

Preliminary communication

DERIVES HALOGENES D'ETAIN CHIRAUX AVEC DES GROUPES DIASTEREOTOPES ANISOCHRONES EN RMN

M. LEQUAN, Y. BESACE et J.P. BALLAGUET

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 22 juillet 1977)

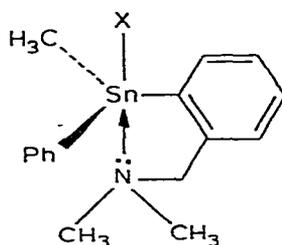
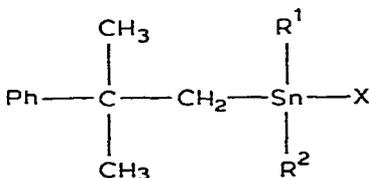
Summary

New chiral halotin derivatives with a diastereotopic anisochronous group bonded to the tin atom have been prepared. The rate of halogen—halogen intermolecular exchange is very low compared to the values found uptill now.

La stéréochimie dynamique sur l'hétéroatome des composés chiraux du silicium et du germanium a pu être étudiée de façon intensive grâce à la stabilité optique des dérivés halogénés, des chlorures en particulier, R_3MX ($M = Si, Ge$) à partir desquels les réactions ont été effectuées. Il n'en est pas de même pour les composés de l'étain pour lesquels certains dérivés halogénés sont considérés comme optiquement instables à cause du phénomène d'échange intermoléculaire halogène—halogène conduisant à une inversion de la configuration au niveau de l'étain et donc à une racémisation.

La méthode la plus simple permettant l'évaluation de la stabilité optique des composés halogénés de l'étain consiste à observer, en RMN, les signaux des groupes diastéréotopes [1, 2] qui, anisochrones, traduisent une stabilité configurationnelle susceptible de conduire à des composés optiquement stables.

De nombreux dérivés halogénés comportant des groupes diastéréotopes fixés à l'étain ont été examinés [2, 3] cependant aucun d'entre eux n'a montré en RMN de groupes magnétiquement inéquivalents, à l'exception de la famille des composés du type A possédant un substituant néophyle fixé sur l'étain [1—5].



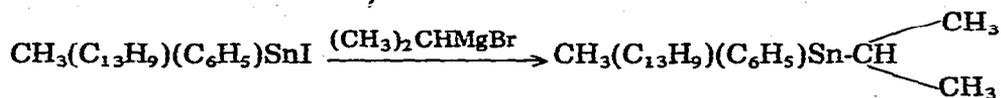
Il faut également signaler la stabilité configurationnelle observée pour un dérivé halogéné du type B grâce à la complexation interne par une fonction amine [6].

Dans le cadre de nos études sur les composés chiraux de l'étain nous avons réalisé la synthèse de composés halogénés chiraux configurationnellement stables à l'échelle de temps de la RMN ayant un isopropyle comme groupe diastérotupe, les deux autres substituants étant les groupes méthyle ou phényle et fluorényle. Ce dernier substituant crée un environnement magnétique tel que les deux méthyles de l'isopropyle deviennent anisochrones. Ces nouveaux composés montrent une stabilité configurationnelle remarquable, on assiste en effet à un refus de coalescence sous des conditions plus sévères que celles connues pour le chlorure de méthyle phényle néophyle étain [1]. Le Tableau 1 groupe les propriétés caractéristiques de ces produits.

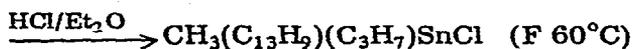
Les spectres (Fig. 1) ont été enregistrés à partir des produits fraîchement préparés. La conservation de ces produits même à basse température et à l'abri de la lumière provoque une décomposition lente et la teneur croissante en impureté abaisse la température de coalescence de façon notable.

La coalescence des signaux méthyles du groupe isopropyle est observée lorsque une mole de pyridine est additionnée à une mole de dérivé chloré II (1/1) alors que ce rapport est approximativement de 1 (DMSO) et 10 pour le composé de référence.

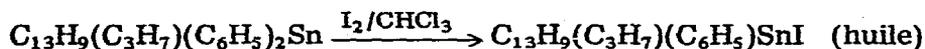
La synthèse de ces dérivés halogénés a été faite à partir de chlorure ou iodure de méthyle phényle fluorényle étain (F 110 et 78°C). La substitution de l'halogène par l'isopropyle suivie d'une réaction de coupure sélective de la liaison Sn—C_{sp}² par l'iode dans le chloroforme ou même dans le tétrachlorure de carbone ou encore par l'acide chlorhydrique dans l'éther [7] conduit aux dérivés iodé et chloré correspondants I et II. Le dérivé III et IV sont obtenus à partir du diphenyle isopropyle fluorényle étain (F 96°).



(I)



(II)



(III)



(IV)

(C₆H₅ = phényle, C₁₃H₉ = 9-fluorényle, C₃H₇ = isopropyle)

TABLEAU I

COALESCENCE DES PROTONS ANISOCHRONES DES METHYLES DU SUBSTITUANT ISOPROPYLE

	Solvant	M	Coalescence à T (°C)	Pas de coalescence à T (°C)
PhC(CH ₃) ₂ CH ₂ (CH ₃)(Ph)SnCl ^a	Benzène	2	38	
		1.3	70	
CH ₃ (C ₁₃ H ₉)(C ₃ H ₇)SnI (I)	Toluène	3.6		31
		0.6		104
CH ₃ (C ₁₃ H ₉)(C ₃ H ₇)SnCl (II)	Toluène	2.9	102	
	CCl ₄	3.0		65
	CDCl ₃	0.2		37
C ₁₃ H ₉ (C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅)SnI (III)	Toluène	3.1	60	
C ₁₃ H ₉ (C ₃ H ₇)(C ₆ H ₅)SnCl (IV)	Toluène	1.6	95	

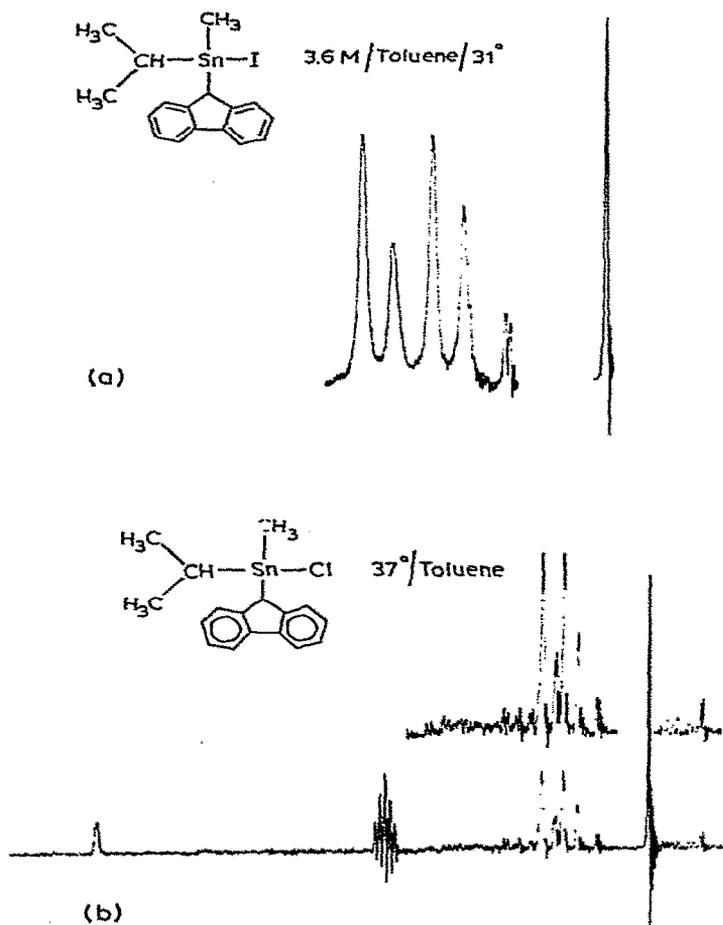
^a Composé de référence [1].

Fig. 1. Spectres de RMN des composés I (a) et II (b).

Nous remercions vivement Mesdames A. Cordaville et M.J. Pouet pour l'enregistrement des spectres.

Bibliographie

- 1 G.J.D. Peddle et J. Redl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 365.
- 2 D.V. Stynes et A.L. Allred, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2666.
- 3 M. Gielen et Moktar-Jamai, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 1037.
- 4 S.A. Kandil et C.E. Holloway, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1421.
- 5 M. Gielen et Y. Tondeur, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C75; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 933.
- 6 G. van Koten et J.G. Noltes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5393.
- 7 H. Zimmer et H.W. Sparman, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 645.