

RÉACTIONS D'ADDITION DU TRIPHÉNYLSTANNANE SUR LE PHÉNYL-ACÉTYLÈNE : OBTENTION D'UN *gem*-BIS(TRIPHÉNYLSTANNYL)ÉTHANE

M. DELMAS, J. C. MAIRE ET R. PINZELLI*

Laboratoire des Organométalliques, Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Marseille-St. Jérôme, 13 Marseille (13ème) (France)

(Reçu le 4 septembre 1968)

SUMMARY

By addition of two molecules of triphenylstannane on phenylacetylene a *gem*-bis(triphenylstannyl)ethane is obtained. The 1,2-triphenylstannyl compound which should be expected on the basis of steric requirements is not observed, which can be explained by a radical reaction mechanism.

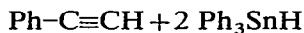
RÉSUMÉ

L'addition de deux molécules de triphénylstannane sur le phénylacétylène conduit à un *gem*-bis(triphénylstannyl)éthane contrairement à ce que des considérations d'ordre stérique laissaient prévoir. Une explication est proposée faisant appel à un mécanisme radicalaire.

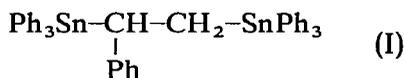
INTRODUCTION

On peut accéder depuis quelques années à l'étude de l'isomérisation de rotation que présente la liaison σ carbone-carbone par l'étude des spectres de RMN des protons qui sont liés respectivement à ces atomes de carbone. Ceci par comparaison du spectre expérimental, qui est un spectre moyen, avec les spectres théoriques que donnent les différents conformères envisagés au cours de la libre rotation de la liaison¹.

Au cours d'un travail consacré à l'étude des spectres de trois protons CH-CH₂ dans des molécules organostanniques, nous avons été amenés à effectuer l'addition de l'hydrure de triphénylétain sur le phénylacétylène².



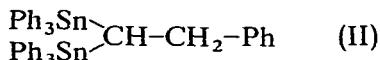
Cette réaction avait pour but de synthétiser un distannyléthane dont la structure mentionnée dans la littérature répond à celle d'un distannyl-1,2-éthane (I): phényl-1-bis(triphénylstannyl)-1,2-éthane



* Ce mémoire constitue une partie de la thèse de spécialité de R. Pinzelli soutenue le 4 juillet 1968.

Nous nous proposons de dégrader (I) par le brome afin d'obtenir un β halogénure d'étain, que l'on n'a pas obtenu jusqu'à présent par les méthodes utilisées en chimie carbonée. L'échec de cette étape nous a amenés à reconsidérer la structure du distannyléthane en question.

Il s'avère, d'après l'étude du spectre de RMN que le produit d'addition correspond, non pas au distannyl-1,2-éthane (I), mais au distannyl-2,2-éthane (II) dont la structure est la suivante :



Phényl-1-bis(triphénylstannyl)-2,2-éthane.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La réaction se fait suivant la référence 2. Le produit d'addition que nous avons obtenu fond à 140°, ce qui correspond à la littérature. Le rendement est de 46%. (Trouvé: C, 65.90; H, 4.78. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Sn}_2$ calc.: C, 65.71; H, 4.76%.)

On obtient également le produit de condensation de l'hydruure de départ $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{SnPh}_3$ (m.p. 227°) et $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$ (m.p. 120°).

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils JEOL à 60 et à 100 MHz.

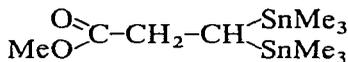
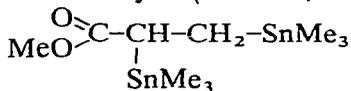
RÉSULTATS

Structure du produit d'addition

Le spectre de RMN fait apparaître les signaux des protons aromatiques (35 H) et ceux des protons $>\text{CHCH}_2$ (3 H). En première approximation, le spectre (Fig. 1) donné par les trois protons $\text{CH}-\text{CH}_2$ est un spectre A_2X . Il fait apparaître à τ 6.58 (-3.42 ppm) et à τ 7.68 (-2.32 ppm) respectivement un doublet et un triplet dont les intégrations sont dans le rapport 2/1.

Il est important de noter tout d'abord que les protons CH_2 résonnent pour un champ plus faible que le proton CH.

Considérons les bis(triméthylstannyl)-2,3- et bis(triméthylstannyl)-3,3- propionates de méthyle³ (III et IV)



(III), $\tau(\text{CH})=7.50$ $\tau(\text{CH}_2)=9.11$ et 8.68 (IV), $\tau(\text{CH}_2)=7.24$. $\tau(\text{CH})=9.31$

Pour (III), le proton CH résonne à champ plus faible que les deux protons CH_2 .

Pour (IV) le proton CH résonne à champ plus fort que les deux protons CH_2 .

Il résulte de cette comparaison que pour le système $\text{CH}-\text{CH}_2$, le ou les protons en α du groupement activant la liaison multiple sur laquelle on a additionné le mono-hydruure d'étain, résonnent à champ faible.

Si nous appliquons ceci à notre problème, nous pouvons dire que si (I) était le produit d'addition, les protons CH_2 résonneraient pour un champ plus fort que le proton CH.

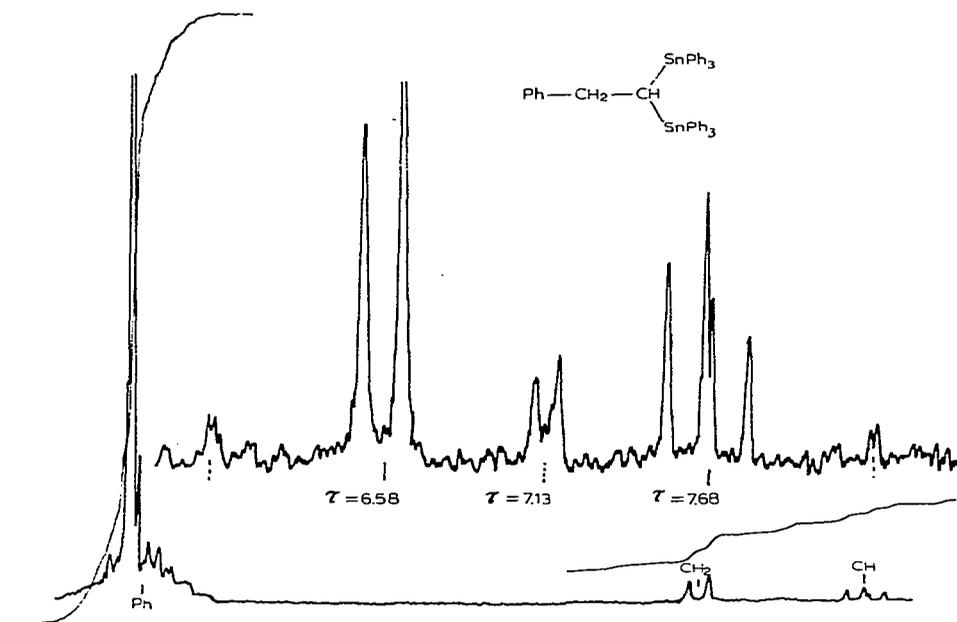


Fig. 1. Spectre de RMN (60 MHz) du phényl-1-bis(triphénylstannyl)-2,2-éthane

En effet, considérons le corps (I): chacun des carbones de la partie CH-CH₂ est sous l'influence de deux groupements SnPh₃ l'un en α , et l'autre en β . Les effets qu'ont ces deux groupements du point de vue des déplacements chimiques, sont au total identiques vis à vis des protons portés par chaque carbone.

Or, le proton CH est en α d'un noyau aromatique. Il faut s'attendre donc à ce que ce proton résonne à un champ plus faible que les protons CH₂ ce qui n'est pas le cas [$\tau(\text{CH}) = 7.68$; $\tau(\text{CH}_2) = 6.58$]. Nous sommes donc en présence du corps (II) pour lequel les déplacements chimiques et les couplages HH, et SnH, sont en accord avec la structure proposée.

Le groupe CH₂ apparaît à $\tau 7.68$ (-2.32 ppm) ce qui est une valeur relativement faible comparée à $\tau 9.31$ pour le groupe CH₂ de (IV) qui comporte également deux atomes d'étain sur le même carbone. Ceci est dû à un effet de champ produit par les courants de cycles attachés aux nombreux noyaux aromatiques. On rencontre ce phénomène pour les molécules ayant un substituant triphénylétain (V) et (VI)⁴:



La valeur $\tau(\text{CH}_2) = 8.37$ plus faible que $\tau(\text{CH}_2) = 9.12$ est due à l'effet de déblindage des noyaux phényles du groupement Ph₃Sn (VI). Les déplacements chimiques relativement importants vers les champs faibles des protons >CHCH₂ du distannyl-éthane considéré sont compatibles avec la présence de deux substituants SnPh₃ dont les effets de déblindages s'additionnent.

Avant de passer à la résolution du spectre, il est nécessaire de préciser la nature des autres pics que l'on peut apercevoir en plus du doublet et du triplet déjà cités. Ces pics sont des pics satellites dûs aux couplages SnH.

Les constatations précédentes établissent de façon univoque la structure du distannyléthane (II).

Toutefois, un problème apparaît pour le spectre enregistré à 60 MHz (Fig. 1): A gauche du doublet se trouvant à τ 6.58, on observe un triplet satellite.

A droite du triplet se trouvant à τ 7.68, on observe également un triplet. Le problème était de savoir si le massif relativement important se trouvant au milieu du spectre résultait du recouvrement des raies satellites que l'on doit obligatoirement avoir à droite du doublet (CH_2) et à gauche du triplet (CH).

Bien que l'intégration du massif se trouvant à τ 7.13 soit égale la somme des intégrations correspondant aux satellites à l'extrême gauche et à l'extrême droite du spectre (Fig. 2), nous avons pensé qu'un enregistrement à 100 MHz nous permettrait de conclure plus sûrement. L'enregistrement à 100 MHz fait apparaître entre le doublet et le triplet, les satellites qui leurs sont respectivement attachés (Fig. 3).

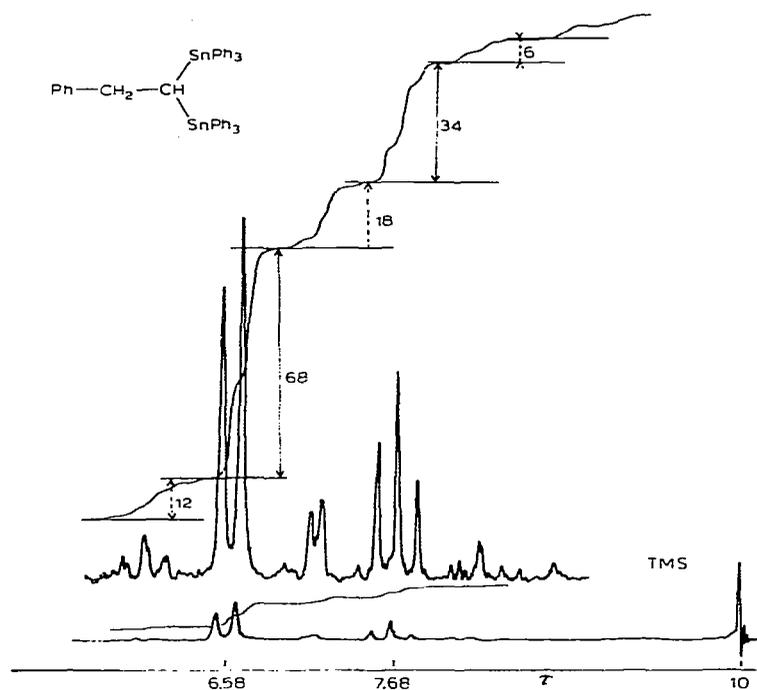


Fig. 2. Spectre de RMN (60 MHz) du phényl-1-bis(triphénylstanny)-2,2-éthane. Partie $\text{CH}-\text{CH}_2$ du spectre. (— spectre principal, spectre satellite).

Analyse du spectre de RMN

Le spectre RMN d'un monostannane comprend, un spectre principal ne faisant intervenir que des couplages $J(\text{H}-\text{H})$, et un spectre satellite, (ou sous spectre) dans lequel interviennent des couplages $J(\text{H}-\text{H})$ et $J(\text{Sn}-\text{H})$. Les intensités respectives de ces deux spectres sont dans le rapport 84/16. L'intensité du spectre satellite étant fonction de l'abondance naturelle totale en isotopes ^{117}Sn et ^{119}Sn , magnétiquement actifs ($I = \frac{1}{2}$) pour lesquels nous avons si $J(\text{Sn}-\text{H})$ n'est pas très grand $J(^{117}\text{Sn}-\text{H}) \simeq J(^{119}\text{Sn}-\text{H})$.

observé est celui de la forme (II, 2) qui se comporte comme un monostannane, n'ayant qu'un isotope de spin $I = \frac{1}{2}$ (soit ^{117}Sn , soit ^{119}Sn).

Les intensités de ces deux spectres sont dans le rapport 72/26, (Fig. 2), ce qui est en accord avec les pourcentages calculés pour (II, 1) et (II, 2) [nous n'observons pas le spectre de la forme (II, 3) d'intensité trop faible, vu les moyens techniques que nous possédons].

Spectre principal. Nous avons dit précédemment que le spectre était du type A_2X . En fait, celui-ci est un spectre ABX puisque le triplet du proton CH est un quadruplet mal résolu (voir Fig. 1). Le doublet du CH_2 est composé en réalité de quatre raies⁵.

Les paramètres sont les suivants : $\delta_{AB} \simeq 0$; $\delta_X = 64 \text{ Hz}$, $J_{AB} = 8 \text{ Hz}$; $J_{AX} = 7.5 \text{ Hz}$; $J_{BX} = 8 \text{ Hz}$.

J_{AB} a été tiré du spectre satellite des CH_2 par double irradiation du proton CH (voir Fig. 4).

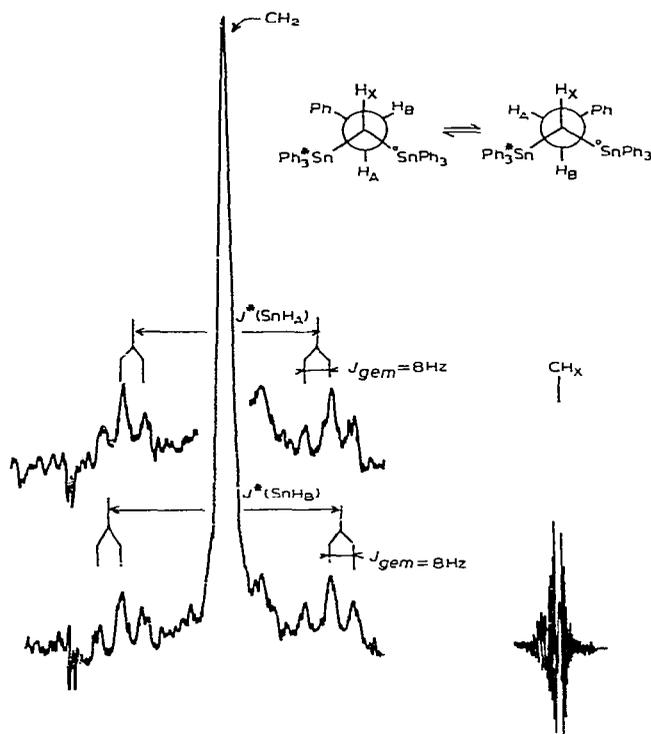


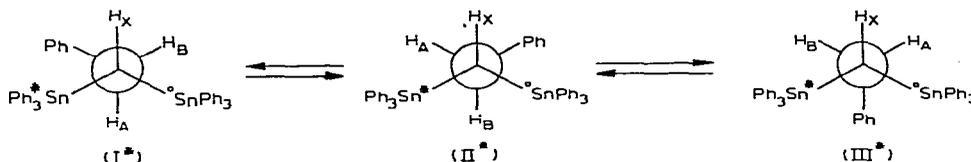
Fig. 4. Double irradiation du proton H_X .

Spectre satellite (Fig. 3). Le spectre du proton CH_X est constitué de deux triplets situés de part et d'autre du triplet principal, et dont la différence de fréquence est égale à la constante de couplage $J(*\text{Sn}-H_X) = 64.5 \text{ Hz}$.

Le spectre satellite des protons CH_2 , qui devrait comporter deux doublets identiques à celui du spectre principal et situés symétriquement par rapport à ce dernier, est composé de deux triplets. Ceci est dû à une non équivalence magnétique des deux protons H_A et H_B . Ces deux triplets résultent de la superposition de deux

doublets (voir Fig. 3 et 4) ce qui fait apparaître deux constantes de couplages différentes: $J(*\text{Sn}-\text{H}_A) = 63 \text{ Hz}$ et $J(*\text{Sn}-\text{H}_B) = 78 \text{ Hz}$.

En effet, considérons les isomères de rotation du distannyléthane (II, 2):



Par définition, le proton H_A est celui qui est en position *gauche* par rapport aux deux groupements SnPh_3 quand le noyau phényle est en position *gauche* par rapport à l'atome noté $*\text{Sn}$.

Le spectre RMN enregistré traduit l'état moyen entre les deux conformères (I*) et (II*), le conformère (III*) dont la durée de vie est beaucoup plus courte que les deux premiers est négligé.

Les deux protons H_A , H_B sont encore équivalents [comme pour (II, 1)] du point de vue de la moyenne des interactions électroniques et stériques, en particulier, ils ont même déplacement chimique. Toutefois, en ce qui concerne les interactions spin-spin des deux protons, avec l'atome d'étain $*\text{Sn}(I = \frac{1}{2})$, il y a une non équivalence magnétique.

Le couplage $J(*\text{Sn}-\text{H}_A)$ résulte de la moyenne de deux couplages *gauches*, tandis que le couplage $J(*\text{Sn}-\text{H}_B)$ fait intervenir un couplage *gauche* et un *trans*. Nous avons:

$$J(*\text{Sn}-\text{H}_A) = \frac{1}{2} \cdot [J_g(*\text{Sn}-\text{H}_A), (I^*) + J_g(*\text{Sn}-\text{H}_A), (II^*)] = 63 \text{ Hz}$$

$$J(*\text{Sn}-\text{H}_B) = \frac{1}{2} \cdot [J_t(*\text{Sn}-\text{H}_B), (I^*) + J_g(*\text{Sn}-\text{H}_B), (II^*)] = 78 \text{ Hz}$$

De plus:

$$J_g(*\text{Sn}-\text{H}_A), (I^*) = J_g(*\text{Sn}-\text{H}_A), (II^*) = J_g(*\text{Sn}-\text{H}_B), (II^*)$$

De ce fait, on tire une valeur de $J_t(*\text{Sn}-\text{H})$ et $J_g(*\text{Sn}-\text{H})$ pour le distannane considéré: $J_t(*\text{Sn}-\text{H}) = 93 \text{ Hz}$ et $J_g(*\text{Sn}-\text{H}) = 63 \text{ Hz}$.

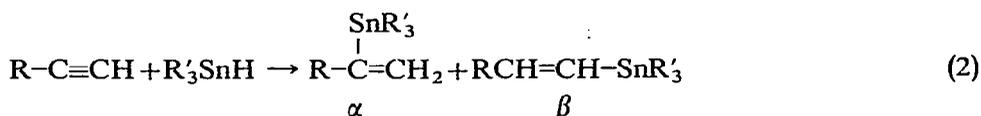
Ce qui précède confirme la structure du distannyl-2,2-éthane, c'est-à-dire la présence de deux groupements importants SnPh_3 liés au même atome de carbone. La structure du distannyl-1,2-éthane (I) a été émise pour des raisons purement stériques. D'après ce qui suit, il apparaît que le mécanisme de la réaction est le seul facteur qui intervient dans la détermination de la stéréochimie du produit d'addition.

Mécanisme de l'addition

De nombreux travaux concernant les additions d'hydrures d'étain aux composés insaturés ont déjà effectués^{6,7}.

Pour les monoadditions, aux composés acétyléniques monosubstitués, deux cas sont à considérer suivant le caractère électronique du substituant: la réaction (2) ci-dessous fait le bilan des résultats trouvés en ce domaine⁷.

Il a été montré⁷ que le produit d'addition en α résulte d'un mécanisme ionique, alors que le produit d'addition en β est issu d'un mécanisme radicalaire. De récents travaux^{8,9} ont interprété la réaction de redistribution ci-dessous (3) par un mécanisme radicalaire.



(R = COOR; CN; % α \geq % β ; R = CH₂OH, C₄H₉, OR; % α \ll % β)

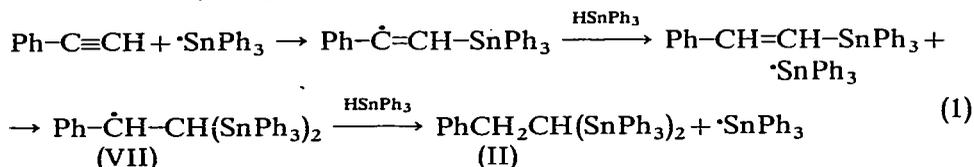


Les auteurs font allusion à un distannane- β, β' du type $\text{R}'_3\text{SnCH}-\underset{\text{R}_3\text{Sn}}{\text{CH}_2\text{R}''}$,

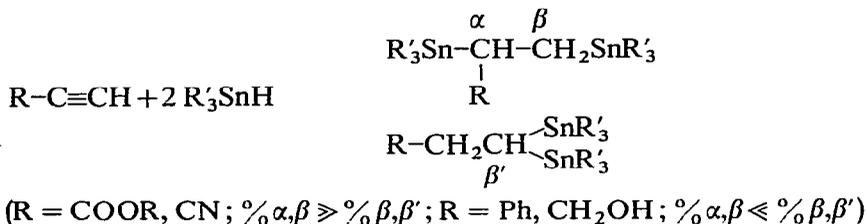
que l'on n'observe pas, le radical intermédiaire n'étant pas stabilisé.

La transformation du *cis*- et *trans*-propényltriméthylétain, en *trans*-propényl-triphénylétain que nous avons observée et qui ne figure pas en détail ici, confirme l'interprétation déjà donnée pour les réactions du type (3).

L'existence du phényl-1 bis(triphénylstannyl)-2,2-éthane (II) comme produit principal de la réaction (1) est liée à la stabilisation lors de la deuxième addition, du radical intermédiaire (VII) par le noyau phényle.



Sans exclure la présence du distannyléthane (I), il semble d'après les résultats acquis pour la monoaddition d'hydrure aux composés acétyléniques (2), et ceux relatifs à la diaddition de triméthylstannane au propiolate de méthyle³, que l'on puisse déjà suggérer une tendance générale dans ce genre de réactions :



BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. I. SNYDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1964) 1165.
- 2 G. J. M. VAN DER KERK ET J. G. NOLTES, *J. Appl. Chem. (London)*, 9 (1959) 106.
- 3 A. J. LEUSINK, *Hydrostannation, A Mechanistic Study*, Ph.D. thesis, Utrecht, 1966, p. 90.
- 4 A. J. LEUSINK, *Hydrostannation, A Mechanistic Study*, Ph.D. thesis, Utrecht, 1966, p. 95.
- 5 R. J. ABRAHAM ET H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 216, 905.
- 6 A. J. LEUSINK ET J. G. NOLTES, *Tetrahedron Lett.*, 8 (1960) 14.
- 7 A. J. LEUSINK ET H. A. BUDDING, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 533.
- 8 A. J. LEUSINK, H. A. BUDDING ET W. DRENTH, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 541.
- 9 W. P. NEUMANN, H. J. ALBERT ET W. KAISER, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2041.