

SYNTHESE ET REACTIVITE D'ALLYLETAIENS A "QUEUE POLAIRE"

F. Ferkous^{1*}, M. Degueil-Castaing², H. Deleuze² et B. Maillard^{2*}

¹ Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Chimie, Université de Annaba,
B.P 12 El-Hadjar, Annaba (Algerie)

² Laboratoire de Chimie Organique et Organometallique,
URA 35 CNRS, Université Bordeaux I, 351, Cours de la Libération,
F-33405 Talence Cedex (France)

Introduction

Les allylstannanes figurent parmi les meilleurs réactifs mis au point pour remplacer un atome d'halogène par un groupe allyle (1). En effet, cette réaction radicalaire en chaîne s'effectue avec une excellente chimiosélectivité, dans des conditions douces (2) et sans nécessiter de protection de la majorité des fonctions. Cependant leur utilisation en synthèse organique présente encore deux limitations majeures à savoir :

- la séparation souvent difficile des produits de réaction, organiques et organostanniques.
- leur obtention par une méthode simple, particulièrement lorsque la double liaison est substituée par un groupe ester.

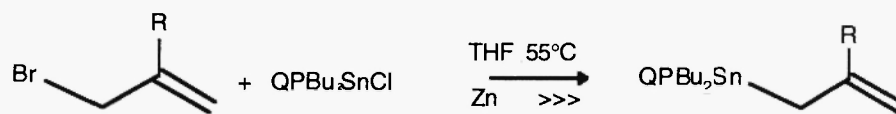
En ce qui concerne l'élimination des halogénures organostanniques formés au cours de la réaction, diverses méthodes ont été proposées (3-7). L'analyse des inconvénients présentés par chacune d'entre elles nous avait incités à proposer de remplacer le groupe tri-butylstannyle par le groupe dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannyle (8). Ceci nous avait amenés à préparer un dérivé organostannique à "queue polaire" de réactivité similaire à celle de l'hydruure de tributylétain (8). Ce composé présentait l'avantage de conduire à des dérivés halogénostanniques facilement séparables, par chromatographie liquide-solide, des produits organiques, en raison de leurs polarités différentes. Devant le succès d'une telle stratégie nous nous sommes proposés d'étendre cette méthodologie aux allylétaïens. La différence de polarité des produits organiques et organostanniques formés ou résiduels, induite par la « queue polaire », présente un intérêt lors de la purification des produits de synthèse, et ceci d'autant plus que certains cas nécessitent d'opérer en excès de dérivé stannique pour réaliser l'allylation totale du dérivé halogéné (2).

En ce qui concerne l'accès aux allylétaïens, plusieurs synthèses ont été développées (2,9,10) mais ne sont plus applicables lorsque le groupe allyle est porteur d'une fonction ester. Dans ce dernier cas, le produit a déjà été obtenu mais par une méthode nécessitant plusieurs étapes (11). Signalons en outre l'existence, depuis peu, d'un réactif intéressant, mis au point au Laboratoire, qui permet le remplacement d'un halogène par un groupe $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})\text{CH}_2$ (12). Ce dérivé organostannique présente les avantages d'un accès facile et de conduire, après hydrolyse, à des composés stanniques inorganiques, donc facilement éliminables; cependant, son utilisation se traduit par la perte de l'atome d'étain et des atomes qui y sont liés lors du traitement du dérivé stannique formé. Cette remarque nous a incités à publier ce travail qui décrit une nouvelle voie d'accès simple à un allylétaïen à queue polaire permettant le transfert d'un groupe 2-éthoxycarbonylprop-2-ényle avec un recyclage facile de l'entité organostannique (les allylétaïens sont préparés à partir de l'halogénostannane à « queue polaire »).

Résultats et discussion

Synthèse des allylétaïens

La synthèse des allylétaïens a été réalisée à partir du chlorodibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane selon une voie organozincique :



QP = $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_6$

1 : R = H ; Rdt = 72%

2 : R = CO₂Et ; Rdt = 50%

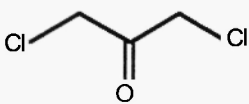
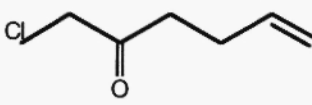
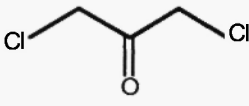
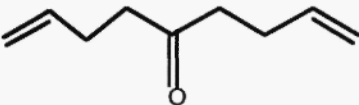
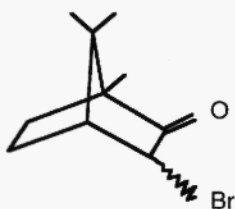
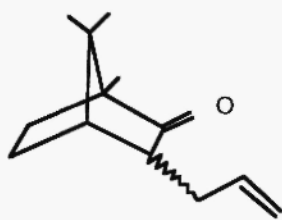
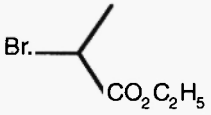
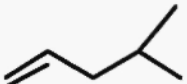
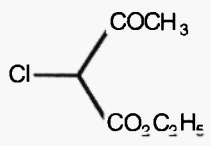
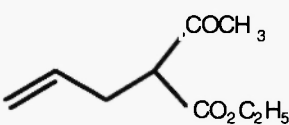
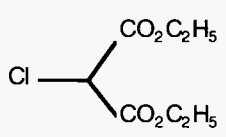
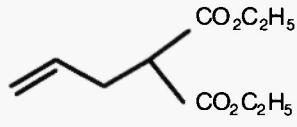
RX	Allyletain/RX	Produit	Rdt en pdt isole
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$	1,2	C_6H_{11} 	78%
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$	2,0		70%
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$	2,0	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 	68%
	1,0		41%
	2,2		40%
	1,2		45%
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	1,2	 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	44%
	1,2	 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	51%
	1,2		73%
	1,2		65%

Tableau 1 : Reaction de 1 avec les dérivés halogènes (AIBN, 80°C)

Cette méthode dérive de la méthode de Naruta (9) où le zinc a été utilisé à la place du magnésium. A partir d'un halogénure d'allyle sans fonction auxiliaire, un tel changement n'apporte pas d'avantage particulier. Par contre, il n'en est pas de même pour le dérivé allylique comporte une fonction ester. Seule la méthode au zinc est applicable en raison de l'inertie des organozinciques vis-à-vis des fonctions esters.

Reactivité des allylétaïns

L'allylétaïn **1** n'a pas montré une très grande réactivité vis-à-vis des bromures d'alkyle, quelle que soit la nature de l'halogénure, primaire ou secondaire (tableau 1). En effet, la consommation totale des bromoalcane n'est observée que si l'on opère avec un excès d'allylétaïn. Ce comportement s'apparente à celui de l'allyltributylstannane puisque Keck (2d-e) avait signalé l'utilisation de telles conditions pour avoir une réaction complète. Par contre, pour les dérivés possédant un carbone porteur de l'halogène et d'une fonction, la réactivité de **1** est tout à fait acceptable; les rendements en produits isolés sont compris entre 44 et 73% sans optimisation particulière du procédé à chaque cas (tableau 1). Il est intéressant de remarquer qu'il est possible de substituer successivement les deux atomes de chlore que de la 1,3-dichloroacétone et ainsi d'obtenir la 1-chlorohex-5-en-2-one et la nona-1,8-diène-5-one.

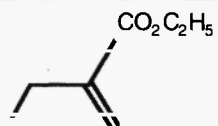
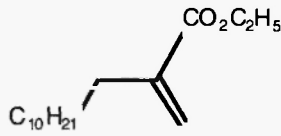
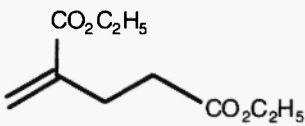
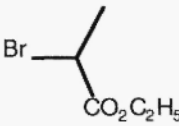
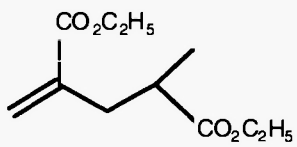
RX	Allylétaïn/RX	Produit	Rdt en pdt isolé	
			AIBN	BEt ₃ /O ₂
C ₆ H ₁₁ I	1,2		80%	85%
C ₆ H ₁₁ Br	1,2		70%	78%
C ₁₀ H ₂₁ Br	1,2		60%	71%
BrCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	1,2		30%	60%
	1,2		30%	70%

Tableau 2 : Réaction de **2** avec les dérivés halogénés (AIBN 80°C, BEt₃/O₂ Temp.Amb.)

Il importe de souligner la séparation facile des produits organostanniques et organiques par chromatographie liquide-solide comme le montre la comparaison des éluants utilisés pour les divers produits organiques et les dérivés halogénés organostanniques (cf partie expérimentale).

Le composé **2** possède une excellente réactivité puisqu'aucun excès important d'allylétaïn n'est nécessaire pour avoir la consommation complète de l'halogénure. Lorsque la réaction est effectuée dans les mêmes conditions (AIBN, 80°C) qu'avec **1**, les rendements (tableau 2) sont, dans certains cas, faibles en raison de la polymérisation du dérivé métacrylique obtenu. L'amorçage

réalisée par le couple BET_3/O_2 permet d'effectuer la réaction à température ambiante et ainsi d'obtenir dans tous les cas le dérivé recherché avec de bons rendements (60 à 85 %).

Conclusion

Ce travail a permis la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse d'allylstannanes, intéressante notamment pour ceux dont le groupement allyle est porteur d'une fonction ester. Les allylstannanes à "queue polaire" préparés par cette méthode ont montré une bonne réactivité en tant qu'agent de transfert du groupement allyle par voie radicalaire avec une séparation facile des produits organiques des résidus organostanniques par chromatographie liquide-solide sur silice.

Partie expérimentale

Appareillages

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC 250 et ceux de l'étain sur un appareil Bruker AC 200. Les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en ppm (par rapport à Me_4Si et Me_4Sn).

Les réactions sous ultrasons ont été réalisées avec une sonde plongeante Vibrasonic de Sonic Materials.

Préparation des allylstannanes

Dibutyl-4,7,10-trioxaundécylallylstannane 1

Dans un ballon muni d'une sonde à ultrasons, on introduit 2,60g (40 mmoles) de zinc en poudre, 0,75g (4 mmoles) de dibromoéthane et 25 ml de THF anhydre. Le mélange est chauffé, pendant un 1/4 d'heure au reflux du THF jusqu'à formation de ZnBr_2 . Ensuite, 8,58g (20 mmoles) de chlorodibutyl-4,7,10-trioxa-undécylstannane, préparé selon (8) sont additionnés rapidement. Le ballon est plongé dans un bain marie à 55°C et le milieu réactionnel est soumis aux ultrasons (80% de l'intensité maximale). On additionne alors, goutte à goutte, 2,42g (20 mmoles) de bromure d'allyle en 1/2 heure. A la fin de l'addition, le mélange est maintenu dans ces conditions pendant 1/2 heure. Après hydrolyse, à 0°C , avec 20 ml d'une solution saturée en NH_4Cl , on extrait deux fois avec 60 ml d'éther. On lave l'ensemble des phases étherées avec une solution saturée en NaCl jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de magnésium, on évapore le solvant. L'allylétain est ensuite purifié sur une colonne de silice (éther de pétrole/éther (80/20)). On récupère 6,2g de dibutyl-4,7,10-trioxaundécylallylstannane. Rdt = 72%. ^1H RMN (C_6D_6) : m, 0,7-1,6, 22H (C_4H_9) $_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2$; d, 1,9, 2H $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$, $^3J = 6,5\text{Hz}$, $^2J_{\text{SnH}} = 69,5\text{Hz}$; s, 3,3, 3H OCH_3 ; m, 3,4-3,6, 10H OCH_2 ; d dédoublé, 4,9, $^3J_{\text{cis}} = 10,1\text{Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 1,6\text{Hz}$, et d dédoublé, 5,0, $^3J_{\text{trans}} = 16,8\text{Hz}$, $^2J_{\text{gem}} = 1,6\text{Hz}$, 2H CH=CH_2 ; m, 6,1, 1H CH=CH_2 , $^3J_{\text{trans}} = 16,8\text{Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10,1\text{Hz}$, $^3J = 6,5\text{Hz}$. ^{13}C RMN (C_6D_6) : 5,6, $^1J_{\text{SnC}} = 309,9\text{Hz}$ et 9,4, $^1J_{\text{SnC}} = 321,3\text{Hz}$, CH_2Sn ; 13,9, CH_3 ; 16,5, $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $^1J_{\text{SnC}} = 245,1\text{Hz}$; 27,3, $^2J_{\text{SnC}} = 19\text{Hz}$, et 27,7, $^3J_{\text{SnC}} = 53,4\text{Hz}$, et 29,4, $^2J_{\text{SnC}} = 20,9\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{SnC}} = 56,2\text{Hz}$; 58,6, CH_3O ; 70,7, 70,9, 71,0, 72,3 OCH_2 et 74,6 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$; 109,7, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $^3J_{\text{SnC}} = 43,8\text{Hz}$; 138,2, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $^2J_{\text{SnC}} = 42,9\text{Hz}$. ^{119}Sn RMN (C_6D_6) : -16,6.

2-(Dibutyl-4,7,10-trioxaundécylméthylstannyl)propénoate d'éthyle 2

Le mode opératoire est identique à celui décrit pour le dibutyl-4,7,10-trioxaundécylallylstannane à partir de 2,60g (40 mmoles) de zinc, 0,75g (4 mmoles) de dibromoéthane, 8,58g (20 mmoles) de chlorodibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane, 3,68g (20 mmoles) de 2-bromométhyl propénoate d'éthyle (13). La purification est effectuée sur une colonne de silice (éther de pétrole/éther (70/30)). On récupère 5,1g de 2-(dibutyl-4,7,10-trioxaundécylméthylstannyl)-propénoate d'éthyle. Rdt = 50%. ^1H RMN (C_6D_6) : t, 0,88, 6H 2CH_3 ; t, 0,98, 3H $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3J = 7,3\text{Hz}$; m, 1,2-1,9, 16H ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) $_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$; s, 2,0, 2H $\text{CH}_2\text{C=CH}_2$, $^2J_{\text{SnH}} = 84\text{Hz}$; s, 3,0, 3H OCH_3 ; m, 3,2-3,5, 10H, OCH_2 ; q, 3,9, 2H OCH_2CH_3 , $^3J = 7,3\text{Hz}$; 2s, 5,2 et 5,9, 2H $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$. ^{13}C RMN (C_6D_6) : 6,3, $^1J_{\text{SnC}} = 322,6\text{Hz}$ et 10,1, $^1J_{\text{SnC}} = 326,9\text{Hz}$, CH_2Sn ; 13,8 et 14,2, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$ et $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; 15,6, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, $^1J_{\text{SnC}} = 256,4\text{Hz}$; 27,2, $^2J_{\text{SnC}} = 19,4\text{Hz}$ et 27,7, $^3J_{\text{SnC}} = 56,4\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$; 29,3, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $^3J_{\text{CSn}} = 20,6\text{Hz}$; 58,6, CH_3O ; 60,5, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; 70,6, 70,8, 70,9, 72,3 OCH_2 et 74,6, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$, $^3J_{\text{SnC}} = 56,8\text{Hz}$; 118,3, $\text{CH}_2=\text{C}$, $^3J_{\text{SnC}} = 38,1\text{Hz}$; 141,9 Hz , $\text{CH}_2=\text{C}$, $^2J_{\text{SnC}} = 43,1$; 167,5, C=O . ^{119}Sn RMN (C_6D_6) : -10,2.

*Reactions radicalaires des allylétains*Amorçage par l'AIBN

Le mélange d'allylstannane (3,5 mmoles), de dérivé halogéné (2,9 mmoles) et d'AIBN (0,29 mmole) dans du benzène anhydre (5 ml) est introduit dans un tube à vis muni d'un robinet. Après dégazage par la méthode gel-dégel, il est porté pendant 16 heures à 80°C. Le produit est ensuite purifié par chromatographie liquide-solide sur silice.

Amorçage par le système triéthylborane/O₂

Dans un ballon bicol de 50 ml, muni d'un réfrigérant, l'allylstannane (3,5 mmoles), le dérivé halogéné (2,9 mmoles) et le benzène anhydre (5 ml) sont introduits. On additionne alors à température ambiante, goutte à goutte à l'aide d'une seringue, directement dans le milieu réactionnel, la solution molaire de triéthylborane dans l'hexane (3ml). L'oxygène nécessaire à la réaction est l'oxygène de l'air présent dans le milieu (absence de dégazage). Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 10 min. Le produit est alors purifié par chromatographie liquide-solide sur silice. L'halogenostannane QP_2SnBu_2SnX est récupéré quantitativement par lavage de la colonne à l'éther après élution des produits de réaction.

*Produits d'allylation*Allylcyclohexane (14)

Eluant : éther de pétrole. ¹H RMN (CDCl₃) : m, 0,8-1,8, 11H H du cycle; m, 1,9-2,0, 2H CH₂C=C; m, 4,9-5,1, 2H CH₂=CH; m, 5,7-5,9, 1H CH=CH₂.

Tridec-1-ène

Eluant : éther de pétrole. Identifié par CPG en utilisant comme référence le produit commercial.

1-chlorohex-5-en-2-one (15)

Eluant : éther de pétrole/éther (90/10). ¹H RMN (CDCl₃) : m, 2,2-2,3, 2H CH₂CH=CH₂; t, 2,6, 2H CH₂C=O, J = 7,2 Hz; s, 4,0, 2H CH₂Cl; m, 4,9-5,0, 2H CH₂=CH; m, 5,6-5,8, 1H CH=CH₂. ¹³C RMN (CDCl₃) : 27,5, CH₂-CH=CH₂; 38,8, CH₂C=O; 48,8, CH₂Cl; 115,8, CH₂=CH; 136,3, CH₂=CH; 201,9, C=O.

nona-1,8-dien-5-one (16)

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). ¹H RMN (CDCl₃) : m, 2,2-2,3, 4H CH₂CH=CH₂; m, 2,4-2,5, 4H CH₂C=O; m, 4,8-4,9, 4H CH₂=CH; m, 5,6-5,8, 2H CH₂=CH. ¹³C RMN (CDCl₃) : 27,7, CH₂-CH=CH₂; 41,8, CH₂C=O; 115,2, CH₂=CH; 137,1, CH₂=CH; 210,0, C=O.

1,7,7-triméthyl-bicyclo [2,2,1] heptan-2-one (endo + exo) (17)

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). ¹H RMN (CDCl₃) : 6s, 0,7-0,9, 9H 7-CH₃ et 1-CH₃; m, 1,0-2,0, 6H H du cycle; m, 2,3-2,6, 2H CH₂CH=CH₂; m, 4,8-5,0, 2H CH₂=CH; m, 5,6-5,8, 1H CH=CH₂. ¹³C RMN (CDCl₃) : 9,1, 9,2, 18,9, 19,1, 20,1 et 21,4, CH₃; 31,0 et 35,2, CH₂CH=CH₂; 19,6, 28,8, 29,0, 30,6, 45,3, 45,6, 46,0, 46,3, 48,9, 53,8, 57,2 et 58,2, autres carbones des cycles; 115,0 et 115,4, CH₂=CH; 136,0 et 137,1, CH₂=CH; 220,0, C=O.

Pent-4-énoate d'éthyle (2c)

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). ¹H RMN (CDCl₃) : t, 1,1, 3H OCH₂CH₃, J = 7,1 Hz; s, 2,3, 4H CH₂CH₂CO₂, q, 4,0, 2H CH₂O, J = 7,1 Hz; m, 4,9-5,0, 2H, CH₂=CH; m, 5,6-5,8, 1H CH₂=CH. ¹³C RMN (CDCl₃) : 14,1, OCH₂CH₃; 28,8, CH₂CH=CH₂; 33,4, CH₂C=O; 60,2, OCH₂; 115,3, CH₂=CH; 136,6, CH₂=CH; 172,9, C=O.

2-Méthylpent-4-énoate d'éthyle (18)

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). ¹H RMN (CDCl₃) : d, 1,0, 3H CHCH₃, J = 6,7 Hz; t, 1,1, 3H OCH₂CH₃, J = 7,1 Hz; m, 2,0-2,2, 1H CH₂CH; m, 2,3-2,4, 2H CH₂CH; q, 4,0, 2H OCH₂, J = 7,1 Hz; m, 4,9-5,0, 2H CH₂=CH; m, 5,6-5,7, 1H CH₂=CH. ¹³C RMN (CDCl₃) : 14,1, CHCH₃; 16,4, OCH₂CH₃; 37,7, CH₂CH; 39,1, CH₂CH; 60,0, OCH₂; 116,6, CH₂=CH; 135,3, CH₂=CH; 175,9, C=O.

2-Acétylepent-4-énoate d'éthyle (19)

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). ¹H RMN (CDCl₃) : t, 1,1, 3H OCH₂CH₃, J = 7,2 Hz; s, 2,1, 3H CH₃C=O; t, 2,4, 2H CH₂CH=CH₂; t, 3,4, 1H CHC=O, J = 7,3 Hz; q, 4,1, 2H OCH₂, J = 7,2 Hz; m, 4,9-5,0, 2H CH₂=CH; m, 5,6-5,7, 1H CH₂=CH. ¹³C RMN (CDCl₃) : 13,9, OCH₂CH₃; 28,9, CH₃C=O; 31,9, CH₂CH=CH₂; 58,9, CHC=O; 61,1, OCH₂; 113,8, CH₂=CH; 134,2, CH₂=CH; 169,0, CO₂; 202,1, CH₃C=O.

Allyl malonate de diéthyle

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). Identifié par CPG en utilisant comme référence le produit commercial

2-Cyclohexylméthylpropénoate d'éthyle (12)

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). ¹H RMN (CDCl₃) : m, 0,7-1,6, 11H H du cycle; t, 1,2, 3H OCH₂CH₃, J = 7,1 Hz; d, 2,1, 2H CH₂C(CO₂C₂H₅), J = 6,9 Hz; q, 4,1, 2H OCH₂, J = 7,1 Hz; 2s, 5,3 et

6,0, 2H $\text{CH}_2=\text{C}$. ^{13}C RMN (CDCl_3) : 14,2, OCH_2CH_3 ; 26,2, 26,5, 33,0, CH_2 du cycle; 36,6, $\text{CHCH}_2\text{C}=\text{CH}_2$; 39,9, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; 60,5, OCH_2 ; 125,4, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 140,0, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 167,6, $\text{C}=\text{O}$.

2-Méthylène-tridécanoate d'éthyle (12)

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). ^1H RMN (CDCl_3) : t, 0,8, 3H OCH_2CH_3 , $J = 7,1$ Hz; m, 1,1-1,4, 21H $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$; t, 2,2, 2H $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $J = 7,1$ Hz; q, 4,1, 2H OCH_2 , $J = 7,1$ Hz; 2s, 5,4 et 6,1, 2H $\text{CH}_2=\text{C}$. ^{13}C RMN (CDCl_3) : 14,2 et 14,3, CH_3 ; 22,7, 28,5, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 29,7, 31,9, 32,0 CH_2 ; 38,9, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})=\text{CH}_2$; (60,1, OCH_2 ; 124,1, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 141,2, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 167,4, $\text{C}=\text{O}$.

2-Méthylène-pentanedioate de diéthyle (20)

Eluant : éther de pétrole/éther (85/15). ^1H RMN (CDCl_3) : m, 1,1-1,2, 6H OCH_2CH_3 ; m, 2,2-2,6, 4H $\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2$; m, 4,0-4,2, 4H OCH_2 ; 2s, 5,5 et 6,1, 2H $\text{CH}_2=\text{C}$. ^{13}C RMN (CDCl_3) : 14,1, OCH_2CH_3 ; 27,3, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$; 33,1, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$; 60,3 et 60,7, OCH_2 ; 125,4, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 139,5, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 167,2 et 172,4, $\text{C}=\text{O}$.

2-Méthyl-4-méthylène-pentanedioate de diéthyle

Eluant : éther de pétrole/éther (95/5). ^1H RMN (CDCl_3) : m, 1,0-1,3, 9H OCH_2CH_3 et $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; m, 2,2-2,3, 1H, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; m, 2,5-2,6, 2H $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 2q, 3,9-4,1, 4H OCH_2 ; 2s, 5,4 et 6,1, 2H $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$. ^{13}C RMN (CDCl_3) : 14,0, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 16,8, OCH_2CH_3 ; 36,0, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 38,4, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 60,0 et 60,5, OCH_2 ; 126,4, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 138,1, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$; 166,5 et 175,9, $\text{C}=\text{O}$. Analyse calc. ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_6$) C 75,54; H 11,89; mes. C 75,47; H 12,01.

Bibliographie

- (1) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, "Tin in Organic Synthesis", Butterworths, London, **1987**, p. 33
- (2) a) H. Kosugi, K. Kurino, K. Takayama, T. Migita, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 56, C11. b) J. Grignon, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 61, C33. c) J. Grignon, C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 96, 225. d) G.E. Keck, J.B. Yates, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 3590. e) G.E. Keck, J.B. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5829. f) J.E. Baldwin, R.M. Adlington, C. Lowe, I.A. O'neil, G.L. Sanders, C.J. Schofield, J.B. Sweeney, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1988**, 1030
- (3) J.E. Leibner, J. Jacobus, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 449
- (4) S.M. Berge, S.M. Roberts, *Synthesis*, **1979**, 471
- (5) a) N.M. Weinsheker, G.A. Crosby, J.Y. Wong, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 1966. b) U. Gerigk, M. Gerlach, W.P. Neumann, R. Vieler, V. Weintritt, *Synthesis*, **1990**, 448
- (6) H. Schumann, B. Pachaly, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 69
- (7) D.P. Curran, C.T. Chang, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 3140
- (8) F. Ferkous, D. Messadi, B. De Jeso, M. Degueil-Castaing, B. Maillard, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 420, 315
- (9) Y. Naruta, Y. Nishigaichi, K. Maruyama, *Chem. Lett.*, **1986**, 1857
- (10) F. Von Gyldenfeldt, D. Marton, G. Tagliavini, *Organometallics*, **1994**, 13, 906
- (11) J.E. Baldwin, R.M. Adlington, D.J. Birch, J.A. Crawford, J.B. Sweeney, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1986**, 1339
- (12) E. Fouquet, M. Pereyre, T. Roulet, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, 2387
- (13) J. Villieras, M. Rambaud, *Synthesis*, **1982**, 924
- (14) B. Maillard, A. Kharrat, C. Gardrat, *New J. Chem.*, **1986**, 10, 259
- (15) Y. Ito, M. Natatsuka, T. Saegusa, *J. Org. Chem.*, **1980**, 40, 2022
- (16) M. Akita, K. Matsuoka, K. Asami, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 327, 193.
- (17) P. Weyerstahl, C. Gansau, T. Claussen, *Flavour Fragrance J.*, **1991**, 6, 1
- (18) A.R. Battersby, S.W. Westwood, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1987**, 1679
- (19) Y. Gaoni, *J. Chem. Soc. C*, **1968**, 2925
- (20) H. Stetter, K. Marten, *Liebigs Ann. Chem.*, **1982**, 240

**Received: October 16, 1996 - Accepted: October 22, 1996 -
Accepted in revised camera-ready format: October 28, 1996**