

Preliminary communication

SYNTHÈSE D'UN TETRAORGANOÉTAIN OPTIQUEMENT ACTIF PAR INDUCTION ASYMETRIQUE

R.M. LEQUAN et M. LEQUAN

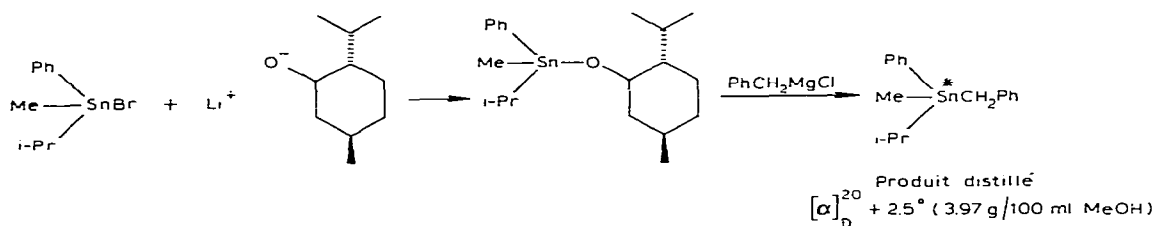
Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.N.S.C.P., 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 12 septembre 1980)

Summary

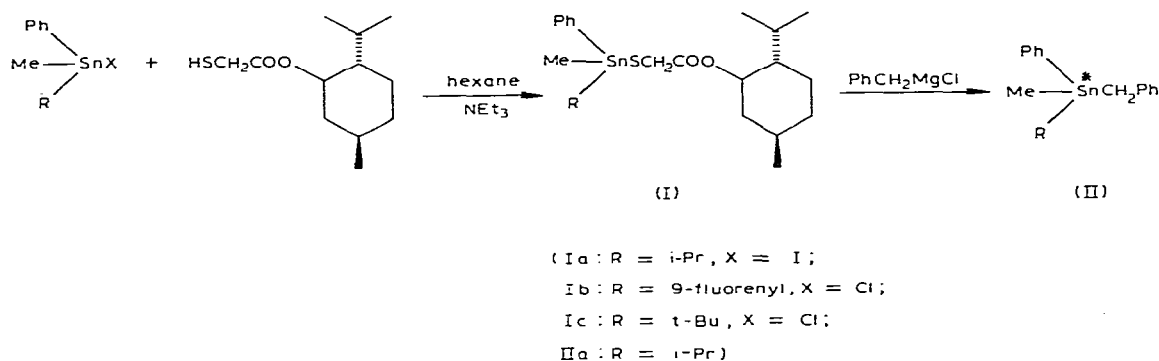
An asymmetric synthesis of methylphenyl-*i*-propylbenzyltin $[\alpha]_{578}^{22} +0.83^\circ$ has been achieved by treating (–)-*S*-menthylmethylphenyl-*i*-propylstannyl thioglycolate with benzylmagnesium chloride.

Les tétraorganoétains optiquement actifs ont été principalement préparés jusqu'à présent, par résolution de diastéréoisomères intermédiaires [1,2]. Cependant, cette méthode étant le plus souvent fastidieuse et conduisant généralement à de faibles pouvoirs rotatoires, il semble préférable de rechercher une voie d'accès plus directe faisant appel à la synthèse asymétrique. Le premier composé chiral centré sur l'étain et préparé selon cette deuxième méthode a été obtenu par Taddei [3]:



Cette méthode de synthèse utilisant le menthol comme agent inducteur a été étendue par Gielen [4] à d'autres exemples et a permis de mettre en évidence l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire du produit obtenu au cours de la deuxième étape de la synthèse.

Dans le présent travail, nous décrivons la synthèse asymétrique d'un tétraorganoétain au moyen d'un nouvel agent inducteur, le thioglycolate de



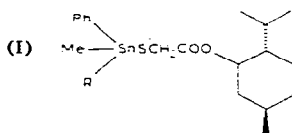
menthyle: (-)-HSCH₂COO menthyle ($[\alpha]_D^{20}$ -69.1° 0.8 g/100 ml EtOH).

Des halogénures stanniques différemment substitués sur l'étain opposés au (-)-thioglycolate de menthyle en présence de triéthylamine dans l'hexane, conduisent après filtration et évaporation du solvant aux diastéréoisomères I stables et facilement isolables. La synthèse des dérivés I est aisée et les rendements sont quantitatifs. De plus, on observe en RMN, le dédoublement des signaux du méthyle fixé sur l'étain correspondant à chaque diastéréoisomère présent en quantités équimoléculaires (Tableau 1).

Nous avons cherché à modifier les proportions des diastéréoisomères, soit en

TABLEAU 1

PARAMETRES RMN DES COMPOSES



| | δ (CH ₃) (ppm) | $\Delta\delta$ à 60 MHz | δ (S-CH ₂) (ppm) | J (Sn-CH ₃) (Hz) | J (Sn-S-CH ₂) (Hz) |
|----|--------------------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Ia | 0.55 0.57 | 1.2 | 2.47 | 50.5 | 36.6 |
| Ib | 0.11 0.12 | 0.6 | 3.16 | 54 | 41 |
| Ic | 0.63 0.64 | 0.6 | 3.08 | 48 | 34 |

additionnant le thioglycolate de menthyle à différentes températures (+20°C, -20°C, -50°C) soit en utilisant comme capteur de HCl la (-)- α -méthyl benzyl amine susceptible de jouer à son tour un rôle d'inducteur asymétrique, soit enfin en effectuant la réaction dans un solvant asymétrique tel que C₂H₅CH*(CH₃)CH₂OCH₃ [5]. Ces différents essais n'ont pas permis d'enrichir I en l'un ou l'autre des diastéréoisomères.

Dans une deuxième étape, l'action du magnésien du chlorure de benzyle sur le mélange 50/50 des diastéréoisomères Ia dans l'éther à -50°C nous a permis d'isoler le dérivé IIa doué de pouvoir rotatoire: Produit distillé: $[\alpha]_{578}^{22}$ +0.83°; $[\alpha]_{436}^{22}$ +2.1° (0.96 g/100 ml EtOH).

Afin de tester la reproductibilité du résultat nous avons effectué cette réac-

tion plusieurs fois. Le produit final a été purifié par chromatographie sur colonne de silice avec l'hexane comme éluant puis distillé. Nous avons pu vérifier que la distillation ne provoque pas de racémisation de ce composé.

La même réaction effectuée à partir de Ib et Ic n'a pas permis d'obtenir un dérivé tetraorganoétain suffisamment pur en raison de la décomposition partielle lors de la purification du produit final issu de Ib d'une part, et de la faible réactivité de Ic à basse température d'autre part,

Afin de comparer le pouvoir inducteur du menthol à celui du thioglycolate de menthyle, nous avons reproduit l'expérience de Taddei à partir de l'iodo phényl méthyl isopropyl étain à la place du dérivé bromé et en opérant à différentes températures (-70°C , -20°C , 0°C). Le meilleur pouvoir rotatoire pour le dérivé IIa est obtenu dans le cas où la réaction est faite à 0°C : $[\alpha]_{578}^{22} +0.62^{\circ}$ (2.26 g/100 ml EtOH).

Suivant nos conditions, le thioglycolate de menthyle conduit à un meilleur résultat.

L'utilisation de ce nouvel agent inducteur facile à mettre en oeuvre est actuellement étendue à d'autres dérivés de l'étain.

Bibliographie

- 1 M. Lequan et F. Meganem, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) C1; M. Lequan, F. Meganem et Y. Besace, *ibid.*, 113 (1976) C13; 131 (1977) 231; M. Lequan et S. Queroix, *ibid.*, 194 (1980) 33.
- 2 M. Gielen et M. Jamaï, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 197; M. Gielen et S. Simon, *ibid.*, 86 (1977) 86.
- 3 U. Folli, D. Iarossi et F. Taddei, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1973) 638.
- 4 M. Gielen, in H. Zimmer (Réd.), *Annual Reports Inorg. Gen. Synth.*, Academic Press, New York, 1976, p. 337.
- 5 C. Blomberg et J. Coops, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83 (1964) 1086.