

Preliminary communication

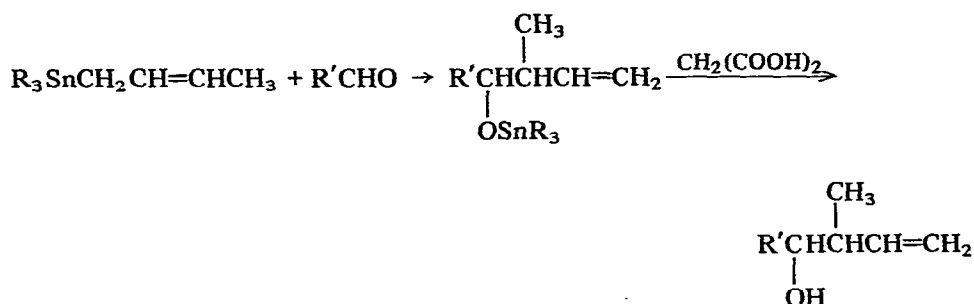
Stereochemistry of the addition of allylorganostannanes to aldehydes

CHRISTIAN SERVENS et MICHEL PEREYRE

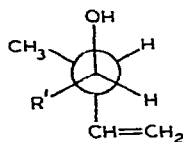
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33 - Talence (France)

(Reçu le 10 décembre 1971)

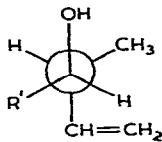
Lors d'un travail récent, nous avons montré que les organostanniques de type allylique s'additionnent aux aldéhydes avec transposition allylique totale¹. Les adduits peuvent être facilement transformés en alcools correspondants²:



Nous avons déterminé la stéréochimie de cette réaction qui peut conduire à un alcool *thréo* ou *érythro* selon la configuration de l'organostannique utilisée:



thréo



érythro

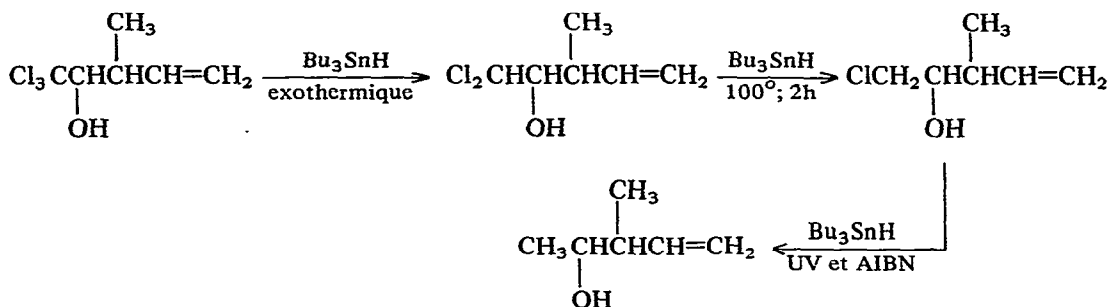
Pour réaliser cette étude, nous avons disposé de crotyltributylétain obtenu par deux voies différentes: (1) action du tributylstannylsodium, dans l'ammoniac liquide, sur le chlorure de crotyle *trans*, qui conduit à un mélange d'environ 90% d'isomère *trans* pour 10%

de *cis*, ou (2) action du réactif de Grignard du chlorure de crotyle *trans* sur l'oxyde de tributylétain qui conduit à un mélange d'environ 60% d'isomère *trans* pour 40% de *cis*.

D'autre part, nous avons utilisé les aldéhydes suivants: chloral, dichloroacétaldéhyde, benzaldéhyde et *para*-chlorobenzaldéhyde.

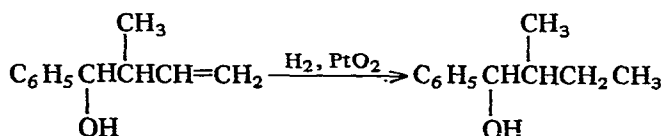
La détermination des configurations des alcools a été réalisée par voie chimique et physicochimique:

(1) pour les alcools dérivés du chloral et du dichloroacétaldéhyde: réduction des alcools chlorés à l'aide de l'hydruure de tributylétain et attribution des configurations par référence à l'alcool méthylé déjà décrit^{3,4}:



Les résultats ont été confirmés par l'ordre d'élution en chromatographie en phase gazeuse sur une colonne polaire (polypropylène glycol) dans le cas de l'alcool trichloré comme dans celui de l'alcool méthylé⁴.

(2) pour les alcools dérivés du benzaldéhyde, nous avons réalisé une hydrogénation selon:



et identifié les configurations des alcools saturés par RMN à 100 MHz⁵ ainsi que par l'ordre d'élution (colonne carbowax) des alcools non saturés. Nous avons admis que les alcools dérivés du *para*-chlorobenzaldéhyde se comportaient de façon parallèle.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

R'CHO	Crotyltributylétain		Conditions expérimentales (quantités stoechiométriques)	Alcools	
	<i>trans</i> (%)	<i>cis</i> (%)		<i>thréo</i> (%)	<i>érythro</i> (%)
Cl ₃ CCHO	90	10	20°, 10h	90	10
Cl ₃ CCHO	65	35	20°, 10h	67	33
Cl ₂ CHCHO	66	34	20°, 100h	61	39
C ₆ H ₅ CHO	60	40	200°, 16h	62	38
C ₆ H ₅ CHO	92	8	200°, 16h	87	13
ClC ₆ H ₄ CHO	60	40	200°, 7h	55	45
ClC ₆ H ₄ CHO	90	10	200°, 16h	82	18

Les rendements en alcools obtenus à partir du benzaldéhyde ou du *para*-chloro-benzaldéhyde sont de l'ordre de 75%; pour le chloral, dans ces conditions expérimentales, ils sont voisins seulement de 10%. Nous avons vérifié que, dans tous les cas, le crotyltributylétain n'ayant pas réagi présente la même composition que celui qui a été mis en réaction. Il semble donc que les isomères *cis* et *trans* réagissent sensiblement avec la même vitesse.

Notons, d'autre part, qu'aucune isomérisation n'intervient lorsque les adduits du chloral sont chauffés à 100° pendant 15h. Il en est de même si l'on prépare les adduits du benzaldéhyde à température ambiante et si on les porte à 200° pendant 16h.

L'ensemble de ces résultats stéréochimiques nous amène à conclure que la réaction d'addition du crotyltributylétain aux aldéhydes est nettement stéréospécifique (bien que la stéréospécificité ne puisse être évaluée avec précision) selon:

crotyltributylétain *trans* → adduit *thréo*

crotyltributylétain *cis* → adduit *érythro*

Soulignons, en outre, que dans le cas du chloral, si l'on chauffe les réactifs à 100° pendant 15h, on note une nette prédominance de l'alcool *thréo* (de l'ordre de 90%), quelle que soit la composition du crotyltributylétain utilisé; en cours de réaction, ce dernier évolue assez rapidement vers une composition (environ 90% *trans* et 10% *cis*) qui correspond vraisemblablement au mélange thermodynamique. On assiste donc, dans ces conditions plus sévères, à une isomérisation du crotyltributylétain, probablement par l'intermédiaire de l' α -méthylallyltributylétain (isomère ramifié, peu stable).

La mise en évidence de la stéréospécificité ne semble pas suffisante pour élucider le mécanisme d'addition qui peut être soit du type S'_{Ei} (cyclique) soit du type S'_{E2} (ouvert).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Servens et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C4.
- 2 K. König et W.P. Neumann, *Tetrahedron Letters*, (1967) 495.
- 3 J.D. Roberts et W.G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67 (1945) 148.
- 4 Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 742.
- 5 J.P. Guette et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1747.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)