

*Journal of Organometallic Chemistry*, 131 (1977) 225–230  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## COUPLAGES HETERONUCLEAIRES A LONGUE DISTANCE ETAIN—PROTON ET ETAIN—FLUOR DE TYPE ALLYLIQUE ET HOMOALLYLIQUE

J.M. ANGELELLI, M.A. DELMAS et J.C. MAIRE \*

*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Droit  
 d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, 13397 Marseille Cédex 4 (France)*

(Reçu le 11 octobre 1976)

### Summary

The relative magnitude of allylic or homoallylic tin—proton and tin—fluorine coupling constants is explained by the maximum overlap of the  $5d$  empty orbitals of tin atoms with aromatic  $\pi$ -systems.

### Résumé

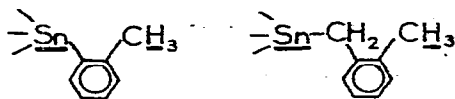
L'importance de la notion de recouvrement maximum des orbitales  $5d$  vides de l'atome d'étain et du système aromatique  $\pi$  du noyau phényle est développée pour rendre compte de la grandeur relative des couplages de nature allylique ou homoallylique étain—proton et étain—fluor à longue distance.

Le point sur la nature des couplages proton—proton à longue distance, en résonance magnétique nucléaire a été fait par Sternhell [1].

Cependant alors que les couplages proton—proton au delà de trois liaisons ne sont qu'exceptionnellement observés, les couplages fluor—proton atteignent 3 Hz [2] dans le fluorobenzène pour les noyaux sis en *para* (couplage  $^5J$ , c'est à dire à travers cinq liaisons) et ils sont signalés [3] dans des composés du type  $FC_6H_4X(CH_3)_x$  entre le fluor *ortho* et les protons du ou des groupements méthyles substituant X (X = Si, Ge, N;  $x$  selon la valence de X; couplages  $^4J$ ).

L'isotope  $^{207}Pb$  de spin 1/2 est couplé aux protons du méthyle à travers six liaisons dans le tétra-*para*-tolyplombane et l'hexa-*para*-tolyldiplombane [4].

Lorsque les noyaux de fluor sont impliqués dans les couplages hétéronucléaires, l'interaction spin—spin est supérieure à celle que pourraient donner des protons dans des cas similaires. Par exemple, le dédoublement de la raie de résonance du fluor dans  $PF_3$  est de 1400 Hz alors qu'il n'est que de 183 Hz pour le proton dans  $PH_3$ . Conséquence de cette propriété du fluor, les constantes de couplage à



allylique

homoallylique

Fig. 1. Structures allylique et homoallylique.

longue distance,  ${}^nJ$ , peuvent être observées pour un nombre de liaisons  $n$  plus grand.

Nous avons déjà signalé [5] qu'un couplage étain—proton existait entre les atomes d'étain magnétiquement actifs et les protons du méthyle d'un substituant tolyle, couplage variant de 5.2 à 3.6 Hz suivant la position de l'étain sur le cycle. Cette étude fut étendue [6] au groupement  $\alpha$ -xylyle substituant l'étain et nous avons mesuré un couplage  ${}^7J(\text{Sn}-\text{CH}_3)$  de 9 Hz. Reprenant une idée de Karplus [7] nous avons admis que les couplages de nature allylique ou homoallylique (Fig. 1) sont dus principalement à un effet de résonance provenant d'une intervention des électrons  $\pi$  du noyau phényle, associé à une hyperconjugaison du groupement méthyle ou méthylène [8].

Un argument apporté par Griffin et Gordon [9] va cependant à l'encontre de cette hypothèse, ces auteurs constatant qu'un couplage  $J({}^{31}\text{P}-\text{CH}_3)$  existe, alors que la fonction triarylméthyle est incapable d'hyperconjugaison, pour le composé  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CP}(\text{O})\text{Cl}_2$ .

La possibilité de la transmission des couplages à travers l'espace [10] qui requiert une stéréochimie telle que la distance séparant les hétéroatomes concernés soit de l'ordre de la somme des rayons de Van der Waals (Fig. 2a), a été invoquée par McFarlane [11] à propos des couplages  ${}^nJ({}^{199}\text{Hg}-\text{F})$  dans des composées arylés du mercure (*o*-, *m*- et *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{Hg}$  et (*o*-, *m*-, *p*- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )- $\text{HgBr}$ . Cette hypothèse envisagée pour l'étude des couplages  ${}^nJ({}^{119}\text{Sn}-\text{F})$  des trifluorométhylphénylstannanes [12] n'a pas été corroborée par les résultats des mesures. Nous pouvons être amenés à envisager un couplage à travers l'espace pour les molécules que nous avons étudiées (Tableau 1) et en particulier pour

TABLEAU 1

COUPLAGES  ${}^nJ({}^{119-117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$  DANS QUELQUES TOLYL ET XYLYL ALCOYLSTANNANES

Composés	$n^a$	$J$ (Hz) <sup>b</sup>	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm) <sup>c</sup>
( <i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (I)	4	5.6	-2.27
( <i>m</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (II)	5	5.5	-2.27
( <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (III)	6	3.3	-2.25
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (IV)	6	3.6	-2.30
( <i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (V)	5	5.2	-2.43
( <i>m</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (VI)	6	7.8	-2.27
( <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (VII)	7	9	-2.25

<sup>a</sup>  $n$  est le nombre de liaisons séparant les noyaux concernés par le couplage. <sup>b</sup> Les rapport gyromagnétiques des noyaux  ${}^{119}\text{Sn}$  et  ${}^{117}\text{Sn}$  étant voisins et leur couplage avec le proton de faible valeur, les deux constantes sont pratiquement confondues.  $J({}^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3) \approx J({}^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ . <sup>c</sup> Le TMS a été utilisé comme référence interne. Les couplages hétéronucléaires sont relevés sur le spectre RMN  ${}^1\text{H}$  à 60 MHz.

TABLEAU 2

COUPLAGES  ${}^nJ({}^{119-117}\text{Sn}-\text{F})$  DANS QUELQUES FLUOROPHENYL ET FLUOROBENZYL ALCOYL-STANNANES

Composés	$n^a$	$J({}^{119}\text{Sn}-\text{F})$ (Hz) <sup>b</sup>	$J({}^{117}\text{Sn}-\text{F})$ (Hz) <sup>b</sup>	$\delta(\text{F})$ (ppm) <sup>c</sup>
<i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (VIII)	3	34	33	-19.77
<i>o</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (IX)	3	34	33	-19.97
<i>m</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (X)	4	21.5	20.5	-0.28
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (XI)	5	8.5	8.5	-0.66
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (XII)	5	9	9	0.07
<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (XIII)	6	24.5	23.5	7.93

<sup>a</sup>  $n$  est le nombre de liaisons séparant les noyaux concernés par le couplage. <sup>b</sup> Les couplages hétéronucléaires sont relevés sur le spectre de RMN <sup>19</sup>F à 94.1 MHz après découplage des protons. <sup>c</sup> Les déplacements chimiques sont calculés par rapport au fluorobenzène. Ils ont été mesurés en utilisant de l'hexafluorobenzène comme référence interne. <sup>d</sup> VIII a été synthétisé pour confirmer le déplacement de IX qui nous avait paru très déplacé vers les champs faibles.

les composés *ortho*-disubstitués I et V, c'est à dire (*o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> et (*o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ces molécules possèdent en effet une stéréochimie voisine de celle des composés (*o*-, *m*-, *p*-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SnCl<sub>3</sub>. Cette éventualité ne peut plus se présenter pour les couplages à longue distance des produits étudiés dans le Tableau 2. En effet si on utilise les valeurs moyennes des rayons de covalence du carbone: 0.77 Å, de l'étain: 1.41 Å et du fluor: 0.72 Å, il est facile de remarquer sur un schéma que même pour les composés VIII et IX où le fluor et l'étain sont en position *ortho* sur le cycle aromatique, la distance séparant les noyaux est importante, 1.5 Å environ (Fig. 2b). Les couplages à longue distance étain-fluor  ${}^nJ({}^{119-117}\text{Sn}-\text{F})$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ), s'effectuent donc alors à travers le système  $\pi$ .

Revenons maintenant sur la grandeur relative des constantes de couplage et tentons d'expliquer les résultats observés: Pour les composés I, II, III:  ${}^4J > {}^5J > {}^6J({}^{119-117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$  et pour les composés IX, X, XI:  ${}^3J > {}^4J > {}^5J({}^{119-117}\text{Sn}-\text{F})$ . Ces couplages correspondent successivement aux positions en *ortho*, *mé*ta et *para* des substituants et ils ne présentent pas d'anomalie, le couplage diminuant avec la distance séparant les hétéroatomes concernés.

En revanche si nous comparons IV et VII, puis XII et XIII, nous constatons que  ${}^6J < {}^7J({}^{119-117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$  et que  ${}^5J < {}^6J({}^{119-117}\text{Sn}-\text{F})$ . D'autre part, dans le Tableau 1 nous relevons que pour les composés V, VI, VIII  ${}^5J < {}^6J <$

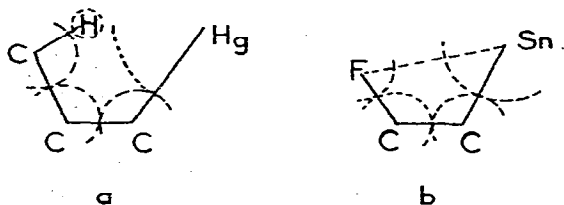


Fig. 2. Proposition de stéréochimie dans des composés arylés de mercure [11] et les composés VIII et IX.

$^7J(^{119-117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ . Interposer un méthylène entre l'atome d'étain et le cycle a pour conséquence l'augmentation des constantes de couplage hétéronucléaires considérées. Cette mesure est en accord avec les résultats connus à propos de  $^{31}\text{P}$ , dont le couplage hétéronucléaire avec les protons du méthyle augmente aussi, lorsqu'un méthylène est interposé entre le noyau phényle et l'atome de phosphore [9].

Le couplage s'effectuant par l'intermédiaire du système  $\pi$ , nous pensons que cette augmentation est due à une orientation relative plus favorable de l'orbitale non hybridée de l'atome d'étain, et des orbitales  $p$  des atomes de carbone du cycle. Nagy et Vandorffy [13] ont calculé dans le cas d'un groupement vinyle rattaché à un atome de silicium que l'angle formé par l'orbitale  $3dz^2$  du silicium et l'orbitale  $pz$  du carbone en  $\alpha$  a une valeur voisine de  $40^\circ$ . Lorsqu'un atome d'étain est directement rattaché au cycle aromatique il est probable que le recouvrement des orbitales respectivement  $5dz^2$  et  $2pz$  ne s'effectue pas correctement de par la taille trop éloignée de ces orbitales. Mais lorsqu'un méthylène sépare l'étain du cycle aromatique, le carbone  $sp^3$  permet une libre rotation de l'atome d'étain. L'orbitale  $5dz^2$  peut alors adopter une position plus favorable pour le couplage. Cette proposition explique la première anomalie signalée.

La seconde anomalie constatée pour les composés  $\alpha$  xylylés semble résulter de ce que le groupement méthyle situé en position *ortho* pour le composé V empêche par son encombrement stérique l'atome d'étain d'acquiescer entièrement cette position de bonne conjugaison. Cette perturbation est moins sensible pour le composé VI et disparaît pour le composé VII.

## Partie expérimentale

### (a) Enregistrement des spectres

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à 60 MHz sur un spectromètre JEOL C60H, en solution à 10% en masse dans le tétrachlorure de carbone et à  $20^\circ\text{C}$  avec pour référence interne du TMS.

Un spectromètre VARIAN XL 100 nous a permis d'enregistrer les spectres de RMN du fluor-19 à 94.1 MHz. Nous avons préparé des solutions à 50% en masse dans le chloroforme deutérié et à  $20^\circ\text{C}$ , avec pour référence interne de l'hexafluorobenzène. Le lock hétéronucléaire sur le deutérium du solvant permet l'irradiation des protons, ce qui supprime les couplages H-F. Il est alors possible d'observer les couplages étain-fluor. Le découplage du composé XII est présenté dans la Fig. 3.

### (b) Préparation des produits

Les trois composés di-*ortho*-, *méta*- et *para*-tolyl diéthylstannane (I, II, III) s'obtiennent en additionnant du diéthylchlorostannane à une solution dans le THF du magnésien de respectivement l'*ortho*-, le *méta*- et le *para*-bromotoluène. Leurs points d'ébullition sont très voisins, ( $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) $_2\text{SnEt}_2$  Eb.  $150$  à  $154^\circ\text{C}/1$  mmHg.

Le composé IV se prépare dans l'éther de façon analogue avec un rendement de 36%.  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  Eb.:  $103^\circ\text{C}/15$  mmHg. Analyse: trouvé: C, 47.85; H, 6.28.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Sn}$  trouvé: C, 47.05; H, 6.27%.

Les trois composés  $\alpha$ -*ortho*-,  $\alpha$ -*méta*- et  $\alpha$ -*para*-xylyltriméthylstannane (V, VI,

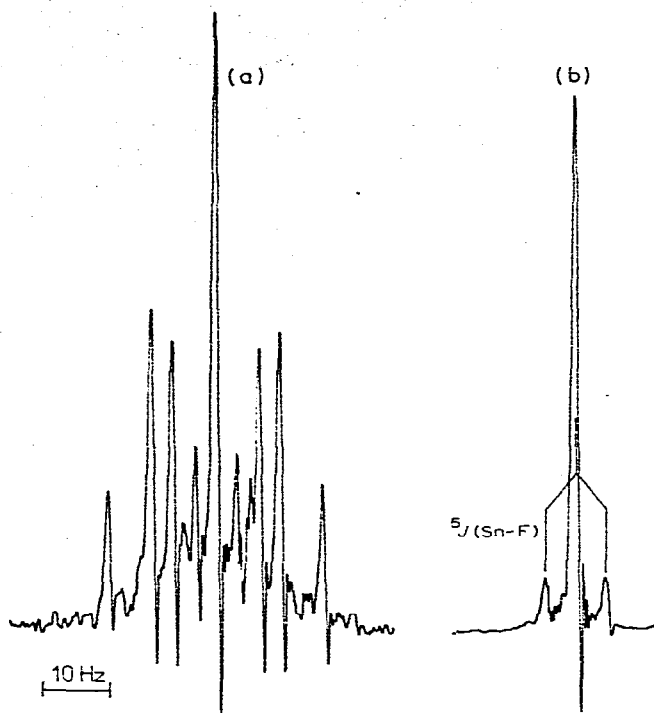


Fig. 3. Spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du composé ( $p\text{-FC}_6\text{H}_4$ ) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  à 94.1 MHz. (a) sans irradiation des  $^1\text{H}$  et (b) avec irradiation des  $^1\text{H}$ .

VII) ne s'obtiennent que dans l'éther dilué et à froid. Le rendement est alors de 20%. En milieu concentré ou dans le THF on observe une duplication du magnésien des bromures de xyleme correspondants. Nous avons trouvé pour:  
 V: Eb.  $70^\circ\text{C}/1$  mmHg. Analyse Trouvé: C, 52.35; H, 6.75.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Sn}$  calc.: C, 49.07; H, 6.69%.

VI: Eb.  $128^\circ\text{C}/20$  mmHg. Analyse Trouvé: C, 50.25; H, 6.71.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Sn}$  calc.: C, 49.07; H, 6.69%.

VII: Eb.  $128^\circ\text{C}/15$  mmHg. Analyse Trouvé: C, 49.95; H, 6.70.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Sn}$  calc.: C, 49.07; H, 6.69%.

VIII: Eb.  $135^\circ\text{C}/15$  mmHg. Analyse trouvée: C, 48.02; H, 6.42.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{FSn}$  calc.: C, 47.84; H, 6.31%.

IX: Eb.  $142^\circ\text{C}/0.5$  mmHg. Analyse trouvée: C, 52.40; H, 4.92.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{Sn}$  calc.: C, 52.31; H, 4.90%.

XIII: Eb.  $110^\circ\text{C}/15$  mmHg. Analyse trouvée: C, 44.12; H, 5.50.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{FSn}$  calc.: C, 43.95; H, 5.49%.

Les composés fluorés de VIII à XIII s'obtiennent dans l'éther à partir des magnésiens des bromures correspondants. X, XI, XII ont été décrits par les auteurs du réf. 14. X: Eb.  $142\text{--}143^\circ\text{C}/1$  mmHg. XI: Eb.  $140^\circ\text{C}/1$  mmHg. XII: Eb.  $90^\circ\text{C}/10$  mmHg.

Les autres composés, à l'exception de IX ont été décrits VIII [15] et XIII [16].

**Bibliographie**

- 1 S. Sternhell, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, **14** (1964) 15.
- 2 S.S. Dharmatti, M.M. Dhingra, G. Govil et C.L. Khetrapal, *Curr. Sci.*, **31** (1962) 414.
- 3 J.F. Bremond, M. Donnier et Y. Limouzin, *J. Organometal. Chem.*, **90** (1975) 279.
- 4 W. Kitching, V.G. Kumardas et P.R. Wells, *Chem. Commun.*, (1967) 356.
- 5 M. Donadille, M.A. Delmas, J.C. Maire et T.N. Srivastava, *J. Organometal. Chem.*, **15** (1968) 244.
- 6 M. Donadille, D.E.S. Université d'Aix-Marseille, Juin 1968.
- 7 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **33** (1960) 1842.
- 8 M.A. Delmas, Thèse Doctorat d'Etat, Université de Provence, 1972.
- 9 C.E. Griffin et M. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 4427.
- 10 P.C. Myhre, J.W. Edmonds et J. Kruger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2459.
- 11 W. MacFarlane, *Chem. Commun.*, (1971) 609.
- 12 M. Barnard, P.J. Smith et R.F.M. White, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 189.
- 13 J. Nagy et M.T. Vandroffy, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1971) 217.
- 14 J.C. Maire et J.M. Angelelli, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 1311.
- 15 K.L. Jaura, S.N. Singla et K.K. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, **66** (1969) 835.
- 16 A.J. Smith, W. Adcock et W. Kitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 6140.