

ISOMÉRIE DE ROTATION DANS LE 2,3-DIBROMOPROPIONATE DE TRIBUTYLÉTAIN

J. C. MAIRE ET R. PINZELLI

Laboratoire des Organométalliques de la Faculté des Sciences de Marseille-St-Jérôme (13°) (France)

(Reçu le 20 décembre 1969)

SUMMARY

Study of the NMR spectra of ethyl and tributyltin 2,3-dibromopropionate has shown that the presence of the bulky tributyltin group is of minor importance in determining conformer distribution.

RÉSUMÉ

Une étude comparée des spectres de RMN des 2,3-dibromopropionates d'éthyle et de tributylétain, a permis de montrer que la présence du groupe tributylétain ne modifie pas notablement la distribution des conformères.

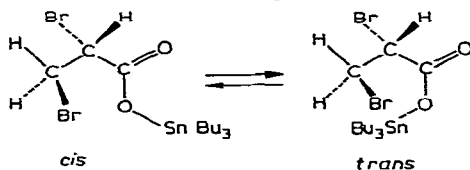
INTRODUCTION

L'isomérisation de rotation dans les dérivés dihalogénés de l'éthane a été passablement étudiée. Les nombreuses méthodes spectroscopiques, RMN et IR, moments dipolaires, utilisées pour déterminer la différence d'énergie entre les différents conformères, ou la barrière d'interconversion, ont été discutées et comparées dans un article récent¹. Snyder²⁻⁴ a abordé ce problème en utilisant les spectres de RMN des protons méthyléniques non équivalents du système CH₂X-CHYZ, et depuis, la stéréochimie des couplages vicinaux a permis d'étudier de nombreux équilibres conformationnels de ce genre^{5,6}. Dans le cas de l'acide 2,3-dibromopropionique (X=Y=Br, Z=COOH), de son chlorure d'acide (X=Y=Br, Z=COCl) et de l'ester éthylique correspondant (X=Y=Br, Z=COOEt), il a été possible de déterminer les populations des différents conformères et d'exclure une interaction importante entre le groupe carbonyle et le système CH₂Br-CHBr lui-même. Jablonsky et Snyder⁷ ont précisé le cas du 2,3-dibromopropionate d'éthyle et vérifié que le conformère le plus stable est celui où les deux atomes de brome sont *trans* en examinant le *thréo-d*₂ 2,3-dibromopropionate d'éthyle. Tout récemment, une étude de l'influence des interactions soluté-solvant a été publiée⁸.

Dans un travail antérieur, nous avons étudié par spectroscopie infrarouge l'isomérisation de rotation dans les halogénoacétates de tributylétain⁹ et montré que, malgré l'encombrement très grand du groupe Bu₃Sn, la forme favorisée était celle

où l'halogène est *cis* par rapport au carbonyle.

Il nous a paru intéressant de voir si le même phénomène allait se reproduire dans le 2,3-dibromopropionate de tributylétain. En effet, si on représente cette molécule dans la conformation qui paraît la plus favorisée :



les deux atomes de brome en 2- et 3- en *trans* pour des raisons de répulsion électrostatique dans un motif $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}$ décalé, et le groupe carbonyle en *cis* par rapport à l'atome de brome en position 2; ainsi qu'il a été établi dans les halogénoacétates de tributylétain⁹. On voit qu'une interaction parallèle (1-3) va apparaître entre le brome et le groupe OSnBu_3 qui est de nature à déstabiliser la forme *trans* du groupe $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}$ au bénéfice d'une forme *gauche*.

Il se pose évidemment le problème de la rotation autour de la liaison entre le carbonyle et le groupe OSnBu_3 , le groupement stannique pouvant être *cis* ou *trans* par rapport à l'oxygène du carbonyle. Cette question est encore très mal connue; on sait cependant par l'étude des spectres de micro-ondes¹⁰ que dans le formiate de méthyle on ne met en évidence que le conformère *cis*, tandis que des mesures de relaxation ultrasonique¹¹ montrent que les deux formes existent dans le formiate d'isopropyle. Ici, on peut invoquer aussi bien l'encombrement stérique que des effets électroniques et on peut penser que les deux conformères existent*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2,3-Dibromopropionate d'éthyle (I)

Obtenu par addition de brome, à -5° dans CCl_4 sur l'acrylate d'éthyle commercial. Eb. $106^\circ/20$ mm.

2,3-Dibromopropionate de tributylétain, (II)

Il n'est pas possible de le préparer à partir de l'acrylate correspondant. Au cours de la bromation, il se produit des ruptures de liaisons étain-carbone. On part donc d'acide 2,3-dibromopropionique (III) obtenu par action de brome dans CCl_4 sur l'acide acrylique, rendement 79%, F 64° . Puis à 0.1 mole (23.2 g) de l'acide (III) en solution dans 80 ml de benzène, on ajoute 0.1 mole (11.9 g) de SOCl_2 . On laisse reposer 12 h, chauffe sous reflux 1 h, évapore le solvant et distille le chlorure de 2,3-dibromopropionyle (IV), rendement 80%, Éb. $81-84^\circ/18$ mm. On fait alors réagir (IV) sur de l'oxyde de tributylétain (TBTO)** par simple mélange. On extrait à l'éther de pétrole et recristallise dans ce solvant le 2,3-dibromopropionate de tributylétain (II), rendement 90%, F = 86° . (Trouvé: C, 35.0; H, 5.67. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Sn}$ calc.: C, 34.6; H, 5.7%.)

Spectres de RMN

Varian HA 100. Solutions à 30% en poids dans CCl_4 . Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au TMS comme référence interne.

* Note ajoutée à la correction des épreuves. Une récente publication¹⁶ indique que la forme *cis*- est très largement prédominante.

** Gracieusement fourni par la Société Procida, Usine de St-Marcel-Marseille.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le spectre de RMN du 2,3-dibromopropionate de tributylétain est donné par les Figs. 1 a,b,c. 1a est le spectre non irradié, il s'agit d'un AMX dont l'analyse ne pose

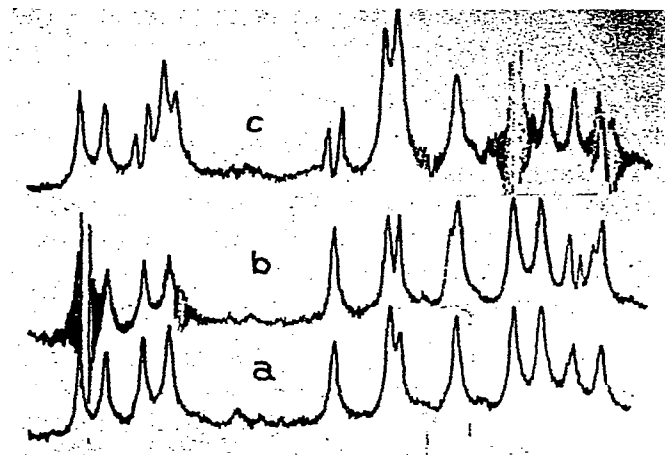


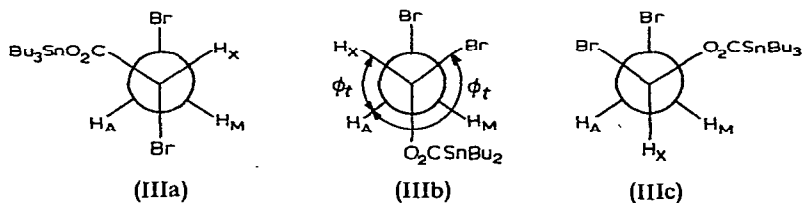
Fig. 1. Spectre de RMN du 2,3-dibromopropionate de tributylétain; (a) spectre non irradié, (b) spectre observé par irradiation du pic 1, (c) spectre observé par irradiation du pic 9.

pas de problème. Le proton A le plus déblindé est celui qui est voisin du groupe carbonyle. On obtient les paramètres suivants :

$$\begin{array}{ll} J_{AM} = -9.9 \text{ Hz} & \delta_A = 3.56 \\ J_{MX} = 10.8 \text{ Hz} & \delta_M = 3.83 \\ J_{AX} = 4.30 \text{ Hz} & \delta_X = 4.28 \end{array}$$

Les expériences de tickling ont été effectuées afin de vérifier les signes relatifs des constantes de couplage. Dans le cas de l'acide 2,3-dibromopropionique, il est connu¹² que J_{gem} est négatif. Le choix des bandes à irradier a été dicté par le fait que l'intervalle entre les pics des raies qui se dédoublent est fonction de l'intensité de la bande irradiée. Les Figs. 1b et 1c montrent les spectres observés par irradiation des pics 1 et 9. Le dédoublement des bandes 6, 8, 11, 12 dans le premier cas, 3, 4, 5, 6 dans le deuxième montre qu'une des constantes est négative^{13,14}. Il s'agit évidemment du couplage géminel J_{AM} .

Les protons A et M ne peuvent pas être équivalents puisque le carbone voisin est asymétrique, même si la rotation autour de la liaison C-C est très rapide. Cependant, (III) peut exister sous trois formes décalées (IIIa), (IIIb) et (IIIc).



(IIIc) doit apporter à l'équilibre conformationnel une contribution négligeable car tous les groupes volumineux sont en interaction 1-2 *gauche*. Le spectre de RMN observé est une moyenne entre celui de (IIIa) et celui de (IIIb). On a donc un couplage J_{AM} géminé qui est le même pour (IIIa) et (IIIb) et deux couplages vicinaux l'un *gauche* (g) et l'autre *trans* (t). Comme l'a fait Snyder dans le cas du 2,3-dibromopropionate d'éthyle, nous utiliserons la relation de Karplus pour déterminer les populations n_a et n_b des conformères (IIIa) et (IIIb):

$$J_{AX} = J_0 \cdot (n_a \cdot \cos^2 \Phi_t + n_b \cdot \cos^2 \Phi_g)$$

$$J_{MX} = J_0 \cdot (n_a \cdot \cos^2 \Phi_g + n_b \cdot \cos^2 \Phi_t)$$

Le problème qui se pose est celui des valeurs à adopter pour Φ_t et Φ_g . Les interactions stériques entre les groupes volumineux laissent penser que Φ_g est supérieur à 60° . Et les quelques valeurs expérimentales connues le confirment¹⁵. Pour pouvoir comparer nos résultats à ceux de Snyder, nous adopterons $\Phi_g = 65^\circ$ et $\Phi_t = 175^\circ$. En posant alors $J_{AX}/J_{MX} = r$, en tenant compte de ce que $n_a + n_b = 1$, on obtient la relation donnée par Snyder⁴

$$n_a = \frac{1.220(r - 0.180)}{r + 1}$$

pour (III): $r = 2.41$; $n_a = 0.77$; $n_b = 0.23$.

Pour le 2,3-dibromopropionate d'éthyle nous avons trouvé $r = 2.52$, $n_a = 0.82$, $n_b = 0.17$ en accord avec les résultats de Snyder $n_a = 0.827$. Entre ce dernier composé et (III), la différence de répartition entre les conformères n'est pas très grande. Elle est cependant supérieure aux erreurs expérimentales, même si on tient compte de l'incertitude sur Φ_g et Φ_t . Si une interaction se produit à laquelle participe le groupe tributylétain, elle ne peut que favoriser (IIIb) et défavoriser (IIIa). La différence observée est bien dans ce sens. Nous pensons donc que dans le 2,3-dibromopropionate de tributylétain l'interaction entre le groupe SnBu_3 et le reste $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}$ n'est pas négligeable, ce qui semble confirmer que le conformère *trans* joue un rôle non négligeable.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. B. DEMPSTER, K. PRICE ET N. SHEPPARD, *Spectrochim. Acta, Part A*, 25 (1969) 1381.
- 2 E. I. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1155.
- 3 M. BUZA ET E. I. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1161.
- 4 E. I. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1165.
- 5 R. J. ABRAHAM ET G. GATTI, *J. Chem. Soc., B*, (1969) 961.
- 6 D. C. BEST, G. UNDERWOOD ET C. A. KINGSBURY, *Chem. Commun.*, (1969) 627.
- 7 R. J. JABLONSKY ET E. I. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2316.
- 8 N. OI ET J. F. COETZEE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2478.
- 9 M. VILAREM ET J. C. MAIRE, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 262 (1966) 480.
- 10 R. F. CURL, *J. Phys. Chem.*, 30 (1959) 1529.
- 11 J. E. PIERCY ET S. V. SUBRAHMANYAN, *J. Phys. Chem.*, 42 (1965) 1475.
- 12 R. FREEMAN ET W. A. ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, 87 (1962) 2053.
- 13 G. MAVEL, *Théories moléculaires de la résonance magnétique*, Dunod, Paris 1966, p. 214.
- 14 J. W. EMSLEY, J. FEENEY ET L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* Vol. 1, Pergamon, Oxford, 1966, p. 473.
- 15 G. H. PAULI, F. A. MOMANY ET R. A. BONHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1286.
- 16 A. J. BOWLES, W. O. GEORGE ET D. B. CUNLIFFE-JONS, *Chem. Commun.*, (1970) 103.