

## SHORT COMMUNICATION

### Sur un couplage $J(\text{H-Sn-C-C-H})$ dans la série des stannanes

#### Introduction

Nous avons effectué une étude systématique des spectres de résonance magnétique nucléaire des stannanes qui fait l'objet d'un mémoire antérieur<sup>1</sup>. Dans le cadre de cette étude nous avons été amenés à examiner le cas du di-tert-butylstannane (I) et nous avons déjà noté que le pic des protons hydrures présentait une structure fine qui ne pouvait guère être attribuée qu'à un couplage entre les protons des groupes méthyles, et les protons liés à l'étain. Nous sommes maintenant en mesure de confirmer cette hypothèse. La double résonance a été utilisée pour démontrer la réalité de ce couplage dont la constante est égale à 0.7 c/sec.

#### Partie expérimentale

L'échantillon de (I) nous a été fourni par W. P. Neumann. Les spectres de RMN ont été enregistrés à la température ordinaire à l'aide d'un spectromètre Varian A 60 équipé d'un découpleur de spin.

#### Résultats et discussion

Le spectre de RMN de (I) enregistré en balayage de champ sur une gamme de 500 c/sec présente les pics suivants:  $\tau$  8.73 ppm, intensité relative 9, relativement large pour un pic de groupes méthyles, signal que nous désignerons par (S);  $\tau$  4.7 ppm, intensité relative 1. Ce signal, que nous noterons (s), est anormalement large: 4 c/sec à mi-hauteur. Si on étale ces deux pics ils font apparaître une structure fine (Fig. 1a et 1b). Le signal (S) à  $\tau$  8.73 ppm est en fait un triplet et celui à  $\tau$  4.7 ppm (s) comporte au moins 11 pics visibles.

On observe évidemment les satellites dus à  $^{117}\text{Sn}$  et à  $^{119}\text{Sn}$ .

$$\begin{array}{ll} J(^{117}\text{Sn-H}) = 1484 \text{ c/sec} & J(^{119}\text{Sn-H}) = 1554 \text{ c/sec} \\ J(^{117}\text{Sn-C-C-H}) = 68 \text{ c/sec} & J(^{119}\text{Sn-C-C-H}) = 71 \text{ c/sec} \end{array}$$

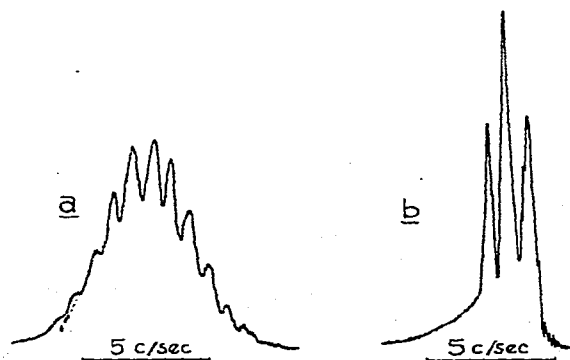


Fig. 1. Spectre de RMN de  $(\text{tert-Bu})_2\text{SnH}_2$ ; a, signal (s); b, signal (S).

Si la structure fine présentée par le signal (s) des protons hydrures est due à un couplage H-Sn-C-C-H il doit y avoir 19 pics. L'intensité très faible des pics extrêmes (l'intensité du premier pic est 153 fois plus faible que celle du pic central) peut expliquer qu'on n'en observe que 11 mais le plus sûr était de vérifier l'existence de ce couplage par double résonance. A l'époque où ces résultats ont été obtenus nous n'avions pas la possibilité de faire cette expérience et l'échantillon a été conservé à  $-20^\circ$  et à l'obscurité pendant six mois, et bien qu'il ait été scellé sous vide avec une atmosphère résiduelle d'argon nous allons voir qu'il a subi une décomposition partielle qui ne gêne en rien la solution du problème et même nous donne des renseignements sur la première étape de la dégradation du produit. Lorsque nous avons repris ce travail les signaux (S) et (s) à  $\tau$  8.73 et 4.7 ppm se présentaient comme le montre les Figs. 2a et 2b. Un nouveau signal (S') est apparu à  $\tau$  8.65 ppm. Ce signal présente des satellites dus à  $^{117}\text{Sn}$  et  $^{119}\text{Sn}$  ( $J \approx 68$  c/sec) donc il est dû à un groupement méthyle plus ou moins directement lié à un atome d'étain et il est très probable qu'il s'agit d'un groupe tert-butyle.

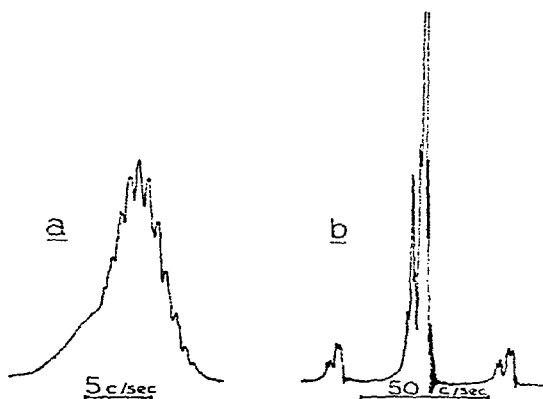


Fig. 2. Spectre de RMN de  $(\text{tert-Bu})_2\text{SnH}_2$  partiellement décomposé; a, signaux (s) et (s'); b, signaux (S) et (S').

Le pic à  $\tau$  4.7 ppm est très dissymétrique et ses satellites ont subi la même transformation. Il y a certainement un deuxième signal très large, que nous noterons (s') dissimulé sous les pics dus aux deux protons hydrures du di-tert-butylstannane.

Nous reviendrons sur ces pics supplémentaires après avoir résolu la question du couplage H-Sn-C-C-H. Par irradiation du pic à  $\tau$  8.7 ppm le signal coté champ faible se transforme en deux pics très fins (Fig. 3a). Le plus grand correspond au signal initial à  $\tau$  4.7 ppm, l'autre à (s'), donc en irradiant à  $\tau$  8.7 ppm, la largeur de bande était assez importante pour découpler à la fois (s) et (s').

Si on irradie à  $\tau$  4.7 ppm les deux signaux (S) et (S') de la région des méthyles se simplifient tous les deux (Fig. 3b). Il est donc établi, sans ambiguïté que dans le di-tert-butylstannane il y a un couplage à travers 4 liaisons entre le proton hydrure et les protons des groupes tert-butyles. Revenons maintenant sur le produit de décomposition. Il fait apparaître un signal (S') à  $\tau$  8.65 ppm qui peut être un groupe tert-butyle sûrement lié à l'étain (existence de satellites) et le signal (s') dans la zone des Sn-H, ce signal (s') se simplifie quand on irradie dans la zone des  $\tau$  8.70 ppm. Donc les signaux (S') et (s') appartiennent bien à la même espèce chimique.

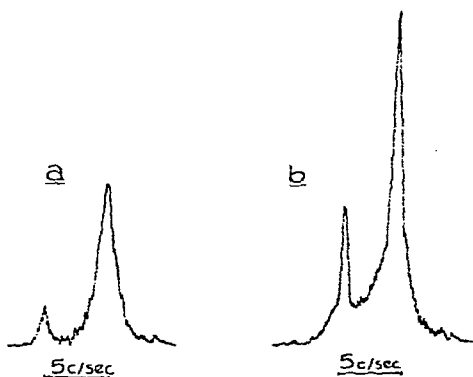


Fig. 3. Expériences de découplage dans le spectre de RMN de  $(\text{tert-Bu})_2\text{SnH}_2$  partiellement décomposé: a, (S) irradié; b, (s) irradié.

Nous pouvons envisager que la décomposition de  $(\text{tert-Bu})_2\text{SnH}_2$  se produise<sup>2</sup> suivant (1) ou (2).



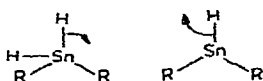
Notre étude précédente<sup>1</sup> nous avait montré que quand on passe de  $\text{R}_3\text{SnH}$  à  $\text{R}_2\text{SnH}_2$  puis à  $\text{RSnH}_3$ . Le signal de  $\text{Sn-H}$  se déplace coté champ fort de  $\tau$  0.25 à 0.3 ppm.

Donc (s') qui est centré (Fig. 3a) 5 c/sec coté champs faibles par rapport à (s) ne peut être attribué ni à  $(\text{tert-Bu})_3\text{SnH}$  ni à  $(\text{tert-Bu})\text{SnH}_3$ . Le processus (1) est donc à rejeter. Il ferait d'ailleurs apparaître non pas deux mais trois signaux. Par contre il a été constaté que le signal des protons liés à l'étain dans les dialkylstannanes, est très peu différent de celui des dialkyldistannanes :



Il semble donc que nous ayons affaire au di-tert-butylstannane formé suivant le processus (2) ou à un stannane à chaîne plus longue, du type:  $\text{H}[(\text{tert-Bu})_2\text{Sn}]_n\text{H}$ . Les rapports des surfaces relatives des pics (s') et (s) (Fig. 3a) d'une part (S') et (S) d'autre part, sont comme les nombres 1 et 2. Il s'ensuit que dans la formule ci-dessus  $n = 2$ .

Bien que la détermination des surfaces de (s') et (s) ne soit pas très précise, nous considérons avoir établi que la première étape de la décomposition spontanée et lente du di-tert-butylstannane est le di-tert-butylstannane. Cette décomposition pourrait avoir lieu suivant un mécanisme à quatre centres du type  $S_F2^4$  tel que :



*Remerciements*

Nous remercions Monsieur le Professeur W. P. NEUMANN qui nous a fourni l'échantillon de ditertiobutylstannane. Les spectres ont été enregistrés avec la collaboration de J. LEGRAS sur le spectromètre A 60 de la Faculté St-Charles aimablement mis à notre disposition par Monsieur le Professeur Bertrand.

*Département de Chimie organique,  
Faculté des Sciences Saint Jérôme,  
Marseille (France)*

J.-C. MAIRE  
J. DUFERMONT

- 1 J. DUFERMONT ET J.-C. MAIRE, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 415.
- 2 H. G. KUIVILA, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York, 1964, p. 50.
- 3 G. P. VAN DER KELEN, L. VERDONCK, D. VAN DE VONDEL, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73 (1964) 733.
- 4 R. E. DESSY ET F. PAULIK, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 1373.

Reçu le 15 avril 1967

*J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 369-372