

Preliminary communication

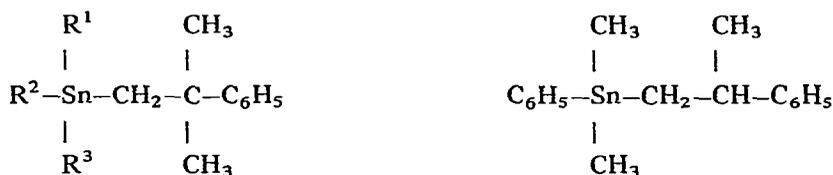
Composés stanniques comportant un atome d'étain chiral en α d'un carbone asymétrique. Mise en évidence des diastéréoisomères

A. JEAN et M. LEQUAN

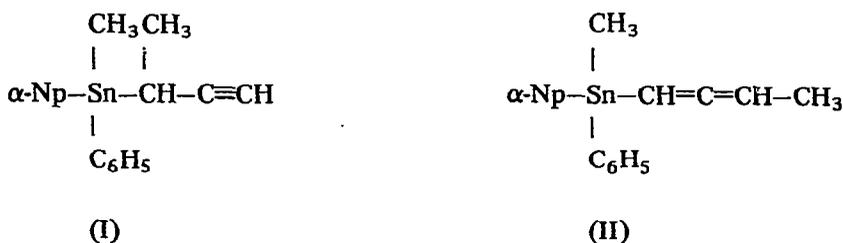
Laboratoire de recherche de Chimie organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie 75 Paris 5^e (France)

(Reçu le 15 janvier 1972)

Une inéquivalence magnétique a été récemment signalée per Peddle¹ et Allred² pour les groupes méthyles situés en β du centre asymétrique dans les composés suivants:



Le présent travail met en évidence l'existence des diastéréoisomères propargylique (I) et allénique (II) ayant un atome d'étain chiral en α d'un carbone asymétrique.



Ces composés sont obtenus à partir de l'iodo phényl α -naphtyl méthyl étain et du magnésien du bromo-2 butyne. La réaction fournit un mélange des deux isomères propargylique et allénique dont les proportions sont variables suivant les conditions opératoires (temps et température). Chaque isomère est constitué d'un couple de diastéréoisomères, en quantité approximativement égale, du type *erythro* et *threo*, configurations qui sont caractérisées en RMN par les déplacements chimiques propres des

différents protons appartenant à chacun des diastéréoisomères. Il est possible, dans une deuxième étape, de transformer le mélange précédent en un seul isomère allénique (II) par action du méthanol à chaud³.

Les spectres des composés propargyliques (I) et allénique (II) sont du type ABX₃ mais proches cependant du type AMX₃. L'interprétation de ces spectres a été effectuée suivant une approximation du premier ordre.

La Fig. 1 (raies a) montre les deux signaux correspondant aux protons CH₃-Sn des deux diastéréoisomères du composé propargylique (I) dont les déplacements

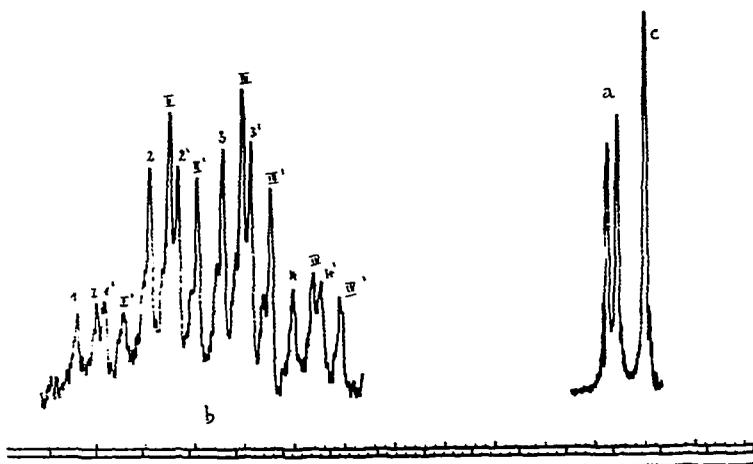


Fig. 1. a, CH₃-Sn du propargylique; b, Sn-CH-C≡C (raies 1,2,3,4 et 1'2'3'4' un diastéréoisomère I,II,III,IV et I'II'III'IV' l'autre); c, CH₃-Sn de l'allénique.

chimiques diffèrent de 1.0 Hz. Il semble que ce soit la première fois qu'on observe un dédoublement du signal du même méthyle fixé sur l'atome d'étain situé en α d'un centre asymétrique. Une différence de déplacement chimique est également observé pour le proton tertiaire qui apparaît sous forme de deux octets (Fig. 1 raies b) ainsi que pour le proton acétylénique, deux doublets. Le Tableau 1 groupe les paramètres RMN du composé propargylique (I).

TABLEAU 1^a

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \alpha\text{-Np-Sn-CH-C}\equiv\text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \text{Ⓞ}$$

	ν	ν'	$\Delta\nu$		
CH ₃ -Sn	65.7	66.7	1.0		
Sn-CH	245.5	247.5	2.0	$J(\text{CH}-\text{CH}_3)$	7.3
C≡CH	194.6	199.4	4.8	$J(\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH})$	2.7
CH ₃	137.5	143.5	6.0		

^aVarian XL 100. Solution à 50% (v/v) dans CCl₄. J , Hz; $\Delta\nu$, Hz; ν et ν' déplacements chimiques des deux diastéréoisomères en Hz.

Le spectre du composé allénique (II) ne présente plus qu'un seul signal pour le méthyle lié à l'étain (Fig. 1 raies c). Les protons du méthyle en bout de chaîne apparaissent sous forme de deux quartets, il en est de même pour les deux protons alléniques (Fig. 2).

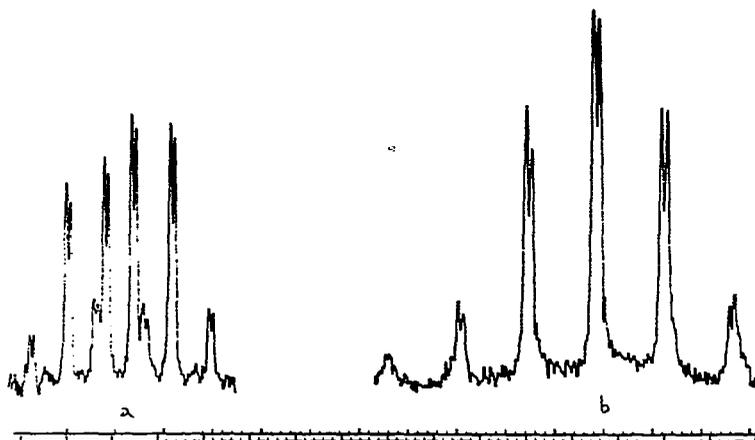
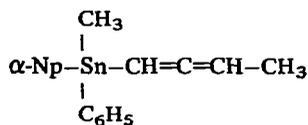


Fig. 2. a, $\text{Sn}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}$; b, $\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$.

Les valeurs des déplacements chimiques et des couplages sont indiquées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2^a

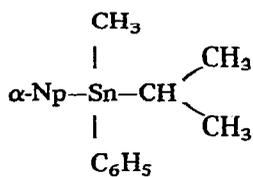


	ν	ν'	$\Delta\nu$		
CH_3-Sn	63.5				
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	150.7	151.5	0.8	$J(\text{C}-\text{H})$	7.1
$\text{Sn}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}$	532.5	532.1	0.4	$J(\text{HC}=\text{C}=\text{CH})$	7.0
				$J(\text{HC}=\text{C}=\text{CCH}_3)$	4.0
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	461.7	461.1	0.6		

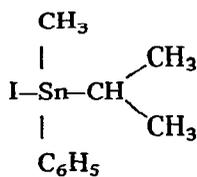
^aMême conditions que précédemment.

L'anisotropie due au groupe naphthyle est sans doute prépondérante car on observe également une inéquivalence magnétique de l'ordre de 3 Hz des deux méthyles du radical isopropyle dans le phényl α -naphthyl méthyl isopropyl étain (III) alors qu'il n'est

pas observé d'inéquivalence pour l'iodo phényl méthyl isopropyl étain (IV).



(III)



(IV)

Cette étude a été étendue aux composés chiraux du silicium et du germanium. Leurs spectres présentent une grande analogie avec ceux de l'étain. Les résultats de l'ensemble seront publiés ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G.J.D. Peddle et G. Redl, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1970) 365.
- 2 D.V. Styne et A.L. Allred, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1971) 2666.
- 3 M. Lequan et G. Guillermin, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 858.

J. Organometal. Chem., 36 (1972)