

## COMPOSÉS PROPARGYLIQUES ET ALLÉNIQUES DU Si, Ge, Sn CHIRAUX POSSÉDANT EN $\alpha$ UN CARBONE ASYMÉTRIQUE. MISE EN ÉVIDENCE DES DIASTÉRÉOISOMÈRES

A. JEAN et M. LEQUAN

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75-Paris Ve (France)

(Reçu le 21 juillet 1972)

### SUMMARY

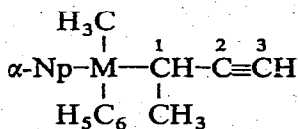
The propargylic  $R^1R^2R^3MCH(CH_3)C\equiv CH$  and allenic  $R^1R^2R^3MCH=C=CHCH_3$  compounds ( $M = Si, Ge, Sn$ ) with two neighbouring asymmetric centres exist in two diastereotopic *erythro* and *threo* forms observable in NMR.

### RÉSUMÉ

Les composés propargyliques  $R^1R^2R^3MCH(CH_3)C\equiv CH$  et alléniques  $R^1R^2R^3MCH=C=CHCH_3$  ( $M = Si, Ge, Sn$ ) possédant deux centres asymétriques voisins se présentent sous forme de deux diastéréoisomères de type *érythro* et *thréo* observables en RMN.

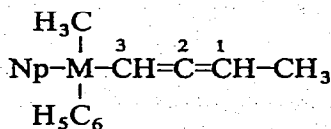
Le problème de l'inéquivalence magnétique, dans les composés chiraux du silicium, du germanium et de l'étain, dans lesquels l'hétéroatome se trouve en  $\alpha$  d'un centre asymétrique, n'a été abordé que très récemment. Un seul exemple a été mentionné dans la littérature concernant l'( $\alpha$ -méthyl-benzyl)-cyclohexyl-isopropyl-méthyl étain<sup>1</sup>, les autres études sur l'inéquivalence magnétique portent sur les protons liés au carbone en  $\beta$  du centre asymétrique<sup>2,3</sup>.

Le présent travail complète les études effectuées sur les composés propargyliques et alléniques de l'étain<sup>4</sup> en l'étendant aux dérivés isologues I et II du silicium et du germanium.



(I)

(M = Si, Ge, Sn)



(II)

### Méthode d'obtention

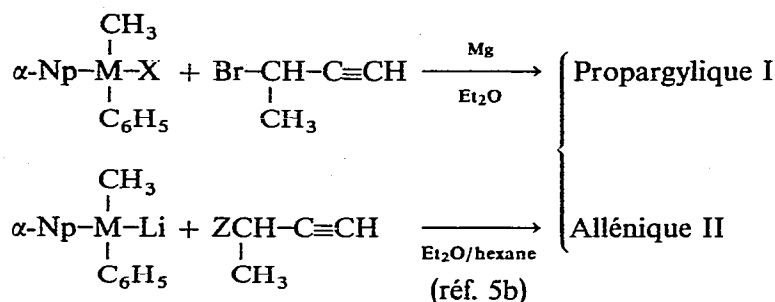
Ces composés peuvent être obtenus par deux méthodes de synthèses suivantes réf. 5a:

(1) Action de l' $\alpha$ -naphtyl phényl méthyl stannyl-X, X étant un groupe partant sur le magnésien du bromo-3 butyne dans l'éther.

Cette méthode est utilisée pour le germanium (X = *o*-menthyl) pour la préparation du composé allénique à plus de 95 % en proportion relative par rapport à l'isomère propargylique.

Le menthoxy-silane isologue ne réagit pas dans ces conditions. Par contre, le dérivé fluoré correspondant fournit un mélange riche en isomère allénique (60 %).

Le dérivé iodé est utilisé pour l'étain. La réaction conduit à l'obtention du produit cinétique propargylique I. Ce dernier est facilement isomérisable en allénique II par action d'un solvant donneur d'électron (MeOH) ou par un acide de Lewis<sup>7</sup> (MgBr<sub>2</sub>).



(M = Si, Ge, Sn; X = *o*-menthyl, halogène; Z = Br, OTs).

(2) Action du bromo-3 butyne ou du tosylate du butynol-3 sur l' $\alpha$ -naphtyl phényl méthyl silyl ou germyl lithium dans le mélange éther-hexane. La réaction fournit un mélange de deux isomères I et II du silicium et du germanium avec une légère prédominance du propargylique (60/40).

#### Analyse des spectres

L'étude en RMN des composés ainsi obtenus révèle l'existence des deux diastéréoisomères du type *érythro* et *thréo*, configurations qui sont caractérisées par les déplacements chimiques propres de leurs différents protons.

Les spectres des composés propargyliques I et alléniques II sont du type ABX<sub>3</sub>, mais proches cependant du type AMX<sub>3</sub>. L'interprétation de ces spectres a été effectuée suivant une approximation du premier ordre.

Dans les spectres de tous les composés propargyliques I du Si, Ge, Sn, on observe un dédoublement de tous les protons. L'écart de déplacement chimique des différents protons entre les deux diastéréoisomères diminue du silicium à l'étain, ainsi que le montre le Tableau 1, traduisant une influence de l'environnement autour des protons considérés variant avec la nature de l'hétéroatome. Les constantes de couplages sont peu différentes quand on passe d'une série à une autre.

En ce qui concerne les alléniques II, on observe également un dédoublement des raies correspondant aux différents protons, sauf pour le groupe méthyle fixé sur l'hétéroatome.

Le Tableau 2 groupe les valeurs des déplacements chimiques relatifs aux protons des composés alléniques II.

Les constantes de couplage varient peu d'une série à l'autre.

TABLEAU 1

## DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS RELATIFS AUX COMPOSÉS PROPARGYLIQUES I

 $J(\text{CH}_3\text{-CH})$  7.1 à 7.3 Hz;  $J(\text{H-H})$  2.7 à 2.8 Hz. Varian XL-100, Solution 50/50 (v/v) dans  $\text{CCl}_4$ ;  $\nu$  et  $\Delta\nu$  en Hz.

	$\nu(\text{Si})$	$\Delta\nu$		$\nu(\text{Ge})$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{Sn})$	$\Delta\nu$
$\text{CH}_3\text{-M}$	78.6	3.5  <sup>a</sup>	A	86.7	3.0 <sup>b</sup>	68.7	1
	75.1		B	83.7		67.7	
$\text{CH}_3\text{-C}$	122.5	11	A	128.2	10.2	145.3	6
	111.5		B	118.0		139.5	
$\equiv\text{C-H}$	186	8	B	197.5	-8.5	196.6	4,8
	194		A	189.2		201.4	
$\text{-C-H}$	242	8.5	B	261.3	-6	247.5	2
	250		A	255.3		249.5	

<sup>a</sup>  $|\Delta\nu|$  valeur absolue. <sup>b</sup>  $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ .

TABLEAU 2

## DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS RELATIFS AUX COMPOSÉS ALLÉNIQUES II

 $J(\text{CH-CH}_3)$  6.9 à 7.1,  $J(\text{H-C-C-CH}_3)$  3.8 à 4 Hz,  $J(\text{H-C-C-H})$  6.8 à 6.9. Varian XL-100, Solution 50/50 (v/v) dans  $\text{CCl}_4$ ;  $\nu$  et  $\Delta\nu$  en Hz.

	$\nu$	$\Delta\nu^a$		$\nu$	$\Delta\nu$	$\nu$	$\Delta\nu$
$\text{CH}_3\text{-M}$	62.3	0		83.0	0	67.5	0
$\text{CH}_3\text{-C}$	150.9	1.4	A	155.5	3.5	155.5	0.8
	149.5		B	152		154.7	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Si} \end{array}$	533.5	3.5	A	535.5	3.5	534.5	0.4
	530		B	532.0		534.1	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	470.6	0.2		474	0.1	465.7	0.6
	470.4					465.1	

<sup>a</sup>  $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ .*Induction asymétrique et correspondance des raies dans les composés du germanium*

Il a été observé pour la première fois dans la synthèse des composés alléniques II du germanium par les deux méthodes mentionnées ci-dessus, une induction asymétrique favorisant la formation préférentielle de l'un des deux diastéréoisomères.

Ainsi, le *R*(+)  $\alpha$ -naphthyl phényl méthyl germane, par l'intermédiaire de son dérivé lithien, réagit sur le tosylate racémique du butynol-3 pour donner les deux diastéréoisomères A et B, dans la proportion 65/35. La correspondance des raies appartenant à chacun des diastéréoisomères peut être effectuée directement; on observe alors que les signaux du  $\text{=C(1)-CH}_3$  et  $\text{H-C(3)}$  se trouvent tous deux à champ légèrement plus faible pour le diastéréoisomère majoritaire (Fig. 1).

D'autre part, la mesure du pouvoir rotatoire du mélange 65/35 ( $\alpha_D = +25^\circ$ ) et du mélange 50/50 ( $\alpha_D = +5.5^\circ$ ) permet de déterminer la configuration de ces diastéréoisomères. En effet, l'hydrogénation totale sur Ni de Raney de ces deux mélanges conduit au butyl germane correspondant de même pureté optique ( $\alpha_D = +1.14^\circ$ )<sup>5a</sup>. On en déduit que dans le diastéréoisomère majoritaire A, l'asymétrie allénique apporte

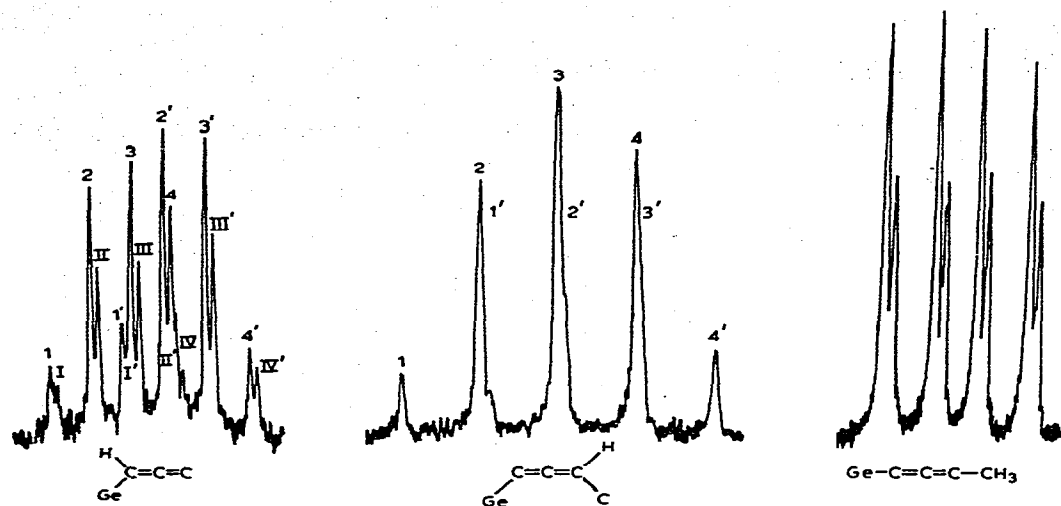
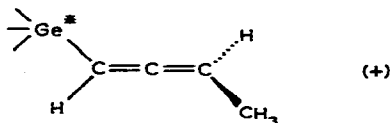


Fig. 1.  $\alpha$ -Np-Ge-CH=C=CH-CH<sub>3</sub> induction asymétrique. 1,2,3,4; 1',2',3',4' diastéréoisomère majoritaire / I,II,III,IV; I',II',III',IV' diastéréoisomère minoritaire.

une contribution positive au pouvoir rotatoire globale. A doit donc avoir, d'après la règle de Lowe<sup>8</sup>, la configuration suivante :



Le phénomène d'induction est absent dans la formation des composés propargyliques I. Il est nécessaire de modifier la proportion relative des deux diastéréoisomères pour pouvoir faire l'attribution des raies. Ce résultat peut être atteint en utilisant un tosylate du butynol-3 enrichi en l'un des énantiomères ( $\alpha_D^{20} = +16^\circ$ ) avec le lithien du R(+)  $\alpha$ -naphtyl phényl méthyl germane, par exemple. Le rapport des diastéréoisomères devient alors différent de l'unité, ceci a permis de constater que le CH<sub>3</sub>-M et CH<sub>3</sub>-C(1) apparaissent à champ légèrement plus fort pour un diastéréoisomère, alors que les signaux de  $\equiv$ C(3)-H et  $\gtrsim$ C-H du même diastéréoisomère se trouvent à champ plus faible par rapport à l'autre isomère (Fig. 2).

À l'heure actuelle, il n'est pas encore fait d'attribution des raies correspondant à chaque diastéréoisomère pour le propargylique du germanium, ceci fera l'objet de travaux ultérieurs.

La correspondance des raies n'a pas été vérifiée pour les dérivés du silicium et de l'étain, mais il y a lieu de penser, vu la similitude des spectres, qu'elle serait tout à fait comparable.

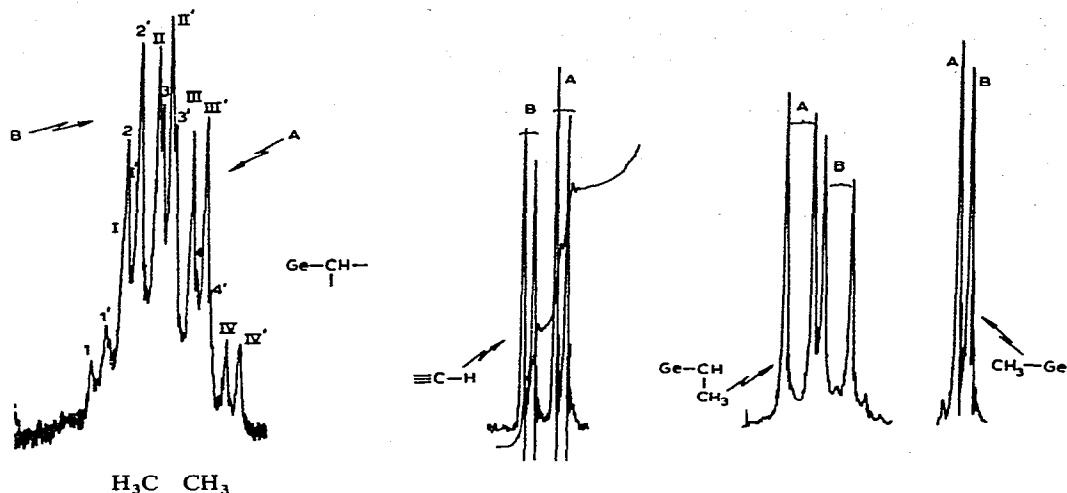


Fig. 2.  $\alpha$ -Np- $\text{Ge}-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  à partir du butynol  $\alpha_D = +13^\circ$ . 1,2,3,4; 1',2',3',4' diastéréoisomère B/  
 $\text{H}_3\text{C}$   $\text{CH}_3$   
 $\text{H}_5\text{C}_6$   
 I,II,III,IV; I',II',III',IV' diastéréoisomère A.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Synthèse magnésienne

Au magnésien fraîchement préparé du bromo-3 butyne à partir de 2.7 g de bromo-3 butyne ( $2 \cdot 10^{-2}$  mole) et 0.5 g de tournure de magnésium dans  $20 \text{ cm}^3$  d'éther anhydre à  $10-20^\circ$ , on ajoute 2.6 g de  $\alpha$ -naphthyl phényl méthyl fluorosilicium ( $10^{-2}$  mole) (ou menthoxy germanium) et on laisse sous agitation à température ambiante pendant 18 heures. Hydrolyser et extraire à l'éther. Après séchage et évaporation du solvant, on obtient une huile à partir de laquelle on isole le mélange propargylique/allénique par chromatographie sur couche de silice en utilisant le mélange pentane-éther (95/5) comme éluant. Si (I, 40%; II, 60%), Ge (I, trace; II > 95%).

Avec l'iodo  $\alpha$ -naphthyl phényl méthyl étain, l'addition se fait très rapidement entre  $0-5^\circ$  sous agitation efficace, la durée de réaction n'excède pas 5 min (I, 55%; II, 45%). La proportion de II, thermodynamiquement plus stable, augmente en fonction du temps, il provient de l'isomérisation de I par le sel de magnésium présent dans le milieu.

### Synthèse par le germyl-lithium

À 1.6 g d' $\alpha$ -naphthyl phényl méthyl germane ( $5 \cdot 10^{-3}$  mole), on ajoute  $2.5 \text{ cm}^3$  de butyl lithium 2N préparé dans l'hexane à température ambiante. Après 15 min d'agitation, on introduit 0.65 g de bromo-3 butyne ( $5 \cdot 10^{-3}$  mole) et on laisse 1 h à température ambiante. Hydrolyser, extraire à l'éther et procéder comme pour la première méthode (I, 60% II, 40%). I et II peuvent être séparés.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Gielen, M. R. Barthel, M. de Clercq, C. Duhouck et G. Mayence, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 315.

- 2 G. J. D. Peddle et G. Redl, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1970) 365.
- 3 D. V. Stynes et A. L. Allred, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1971) 2666.
- 4 A. Jean et M. Lequan, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) C9.
- 5 (a) A. Jean et M. Lequan, résultats à publier, (b) Échange métal-halogène, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C3.
- 6 C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor et A. L. Patel, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4348.
- 7 A. Jean, G. Guillermin et M. Lequan, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 1542.
- 8 G. Lowe, *Chem. Commun.*, (1965) 411.