

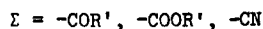
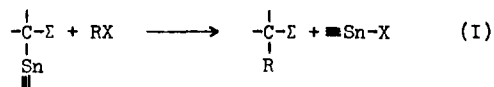
ALKYLATIONS EN α DE GROUPE FONCTIONNELS PAR L'INTERMEDIAIRE
DE REACTIFS ORGANOSTANNIQUES

Michel PEREYRE et Yvon ODIC

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques
du Silicium et de l'Étain Associé au C.N.R.S.
Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, 33-TALENCE

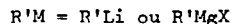
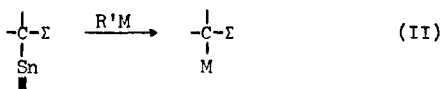
(Received in France 23 December 1968; received in UK for publication 2 January 1969)

Les dérivés organiques fonctionnels possédant un groupe organostannique en α de la fonction ont des propriétés particulières et notamment une remarquable fragilité de la liaison étain-carbone de la chaîne fonctionnelle. Nous avons mis à profit cette réactivité pour réaliser des alkylations en α , suivant (1) :



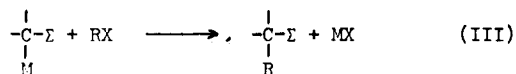
Cependant, les rendements sont en général assez faibles et la méthode limitée aux halogénures d'alkyle les plus réactifs.

Nous avons généralisé l'utilisation de ces molécules organostanniques comme réactifs d'alkylation, en les soumettant, dans un premier stade, à l'action de dérivés organométalliques (organomagnésiens ou organolithiens) qui conduisent à un échange quantitatif de métal, selon :

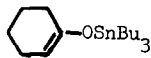


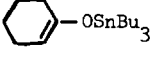


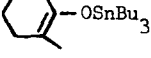


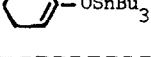



Dans cette équation (II), la représentation du nouveau dérivé organométallique fonctionnel est purement formelle et ne préjuge pas de la position exacte de l'atome de métal (liaison carbone-métal ou hétéroatome-métal).

Dans une seconde phase, et en utilisant des solvants convenablement choisis, il est facile de réaliser l'alkylation :



METHYLATION DE DERIVES FONCTIONNELS PAR L'INTERMEDIAIRE DE COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

(c)	Dérivé organostannique	R'M	Solvant d'alkylation	Monoalkylation (a)	Rdt.	Dialkylation (a)(b)	Rdt.
1	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{COCH}_3$	MeMgI	HMPT	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	33%	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	20% traces
2		MeMgI	HMPT + THF		72%		7%
3		PhLi	DME		58%		5%
4		PhLi	DME		67%		8%
5		MeLi	DME		50%		
6	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{COCH}_3$	MeLi	DME	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	4%	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	10% traces
7	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCOOCH}_3$ SnBu ₃	MeLi	DME	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCOOCH}_3$ CH ₃	65%	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3$	2%
8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCN}$ SnBu ₃	MeLi	DME	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCN}$ CH ₃	60%	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	3%

(a) - Les rendements rapportés sont établis par CPV après distillation.

(b) - On note la présence de très faibles quantités de dérivés de polyalkylation.

(c) - Les manipulations 1,2,3 et 4 sont réalisées en deux temps :

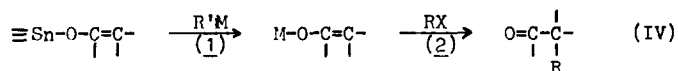
- obtention de l'énolate magnésien ou lithien (équation II, IV₁) ;
- puis addition de l'agent d'alkylation.

- Les manipulations 5,6,7 et 8 correspondent à l'addition de l'organolithien dans le mélange dérivé organostannique-iodure de méthyle-DME.

- On note, seulement dans les essais 5 et 6, l'action de méthyllithium sur les dérivés carbonylés monoalkylés qui diminue fortement le rendement en cétones alkylées.

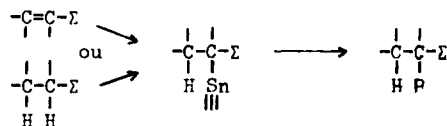
Des rendements en monoalkylation en général très satisfaisants ont été obtenus ; il n'est cependant pas possible d'éliminer entièrement la formation de produits polyalkylés.

Le même schéma réactionnel est applicable au cas des dérivés énoxystanniques qui sont des isomères (O-dérivés) des cétones α -stanniques :



G.STORK et ses collaborateurs, alors que notre travail était en cours, ont tout récemment proposé une séquence identique à partir de dérivés énoxysiliciés (2).

Si l'on note que les dérivés fonctionnels α -stanniques (ainsi que les énoxy-étains) peuvent être synthétisés de différentes manières, en particulier par addition d'un hydrure de triorganoétain sur un dérivé fonctionnel α -éthylénique (3), ou encore directement par substitution d'hydrogènes mobiles (4), on peut considérer que la méthode que nous présentons constitue un mode d'alkylation en α de groupes fonctionnels :



Quelques-uns des résultats obtenus, relatifs à des méthylations, sont consignés dans le tableau.

La généralisation de cette méthode ainsi que les détails expérimentaux feront l'objet d'un mémoire ultérieur.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M.PEREYRE, G.COLIN et J.VALADE, *C.R.Acad.Sci.* 264, 1204 (1967)
- 2 - G.STORK, P.F.HUDRLIK, *J.am.Chem.Soc.* 90, 4464 (1968)
- 3 - M.PEREYRE et J.VALADE, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 1928 (1967)
M.PEREYRE, G.COLIN et J.VALADE, *ibid.*, 3358 (1968)
- 4 - M.PEREYRE, B.BELLEGERDE et J.VALADE, Travaux non publiés.