

ETUDE DE LA REACTION D'OXYDATION D'ALCOOLS PAR VOIE ORGANOSTANNIQUE

JEAN-CLAUDE POMMIER et DANIEL CHEVOLLEAU

Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Reçu le 28 février 1974)

Summary

Organotin alkoxides react with polyhalomethanes under free radical conditions leading to the corresponding carbonyl compounds. Two secondary reactions generally occur, giving an alcohol and polyhalo derivatives of pentane. Investigation of the mechanism showed that the oxidation begins by attack on a hydrogen borne by the alkoxyated carbon, followed by rapid expulsion of the $R_3Sn^\cdot$ radical. The formation of alcohol and polyhalo derivatives of pentane occurs by attack by a $CCl_3^\cdot$ radical either on the tin atom with subsequent elimination of a $RO^\cdot$ free radical or by abstraction of a hydrogen on the β carbon atom of the tributyltin group leading to an olefin which adds a polyhalomethane molecule.

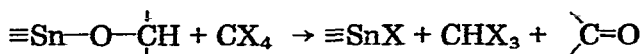
Résumé

Les alcoxyétains réagissent dans des conditions radicalaires avec les polyhalogénométhane pour conduire aux dérivés carbonylés correspondants. Deux réactions secondaires sont généralement observées et concernent la formation d'alcool et de dérivés polyhalogénés du pentane. Le mécanisme de ces différentes réactions a été étudié et les résultats montrent que l'oxydation débute par l'arrachement de l'hydrogène situé sur le carbone alcoxylé et se poursuit par l'expulsion rapide du groupe $R_3Sn^\cdot$ du radical ainsi formé. L'alcool et le dérivé polyhalogéné proviennent de l'attaque d'un radical $CCl_3^\cdot$ soit sur l'étain avec élimination d'un radical $RO^\cdot$, soit sur un hydrogène situé en β de l'étain, ce qui conduit à la formation d'un éthylénique sur lequel le polyhalogénométhane s'additionne.

Introduction

Lors de notre étude des réactions des alcoxyétains avec les dérivés halo-

général, nous avons mis en évidence une réaction d'oxydation de la partie alcoxyliée de la molécule par les polyhalogénométhanés:



Il s'agit d'une réaction radicalaire, catalysée par les ultraviolets ou l'AIBN*, et complètement inhibée par la présence de galvinoxyle. Nous avons, lors d'une communication préliminaire [1], rapporté les premiers résultats obtenus et donné un certain nombre d'exemples.

Il s'agit, en fait d'une nouvelle méthode d'oxydation dont les conditions très douces permettent de la considérer comme concurrente des méthodes plus classiques.

Nous tenterons de préciser le rôle joué par l'étain et le mécanisme de cette réaction, ainsi que celui des processus secondaires qui l'accompagnent.

Résultats et discussion

Nous avons rassemblé dans les Tableaux 1 et 2 les résultats les plus significatifs de notre étude, et nous nous rapporterons à ces bilans réactionnels dans la discussion.

I. Mécanisme de formation des dérivés carbonyles

Au cours d'une communication préliminaire [1], nous avons été amenés à rejeter l'hypothèse, pourtant très vraisemblable, de l'attaque initiale sur

TABLEAU 1

REACTIONS D'OXYDATIONS EFFECTUEES DANS DIVERSES CONDITIONS EXPERIMENTALES A PARTIR DE $\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr}$, $\text{Bu}_3\text{SnO-t-Bu}$ ET $\text{Me}_3\text{SnO-i-Pr}$

Réactifs (proportions)	Conditions	$\text{C}=\text{O}$	ROH	HCCl_3	Bromo-trichloro-pentane	Divers
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{BrCCl}_3$ 1/2	UV, 15 h, 90°C	73	24	107	5	
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{BrCCl}_3$ 1/1	UV, 15 h, 70°C	55	14	55	5.5	
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{BrCCl}_3$ 1/2	UV, 5 h, 80°C	58	42	55		
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{BrCCl}_3$ 1/5	UV, 5 h, 80°C	80	20	82		
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{BrCCl}_3$ 1/2	—, 6 h, 75°C	30	7	28		
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{BrCCl}_3$ 1/2	AIBN, 6 h, 75°C	53	18	87		
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{BrCCl}_3$ 1/2	quinone, 6 h, 75°C	15	82	3		
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{HCCl}_3$ 1/1	UV, 15 h, 80°C	41	21			CH_2Cl_2 (25%)
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{H}_2\text{CCl}_2$ 1/5	UV, 15 h, 80°C	15	14			
$\text{Bu}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{C}_2\text{Cl}_6$ 1/1	UV, 15 h, 70°C	23	55			C_2Cl_4 (45%)
$\text{Bu}_3\text{SnO-t-Bu} + \text{BrCCl}_3$ 1/1	UV, 15 h, 80°C	0	10	46	40	Produits de décomposition du radical t-BuO
$\text{Me}_3\text{SnO-i-Pr} + \text{BrCCl}_3$ 1/1	UV, 15 h, 80°C	57.5	15	72		Me_3SnCl (17%) Me_3SnBr (60%)

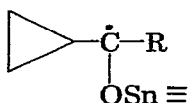
* AIBN = azoisobutyronitrile, PDTB = peroxyde de di-t-butyle.

TABLEAU 2

OXYDATION DE DIVERS ALCOXYETAINS PAR LE BROMOTRICHLOROMETHANE

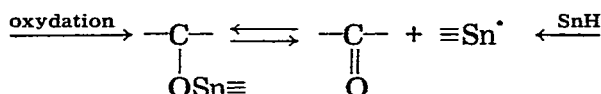
Réactifs (proportions)	Conditions		γ -C=O	ROH	HCCL ₃	Bromotri-chloropentane
Bu ₃ SnO-i-Pr + BrCCl ₃	1/2	UV, 15 h, 80° C	73	24	107	5
Bu ₃ SnOCh + BrCCl ₃	1/1	UV, 15 h, 70° C	70	20	75	5
Bu ₃ SnOCH ₂ Ph + BrCCl ₃	1/1.5	UV, 15 h, 70° C	83			
Bu ₃ SnOC(Me)HPh + BrCCl ₃	1/1.5	UV, 15 h, 70° C	83			
Bu ₃ SnOCHPh ₂ + BrCCl ₃	1/1.5	UV, 15 h, 70° C	74			
Bu ₃ SnOC(Me)H-cyclo-C ₃ H ₅ + BrCCl ₃	1/1.5	UV, 15 h, 70° C	50			
Bu ₃ SnOC(Ph)H-cyclo-C ₃ H ₅ + BrCCl ₃	1/1.5	UV, 15 h, 70° C	76			

l'hydrogène porté par le carbone alcoxylé du fait de l'observation du comportement d'alcoxyétains α -cyclopropaniques. En effet, lors de l'oxydation, le cycle est en majeure partie conservé (Cf. Tableau 2), alors qu'il avait été montré au Laboratoire [2] que lors de l'attaque d'un radical $R_3Sn^\cdot$ sur une cétone cyclopropanique, on assiste à une ouverture complète du cycle. Or, la première étape semblait être la formation d'un radical du type:



L'arrachement radicalaire d'un hydrogène sur un alcoxyétain cyclopropanique conduisant au même intermédiaire, l'obtention, par oxydation de cétones cyclopropaniques, nous avaient fait rejeter l'hypothèse d'un tel mécanisme.

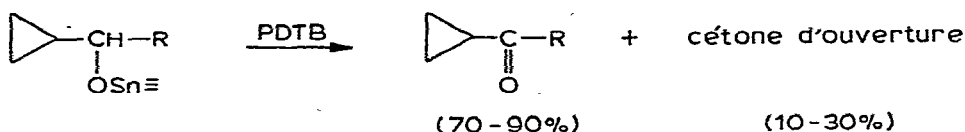
On pouvait cependant se demander si les deux voies conduisant au même intermédiaire, laissent la même possibilité d'évolution à ce radical, en particulier, dans l'hypothèse d'un équilibre entre la cétone et le radical stannique.



En effet, au cours de l'oxydation, les radicaux $R_3Sn^\cdot$ formés sont en présence de BrCCl₃ sur lesquels ils peuvent réagir extrêmement vite, alors que lors de l'addition, aucun élément extérieur ne vient perturber l'établissement de l'équilibre, ce qui permet d'observer l'évolution du radical α -alcoxystannique.

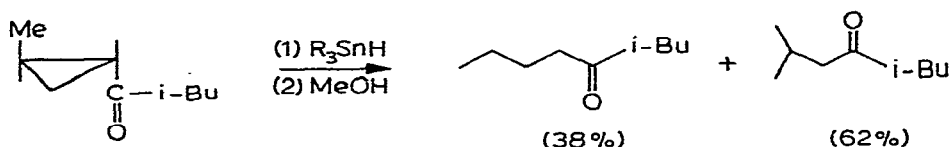
Pour vérifier cette hypothèse, il suffisait de créer par une autre voie, le radical α -cyclopropanique et nous nous sommes adressés à l'action du peroxyde de *t*-butyle sur les alcoxyétains, réaction qui, comme l'ont montré plusieurs auteurs [3,4,5] débute par l'arrachement de l'hydrogène porté par le carbone du groupe alcoxyle.

Nous avons récemment rapporté nos résultats à ce sujet dans une communication préliminaire [6]. La remarque essentielle consiste dans le fait que, quelque soit l'alcoxyétain cyclopropanique utilisé, la majeure partie du produit obtenu est constitué de cétone cyclopropanique:



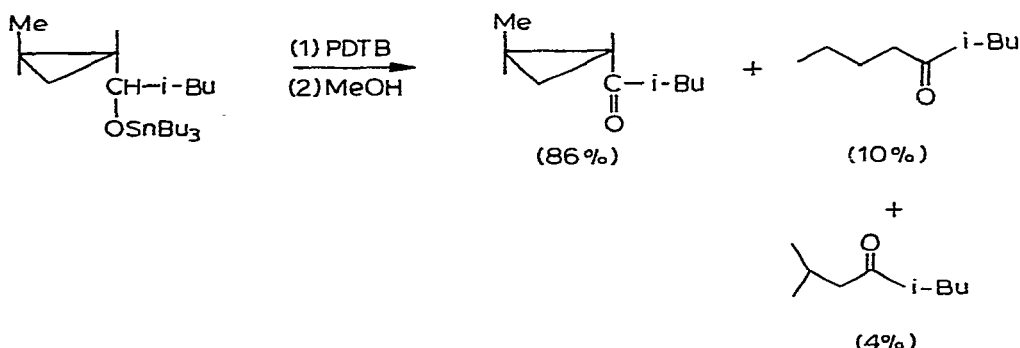
Il semble donc que la formation initiale d'un radical α -cyclopropanique ne soit pas incompatible avec l'observation d'une conservation du cycle.

Une autre information intéressante est fournie par l'observation du pourcentage relatif de cétones d'ouverture obtenue lorsque deux possibilités sont offertes au réactif. Ainsi, la *trans*-isobutyl méthylcyclopropylcétone conduit aux résultats suivants avec Bu_3SnH :



soit, préférentiellement, à la cétone correspondant au moins stable des radicaux intermédiaires [7].

Par contre, avec l'alcoxyétain dérivé et le PDTB, les résultats sont les suivants:



On constate donc une inversion de la proportion de cétone d'ouverture obtenue, ce qui traduit la différence de comportement des radicaux placés dans des conditions d'évolution différentes.

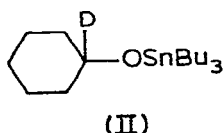
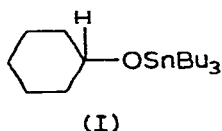
Par ailleurs, une autre indication peut être apportée par l'examen de la réactivité de dérivés porteurs d'un deutérium sur le carbone alcoylé. En effet, comme nous l'avons signalé, l'oxydation est toujours en compétition avec deux réactions secondaires, la formation d'alcool et celle de dérivé polyhalogéné du pentane (résultant d'une attaque radicalaire sur les groupes butyles liés à l'étain). Si l'arrachement de l'hydrogène constitue l'étape déterminante de la réaction, le fait de le remplacer par du deutérium doit défavoriser l'oxydation au profit des réactions secondaires.

C'est bien ce que nous avons observé à propos des deux alcoxyétains I et II et nos résultats sont rapportés dans le Tableau 3.

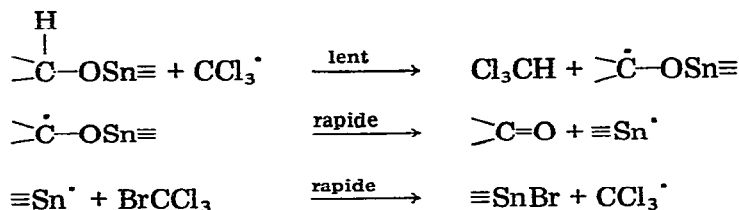
TABLEAU 3

REACTIONS ENTRE LES CYCLOHEXOXY (H ET D) TRIBUTYLETAINS ET LE BROMOTRI-CHLOROMETHANE

Réaction	Cétone (%)	Alcool (%)	Chloroforme (%)	Bromotrichloropentane (%)
I (H)	70	20	75	10
II (D)	14	38	39 (H + D)	18



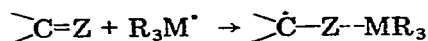
Compte tenu de ces résultats, nous proposons pour l'oxydation le mécanisme suivant:



Ainsi, l'observation de l'oxydation est liée à la rapidité de l'expulsion du radical $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$ sans laquelle d'autres produits (et en particulier des cétones d'ouverture dans le cas de dérivés cyclopropaniques) pourraient être obtenus.

Ceci peut être illustré par la tentative d'oxydation que nous avons effectuée avec un alcoxysilane: la réaction effectuée avec du cyclohexoxytriméthylsilane et du bromotrichlorométhane ne nous a conduit à aucune trace de cyclohexanone mais à des produits très divers tels que du bromure de cyclohexyle, du cyclohexène etc.

Or une étude de la réversibilité de l'attaque radicalaire sur des systèmes insaturés par des radicaux du groupe IV:



$\text{Z} = \text{O}, \text{C}; \text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$

a été effectuée par Jackson [8,9] et ses résultats montrent que les liaisons $\text{Z}-\text{M}$ étant beaucoup plus solides avec le silicium qu'avec l'étain, l'équilibre est extrêmement déplacé vers la droite pour le premier.

De ce fait, lorsque au cours de l'oxydation un hydrogène est arraché au carbone alcoxylé, le radical alcoxysilicié formé a le temps de réagir pour son propre compte et donner des réactions différentes de celles observées en série stannique.

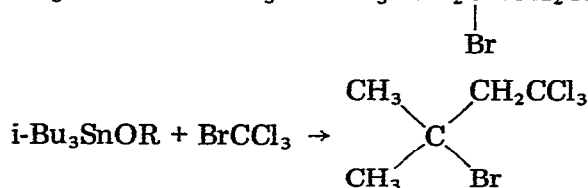
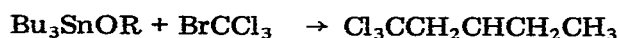
II. Etude des réactions secondaires

Nous allons aborder maintenant l'étude des principales réactions secon-

daïres observées, c'est-à-dire essentiellement la formation de bromotrichloropentane et d'alcool, et nous verrons que l'hypothèse d'une attaque de l'alcoxy-étain par $\cdot\text{CCl}_3$ permet d'expliquer d'une manière satisfaisante les deux processus.

A. Formation de bromotrichloropentane

Une des principales réactions secondaires concerne la formation de bromo-3 trichloro-1,1,1 pentane, lors de l'action du bromotrichlorométhane sur un alcoxytributylétain ou de bromo-3 trichloro-1,1,1 méthyl-3 butane avec un alcoxytriisobutylétain:



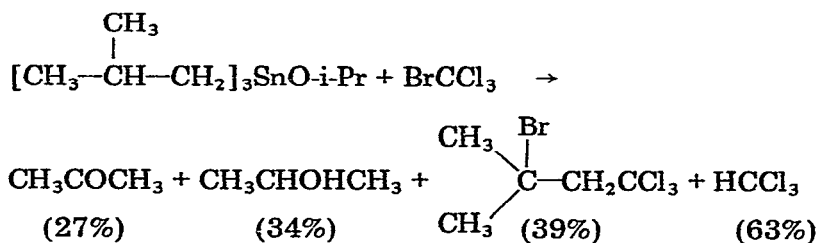
Il s'agit dans ce cas d'une attaque par un radical trichlorométhyle ou alcoxy, d'un hydrogène de la chaîne carbonée liée à l'étain.

Une observation de cette nature avait également été rapportée par Bloodworth [16] lors de la décomposition de peroxyestannyls carbamates dans le tétrachlorure de carbone.

Par ailleurs, Davies a pu montrer par résonance paramagnétique électronique que l'arrachement d'hydrogène sur une chaîne alkyle par un radical alcoxy, s'effectue en α de l'étain [10].

Lorsque un radical trichlorométhyle attaque un tétraalkylétain, Razuvaev et ses collaborateurs ne se prononcent pas sur la position de l'hydrogène enlevé [11,12], ou considèrent qu'il s'agit de celui situé en β de l'étain [13].

Cette hypothèse de formation du radical en β de l'étain par les radicaux trichlorométhyles est en accord avec nos résultats. En effet, nous avons fait réagir (UV, 70°, 15 h) du bromotrichlorométhane sur l'isopropoxytriisobutyl-étain et nous avons obtenu une augmentation très sensible de la proportion de cette réaction secondaire (39% de bromo-3 trichloro-1,1,1 méthyl-3 butane).

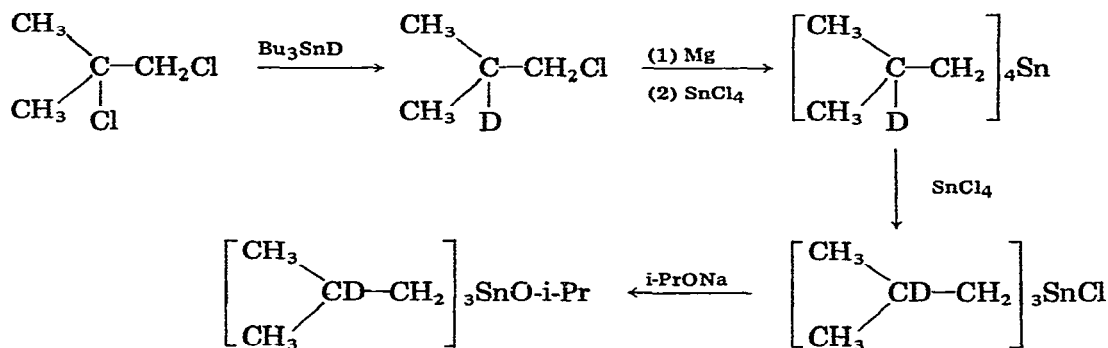


Le fait d'avoir un hydrogène tertiaire, donc plus mobile, a accru considérablement l'attaque des radicaux $\cdot\text{CCl}_3$ sur le groupement alkyle et les rendements en chloroforme et en dérivé tétrahalogéné ont sensiblement augmenté, alors que la compétition entre la formation d'acétone et celle du dérivé halogéné a évolué en défaveur de l'acétone (27%).

Afin d'acquiescer une autre preuve du fait que l'hydrogène arraché par les

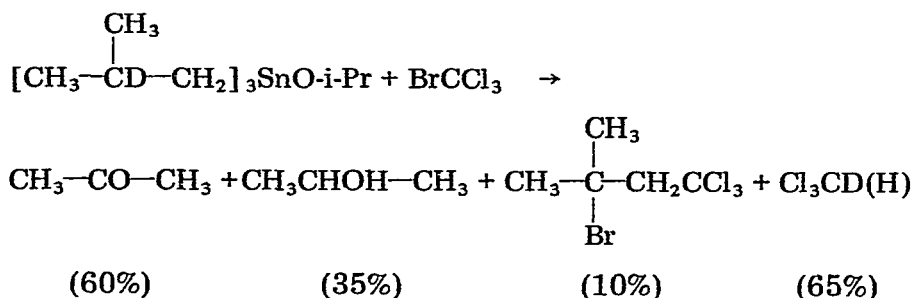
radicaux $\cdot\text{CCl}_3$ est bien celui situé en β de l'étain, nous avons synthétisé le tris-(deutéro-2 méthyl-2 propyl) isopropoxyétain et l'avons mis à réagir avec le bromotrichlorométhane.

La voie de synthèse choisie a été la suivante:



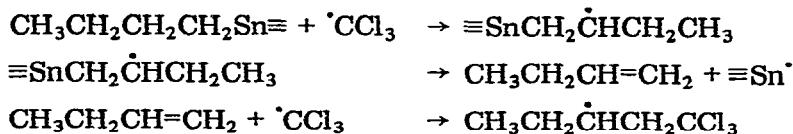
La réaction initiale utilise la propriété qu'avec les dérivés 1,2-dichlorés, on obtient une réduction et non pas une élimination (ce qui est le cas pour les dibromés) [14], et que d'autre part, la sélectivité de la réduction par Sn-H (ou D) est très élevée ce qui permet la réduction du seul chlore tertiaire.

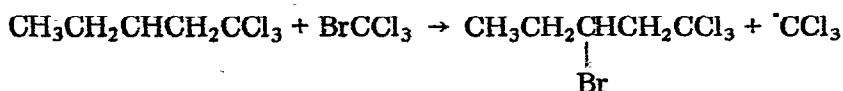
La réaction du composé deutérié avec le bromotrichlorométhane a été conduite de la manière habituelle (UV, 70°C , 15 h), et les résultats sont les suivants:



On constate tout d'abord que le rendement en acétone est augmenté par rapport à l'expérience précédente. D'autre part, le chloroforme est constitué d'un mélange de CHCl_3 et de CDCl_3 , identifié grâce à son spectre infrarouge ($\nu(\text{CDCl}_3)$ 908 cm^{-1}) [15]. La présence de chloroforme D confirme donc l'arrachement de l'hydrogène en β de l'étain par les radicaux trichlorométhyles. D'autre part, nous n'observons pas la formation d'isopropanol-d, ce qui ne va pas à l'encontre de l'hypothèse de Davies selon laquelle c'est l'hydrogène en α de l'étain qui est arraché par un radical alcoxy.

Le départ de l'hydrogène en β de l'étain conduit donc à l'élimination de l'alcène et à la formation d'un radical $\text{R}_3\text{Sn}\cdot$:



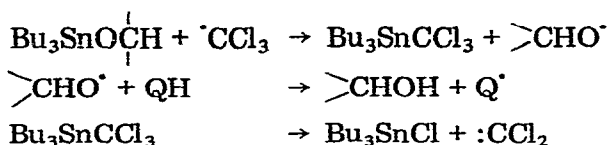


Nous avons essayé de mettre en évidence l'éthylénique formé, mais nous n'avons pu y parvenir. Cette observation rejoint celle de Razuvaev qui a bien observé, lors de l'action radicalaire du tétrachlorure de carbone sur du tétraéthylétain, la formation du composé d'addition sur l'éthylène, c'est-à-dire du tétrachloro-1,1,1,3 propane, mais seulement quelques traces de l'alcène [11, 12]. Notre cas est similaire et il est donc logique que nous n'ayons pas pu observer de dégagement gazeux.

B. Formation d'alcool

Le mécanisme de formation de la fonction carbonyle par arrachement de l'hydrogène en α de la fonction alcoyle est satisfaisant, mais il n'explique pas la formation de l'alcool correspondant, laquelle intervient avec des rendements variables selon les cas. Nous avons donc effectué un certain nombre d'expériences destinées à rechercher le mécanisme de cette réaction secondaire.

On pouvait cependant penser que le radical trichlorométhyle était à l'origine de cette réaction, et en particulier, selon une séquence du type suivant:



Ce processus implique donc que l'attaque du radical trichlorométhyle se produise sur l'étain, ce qui a priori n'est pas à rejeter connaissant l'aptitude de l'étain à accepter une attaque de ce type. Il se formerait donc du trichlorométhyltributylétain, dont la décomposition [17-20] conduit à un chlorure organostannique et du dichlorocarbène ce qui entraîne, dans nos conditions, une augmentation des résidus.

Pour étayer cette hypothèse, il aurait fallu pouvoir vérifier la présence de chlorure de tributylétain, en mélange avec du bromure de tributylétain. Ces deux composés sont très difficiles à séparer car leurs points d'ébullition sont semblables et ne sont pas séparés par les colonnes courantes en chromatographie en phase gazeuse. Nous avons donc été amenés à travailler en série triméthylée, car le chlorure et le bromure de triméthylétain sont facilement séparables et dosables par la technique précédente.

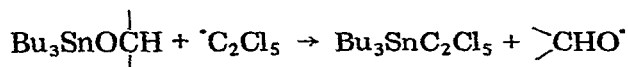
Action du bromotrichlorométhane sur l'isopropoxytriméthylétain. Nous avons donc mené la réaction avec le bromotrichlorométhane et l'isopropoxytriméthylétain (UV, 75°C, 15 h), et nous avons obtenu les produits suivants: acétone (58%), isopropanol (15%), chloroforme (71%), bromotrichlorométhane, chlorure de triméthylétain (17%), bromure de triméthylétain (60%) et résidu.

Nous voyons que, en accord avec le mécanisme envisagé, la quantité de chlorure de triméthylétain est identique à celle de l'alcool, celle de bromure de triméthylétain à celle de cétone.

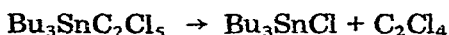
Action de l'hexachloroéthane sur l'isopropoxytributylétain. Une seconde réaction permet de mettre en évidence la formation d'un tel intermédiaire,

parallèlement à celle de l'alcool. Il s'agit de la réaction entre l'isopropoxytributyl-étain et l'hexachloroéthane.

Dans ce cas, le transfert de la chaîne est assumé par les radicaux penta-chloroéthyles et dans l'hypothèse précédente, il y a formation de pentachloro-éthyltributylétain:



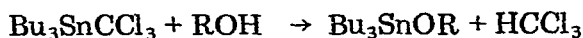
Ce composé n'est pas stable et se décompose en tétrachloroéthylène facile à identifier et chlorure de tributylétain:



Nous avons donc réalisé la réaction entre l'hexachloroéthane et l'isopropoxy tributylétain (UV, 15 h, 70°C), et nous avons obtenu les résultats suivants: acétone (23%), isopropanol (55%) et tétrachloroéthylène (45%).

La formation de quantités à peu près équivalentes d'alcool et de tétra-chloroéthylène apporte un argument de plus en faveur du mécanisme proposé.

Il faut cependant remarquer que, dans le cas général, et comme nous l'avons vérifié, l'alcool formé est susceptible de réagir à nouveau sur le trichloro-méthyltributylétain:

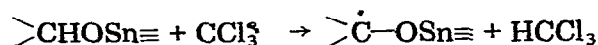


Ceci entraîne une augmentation de la proportion de chloroforme, ce que nous avons effectivement constaté dans certains cas.

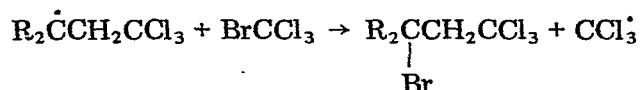
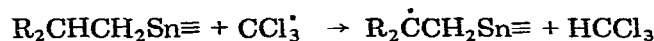
Conclusion

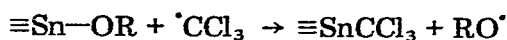
Nous pouvons résumer les différentes hypothèses de mécanisme que nous formulons pour les réactions du bromotrichlorométhane avec les alcoxyétains:

oxydation



formation de dérivés tétrahalogénés



formation d'alcool**Partie expérimentale**

Les alcoxyétains ont été obtenus par les méthodes classiques (réaction entre l'oxyde de tributylétain et, soit un carbonate d'alkyle [21], soit un alcool [22] ou transestérification à partir du méthoxytributylétain [23]), ou réaction entre le chlorure de tributylétain et un alcoolate de sodium [24].

D'une manière générale, les réactions sont conduites avec les quantités données d'alcoxyétains et de bromotrichlorométhane dans un ballon en pyrex et, soit avec une lampe HPK 125 Philips, soit avec la quantité indiquée d'AIBN.

Réaction entre le bromotrichlorométhane et l'isopropoxytributylétain

Nous donnerons l'exemple d'une réaction type, le processus expérimental se répétant dans les mêmes conditions dans tous les cas.

Un mélange de 15.4 g d'isopropoxytributylétain (0.044 mole) et de 8.8 g de bromotrichlorométhane (0.044 mole) est placé pendant 15 h sous irradiation ultraviolette dans un ballon en pyrex, à environ 20 cm au-dessus de la lampe (HPK 125 Philips), ce qui assure une température d'environ 60°C.

Puis les produits de la réaction sont distillés sous 30 mm de mercure, on recueille dans un piège acétone-carboglace, 4.6 g d'un mélange qui dosé par chromatographie en phase gazeuse et par résonance magnétique nucléaire, se révèle constitué d'acétone, d'isopropanol et de chloroforme avec des rendements respectifs de 52, 13.5 et 55.5%.

Ensuite, 0.60 g distille à 40°C, sous 0.5 mm de mercure; il s'agit de bromo-3 trichloro-1,1,1 pentane, identifié par son spectre de résonance magnétique nucléaire et spectrométrie de masse.

Puis, toujours sous 0.5 mm de mercure, on distille alors un liquide (Eb 100°C/0.5 mm) qui s'avère être un mélange d'isopropoxytributylétain et d'halogénure de tributylétain.

Il rest 2 g de produits non distillables.

Isopropoxytris(deutéro-2 méthyl-2 propyl)étain

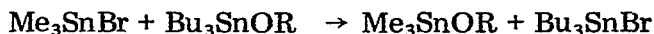
Le chloro-1 deutéro-2 méthyl-2 propane a été préparé par réduction sélective [25] (75°C, sans initiation radicalaire, en suivant par spectrographie de résonance magnétique nucléaire l'avancement de la réaction) du dichloro-1,2 isobutane par du deutériure de tributylétain [26].

On prépare ensuite le dérivé tétraalkylé de l'étain par voie magnésienne, puis par redistribution [27] avec SnCl_4 , on obtient l'halogénure de trialkylétain, lequel traité par l'isopropylate de sodium dans l'isopropanol conduit à l'isopropoxytris(deutéro-2 méthyl-2 propyl) étain.

* Ce processus n'est peut être pas le seul responsable de l'apparition d'alcool. En effet, il est difficile d'écarter totalement l'hypothèse d'une hydrolyse accidentelle du milieu, pouvant intervenir pour une faible part dans le pourcentage d'alcool observé.

Isopropoxytriméthylétain

L'isopropoxytriméthylétain a été préparé selon la réaction d'échange mise en évidence par Pijselman et Pereyre [28]:



Les alcoxytriméthylétains sont obtenus par distillation. Ils constituent la fraction la plus légère du milieu.

Deutéro-1 cyclohexoxytributylétain

Nous avons opéré dans ce cas une addition radicalaire de deutériure de tributylétain sur la double liaison du carbonyle de la cyclohexanone [30].

Réaction entre le bromotrichlorométhane et les cyclohexoxytributylétains

Nous avons mené parallèlement deux manipulations sous rayonnement ultraviolet, pendant 15 h à 80°C, entre le bromotrichlorométhane et, d'une part le cyclohexoxytributylétain et, d'autre part, le deutéro-1 cyclohexoxytributylétain.

Réaction entre le cyclopropyl-1 éthoxytributylétain et le peroxyde de t-butyle

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et isolé de l'atmosphère par une colonne à chlorure de calcium, nous avons placé 0.525 g de cyclopropyl-1 éthoxytributylétain (0.0014 mole) et 0.126 g de peroxyde de t-butyle (0.00086 mole). Le ballon est immergé dans un bain d'huile thermostaté à 140°C pendant 5 h.

Un dosage chromatographique effectué sur une colonne carbowax permet d'évaluer à 80/20 le rapport de cyclopropylméthylcétone/méthylpropylcétone.

Réaction du peroxyde de t-butyle sur le trans-(méthyl-2 cyclopropyl)-1 méthyl-3 butoxytributylétain

Le mélange des deux produits en quantités stœchiométriques est porté à 120°C pendant 15 h en tube scellé. Après méthanolyse du milieu, le dosage est effectué par chromatographie en phase gazeuse.

Réaction entre le cyclohexoxytriméthylsilane et le bromotrichlorométhane

Un mélange de 6 g de cyclohexoxytriméthylsilane (0.032 mole) et de 7 g de bromotrichlorométhane (0.035 mole) est irradié 15 h à 60°C. La distillation sous 30 mm de mercure donne les résultats suivants: dans le piège, on recueille 4.85 g d'un mélange de bromotrichlorométhane, chloroforme et bromotriméthylsilane; il distille (Eb. 65–70°C/30 mm) 3.0 g d'un mélange constitué de 1.15 g de cyclohexanol (33%) et 1.10 g de bromure de cyclohexyle (plus un peu de chlorure), 0.12 g d'eau, 0.35 g de cyclohexoxytriméthylsilane et 0.25 g de cyclohexène; il reste 1.1 g de résidu.

Action du bromotrichlorométhane sur l'isopropoxytriisobutylétain

5 g d'isopropoxytriisobutylétain (0.0143 mole) et 2.8 g de bromotrichlorométhane (0.0141 mole) ont été irradiés pendant 15 h à 70°C.

Action du bromotrichlorométhane sur l'isopropoxytris(deutéro-2 isobutyl)étain

Dans les mêmes conditions, que la manipulation précédente, nous avons mis à réagir: 8.2 g d'isopropoxytris(deutéro-2 méthyl-2 propyl)étain (0.0233 mole) et 4.7 g de bromotrichlorométhane (0.0237 mole).

Sous 30 mm de mercure, nous avons recueilli dans le piège 3.0 g d'un mélange qui a été dosé par chromatographie en phase gazeuse.

Sous 0.1 mm de mercure, nous avons séparé 0.6 g de bromo-3 trichloro-1,1,1 méthyl-3 butane de 6.7 g d'halogénure stannique. Il reste 1.5 g de résidus non distillables.

L'étude de la fraction légère par spectrographie de masse nous a montré l'absence d'isopropanol-*d* et la présence de chloroforme D confirmée par spectrographie infrarouge.

Action du bromotrichlorométhane sur l'isopropoxytriméthylétain

Un mélange de 10.5 g d'isopropoxytriméthylétain (0.047 mole) et de 9.35 g de bromotrichlorométhane (0.047 mole) est irradié 15 h à 75°C.

Remerciements

Nous remercions Messieurs M. Pereyre et J.Y. Godet pour leur collaboration dans l'étude des cétones cyclopropaniques et Monsieur le Professeur A.G. Davies pour ses suggestions et commentaires.

Bibliographie

- 1 J.C. Pommier, M. Ratier et D. Chevolleau, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1971) C59.
- 2 M. Pereyre et J.Y. Godet, *Tetrahedron Lett.*, **42** (1970) 3653.
- 3 P.J. Krusic et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6161.
- 4 A.G. Davies, B.P. Roberts et J.G. Scaiano, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) C55.
- 5 H. Hillgartner, B. Schroeder et W.P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) C83.
- 6 J.Y. Godet, M. Pereyre, J.C. Pommier et D. Chevolleau, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) C15.
- 7 J.Y. Godet et M. Pereyre, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273** (1971) 1183.
- 8 R.A. Jackson, *Advan. Free-radicals Chem.*, **3** (1969) 231.
- 9 R.A. Jackson, *Chem. Soc. Spec. Publ.*, **24** (1970) 295.
- 10 A.G. Davies, B.P. Roberts et J.C. Scaiano, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) C55.
- 11 G.A. Razuvaev, N.S. Vyazankin, E.N. Gladyshev et I.A. Boradavko, *Zh. Obsch. Khim.*, **32** (1962) 2154; *J. Gen. Chem., USSR*, **32** (1962) 2123.
- 12 N.S. Vyazankin, T.N. Brevnova et G.A. Razuvaev, *Zh. Obsch. Khim.*, **37** (1967) 204; *J. Gen. Chem., USSR*, **37** (1967) 187.
- 13 G.A. Razuvaev et N.S. Vyazankin, *Dokl. Akad. Nauk, USSR*, **145** (1962) 347.
- 14 R.J. Strunk, *Diss. Abstr. B*, **29** (1969) 3689; H.G. Kuivila et L.W. Menapace, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 2165.
- 15 G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra*, Van Nostrand, New York, 1956.
- 16 A.J. Bloodworth, *J. Chem. Soc. (C)*, (1968) 2380.
- 17 A.G. Davies et T.N. Mitchell, *J. Chem. Soc. (C)*, (1969) 1896.
- 18 D. Seyferth, B. Prokai et R.J. Cross, *J. Organometal. Chem.*, **13** (1968) 169.
- 19 D. Seyferth et F.M. Armbrecht, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2616.
- 20 D. Seyferth, F.M. Armbrecht, Jr., B. Prokai et R.J. Cross, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 573.
- 21 A.G. Davies, P.R. Palan et S.C. Vasishtha, *Chem. Ind.*, **6** (1967) 299.
- 22 G.P. Mack et E. Parker, *U.S.P.* 2727917, *Chem. Abstr.*, **50** (1956) 10961.
- 23 J. Valade et M. Pereyre, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **254** (1962) 3693.
- 24 G.P. Mack, *Brevet Américain no. 2.745.820*; *Chem. Abstr.*, **51** (1957) 6219.
- 25 H.G. Kuivila, L.M. Menapace et C.G. Varner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 3584.
- 26 J.C. Lahoumère et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, **22** (1970) C3.
- 27 K.A. Kocheskov, M.M. Nad et A.P. Alexandrov, *Ber.*, **67** (1934) 1343.
- 28 J. Fijssels et M. Pereyre, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **274** (1972) 1583.
- 29 R. Calas, J. Valade et J.C. Pommier, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **255** (1962) 1450.
- 30 K. Kulheim, W.P. Neumann et H. Mohring, *Angew. Chem.*, **7** (1968) 455.