

SYNTHESE D'UN TRIORGANOSTANNYL BENZALDEHYDE CHIRAL

M. LEQUAN et S. QUEROIX

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

(Reçu le 17 janvier 1980)

Summary

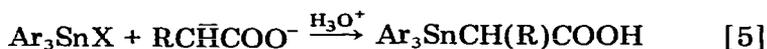
p-(Methylphenylisopropylstannyl)benzaldehyde has been prepared and resolved by menthyl carbazate in ethanol ($[\alpha]_D^{20} -34.6^\circ$). Functional exchange with acetone of the less soluble diastereomer catalysed by traces of *p*-toluene-sulfonic acid yields the optically active aldehyde with $[\alpha]_{436}^{20} +0.35^\circ$.

La synthèse des composés organostanniques chiraux par dédoublement des diastéréoisomères a été étudiée et développée ces dernières années par plusieurs équipes [1 à 4] et aussi par nous mêmes [6].

La difficulté d'obtention des molécules racémiques possédant une fonction dédoublable en quantité importante ne facilite pas l'étude stéréodynamique des molécules chirales correspondantes.

Dans ce travail nous décrivons une synthèse facile de deux composés stanniques racémiques porteurs d'une fonction aldéhyde. Le dédoublement de ces composés par le menthyl carbazate a été effectué.

Nos travaux antérieurs mentionnaient la préparation des composés stanniques optiquement actifs par dédoublement des molécules ayant une fonction acide carboxylique du type $R^1R^2R^3SnC_6H_4COOH$. Les acides racémiques ont été obtenus par carbonatation des magnésiens correspondants avec des rendements médiocres, environ 30%. Pour éviter cette réaction de carbonatation, nous avons tenté d'effectuer la synthèse, directement à partir de dianions d'acides carboxyliques.



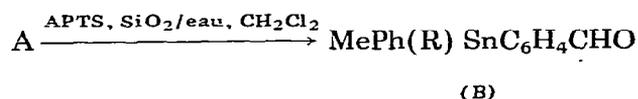
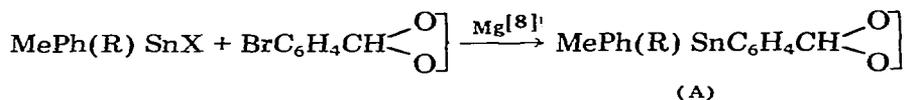
Cette opération, si elle est possible avec les halogénures de triarylétain, devient inopérante avec les composés alkylés car elle conduit en majeure partie aux sels de l'acide $RCOOSnR_3$.

Notre choix s'est fixé finalement sur des molécules possédant une fonction aldéhyde décrites par ailleurs [6] en améliorant la méthode de préparation. Le *p*-(triphénylstannyl)-1,3-dioxolo benzène soumis à une hydrolyse par le mélange eau/alcool en présence d'une trace d'acide sulfurique fournit le *p*-(triphényl

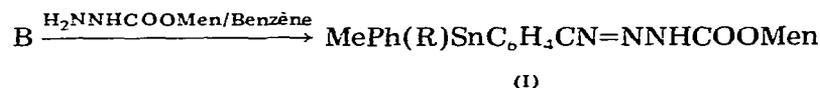
stannyl) benzaldéhyde correspondant avec de bons rendements. Dans les mêmes conditions, le *p*-(methyl phényl *i*-propyl stannyl)-1,3-dioxolo benzène se décompose en majeure partie et l'aldéhyde correspondant n'a pas pu être obtenu.

Nous avons cependant réussi à obtenir quantitativement cet aldéhyde par une méthode plus douce, en mettant à profit la technique décrite par Conia [7] légèrement modifiée. Elle consiste à effectuer l'hydrolyse du dioxolane en phase dispersée sur silice dans le mélange eau/chlorure de méthylene en présence d'une trace d'acide *p*-toluènesulfonique (APTS).

Deux aldéhydes ont ainsi été obtenus:



Le (–)-menthyl carbazate, utilisé par Gielen pour la préparation d'une triorganostannylacétophénone chirale [1], forme également des diastéréoisomères avec les aldéhydes B.



(I, R = *i*-Pr, F. 148.0°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -36.4^\circ$ (2.8, CHCl₃))

(II, R = Fluorényle F. 152.0°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -22^\circ$ (2.0, EtOH))

Les diastéréoisomères les moins solubles ont été ainsi obtenus. L'échange fonctionnel de I par un excès d'acétone en milieu aqueux en présence d'acide *p*-toluènesulfonique fournit l'aldéhyde optiquement actif correspondant. Dans les mêmes conditions II se décompose, le groupe fluorényle étant trop sensible en milieu acide.



($[\alpha]_{436}^{22} + 0.35$ (2.6, EtOH), Pureté énantiomérique inconnue)

Le spectre RMN identique à celui du produit racémique confirme la structure du produit.

Partie expérimentale

L'iodure de méthyl phényl *i*-propyl étain est obtenu selon réf. 6. Le magnésien du *p*-bromo phényl dioxolane est préparé avec du magnésium activé selon Riecke [8] dans le tétrahydrofurane. Le rendement en produit stannique est de 70%, Eb 160°C/10⁻⁴ mmHg.

Désacétalisation de A

10 g de silice pour chromatographie sur colonne sont mélangés à 15 ml de CH₂Cl₂, 1 ml d'eau et 100 mg d'acide *p*-toluènesulfonique sous agitation. A ce

mélange sont additionnés 5 g de dioxolane A à température ambiante. Au bout de 2 h la silice est filtrée et lavée deux fois avec 20 ml de solvant. Après évaporation du solvant on obtient quantitativement l'aldéhyde pratiquement pur. Ce produit n'est pas distillable même sous pression réduite de 10^{-4} torr.

IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1700 cm^{-1} . RMN (60 MHz) $\delta(\text{Hz})$: $\delta(\text{CH}_3)$ 29.0, $\delta(\text{i-Pr})$ 80.0 doublet, $\delta(\text{CHO})$ 595.0.

Dédoublément de I

3.6 g de I racémique sont mélangés à 2.5 g de menthyl carbazate (K & K) dans 5 ml de benzène et laissés sous agitation une nuit à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous vide, un précipité est obtenu par addition de pentane. Obt.: 2 g de produit solide. Après deux recristallisations dans 10 ml d'éthanol on obtient 700 mg de cristaux F: 148°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -36^\circ 4$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} 71^\circ 4$ (2.8, CHCl_3).

p-(Methyl phényl i-propyl stannyl) benzaldéhyde optiquement actif

700 mg du diastéréoisomère précédent sont dissous dans le mélange composé de 50 ml d'acétone, 5 ml d'eau et 110 mg d'APTS laissés sous agitation pendant une nuit à $35-40^\circ\text{C}$. Ensuite ce mélange est versé dans 50 ml d'une solution aqueuse saturée de Na_2SO_4 , qui est extraite plusieurs fois à l'éther. La phase étherée est séchée puis évaporée sous vide. On obtient une huile qui, chromatographiée sur une petite colonne contenant environ 5 g de silice, fournit l'aldéhyde pur. Obt.: 200 mg $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +0.35^\circ$ (2.8, EtOH).

Bibliographie

- 1 M. Gielen et S. Simon, Bull. Soc. Chim. Belges, 86 (1977) 39.
- 2 M. Gielen et Y. Tondeur, J. Organometal. Chem., 128 (1977) C25.
- 3 M. Gielen et H. Mokhtar-Jamai, Bull. Soc. Chim. Belges, 84 (1975) 197.
- 4 G.V. Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, J.G. Noltes, W.M.G.F. Pontenagel, J. Kroon et A.L. Spek, J. Amer. Chem. Soc., (1978) 5021.
- 5 M. Lequan, F. Meganem et Y. Besace, Synthesis, (1977) 310.
- 6 M. Lequan, F. Meganem et Y. Besace, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 231.
- 7 F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet et J.M. Conia, Synthesis, (1978) 63.
- 8 R.D. Riecke et S.E. Bales, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1973) 879.