

Preliminary communication

SYNTHESE ET DEDOUBLEMENT D'UN COMPOSE STANNIQUE CHIRAL

M. LEQUAN et F. MEGANEM

Laboratoire de recherche de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 14 avril 1975)

Summary

p-(Phenylmethylisopropylstannyl)benzoic acid was prepared and resolved by fractional crystallisation of its (–)-brucine salt from methanol. The least soluble diastereoisomer yields the (–)-acid $[\alpha]_D^{22} = -0.50^\circ$ in CHCl_3 and from the mother liquor repeated fractionations gave the other impure diastereoisomer leading to the (+)-acid $[\alpha]_D^{22} = +0.34^\circ$ in CHCl_3 . Diazomethane in ethereal solution reacted with both acids to give the corresponding methyl esters.

La synthèse et le dédoublement de composés stanniques ont posé de nombreux problèmes d'ordre synthétique d'une part et de stabilité stéréochimique d'autre part si bien que seulement deux exemples de molécules asymétriques possédant un atome d'étain chiral ont été publiés [1,2] à ce jour.

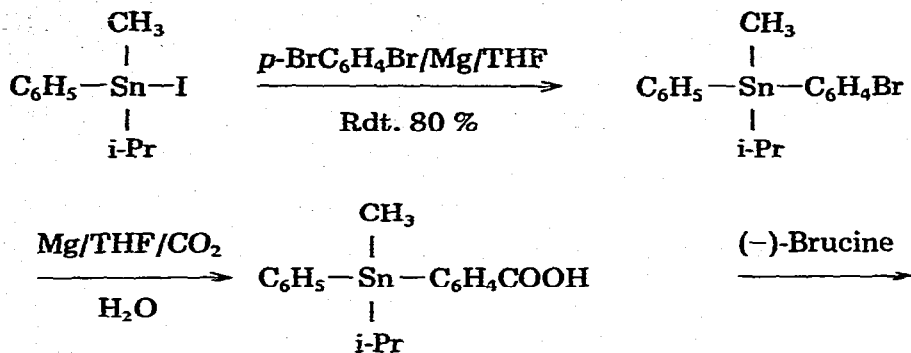
Nous avons réussi à synthétiser et à dédoubler les énantiomères de l'acide *p*-(phényl méthyl isopropyl stannyl) benzoïque par son sel de brucine. Le Schéma 1 donne le schéma de synthèse.

Le diastéréoisomère I, le moins soluble, précipite en solution méthanolique à -40°C . Son pouvoir rotatoire, après trois cristallisations est stabilisé à -17° . Le résidu débarrassé de la majeure partie de I fournit l'autre diastéréoisomère II, $[\alpha]_D^{22} = -55^\circ$. A ce stade la RMN effectuée sur le mélange I et II dans CDCl_3 n'a pas permis d'observer un dédoublement des signaux $\text{CH}_3\text{-Sn}$ ou isopropyl-Sn.

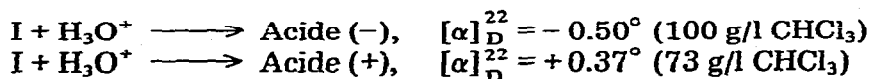
Le pouvoir rotatoire de l'acide est faible comme on doit s'y attendre dans ce genre de molécule où la polarisabilité de deux des quatre liaisons est peu différente. Ces résultats sont à rapprocher des pouvoirs rotatoires des acides du même type dans la série du Si [3] et du Ge [4]: $\text{EtMePhSiC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $[\alpha]_D = +2.75^\circ$ et -1.65° (benzène) et $\text{Et-i-PrPhGeC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $[\alpha]_D = +0.48^\circ$ et -0.17° (EtOH).

Les acides obtenus ont été estérifiés par le diazométhane dans l'éther. A partir d'un échantillon de l'acide $[\alpha]_D^{22} = -0.34^\circ$ on obtient l'ester méthylique $[\alpha]_D^{22} = -0.1^\circ$ (38 g/l CHCl_3), et à partir d'un échantillon de l'acide $+0.34^\circ$ l'ester $[\alpha]_D^{22} = +0.1^\circ$ (55 g/l CHCl_3). Les deux énantiomères ainsi que l'ester méthylique

SCHEMA 1



Diastéréoisomères (I) $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -17^\circ$ (4 g/l CHCl_3)
 (II) $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -55^\circ$ (4 g/l CHCl_3)



correspondant sont des composés optiquement stables dont le pouvoir rotatoire reste inchangé après plusieurs semaines à température ambiante.

Bibliographie

- 1 M. Gielen et H. Mokhtar-Jamaï, Bull. Soc. Chim. Belg., 84 (1975) 197.
- 2 U. Folli, D. Iarossi et F. Taddei, J. Chem. Soc. Perkin II, (1973) 638.
- 3 C. Eaborn et C.G. Pitt, J. Chem. Soc. (C), (1966) 1524.
- 4 C. Eaborn et I.D. Varma, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 377.