

Preliminary communication

STEREOCHIMIE DE LA STANNYLATION D'HALOGENURES ALLYLIQUES EN SERIE CYCLOHEXENIQUE

GILLES DUMARTIN, JEAN-PAUL QUINTARD et MICHEL PEREYRE

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 — Talence (France)

(Reçu le 18 septembre 1979)

Summary

cis- and *trans*-5-Methyl-2-cyclohexenyl chlorides were metallated by trimethylstanyllithium and tributylstanyllithium giving the corresponding allyltin compounds with inversion of configuration as shown by ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectroscopy.

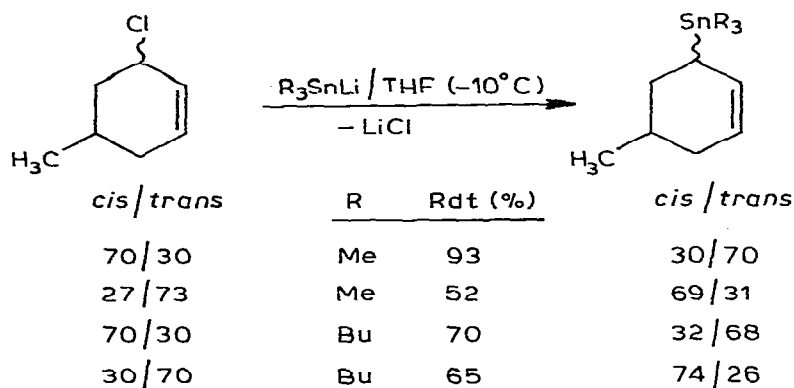
Si la métallation des halogénures allyliques par les triorganostanylalcalins ou magnésiens a suscité un certain nombre de travaux [1–6], l'aspect stéréochimique de ces réactions au niveau du carbone porteur de l'halogène n'a fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune étude. La raison en est peut-être l'intervention de transpositions allyliques telles qu'elles ont été mises en évidence lors de la métallation du chloro-3 butène-1 [3–6].

Dans le but d'obtenir des allylétains de configurations déterminées, nécessaires à de futures études, nous avons étudié le cas des chlorures de méthyl-5 cyclohexène-2 yle *cis* et *trans* [7,8]. Les résultats que nous avons enregistrés sont rassemblés dans le Schéma 1.

Les réactions ont été effectuées soit avec un excès de réactif organométallique (Me_3SnLi) soit avec des quantités stoechiométriques (Bu_3SnLi). Dans tous les cas, la composition du mélange de dérivés chlorés résiduels n'est que peu modifiée par rapport à la composition du mélange initial. Tous les dosages sont effectués par chromatographie en phase gazeuse dans des conditions opératoires ne permettant pas l'isomérisation des produits.

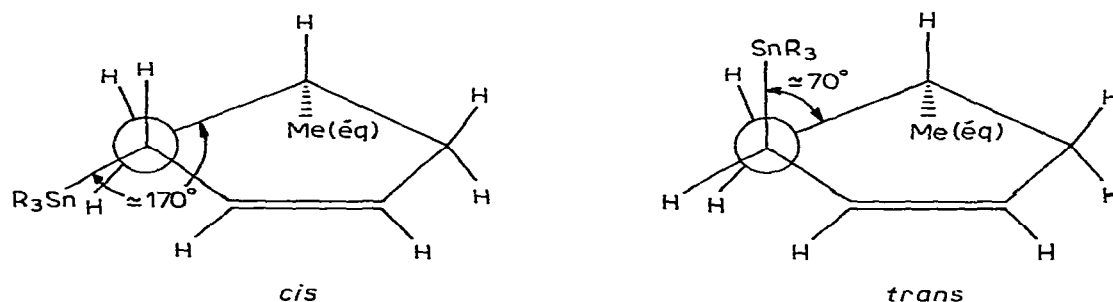
L'identification des isomères organostanniques *cis* et *trans* a pu être réalisée grâce à la RMN de ^{13}C et ^{119}Sn .

Les composés cyclohexéniques sont connus pour présenter des conformations privilégiées demi-chaise [9,10]. Par ailleurs, en série cyclohexanique, bien que les groupes trialkylstanniques présentent une préférence conformationnelle pour la position équatoriale, elle est nettement moins marquée que



SCHEMA 1

celle des groupes alkyles [6,11,12]. Il s'en suit, dans l'hypothèse raisonnable où l'on accepte un effet de même nature pour des positions pseudoaxiales et pseudoéquatoriales, que les conformations privilégiées pour les allylétains isomères de configuration sont les suivantes:



L'argument majeur pour l'identification des configurations est alors la valeur du couplage $^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ avec le carbone C(5) qui doit être directement fonction de l'angle dièdre selon une relation de type Karplus [13].

La plus grande constante de couplage est attribuée à l'isomère *cis* et la plus faible à l'isomère *trans*, soit respectivement 47 et 13 Hz pour les dérivés triméthylstanniques.

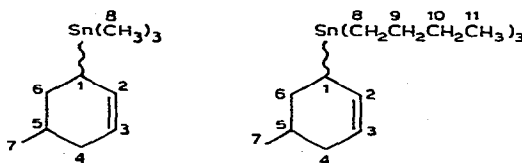
Une telle attribution est confirmée par les déplacements chimiques des différents carbones rapportés dans le Tableau 1. On remarquera notamment le déplacement chimique de C(8): ce carbone est plus blindé lorsque le groupe trialkylstannique est en position pseudoéquatoriale conformément à ce qui est observé en série cyclohexanique [12,14].

D'autre part, un effet inverse est observé en ce qui concerne les déplacements chimiques de ^{119}Sn (cf. Tableau 1); la RMN de cet hétéroatome permettant en outre d'obtenir par intégration un dosage quantitatif des deux isomères identique à celui effectué par chromatographie.

En conclusion, ce travail montre qu'à la précision des dosages près, la métallation des chlorures de méthyl-5 cyclohexène-2 yle s'effectue avec inversion de configuration au niveau du carbone porteur de l'halogène. Ce résultat est compatible avec l'intervention d'un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$. Toutefois, avant

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES RMN ^{13}C (15.08 MHz) ET RMN ^{119}Sn (33.54 MHz) DES METHYL-5 CYCLO-HEXENE-2 YL TRIALKYLETAINS *cis* ET *trans*



^{13}C	<i>cis</i>		<i>trans</i>		<i>cis</i>		<i>trans</i>	
	δ (ppm)	J^a (Hz)	δ (ppm)	J^a (Hz)	δ (ppm)	J^a (Hz)	δ (ppm)	J^a (Hz)
C(1)	25.4	390/407	27.6	368/384	25.6	298/312	27.45	282/296
C(2)	130.1	39.5	130.6	41	131.0	34	131.5	39
C(3)	123.8	48	121	52	123.3	43	120.7	47
C(4)								
ou C(6)	36.1	(13) ^c	35.2	(18) ^c	36.8	15	35.6	17
C(5)	30.25	47	28.7	13	30.6	(42) ^b	29.3	(12) ^b
C(6)								
ou C(4)	34.4	(16) ^c	34.1	(15) ^c	34.6	14	34.3	13
C(7)	22.6	—	22.6	—	22.6	—	22.6	—
C(8)	— 11.25	330/345	— 10.0	323/338	8.8	288/301	9.6	284/297
C(9)					29.7	20	29.7	20
C(10)					27.9	53	27.9	53
C(11)					13.9	—	13.9	—
^{119}Sn	— 0.5		— 2.9		— 18.7		— 19.6	

^a $J = J(^{117}, ^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$. ^b Ces valeurs ont été obtenues à partir de spectres enregistrés à 67.88 MHz. ^c La complexité du spectre dans cette région rend plus délicate l'attribution des satellites. On peut toutefois remarquer que les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles observées sans ambiguïté en série butylée.

de conclure définitivement, nous nous proposons d'examiner, à l'aide de modèles convenablement deutériés, l'éventualité d'intervention d'un mécanisme de type $S_N'2$.

Remerciements

Nous tenons à remercier la Société Schering-France pour la fourniture gracieuse de matières premières organostanniques.

Bibliographie

- 1 C.W. Fong et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 107.
- 2 R.M.G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 675.
- 3 E. Matarasso-Tchiroukhine et P. Cadiot, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 274 (1972) 2118.
- 4 J.A. Verdone, J.A. Mangravite, N.M. Scarpa et H.G. Kuivila, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 843.
- 5 E. Matarasso-Tchiroukhine et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 121 (1976) 155.
- 6 J.C. Lahournère, Thèse Bordeaux, (1973).
- 7 H.L. Goering, T.D. Nevitt et E.F. Silversmith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4042.
- 8 D.G. Lessini, P.D. Buckley et R.M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 668.
- 9 H. Peters, R.A. Archer et H.S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1382.
- 10 H. Günther et G. Jikeli, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 599.
- 11 W. Kitching, D. Doddrell et J.B. Grutzner, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) C5.
- 12 W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh et D. Doddrell, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 898.
- 13 D. Doddrell, I. Burfitt, W. Kitching, M. Bullpitt, C.H. Lee, R.J. Mynott, J.L. Considine, H.G. Kuivila et R.H. Sarma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1640.
- 14 J. San Filippo Jr, J. Silbermann et P.J. Fagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4834.