

REACTIVITE DU TETRAALLYLETAIN ET D'ALLYLTRIALKYLETAINS VIS A VIS D'ALDEHYDES, DE CETONES ET D'EPOXYDES

GÉRARD DAUDÉ et MICHEL PEREYRE *

Laboratoire de Chimie Organique et 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 11 septembre 1979)

Summary

Tetraallyltin reacts readily with non activated ketones and exothermically with aldehydes contrary to other allylic organotins such as allyltributyltin. Homoallylic alcohols are obtained after acidolysis of the adducts. Upon extended heating, allylic organotins and epoxides form products which correspond to addition products of isomeric carbonyl compounds. However, starting from *cis*- and *trans*-1-phenyl-1,2-epoxypropanes, direct regiospecific but non-stereospecific ring opening is observed with poor yields.

Résumé

Le tétraallylétain, contrairement aux organostanniques allyliques tels que l'allyltributylétain, réagit assez facilement avec les cétones non activées et de façon exothermique avec les aldéhydes. L'acidolyse des adduits conduit à des alcools homoallyliques. Après chauffage prolongé, les organostanniques allyliques et les époxydes donnent des produits qui correspondent à l'addition aux composés carbonylés isomères. Cependant, dans le cas des phényl-1 époxy-1,2 propanes *cis* et *trans*, on met en évidence, avec de faibles rendements, des produits correspondant à une ouverture de cycle directe, régiospécifique mais non stéréospécifique.

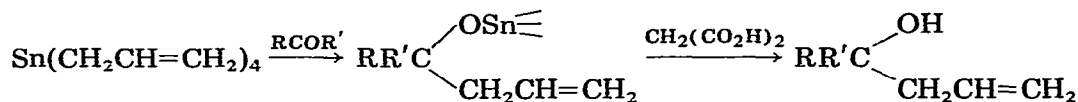
L'addition des composés organostanniques allyliques au groupement carbonyles des cétones et aldéhydes a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux [1–7]. Il a été noté qu'à température modérée, les adduits ne sont formés avec des rendements convenables que pour des composés carbonylés activés par des groupes attracteurs d'électrons, pour certains aldéhydes ou avec des catalyseurs particuliers. Récemment, Tagliavini et ses collaborateurs ont montré que des organostanniques allyliques halogénés, tels que le chlorure de dibutylallylétain [8,9]

ou le chlorure de triallylétain [9] sont capables de s'additionner à température ambiante ou modérée sur des cétones non activées et de façon exothermique sur des aldéhydes. Selon les auteurs, la formation des adduits serait facilitée par le caractère acide de Lewis de l'organostannique halogéné qui permet une meilleure coordination avec les doublets non liants du carbonyle. Nous souhaitons rapporter ici nos résultats concernant un dérivé non halogéné, le tétraallylétain, qui réagit aisément avec les cétones et aldéhydes [10]. Par ailleurs, dans leur publication, les auteurs italiens font état des résultats non publiés, concernant l'action des organostanniques allyliques sur les époxydes [8]; nous décrirons les résultats dont nous disposons dans ce domaine [10,11].

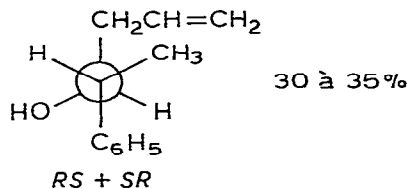
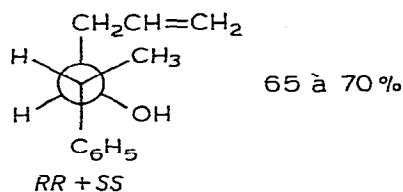
Résultats et discussions

I. Réactions du tétraallylétain avec des aldéhydes et cétones

La bibliographie indique qu'une tentative de réaction entre le tétraallylétain et l'hexafluoroacétone s'est soldée par l'obtention d'un matériau polymère non distillable [4]. Pour notre part, nous avons envisagé le cas du phénylacétaldéhyde, de l'aldéhyde hydratropique, de l'éthylphénylcétone et de la benzylméthylcétone. Au départ des aldéhydes les réactions sont exothermiques, mais nous avons utilisé un chauffage modéré pour les cétones. Les adduits n'ont pas été isolés et les mélanges réactionnels traités par l'acide malonique [1], avant extraction et caractérisation des alcools homoallyliques:



Nos résultats sont rapportés dans le Tableau 1 qui renferme également, à titre de comparaison, des essais réalisés en utilisant l'allyltributylétain. On peut remarquer que ce dernier présente une réactivité considérablement plus faible que celle du tétraallylétain (température et durées de réaction, rendements). Deux remarques supplémentaires peuvent être faites: (a) Des essais ont été réalisés en utilisant des proportions de réactifs correspondant à l'utilisation complète des groupes allyles (quatre mol d'aldéhyde pour une mol d'organométallique). Les rendements enregistrés montrent qu'il est possible de les consommer de façon relativement efficace. Cette remarque, associée à l'obtention aisée du tétraallylétain, souligne son intérêt synthétique. (b) L'aldéhyde hydratropique conduit à des mélanges d'alcools diastéréoisomères. Ces mélanges, de compositions très voisines pour les trois essais décrits dans le Tableau 1, ont été identifiés par CPV sur colonne polaire [12]:

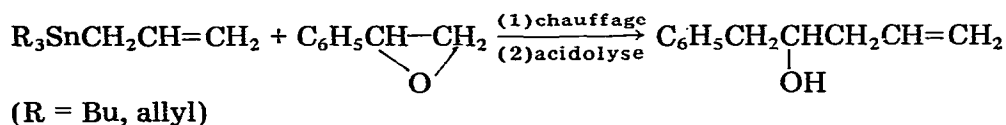


Les proportions d'isomères sont tout à fait compatibles avec les prévisions du modèle d'induction asymétrique de Felkin [13].

En conclusion, le tétraallylétain s'avère un agent d'allylation efficace des aldéhydes et des cétones. Les rendements en alcools homoallyliques sont du même ordre de grandeur que ceux qui ont été rapportés pour le chlorure de dibutylallylétain [8]. On peut s'interroger sur la plus grande activité de cet agent, comparée par exemple à celle de l'allyltributylétain. L'une des hypothèses que l'on peut avancer rejoint l'interprétation proposée par Tagliavini pour rendre compte de la réactivité élevée des organostanniques allyliques halogénés [8]: la première étape donne un adduit qui renferme encore des groupes allyles transférables et une liaison étain—oxygène conférant à l'organostannique un caractère acide de Lewis plus prononcé. Cet effet sera de plus en plus marqué au fur et à mesure que d'autres groupes allyles seront transférés.

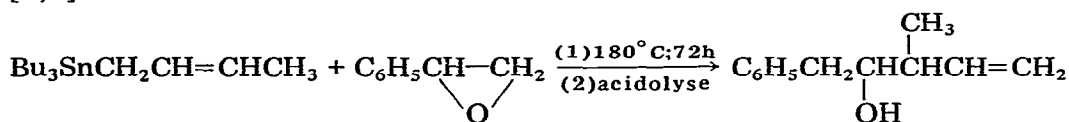
II. Reactions d'organostanniques allyliques avec des époxydes

Après un chauffage prolongé à 150° C avec l'oxyde de styrène, l'allyltributylétain donne, avec un faible rendement, un adduit dont l'acidolyse au moyen d'acide malonique, conduit au phényl-1 pentène-4 ol-2 (Rdt. 14%). Avec le tétraallylétain, le même époxyde ne donne pas d'adduit organostannique à 130° C mais il conduit à l'alcool homoallylique avec un rendement de 35% en présence de bromure de magnésium à 100° C. Il est donc clair qu'il n'y a pas eu ouverture directe du cycle par l'organométallique, mais plutôt isomérisation en phénylacétaldéhyde, suivie d'addition:



L'époxyde du *para*-chlorostyrène donne lieu au même type de réaction avec l'allyltributylétain (Rdt. 22%).

De la même manière, le crotyltributylétain et l'oxyde de styrène donnent le phényl-1 méthyl-3 pentène-4 ol-2 (13%) correspondant à l'addition de l'organométallique au phénylacétaldéhyde avec l'habituelle transposition allylique totale [2,3]:



Nous avons également étudié le cas d'époxydes à configuration fixée, les phényl-1 époxy-1,2 propanes *cis* et *trans*. Les résultats obtenus avec l'allyltributylétain et l'allyltriméthylétain sont rassemblés dans le Tableau 2.

L'analyse des alcools obtenus montre que si la plupart proviennent de l'isomérisation de l'époxyde (III + IV, VII, VIII), d'autres (I + II) correspondent à une ouverture directe et régiospécifique (absence de V + VI) du cycle par l'organométallique. Il faut remarquer que quelle que soit la configuration du substrat, on obtient les alcools diastéréoisomères I et II en proportions relatives très voisines (sensiblement 50/50).

Avec le tétraallylétain, nous n'avons constaté aucune réaction à 60, 80 ou 130° C. Cependant, on obtient des résultats à cette dernière température, en

TABLEAU 1

RÉACTIVITÉ DU TÉTRAALLYLÉTAIN ET DE L'ALLYLTRIBUTYLÉTAIN VIS À VIS DE CÉTONES ET D'ALDÉHYDES

Composé carbonyle	Organométallique	Stoechiométrie	Conditions de réaction ^a	Alcool homoallylique	Rdt. (%) ^b
$C_6H_5CH_2CHO$	$Sn(CH_2CH=CH_2)_4$	1/1	addition exothermique + 18 h à 25°C	$C_6H_5CH_2CHCH_2CH=CH_2$ OH	40
$C_6H_5CH_2CHO$	$Sn(CH_2CH=CH_2)_4$	4/1	addition à 0°C + 24 h à 0°C	$C_6H_5CH_2CHCH_2CH=CH_2$ OH	47 ^c
$C_6H_5CH_2CHO$	$Bu_3SnCH_2CH=CH_2$	1/1	72 h à 150°C	$C_6H_5CH_2CHCH_2CH=CH_2$ OH	10
$C_6H_5CH(CH_3)CHO$	$Sn(CH_2CH=CH_2)_4$	1/1	addition exothermique + 18 h à 25°C	$C_6H_5CH(CH_3)CHCH_2CH=CH_2$ OH	82
$C_6H_5CH(CH_3)CHO$	$Sn(CH_2CH=CH_2)_4$	4/1	addition à 0°C + 24 h à 0°C	$C_6H_5CH(CH_3)CHCH_2CH=CH_2$ OH	50 ^c
$C_6H_5CH(CH_3)CHO$	$Bu_3SnCH_2CH=CH_2$	1/1	96 h à 200°C	$C_6H_5CH(CH_3)CHCH_2CH=CH_2$ OH	52
$C_6H_5COCH_2CH_3$	$Sn(CH_2CH=CH_2)_4$	1/1	24 h à 95°C	$C_6H_5C(OH)CH_2CH=CH_2$ CH ₂ CH ₃	40
$C_6H_5COCH_2CH_3$	$Bu_3SnCH_2CH=CH_2$	1/1	96 h à 200°C	$C_6H_5C(OH)CH_2CH=CH_2$ CH ₂ CH ₃	9
$C_6H_5CH_2COCH_3$	$Sn(CH_2CH=CH_2)_4$	1/1	24 h à 95°C	$C_6H_5CH_2C(OH)CH_2CH=CH_2$ CH ₃	60
$C_6H_5CH_2COCH_3$	$Bu_3SnCH_2CH=CH_2$	1/1	96 h à 200°C	$C_6H_5CH_2C(OH)CH_2CH=CH_2$ CH ₃	12

^a Le traitement à l'acide malonique est réalisé aussitôt après les opérations décrites dans cette colonne ou après élimination des espèces n'ayant pas réagi. ^b Rendements non optimisés en produits isolés. ^c Rendements calculés pour la stoechiométrie indiquée, c'est-à-dire par rapport à quatre moles d'alcool homoallylique. ^d Mélange d'alcools diastéréoisomères.

TABLEAU 2

RÉACTIVITÉ D'ALLYLTRIALKYLÉTAIINS VIS À VIS DES PHÉNYL-1 ÉPOXY-1,2 PROPANES

$\text{I: } \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{II: } \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{III: } \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{IV: } \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$
RS + SR	RR + SS	RS + SR	RR + SS
$\text{V + VI: } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCHCH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{VII: } \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{VIII: } \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	$\text{IX: } \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$

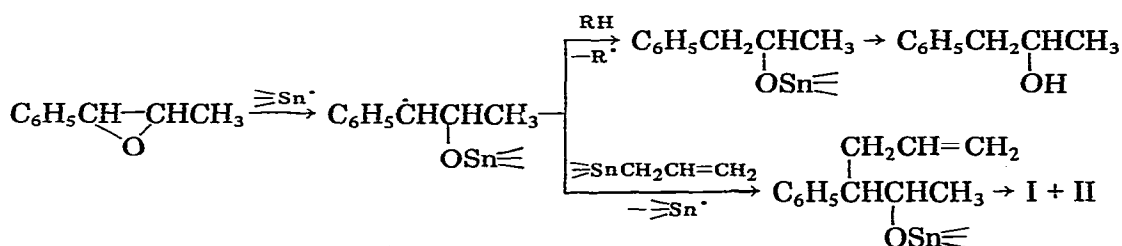
Epoxyde	Organométallique	Conditions de réaction	Rdt. en alcools ^b	Composition du mélange d'alcools	
C ₆ H ₅ CH—CHCH ₃ <i>trans</i>	Bu ₃ SnCH ₂ CH=CH ₂	200° C; 96 h	17	I 19 II 17 III 13 IV 24 V 0 VI 7 VII 9 VIII 9	
C ₆ H ₅ CH—CHCH ₃ <i>trans</i>	Me ₃ SnCH ₂ CH=CH ₂	200° C; 96 h; tube scellé	18	I 18 II 18 III 9 IV 18 V 0 VI 14 VII 7 VIII 7	
C ₆ H ₅ CH—CHCH ₃ <i>cis</i>	Bu ₃ SnCH ₂ CH=CH ₂	200° C; 96 h	17	I 12 II 12 III 9 IV 18 V 0 VI 34 VII 11 VIII 11	
C ₆ H ₅ CH—CHCH ₃ <i>cis</i>	Me ₃ SnCH ₂ CH=CH ₂	200° C; 96 h; tube scellé	18	I 8 II 6 III 6 IV 10 V 0 VI 46 VII 9 VIII 9	

^a Le complément à 100% est constitué essentiellement de benzylméthylcarbinol C₆H₅CH₂CHOHCH₃ et de quelques produits mineurs non identifiés. ^b On note, outre les alcools, la présence des cétones d'isomérisation: essentiellement l'éthylphénylétone au départ de l'époxyde *trans* et la benzylméthylétone au départ de l'époxyde *cis*, qui se transpose plus vite que son isomère.

présence de peroxyde de t-butyle. Ainsi, l'époxyde *trans* donne un mélange (Rdt. 30%) composé d'éthylphénylcétone (pour un tiers environ), des alcools issus des différents isomères carbonylés de l'époxyde, de benzylméthylcarbinol et des diastéréoisomères I et II en proportions identiques mais très faibles (4% au total). De même l'époxyde *cis* donne une fraction (Rdt. 34%) composée presque exclusivement d'alcools, dont le benzylméthylcarbinol et les alcools I et II, toujours en quantités égales et très faibles.

Il est à noter que nous avons suivi dans le temps la réaction de l'époxyde *trans* avec l'allyltributylétain et constaté l'apparition des dérivés stanniques correspondant aux alcools I et II avant celle des adduits correspondant aux autres alcools. Ainsi, il existe, pour ce substrat, une certaine tendance à l'addition directe, rapidement masquée par l'isomérisation des époxydes. Cette dernière pourrait être due en grande partie à un effet autocatalytique lié au caractère acide de Lewis présenté par les adduits renfermant une liaison étain — oxygène.

Nous rappellerons enfin que dans le cas d'autres organométalliques allyliques, tels ceux du magnésium ou du zinc [14–16], la réaction principale est une ouverture directe et stéréospécifique du cycle époxydique. Ici, le très faible taux de réaction régiospécifique, mais ni stéréospécifique ni stéréosélective, que nous observons, pourrait bien être dû à un processus de type radicalaire (initié par l'homolyse d'une liaison étain—allyle). A l'appui de cette hypothèse, on doit rappeler la présence de benzylméthylcarbinol et l'aptitude bien démontrée des organostanniques allyliques aux réactions radicalaires en chaîne [17–19].



En résumé, les composés organostanniques allyliques ne présentent qu'une réactivité très faible vis à vis des époxydes. Après des chauffages prolongés on obtient principalement des produits correspondant à l'addition aux cétones et aldéhydes issues de l'isomérisation des époxydes.

Partie expérimentale

Le tétraallylétain est préparé à partir du tétrachlorure d'étain et du magnésien du bromure d'allyle [20,21] avec un rendement de 75%. L'allyltriméthylétain (Rdt. 63%) et l'allyltributylétain (Rdt. 85%) sont obtenus à partir du même réactif de Grignard sur le bromure de triméthylétain ou l'oxyde de tributylétain. Le crotyltributylétain est obtenu à partir d'oxyde de tributylétain et du magnésien du chlorure de crotyle (Rdt. 70%). Le phénylacétaldéhyde, l'aldéhyde hydratropique, l'éthylphénylcétone, la benzylméthylcétone et l'oxyde de styrène sont des produits commerciaux redistillés avant usage. L'oxyde de *para*-chlorostyrène est synthétisé selon [22]. Le phényl-1 époxy-1,2 propane *trans* est obtenu à partir de l'éphédrine [23,24] par méthylation au moyen de l'iodure de méthyle et

décomposition thermique de l'hydroxyde d'ammonium quaternaire β -hydroxylé (Rdt. global 57%). L'isomère *cis* est synthétisé de la même manière au départ de pseudo-éphédrine (Rdt. global 65%).

Réactions de l'allyltributylétain avec les aldéhydes et cétones

Les essais ont été réalisés à partir de quantités équimoléculaires des réactifs (en général 40 mmol) selon les conditions de réaction décrites dans le Tableau 1, l'ensemble de l'appareillage étant maintenu sous argon. A l'issue du chauffage, on élimine par distillation sous pression réduite les réactifs encore présents. Le résidu est traité par la quantité stoechiométrique (20 mmol) d'acide malonique en solution dans 60 cm³ d'éther anhydre. Le mélange est porté au reflux pendant 48 h avant élimination de l'éther sous vide et précipitation du malonate de tributylétain par addition de 60 cm³ de pentane. Le filtrat est enfin soumis à une distillation fractionnée qui permet d'obtenir les alcools homoallyliques.

Phényl-1 pentène-4 ol-2 (à partir du phénylacétaldéhyde). Eb.: 100–102°C/2 mmHg; RMN: s 7.1 ppm (5H); m 4.7–6.0 (3H); q 3.7 (1H); d 2.6 (2H); t 2.15 (2H). IR: 3350 (F); 1640 cm⁻¹ (f); analyse en accord avec la structure proposée.

Phényl-2 hexène-5 ol-3 (III + IV) (à partir de l'aldéhyde hydratropique). Eb.: 86–87°C/0.6 mmHg; RMN: s 7.15 (5H); m 4.7–6.0 (3H); q 3.6 (1H); q_i (2.7 (1H); m 2.05 (2H); d 1.35 et 1.25 pour chaque diastéréoisomère (3H). IR: 3400 (F); 1640 cm⁻¹ (f). L'analyse CPV (10% Carbowax 20M sur Chromosorb W 80–100 à 180°C) indique des proportions de diastéréoisomères de 65% IV et 35% III, IV étant le plus retenu sur la colonne.

Phényl-3 hexène-5 ol-3 (VIII) (à partir de l'éthylphénylcétone). Eb.: 76°C/0.8 mmHg; RMN: s 7.2 (5H); m 4.8–5.9 (3H); t 2.6 (2H); q 1.77 (2H); t 0.73 (3H). IR: 3400 (FF); 1640 cm⁻¹ (f); analyse en accord avec la structure proposée et caractéristiques identiques à celle d'un échantillon obtenu par condensation de l'éthylphénylcétone avec le magnésien du bromure d'allyle.

Benzyl-2 pentène-4 ol-2 (VII) (à partir de la benzylméthylcétone). Eb.: 135°C/35 mmHg; RMN: s 7.1 (5H); m 4.8–6.1 (3H); s 2.62 (2H); d 2.12 (2H); s 1.05 (3H). IR: 3400 (F); 1640 cm⁻¹ (f); analyse en accord avec la structure proposée et caractéristiques identiques à celles d'un échantillon obtenu par condensation de la benzylméthylcétone avec le magnésien du bromure d'allyle.

Réactions du tétraallylétain avec les aldéhydes et cétones

Les expériences ont été réalisées à partir de 10 à 20 mmol de tétraallylétain. Les aldéhydes sont additionnés goutte à goutte à température ambiante, au réactif organostannique, ce qui déclenche une réaction fortement exothermique. Dans le cas des cétones, les mélanges sont agités et chauffés dans les conditions décrites dans le Tableau 1. L'acidolyse est ensuite réalisée dans les mêmes conditions que pour les réactions de l'allyltributylétain, et les alcools distillés et identifiés par RMN, IR et CPV (10% Carbowax 20M sur Chromosorb W 80–100 à 180°C). Il faut noter que le précipité stannique obtenu après acidolyse, dans le cas des essais réalisés pour la stoechiométrie 1/1, présente un point de fusion supérieur à 250°C. Il ne peut donc s'agir du malonate de triallylétain CH₂[CO₂Sn(CH₂CH=CH₂)₃]₂, que nous avons synthétisé par une autre voie [25], et qui fond à 160°C. Ce résultat semble indiquer que plusieurs groupes allyles de la même molécule réagissent avec le composé carbonylé.

Réactions des organostanniques allyliques avec l'oxyde de styrène

Allyltributylétain. Un mélange équimoléculaire de réactifs (60 mmol) est porté à 150°C pendant 72 h. Après distillation sous pression réduite des importantes quantités n'ayant pas réagi, on additionne 7 mmol d'acide malonique dissous dans 20 cm³ d'éther et porte au reflux pendant 48 h. Après évaporation du solvant, le diester stannique est précipité par 20 cm³ de pentane et on distille le résidu pour obtenir le phényl-1 pentène-4 ol-2, de caractéristiques décrites plus haut.

Tétraallylétain. Un mélange équimoléculaire (10 mmol) est chauffé, sous agitation magnétique, à 130°C pendant 30 h. Le spectre RMN du mélange indique une forte dégradation du milieu et l'acidolyse ne permet pas de récupérer d'alcool. Une expérience similaire est réalisée en ajoutant au mélange 1 mmol de bromure de magnésium, ce qui produit un fort échauffement. On laisse pendant 48 h à 100°C avant d'acidolysier par 9 mmol d'acide malonique et traiter de façon habituelle. On isole ainsi 0.8 g d'un mélange constitué de 70% de phényl-1 pentène-4 ol-2 et 30% de tétraallylétain.

Crotyltributylétain. En opérant de la même manière que dans le cas de l'allyltributylétain, mais pendant 72 h à 180°C, on obtient le phényl-1 méthyl-3 pentène-4 ol-2 avec un rendement de 13%. Eb.: 93–97°C/1.2 mmHg; RMN: s 7.1 (5H); m 4.8–6.1 (3H); m 3.55 (1H); m 2.6 (2H); m 2.2 (1H); d 1.05 (3H). IR: 3400 cm⁻¹ (F). Analyse en accord avec la structure proposée. Une étude CPV (Carbowax 20M 10% sur Chromosorb W) n'a pas permis de distinguer les deux diastéréoisomères probablement présents. Le même alcool a été également obtenu avec un rendement de 14% après traitement d'un mélange de crotyltributylétain et de phénylacétaldéhyde pendant 72 h à 180°C et acidolyse.

Réaction de l'allyltributylétain avec l'oxyde de *p*-chlorostyrène

Un mélange équimoléculaire (20 mmol) de réactifs est traité de la façon habituelle après 72 h de chauffage à 180°C. On obtient ainsi le *p*-chlorophényl-1 pentène-4 ol-2. Eb.: 88–90°C/1 mmHg caractérisé par son spectre RMN: m 7.1 (4H); m 4.7–6 (3H); q 3.75 (1H); d 2.75 (2H); t 2.18 (2H).

Réactions des organostanniques allyliques avec les phényl-1 époxy-1,2 propanes

Allyltributylétain. Un mélange équimoléculaire d'organostannique et d'époxyde *cis* ou *trans* (40 mmol) est chauffé à 200°C pendant 96 h; on distille sous pression réduite les réactifs n'ayant pas réagi (cette fraction permet l'analyse des composés carbonylés provenant de l'isomérisation des époxydes), et acidolyse les résidus de la manière habituelle. La distillation fournit 1.35 g d'un mélange d'alcools à partir de l'époxyde *trans* et 1.4 g à partir de l'époxyde *cis* (Eb.: 79–86°C/0.8 mmHg).

Ces mélanges sont analysés par CPV de la façon décrite plus bas.

Allyltriméthylétain. Le mélange équimoléculaire des réactifs (25 mmol) est porté à 200°C pendant 96 h dans un tube scellé avant d'être directement acidolysé.

Tétraallylétain. 10 mmol d'époxyde *cis* ou *trans* sont chauffés avec 10 mmol de tétraallylétain pendant 24 h à 130°C en présence de 0.2 g de peroxyde de *t*-butyle. A l'issue du chauffage, le mélange est directement acidolysé et analysé par CPV.

Obtention des alcools de référence. Les phényl-3 hexène-5 ol-2 (I + II) sont obtenus par réduction au moyen de LiAlH_4 de la cétone correspondante (elle-même synthétisée à partir de la benzylméthylcétone par traitement à l'hydruure de sodium dans le DMF puis par le bromure d'allyle). Les caractéristiques RMN et IR de ce produit sont en accord avec celles de la littérature [16]. L'analyse CPV montre qu'il s'agit d'un mélange 80/20 des deux diastéréoisomères; leur ordre de sortie sur colonne polaire [12], ainsi que les prévisions des modèles d'induction asymétrique [13] permettent d'attribuer la configuration I à l'isomère le plus abondant.

Les phényl-1 méthyl-2 pentène-4 ol-1 (V + VI) sont obtenus selon [16] au départ de l'éthylphénylcétone par alkylation au moyen du bromure d'allyle et de l'hydruure de sodium, puis réduction par LiAlH_4 . L'analyse CPV sur colonne Carbowax n'a pas permis de séparer les deux diastéréoisomères.

Les alcools III, IV, VII et VIII sont décrits plus haut. Enfin, un échantillon de benzylméthylcarbinol a été obtenu par réduction de la benzylméthylcétone par LiAlH_4 .

Analyse chromatographique des mélanges d'alcools. Nous avons utilisé une colonne de Carbowax 20M à 1.0% sur Chromosorb W 80-100, d'une longueur de 1.5 m et d'un diamètre de 1/8". La température d'analyse a été fixée à 180°C et le débit d'hélium à 15 cm³ par minute. Dans ces conditions, on élue successivement (après les cétones), le benzylméthylcarbinol, les alcools VIII, VII, III + I (non séparés), IV et II. L'identification est réalisée à partir des échantillons authentiques. Il faut noter que la détermination des proportions respectives de I et II nécessite une étude supplémentaire puisque I sort avec III. Pour cela, nous avons procédé à la silylation des mélanges réactionnels et des échantillons authentiques, par traitement au reflux d'un excès d'hexaméthylidisilazane en présence de quantités catalytiques de triméthylchlorosilane, jusqu'à disparition des bandes OH en IR [26]. Les dérivés triméthylsiloxylés sont analysés sur la même colonne CPV à 120°C. Dans ces conditions, on sépare très bien les alcoxy-silanes dérivés de I et II et un massif correspondant à la superposition des dérivés siliciés de III et IV. La combinaison de l'analyse chromatographique des alcools et des alcoxytriméthylsilanes permet ainsi une détermination quantitative complète.

Bibliographie

- 1 K. Koenig et W.P. Neumann, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 495.
- 2 C. Servens et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C4.
- 3 C. Servens et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C20.
- 4 E.W. Abel et R.J. Rowley, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 199.
- 5 M. Kosugi, H. Arai, A. Yoshino et T. Migita, *Chem. Lett.*, (1978) 795.
- 6 K. Maruyama et Y. Naruta, *Chem. Lett.*, (1978) 431.
- 7 K. Maruyama et Y. Naruta, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 3796.
- 8 V. Peruzzo et G. Tagliavini, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 37.
- 9 G. Tagliavini, V. Peruzzo, G. Plazzogna et D. Marton, *Inorg. Chim. Acta*, 24 (1977) L47.
- 10 G. Daudé, Thèse de Doctorat en Chimie, Bordeaux, 1974.
- 11 G. Daudé et M. Pereyre, 1^{er} Symposium International sur la Chimie des Composés organiques du Germanium, de l'Étain, et du Plomb, Marseille, 1974.
- 12 Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 742.
- 13 M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 2199.
- 14 H. Felkin, C. Frajerman et G. Roussi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3704.
- 15 H. Felkin, Y. Gault et G. Roussi, *Tetrahedron*, 26 (1970) 3761.

- 16 D. Abenhaim, J.L. Namy et G. Boireau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3254.
- 17 J. Grignon et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C33.
- 18 J. Grignon, C. Servens et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 225.
- 19 M. Kosugi, K. Kurino, K. Takayama et T. Migita, *J. Organometal. Chem.*, 56, (1973) C11.
- 20 K.V. Vijayaraghavan, *J. Indian. Chem. Soc.*, 22 (1945) 135.
- 21 M. Fishwick et M.G.H. Wallbridge, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 69.
- 22 R.M. Laird et R.E. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4277; R. Fuchs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5612.
- 23 F. Fischer et H. Ronsch, *Ber.*, 94 (1961) 901; F. Fischer, *Ber.*, 94 (1961) 893.
- 24 A.C. Cope et E.R. Trumbull, *Org. Reactions*, 11 (1960) 352.
- 25 V. Peruzzo, G. Plazzogna et G. Tagliavini, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 121.
- 26 S.H. Langer, S. Connell et I. Wender, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 50.