

# Double stannylation d'un sulfure propargylique par l'hydrure de tributyletain en presence de thiol

Marie-Pierre Lambert et Max Ratier

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, URA 35 CNRS, Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

Jean-Georges Duboudin

Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

Michel Pétraud

Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques, Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

(Reçu le 19 mai 1993; révisé le 16 juillet 1993)

## Abstract

In the presence of small amounts of *p*-thiocresol, hydrostannylation of propargyl *p*-tolyl sulfide promotes the unexpected formation of (*Z*)-1,2-bis(organostannylolefin instead of yielding normal addition products. The application of a non-refocusing INEPT pulse sequence in  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectroscopy allows the determination of its stereochemistry by comparison of observed patterns with calculated spectra.

## Résumé

En présence d'une faible quantité de *p*-thiocrésol, l'hydrostannation du sulfure de propargyle et de *p*-tolyle conduit à la formation inattendue du bis-(1,2-tributylstannylolefin (*Z*), à la place des produits d'addition attendus. La stéréochimie est déterminée à l'aide d'une séquence "INEPT non-refocalisé" en RMN  $^{119}\text{Sn}$  par comparaison des spectres expérimentaux par rapport à des spectres calculés.

*Key words:* Hydrostannylation; Nuclear magnetic resonance; INEPT; Propargyl sulfides

## 1. Introduction

La réaction d'hydrostannation des doubles ou triples liaisons carbone-carbone est une réaction classique de préparation de dérivés fonctionnalisés de l'étain [1]. En particulier, l'hydrostannation des alcynes a longtemps constitué une voie d'accès privilégiée aux dérivés stanniques vinyliques dont l'aptitude au transfert de l'insaturation sur d'autres atomes présente un grand intérêt en synthèse organique. D'une manière générale, la distribution des produits d'hydrostannation est liée à

la nature électronique des substituants portés par l'alcyne et aux conditions expérimentales [2].

Ainsi, les composés acétyléniques monosubstitués portant des substituants fortement électroattracteurs conduisent principalement aux adduits  $\alpha$  par l'intermédiaire d'un mécanisme de type ionique [3], alors que des substituants de nature électrodonneurs ou faiblement électroattracteurs orientent la réaction vers la formation des adduits  $\beta$  (*E/Z*) par l'intermédiaire d'un mécanisme de nature radicalaire [4]. En revanche, si les réactions catalysées par des métaux de transition ( $\text{Pd}^0$ , Rh, Mo) [5] se font avec un haut degré de stéréosélectivité (syn addition), leur régiochimie est

Correspondence to: Dr. M. Ratier.

conditionnée par le mode d'intervention du substituant porté par l'alcyne (en palladium notamment). Si le substituant intervient par son effet électroattracteur, la régiosélectivité est généralement excellente en faveur de l'adduit  $\alpha$ . Par contre, si le substituant intervient par son encombrement stérique, les réactions catalytiques s'avèrent souvent moins régiosélectives que leurs homologues radicalaires [6]. D'autre part, alors que l'hydrure de tributylétain s'additionne sur les alcools [7] et les éthers [8] propargyliques, la réaction d'hydrostannation n'est pas observée avec certains sulfures propargyliques qui subissent une réaction d'addition/élimination, avec formation de stannylallène [9]. Cette réaction de désulfuration constitue une méthode de préparation particulièrement attrayante de ce composé [10].

## 2. Résultats et discussion

Pour notre part, nous avons voulu utiliser cette méthode à partir du sulfure de propargyle et de paratolylole. Nous avons alors observé que si l'action de l'hydrure de tributylétain sur ce sulfure conduit effectivement à l'allène stannique attendu **I**, ce composé est toujours accompagné de quantités plus ou moins importantes d'hexabutyldiétain et du produit d'addition  $\beta$  **III** (l'adduit  $\alpha$  ne se forme pas). En outre, nous avons mis en évidence la présence inattendue du diétain vinylique **II** de configuration *Z* (Schéma 1).

Après plusieurs tentatives infructueuses d'obtention du stannylallène avec des rendements convenables—la simple modification des conditions expérimentales ne conduisant qu'à des proportions relatives différentes du mélange des composés **I**, **II** et **III** (isomère *E*) et du taux global de transformation—nous avons observé une évolution significative de la sélectivité de la réaction essentiellement liée à la pureté du sulfure propargylique, préparé de manière classique par action d'un thiolate alcalin sur un bromure propargylique [11]. En effet, les réactions effectuées à partir d'échantillons de sulfure propargylique de différentes origines, ne conduisent pas à des résultats reproductibles. Ces échantillons, qui contiennent des traces plus ou moins importantes de thiol conduisent systématiquement à des mélanges des composés **I**, **II** et **III** dans lesquels l'allène **I**, toujours majoritaire, est présent dans des propor-

tions qui varient en fonction de la nature de la catalyse (AIBN, UV) et de la température. Ainsi, au départ d'un échantillon de sulfure de propargyle et de paratolylole purifié par distillations successives, le stannylallène a été obtenu, dans le meilleurs des cas, avec un rendement de 60% à partir de quantités stoechiométriques d'hydrure de tributylétain et de sulfure, par catalyse AIBN à 80°C pendant 12 h ou irradiation ultraviolette. Néanmoins, nous n'avons jamais pu inhiber totalement la formation des composés **II** et **III** (**I/II/III** = 60/15/25).

L'absence de produit d'addition  $\alpha$  dans toutes ces expériences a été vérifiée. Ce régioisomère a pu être préparé avec un rendement proche de 80% par catalyse au palladium de la réaction d'hydrostannation, bien que ce type de catalyse soit généralement décrit pour conduire à des rapports  $\alpha/\beta$  peu satisfaisants [6].

Ces constatations préliminaires nous ont amenés à déterminer les conditions expérimentales favorables à la formation du bis-(1,2-tributylstannyl)-3 paratolythiopropène **Z** (**II**). Signalons que le potentiel synthétique de composés analogues, obtenus par addition catalysée ( $\text{Pd}^0$ ) d'un distannane sur un alcyne, a été récemment mis en évidence par Mitchell *et al.* [12].

Dans les conditions précédentes (AIBN, 80°C), le dopage du sulfure propargylique par une très faible quantité de *p*-thiocrésol entraîne une modification importante de la sélectivité en composé **II** (**I/II/III** = 40/40/20). Dans ces conditions expérimentales, si l'addition de quantités plus importantes de *p*-thiocrésol ne modifie pas de façon sensible les pourcentages relatifs, par contre le recours à un excès d'hydrure d'étain (2.5–3 équivalents) oriente la réaction vers la formation préférentielle du diétain vinylique **II** (**I/II/III** = 25/60/15).

Une étude des effets de la température sur la sélectivité de la réaction montre qu'à une diminution de la température correspond une augmentation significative de la sélectivité en composé **II**, le meilleur résultat étant obtenu à température ambiante. En effet, le distannane vinylique est obtenu de façon quasi-univoque après 12 h d'agitation à 25°C d'un mélange de sulfure propargylique et d'un excès d'hydrure d'étain, en présence de *p*-thiocrésol [**I/II/III** = 0/90/10]. Ce composé est ensuite facilement purifié par chromatographie sur colonne de Florisil (Rdt ~ 80/85%).

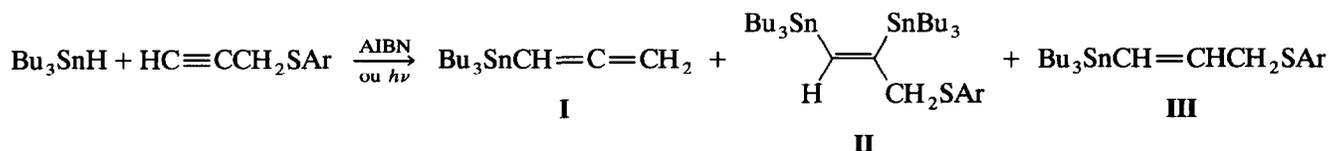


Schéma 1.

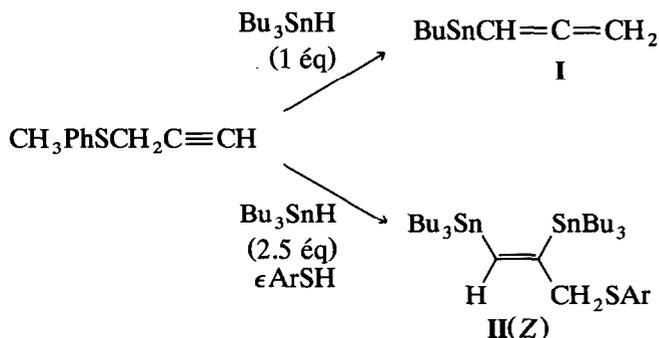


Schéma 2.

Dans ces conditions expérimentales, aucune réaction n'est observée par remplacement de l'hydruire d'étain par de l'hexabutyldiétain.

Alors que l'étape clé du mécanisme de formation de l'allène proposé par Ueno [9] consiste en l'élimination d'un radical thiyle à partir d'un adduit initial, l'observation précédente semble indiquer le caractère non radicalaire de la formation de **II**, le *p*-thiocrésol jouant vraisemblablement un rôle d'inhibiteur de réaction radicalaire. En effet, la formation à température ambiante des radicaux stannyle par le triéthylborane selon la méthode d'Oshima *et al.* [13], conduit préférentiellement à l'allène **I** avec un taux de transformation voisin de 70%. Ainsi, au départ du même substrat, la réaction peut être orientée soit vers la formation du stannylallène, soit vers celle du diétain vinylique **II**. Toutefois, le passage par un thiolate stannique intermédiaire, formé *in situ* par action de l'hydruire d'étain sur le thiol [14] paraît pouvoir être écarté, dans la mesure où le remplacement du thiol par  $\text{Bu}_3\text{SnSPhCH}_3$  préparé par une autre voie ne catalyse pas la formation de **II**. De plus, la présence du noyau aromatique est nécessaire à l'apparition du composé **II** qui ne se forme pas quand on remplace le groupement *p*-tolyle par un substituant alkyle ou cyclohexyle.

### 2.1. Etude structurale du composé **II** par RMN $^{119}\text{Sn}$

Le développement des techniques multi-impulsionnelles de type "echo de spins" ou "INEPT", a permis la résolution de nombreux problèmes analytiques en chimie de l'étain. Toutefois, ces séquences habituellement utilisées ne conduisent qu'à des spectres découplés avec perte de toute information sur les constantes de couplage  $^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$ . Ces valeurs sont pourtant de première importance en analyse structurale. Dans une première approche du problème nous avons récemment proposé l'utilisation d'une séquence "INEPT non-refocalisé" permettant une détermination des constantes de couplage  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  par comparaison des spectres expérimentaux avec des spectres théoriques [15]. Nous avons voulu appliquer cette méthode à la

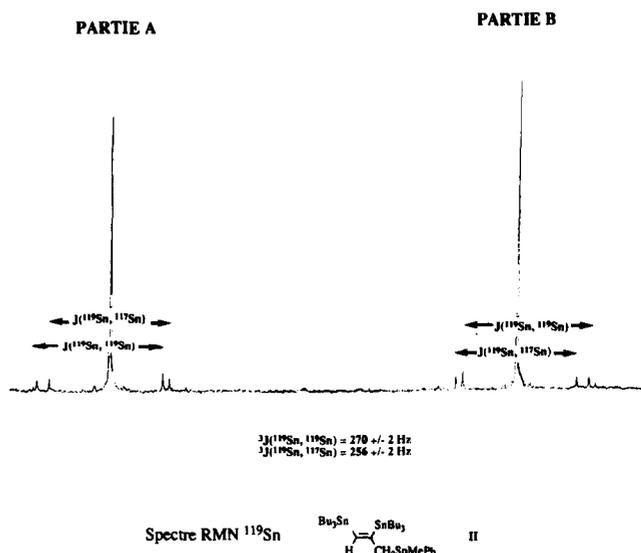


Fig. 1.

détermination de la configuration du diétain vinylique **II**.

Le spectre de RMN  $^{119}\text{Sn}$  entièrement découplé de ce composé est caractérisé par deux signaux (Fig. 1) situés respectivement à  $-54,1$  (partie A du spectre) et à  $-65,8$  ppm (partie B du spectre), d'intensités voisines. Les satellites observés de part et d'autre de ces signaux sont caractéristiques de couplages  $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$  et  $^{119}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}$ , provenant de la présence de deux atomes d'étains non équivalents sur la même molécule.

Afin d'attribuer les déplacements chimiques à ces deux atomes et de déterminer leurs différentes constantes de couplage  $^1J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ , nous avons enregistré un spectre couplé obtenu par la séquence "INEPT non-refocalisé" (Fig. 2).

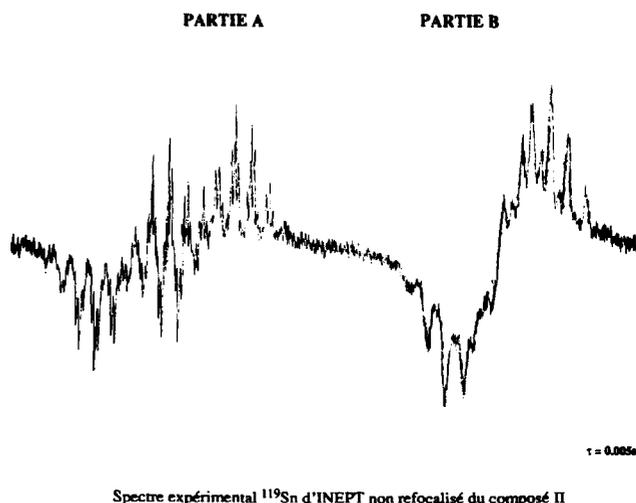
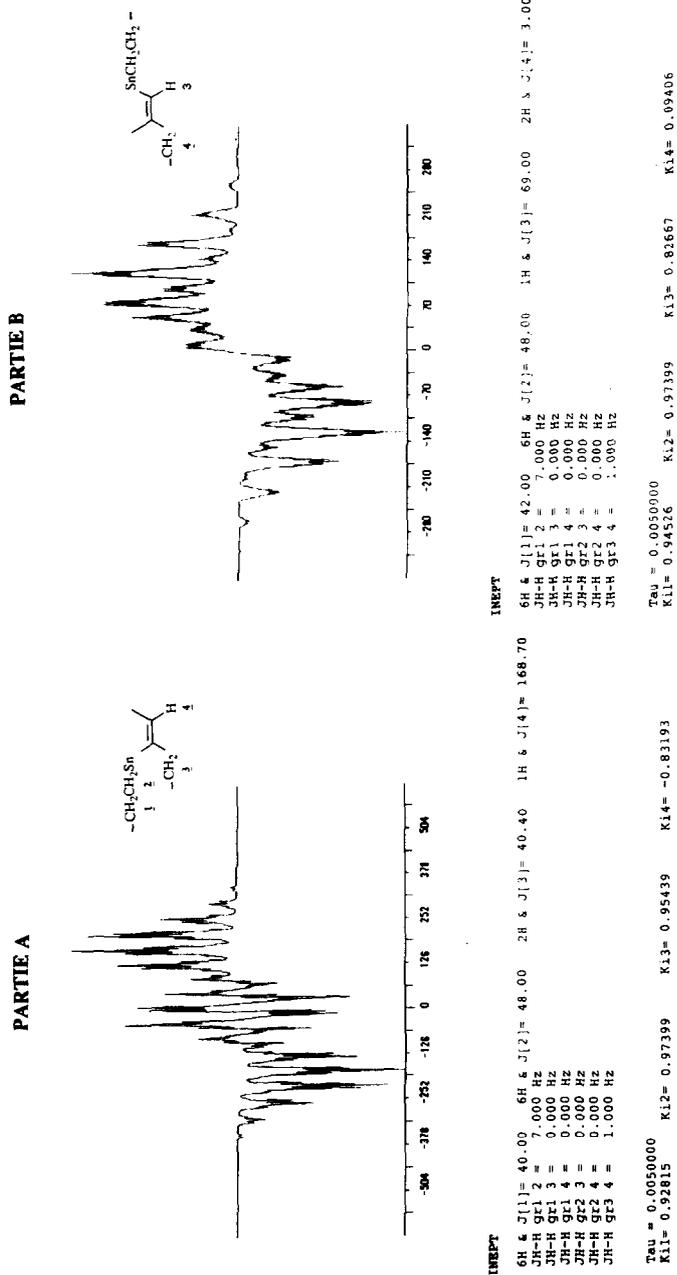


Fig. 2.



Spectre simulé <sup>119</sup>Sn d'INEPT non refocalisé du composé II

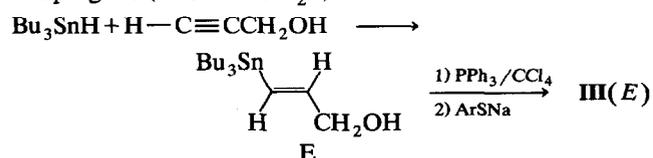
Fig. 3.

Les spectres théoriques sont représentés Fig. 3 avec les valeurs des paramètres utilisés dans le programme de calcul. Certaines constantes de couplage  ${}^nJ({}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H})$  directement lisibles à partir du spectre  ${}^1\text{H}$  à 250 MHz, ainsi que les valeurs estimées des autres constantes sont introduites et modifiées automatiquement par incrémentations successives jusqu'à obtention d'une bonne concordance entre les spectres expérimentaux et calculés. Les valeurs trouvées, en accord avec les données de la littérature [16], sont caractéristiques d'un couplage *trans*.

Les indices entre crochets correspondent à une numérotation arbitraire des groupes dans le programme. Les constantes de couplage du composé **II** sont les suivantes. Partie A du spectre:  ${}^2J[{}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}(\text{CH}_2-2)]/{}^3J[{}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}(\text{CH}_2-1)] = 40$  ou 48 Hz;  ${}^3J[{}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}(\text{CH}_2-3)] = 40.4$  Hz;  ${}^3J[{}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}(\text{H}-4)] = 168.7$  Hz. Partie B du spectre:  ${}^2J[{}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}(\text{CH}_2-2)]/{}^3J[{}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}(\text{CH}_2-1)] = 42$  ou 48 Hz;  ${}^2J[{}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}(\text{H}-3)] = 69$  Hz;  ${}^4J[{}^{119}\text{Sn}-{}^1\text{H}(\text{CH}_2-4)] = 3$  Hz.

## 2.2. Détermination de la structure du composé **III**

Ce vinylétain a été obtenu par ailleurs, de manière stéréospécifique à partir de l'alcool allylique *E* [17] et sa configuration confirmée à partir de la valeur du couplage  ${}^3J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C}_2\text{S})$ .



## 3. Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été purifiés ou caractérisés à l'aide des techniques suivantes. La chromatographie en phase liquide est réalisée sur colonne de Florisil en suspension dans le pentane (200–300 mesh; Fluka; 50 g pour 2 g de produit). La chromatographie en phase vapeur est réalisée sur un appareil VARIAN 3300 équipé d'une colonne capillaire SE 52 (DB5), 30 m × 0,25 mm, 0,25 μm, programmation 50–250°C 4° min<sup>-1</sup>.

Les spectres RMN  ${}^1\text{H}$  sont enregistrés en solvant  $\text{CDCl}_3$  à 250 MHz sur un appareil Bruker AC-250 en utilisant  $\text{Me}_4\text{Si}$  comme référence interne (les spectres des mélanges contenant du  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  sont enregistrés sans solvant; dans les composés tributylstanniques, la partie du spectre due aux absorptions des groupes butyle se situe entre 0.8 et 2 ppm).

Les spectres du  ${}^{13}\text{C}$  sont enregistrés en solvant  $\text{CDCl}_3$ , sur un appareil Bruker AC-250.

Les spectres du  ${}^{119}\text{Sn}$  sont enregistrés en solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$  sur un appareil Bruker AC-200 (fréquence de

résonance de l'étain 74.631 MHz), en utilisant  $\text{Me}_4\text{Sn}$  comme référence interne. Les spectres d'étain découplés sont enregistrés en utilisant la technique "gated decoupling pulse-modulated interrupted proton broadband decoupling", permettant l'élimination de l'effet Overhauser négatif de l'étain. Les spectres INEPT non-refocalisés sont réalisés en utilisant un microprogramme standard Bruker (INEPT.AU). Les spectres théoriques (INEPT, INEPT sélectif) sont calculés à l'aide d'un ordinateur de type AT (2M RAM).

Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil de type VG Micromass 16F, fonctionnant à 70 eV, éventuellement couplé à un chromatographe Inter-smat IGC 121M (colonne méthyl silicone capillaire Hewlett Packard de 50 m; épaisseur du film 0.17 μm).

### 3.1. Préparation de l'adduit **II**

Dans un ballon de 50 ml muni d'une agitation magnétique, on place 3.1 g (0.019 mol) de sulfure de propargyle et de paratolylole [11], et quelques cristaux de *p*-thiocrésol ( $\sim 10^{-3}$  mol). Le montage est purgé à l'azote et 13.6 g (0.047 mol) d'hydrure de tributylétain [18] sont additionnés goutte à goutte. Après 12 h d'agitation à température ambiante, le stannane **II** est purifié sur colonne de Florisil (ordre d'éluition dans le pentane:  $\text{Bu}_6\text{Sn}_2/\text{II}/\text{III}$ ). Rdt.  $\sim 80/85\%$ . RMN  ${}^1\text{H}$   $\delta$  2.2 (s,  $\text{CH}_3\text{Ph}$ ); 3.65 (s,  ${}^3J({}^{117/119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 40.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 6.47 (s,  ${}^2J({}^{117/119}\text{Sn}-{}^1\text{H}) = 69$  Hz,  ${}^3J({}^{117/119}\text{Sn}-{}^1\text{H})_{\text{trans}} = 168.7$  Hz,  $\text{CH}=\text{}$ ); 6.9–7.12 (m, H aromatiques). RMN  ${}^{13}\text{C}$   $\delta$  10.6/11 ( $\text{CH}_2\alpha$ ); 13.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\alpha$ ); 21 ( $\text{CH}_3\text{Ph}$ ); 27.3/27.4 ( $\text{CH}_2\gamma$ ); 29.1/29.3 ( $\text{CH}_2\beta$ ); 51.1 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ,  ${}^2J({}^{117/119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C}) = 70.5$  Hz,  ${}^3J({}^{117/119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C}) = 97.3$  Hz); 129.7/130.8 (CH aromatiques); 132.5/135.8 ( $\text{C}_q$  aromatiques); 145.1 [ $\text{CH}=\text{}$ ,  ${}^1J({}^{117/119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C}) = 410.1$  Hz,  ${}^2J({}^{117/119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C}) = 65.8$  Hz]; 160.9 ( $=\text{CSn}$ ,  ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C}) = 409.6$  Hz,  ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C}) = 38.1$  Hz). RMN  ${}^{119}\text{Sn}$   $\delta$  -54.1/-65.8 ( ${}^3J({}^{119}\text{Sn}-{}^{119}\text{Sn}) = 270 \pm 2$  Hz,  ${}^3J({}^{119}\text{Sn}-{}^{117}\text{Sn}) = 256 \pm 2$  Hz). MS  $m/z$  (intensité relative) 397/395/393 (68, 40, 27) 357/355/353 (81, 62, 27) 243/241/239 (43, 28, 17) 153/151/149 (17, 11, 10) 91 (100).

### 3.2. Préparation de l'adduit $\alpha$ [catalyse $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ]

Dans un ballon de 50 ml muni d'une agitation sont placés 0.28 g de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ . Le montage est purgé à l'azote et on introduit 2 g (0.0123 mol) de sulfure de propargyle et de paratolylole dilués dans 10 ml de THF anhydre. Après addition goutte à goutte de 3.58 g (0.0123 mol) d'hydrure de tributylétain, le mélange réactionnel est laissé 4 h sous agitation à température ambiante. Après élimination du solvant sous vide, 20 ml de pentane sont ajoutés pour précipiter l'oxyde de triphénylphosphine. L'adduit  $\alpha$  est purifié par chromatographie sur Florisil. Rendement  $\sim 80\%$ . RMN

$^1\text{H}$   $\delta$  2.37 (s,  $\text{CH}_3\text{Ph}$ ), 3.83 (s,  $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 41.57$  Hz); 5.27 (m,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 57.20$  Hz,  $\text{H}_{\text{cis}}$ ); 5.87 (m,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 125.9$  Hz,  $\text{H}_{\text{trans}}$ ); 7.11–7.3 (m, H aromatiques): RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  7.53 ( $\text{CH}_2\alpha$ ,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 337.3$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 322.3$  Hz); 13.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 21.06 ( $\text{CH}_3\text{Ph}$ ); 27.4 ( $\text{CH}_2\gamma$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 57.48$  Hz); 29.17 ( $\text{CH}_2\beta$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 19.8$  Hz); 45.05 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 42.67$  Hz); 127.38 ( $\text{CH}_2=$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 25.6$  Hz); 129.47/129.76 (H aromatiques); 133.08/135.63 ( $\text{C}_q$  aromatiques); 150.25 ( $\text{C}_q$   $\text{SnC}=\text{}$ ,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 364.3$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 348.1$  Hz): RMN  $^{119}\text{Sn}$   $\delta = -43.2$ . MS  $m/z$  (intensité relative) 397/395/393 (100/74/34), 341/339/337 (55/43/25), 285/283/281 (20/22/13), 243/241/239 (53/37/18), 179/177/175 (13/17/14), 131 (52), 121/119/117 (17/12/9), 91 (62).

### 3.3. Préparation de l'adduit $\beta$ III

5 g (0.014 mol) de stannane allylique *E* [17] sont mis à réagir pendant 8 h au reflux du  $\text{CCl}_4$  avec 4.4 g (0.016 mol) de  $\text{PPh}_3$  [19]. Après filtration du  $\text{Ph}_3\text{PO}$  précipité par addition de pentane, le dérivé chloré est purifié par chromatographie sur colonne de Florisil. Rendement 70%: RMN  $^1\text{H}$  (60 MHz)  $\delta$ : 4.25 (m,  $\text{CH}_2$ ); 6.3 (m,  $\text{CH}=\text{}$ ). Le sulfure vinylique III est préparé avec un rendement de voisin de 65% selon [20]. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ : 2.37 (s,  $\text{CH}_3\text{Ph}$ ); 3.61 (m,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 6.02 (m,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 65.3$  Hz); 7.01–7.24 (H aromatiques): RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$ : 9.46 ( $\text{CH}_2\alpha$ ,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 343.5$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 328.9$  Hz); 13.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 21.06 ( $\text{CH}_3\text{Ph}$ ); 27.30 ( $\text{CH}_2\gamma$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 54.4$  Hz); 29.1 ( $\text{CH}_2\beta$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 20.9$  Hz); 41.36 ( $\text{CH}_2\text{S}$ ,  $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 69.6$  Hz,  $^3J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 65.8$  Hz); 129.4/131.03 (CH aromatiques); 134/136.2 ( $\text{C}_q$  aromatiques); 132/143.1 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ); RMN  $^{119}\text{Sn}$   $\delta$ : -48.2.

### 3.4. Caractéristiques RMN du tributylstannylallène $\text{Bu}_3\text{SnCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ I et du thiolate stannique $\text{Bu}_3\text{SnSPhCH}_3$

Le tributylstannylallène I a été préparé selon la méthode décrite par Ueno [9] à partir du 2-(propargylthio)benzothiazole. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  4.15 (d,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$  Hz,  $^4J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 36.1$  Hz,  $^4J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 34.9$  Hz); 4.95 (t,  $\text{CH}=\text{C}$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 14.2$  Hz). Les constantes de couplage  $^nJ(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H})$  ont été déterminées par RMN 2D à l'aide d'une séquence COLOC TPPI non-refocalisée [21]. ( $\text{CH}_2\alpha$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 50$  Hz;  $\text{CH}_2\beta$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 48$  Hz;  $\text{SnCH}$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 14.5$  Hz;  $\text{CH}_2=$ ,  $^4J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 36$  Hz). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  10.3 ( $\text{CH}_2\alpha$ ,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 345.3$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 329.9$  Hz); 13.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 27.2 ( $\text{CH}_2\gamma$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-$

$^{13}\text{C}) = 55.1$  Hz); 28.9 ( $\text{CH}_2\beta$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 21.9$  Hz); 109.2 ( $\text{CH}_2=$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 43.9$  Hz); 138 ( $\text{CH}=\text{}$ ,  $^1J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 41.9$  Hz); 209.9 ( $\text{C}_q$ ): RMN  $^{119}\text{Sn}$   $\delta = -32.9$ . Le tributylstannylallène s'isomérisé lentement en l'espèce propargylique, thermodynamiquement plus stable. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  2.15 ( $\text{CH}\equiv$ ,  $^4J(^{117/119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 77.3$  Hz); RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  9.08 ( $\text{CH}_2\alpha$ ,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 318.2$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 304.2$  Hz); 13.7 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 27.35 ( $\text{CH}_2\gamma$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 55.3$  Hz); 29.08 ( $\text{CH}_2\beta$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 16.2$  Hz); 63.15 ( $\text{C}\equiv\text{H}$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 40.9$  Hz); 73.9 ( $\text{CH}_2\text{Sn}$ ,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 319.4$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 304$  Hz). RMN  $^{119}\text{Sn}$   $\delta = -17.4$ .

Le thiolate organostannique  $\text{Bu}_3\text{SnSPhCH}_3$  a été préparé par réaction d'échange entre le méthoxytributylétain [22] et le *p*-thiocrésol par analogie avec un mode opératoire décrit pour la synthèse d'alcoxyétains [23]. RMN  $^1\text{H}$   $\delta$  2.35 ( $\text{CH}_3\text{Ph}$ ); 6.85/7.35 (H aromatiques). RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  13.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 14.26 ( $\text{CH}_2\alpha$ ,  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 326$  Hz,  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 311.4$  Hz); 20.9 ( $\text{CH}_3\text{Ph}$ ); 27.1 ( $\text{CH}_2\gamma$ ,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 60.9$  Hz); 28.7 ( $\text{CH}_2\beta$ ,  $^2J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 21.2$  Hz); 129.3 ( $\text{C}_{\text{méta}}$  aromatiques); 130.9 ( $\text{C}_q$  aromatique); 134.6 ( $\text{C}_{\text{ortho}}$  aromatiques,  $^3J(^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 9.3$  Hz); 135.4 ( $\text{C}_q$  aromatique). RMN  $^{119}\text{Sn}$   $\delta = +77.6$ .

### Remerciements

Les auteurs remercient la Société Schering-France pour la fourniture de matières premières organostanniques, ainsi que le CNRS et le Conseil Régional d'Aquitaine pour leur aide financière.

### Bibliographie et notes

- 1 M. Pereyre, J.P. Quintard et A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London, 1987.
- 2 E.-I. Negishi, *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Wiley, New York, 1980, p. 411; R.C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press, London, 1970, p. 112.
- 3 A.J. Leusink, J.W. Marsman, H.A. Budding, J.G. Noltes et G.J.M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chem.*, **84** (1965) 567; A.J. Leusink, H.A. Budding et J.W. Marsman, *J. Organomet. Chem.*, **9** (1967) 285; A.J. Leusink, H.A. Budding et J.W. Marsman, *Rec. Trav. Chem.*, **84** (1965) 689.
- 4 A.J. Leusink et H.A. Budding, *J. Organomet. Chem.*, **11** (1968) 533; A.J. Leusink, H.A. Budding et W. Drenth, *J. Organomet. Chem.*, **11** (1968) 541; A.J. Leusink, H.A. Budding et W. Drenth, *J. Organomet. Chem.*, **9** (1967) 295. Une observation apparemment contradictoire a été récemment publiée (S.P. Bew et J.B. Sweeney, *Synlett.*, (1991) 109), concernant l'hydrostannylation dans le benzène du propiolate de méthyle par l'hydrure de tributylétain, qui conduit exclusivement aux isomères  $\beta$  (*Z/E*), en l'absence d'initiateur radicalaire et à température ambiante.
- 5 H.X. Zhang, F. Guibé et G. Balavoine, *J. Org. Chem.*, **55** (1990) 1857; J.K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 508; J.C. Cochran, B.S. Bronk, K.M. Terrence et H.K. Phillips, *Tetrahe-*

- dron Lett., 31 (1990) 6621; K. Kikukawa, H. Umekawa, F. Wada et T. Matsuda, *Chem. Lett.*, (1988) 881; P.A. Magriotis, J.T. Brown et M.E. Scott, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 5047.
- 6 H.X. Zhang, F. Guibé et G. Balavoine, *J. Org. Chem.*, 55 (1990) 1857. D'une manière générale et toutes choses étant égales par ailleurs, la réaction catalysée par le palladium conduit à un rapport  $\alpha/\beta$  plus important que la réaction radicalaire. Cependant, dans certains cas particuliers—éther de phényle et de propargyle ou sulfure de propargyle et de paratolyle—une bonne sélectivité globale en faveur du régioisomère  $\alpha$  peut être obtenue.
- 7 M.E. Jung et L.A. Light, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3851; H.E. Ensley, R.R. Buescher et K. Lee, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 404; A. Amamria et T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, 49 (1980) 199.
- 8 E.J. Corey et R.H. Wollenberg, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 2265.
- 9 Y. Ueno et M. Okawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1893.
- 10 E. Keinan et M. Peretz, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 5302.
- 11 G. Pourcelot et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3016.
- 12 T.N. Mitchell, K. Kwetkat, D. Rutschow et U. Schneider, *Tetrahedron*, 45 (1989) 969.
- 13 K. Nozaki, K. Oshima et K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2547.
- 14 W.P. Newmann et J. Schwindt, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1339, 1346.
- 15 V. Gouron, B. Jousseume, M. Ratier, M. Pétraud et J.C. Lartigues, *Magn. Reson. Chem.*, 28 (1990) 755.
- 16 J.P. Quintard, M. Degueil-Castaing, G. Dumartin, B. Barbe et M. Pétraud, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 27; K. Kikukawa, H. Umekawa, F. Wada et T. Matsuda, *Chem. Lett.*, (1988) 881.
- 17 M.E. Young et A. Light, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3851. Dans une publication récente, R. Bansal, G.F. Cooper et E.J. Corey (*J. Org. Chem.*, 56 (1991) 1329) font état de difficultés rencontrées dans la synthèse de l'alcool  $\gamma$ -E-tributylstannylallylique par la méthode de Young et Light et rapportent un rendement  $\sim 35\%$ . Pour notre part, cette méthode nous a conduit à l'alcool attendu avec un rendement proche de 60%, après chromatographie du brut réactionnel sur gel de silice.
- 18 G.L. Grady et H.G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2014.
- 19 R.M. Magid, O.S. Fruchey, W.L. Johnson et T.G. Allen, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 359.
- 20 A.C. Cope, D.E. Morrison et L. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 59.
- 21 M. Ratier, B. Jousseume, N. Noiret, N. Petit, J.C. Lartigues et M. Pétraud, *Magn. Reson. Chem.*, 31 (1993) 176.
- 22 A.G. Davies, P.R. Palan et S.C. Vasisntwa, *Chem. Ind.*, 6 (1967) 299.
- 23 B. Delmond, J.C. Pommier et J. Valade, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 5289.