

Preliminary communication

SYNTHESE ET PROPRIETES DE QUELQUES AMINES STANNIQUES CHIRALES; ESSAIS DE DEDOUBLEMENT

M. LEQUAN, F. MEGANEM et Y. BESACE

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris (France)

(Reçu le 17 mars 1976)

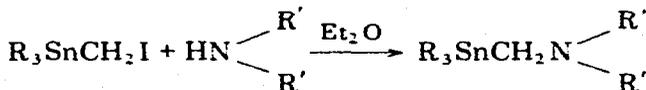
Summary

Synthesis and properties of chiral stannic amines are investigated. Tentative resolution has been carried out with tartaric acid and its derivatives.

La recherche sur les composés stanniques chiraux centrés sur l'atome d'étain [1, 2] nous a amené à faire la synthèse de quelques amines stanniques ayant un azote séparé de l'atome métallique par une chaîne carbonnée ou par un noyau aromatique.

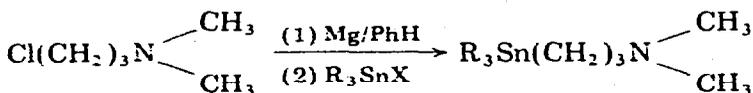
Différentes méthodes de synthèse ont été utilisées, chacune étant appropriée à la nature de l'amine.

(1) La première méthode utilise un dérivé stannique iodométhylé avec une amine secondaire [3]. Le dérivé iodométhylé est facilement accessible par le zincique du diiodométhane sur R_3SnX [4].



Les autres méthodes utilisent les magnésiens préparés suivant trois procédés:

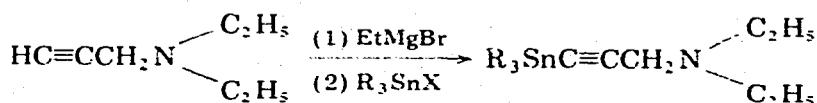
(2) La préparation du magnésien du chloro-3 *N,N*-diméthyl propylamine a été effectuée dans le benzène à chaud [5]. Cette méthode n'est pas applicable à l'isologue chloro-3 *N,N*-diéthyl propylamine.



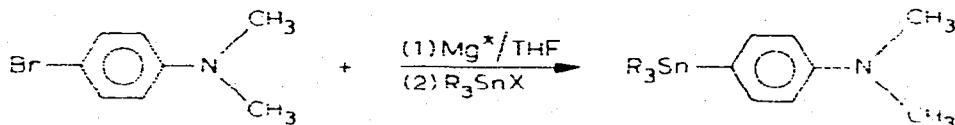
(3) Le magnésien de la *N,N*-diéthyl propargylamine est obtenu par échange avec C_2H_5MgBr dans le THF à température ambiante

TABLEAU I
AMINES STANNIQUES OBTENUES SUIVANT LES METHODES I A 4

No.	Produits obtenus	Méthode	Rdt. (%)	RMN δ (ppm)	F. (°C) (Eb. C°/mmHg)
I		2	90	CH ₃ , N 3.13 (CDCl ₃) iodométhylate	F. 170
II		4	50	CH ₂ , CH ₃ , N 0.88, 2.35 (CDCl ₃) iodométhylate	F. 160
III		3	50	CH ₂ , CH ₃ , 1.05, 2.56 CH ₃ , 3.5 (CDCl ₃) iodométhylate	F. 154
IV		1	57	CH ₃ , Sn 0.32, 1.25 CH ₂ , 3.0, CH ₃ , CH ₃ , 1.03, 2.33 (CDCl ₃)	Eb. 70/10 ⁻¹ ; n _D ²⁰ 1.5493
V		1	66	CH ₃ , Sn 0.27; λ-1.26; CH ₂ , 2.63 (CCl ₄)	Eb. 84/10 ⁻¹ ; n _D ²⁰ 1.5515
VI		2	85	CH ₃ , Sn 0.22; λ-1.25; CH ₂ , N 2.16 (CDCl ₃)	Eb. 63/10 ⁻¹ ; n _D ²⁰ 1.5262
VII		4	80	CH ₃ , N 2.94 (CDCl ₃)	F. 135
VIII		4	72	CH ₃ , Sn 0.37; λ-1.37; CH ₂ , N 2.50 (CDCl ₃)	Eb. 114/10 ⁻¹
IX		4	80	CH ₃ , Sn 0.75; CH ₂ , N 2.87 (CCl ₄)	F. 134



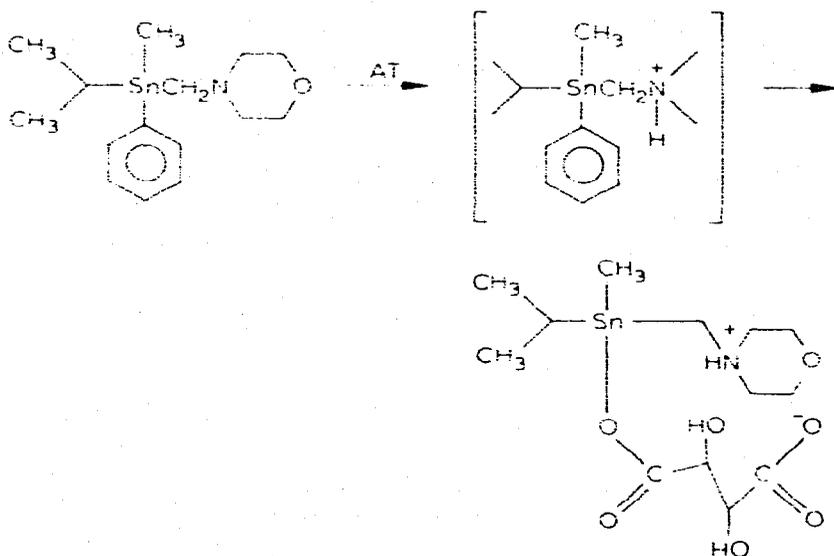
(4) La préparation de magnésiens aromatiques ou du chloro-3 *N,N*-diéthyl propylamine nécessite un magnésium activé [6], les essais de préparation par les méthodes traditionnelles s'avérant inefficaces.



L'ensemble des résultats obtenus est groupé dans le Tableau 1.

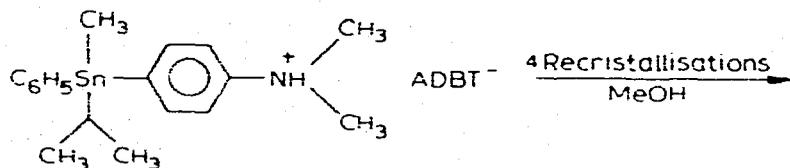
La fonction amine réagit avec ICH_3 pour donner les iodométhylates cristallisés et avec les acides organiques des sels d'ammonium quaternaires. Nous avons utilisé les acides optiquement actifs: (+) tartrique (AT), (-) dibenzoyltartrique (ADBT), (+) nitro-4 tartranilique (4 ATN) et mandélique et essayé de dédoubler les diastéréoisomères ainsi obtenus.

L'acide tartrique est peu commode à utiliser, il donne des sels quaternaires généralement insolubles dans les solvants usuels donc non recristallisables dans les conditions simples. Avec l'amine V l'acide tartrique réagit par ses deux fonctions acides avec coupure d'un groupe phényle fixé sur l'étain (caractérisé par RMN et analyse centésimale).



L'acide tartranilique (4 ATN) fournit avec VI un sel qui se décompose à la recristallisation, avec l'acide mandélique on obtient des huiles.

Seul l'acide dibenzoyl tartrique (ADBT) a permis d'obtenir des sels quaternaires solides recristallisables avec VIII. Nous avons pu ainsi séparer, tout au moins partiellement, les deux diastéréoisomères de cette amine.



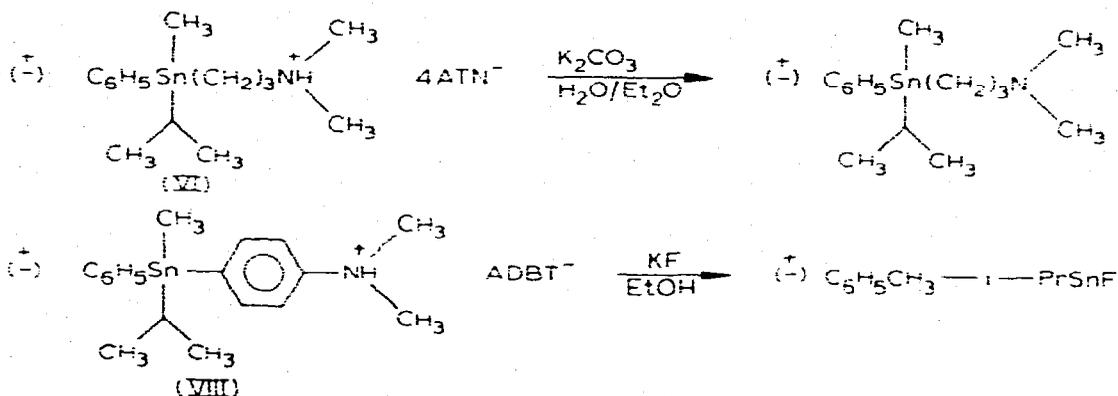
sel $\alpha_D^{20} -24.2^\circ$ (3.9 g/l) (DMSO)

sel $\alpha_D^{20} -41^\circ$ (4.9 g/l) (DMSO)

Le produit le moins soluble possède un pouvoir rotatoire $\alpha_D^{25} -41^\circ$ (DMSO) après quatre recrystallisations. La solution mère provenant de la première cristallisation évaporée sous vide fournit le deuxième diastéréoisomère $\alpha_D^{25} -24^\circ$ (DMSO). Les spectres RMN des deux produits sont identiques.

La même méthode utilisée avec le composé 9 conduit à une coupure du naphthyle par l'acide.

Nous avons cherché par la suite à déquaternariser le sel d'ammonium pour revenir à l'amine stannique libre. Jusqu'à présent les essais effectués avec des bases faibles (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NH_4OH , pyridine) n'ont pas toujours permis de récupérer l'amine. Seul le sel de VI avec 4 ATN a donné l'amine libre en présence d'une solution aqueuse de K_2CO_3 .



D'autre part le sel de VIII avec ADBT réagit avec KF pour donner le produit de substitution directe sur l'atome d'étain avec élimination du groupe ammonium quaternaire. Nous avons là un bon partant vis à vis des réactifs nucléophiles. Des essais dans ce sens sont en cours en vue d'obtention des molécules stanniques optiquement actives.

Bibliographie

- 1 M. Gielen et H. Mokhtar-Jamai, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 84 (1975) 197.
- 2 M. Lequan et F. Meganem, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) C1.
- 3 E.W. Abel et R.J. Rowley, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 159.
- 4 D. Seyferth et B. Andrews, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 151.
- 5 G. Rosseels, J. Matteazzi, G. Wouters, P. Bruckner et M. Prost, *Synthesis*, (1970) 302.
- 6 R.D. Rieke et S.E. Bales, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 879.