3)_2C=CHCOCH_3$

CH_3CH_2CHDCN , CH_3CHDCH_2CN et $CH_3CHDCHDCN$ à partir de $CH_3CH=CHCN$

$(CH_3)_2CHCHDCOOCH_3$, $(CH_3)_2CDCH_2COOCH_3$ et $(CH_3)_2CDCHDCOOCH_3$ à partir de $(CH_3)_2C=CHCOOCH_3$

Les spectres de masse et de RMN sont conformes à ces structures et seront publiés avec les détails expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H.Kuhlein, W.P.Neumann et H.Mohring. *Angew.Chem.int.Ed.*, **7** (6), 455 (1968).
- 2 - M.Pereyre, G.Colin et J.Valade. *Tetrahedron Letters*, **48**, 4805 (1967).