

Journal of Organometallic Chemistry, 238 (1982) 171—175
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SYNTHESE ET ETUDE PAR RMN ^{119}Sn DE NOUVEAUX COMPOSES BENZYLIQUES ORGANOSTANNIQUES

B. JOUSSEAUME *, J.G. DUBOUDIN *

Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 — Talence-Cedex (France)

M. PETRAUD,

Centre d'Étude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 — Talence-Cedex (France)

(Reçu le 14 avril 1982)

Summary

Preparations of new benzylic organotin compounds are presented. ^{119}Sn NMR studies show long range coupling constants ^{119}Sn — ^{119}Sn and intramolecular coordination of tin.

Résumé

De nouveaux dérivés organostanniques benzyliques ont été synthétisés et étudiés par RMN de ^{119}Sn . Cette étude permet la détermination des couplages à longue distance ^{119}Sn — ^{119}Sn et dans un cas la mise en évidence d'une coordination intramoléculaire de l'atome d'étain.

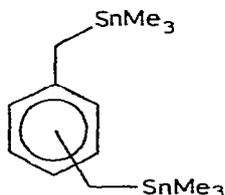
Introduction

Les dérivés organostanniques benzyliques sont des composés très étudiés [1] et qui ont donné lieu à des applications importantes en synthèse organique, notamment pour la préparation d'organolithiens [2] ou de cétones [3].

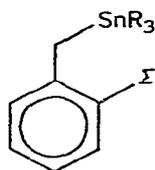
Nous nous sommes intéressés à la réactivité des benzylétains vis-à-vis d'halogénures des métaux des colonnes VA et VIA [4]. Une étude détaillée de ces réactions a nécessité la synthèse de composés qui, pour la plupart, n'étaient

* Adresse actuelle: Ecole Nationale de Chimie et Physique, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405-Talence-Cedex (France).

pas connus. Nous décrivons ici la préparation et une étude RMN ^{119}Sn des bis-(triméthylstannyl)benzènes *ortho*, *mé*ta et *para* (I, II, III) et de dérivés benzyliques organostanniques à noyau benzénique substitué en *ortho* (IV–VII).



(I, *ortho*
II, *mé*ta
III, *para*).



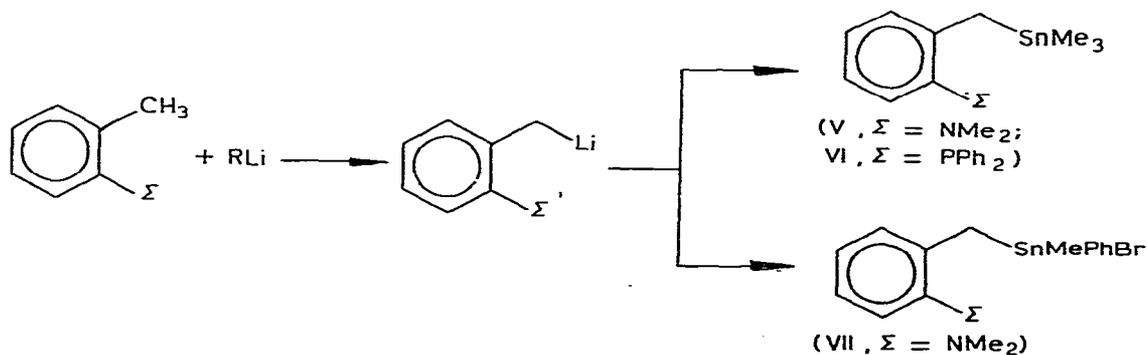
(IV, R = Me, Σ = OMe;
V, R = Me, Σ = NMe₂;
VI, R = Me, Σ = PPh₂;
VII, R = Ph, Me, Br; Σ = NMe₂)

Synthèse

Les dérivés benzyliques de l'étain sont en général obtenus soit par action d'un triorganostannyllithium avec un dérivé halogéné benzylique, soit par action d'un organométallique benzylique (lithien ou magnésien) avec un halogénotriorganostannane. La première méthode donnant souvent des rendements peu élevés [5], nous avons utilisé la deuxième possibilité. Les composés I et II sont obtenus en faisant réagir le chlorotriméthylstannane avec les réactifs dimagnésiens correspondants préparés selon Lappert [6]. Le composé III est obtenu selon cette méthode avec un rendement faible, le dimagnésien ne pouvant être préparé de façon satisfaisante; il est par contre obtenu avec un rendement de 73% selon une réaction de type Barbier [7].

Les dérivés V, VI et VII ont été préparés à partir des organolithiens benzyliques correspondants [8,9], eux-mêmes obtenus par échange hydrogène—métal (Schéma 1).

Le dérivé IV résulte du couplage du chlorure de triméthylétain avec l'organomagnésien préparé à partir du méthoxy-2 chlorométhyl-1 benzène.



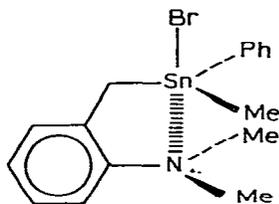
SCHEMA 1

Etude RMN ^{119}Sn

Il est bien connu [10,11] que le déplacement chimique de l'étain est très sensible aux effets de substituants autour de l'atome d'étain et à son degré de coordination; ce résultat est utilisé pour la différenciation et le dosage des composés organostanniques. Nous avons étudié les spectres ^{119}Sn des composés I à VII par rapport au benzyltriméthylétain VIII (Tableau 1).

Les valeurs de $\delta(^{119}\text{Sn})$ sont en bon accord avec celles publiées précédemment [10-12]. Pour II et III, il y a une bonne correspondance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées selon l'équation donnée par Kitching [13] en fonction des paramètres des substituants (σ_I et σ_R^0): II, $\delta_{\text{calc}}(^{119}\text{Sn})$ 1.97 ppm; III, $\delta_{\text{calc}}(^{119}\text{Sn})$ 1.03 ppm.

Pour IV, V et VI, la présence de l'hétéroatome sur le noyau aromatique n'a qu'une faible influence sur le déplacement chimique par rapport à VIII. La variation la plus importante est observée pour V mais comme dans le cas de phényltriméthylstannanes *ortho* substitués [14] elle est trop faible pour être expliquée par une coordination intramoléculaire de l'atome d'étain par l'azote. Par contre pour VII on observe bien cette coordination car la variation de déplacement chimique par rapport au composé sans le ligande $\text{PhMeSn}(\text{Br})\text{-CH}_2\text{Ph}$ (IX) est de -83.8 ppm. Le fait que dans l'intervalle de température de $+30$ à -60°C la variation de $\delta(^{119}\text{Sn})$ est inférieure à 2 ppm, montre que dès 30°C l'effet de la complexation sur l'atome d'étain est maximum.



(VII)

La détermination des constantes de couplage de l'étain avec lui-même, l'hydrogène ou le deutérium, ou certains hétéroatomes apporte en général d'importantes informations structurales [15]. Nous avons pour I, II et III déterminé les constantes de couplage $^nJ(^{119}\text{Sn}\text{-}^{119}\text{Sn})$ qui sont respectivement de 5J 90 Hz, 6J

TABLEAU 1
CARACTERISTIQUES RMN ^{119}Sn DE BENZYLETAINS

	δ (ppm)	$J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{119}\text{Sn})$	$J(^{119}\text{Sn}\text{-}^{31}\text{P})$
I	+3.76	90	
II	+2.20	51.2	
III	+0.98	159	
IV	+2.94		
V	-0.78		22
VI	+3.35		
VII	-51.11		
VIII	+3.37		
IX	+32.7		

51.2 Hz et 7J 159 Hz (à notre connaissance pour $n > 5$ aucune valeur n'est donnée dans la littérature). 6J est ici plus faible que 5J ou 7J car la position *méta* des substituants défavorise la transmission du couplage à travers le noyau aromatique [16,17].

Pour VI, on trouve à travers l'atome d'étain ${}^6J({}^1\text{H}-{}^{31}\text{P})$ 0.7 Hz et ${}^4J({}^{119}\text{Sn}-{}^{31}\text{P})$ 22 Hz, valeur comparable à celle obtenue dans un composé voisin [18].

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ${}^{119}\text{Sn}$ ont été enregistrés à 33.45 MHz sur un spectromètre WP 90 Bruker, solvant C_6D_6 sauf pour VIII et IX ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, 50/50), référence interne Me_4Sn . Les spectres de RMN ${}^1\text{H}$ ont été enregistrés à 60 MHz dans CCl_4 , référence interne TMS.

Préparation des composés I à VII

I et II: A une solution de bis(chlorométhylmagnésium)-1,2 ou -1,3 benzène préparé à partir de 14 g (80 mmol) du dihalogénure correspondant et 24 g (1 mol) de magnésium dans 1 litre de THF, on ajoute 32 g (160 mmol) de Me_3SnCl dans 50 ml de THF. Après 1 h de reflux le milieu est hydrolysé et les produits distillés.

I: Eb. $108^\circ\text{C}/0.1$ mmHg, Rdt. 72%; RMN ${}^1\text{H}$: δ (ppm) 0.03 (s, 18H), 2.05 (s, 4H), 6.70 (s, 4H).

II. Eb. $105^\circ\text{C}/0.1$ mmHg, Rdt. 77%; RMN ${}^1\text{H}$: δ (ppm) 0.07 (s, 18H), 2.20 (s, 4H), 6.70 (m, 4H).

III: On ajoute lentement une solution de 14 g (80 mmol) de bis(chlorométhyl)-1,4 benzène et 32 g (160 mmol) de Me_3SnCl dans 400 ml de THF à 24 g (1 mol) de magnésium dans 500 ml de THF. Après 1 h de reflux le milieu est hydrolysé et les produits distillés. Eb. $110^\circ\text{C}/0.2$ mmHg, Rdt. 73%; RMN ${}^1\text{H}$: δ (ppm) 0 (s, 18H), 2.18 (s, 4H), 6.67 (s, 4H).

IV: On ajoute à une solution du magnésien préparé à partir de 11.2 g (71 mmol) de chlorométhyl-2 anisole et de 24 g (1 mol) de magnésium, 12.3 g (62 mmol) de Me_3SnCl . Après 1 h de reflux, le milieu est hydrolysé et les produits distillés. Eb. $136-138^\circ\text{C}/25$ mmHg, Rdt. 70%; RMN ${}^1\text{H}$: δ (ppm) -0.03 (s, 9H), 2.20 (s, 2H), 3.22 (s, 3H), 6.80 (m, 4H).

V: A une suspension de 5.3 g (40 mmol) du lithien préparé à partir de diméthyl *o*-toluidine et butyllithium, on ajoute 11.2 g (40 mmol) de Me_3SnBr . Le milieu est agité 2 h à température ambiante, puis hydrolysé et les produits distillés. Eb. $88^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. Rdt. 58%; RMN ${}^1\text{H}$ δ (ppm): -0.02 (s, 9H), 2.25 (s, 2H), 2.60 (s, 6H), 6.90 (s, 4H).

VI: On additionne à une solution de 2.76 g (10 mmol) de diphenyl *o*-tolylphosphine dans 30 ml d'hexane et 2 ml d'éther, 10 mmol de *sec*-BuLi dans l'hexane. Après 14 h d'agitation à température ambiante le précipité pyrophorique est lavé à l'hexane et séché. Rdt. 71%. On additionne 30 ml d'éther puis 2 g (7.1 mmol) de Me_3SnBr . Après 4 h, le milieu est hydrolysé. L'huile obtenue est purifiée par passage sur colonne de silice (éluant: hexane). Rdt. 53%; RMN ${}^1\text{H}$ δ (ppm): 0.08 (d, 9H), 2.38 (d, 2H), 7.2 (m, 14H). ${}^6J({}^{31}\text{P}-\text{SnMe})$ 0.7 Hz, ${}^4J({}^{31}\text{P}-\text{CH}_2\text{Sn})$ 3 Hz.

VII: On ajoute une suspension dans l'éther de 4.2 g (0.032 mol) du lithien

préparé à partir de diméthyl *o*-toluidine et butyllithium sur 11.9 g (0.032 mol de MePhSnBr₂). Après 1 h d'agitation, le solvant est évaporé et le résidu repris au toluène. Après cristallisation on recueille 3.6 g de VII. Rdt. 26%; RMN ¹H δ (ppm): 0.85 (s, 3H), 2.30 (s, 6H), 2.87 (s, 2H), 7.10 (m, 9H).

Bibliographie

- 1 Voir par exemple: M.H. Abraham et J. Andonian-Haftvan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 89 (1980) 819; *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, (1980) 1033; O.A. Reutov, V.I. Rozenberg, R.I. Gorbacheva et V.A. Nikanorov, *J. Organometal. Chem.*, 201 (1980) 47; R.M. Lequan et M. Lequan, *ibid.*, 202 (1980) C99; D.F. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3278, 3280; 103 (1981) 7235; G. Butler, C. Eaborn et A. Pidcock, *J. Organometal. Chem.*, 185 (1980) 367; R.H. Fish, R.L. Holmstead, M. Gielen et B. De Poorter, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4969; C. Eaborn et G. Seconi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, (1979) 203.
- 2 D. Seyferth, R. Suzuki, C.J. Murphy et C.R. Sabet, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 431.
- 3 D. Milstein et J.K. Stille, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 1613; *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4981 et 4992.
- 4 B. Jousseau, à paraffre.
- 5 S. Frey, Thèse de spécialité, Bordeaux 1978.
- 6 M.F. Lappert, T.R. Martin, J.L. Atwood et W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 476.
- 7 C. Blomberg et F.A. Hartog, *Synthesis*, (1977) 18.
- 8 L. Manzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 8069.
- 9 G. Longoni, P. Chini, F. Canziani et P. Fantucci, *Gazz. Chim. Ital.*, 104 (1974) 249.
- 10 J.D. Kennedy et W. McFarlane, *Rev. Si, Ge, Sn and Pb*, 1 (1975) 235.
- 11 P.J. Smith et A. Tupciauskas, *Ann. Rep. NMR Spectros.*, 8 (1978) 291.
- 12 W. Kitching, G. Drew, W. Adcock et A. Abeywickrema, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 2252.
- 13 W. Adcock, D.P. Cox et W. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 393.
- 14 H.J. Kroth, H. Schumann, H.G. Kuivila, C.D. Schaeffer et J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1754.
- 15 J.P. Quintard, M. Degueil-Castaing, G. Dumartin, A. Rahm et M. Pereyre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1004.
- 16 L.M. Jackman et S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 2nd edit. Oxford, 1969, p. 330.
- 17 M. Barfield et B. Chakrabarti, *Chemical Rev.*, (1969) 69, 776.
- 18 H.P. Abicht, C. Mügge et H. Weichmann, *Z. Anorg. All. Chem.*, 467 (1980) 203.