

NOTE

COUPLAGE HÉTÉRONUCLÉAIRE 4J , 5J , 6J DANS LES DÉRIVÉS AROMATIQUES DE L'ÉTAIN

M. DONADILLE, M. A. DELMAS, J. C. MAIRE

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences de Marseille-St-Jérôme (France)

ET T. N. SRIVASTAVA

Department of Chemistry, University of Lucknow (India)

(Reçu le 3 mai 1968; modifié le 29 juillet 1968)

On observe dans certains composés aromatiques substitués par un hétéroatome doté d'un moment de spin, un couplage à longue distance entre un proton du cycle, ou les protons d'un groupement substituant le cycle, et l'hétéroatome. C'est le cas par exemple pour le fluor et l'hydrogène situé en *para* dans le fluorobenzène¹. La constante de couplage $J(\text{F-H})$ est alors de 3 cps. Par analogie, nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher un tel couplage dans les dérivés aromatiques de l'étain.

SYNTHÈSE DES PRODUITS

La préparation des composés du type $(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_n\text{SnX}_{4-n}$ (I)-(XII) a déjà été décrite². Afin d'observer les constantes de couplage $^5J(\text{Sn-H})$ et $^6J(\text{Sn-H})$, nous avons dû synthétiser les produits (XIII)-(XVI) par action classique du réactif de Grignard correspondant aux bromures de tolyle (*ortho*, *mé*ta, *para*) et à l' α -bromo *o*-xylene sur le triméthylbromostannane. L'organomagnésien est préparé en solution très diluée dans de l'éther anhydre et à basse température pour réduire la duplication. L'analyse élémentaire, la chromatographie en phase vapeur et l'intégration du spectre de résonance magnétique nucléaire de ces produits obtenus avec un rendement de l'ordre de 20% confirment la pureté des échantillons.

ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE RMN

Les spectres des protons ont été enregistrés en solution sur un spectromètre JEOL C 60 H en balayage de champ à la température de 20°. Tous les produits ont été dissous avec une concentration d'au moins 6% en poids dans le tétrachlorure de carbone. Seul le tri-*o*-tolylfluorostannane a été enregistré en solution saturée dans le chloroforme deutérié.

Dans tous les cas, l'observation du signal des hydrogènes du groupement méthyle lié au noyau phényle montre un massif formé de trois pics, le pic central étant très important (Fig. 1). Sur l'étalement, on observe très distinctement des pics

latéraux que nous attribuons aux spectres satellites, provenant des isotopes 117 et 119 de l'étain (abondances naturelles : respectivement 7.67 et 8.68 %). De tels couplages ont été décrits récemment pour le tétra-*p*-tolylplombane et l'hexa-*p*-tolylplombane³.

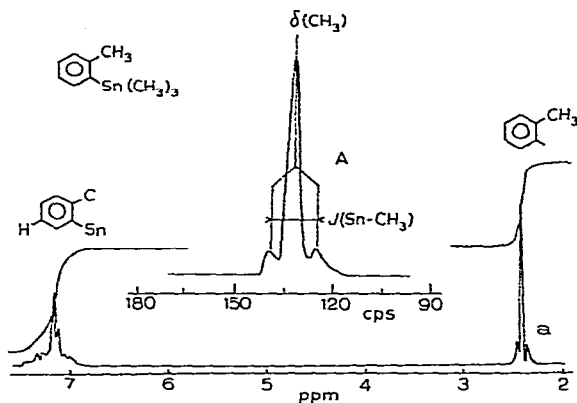


Fig. 1.

TABLEAU I

GROUPES MÉTHYLES LIÉS AU NOYAU AROMATIQUE: DÉPLACEMENTS ET CONSTANTES $J(\text{Sn}-\text{CH}_3)$

Composé No.	X ou R	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	${}^nJ(\text{Sn}-\text{CH}_3)^a$ (cps)	
			n	J
<i>(o</i> -MeC ₆ H ₄) ₃ SnX				
(I)	F	-2.45	4	6.7
(II)	CNS	-2.42	4	7.1
(III)	CNO	-2.45	4	6.7
(IV)	COOC ₆ H ₅	-2.35	4	6.7
(V)	N ₃	-2.20	4	6.5
(VI)	COOCH ₃	-2.17	4	6
[(<i>o</i> -MeC ₆ H ₄) ₃ Sn] ₂ X				
(VII)	SO ₄	-2.17	4	6.3
(VIII)	S	-2.12	4	5.8
(IX)	O	-2.20	4	5.7
<i>(o</i> -MeC ₆ H ₄) ₂ SnX ₂				
(X)	Cl	-2.47	4	9.1
(XI)	Br	-2.40	4	7
(XII)	I	-2.48	4	6
Me ₃ SnR				
(XIII)	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	-2.40	4	5.2
(XIV)	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄	-2.30	5	5.6 ^b
(XV)	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	-2.30	6	3.6
(XVI)	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ CH ₂	-2.43	5	5.2

^a ± 0.2 cps. ^b Mesurée par double irradiation des protons aromatiques en raison de l'existence d'un couplage allylique important.

Il est à noter que, vue la valeur assez faible des constantes de couplage 4J , 5J , 6J , on ne peut distinguer les pics dus à ^{117}Sn et ^{119}Sn qui se confondent et s'additionnent en un pic élargi.

Afin de confirmer un couplage étain-hydrogène et d'éliminer le couplage allylique hydrogène-hydrogène, nous avons dû, dans le cas du *p*-tolyltriméthylstannane, soumettre les protons aromatiques à une double irradiation systématique. Le spectre des satellites n'a pas été altéré.

Le dérivé *o*-xylyltriméthylstannane (XVI) nous fournit une constante de couplage 5J , égale à la constante 4J dans l'*o*-tolyltriméthylstannane (XIV). Ceci n'a rien de surprenant car il est connu⁴ pour les dérivés du ^{31}P que si l'on intercale un méthylène entre le phényl et l'hétéroatome, le couplage étudié augmente.

RÉSULTATS

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau 1.

De l'analyse systématique des résultats, il ne ressort vraiment aucune relation entre la constante de couplage et le déplacement chimique, ainsi qu'entre la constante de couplage et l'électronégativité. Cependant, dans le cas des dihalogénures (X)–(XII), on constate que la constante de couplage varie linéairement en fonction de l'électronégativité du substituant lié à l'atome d'étain (Fig. 2).

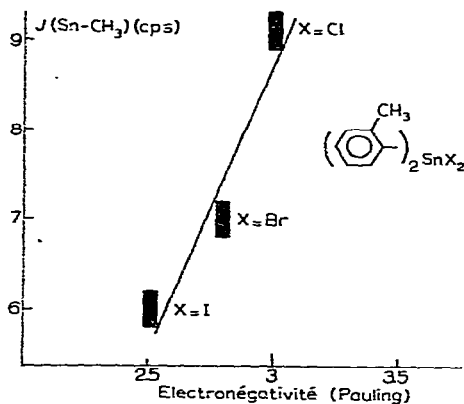


Fig. 2.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. S. DHARMATI, M. M. DHINGRA, G. GOVIL ET C. L. KHETRAPAL, *Curr. Sci.*, 31 (1962) 414.
- 2 T. N. SRIVASTAVA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 23 (1966) 102, 2445.
- 3 W. KITCHING, V. G. KUMAR DAS ET P. R. WELLS, *Chem. Commun.*, (1967) 356.
- 4 C. E. GRIFFIN ET M. GORDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4427.

J. Organometal. Chem., 15 (1968) 244–246