

Synthèse et thermolyse éclair d'esters α -tributylstanniques

J. Georges Duboudin

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

Max Ratier et Bruno Trouve

*Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, UA 35, Université de Bordeaux 1,
351, cours de la Libération, 33405-Talence Cedex (France)*

(Reçu le 2 février 1987)

Abstract

The preparation of some alkyltributyltin acetates and thiocarbonates is described. Flash thermolysis of these compounds at high temperature (600–950 °C) and under a moderate vacuum, provides a new route to vinyltributyltin derivatives.

Résumé

La synthèse d'une série d'acétates et thiocarbonates organostanniques est décrite. Leur thermolyse à haute température (600–950 °C) constitue une voie originale d'accès aux dérivés vinyliques de l'étain.

Les dérivés organiques de l'étain sont devenus des réactifs ou des intermédiaires de synthèse de plus en plus utilisés et la littérature récente témoigne de leurs nombreuses applications [1]. Les dérivés vinyliques, en particulier, présentent des propriétés intéressantes, telles que l'aptitude à transférer le fragment insaturé sur des substrats organiques du type anhydride [2], chlorure d'acide [2,3], halogénures d'alkyle [2] ou d'allyle [4]. Ils sont convertis par transmétallation et avec rétention de configuration en organolithiens vinyliques. Cette réaction a trouvé de nombreux développements [5], en particulier dans la chimie des produits naturels comme les antibiotiques [6] ou les prostaglandines [7]. Ils sont apparus récemment comme intermédiaires dans des réactions de cyclisation [8].

Leurs méthodes de synthèse habituelles font appel aux tosylhydrazones [9], aux réactions d'hydrostannation d'alcynes [10], et à la métallation par les stannylanions de substrats vinyliques [11] ou acétyléniques [12]. Des méthodes plus récentes au départ de stannanes α -bromés [13], de vinylsulfones [14], d'alkénylboranes [15] ou de triflates d'énols [16] ont été proposées.

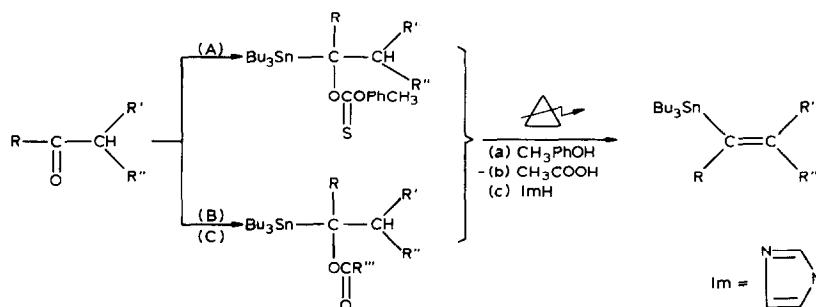


Schéma 1. (A): 1, Bu_3SnMgCl ; 2, H_2O ; 3, $\text{CH}_3\text{PhOC(S)Cl}$. (B): $\text{R}''' = \text{CH}_3$; 1, Bu_3SnMgCl ; 2, CH_3COCl . (C): $\text{R}''' = \text{Im}$; 1, Bu_3SnMgCl ; 2, H_2O ; 3, ImCOIm .

Nous avons développé au laboratoire sur quelques exemples une méthode de synthèse des vinylétains [17] basée sur la thermolyse à pression réduite d'acétates α -stanniques issus de cétones linéaires et cycliques. Ces essais ont été poursuivis par une étude systématique des possibilités offertes par la méthode, testée sur une grande variété de substrats carbonylés (saturés, insaturés, fonctionnels). Nous avons également modifié la nature de l'ester et étudié le comportement de thiocarbonates et d'imidazolylcarboxylates organostanniques. Le cours des réactions est montré sur le Schéma 1.

Synthèse des alcools et esters organostanniques

Les matières premières organostanniques sont issues de la synthèse d'une série l'alcoolates magnésiens α -stanniques, dont l'hydrolyse ou l'acétylation conduisent aux alcools et acétates α -stanniques. Ces alcools sont les précurseurs des thiocarbonates et imidazolylcarboxylates correspondants.

Ce travail nous a amenés à reprendre et à développer une méthode de préparation des alcools α -stanniques en nous inspirant d'un protocole expérimental déjà étudié dans notre laboratoire [18]. Les tributylstannylcarbinols sont préparés par condensation d'une solution de dérivé carbonylé dans l'éther sur la quantité stoechiométrique de chlorure de tributylstannylmagnésium avec des rendements voisins de 40%. Nous avons tenté sans succès d'améliorer ces rendements par activation du magnésien organostannique; en particulier l'utilisation de l'éthérate de trifluorure de bore n'a pas donné les résultats attendus [19].

Dans le cas des aldéhydes il est impératif de réaliser la condensation à basse température ($\sim -40^\circ\text{C}$) afin d'éviter l'apparition de réactions secondaires conduisant à la formation de cétones α -stanniques par un processus d'oxydoréduction entre une molécule d'aldéhyde et l'alcoolate magnésien organostannique intermédiaire [20]. L'utilisation de quantités non stoechiométriques de réactifs favorise également le développement de ces réactions secondaires. Les alcools α -stanniques sont souillés de quantités plus ou moins importantes d'hexabutyldiétain résultant de la synthèse du réactif de Grignard organostannique. Ce sont des composés thermiquement peu stables dont la purification nécessite le fractionnement sous un vide poussé (10^{-3} mmHg) à l'aide d'un appareil à distillation moléculaire de type "Shott". Cependant un tel procédé ne permet pas de connaître les points d'ébullition des produits recueillis, et conduit à des alcools dont nous avons contrôlé la

pureté par HPLC. La distillation moléculaire, tout comme la chromatographie liquide sur support ou la chromatographie de partage (hexane/acétonitrile) ne permettent pas d'éliminer totalement l'hexabutyldiétain, mais cette impureté ne constitue pas une gêne pour les étapes ultérieures.

Il faut noter que les rendements moyens observés ne correspondent pas au rendement réel de la condensation mais sont liés surtout à la faible stabilité thermique des alcools α -stanniques, ce qui sera confirmé par l'acétylation des alcoolates magnésiens stanniques intermédiaires. Signalons que nous n'avons jamais pu déshydrater directement les alcools α -stanniques en utilisant des méthodes classiques [21]. L'HMPT [22], le DMSO [23], ou la thermolyse sur billes d'alumine ne conduisent qu'à la dégradation du substrat.

Les alcools α -stanniques sont transformés quantitativement en thiocarbonates par réaction avec le *para*-tolylchlorothioformate. L'avancement de la réaction est suivi par infrarouge ou HPLC. Elle est totale après 3 jours à 0°C. Contrairement à leurs homologues non métallés, les thiocarbonates organostanniques sont stables par chauffage dans le trichloro-1,2,4-benzène [24].

Les imidazolylcarboxylates stanniques sont préparés par estérification des alcools avec le *N,N'*-carbonyldiimidazole, selon un mode opératoire utilisé pour des réactions de percarboxylation [25].

L'acétylation "in situ" par le chlorure d'acétyle des alcoolates magnésiens intermédiaires conduit aux acétates α -stanniques avec des rendements de 60% (rendements en produits distillés et évalués par rapport aux quantités d'hydru de tributylétain nécessaires à la synthèse du chlorure de tributylstannylmagnésium). Ce résultat donne une évaluation plus précise du rendement de la condensation initiale. Le mélange réactionnel est purifié par distillation moléculaire ou distillé directement sous un vide de 10^{-2} mmHg. Les esters sont des composés thermiquement plus stables que les alcools et ils peuvent être analysés par chromatographie gazeuse ou par HPLC. L'hexabutyldiétain résiduel peut être éliminé par chromatographie liquide sur Florisil.

Nous nous sommes malheureusement souvent heurtés à la difficulté ou à l'impossibilité de préparer les esters α -stanniques dans des conditions de rendements ou de pureté acceptables. En effet, alors que les réactions sont faciles à partir des dérivés carbonylés saturés, pratiquement tous nos efforts pour préparer les esters α -stanniques insaturés et fonctionnels ont échoué. Des composés comme le furfural, le cyclohexane carboxaldéhyde, la trifluorométhylcétone, la cyclopropylméthylcétone, l'acétyl-2 norbornène-5, le pyruvate d'éthyle, l'acétyl et l'acétonylacétone conduisent selon les protocoles expérimentaux précédents, à un mélange de tétrabutylétain/hexabutyldiétain et dans certains cas à du chlorure de tributylétain. Toutefois nous avons pu préparer les acétates correspondants à la chloro-5 pentanone-2 et à l'hydroxy-4 butanone-2, mais la réaction n'a pas pu être étendue aux composés homologues de ces deux séries. Nous avons obtenu également l'acétate α -stannique dérivé de la méthyl-4 pentène-3 one-2 par une voie détournée, évitant l'acétylation "in situ" par le chlorure d'acétyle. Cette méthode consiste à acyler directement l'alcool α -stannique par l'anhydride acétique en présence de diméthylaminopyridine [26], mais elle n'a pas pu être généralisée aux substrats précédents pour lesquels nous n'avons pas pu isoler les alcools correspondants.

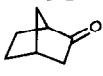
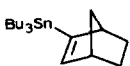
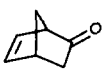
Les caractéristiques physico-chimiques des alcools et esters α -stanniques sont rassemblés en partie expérimentale.

Thermolyse des esters α -stanniques

La thermolyse des adduits organostanniques est réalisée dans un appareil de thermolyse éclair [27], sous un vide de 10^{-2} mmHg, et aux températures indiquées dans le tableau de résultats. Les échantillons sont placés dans une nacelle de porcelaine située dans la chambre de préchauffage du four à la température de 200°C . Les vapeurs sont entraînées par un faible courant d'azote vers la zone

Tableau 1

Thermolyse des acétates et thiocarbonates organostanniques

Entrée	Dérivés carbonylés	Vinylstannanes	Voie A (%)	T ($^\circ\text{C}$)	Voie B (%)	T ($^\circ\text{C}$)
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}=\text{CH} \sim \text{CH}_3^a$	61 ^h	800	30 ^h	950
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}=\text{CH} \sim \text{C}_2\text{H}_5^b$	55	800	15	800
3	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	17	850	^c	
4	CH_3COCH_3	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	75	800		
5	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH} \sim \text{CH}_3^d \\ 40\% \\ \text{Bu}_3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{CH}_2 \\ 60\% \end{array} \right.$	—		76	650
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{CH} \sim \text{CH}_3^e$	—		42	750
7	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_3$	$\text{Bu}_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{C}=\text{CH}_2$	74	600	65	700
8	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$	$\text{Bu}_3\text{Sn}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{C}=\text{CH}_2$	58	600	49	700
9	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Bu}_3\text{Sn}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	41	700	23	850
10			—	—	29	820
11		$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)\text{C}=\text{CH}_2^i$	—	—	30	740
12		$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{cyclohex-2-en-1-yl}$	59	700	48	800
13		$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{3-methylcyclohex-2-en-1-yl}$	40	750	40	850
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CH}_2$	35	600	25	600
15	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bu}_3\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{Cl}]\text{C}=\text{CH}_2 \text{ 50\%} \\ \text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH} \sim (\text{CH}_2)_2\text{Cl}^f \text{ 50\%} \end{array} \right.$	—	—	48	800
16	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bu}_3\text{Sn}[(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3]\text{C}=\text{CH}_2 \text{ 57\%} \\ \text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH} \sim \text{CH}_2\text{OCOCH}_3^g \text{ 43\%} \end{array} \right.$	—	—	35	820
17	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	$\text{Bu}_3\text{Sn}[\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{C}=\text{CH}_2$	—	—	^c	

^a *cis/trans*: 42/58. ^b *trans* > 95%. ^c Le dérivé vinylique de l'étain ne se forme pas. ^d *Z/E*: 54/46 (déterminé par RMN ^{13}C). ^e *Z/E*: 55/45 (RMN ^{13}C). ^f *Z/E*: 25/25 (RMN ^{13}C). ^g *Z/E*: 15/28 (RMN ^{13}C). ^h Rendements en produits isolés après chromatographie sur Florisil. ⁱ Ce composé résulte d'une réaction de rétro Diels-Alder et non d'une réaction d'élimination.

“chaude” du four, remplie de fragments de silice ou de porcelaine afin d’augmenter les temps de contact entre les vapeurs et la zone “chaude” (en l’absence de ce remplissage les rendements diminuent de façon significative: < 20% pour l’entrée 12, voie B par exemple).

La thermolyse de ces adduits conduit aux vinylétains attendus, malgré la faible stabilité des liaisons carbone–étain [28]. Nous avons obtenu les résultats rassemblés dans le Tableau 1.

Nous n’avons pas mentionné dans ce tableau les résultats obtenus par thermolyse des imidazolylcarboxylates α -stanniques, car les rendements obtenus par cette voie sont faibles (< 20%).

Nous avons constaté que les rendements en vinylétains sont très dépendants de la température de thermolyse. Ainsi une simple variation de $\pm 50^\circ\text{C}$ est souvent suffisante, soit pour provoquer une décomposition non contrôlée du substrat (dépôt d’étain métallique, formation de quantités importantes d’hexabutyldiétain), soit au contraire pour inhiber la réaction d’élimination. Les résultats indiqués correspondent donc à une optimisation des rendements. Pour tous les exemples étudiés, la thermolyse conduit à des vinylétains souillés de traces d’hexabutyldiétain. Dans le cas de la thermolyse des thiocarbonates on observe également la présence de quantités variables de *para*-crésol résultant de la décomposition du produit de *cis*-élimination ($\text{CH}_3\text{PhOC(S)OH}$). Ces différentes impuretés sont facilement éliminées par chromatographie liquide sur une petite colonne de Florisil.

Le tableau de résultats (Tableau 1) montre que le vinylétain possédant une fonction acétate primaire (entrée 16) est particulièrement stable et ne conduit pas par élimination au diène organostannique. L’acétate α -stannique β -éthylénique (entrée 17) a un comportement similaire. Il est stable dans une gamme de température comprise entre 600 et 800 $^\circ\text{C}$, et se décompose avec dépôt d’étain métallique pour des températures supérieures.

Il convient également de remarquer que la réaction est régiosélective pour les expériences 8 et 13 (formation exclusive de l’oléfine la moins substituée).

Partie expérimentale

(1) Techniques physico-chimiques

Les analyses par chromatographie liquide haute performance sont effectuées sur un appareil Varian 5000 fonctionnant avec un détecteur ultraviolet équipé d’une colonne Lichrosorb 10 RP8 (30 cm $\times$ 4 mm): éluant MeOH 100%; débit 1.2 ml/min.

La chromatographie en phase liquide est réalisée sur Florisil en suspension dans du pentane (200–300 mesh; Fluka; 50 g pour 2 g de produit).

La chromatographie en phase vapeur est réalisée sur un appareil Delsi IGC 121 FL (colonne capillaire SE 52, programmation $4^\circ/\text{min}$) ou sur un appareil Intersmat IGC 120 FL équipé d’une colonne 10% UCCW 982 sur Chromosorb W aw DMCS 80–100; 2 m $\times$ 1/8 pouce; gaz vecteur N_2 ; débit: 25 ml/min.

Les spectres de résonance magnétique du proton sont enregistrés en solvant CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin–Elmer R12, en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne. Pour les composés tributylstanniques, la partie du spectre due aux absorptions des groupes butyle se situe entre 0.8 et 2 ppm (0.9 ppm (m, 9H, CH_3); 1.4 ppm (m, 18H, CH_2)).

Les spectres de résonance magnétique du ^{13}C sont enregistrés, soit sur un appareil Bruker AC 200 fonctionnant à 50.327 MHz, équipé d'un ordinateur ASPE 3000, soit sur un appareil Bruker WH 90 équipé d'un ordinateur BNC 28 et fonctionnant à 22.63 MHz. Nous avons utilisé la technique de l'écho de spin [29] pour identifier les différents isomères d'un mélange, en analysant la région du spectre correspondant à la résonance des carbones sp^2 .

Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil VG micromass 70-70 F (double focalisation) fonctionnant à 70 eV, éventuellement couplé à un chromatographe Pye-Unicam 204 (colonne 10% UCCW 982 sur Chromosorb W aw DMCS 80-100, 2 m $\times$ 1/8 pouce, débit N_2 25 ml/min ou colonne capillaire).

D'une manière générale, nous ne mentionnerons que les ions présentant une intensité $> 10\%$ du pic de base.

Les spectres infrarouges sont enregistrés en film sur un appareil Unicam SP 1100.

(2) *Matières premières*

La norbornénone a été préparé selon un protocole expérimental décrit dans la littérature [30]. Les autres produits organiques utilisés au cours de ce travail sont des produits commerciaux purifiés avant usage. Les solvants utilisés dans les réactions mettant en jeu des organostanniques doivent être anhydres et utilisés en atmosphère inerte.

Les matières premières organostanniques dérivent de l'hydruure de tributylétain, obtenu par réaction d'échange entre l'oxyde de tributylétain (Schering-France) et un polymère silicié comportant des liaisons Si-H [31]. Le chlorure de tributylstannyl-magnésium est obtenu par réaction entre le chlorure d'isopropylmagnésium et l'hydruure de tributylétain selon un procédé standard [32].

(3) *Synthèse des alcools α -stanniques*

Dans un ballon à fond plat de 250 ml muni d'une agitation magnétique, on place 0.045 mole d'une solution étherée de chlorure de tributylstannylmagnésium à laquelle on additionne goutte à goutte et sous atmosphère inerte, une solution de 0.045 mole du dérivé carbonylé dans l'éther. La condensation est conduite entre -50 et -40°C pour les aldéhydes et l'agitation maintenue pendant 4 h à cette température. Après remontée à température ambiante, le milieu est hydrolysé. Dans le cas des cétones, la condensation est effectuée à température ambiante, puis le mélange réactionnel est porté 3 h au reflux avant hydrolyse. Après traitement habituel, le produit brut est fractionné à l'aide d'un appareil à distillation moléculaire ("Shott", Mayence, modèle micro) sous un vide de 10^{-3} mmHg (température du bain thermostaté: 70°C).

Les alcools α -stanniques présentent en infrarouge une large bande d'absorption aux environs de 3400 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ associé). En résonance magnétique du proton, l'addition d'eau lourde à une solution d'alcool dans du tétrachlorure de carbone permet d'étudier le système de spin de l'hydrogène lié au carbone porteur du groupe hydroxyle dans les tributylstannylalkylcarbinols: (entrée 1: $\delta(\text{SnCH})$ 3.90 (triplet); entrée 2: $\delta(\text{SnCH})$ 4.06 (multiplet); entrée 3: $\delta(\text{SnCH})$ 3.82 (doublet) ppm. Nous avons également mesuré pour le tributylstannyl-1 propanol (entrée 1) la valeur de la constante de couplage $J(\text{Sn}^{117/119}\text{CH})$ 7 Hz (enregistrement du spectre sur 100 cps; valeur en accord avec les données de la littérature [20]). Les caractéristiques physico-chimiques de l'alcool β -éthylénique dérivé de la méthyl-4 pentène-3 one-2 sont les

suivantes [18] ($\nu(\text{C}=\text{C})$ 1620 cm^{-1} , RMN ^1H : 1.48 (s, 3H, CH_3COH) 1.66 et 1.82 (2d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$), 5.32 ppm (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

Les tributylstannyldialkylcarbinols sont par contre plus difficilement identifiables par RMN ^1H car dans ces composés les absorptions sont situées dans le domaine de résonance des groupes butyle entre 0.8 et 2 ppm (27H). Leur structure est cependant confirmée par leurs propriétés chimiques (précurseur des acétates et thiocarbonates organostanniques). La pureté de ces alcools vérifiée par HPLC fait apparaître des traces plus ou moins importantes d'hexabutyldiétain que nous n'avons pas pu éliminer totalement par distillation moléculaire. Nous avons observé une isomérisation totale de l'alcool α -stannique β -éthylénique par chromatographie liquide sur Florisil en cétone β -stannique ($(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SnBu}_3$): RMN ^1H : 1.15 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2$), 2.10 (s, 3H, CH_3): 2.50 ppm (s élargi, 2H, CH_2)). Les alcools α -tributylstanniques sont des liquides incolores qui doivent être conservés à basse température.

(4) Synthèse des thiocarbonates organostanniques

A une solution refroidie de l'alcool (-20°C ; 0.0086 mole) dans 10 ml de pyridine, on additionne lentement par l'intermédiaire d'une seringue, une solution de 0.009 mole (1.7 g) de *para*-tolylchlorothioformate (commercial) dans 5 ml de chlorure de méthylène. Le mélange réactionnel est laissé 3 jours à 0°C puis hydrolysé sur de la glace pilée. Après extraction au chlorure de méthylène, les phases organiques sont traitées par H_2SO_4 10%, NaHCO_3 10%, H_2O . Le traitement habituel conduit aux thiocarbonates qui se présentent sous l'aspect de produits sombres, très visqueux, que nous thermolysons sans purification supplémentaire. Ces composés, analysés par HPLC sont souillés par les traces d'hexabutyldiétain déjà présentes dans l'alcool stannique. Nous avons utilisé l'infrarouge pour suivre la disparition de la bande d'absorption caractéristique de l'alcool de départ à 3400 cm^{-1} . Ces composés sont caractérisés en résonance magnétique du proton par les absorptions du groupe *para*-tolyle (massif complexe entre 6.8 et 7.4 ppm: 4H; singulet élargi à 2.35 ppm: 3H) et dans le cas des entrées 1, 2 et 3 par celles des protons portés par le carbone situé en α de l'étain (entrée 1: 5.2–5.5 ppm (triplet); entrée 2: 5.2–5.6 ppm (multiplet); entrée 3: 5.2–5.4 ppm (doublet: J 7.3 Hz)). Les absorptions des groupes alkyle sont masquées par les absorptions des groupes butyle liés à l'étain.

(5) Synthèse des acétates α -tributylstanniques

Sur les alcoolates magnésiens α -stanniques résultant de l'addition de 45 mmoles de dérivé carbonyle dans l'éther sur une solution étherée de 45 mmoles de chlorure de tributylstannylmagnésium dans les conditions opératoires précédemment définies, on condense sous atmosphère inerte 50 mmoles de chlorure d'acétyle dissous dans 10 ml d'éther. Le mélange est exothermique. Il est porté quelques heures au reflux, puis le MgCl_2 formé est filtré. Après traitement habituel, le mélange brut est distillé. La synthèse du diacétate correspondant à l'entrée 16 est réalisée selon le même protocole expérimental en utilisant les proportions suivantes de réactifs: cétoalcool/chlorure de tributylstannylmagnésium/chlorure d'acétyle 1/2.5/2. Comme pour les alcools la distillation moléculaire conduit à des acétates souillés d'hexabutyldiétain, mais cette impureté est éliminée par chromatographie liquide sur Florisil (éluant pentane). La distillation directe sous un vide de 10^{-2} mmHg de

quelques acétates donne les points d'ébullition suivants: ((entrée: Eb(°C)); 5: 105; 6: 108; 7: 121; 8: 105; 9: 110; 10: $129/5 \times 10^{-2}$; 12: 124; 13: $140/5 \times 10^{-2}$; 14: $133/5 \times 10^{-2}$; 15: 130; 17: 108].

Les acétates présentent en infrarouge deux fortes bandes d'absorption, l'une vers 1740 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$), l'autre vers 1250 cm^{-1} ($\nu(\text{COC})$). En résonance magnétique du proton, ils sont essentiellement caractérisés par le singulet attribué au groupe acétyle ainsi que par les absorptions caractéristiques du proton porté par le carbone en α de l'étain pour les acétates secondaires: ((entrée: δ , ppm); 1: 1.93 et 4.48 (triplet); 2: 1.92 et 4.61 (multiplet); 3: 1.98 et 4.45 (doublet, J 6.7 Hz); 5: 1.96; 6: 1.96; 7: 2.01; 8: 1.93; 9: 1.95; 10: 1.98; 11: 1.85; 12: 2.01; 13: 2; 14: 2.04; 15: 1.45 (s, 3H), 1.80 (m, 4H), 1.95 (s, 3H), 3.45 (m, 2H); 16: 1.48 (s, 3H), 1.95 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 4.08 (t, 2H)). Acétate α -stannique β -éthylénique [$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_3$]: RMN ^1H : 1.50 (s, 3H), 1.68 et 1.75 (2d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$, J 2 Hz), 2 (s, 3H, CH_3CO), 5.25 (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$) ppm.

(6) Synthèse des imidazolylcarboxylates stanniques

Les imidazolylcarboxylates sont préparés avec des rendements de 30 à 50% par addition goutte à goutte d'une quantité stoechiométrique d'un alcool en solution dans du THF, à une suspension de 0.05 mole de N,N' -carbonyl-diimidazole dans 50 ml de THF. Dans le cas des alcools tertiaires, la condensation est catalysée par addition d'une petite quantité d'imidazolate de sodium. Le mélange réactionnel est agité 12 h à température ambiante pour les alcools secondaires ou porté 2 h au reflux pour les alcools tertiaires. Après évaporation du THF, le résidu est repris à l'éther et lavé. Le traitement habituel conduit, après distillation moléculaire, aux imidazolylcarboxylates, caractérisés en RMN ^1H par les signaux caractéristiques du groupe imidazole.

(7) Thermolyse des esters organostanniques

Les esters α -stanniques sont thermolysés aux températures indiquées dans le Tableau 1 et sous un vide réduit de 10^{-2} mmHg. La quantité de produit thermolysé est fonction de la taille de la nacelle (2 à 5 g). Le thermolysat condensé sur la paroi froide du dewar de sortie de four (refroidie à l'azote liquide) est directement recueilli dans un petit ballon placé sous le dewar lors de la remontée du système à température ambiante. L'acide acétique formé lors de la pyrolyse des acétates n'a jamais été mis en évidence. Par contre le *para*-crésol issu de la thermolyse des thiocarbonates est éliminé par purification du pyrolysate sur une petite colonne de Florisil: les vinylétains sont élués au pentane tandis que le *para*-crésol est retenu dans la colonne (on peut le décrocher par élution à l'éther). La pureté de ces composés a été contrôlée par chromatographie gazeuse ou HPLC. Ils présentent en infrarouge une absorption aux environs de 1590 cm^{-1} , indice d'une insaturation de type éthylénique.

Entrée 1: la comparaison des temps de rétention des constituants du pyrolysate avec ceux d'un échantillon référence de propényltributylétain indique la présence des deux isomères *cis* et *trans* dans les proportions 42/58. RMN ^1H ($\text{Bu}_3\text{SnCH}_A=\text{CH}_B \sim \text{CH}_3$): 1.7 (m, 3H, CH_3); 5.6 et 5.8 (2m, H_A *cis*, H_A *trans*, H_B *trans*); 6.2–6.7 ppm (m, centré à 6.5 ppm, H_B *cis*); m/e 275 (100), 273 (69), 271 (42), 219 (75), 217 (57), 215 (35), 163 (78), 161 (86), 159 (57), 121 (27), 119 (24), 117 (12).

Entrée 2: le pyrolysate est constitué d'un produit majoritaire (de l'ordre de 95%) auquel nous avons attribué la structure *trans* par comparaison de son spectre de RMN ^1H avec celui du propényltributylétain (présence négligeable du multiplet à 6.5 ppm caractéristique de l'isomère *cis*), RMN ^1H : 1.9–2.20 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 5.9 ppm (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$): *m/e*: 289 (100), 287 (80), 285 (65), 233 (75), 231 (61), 229 (45), 177 (70), 175 (68), 173 (59), 121 (31), 119 (12), 117 (15).

Entrée 3: la structure du produit a été comparée à celle d'un échantillon authentique d'isobutényltributylétain: RMN ^1H : 1.7 et 1.9 ppm (2 raies, 6H, $(\text{CH}_3)_2$); 5.4 ppm (s, élargi, 1H, $\text{CH}=\text{C}$).

Entrée 4: RMN ^1H : 1.94 ppm (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 5.06 et 5.66 ppm (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); *m/e*: 275 (89), 273 (75), 271 (57), 219 (100), 217 (69), 215 (43), 163 (74), 161 (81), 159 (60), 121 (17), 119 (24), 117 (12).

Entrée 5: RMN ^1H : 1.7 ppm (3H, masqués par l'absorption des groupes butyle), 1.95 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CSn}$); 2.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$); 4.8 et 5.55 ppm (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}$ et $\text{CH}=\text{C}$); *m/e*: 289 (54), 287 (43), 285 (24), 233 (55), 231 (42), 229 (25), 177 (100), 175 (90), 173 (50), 121 (56), 119 (52), 117 (29); RMN ^{13}C (22.63 MHz): 123.7 ($=\text{CH}_2$); 134.8 et 134.9 ($=\text{CH}$ *Z* et *E*), 138.8 et 139.2 ppm ($\text{Bu}_3\text{SnCCH}_3$ *Z* et *E*); 157.2 ppm ($\text{Bu}_3\text{SnCCH}_2$ *Z* + *E*); *m/e*: 289 (54), 287 (43), 285 (24), 233 (55), 231 (42), 229 (25), 177 (100), 175 (90), 173 (50), 121 (56), 119 (52), 117 (29).

Entrée 6: RMN ^1H : 1.7 ppm (d, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$); 2.20 ppm (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 5.45 et 6 ppm (m, 1H); RMN ^{13}C (22.63 MHz): 26.8 ppm (CH_2E); 33.8 ppm (CH_2Z); 133.3 et 134.6 ($\text{CH}=\text{C}$, *Z* et *E*); 146.6 ppm (Bu_3SnC , *Z* + *E*); *m/e*: 303 (67), 301 (50), 299 (29), 247 (47), 245 (39), 243 (21), 191 (100), 189 (84), 187 (53), 121 (66), 119 (50), 117 (30).

Entrée 7: RMN ^1H : 1.05 (s, 9H $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 4.98 et 5.62 ppm (d, *J* 2 Hz, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$).

Entrée 8: RMN ^1H : 1.01 (d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 2.4 (m, 1H $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 4.95 et 5.6 ppm (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); RMN ^{13}C : 10.17 (Bu_3SnCH_2); 13.66 (CH_3CH_2); 23.10 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$]; 27.48 (CH_2); 29.19 (CH_2); 38.81 [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$]; 121.93 ($\text{CH}_2=\text{C}$, $^2J(^{13}\text{C}_{117/119}\text{Sn})$ 28 Hz); 162.36 ppm ($\text{SnC}=\text{C}$); *m/e*: 303 (85), 301 (63), 299 (36), 245 (74), 245 (57), 243 (33), 191 (86), 189 (81), 187 (51), 179 (26), 177 (33), 175 (24), 121 (100), 119 (77), 117 (45).

Entrée 9: RMN ^1H : 0.95 (d, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1.75 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$); 2.6 ppm (m, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); *m/e*: 331 (74), 329 (65), 327 (45), 275 (100), 273 (59), 271 (47), 219 (74), 217 (69), 215 (59), 121 (35), 119 (24), 117 (12).

Entrée 10: RMN ^1H : 2–3.3 (m, H cycle); 6.6 ppm (d, *J* 2.5 Hz, $\text{CH}=\text{C}$); *m/e*: 327 (100), 325 (81), 323 (59), 271 (44), 269 (39), 267 (27), 215 (80), 213 (69), 211 (48), 121 (33), 119 (25), 117 (12).

Entrée 11: RMN ^1H : 2.02 (s, 3H, COCH_3); 4.6 et 5.35 ppm (s, élargi, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$); *m/e*: 361 (2), 359 (1), 357 (1), 319 (100), 317 (77), 315 (43), 291 (30), 289 (19), 287 (16), 263 (4), 261 (4), 259 (3), 179 (23), 177 (42), 175 (30), 173 (14), 121 (20), 119 (16), 117 (10).

Entrée 12: RMN ^1H : 1.45 ppm (4H, masqués par l'absorption des groupes butyle), 2.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 5.65 ppm (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); *m/e*: 315 (100), 313 (75), 311 (42), 259 (62), 257 (47), 255 (27), 203 (91), 201 (85), 199 (57), 121 (46), 119 (36), 117 (21).

Entrée 13: RMN ^1H : 1.05 (d, 3H, CH_3), 1.35 (4H masqués par l'absorption des groupes butyle), 1.95 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ et $\text{CH}=\text{C}$), 5.7 ppm (m, 1H, $\text{CH}=\text{C}$); RMN ^{13}C :

137.1 (CH=), 147 ppm (SnC=); m/e : 329 (86), 327 (64), 325 (37), 273 (59), 271 (43), 269 (26), 217 (100), 215 (94), 213 (66), 121 (61), 119 (50), 117 (29).

Entrée 14: RMN ^1H : 5.35 et 5.45 (d, 2J 3 Hz, 2H, $\text{CH}_2=$), 7.10 ppm (m, 5H, C_6H_5); m/e : 337 (100), 335 (75), 333 (43), 281 (47), 279 (35), 277 (20), 225 (42), 223 (68), 221 (48), 179 (50), 177 (59), 175 (40), 173 (13), 121 (73), 119 (60), 117 (46); fragments organiques caractéristiques: 103 (47), 77 (22).

Entrée 15: RMN ^1H : 1.45 (2H, masqués par l'absorption des groupes butyle), 1.85 (m, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2.35 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 3.42 (t, 4H, CH_2Cl), 5.25 et 5.80 ppm (m, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}=\text{C}$); RMN ^{13}C : 125.8 ($\text{CH}_2=$, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ 26 Hz), 135.5 et 135.9 ($\text{CH}=\text{Z/E}$ ou E/Z), 142.3 et 143.1 (SnCCH_3), 153.6 ppm (SnCCH_2); m/e : 337 (26), 335 (18), 333 (10), 281 (19), 279 (12), 277 (7), 269 (49), 267 (36), 265 (20), 225 (11), 223 (10), 221 (6), 213 (20), 211 (17), 209 (11), 179 (15), 177 (29), 175 (22), 173 (11), 157 (14), 155 (35), 153 (32), 121 (21), 119 (21), 117 (11). Fragment organique caractéristique: 57 (100).

Entrée 16: RMN ^1H : 1.98 (s, élargi, 9H, CH_3CO et $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2.50 (t, élargi, 4H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 4.01 (t, 4H, CH_2O), 5.20 et 5.70 ppm (m, 3H, $\text{CH}_2=$ et $\text{CH}=\text{C}$); RMN ^{13}C : 127.7 ($\text{CH}_2=$, $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$ 25 Hz), 133.7 et 133.8 ppm ($\text{CH}=\text{Z}$ ou E), 150.4 (SnCCH_2), 170.8, 171.03, 171.08 ppm (CO).

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la Société Schering-France pour la fourniture gracieuse de matières premières organostanniques.

Bibliographie

- 1 M. Pereyre, J.P. Quintard et A. Rahm, Tin in Organic Synthesis, Butterworth, 1986, London.
- 2 M.L. Saihi et M. Pereyre, Bull. Soc. Chim. Fr., (1977) 1251.
- 3 J.A. Soderquist et W. Wei-Hwa Leong, Tetrahedron Lett., (1983) 2361; M. Kosugi, Y. Shimizu et T. Migita, Chem. Lett., (1977) 1423; D. Milstein et J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 3636; D. Milstein et J.K. Stille, *ibid.*, 101 (1979) 4981 et 4992; D. Milstein et J.K. Stille, J. Org. Chem., 44 (1979) 1613.
- 4 F.K. Sheffy et J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7173.
- 5 J. Hooz et R. Mortimer, Tetrahedron Lett., (1976) 805; B.T. Grobel et D. Seebach, Synthesis, (1977) 357; E. Piers et H.E. Morton, J. Org. Chem., 45 (1980) 4263; R.H. Wollenberg, K.F. Albizati et R. Peries, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 7365; J. Ficini, S. Falou, A.M. Touzin et J. D'Angelo, Tetrahedron Lett., (1977) 3589; R.H. Wollenberg, *ibid.*, (1978) 717; J.P. Quintard et M. Pereyre, J. Labelled. Compd. Radiopharm., 14 (1978) 653.
- 6 E.J. Corey et D.R. Williams, Tetrahedron Lett., (1977) 3847.
- 7 P.W. Collins, C.J. Jung, A. Gasielki et R. Pappo, Tetrahedron Lett., (1978) 3187; S.M.L. Chen, R.E. Schaub et C.V. Grudzinskas, J. Org. Chem., 43 (1978) 3450; S.M.L. Chen et C.V. Grudzinskas, *ibid.*, 45 (1980) 2278; P.W. Collins, E.Z. Dajani, R. Pappo, A.F. Gasielki, R.G. Bianchi et E.M. Woods, J. Med. Chem., 26 (1983) 786.
- 8 E. Piers, R.W. Friesen et B.A. Keay, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1985) 809.
- 9 W. Barth, L.A. Paquette, J. Org. Chem., 50 (1985) 2438; E.J. Corey, H. Estreicher, Tetrahedron Lett., (1980) 1113; M.P. Cooke, Jr., J. Org. Chem., 47 (1982) 4963.
- 10 A.J. Leusink, H.A. Budding et W. Drenth, J. Organomet. Chem., 11 (1968) 541; E.J. Corey et D.R. Williams, Tetrahedron Lett., (1977) 3847; R.H. Wollenberg, *ibid.*, (1978) 717; E.J. Corey et R.H. Wollenberg, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 5581; J.C. Bottaro, R.N. Hanson et D.E. Seitz, J. Org. Chem., 46 (1981) 5221; T.N. Mitchell et A. Amamria, J. Organomet. Chem., 252 (1983) 47.
- 11 A. Alvanipour, C. Eaborn and D.R.M. Walton, J. Organomet. Chem., 201 (1980) 233; D.E. Seitz et S.H. Lee, Tetrahedron Lett., (1981) 4909; M. Ochiai, T. Ukita et E. Fujita, *ibid.*, (1983) 4025.

- 12 E.J. Corey et T.M. Eckrich, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 2419; E. Piers et J.M. Chong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 934; J. Hibino, S. Matsubara, Y. Morizawa, K. Oshima et H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 2151; J. Westmijze, K. Ruitenberg, J. Meijer et P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 2797; E. Piers et H.E. Morton, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 4263; E. Piers, J.M. Chong et H.E. Morton, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 4905.
- 13 M. Shibasaki, H. Suzuki, Y. Torisawa et S. Ikegami, *Chem. Lett.*, (1983) 1303.
- 14 Y. Watanabe, Y. Ueno, T. Araki, T. Endo et M. Okawara, *Tetrahedron Lett.*, (1986) 215.
- 15 K.H. Chu et K.K. Wang, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 767.
- 16 W.D. Wulff, G.A. Peterson, W.E. Bauta, K.S. Chan, K.L. Faron, S.R. Gilbertson, R.W. Kaesler, D.C. Yang et C.K. Murray, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 277.
- 17 J.G. Duboudin, M. Petraud, M. Ratier et B. Trouve, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C6.
- 18 J.C. Lahournère et J. Valade, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 270 (1970) 2080; *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) C7.
- 19 M. Yamaguchi, K. Shibato, S. Fujiwara et I. Hirao, *Synthesis*, (1986) 421.
- 20 J.C. Lahournère, Thèse Bordeaux, 1973.
- 21 R. Askani, dans E. Muller (Ed.), *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 5, Stuttgart, 4th edit., 1972, p. 45.
- 22 J.S. Lomas, D.S. Sagatys et J.E. Dubois, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 165.
- 23 V.J. Traynelis, W.L. Hergenrother, H.T. Hanson et J.A. Valicenti, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 123.
- 24 M.F. Neumann, M. Sedrati, J.P. Vigneron et V. Bloy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 996.
- 25 M.J. Bourgeois, M. Campagnole, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1982) II, 111.
- 26 W. Steglich et G. Hofle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12 (1969) 981.
- 27 J.F. King, P. de Mayo, C.L. McIntosh, K. Piers, D.J.M. Smith, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 3704.
- 28 R.A. Jackson, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 17.
- 29 C. Lecocq and J.Y. Lallemand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 150.
- 30 P.K. Freeman, D.M. Balls and D.J. Brown, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2211.
- 31 K. Hayashi, S. Iyoda and I. Shihara, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 81.
- 32 J.C. Lahournère and J. Valade, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) C3.