

Journal of Organometallic Chemistry, 234 (1982) 41–61
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

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

II*. RELATION DE TYPE KARPLUS POUR $^3J(\text{SnD})$ ET STEREOCHIMIE DE DEUTERIOSTANNATION DE QUELQUES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES

JEAN-PAUL QUINTARD, MARIE DEGUEIL-CASTAING,

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

Whenever selective deuterium labelling is easily performed a new proficiency is given to FT ^{119}Sn NMR by the determination of the angular dependence of $^3J(\text{SnD})$.

Using model molecules with structures being checked by other methods, the angular dependence of $^3J(\text{SnD})$ has been shown to follow a Karplus-like relationship. Illustrative examples for the qualitative and quantitative analysis of diastereoisomeric organotin compounds are described. This method allows for instance, a fast and convenient determination of the stereochemistry of alkene deuterio- and hydro-stannations.

Résumé

Dans la mesure où le marquage au deutérium ne constitue pas un problème, la détermination d'une dépendance angulaire des constantes de couplage $^3J(\text{SnD})$ confère à la RMN de ^{119}Sn par transformée de Fourier une efficacité accrue.

L'utilisation de molécules modèles dont les structures pouvaient être établies par d'autres méthodes a permis de mettre en évidence une variation de type Karplus pour $^3J(\text{SnD})$.

* Pour partie I voir réf. 2. 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].

Les possibilités de la méthode pour l'analyse qualitative et quantitative de composés organostanniques diastéréoisomères sont illustrées par quelques études stéréochimiques relatives à la deutériostannation (ou à l'hydrostannation) d'alcènes.

Introduction

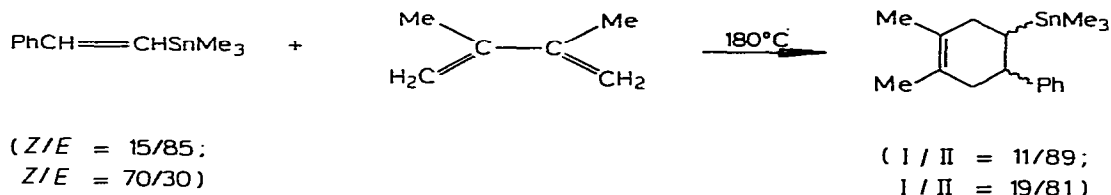
Dans l'article précédent [2], nous avons montré que la RMN de ^{119}Sn , avec découplage large bande des hydrogènes, permet en utilisant des molécules convenablement deutériées, d'observer des constantes de couplage $^nJ(\text{SnD})$ caractéristiques des positions relatives de l'étain et du deutérium. En série éthylénique, nous avons notamment vérifié que $|^3J(\text{SnD})_{\text{cis}}| < |^3J(\text{SnD})_{\text{trans}}|$, inégalité qui avait déjà été observée au niveau de $^3J(\text{SnH})$ en RMN du proton. L'analogie avec les variations des constantes de couplage $^3J(\text{HH})$ dans ces séries suggérerait la recherche d'une relation de type Karplus [3] pour des couplage $^3J(\text{SnD})$ (ou $^3J(\text{SnH})$) intervenant au travers de 3 liaisons simples.

L'existence d'une telle relation impliquerait, lorsque la deutériation est facilement réalisable, la caractérisation aisée de composés isomères même s'ils sont contenus dans des mélanges complexes; en effet, chaque atome d'étain doit apparaître sous forme détriplée, donnant ainsi un accès direct à $^3J(\text{SnD})$. Il ne serait donc plus nécessaire de s'appuyer sur les valeurs de $^3J(^{117-119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ pour déterminer les configurations des composés organostanniques [4], évitant ainsi l'attribution des différents carbones et l'observation souvent délicate des satellites dus à ^{117}Sn et ^{119}Sn en RMN du carbone-13.

L'étude des variations de $^3J(\text{SnD})$ nécessiterait des molécules organostanniques modèles dont les structures pouvaient être déterminées par d'autres voies. A cet effet, on a considéré un certain nombre d'adduits organostanniques obtenus soit par des réactions de Diels—Alder, soit par des réactions d'hydrostannation d'hydrocarbures éthyléniques. Le bilan des apports de la RMN de ^{119}Sn a été effectué dans chacun des cas en essayant d'évaluer les potentialités et les limites de la technique.

I. Cycloaddition des β -triméthylstannylstyrènes avec le diméthyl-2,3 butadiène

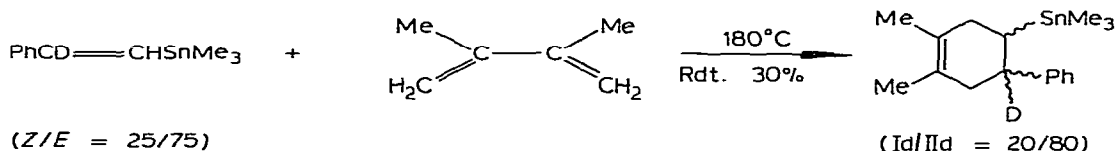
Il a été montré au Laboratoire que les β -triméthylstannylstyrènes conduisent de façon non stéréospécifique* aux adduits de Diels—Alder lorsqu'ils sont chauffés à 180°C en présence de diméthyl-2,3 butadiène [5]:



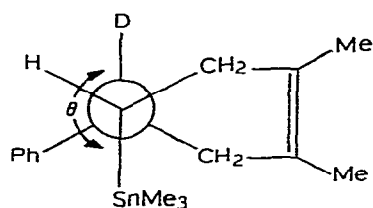
* La non-stéréospécificité est due à une isomérisation préalable $Z \rightleftharpoons E$ des β -triméthylstannylstyrènes dans les conditions opératoires utilisées.

L'attribution de la structure de l'adduit majoritaire (II) a été effectuée grâce à la RMN du ^{13}C sachant que les dérivés cyclohexéniques présentent des conformations privilégiées demi-chaîse [6] et qu'un groupe trialkylstannyle présente une préférence conformationnelle moins marquée pour la position équatoriale qu'un groupe phényle, tout au moins dans les systèmes cyclohexaniques [7–9, 10]. La valeur du couplage entre l'étain (isotopes ^{117}Sn et ^{119}Sn) et le carbone allylique situé en γ est alors le critère qui autorise l'attribution de structure puisque $^3J(\text{SnC})$ varie en fonction de l'angle dièdre selon une relation de type Karplus [4]. La valeur de 54 Hz ainsi observée correspond à un angle dièdre proche de 180° en accord avec la conformation privilégiée de l'adduit de configuration *E*. En revanche, le produit minoritaire (I) n'a pu être caractérisé par cette méthode et c'est grâce aux similitudes d'autres données spectrométriques et notamment du spectre de masse que l'on peut déduire que I est un isomère de II et donc certainement l'adduit de configuration *Z*.

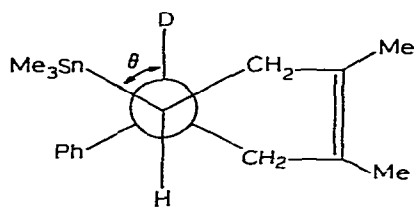
Si l'on s'en réfère aux résultats rapportés dans l'article précédent [2], l'utilisation d' α -deutério β -triméthylstannylstyrene doit faciliter grandement l'analyse des adduits. En effet, les spectres RMN de ^{119}Sn avec découplage large bande des hydrogènes apparaîtront sous forme de deux triplets présentant des constantes de couplage a priori différentes et dont les intensités seront proportionnelles aux quantités de I et II observées en chromatographie en phase gazeuse.



On observe effectivement deux triplets dans les proportions relatives 20/80 dont les caractéristiques sont mentionnées ci-dessous parallèlement à la conformation privilégiée de chacun des isomères:



(*Id* (isomère *Z*),
 $|^3J(\text{SnD})|$ 18.5 Hz,
 $\delta(^{119}\text{Sn})$ -5.18 ppm,
 $\theta = 180^\circ$)

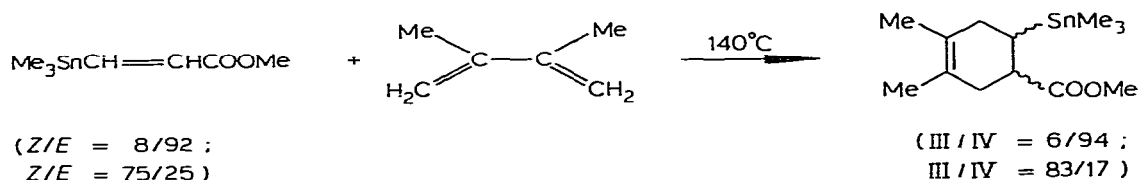


(*IId* (isomère *E*),
 $|^3J(\text{SnD})|$ 2.15 Hz,
 $\delta(^{119}\text{Sn})$ -3.39 ppm,
 $\theta = 60^\circ$)

On notera que $^3J(\text{SnD})$ est fonction de l'angle dièdre θ ; de plus, alors qu'il n'avait pas été possible de déterminer $^3J(\text{SnC})$ pour *Id*, la valeur de $^3J(\text{SnD})$ est très facilement obtenue bien que ce produit soit minoritaire.

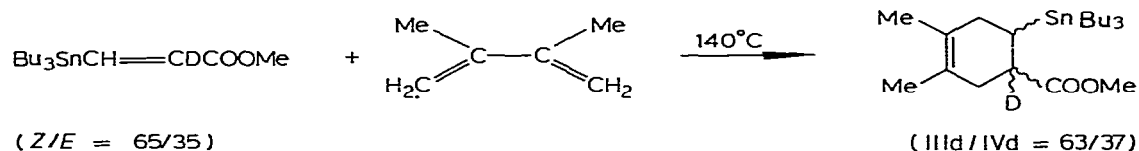
II. Cycloaddition des β -trialkylstannylacrylates de méthyle avec le diméthyl-2,3 butadiène

Comme dans le cas précédent, cette réaction conduit aux adduits de Diels—Alder, mais ici, l'analyse chromatographique montre que la réaction est essentiellement stéréospécifique [5]:

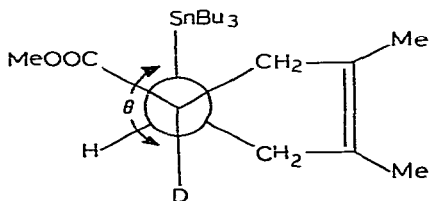


Par suite de recouvrement de signaux, les spectres RMN du proton ou du carbone-13 ne permettent pas d'attribuer de façon immédiate les configurations Z ou E des adduits, bien que le type même de la réaction ne laisse guère de doute sur ce point.

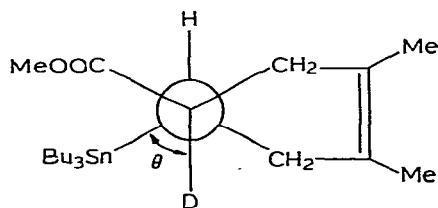
Compte-tenu de ce qui a été vu précédemment avec Id et IId, il était intéressant d'introduire un atome de deutérium et d'utiliser la RMN de ^{119}Sn comme moyen d'analyse. Ceci a été fait en partant des α -deutério β -tributylstannylacrylates de méthyle aisément synthétisés par deutériostannation radicalaire du propiolate de méthyle [11].



Le spectre RMN ^{119}Sn du mélange IIIId + IVd présente deux signaux, l'un apparaissant sous forme d'un triplet, l'autre sous forme d'une raie élargie (triplet non résolu, $^3J(\text{SnD}) < 2 \text{ Hz}$). L'attribution des signaux est effectuée par analogie avec Id et IId en admettant toujours une conformation privilégiée demi-chaise dans la série des cyclohexènes [6] et une préférence conformationnelle pour la position équatoriale moins marquée pour le groupe tributylstannyle [7,12] que pour le groupe carbométhoxyle [10].



(IIIId (isomère Z),
 $|^3J(\text{SnD})| \quad 15.2 \text{ Hz}$,
 $\delta(^{119}\text{Sn}) \quad -13.02 \text{ ppm}$
 $\theta = 180^\circ$)



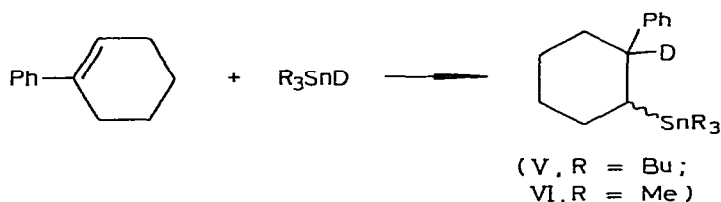
(IVd (isomère E),
 $|^3J(\text{SnD})| < 2 \text{ Hz}$
 $\delta(^{119}\text{Sn}) \quad -15.55 \text{ ppm}$
 $\theta = 60^\circ$)

On remarquera que la seule considération des déplacements chimiques aurait conduit à un résultat erroné si l'on avait recherché de façon hative une analogie avec les composés Id et IId. De plus, on notera que les constantes de couplage $^3J(\text{SnD})$ observées pour IIIId et IVd sont plus faibles que celles observées pour Id et IId. Ceci est certainement lié au fait qu'il s'agit de la série tributylstannique (dans le cas de systèmes éthyléniques, la diminution de $^3J(\text{SnD})$ est de l'ordre de 10 à 15% lorsque l'on passe de la série triméthylée à la série tributylée), mais certainement aussi au fait que le groupe carbo-méthoxyle (attracteur d'électrons) induit une diminution des constantes de couplage [2].

III. Deutériostannation du phénylcyclohexène

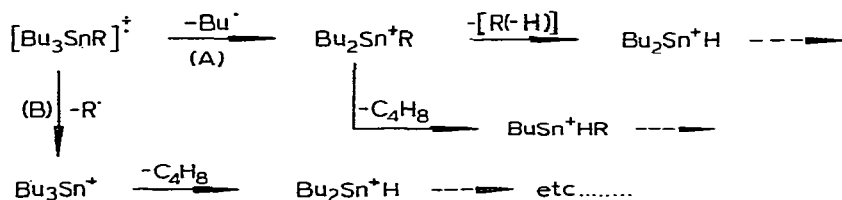
La stéréochimie d'hydrostannation des liaisons éthyléniques n'a été que peu étudiée [13–17] et les résultats précédents nous autorisent à penser que la mesure de $^3J(\text{SnD})$ doit être un argument déterminant pour l'attribution des configurations des divers adduits.

Dans le cas qui nous concerne, la deutériostannation du phényl-1 cyclohexène par le deutériure de tributylétain ou de triméthylétain conduit à un adduit très majoritaire ($\geq 97\%$) quelles que soient les conditions opératoires*.



Le spectre RMN du ^{13}C prouve que le deutérium est situé sur le carbone benzylique puisque ce dernier apparaît sous forme d'un triplet à 46.9 ppm dans V ($^1J(\text{C}-\text{D})$ 18.8 Hz).

Sur le plan stéréochimique, les méthodes de RMN usuelles (proton et ^{13}C) ne permettent pas d'effectuer un choix et nous avons eu recours à la spectrométrie de masse pour attribuer à V et VI des configurations *Z*. Cette attribution s'appuie sur le mode de fragmentation des dérivés organostanniques [19,20] qui en série tributylstannique correspond au schéma suivant:



Comme nous avons observé dans la série des deutériobutyltriméthylétains

* On notera que si les réactions effectuées à 180°C ou sous irradiation UV conduisent à de faibles rendements (~10%), celles effectuées sous haute pression (10 kbars) permettent d'atteindre des rendements quasi-quantitatifs [18].

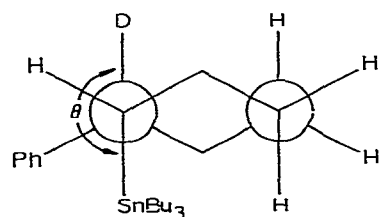
utilisés dans l'article précédent [2] que l'élimination de butène à partir de $C_4H_8DSnMe_2^+$ fait intervenir la migration de l'hydrogène situé en β de l'étain, on doit s'attendre à ce que, dans un ion cyclohexyldialkylstannyle, ce réarrangement conduise à un cyclohexène selon une syn élimination (réarrangement à 4 centres) [19,20].

De ce fait, comme l'ion radical issu de V se fragmente très préférentiellement selon la voie A en conduisant à l'ion $(C_{12}H_{14}D)SnBu_2^+$ (pic de base du spectre; $m/e = 394$ pour ^{120}Sn) on doit attendre essentiellement l'ion fragment Bu_2SnH^+ si V a la configuration *Z* alors que l'on doit avoir (en mélange avec Bu_2SnH^+) une quantité importante d'ions Bu_2SnD^+ si V a la configuration *E*.

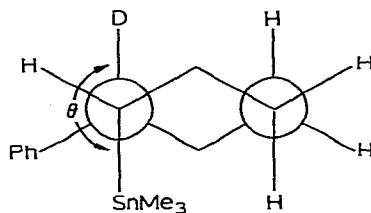
Le même raisonnement tient pour le composé VI, la seule différence étant que le composé *E* doit conduire très préférentiellement à Me_2SnD^+ (le phényl-1 cyclohexène étant plus stable que son isomère non conjugué et l'ion Me_3Sn^+ ne conduisant pas à Me_2SnH^+).

En pratique, aux erreurs de mesure près, nous n'avons décelé pour V que les ions fragments Bu_2SnH^+ alors que pour VI, nous obtenons les ions Me_2SnH^+ et Me_2SnD^+ dans les proportions relatives respectives de 77 et 23%. Ceci nous amène à attribuer une configuration *Z* à ces deux adduits.

Les spectres RMN de ^{119}Sn enregistrés avec découplage large bande des hydrogènes présentent les caractéristiques mentionnées ci-dessous parallèlement à la conformation privilégiée des adduits V et VI:



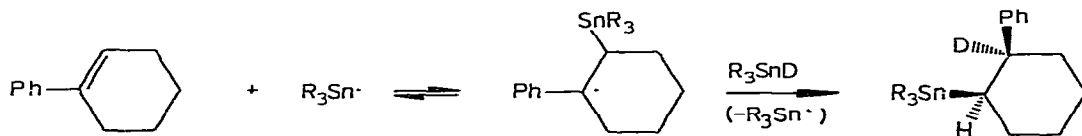
(V (isomère Z) ,
 $|^3J(SnD)|$ 20.5 Hz ,
 $\delta(^{119}Sn)$ - 21.3 ppm ,
 $\theta - 180^\circ$)



(VI (isomère Z) ,
 $|^3J(SnD)|$ 21.3 Hz ,
 $\delta(^{119}Sn)$ -9.13 ppm ,
 $\theta - 180^\circ$)

On notera que les valeurs observées pour $^3J(SnD)$ sont en accord avec un angle dièdre de 180° et donc une configuration *Z* si on s'en réfère aux observations effectuées initialement sur les composés Id et IId.

Sur le plan de la réactivité, une telle stéréochimie s'interprète aisément en considérant le mécanisme radicalaire de la deutériostannation [21]:



La stéréochimie, fixée lors de la réaction de transfert de deutérium, est contrôlée par les facteurs stériques intervenant à ce niveau. Le groupe trialkylstannyle étant encombrant, on peut ainsi justifier un transfert de deutérium du côté le plus dégagé quelle que soit la conformation du radical intermédiaire:



Notons que lors de la réduction radicalaire des cyclohexanones par les hydrures organostanniques, des substituants alkyles portés par le carbone en α du centre radicalaire orientent la réaction de transfert d'hydrogène de façon tout à fait similaire [22].

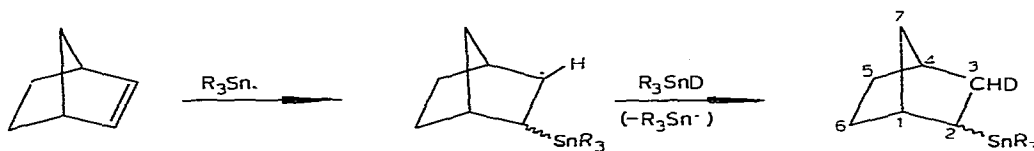
IV. Deutériostannation des norbornènes

L'addition de l'hydruire de triméthylétain aux norbornène-2 ols-5 est connue pour donner préférentiellement les triméthylstannylnorbornanoïs possédant le groupe triméthylstannyle en position *exo* [16]. De plus, on sait que l'hydruire de tributylétain transfère son hydrogène sur les radicaux halogéno-2 norbornyles-2 essentiellement par la face *exo* puisque l'on obtient un mélange d'halogénonorbornanes *endo* et *exo* dans des proportions relatives de l'ordre de 85 et 15% [23].

Nous avons choisi d'examiner quelques cas simples de deutériostannations de norbornènes afin d'obtenir des adduits relativement rigides constituant de bons modèles pour l'étude des variations de $^3J(\text{SnD})$ en RMN de ^{119}Sn .

(1) Deutériostannation du norbornène-2

Dans des conditions opératoires favorisant les réactions radicalaires (initiation par AIBN ou UV) les deutériures de triméthylétain, de tributylétain et de triphénylétain s'additionnent au norbornène pour conduire aux adduits correspondants:



En série triméthylstannique, les spectres RMN du ^{13}C des triméthylstannyl-2 norbornanes étaient connus [4], aussi avons nous pu montrer aisément que le produit majoritaire présentait le groupe triméthylstannyle en position *exo*, les proportions relatives *exo/endo* étant d'environ 95/5.

Il faut noter que l'introduction de deutérium sur le carbone 3 nous a permis de constater qu'il y avait eu confusion entre les carbones 3 et 4 lors de l'attribution des signaux du spectre de l'*exo*-triméthylstannyl-2 norbornane par Doddrell, Kitching, Kuivila et coll. [4].

En effet, dans le produit deutérié que nous avons obtenu, le carbone 3 résonne à 34.7 ppm ($^1J(\text{CD})$ 20 Hz) et le carbone 4 à 37.7 ppm. Cette attribution est d'ailleurs confirmée, à l'effet isotopique près, sur le produit hydrogéné en utilisant les techniques d'"off-resonance": les déplacements chimiques obser-

vés pour ces deux carbones sont alors respectivement de 35.1 et de 37.8 ppm. Il s'ensuit que la courbe de Karplus relative à ${}^3J({}^{119}\text{Sn}{}^{13}\text{C})$ publiée par les auteurs précités est sensiblement modifiée: pour un angle dièdre de 120° la constante de couplage ${}^3J(\text{SnC})$ est égale à 13 Hz au lieu de 23 Hz *. Si cette modification n'altère pas de façon dramatique l'allure générale de la courbe, cet incident montre clairement les limites de la méthode: en effet, en plus de l'observation souvent délicate des satellites dus à ${}^{117}\text{Sn}$ et ${}^{119}\text{Sn}$ en RMN du ${}^{13}\text{C}$, il est impératif que l'attribution des carbones significatifs soit effectuée de façon non ambiguë.

La position de l'atome d'étain étant connue, il importait maintenant de déterminer la position du deutérium, ce qui a pu être réalisé grâce à la spectrométrie de masse. En effet, après perte d'un radical méthyle, l'ion stannique se fragmente en donnant Me_2SnD^+ ($m/e = 152$ pour ${}^{120}\text{Sn}$) préférentiellement à Me_2SnH^+ ($m/e = 151$ pour ${}^{120}\text{Sn}$); ceci implique, comme nous l'avons vu plus haut, que le deutérium et l'étain soient en position *syn*, donc que le deutérium soit essentiellement en position *exo* (cf. partie expérimentale).

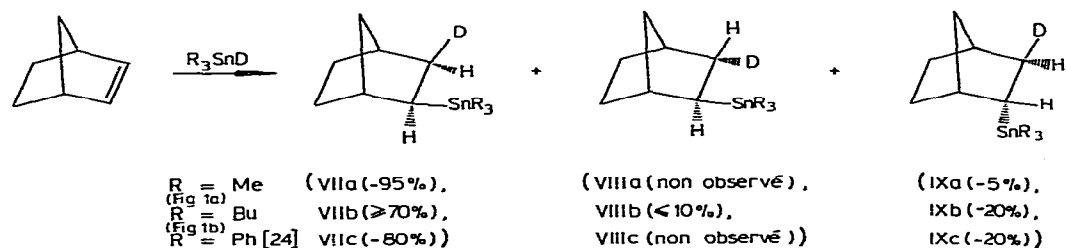


Ce résultat implique que le transfert de deutérium sur le radical initial intervient surtout par la face *exo* bien que celle-ci soit encombrée par le groupe triméthylstannyle.

A ce stade, on sait donc que l'adduit de *syn*-addition *exo* est majoritaire (VIIa), mais il n'est pas possible d'exclure l'existence d'autres isomères tels que VIIIa et IXa.

Nous avons donc enregistré le spectre RMN ${}^{119}\text{Sn}$ du mélange de ces adduits sachant que VIIa est le produit majoritaire et que si VIIIa intervient, son déplacement chimique est très proche de celui de VIIa (la perturbation étant l'effet isotopique du deutérium en β , suivant sa position).

De plus nous rapportons les spectres RMN ${}^{119}\text{Sn}$ de l'homologue tributylstannique dont un certain nombre de caractéristiques complémentaires sont données en partie expérimentale, et de l'homologue triphénylstannique (cf. Tableau 1).



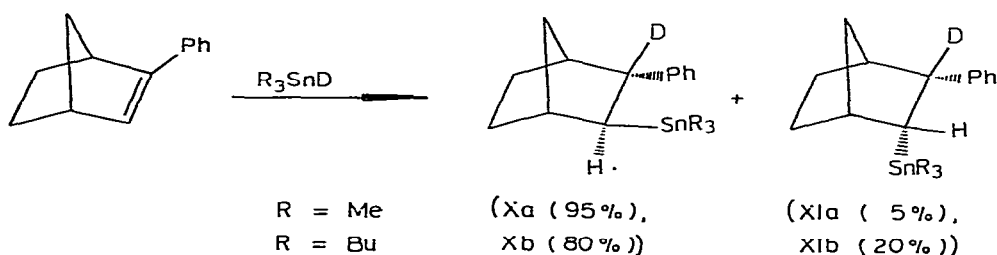
* Les mêmes techniques d'attribution ayant été utilisées pour l'*endo*-triméthylstannyl-2 norbornane, il est à craindre que la valeur de 22 Hz rapportée pour $\theta = 120^\circ$ doive être modifiée dans le même sens.

Les déplacements chimiques de ^{119}Sn , les constantes de couplage $^3J(\text{SnD})$ sont rapportés dans le Tableau 1, et les rendements sont évalués par intégration des signaux. Notons que la non observation des signaux correspondant à VIIIa et VIIIc n'implique pas forcément leur absence: s'ils existent en faible quantité (moins de 5%) le triplet qui leur correspond peut être complètement masqué par les signaux relatifs à VIIa et VIIc (cf. Fig. 1).

Les résultats enregistrés montrent que le déplacement chimique de l'étain n'est pas un paramètre suffisant pour différencier un dérivé présentant le groupe triorganostannyle en position *endo*, de son isomère *exo*, car si pour les composés triméthylstanniques VIIa (*exo*) et IXa (*endo*), on retrouve la séquence observée par Kennedy dans les triméthylstannyl-5 norbornènes-2 [25], cette observation n'est pas généralisable au cas des dérivés tributyl ou triphénylstanniques (VIIIb, c et IXb, c) pour lesquels l'isomère *endo* résonne à plus haute fréquence que l'isomère *exo*. Cette observation souligne une fois de plus l'importance de l'accessibilité aux constantes de couplage $^3J(\text{SnD})$ qui prennent des valeurs voisines de 16 Hz pour un angle dièdre de 0° et des valeurs de 5 à 6 Hz pour un angle dièdre de 120° .

(2) Deutériostannation du phényl 2-norbornène-2

Les deutériures de triméthylétain et de tributylétain ont été additionnés au phényl-2 norbornène pour conduire aux adduits Xa, b et XIa, b selon le schéma réactionnel suivant:



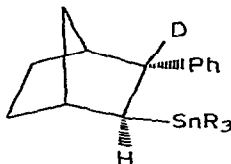
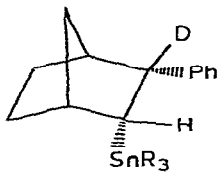
Ces produits avaient été initialement préparés pour obtenir des modèles dans lesquels la structure des adduits pouvait être théoriquement obtenue en RMN du ^{13}C , notamment grâce à l'observation de $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ au niveau du carbone aromatique quaternaire. En fait, au moins sur les produits majoritaires, ce carbone n'est pas déplacé vers les hautes fréquences comme on aurait pu l'escompter, et le fait qu'il soit imbriqué dans le massif des carbones aromatiques interdit toute observation sérieuse de $^3J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$. Aussi, nous avons été amenés à faire les attributions de structure sur la base du spectre RMN de ^{119}Sn de ces produits (cf. Tableau 1) par analogie avec les résultats enregistrés en série non phénylée. On remarque que les déplacements chimiques sont fortement perturbés par la présence du phényle et de plus, on note pour les constantes de couplage $^3J(\text{SnD})$ un écart sensible par rapport aux valeurs attendues pour des angles dièdres de 0 et 120° . Ces variations sont certainement dues à des déformations du squelette du norbornane [26] et on conçoit aisément que celles-ci soient beaucoup plus importantes pour les composés XIa et XIb (où la position éclipsée des groupes phényle et trialkylstannyle est très défavorable) que pour les composés Xa et Xb.

TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES RMN ^{119}Sn À 33.54 MHz DE COMPOSÉS ORGANOSTANNIQUES β -DEUTÉRÉS (solvant = C_6D_6)

Composés (conformation privilégiée)	No.	δ (^{119}Sn) (ppm)	$ ^3J(\text{SnD}) $ (Hz)	Angle dièdre Sn—C—C—D approximatif
	Id ($\Sigma = \text{Ph}, \text{R} = \text{Me}$)	-5.2	18.5	180°
	IIIId ($\Sigma = \text{COOMe}, \text{R} = \text{Bu}$)	-13.0	15.2	180°
	IIId ($\Sigma = \text{Ph}, \text{R} = \text{Me}$)	-3.4	2.15	60°
	IVId ($\Sigma = \text{COOMe}, \text{R} = \text{Bu}$)	-15.5	<2	60°
	V ($\text{R} = \text{Bu}$)	-21.3	20.5	180°
	VI ($\text{R} = \text{Me}$)	-9.1	21.3	180°
	VIIa ($\text{R} = \text{Me}$)	+3.3	16.8	0°
	VIIb ($\text{R} = \text{Bu}$)	-13.5	15.0	0°
	VIIc ($\text{R} = \text{Ph}$)	-103.8	17.7	0°
	VIIIb ($\text{R} = \text{Bu}$)	-13.6	5.4	120°
	IXa ($\text{R} = \text{Me}$)	-0.5	5.9	120°
	IXb ($\text{R} = \text{Bu}$)	-12.4	5.0	120°
	IXc ($\text{R} = \text{Ph}$)	-96.8	6.1	120°

TABLEAU 1 (continué)

Composés (conformation privilégiée)	No.	δ (^{119}Sn) (ppm)	$ ^3J(\text{SnD}) $ (Hz)	Angle dièdre Sn—C—C—D approximatif
	Xa (R = Me)	+4.9	15.6	0°
	Xb (R = Bu)	-11.1	13.5	0°
	XIa (R = Me)	-16.5	9.5	120°
	XIb (R = Bu)	-26.4	6.9	120°

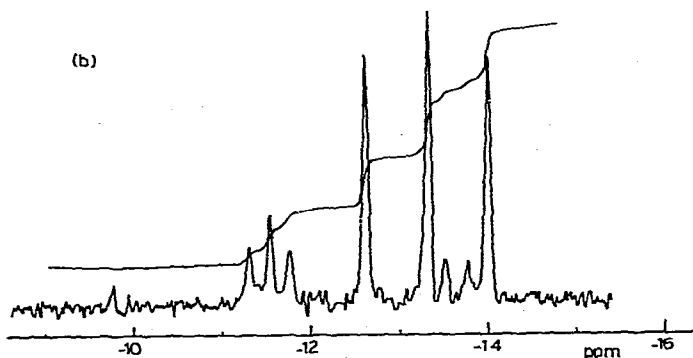
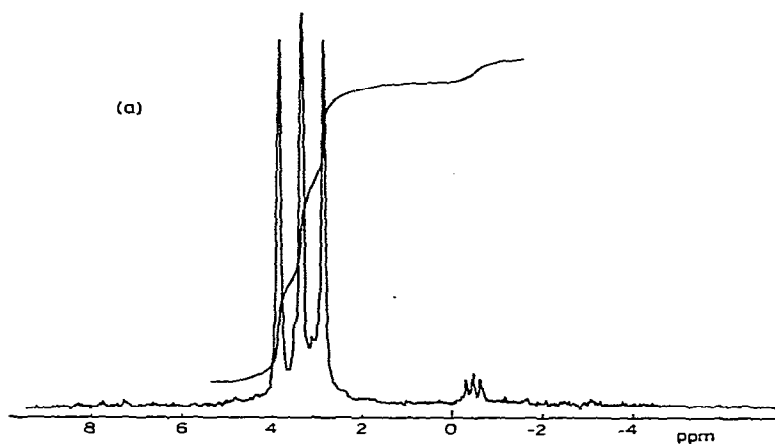


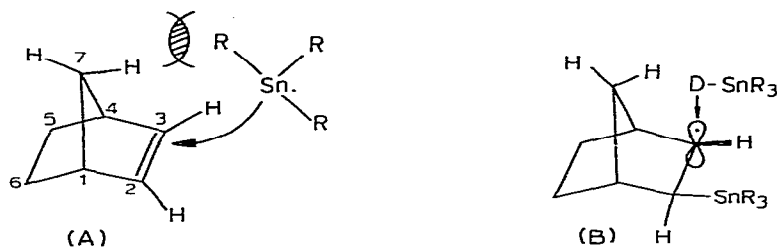
Fig. 1. Spectres RMN ^{119}Sn des produits de deutériostannation du norbornène. (a): Addition de Me_3SnD au norbornène. (b): Addition de Bu_3SnD au norbornène (spectre enregistré en "résolution améliorée").

Notons par ailleurs que les informations structurales relatives aux produits Xa, b et XIa, b apportées par RMN ^1H ou ^{13}C , chromatographie et spectrométrie de masse sont compatibles avec les structures proposées* (cf. partie expérimentale).

(3) Justification des bilans de deutériostannation des norbornènes

La deutériostannation radicalaire des norbornènes fait intervenir deux étapes: l'addition du radical triorganostannyle puis le transfert de deutérium. Au vu des résultats ci-dessus, il apparaît clairement que l'attaque du radical triorganostannyle se fait très préférentiellement en *exo*, toutefois, on remarque que l'attaque *endo* intervient davantage lorsque les groupes liés à l'étain deviennent plus encombrants (95% d'attaque *exo* pour R = Me contre 80% pour R = Bu ou Ph).

Ce résultat peut s'interpréter en considérant que: (1) la face *exo* du norbornène ou du phényl-2 norbornène est globalement plus dégagée que la face *endo*, ce qui justifie l'entrée préférentielle par la face *exo*; et (2) lors de l'entrée des groupes organostanniques volumineux les substituants portés par l'étain interfèrent avec un hydrogène en 7; il en résulte une légère diminution du taux d'entrée *exo* au profit de l'entrée *endo* (schéma A).



Une fois le radical triorganostannyl-2 norbornyle-3 obtenu, si le groupe triorganostannyle est en position *exo* (schéma B), la réaction de transfert de deutérium intervient de façon préférentielle par la face *exo* qui demeure la plus accessible; le taux de transfert par la face *endo* reste toujours faible.

Dans le cas où le groupe triorganostannyle est entré par la face *endo*, les encombrements respectifs des deux faces n'autorisent plus alors que le transfert de deutérium par la face *exo*.

En résumé, la stéréochimie de deutériostannation du norbornène et du phényl-2 norbornène est totalement contrôlée par des facteurs stériques. Elle procède par une *syn*-addition *exo* préférentielle (70 à 95%) perturbée par des processus d'*anti*-addition.

V. Variations de $^3J(\text{SnD})$ en fonction de l'angle dièdre: mise en évidence d'une relation de type Karplus

Depuis les travaux originaux de Karplus prévoyant les variations des constantes de couplage $^3J(\text{HH})$, $^3J(\text{HF})$ et $^3J(\text{FF})$ en fonction de l'angle dièdre [3],

* Les configurations XIa et XIb sont attribuées sur la base des bilans stéréochimiques observés en série non phénylée. Les spectres de masse présentent par ailleurs les fragments Me_2SnPh^+ ou PhSnH_2^+ en accord avec une position *syn* des groupes phényle et trialkylstannyle, mais ne permettent pas de conclure définitivement à la position *endo* de ces deux substituants.

de nombreux autres cas ont été étudiés. C'est ainsi que des relations de "type Karplus" ont été obtenues pour les variations de $^3J(\text{CH})$ ou de $^3J(\text{CC})$ dans des enchaînements carbonés [27–29], pour $^3J(\text{PP})$ dans les diphosphines [30] ou $^3J(\text{HH})$ dans des enchaînements H—Si—C—H [31] ou encore $^3J(\text{SnC})$ dans les composés organostanniques [4].

De telles relations s'avèrent extrêmement précieuses pour l'attribution des structures moléculaires en particulier lorsqu'il s'agit de composés diastéréoisomères.

Dans le cas qui nous concerne, malgré l'absence de points expérimentaux pour des angles dièdres de 30, 90 ou 150°, il est néanmoins possible d'établir l'allure générale de la courbe (Fig. 2) et de calculer approximativement "l'équation de Karplus" dans la mesure où l'on admet que les valeurs observées pour $^3J(\text{SnD})$ sont positives: $^3J(\text{SnD}) = 9 \cos 2\theta - 3 \cos \theta + 8.5$.

Pour le tracé de cette courbe, nous n'avons pas considéré les points correspondant aux esters III d et IV d, les fonctions esters ayant tendance à diminuer la valeur des couplages comme en série éthylénique [2]. De plus, les composés XI a et XI b, pour lesquels l'éclipsage de groupes encombrants entraîne certainement une déformation du squelette n'ont pas été pris en compte.

Quoiqu'il en soit, l'existence d'une telle relation autorise dès à présent des études stéréochimiques rapides en série organostannique dans la mesure où l'introduction de deutérium dans la molécule est souvent une opération facile à réaliser. Les valeurs données par l'équation n'ont qu'un caractère indicatif car les constantes de couplage augmentent légèrement lorsqu'on passe du dérivé

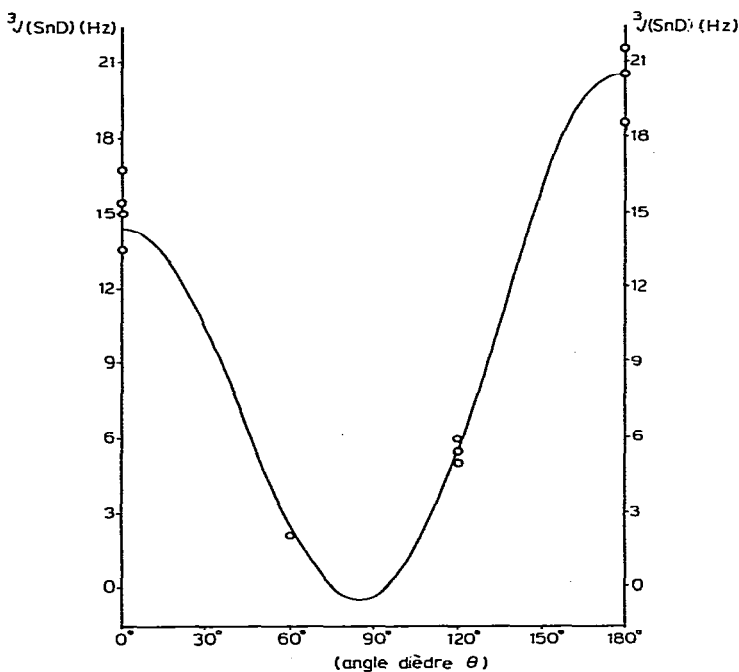


Fig. 2. Variations de $^3J(\text{SnD})$ en fonction de l'angle dièdre θ dans les hydrocarbures organostanniques.

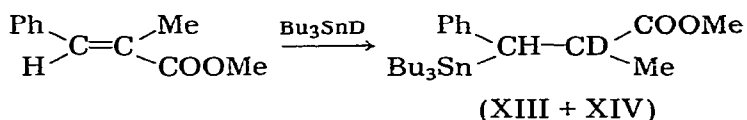
tributylstannique au dérivé triméthylstannique puis triphénylstannique (cf. par exemple VIIa, b, c ou IXa, b, c); elles permettront cependant dans tous les cas un choix immédiat entre des angles dièdres de 60 et de 180° ou entre des angles dièdres de 0 et 120°, situations rencontrées le plus souvent en stéréochimie.

VI. Utilisation du paramètre $^3J(\text{SnD})$ en chimie organostannique: limites de la méthode

L'utilisation du paramètre $^3J(\text{SnD})$ comme critère d'attribution s'avère très prometteuse; nous avons aussi souhaité explorer les limites d'utilisation de cette méthode. Celles-ci sont de deux types: soit les conformations privilégiées ne sont pas suffisamment bien définies, soit la relaxation quadripolaire du deutérium contrarie l'observation du triplet.

Nous avons rencontré le premier cas en examinant le spectre du produit de deutériostannation du phényl-1 cyclopentène (composé XII: $\delta(^{119}\text{Sn}) -20.1$ ppm; $^3J(\text{SnD})$ 8 Hz): la configuration *Z* ou *E* ne peut être établie avec certitude du fait d'une trop grande mobilité du squelette cyclopentanique* [32].

Le deuxième cas, qui semble être relativement rare, a été rencontré lors de l'étude de la deutériostannation du *E*- α -méthylcinnamate de méthyle:



Dans cette réaction, contrairement à des résultats rapportés récemment [17], nous avons observé deux diastéréoisomères β -stanniques (XIII: $\delta -6.2$ ppm; 80% et XIV: $\delta -6.8$ ppm; 20%), mais l'observation des constantes de couplage $^3J(\text{SnD})$ n'est pas possible lorsqu'on opère en solution à 30% dans C_6D_6 , à température ambiante. L'utilisation des méthodes habituelles tendant à diminuer la viscosité du milieu pour éviter une relaxation quadripolaire efficace du deutérium [33-35] n'a pas été poussée à son terme, mais un premier essai effectué à 333 K en solution à 10% dans C_6D_6 permet d'observer $^3J(\text{SnD})$ 4.1 Hz pour le composé XIII.

Conclusion

La mise en évidence d'une relation de type Karplus pour $^3J(\text{SnD})$ en RMN de ^{119}Sn , associée à la facilité d'observation de ces constantes de couplage dans la majorité des cas, font de ce paramètre un critère de choix pour les études stéréochimiques relatives aux dérivés organostanniques.

Cette utilisation particulière de la RMN de ^{119}Sn qui permet en général d'identifier des diastéréoisomères organostanniques et d'établir des bilans stéréochimiques avec précision même au sein de mélanges complexes, devrait supplanter dans de nombreux cas l'utilisation des constantes de couplage $^3J(\text{Sn}^{13}\text{C})$. En

* Le spectre de masse de XII est compatible avec une configuration *Z* sur la base des arguments avancés plus haut.

effet, ces dernières sont souvent difficilement observables sur le spectre RMN du ^{13}C et nécessitent par ailleurs une attribution non ambiguë des carbones significatifs.

Partie expérimentale

I. RMN du proton et du carbone-13

Les spectres RMN du proton sont enregistrés à 60 MHz en solvant CCl_4 ou C_6D_6 sur un appareil Perkin—Elmer R12. Ceux du carbone-13 sont enregistrés en solvant CDCl_3 ou C_6D_6 sur un appareil Bruker WP 60 fonctionnant à 15.08 MHz et équipé d'un ordinateur Nicolet BNC 12 à mémoire 4 K programme, 8 K acquisition. Dans les deux cas les déplacements chimiques sont rapportés par rapport au tétraméthylsilane utilisé en référence interne.

II. RMN de l'étain-119

Les spectres sont enregistrés à 33.54 MHz sur un appareil Bruker WH 90, fonctionnant en transformée de Fourier et équipé d'un ordinateur Nicolet BNC 12.

Les enregistrements sont effectués selon la technique "gated decoupling pulse modulated interrupted proton band decoupling" afin de supprimer l'effet NOE [36]; la durée d'impulsion radio-fréquence utilisée est de $8 \mu\text{s}$ ($\alpha 90^\circ$) et le temps de répétition de 10 s.

Quand les constantes de couplage doivent être mesurées avec précision, les spectres sont réalisés avec une largeur spectrale de 600 Hz ce qui correspond à une résolution du spectre transformé de 0.14 Hz/point.

Les spectres présentant de faibles constantes de couplage ou des signaux imbriqués sont traités par un programme d'amélioration de résolution [37].

Sauf mention contraire précisée dans le texte, les spectres sont enregistrés en solvant C_6D_6 avec des concentrations de l'ordre de 40% en dérivé organostannique. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthyl-étain utilisé en référence externe (en solution dans le C_6D_6) et exprimés négativement lorsqu'on se déplace vers les basses fréquences.

III. Analyse chromatographique et spectrométrie de masse

Les analyses chromatographiques de routine sont effectuées sur un appareil Intersmat IGC 120 FL en utilisant les colonnes suivantes avec un débit d'azote de 20 ml/mn: Colonne A: 10% UCCW 982 sur Chromosorb W (aw DMCS) 100—120 2 m \times 1/8ème de pouce. Colonne B: 10% Carbowax 20 M sur Chromosorb W (aw DMCS) 100—120 2 m \times 1/8ème de pouce.

Lorsqu'on opère en couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse, on utilise un chromatographe Pye—Unicam série 204 équipé des colonnes A ou B et couplé à un spectromètre VG micromass 70—70 F (double focalisation) fonctionnant à 70 eV. Le gaz vecteur utilisé est alors l'hélium.

Dans tout ce qui suit, pour la description des spectres de masse les fragments stanniques sont donnés pour l'isotope 120 de l'étain et les abondances relatives sont mentionnées entre parenthèses après chaque valeur de m/e (on ne mentionne les pics $<10\%$ que s'ils sont significatifs et on effectue les corrections

dues au carbone-13 ainsi qu'aux isotopes minoritaires lorsque les motifs isotopiques de ces fragments sont imbriqués).

Pour les fragments organiques, les intensités rapportées correspondent à l'observation directe sur le spectre: en conséquence pour chiffrer l'abondance relative de tous les ions, quelle que soit leur nature (organique ou organostannique), il suffit de diviser les valeurs rapportées pour les fragments organiques par 3.02 pour tenir compte des abondances respectives de ^{12}C (98.89%) et de ^{120}Sn (32.75%).

IV. Matières premières organostanniques

Les matières premières organostanniques nécessitées par cette étude ont été les deutériures organostanniques. Ceux-ci sont préparés par les méthodes conventionnelles: le deutériure de tributylétain par deutériolyse du chlorure de tributylstannylmagnésium [38], le deutériure de triméthylétain par réaction d'échange entre le bromure de triméthylétain et le deutériure de tributylétain [39], enfin le deutériure de triphénylétain par réduction du chlorure de triphénylétain à l'aide de LiAlD_4 [40].

V. Cycloaddition de l' α -deutério- β triméthylstannylstyrène avec le diméthyl-2,3 butadiène

Après préparation de l' α -deutério- β triméthylstannylstyrène de façon conventionnelle [41–43], ce dernier (mélange $Z/E = 25/75$) est chauffé en tube scellé à 180°C pendant 63 h en présence d'un léger excès de diméthyl-2,3 butadiène. On obtient ainsi avec un rendement de l'ordre de 50%, évalué par chromatographie en phase gazeuse (colonne A, 180°C), les adduits Id et IId élués dans cet ordre. A la substitution isotopique près, ces adduits sont identiques aux adduits I et II dont les caractéristiques RMN ^1H et ^{13}C ainsi que les spectres de masse ont déjà été décrits de façon détaillée [5].

VI. Cycloaddition de l' α -deutério- β tributylstannylacrylate de méthyle avec le diméthyl-2,3 butadiène

Après avoir synthétisé l' α -deutério- β tributylstannylacrylate de méthyle par deutériostannation radicalaire du propiolate de méthyle [11,41], ce composé ($Z/E = 65/35$, évaluation par RMN du proton et CPV, colonne B, 200°C) est mis à réagir sur un léger excès de diméthyl-2,3 butadiène en tube scellé à 140°C pendant 63 h. Le rendement en adduits de Diels–Alder IIIId et IVd est évalué à 65% par chromatographie en phase gazeuse (colonne A, 230°C). Les caractéristiques spectrales (RMN ^1H et ^{13}C) sont conformes aux structures attendues pour IIIId et IVd [5].

VII. Deutériostannation du phénylcyclohexène

(a) Obtention du deutério-1 phényl-1 tributylstannyl-2 cyclohexane (V)

On traite sous argon un équivalent de phényl-1 cyclohexène (0.63 g, 4 mmol) par deux équivalents de deutériure de tributylétain (2.32 g, 8 mmol) soit en opérant à 40°C sous irradiation UV (lampe HPK 125, 16 h d'irradiation dans un tube en pyrex), soit en initiant la réaction avec de l'AIBN (15 h à 80°C) ou bien encore en portant les réactifs à 180°C pendant 64 h. Dans tous les cas la RMN de ^{119}Sn et la chromatographie en phase gazeuse (colonne A, 230°C) ne

rèvelent la présence qu'à d'un seul adduit mais avec de faibles rendements (10, 8 et 25% respectivement).

L'identité du produit V (Eb 160°C/0.1 mmHg) a toutefois pu être établie sur la base de quelques caractéristiques spectrales:

RMN ¹H: un massif à 7.05 ppm ayant l'aspect d'un singulet (5H); un massif complexe entre 2.2 et 0.3 ppm (36H).

RMN ¹³C: $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm): 147.4 ($^3J(\text{SnC})$ 10 Hz); 128.6; 127.2; 126.3; 46.9 ($^1J(\text{CD})$ 18.8 Hz); 38.5; 32.3; massif complexe entre 31 et 27 ppm du fait de la présence d'un peu de Bu₃SnD et de Bu₆Sn₂; 26.1; 13.9; 10.6 ($^1J(^{117,119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ 286/299 Hz).

Spectre de masse de V (couplage CPV/masse). Fragments organostanniques: $m/e = 394$ (100); 338 (18); 291 (12); 282 (~8); 280 (~7); 235 (19), absence totale de $m/e = 236$, une fois effectuée la correction relative au ¹³C; 197 (10); 179 (~37), absence de $m/e = 180$; 177 (25); 121 (~30); 120 (~7). Fragments organiques significatifs: $m/e = 92$ (28) et $m/e = 91$ (47).

Notons que le tétrabutylétain, dans des conditions opératoires analogues, donne un ion de masse $m/e = 235$ dont l'intensité n'excède pas celle de Bu₃Sn⁺ ($m/e = 291$) duquel il dérive.

(b) Obtention du deutério-1 phényl-1 triméthylstannyl-2 cyclohexane (VI)

Ce composé est obtenu par irradiation UV (60 h d'irradiation dans les conditions habituelles) d'un mélange équimoléculaire (10 mmol) de deutériure de triméthylétain et de phényl-1 cyclohexène. Le rendement en adduit V est évalué à 60% par chromatographie en phase gazeuse (colonne A, 180°C).

Spectre de masse de VI (couplage CPV/masse). Fragments organostanniques: $m/e = 310$ (92); 227 (19); 165 (85); 152 (10); 151 (33); 150 (12); 135 (29); 121 (9); 120 (7). Fragments organiques significatifs: 160 (15); 158 (14); 115 (11); 92 (61); 91 (100); 82 (16).

VIII. Deutériostannation du norbornène-2

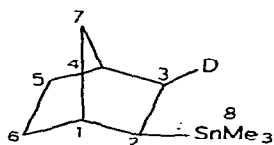
(a) Obtention des triméthylstannyl-norbornanes

On irradie 16 h à 45°C un mélange constitué de 0.8 g de norbornène et de 1.5 g de deutériure de triméthylétain à l'aide d'une lampe HPK 125, les réactifs étant placés sous argon dans un tube en pyrex.

La RMN du proton montre la disparition quasi totale des hydrogènes éthyléniques et la distillation du mélange permet d'isoler 1.5 g de triméthylstannyl-norbornanes (Eb 60°C/10 mmHg, Rdt. 75%).

La RMN du ¹³C permet une identification du composé majoritaire (~95%) à l'*exo*-triméthylstannyl-2 norbornane (VIIa), quelques signaux de faible intensité étant attribués au dérivé *endo*- IXa notamment le signal apparaissant à -10.4 ppm [4].

Notre attribution du spectre RMN ¹³C pour VIIa est la suivante:



$\delta(\text{C}(1))$: 40.5 ppm;	$^2J(\text{SnC})$ 9 Hz;
$\delta(\text{C}(2))$: 27.6 ppm;	$^1J(\text{SnC})$ 385/404 Hz;
$\delta(\text{C}(3))$: 34.7 ppm;	$^1J(\text{CD})$ 20 Hz;
$\delta(\text{C}(4))$: 37.7 ppm;	$^3J(\text{SnC})$ 13 Hz;
$\delta(\text{C}(5))$: 29.7 ppm;	$^4J(\text{SnC})$ non observé;
$\delta(\text{C}(6))$: 34.2 ppm;	$^3J(\text{SnC})$ 67 Hz;
$\delta(\text{C}(7))$: 38.8 ppm;	$^3J(\text{SnC})$ non observé;
$\delta(\text{C}(8))$: -10.9 ppm;	$^1J(\text{SnC})$ 293/306 Hz.

Spectre de masse (introduction directe). Fragments organostanniques: $m/e = 246$ (41); 165 (98); 152 (26); 151 (19); 150 (12); 135 (23); 121 (8); 120 (4). Fragments organiques significatifs: $m/e = 96$ (100); 68 (18); 67 (15).

(b) Obtention des tributylstannylnorbornanes

Un mélange équimoléculaire (10 mmol) de norbornène (0.94 g) et de deutériure de tributylétain (2.92 g) est placé sous irradiation UV, dans les conditions habituelles, pendant 16 h. On évalue le rendement de la réaction à 72% par intégration des signaux dus aux hydrogènes tête de pont en RMN du proton (δ 2.7 ppm pour le norbornène; δ 2.2 ppm pour les adduits) (Eb 125°C/0.01 mmHg).

Spectre de masse (introduction directe). Fragments organostanniques: $m/e = 330$ (52); 291 (40); 274 (56); 236 (~22); 235 (~59); 218 (~60); 216 (~20); 180 (~33); 179 (~68); 177 (~32); 121 (59); 120 (16). Fragments organiques significatifs: $m/e = 96$ (100); 68 (23); 67 (18).

La fragmentation du tétrabutylétain ayant montré que l'ion Bu_3Sn^+ ($m/e = 291$) conduit à l'ion $\text{Bu}_2\text{Sn}^+\text{H}$ ($m/e = 235$) avec une intensité sensiblement égale, la contribution de $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{D})\text{SnBu}_2^+$ à l'ion Bu_2SnH^+ est donc de l'ordre de 30%. Ceci signifie que $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{D})\text{SnBu}_2^+$ donne environ 55% de Bu_2SnD^+ et 45% de Bu_2SnH^+ . Ce résultat est en faveur d'un produit majoritaire où l'atome métallique et le deutérium sont en position *syn*, et ce d'autant plus que dans les trialkylstannylnorbornanes *exo*, l'hydrogène en 7 est géométriquement en position favorable pour participer au réarrangement et donner R_2SnH^+ au lieu de R_2SnD^+ (cf. Spectre de masse des triméthylstannylnorbornanes).

IX. Deutériostannation du phényl-2 norbornène-2

Comme pour l'obtention des produits VII et IX, la deutériostannation est effectuée sur des mélanges équimoléculaires de phényl-2 norbornène-2 et de deutériure organostannique (10 mmol).

Les rendements en adduits sont évalués à 90% en série triméthylstannique (Xa et XIa) et à 62% en série tributylstannique (Xb et XIb; dans ce dernier cas, il s'agit de produit distillé Eb 160°C/10⁻³ mmHg).

(a) RMN ¹H

Composés Xa et XIa: massif de 7 à 7.2 ppm (5 H); massif de 2.2 à 2.5 ppm (2H); massif de 0.8 à 0.19 ppm (7H); 2 singulets avec leurs satellites dus à ¹¹⁷Sn et ¹¹⁹Sn (9H), le premier à 0.03 ppm (Xa ~95%, ²J(SnH) 48–50 Hz), le second à 0.22 ppm (XIa ~5%, ²J(SnH) 45–47 Hz). Composés Xb et XIb: massif de 6.9 à 7.2 ppm (5 H); massif de 2.2 à 2.4 ppm (2 H); massif de 0.3 à 2 ppm (34 H).

(b) RMN ¹³C

Dans le spectre du mélange des composés Xb et XIb, les carbones de Xb (composé majoritaire) apparaissent comme suit: $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm): 128.1 (2C); 127.8 (3C); 125.5; 44.3; 43 (¹J(CD) 18 Hz); 41.7; 40.9; 34.2; 31.5; 29.1 (3C: ²J(SnC) 21 Hz); 27.3 (3C: ³J(SnC) 57 Hz); 22.5; 13.4 (3C) et 8.4 (3C: ¹J-(^{117,119}Sn¹³C) 286/302 Hz).

En ce qui concerne XIb, les recouvrements de signaux ne permettent pas de donner une telle liste; certains signaux apparaissent dans des zones dégagées et

peuvent néanmoins être attribués à ce composé: $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) 49.3 (1C); 47.9 (1C); 47.4 (1C); 10.3 (3C).

(c) Chromatographie et spectres de masse

Xa et XIa sont séparés sur la colonne A à 170°C et élués dans cet ordre mais on note la présence d'un troisième adduit (XIa') de temps d'éluion intermédiaire. Les proportions relatives de Xa, XI'a et XIa sont de 95, 1 et 4%.

En ce qui concerne Xb et XIb la séparation est toujours effectuée avec la colonne A, mais à 230°C; Xb élué en tête constitue 80% du mélange.

Spectres de masse (couplage CPV/masse): Xa: Fragments stanniques: $m/e = 337$ (1); 322 (32); 227 (0.5); 165 (100); 152 (21); 151 (5); 150 (9); 135 (20); 121 (4); 120 (6). Fragments organiques significatifs: $m/e = 172$ (32); 170 (10); 142 (18); 130 (13); 129 (15); 116 (10); 92 (36); 91 (38); 68 (13); 67 (25).

XIa: Fragments stanniques: $m/e = 337$ (2); 322 (76); 227 (6); 165 (100); 152 (7); 151 (10); 150 (10); 135 (23). Fragments organiques significatifs: $m/e = 172$ (28); 170 (13); 144 (10); 142 (23); 130 (14); 129 (18); 116 (10); 92 (55); 91 (67); 68 (32); 67 (42).

XI'a*: Fragments stanniques: $m/e = 322$ (75); 227 (32); 165 (100); 152 (10); 151 (6); 150 (13); 135 (28). Fragments organiques significatifs: $m/e = 172$ (27); 170 (7); 144 (12); 142 (14); 130 (14); 129 (16); 116 (10); 92 (46); 91 (52); 68 (21); 67 (24).

Xb: Fragments stanniques: $m/e = 406$ (43); 350 (2.6); 294 (2); 292 (6); 291 (34); 236 (100); 235 (46); 197 (6); 180 (90); 179 (67); 178 (13); 177 (11); 124 (10); 123 (12); 121 (54); 120 (16). Fragments organiques significatifs: $m/e = 172$ (33); 142 (13); 130 (13); 129 (14); 92 (63); 91 (75); 68 (21); 67 (49).

XIb **: Fragments organostanniques: $m/e = 406$ (100); 350 (16); 294 (11); 292 (7); 291 (43); 236 (77); 235 (54); 199 (13); 197 (33); 180 (76); 179 (74); 177 (11); 124 (10); 123 (11); 121 (58); 120 (21). Fragments organiques significatifs: $m/e = 172$ (32); 142 (16); 130 (14); 129 (15); 92 (60); 91 (69); 68 (31); 67 (54).

X. Deutériostannation du phényl-1 cyclopentène

Le composé XII (Eb 150°C/0.01 mmHg) est obtenu avec un rendement de 65% en irradiant dans les conditions habituelles (16 h, 45°C) un mélange équimoléculaire de phényl-1 cyclopentène et de deutériure de tributylétain (10 mmol).

Le spectre RMN du proton est conforme à la structure attendue: une raie élargie à 7.1 ppm (5H) et un massif complexe de 0.3 à 2.3 ppm (~34H).

Le chromatogramme (colonne A, 210°C) présente essentiellement un pic (composé XII ~98%), mais ce dernier est précédé d'un faible signal relatif à un composé XII bis isomère de XII comme le prouvent les spectres de masse ***:

XII: Fragments stanniques: $m/e = 380$ (100); 324 (17); 291 (7); 268 (3);

* Le spectre de XI'a est certainement perturbé du fait qu'il est élué très près de Xa.

** Le spectre de XIb est certainement perturbé du fait qu'il est élué très près de Xb.

*** Etant donné la proximité des pics relatifs à XII et XII bis et leurs proportions relatives, il n'est pas exclu que le spectre de XII bis soit sensiblement perturbé.

266 (18); 236 (2); 235 (18); 199 (11); 197 (20); 180 (5); 179 (53); 177 (13); 123 (13); 121 (66); 120 (35). Fragments organiques significatifs: $m/e = 146$ (16); 144 (38); 143 (35); 129 (6); 128 (13); 92 (34); 91 (67); 68 (12).

XII bis: Fragments stanniques: $m/e = 380$ (100); 324 (35); 291 (13); 268 (8); 266 (26); 236 (23); 235 (44); 199 (7); 197 (21); 180 (40); 179 (74); 178 (16); 177 (30); 124 (6); 123 (15); 122 (8); 121 (57); 120 (19). Fragments organiques significatifs: $m/e = 146$ (18); 145 (14); 144 (57); 143 (43); 129 (20); 128 (15); 92 (21); 91 (56).

XI. Deutériostannation du *E*- α -méthylcinnamate de méthyle

L' α -méthylcinnamate de méthyle est préparé par estérification de l'acide correspondant. Il n'est obtenu que dans la configuration *E* comme le prouvent la chromatographie en phase gazeuse (1 seul pic lorsqu'on opère avec la colonne B à 180°C) et la RMN du proton.

RMN 1H

Doublet à 2.05 ppm (3H, $^4J(HH)$ 1.3 Hz), singulet à 3.68 ppm (3H), raie élargie à 7.20 ppm (5H), massif étroit entre 7.45 et 7.60 ppm (1H).

La deutériostannation par Bu_3SnD est effectuée à 80°C sur 10 mmol en utilisant des quantités stoechiométriques des deux réactifs. L'initiateur radicalaire (AIBN) est additionné en plusieurs fois jusqu'à disparition totale de Bu_3SnD , vérifiée par spectrographie infrarouge. Le rendement en adduits XIII et XIV est alors de 72%, le produit XIII étant majoritaire (~80%).

RMN 1H

1 massif complexe de 0.5 à 2 ppm (30H), 1 massif complexe de 6.6 à 7.3 ppm (5H), 2 singulets (3H) à 3.32 ppm (XIII) et 3.62 ppm (XIV), 2 raies élargies (1H) à 2.55 ppm (XIV) et 2.72 ppm (XIII).

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Monsieur le Professeur M. Pereyre et au Docteur A. Rahm pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail. Ils expriment leur plus vive reconnaissance au Docteur G. Bourgeois ainsi qu'à Mademoiselle F. Benoist et Madame C. Vitry (CESAMO) pour l'enregistrement des spectres de masse et remercient la Société Schering-France pour la fourniture gracieuse de matières premières organostanniques.

Bibliographie

- 1 (a) J.P. Quintard, M. Degeuil-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 J.P. Quintard, M. Degeuil-Castaing, G. Dumartin, B. Barbe et M. Petraud, *J. Organometal. Chem.*, 234 (1982) 27.
- 3 M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 4 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.
- 5 A. Rahm et M. Degeuil-Castaing, *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Chem.*, 12 (1982) 243.
- 6 H. Günther et G. Jikeli, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 599.
- 7 J.C. Lahournere, Thèse Bordeaux, 1973.

- 8 W. Kitching, D. Doddrell et J.B. Grutzner, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) C5.
- 9 T.I. Moder, C.C.K. Hsu et F.R. Jensen, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 1008.
- 10 J.A. Hirsch, *Topics in Stereochemistry*, Interscience, New-York, 1967, p. 199.
- 11 J.P. Quintard et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 75.
- 12 G. Dumartin, J.P. Quintard et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 185 (1980) C34.
- 13 S. Kikkawa, M. Nomura et K. Hosoya, *Nippon Kagaku Kaishi*, (1973) 1130.
- 14 J.P. Quintard et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 284 (1977) 937.
- 15 H.G. Kuivila et P.P. Patnode, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 145.
- 16 H.G. Kuivila, P.L. Maxfield, K.H. Tsai et J.E. Dixon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 104.
- 17 J.C. Podesta, A.B. Chopa et A.D. Ayala, *J. Organometal. Chem.*, 212 (1981) 163.
- 18 A. Rahm, M. Degueil-Castaing et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 232 (1982) C29.
- 19 (a) S. Boue, M. Gielen et J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 77 (1968) 43; (b) M. Gielen et G. Mayence, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 281.
- 20 D.R. Dimmel, C.A. Wilkie et P.J. Lamothe, *Org. Mass. Spectr.*, 10 (1975) 18.
- 21 H.G. Kuivila et R. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5616.
- 22 J.P. Quintard et M. Pereyre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 1950.
- 23 R.D. Bach, J.W. Holubka et T.H. Taafee, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 35.
- 24 J. Grimeau et A. Rahm, *Communication privée*.
- 25 J.D. Kennedy, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 311.
- 26 C. Altona et M. Sundaralingam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1995.
- 27 F.W. Wehrli et T. Wirthlin, *Interpretation of ¹³C NMR spectra*, Heyden and Son Ltd, (2^{ème} édition, 1978, p. 56-59.
- 28 M. Barfield, I. Burfitt et D. Doddrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2631.
- 29 M. Barfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1.
- 30 R. Couffignal, H.B. Kagan, F. Mathey, O. Samuel et C. Santini, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 291 (1980) 29.
- 31 R. Carleer et M.J.O. Anteunis, *Org. Magn. Resonance*, 12 (1979) 673.
- 32 B. Fuchs dans E.L. Eliel et N.L. Allinger, (Réd.), *Topics in Stereochemistry*, vol. 10, 1978, p. 1 à 94.
- 33 C. Brevard, J.P. Kintzinger et J.M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 1193.
- 34 C. Brevard et J.M. Lehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4987.
- 35 D.A. Dougherty, K. Mislow, J.F. Blount, J.B. Wooten et J. Jacobus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6149.
- 36 R. Freeman, H.D.W. Hill et R. Kaptein, *J. Magn. Resonance*, 7 (1972) 327.
- 37 B. Clin, J. De Bony, P. Lalanne, J. Biais et B. Lemanceau, *J. Magn. Resonance*, 33 (1979) 457.
- 38 J.C. Lahournere et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C3.
- 39 A.K. Sawyer et J.E. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 438.
- 40 H.G. Kuivila et O.F. Beumel Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1246.
- 41 (a) A.J. Leusink, H.A. Budding et J.W. Marsman, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 285; (b) A.J. Leusink et H.A. Budding, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 533.
- 42 R. Fosty, M. Gielen, M. Pereyre et J.P. Quintard, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 85 (1976) 523.
- 43 J.P. Quintard et M. Pereyre, *J. Label. Compounds Radiopharm.*, 14 (1978) 653.