

*Journal of Organometallic Chemistry*, 234 (1982) 27–40  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## INTERET DE LA DEUTERIATION DES MOLECULES ORGANO-STANNIQUES EN RMN DE $^{119}\text{Sn}$

### I \*. ACCES AUX CONSTANTES DE COUPLAGE ${}^nJ(\text{SnD})$ ET APPLICATION A L'ETUDE STRUCTURALE DE VINYL ET D'ALLYLETAINS

JEAN-PAUL QUINTARD, MARIE DEGUEIL-CASTAING, GILLES DUMARTIN,  
*Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)*

BERNARD BARBE et MICHEL PETRAUD  
*Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO), Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)*

(Reçu le 26 février 1982)

#### Summary

The selective deuteration of organotin compounds gives FT  $^{119}\text{Sn}$  NMR a new proficiency, since it allows direct access to  ${}^nJ(\text{SnD})$  coupling constants. Usually  ${}^nJ(\text{SnD})$  is easily apparent for  $n = 1, 2, 3$  and sometimes 4 (allyltin compounds). This criterion has been successfully applied for qualitative and subsequently quantitative analysis of vinyltin and allyltin compounds.

In the first series, the stereochemistry of alkyne deuterostannation has been easily explored, the assignments of configurations being made directly from  ${}^3J(\text{SnD})$  on the basis of  ${}^3J(\text{SnD})_{\text{trans}} > {}^3J(\text{SnD})_{\text{cis}}$ . In the second series, the method appears to be the best tool for simultaneous study of regiochemistry and stereochemistry in the substitution of 3-deutero-5-methyl-2-cyclohexenyl toluene sulphonates by trialkylstannyl anions. The choice between regioisomers was made on the basis of  ${}^2J(\text{SnD}) > {}^4J(\text{SnD})$ .

A further aspect of this work is the observation of isotopic effects on  $^{119}\text{Sn}$  chemical shifts which were tentatively rationalized considering inductive, steric or hyperconjugative contribution of deuterium.

#### Résumé

La deutériation sélective des composés organostanniques confère de la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en transformée de Fourier une efficacité nouvelle, dans la mesure où

\* Ce travail a fait l'objet d'une note préliminaire et a été partiellement présenté lors de la "Xth International Conference on Organometallic Chemistry" à Toronto, 1981 [1].

elle permet un accès direct aux constantes de couplage  ${}^nJ(\text{SnD})$ , qui, d'une façon générale, sont observables pour  $n = 1, 2, 3$  et accessoirement 4 (cas des allylétains).

Ce critère a été utilisé avec succès pour l'analyse qualitative et quantitative de vinyl et d'allylétains. Dans le premier cas, la stéréochimie de deutériostannation des alcynes est facilement explorée grâce aux constantes de couplage  ${}^3J(\text{SnD})$ ; l'inégalité  ${}^3J(\text{SnD})_{\text{trans}} > {}^3J(\text{SnD})_{\text{cis}}$  permettant l'attribution des configurations. Dans le second cas, cette méthode constitue le meilleur moyen pour étudier simultanément la régiochimie et la stéréochimie de substitution des tosylates de deutério-3-méthyl-5-cyclohexène-2-yles par les trialkylstannyl-anions: le fait que l'on ait  ${}^2J(\text{SnD}) > {}^4J(\text{SnD})$  autorise un choix entre les régioisomères.

Un aspect secondaire de ce travail est l'observation d'effets isotopiques sur les déplacements chimiques de  ${}^{119}\text{Sn}$  dont nous avons essayé de justifier les variations en considérant que l'effet du deutérium se traduit par des contributions de type inductif, stérique ou hyperconjugatif.

---

## Introduction

Jusqu'à présent, les utilisateurs de la RMN de  ${}^{119}\text{Sn}$  en transformée de Fourier (FT) comme moyen d'analyse des composés organostanniques se sont essentiellement appuyés sur le critère déplacement chimique de l'étain pour différencier, puis le cas échéant, doser des composés organostanniques. Cette approche était judicieuse étant donné le large domaine de variations de ce paramètre en fonction de la coordination ou simplement des effets de substituants autour de l'atome d'étain. Des revues récentes traitent d'ailleurs largement de ces problèmes [2–4].

Sur le plan des différenciations de produits de structures extrêmement voisines, cette méthode d'analyse s'avère remarquable puisque l'on obtient par exemple trois signaux distincts pour les trois tétrasecbutylétains diastéroisomères [5] ou deux signaux distincts pour les trialkylstannyl-3-butyrate de (–)menthyle [6].

Notons que le temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) relativement court pour  ${}^{119}\text{Sn}$  [7,8] permet notamment de supprimer plus facilement l'effet Overhauser nucléaire (NOE) négatif de l'étain par des techniques "gated decoupling" et d'accéder au dosage quantitatif par simple intégration des signaux. Toutefois, si la différenciation des déplacements chimiques intervient pour de très faibles modifications structurales, l'attribution des signaux sur cette seule base est extrêmement délicate, voire impossible dès que les déplacements chimiques deviennent trop voisins.

L'utilisation des constantes de couplage  ${}^nJ(\text{SnH})$  serait alors de la plus grande utilité; malheureusement, ces paramètres s'avèrent rapidement inaccessibles dès que les groupes hydrocarbonés autour de l'atome métallique sont importants ou dissymétriques. Nous avons pensé qu'un moyen d'y accéder était la deutériation sélective du substrat: le spectre RMN enregistré avec découplage large bande des hydrogènes doit alors permettre d'observer des couplages  ${}^nJ(\text{SnD})$  (triplets 1/1/1) susceptibles d'apporter des informations structurales déterminantes. Il

faut remarquer que la réalisation du marquage isotopique est souvent d'une grande simplicité étant donné la facilité d'accès aux deutériures de triorgano-étain [9,10] ainsi que la sélectivité de leurs réactions [11,12]. De surcroît, les organostannylalcalins ou magnésiens peuvent permettre d'accéder facilement à des organostanniques deutériés à partir de substrats organiques préalablement marqués [13].

Nous examinerons dans un premier temps, l'incidence d'une deutérioration sur les déplacements chimiques de l'étain ainsi que sur  ${}^nJ(\text{SnD})$ , avant d'utiliser ces constantes de couplage pour résoudre quelques problèmes de stéréochimie et de régiosélectivité en série vinylique et allylique.

## I. Mise en évidence de l'effet de la deutérioration sur les paramètres $\delta$ ( ${}^{119}\text{Sn}$ ) et ${}^nJ(\text{SnD})$

### (1) Hydrure et deutériure de tributylétain (I, II)

Le spectre d'un mélange d'hydrure et de deutériure de tributylétain a été enregistré à 33.54 MHz dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  sans découplage puis avec découplage large bande des hydrogènes (Fig. 1). Ces spectres donnent  ${}^1J({}^{119}\text{SnD}) = 245.6 \pm 0.3$  Hz et  ${}^1J({}^{119}\text{SnH}) = 1598.6 \pm 0.6$  Hz soit une valeur pratiquement identique à celle calculée à partir de  ${}^1J({}^{119}\text{SnD})$  en tenant compte de la valeur du rapport  $\gamma(\text{H})/\gamma(\text{D})$ :  ${}^1J(\text{SnH})$  calculé =  $245.6 \pm 0.3$  Hz  $\times$  6.5144 =  $1599 \pm 2$  Hz.

La substitution de l'hydrogène par le deutérium entraîne un déplacement chimique vers les basses fréquences de 54.3 Hz (soit 1.62 ppm); valeur en accord avec les effets isotopiques observés pour  $\text{Me}_2\text{SnH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{SnHD}$  et  $\text{Me}_2\text{SnD}_2$  [14] et dont l'origine pourrait être liée à l'effet inductif du deutérium [15].

### (2) Monodeutérioalkyltriméthylétains

Afin d'étudier les modifications spectrales apportées par la présence d'un atome de deutérium en fonction de sa position dans une chaîne carbonée, nous avons examiné les spectres de quelques deutérioalkyltriméthylétains présentant un atome de deutérium en  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ou  $\delta$  de l'étain (Tableau 1).

Les déplacements chimiques rapportés dans ce tableau sont significatifs d'un effet isotopique secondaire sur le déplacement chimique pour les produits VI et VII car cette observation est confirmée lorsqu'on opère sur un mélange contenant le produit deutérié et son homologue hydrogéné (Fig. 2).

Nous avons ainsi mesuré un effet isotopique de  $-6$  Hz (ou  $-0.18$  ppm) entre le butyltriméthylétain (III) et l' $\alpha$ -deutériobutyltriméthylétain (VII). Cette valeur

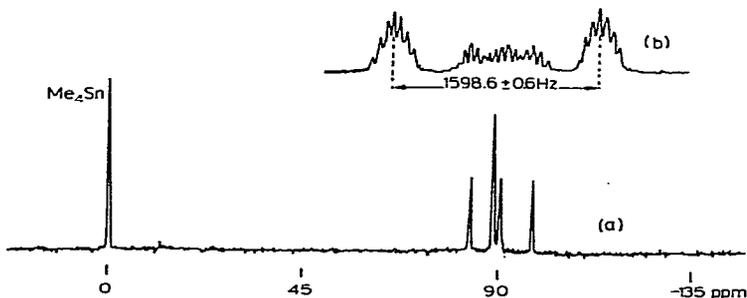


Fig. 1. Spectres RMN de  ${}^{119}\text{Sn}$  de mélanges de  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  et de  $\text{Bu}_3\text{SnD}$ . (a) Spectre enregistré avec découplage large bande des hydrogènes, (b) spectre non découplé.

TABLEAU 1  
SPECTRES RMN  $^{119}\text{Sn}$  D'ALKYLDEUTÉRIOTRIMÉTHYLÉTAIENS à 33.54 MHz DANS  $\text{C}_6\text{D}_6$

Composés	No.	$\delta(^{119}\text{Sn})^a$ (ppm)	$n_J(^{119}\text{SnD})$ (Hz)	$n_J(^{119}\text{SnH})$ (calculé) (Hz)
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	III	-0.56	—	—
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{D}$	IV	-0.56	0 <sup>b</sup>	—
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{CHDCH}_3$	V	-0.54	0 <sup>b</sup>	—
$\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{CHDCH}_2\text{CH}_3$	VI	-0.50	8.6	56
$\text{Me}_3\text{SnCHDCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	VII	-0.74	8.1	52.8
$\text{Me}_3\text{SnCHCH}_2\text{D}$	VIII	+5.31	11.1	72.3
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ $\text{Me}_3\text{SnCHCH}_2\text{CH}_2\text{D}$	IX	+5.30	0 <sup>b</sup>	—
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{Me}_3\text{SnCD}(\text{CH}_3)_2$	X	+9.83	7.5	48.9

<sup>a</sup> Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au tétraméthylétain utilisé en référence interne. L'erreur sur  $\delta$  est de  $\pm 0.01$  ppm. <sup>b</sup> Observation d'une raie unique.

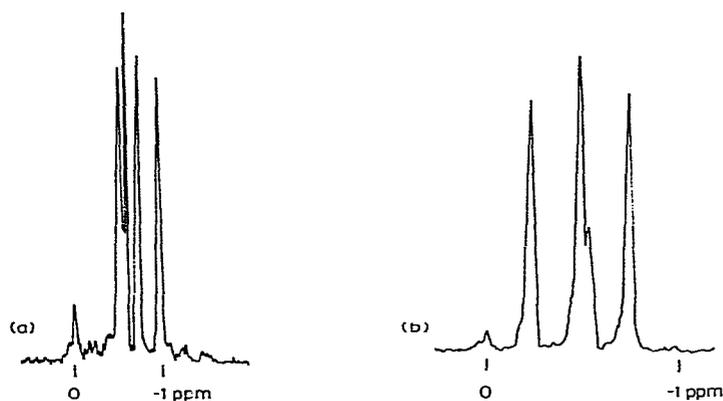
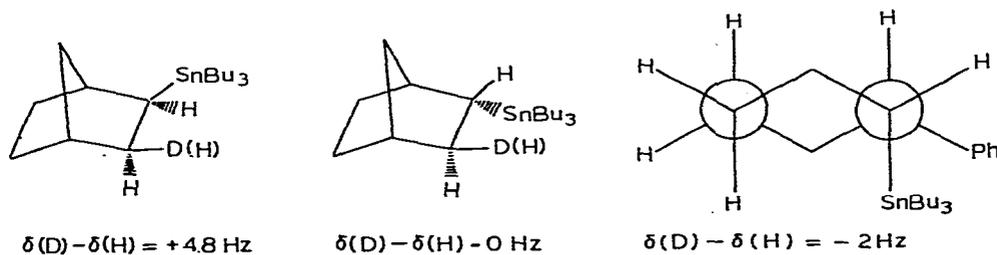


Fig. 2. Spectres RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de deutéroalkyltriméthylétais. (a) Spectre d'un mélange de III et VII; (b) spectre d'un mélange de III et VI.

est en accord avec les observations de Lassigne et Wells pour des tétraméthylétais polydeutériés si l'on tient compte du nombre d'atomes de deutérium [16]

Lorsqu'on examine par contre un mélange de butyltriméthylétain (III) et de son homologue  $\beta$  deutérié (VI), on observe un effet isotopique de +1.4 Hz (ou +0.04 ppm) qui pourrait alors être d'origine hyperconjugative [15]. Ce dernier point est d'ailleurs compatible avec les effets isotopiques observés sur le déplacement chimique de  $^{119}\text{Sn}$  pour les molécules ci-dessous dont les spectres des espèces deutériées sont décrits dans l'article suivant [17]:



En ce qui concerne les constantes de couplage, les valeurs observées pour les produits  $\alpha$  deutériés VII et X sont en accord avec les couplages géminés connus pour des tétraalkylétains [18,19]. De même les valeurs obtenues pour les couplages vicinaux dans les produits  $\beta$  deutériés VI et VIII sont conformes à ce qui est attendu pour de tels couplages qui, comme nous le montrons dans l'article suivant [17], dépendent largement de l'angle dièdre existant entre les liaisons C—Sn et C—D.

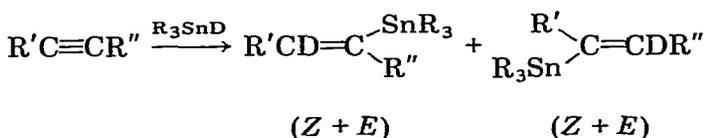
Etant donné l'importance des valeurs des constantes de couplage  $^1J$ ,  $^2J$  et  $^3J$ , on pouvait espérer observer des couplages plus lointains tels  $^4J$  ou  $^5J$ .

En fait, les spectres que nous avons enregistrés (produits IV et V) ne révèlent ni  $^4J$ , ni  $^5J$ , les largeurs de raies étant identiques à celle de l'espèce totalement hydrogénée (III). Ceci est confirmé par le spectre non découplé de III: la totalité des raies observées se déduit des couplages  $^2J$  et  $^3J$  précédemment déterminés. En première approximation les couplages  $^4J(\text{SnH})$  et  $^5J(\text{SnH})$  sont donc négligeables dans les tétraorganoétains saturés non cycliques.

Au-delà de ces quelques considérations générales, l'élément essentiel est la grande facilité d'obtention des valeurs des constantes de couplage  $^nJ(\text{SnD})$  (d'où l'accès à  $^nJ(\text{SnH})$ ) dans des systèmes complexes. Il apparaît donc clairement que cette technique offre de grandes possibilités dans le domaine des études structurales des composés organostanniques. Cet intérêt sera illustré par quelques exemples portant sur des vinylétains et des allylétains.

## II. Application à l'étude structurale de vinylétains issus de la deutériostannation de composés acétyléniques

Les aspects chimiques et stéréochimiques associés à la plupart des résultats mentionnés ici ont déjà été précisés par des méthodes autres que la RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , c'est pourquoi les bilans réactionnels ne seront rapportés qu'en partie expérimentale. Nous nous attacherons surtout à montrer l'efficacité de la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (avec découplage large bande des hydrogènes) associée à une deutériostannation des dérivés acétyléniques pour l'identification, voire le dosage immédiat des vinylétains formés.

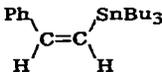
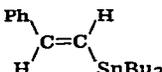
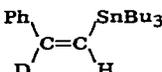
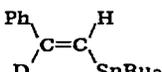
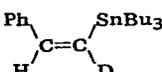
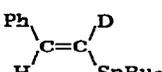
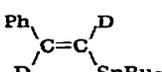
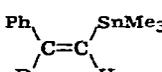
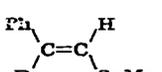
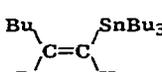
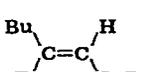
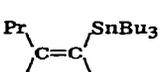


Pour l'identification des adduits, l'argument majeur est le fait qu'un couplage  $^3J(\text{SnH})_{\text{trans}}$  est supérieur à un couplage  $^3J(\text{SnH})_{\text{cis}}$  [20–23]; il faut noter par ailleurs que les valeurs de ces couplages sont fortement influencées par la nature des substituants portés par la double liaison, des groupes électroattracteurs provoquant une diminution simultanée des deux constantes de couplage [22].

Nous rapportons ici quelques exemples portant sur des vinylétains obtenus par deutériostannation d'hydrocarbures acétyléniques (Tableau 2) et d'esters acétyléniques (Tableau 3). D'une façon générale, à l'erreur de mesure près, on obtient pour  $^3J(\text{SnD})$  des valeurs en bon accord avec les valeurs de  $^3J(\text{SnH})$  déterminées en RMN du proton. La seule anomalie apparaît pour les composés XXIII et XXIV lorsque leur spectre est enregistré en solution concentrée: on

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES RMN  $^{119}\text{Sn}$  À 33.54 MHz DE VINYLÉTAINS OBTENUS PAR HYDROSTANNATION OU DEUTÉRIOSTANNATION D'HYDROCARBURES ACÉTYLÉNIQUES (solvant =  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Composés	No.	$\delta$ ( $^{119}\text{Sn}$ ) (ppm)	$n_J$ ( $^{119}\text{SnD}$ ) (Hz)	$n_J$ ( $^{119}\text{SnH}$ ) (calculé) (Hz)	$n_J$ ( $^{119}\text{SnH}$ ) (mesuré en RMN $^1\text{H}$ ) (Hz)
	XI	-56.0	—	—	non déterminé
	XII	-43.2	—	—	$^2J \sim ^3J = 65-67$
	XIII	-56.0	20.5	133.5	
	XIV	-43.2	9.8	63.8	
	XV	-56.1	8.5	55.4	
	XVI	-43.4	10.2	66.4	
	XVII	-43.4	$^2J \sim ^3J = 10$	65.1	
	XVIII	-50.8	22.8	148.5	$^2J = 70$ $^3J = 148$
	XIX	-32.2	11.5	74.9	$^2J \sim ^3J = 76$
	XX	-60.8	22.2	144.6	
	XXI	-50.3	9.3	60.6	
	XXII	-53.5	20.6	134.2	

note alors un élargissement des raies avec une diminution de la constante de couplage observée; par contre, lorsqu'on opère en solution plus diluée, les raies deviennent moins larges et on obtient un triplet peu perturbé avec une constante de couplage  $^3J(\text{SnD}) = 12.9$  Hz pour le composé XXIII, beaucoup plus en accord avec  $^3J(\text{SnH}) = 86$  Hz mesuré par RMN  $^1\text{H}$ .

TABLEAU 3

 CARACTÉRISTIQUES RMN  $^{119}\text{Sn}$  À 33.54 MHz DE VINYLÉTAINS OBTENUS PAR DEUTÉRIO-STANNATION D'ESTERS ACÉTYLÉNIQUES (solvant =  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Composés	No.	$\delta$ ( $^{119}\text{Sn}$ ) (ppm)	$^3J$ ( $^{119}\text{SnD}$ ) (Hz)	$^3J$ ( $^{119}\text{SnH}$ ) (calculé) (Hz)	$^3J$ ( $^{119}\text{SnH}$ ) (mesuré en RMN $^1\text{H}$ ) (Hz)
$\begin{array}{c} \text{MeOOC} \quad \text{SnBu}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{D} \quad \text{COOMe} \end{array}$	XXIII	-37.8	10.5 <sup>b</sup> 12.9 <sup>c</sup>	68.4 84.0	86
$\begin{array}{c} \text{MeOOC} \quad \text{COOMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{D} \quad \text{SnBu}_3 \end{array}$	XXIV	-20.5	6 <sup>b</sup>	39.1	51
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{D} \quad \text{SnMe}_3 \end{array}$	XXV	-27.8	9.5	61.9	63 [22]
$\begin{array}{c} \text{D} \quad \text{COOMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{SnMe}_3 \end{array}$	XXVI	-27.8	19.5	127.0	127.5 [22]
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Sn} \quad \text{D} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOMe} \end{array}$	XXVII	-32.5	9.9	64.5	65 [22]
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Sn} \quad \text{COOMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{D} \end{array}$	XXVIII	-51.2	19.5	127.0	127.5 [22]
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{D} \quad \text{SnBu}_3 \end{array}$	XXIX	-40.0	8.1	52.8	~56.5 [22] <sup>a</sup>
$\begin{array}{c} \text{D} \quad \text{COOMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{SnBu}_3 \end{array}$	XXX	-40.1	16.8	109.4	~114 [22] <sup>a</sup>
$\begin{array}{c} \text{Bu}_3\text{Sn} \quad \text{D} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{COOMe} \end{array}$	XXXI	-46.0	8.7	56.7	~56.5 [22] <sup>a</sup>
$\begin{array}{c} \text{Bu}_3\text{Sn} \quad \text{COOMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{D} \end{array}$	XXXII	-57.6	17.0	110.7	~113 [22] <sup>a</sup>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{SnBu}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{D} \quad \text{COOEt} \end{array}$	XXXIII	-48.6	17.1	111.4	112.5 [22] <sup>a</sup>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{COOEt} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{D} \quad \text{SnBu}_3 \end{array}$	XXXIV	-32.9	9.5	61.9	64.5 [22]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{D} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Bu}_3\text{Sn} \quad \text{COOEt} \end{array}$	XXXV	-52.7	16.7	108.8	109 [22]

<sup>a</sup> Valeurs rapportées par A.J. Leusink pour les tripropylstannylacrylates de méthyle. <sup>b</sup> Constantes de couplage observées sur un mélange XXIII + XXIV en solution à 60% dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ . <sup>c</sup> Constante de couplage observée sur une solution à 10% dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Ce comportement particulier des composés XXIII et XXIV semble être lié à une relaxation quadripolaire efficace du deutérium dans ces molécules.

Ce phénomène déjà connu [24–26] constitue une limite de la méthode, toutefois il est possible de remédier en partie à ce problème en augmentant le temps de relaxation spin-réseau du deutérium par élévation de température ou par diminution de la viscosité du milieu [24–26].

Un exemple de ce type de difficulté est mentionné dans l'article suivant: il porte sur les deutério-2 phényl-3 tributylstannyl-3 propionates de méthyle diastéréoisomères [17].

En tout état de cause, l'utilisation de  $^3J(\text{SnD})$  comme argument de détermination de structure s'avère particulièrement utile dans le cas de vinylorgano-stanniques issus d'acétyléniques disubstitués étant donné la grande facilité de mesure de ce paramètre quels que soient les autres éléments hydrocarbonés contenus dans la molécule. En effet, la mesure de  $^3J(\text{SnH})$  en RMN du proton, est souvent très délicate car l'observation des satellites dûs à  $^{117}\text{Sn}$  et  $^{119}\text{Sn}$  nécessite un excellent rapport signal sur bruit ainsi que des déplacements chimiques et des couplages protoniques compatibles avec cette observation.

Par ailleurs, l'attribution de la structure d'un vinylétain issu d'un dérivé acétylénique disubstitué et dissymétrique uniquement sur la base du déplacement chimique de  $^{119}\text{Sn}$  apparaît délicate (composé XXXIII à XXXV), même en tenant compte du fait qu'un substituant carboalcoyle, phényle ou alkyle en *cis* du groupe trialkylstannyle déplace la résonance de  $^{119}\text{Sn}$  vers les basses fréquences conformément à ce qui a déjà été observé sur les propénylétains [27]. En contre partie, dans le cas de l'hydrostannation d'acétyléniques vrais, la combinaison des informations apportées par les déplacements chimiques et les constantes de couplage  $^3J(\text{SnD})$  autorise une identification immédiate de tous les isomères.

On peut également remarquer que si comme prévu le couplage  $^3J(\text{SnD})_{trans}$  est toujours supérieur au couplage  $^3J(\text{SnD})_{cis}$  pour une paire de diastéréoisomères, en revanche la séquence  $^3J(\text{SnH})_{trans} > ^2J(\text{SnH})_{gem} > ^3J(\text{SnH})_{cis}$ , proposée par Maire et collaborateurs [23], semble devoir être considérée avec une extrême prudence comme le prouve l'exemple des styryltrialkylétains (Tableau 2).

Notons enfin que les effets isotopiques secondaires induits sur le déplacement chimique par la deutériostannation sont de l'ordre de grandeur de ceux observés précédemment. Dans le cas d'un mélange des composés XII et XVII on observe un effet isotopique de  $-0.20$  ppm.

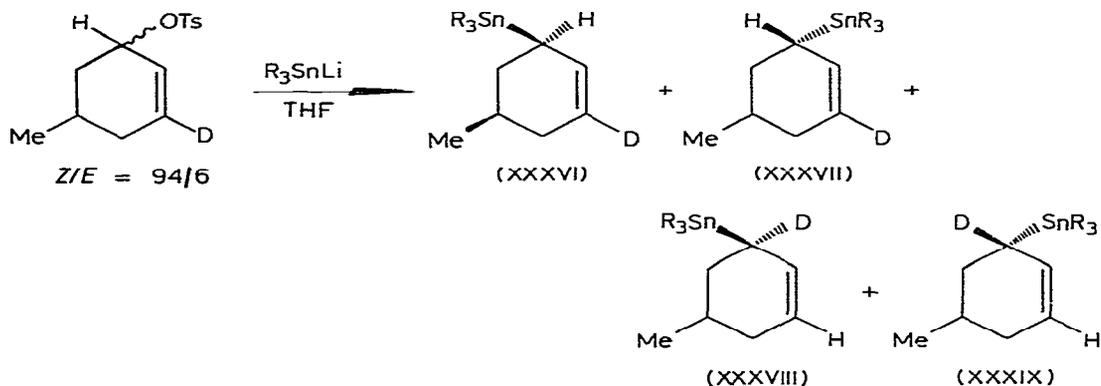
Dans celui des  $\alpha$ -trialkylstannylacrylates, les composés présentant l'atome d'étain et le deutérium en position *trans* apparaissent à plus basse fréquence que leurs isomères géométriques. Cet effet isotopique a été mesuré avec précision dans le cas des composés butylés (XXIX à XXX) et évalué à 3 Hz (soit 0.09 ppm), le composé XXIX présentant par ailleurs le même déplacement chimique que son homologue hydrogéné. Ce résultat pourrait se justifier en considérant que l'effet isotopique du deutérium sur le déplacement chimique présente une composante d'origine inductive et une composante d'origine stérique [15]. L'effet inductif du deutérium doit logiquement produire un glissement du déplacement chimique vers les basses fréquences pour XXIX et XXX comparativement à l' $\alpha$ -tributylstannylacrylate non deutérié, mais dans le cas du compo-

sé XXIX, le fait que le deutérium soit placé en *cis* de l'étain provoque un déplacement complémentaire vers les hautes fréquences qui compense l'effet précédent. Ce déplacement vers les hautes fréquences aurait une origine stérique puisque le deutérium est plus petit que l'hydrogène et puisque des groupes aussi différents qu'alkyle, phényle ou carboxyle provoquent, comme nous l'avons déjà vu, un déplacement vers les basses fréquences lorsqu'ils sont en position *cis* par rapport à un groupe trialkylstannyle.

Un raisonnement analogue peut également justifier les effets isotopiques observés sur le déplacement chimique dans le cas des produits d'hydrostannation ou de deutériostannation de l'hexyne-1: en effet, XX résonne à fréquence légèrement plus basse que son homologue hydrogéné ( $\delta(D) - \delta(H) = -2$  Hz) alors que XXI résonne à plus haute fréquence que son homologue hydrogéné ( $\delta(D) - \delta(H) = +4$  Hz).

### III. Application à l'étude de la régiosélectivité de la stannylation des tosylates allyliques

Dans le cadre d'une étude portant sur la métallation des composés allyliques par les organostannylalcalins, nous nous sommes intéressés à la stéréochimie de ces réactions en série cyclohexénique [28] ainsi qu'à leur régiosélectivité. Pour ce dernier point, nous avons choisi d'aborder le problème en utilisant des modèles analogues à ceux de Goering [29], et en opérant sur les tosylates deutériés. La réaction de stannylation est alors susceptible de conduire aux quatre isomères (XXXVI—XXXIX).



La différenciation de ces quatre composés est aisément réalisée grâce à la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  après que l'identification des isomères *Z* et *E* en série non deutérée ait été réalisée par RMN de  $^{13}\text{C}$  [28].

En effet, en découplage des hydrogènes large bande, chaque composé apparaît sous forme d'un triplet en RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . Sachant que les isomères *E* résonnent à plus basse fréquence que les isomères *Z*, l'attribution des formes transposées (XXXVIII et XXXIX) et non transposées (XXXVI et XXXVII) s'effectue immédiatement lorsque l'on sait que dans les allylétains  $^2J(\text{SnH}) > ^4J(\text{SnH})$  [30].

Les caractéristiques de ces composés sont données dans le Tableau 4.

Comme dans les exemples précédents, la présence d'un atome de deutérium

TABLEAU 4

CARACTÉRISTIQUES RMN  $^{119}\text{Sn}$  DE MÉTHYL-5 CYCLOHEXÈNE-2-YL TRIALKYLÉTAIENS DEUTÉRIÉS. (Solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$  référence externe  $\text{Me}_4\text{Sn}$ )

Composés	R	$\delta$ (ppm) <sup>a</sup>	$^nJ(\text{SnD})$ (Hz)	$^nJ(\text{SnH})$ équivalent
XXXVI	Me	-0.29	$^4J = 2.6$	$^4J = 16.9$
	Bu	-19.97	$^4J \leq 2$	$^4J \leq 13.0$
XXXVII	Me	-2.72	$^4J = 3.5$	$^4J = 22.8$
	Bu	-20.79	$^4J = 2.8$	$^4J = 18.2$
XXXVIII	Me	-0.37	$^2J = 12.7$	$^2J = 82.7$
	Bu	-20.00	$^2J = 11.6$	$^2J = 75.6$
XXXIX	Me	-2.82	$^2J = 12.9$	$^2J = 84.0$
	Bu	-20.85	$^2J = 11.7$	$^2J = 76.2$

<sup>a</sup> Les deux décimales sont significatives au sein d'une même série.

en  $\alpha$  de l'étain (produits transposés) se traduit par un léger déplacement chimique de l'étain vers les basses fréquences comparativement aux produits non transposés. L'effet isotopique est compris entre  $-0.03$  et  $-0.10$  ppm (cf. Fig. 3).

Sur le plan de la régiosélectivité de la substitution, si dans certaines conditions opératoires nous avons réussi à obtenir une réaction avec inversion de configuration et sans transposition (type  $S_{\text{N}2}$ ) avec le tributylstannyllithium, en revanche, avec le triméthylstannyllithium, on observe jusqu'à présent, un fort taux de transposition associé à une perte de stéréospécificité.

## Conclusion

La deutériation sélective des molécules organostanniques confère à la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en transformée de Fourier une efficacité nouvelle. En effet, l'enregistrement des spectres avec découplage large bande des hydrogènes permet d'une façon générale d'observer des triplets d'intensité 1/1/1 donnant directement

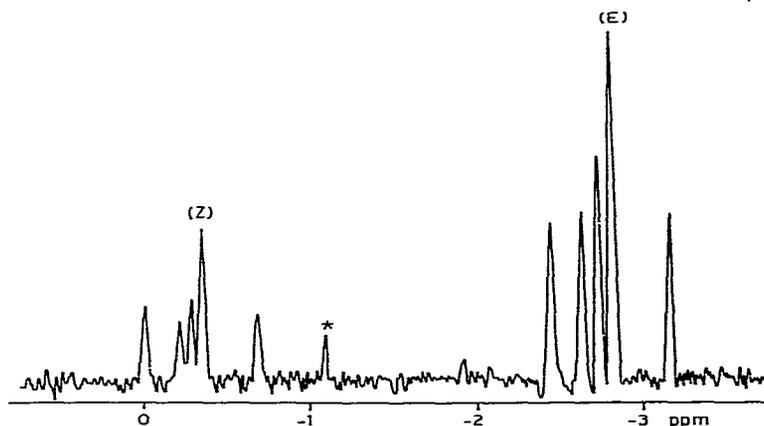


Fig. 3. Spectre RMN de  $^{119}\text{Sn}$  des produits de métallation du tosylate de deutério-3 méthyl-5 cyclohexène-2-yle ( $Z/E = 94/6$ ) par le triméthylstannyllithium dans le THF (spectre enregistré en "résolution améliorée"; \* impureté).

accès aux constantes de couplage  ${}^nJ(\text{SnD})$  lorsque le deutérium est suffisamment proche de l'atome d'étain.

En pratique ces constantes de couplage sont observables pour  $n = 1, 2$  et  $3$  (accessoirement  $n = 4$  en série allylique) ce qui apporte des informations structurales extrêmement précieuses.

Sur le plan stéréochimique, il était connu en série éthylénique que  ${}^3J(\text{SnH})_{\text{trans}}$  était supérieur à  ${}^3J(\text{SnH})_{\text{cis}}$ , mais la détermination de ces couplages était liée à l'observation des satellites dus à  ${}^{117}\text{Sn}$  et  ${}^{119}\text{Sn}$  en RMN du proton. Ici nous avons un accès direct à  ${}^3J(\text{SnD})$  quel que soit le substrat, ce qui permet le plus souvent l'obtention immédiate du bilan stéréochimique de la deutériostannation (et donc de l'hydrostannation) des composés acétyléniques.

Notons enfin que la grande sensibilité de la RMN de  ${}^{119}\text{Sn}$  à de très faibles variations de structure entraîne l'observation d'effets isotopiques substantiels sur les déplacements chimiques en particulier lorsque le deutérium est porté par l'étain ou par un carbone en  $\alpha$ . Ce paramètre, associé au fait que  ${}^2J(\text{SnD}) > {}^4J(\text{SnD})$  en série allylique nous a permis d'étudier la régiosélectivité de la métallation des tosylates allyliques par les triorganostannylalcalins, soulignant ainsi l'apport déterminant de cette méthode pour la résolution rapide de problèmes analytiques complexes.

## Partie expérimentale

### (1) RMN de ${}^{119}\text{Sn}$

Les spectres sont enregistrés à 33.54 MHz sur un appareil Bruker WH 90 fonctionnant en transformée de Fourier, équipé d'un calculateur Nicolet BNC 12 à mémoire 4K programme, 8K acquisition.

Afin de supprimer l'effet NOE, les enregistrements sont effectués selon la technique "gated decoupling pulse modulated interrupted proton band decoupling" [31].

La durée d'impulsion radio fréquence est de 8 microsecondes ( $\alpha 90^\circ$ ) et le temps de répétition de 10 s.

Quand les constantes de couplage et les effets isotopiques ont dû être mesurés avec précision, les spectres ont été réalisés avec une largeur spectrale de 600 Hz entraînant une résolution du spectre transformé de 0.14 Hz/point.

Les spectres présentant des signaux imparfaitement résolus sont traités par un programme d'amélioration de résolution [32].

Sauf mention contraire précisée dans le texte, tous les spectres sont enregistrés en solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$  avec des concentrations comprises entre 10 et 70%.

Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylétain (référence externe) et exprimés négativement lorsqu'on va vers les basses fréquences.

Les constantes de couplage sont toujours données en valeur absolue.

### (2) RMN de ${}^1\text{H}$

Les spectres sont enregistrés sur un appareil Perkin—Elmer R12 en solvant  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Nous avons ainsi confirmé l'identité des composés dont le spectre protonique était connu et de plus, nous avons déterminé quelques valeurs de  ${}^nJ(\text{SnH})$  (cf. Tableaux 2 et 3).

### (3) Matières premières organostanniques

L'hydrure et le deutériure de tributylétain ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature: le premier par réaction d'échange entre un hydrogénosilane et l'oxyde de tributylétain [33], le second par deutériolyse du chlorure de tributylstannylmagnésium [9].

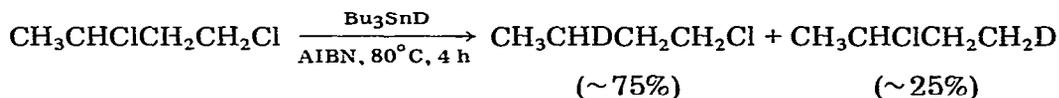
Le deutériure de triméthylétain est obtenu par réaction d'échange entre le bromure de triméthylétain et le deutériure de tributylétain [34].

### (4) Alkyltriméthylétains deutériés [12,13]

Ces composés sont préparés dans le THF par réaction du triméthylstannyl-lithium [35] sur les chlorures monodeutériés correspondants.

Ces derniers sont synthétisés par réduction de dichlorure avec un équivalent de deutériure de tributylétain. Les dichlorures initiaux sont soit des produits commerciaux (dichlorobutanes-1,2, -1,3 et -1,4) soit des produits obtenus par chloration des dérivés carbonylés avec du pentachlorure de phosphore (dichloro-1,1 butane et dichloro-2,2 propane).

Notons que la deutérioration des dichloro-1,2 et dichloro-1,3 butanes conduit dans chaque cas à deux dérivés monochlorés, le chlorure primaire étant toujours prépondérant:



Après traitement par le triméthylstannyl-lithium, on obtient donc un mélange des produits VI et VIII (proportions 77/23) de même qu'un mélange des produits V et IX (proportions 72/28).

### (5) Hydrostannation et deutériostannation des hydrocarbures acétyléniques

Les réactions conduisant aux produits XI à XXI ont été réalisées selon des conditions opératoires décrites précédemment pouvant orienter soit vers l'obtention des dérivés de configuration *Z* (contrôle cinétique) soit vers les dérivés de configuration *E* (contrôle thermodynamique) [22,36–39].

Pour notre part, en opérant avec un excès de dérivé organostannique de l'ordre de 10%, nous obtenons les adduits avec d'excellents rendements, l'isomère *E* étant alors toujours très majoritaire.

Dans le cas du composé XXII (deutériostannation de l'octyne-4), nous n'avons décelé que le composé *Z* (contrôle cinétique) qui, de surcroît, est certainement plus stable que son isomère *E*.

Dans toutes ces réactions, nous avons engagé des quantités d'acétylénique de 10 mmol et nous avons chauffé à 80°C en présence d'AIBN pendant 4 h.

### (6) Deutériostannation des esters acétyléniques

Ces réactions sont toutes réalisées à partir de 10 mmol de deutériure organostannique.

Pour les produits XXIII et XXIV, la réaction est effectuée sur une quantité équimoléculaire d'acétylènedicarboxylate de méthyle par simple mélange des réactifs (réaction exothermique). On obtient très préférentiellement le composé XXIII (~95%) résultant d'une *trans* addition du deutériure organostan-

nique [40]. Notons que les produits hydrogénés homologues avaient déjà été synthétisés au Laboratoire [41].

Les produits XXV à XXXII ont été synthétisés selon un mode opératoire proche de celui décrit par Leusink [22] consistant en un chauffage des réactifs à 60°C pendant une nuit. Dans le cas des dérivés triméthylstanniques, on a opéré avec un léger excès de deutériure de triméthylétain (~20%), ce qui nous a permis de récupérer une fraction de distillation (Eb 55–60°C/0.4 mmHg) contenant les triméthylstannylacrylates XXV, XXVI, XXVII et XXVIII dans les proportions relatives respectives de 10, 60, 5 et 25% souillés de 13% de dideutério-2,3 triméthylstannyl-3 propionate de méthyle ( $\delta(^{119}\text{Sn}) = +3.42$  ppm;  $^2J(\text{SnD}) \sim ^3J(\text{SnD}) = 8.8$  Hz). Dans le cas des dérivés tributylstanniques, on a opéré de façon inverse (défaut de 20% de deutériure de tributylétain), ce qui a conduit au mélange des tributylstannylacrylates de méthyle XXIV, XXX, XXXI et XXXII dans les proportions respectives de 28, 39, 13 et 20%, ces produits étant alors souillés par du tributylstannylpropionate de méthyle (30%;  $\delta(^{119}\text{Sn}) = -57.5$  ppm). Notons que tous ces produits avaient déjà été observés dans de telles réactions [22,40].

Dans le cas de la deutériostannation du tétrolate d'éthyle, la réaction a été effectuée en mélange équimoléculaire d'ester et d'organostannique (4 h à 60°C en présence d'AIBN). Les adduits XXXIII, XXXIV et XXXV sont obtenus dans les proportions respectives de 43, 19 et 38%. L'attribution des signaux relatifs à XXXIII et XXXV a été faite à partir de deux fractions de distillation (la fraction la plus légère est enrichie en XXXV alors que la fraction la plus lourde est enrichie en XXXIII) en se référant aux spectres RMN du proton des dérivés hydrogénés homologues [22,41].

#### (7) Réactions des triorganostannylalcalins avec les tosylates allyliques

Ces réactions sont effectuées à partir du tosylate de deutério-3 méthyl-5 cyclohexène-2 yle de configuration préférentielle *cis* (94% *cis* + 6% *trans*) synthétisé selon Goering [29].

Le triméthylstannyllithium et le tributylstannyllithium sont préparés dans le THF selon la méthode de Tamborski [35] en partant respectivement du bromure de triméthylétain et de l'hexabutyldiétain. Ils sont additionnés à 0°C immédiatement après leur préparation à une solution de tosylate dans le THF puis les mélanges sont maintenus pendant 100 h à température ambiante sous agitation magnétique. Après hydrolyse, extraction et traitements d'usage, les allylétaïns sont isolés par distillation. Les rendements sont de 20% en série méthylée (Eb 105–110°C/30 mmHg; *Z/E* = 30/70) et de 40% en série butylée (Eb 110–120°C/0.15 mmHg; *Z/E* = 25/75). Notons toutefois qu'en série butylée, en modifiant légèrement les conditions opératoires, nous avons réussi à isoler des produits de métallation non transposés (notamment en jouant sur la qualité du triorganostannylalcalin).

#### Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Monsieur le Professeur M. Pereyre pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail, à exprimer leur reconnaissance à M.M. Bevilacqua pour sa collaboration technique et à remercier la

Société Schering-France pour la fourniture gracieuse de matières premières organostanniques.

## Bibliographie

- 1 (a) J.P. Quintard, M. Degueil-Castaing, G. Dumartin, A. Rahm et M. Pereyre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 1004; (b) M. Pereyre, J.P. Quintard et A. Rahm, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 29.
- 2 P.J. Smith et L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 11.
- 3 J.D. Kennedy et W. McFarlane, *Reviews on Si, Ge, Sn and Pb Compounds*, 1 (1975) 235.
- 4 P.J. Smith et A.P. Tupciauskas, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 8 (1978) 291.
- 5 A. Rahm, M. Pereyre, M. Petraud et B. Barbe, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 49.
- 6 A. Rahm, M. Degueil-Castaing et M. Pereyre, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 4649.
- 7 C.R. Lassigne et E.J. Wells, *J. Magn. Resonance*, 26 (1977) 55.
- 8 C.R. Lassigne et E.J. Wells, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 927.
- 9 J.C. Lahournere et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C3.
- 10 H.J. Albert et W.P. Neumann, *Synthesis*, (1980) 942.
- 11 E.J. Kupchik dans A.K. Sawyer (Réd.), *Organotin Compounds*, Dekker, New York, Vol. 1 (1971) 7.
- 12 M. Pereyre et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem. Libr.*, 1 (1976) 161.
- 13 J.P. Quintard et M. Pereyre, *Reviews on Si, Ge, Sn and Pb Compounds*, 4 (1980) 151.
- 14 M.J. Ahamed et D.G. Gillies, résultats non publiés rapportés dans la réf. 4.
- 15 P. Lazlo et Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2421.
- 16 C.R. Lassigne et E.J. Wells, *J. Magn. Resonance*, 31 (1978) 195.
- 17 J.P. Quintard, M. Degueil-Castaing, B. Barbe et M. Petraud, *J. Organometal. Chem.*, 234 (1982) 41.
- 18 (a) B. De Poorter et M. Gielen, *J. Organometal. Chem.*, 124 (1977) 161; (b) B. De Poorter, *ibid.*, 128 (1977) 361.
- 19 V.S. Petrosyan, *Progr. NMR Spectr.*, 11 (1977) 115.
- 20 D.W. Moore et J.A. Happe, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 224.
- 21 S. Cawley et S.S. Danyluk, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1240.
- 22 A.J. Leusink, H.A. Budding et J.W. Marsman, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 285.
- 23 M. Delmas, J.C. Maire et J. Santamaria, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 405.
- 24 C. Brevard, J.P. Kintzinger et J.M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 1193.
- 25 C. Brevard et J.M. Lehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4987.
- 26 D.A. Dougherty, K. Mislow, J.F. Blount, J.B. Wooten et J. Jacobus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6149.
- 27 T.N. Mitchell et C. Kummetat, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) 275.
- 28 G. Dumartin, J.P. Quintard et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 185 (1980) C34.
- 29 H.L. Goering et V.D. Singleton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7854.
- 30 M. Fishwick et M.G.H. Wallbridge, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 69.
- 31 R. Freeman, H.D.W. Hill et R. Kaptein, *J. Magn. Resonance*, 7 (1972) 327.
- 32 B. Clin, J. de Bony, P. Lalanne, J. Biais et B. Lemanceau, *J. Magn. Resonance*, 33 (1979) 457.
- 33 K. Hayashi, J. Iyoda et I. Shiihara, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 81.
- 34 A.K. Sawyer et J.E. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 438.
- 35 C. Tamborski, F.E. Ford et E.J. Soloski, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 237.
- 36 A.J. Leusink et H.A. Budding, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 533.
- 37 A.J. Leusink, H.A. Budding et W. Drenth, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 541.
- 38 R. Fosty, M. Gielen, M. Pereyre et J.P. Quintard, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 85 (1976) 523.
- 39 J.P. Quintard et M. Pereyre, *J. Label. Compounds. Radiopharm.*, 14 (1978) 653.
- 40 A.J. Leusink, H.A. Budding et W. Drenth, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 295.
- 41 J.P. Quintard et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 75.