

## STABILITE CONFIGURATIONNELLE DES ORGANOETAINS POSSEDANT UNE LIAISON Sn—S

M. LEQUAN et R.M. LEQUAN

*Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P. et M. Curie 75231 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 17 juin 1981)

### Summary

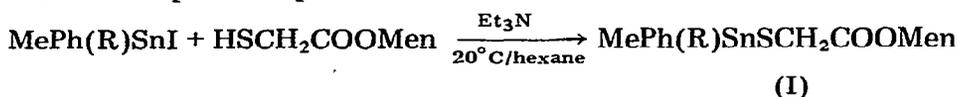
Configurational stability of organotin compounds with an Sn—S bond has been investigated. This stability is weak and decreases when one of the substituents is replaced by a halogen atom.

### Résumé

La stabilité configurationnelle des composés organostanniques possédant une liaison Sn—S a été étudiée. Cette stabilité est faible et se trouve encore diminuée par la présence d'un halogène sur l'atome d'étain.

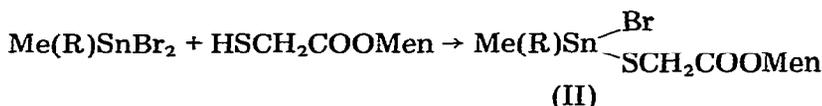
Nous avons récemment utilisé le groupe thioglycolate de menthyle, SCH<sub>2</sub>COO·Men, comme groupe partant dans la synthèse asymétrique d'organoétains [1]. Il est intéressant de savoir si les composés chiraux de l'étain possédant une liaison Sn\*—SR\* offrent la possibilité d'être séparés en deux diastéréoisomères. Pour cela nous avons examiné, dans le présent travail, la stabilité configurationnelle de deux types de composés possédant tous deux une liaison Sn—S: les *S*-[(méthyl phényl alkyl)stannyl]thioglycolate de menthyle (IA, alkyle = *i*-propyle; IB, alkyle = *t*-butyle) et les complexes solides pentacoordinés, le *S*-[(méthyl phényl bromo)stannyl] thioglycolate de menthyle (IIA) et le *S*-[(méthyl *t*-butyl bromo)stannyl] thioglycolate de menthyle (IIB).

Les composés IA et IB ont été obtenus par réaction du (–)-thioglycolate de menthyle sur l'iodo méthyl phényl alkyl étain à température ambiante dans l'hexane en présence d'une quantité stoechiométrique de triéthylamine jouant le rôle de capteur de protons.



(Men = menthyle; IA, R = *i*-propyle; IB, R = *t*-butyle)

Les composés IIA et IIB ont été préparés par substitution sélective d'un halogène du dérivé dihalogéné correspondant par le thioglycolate de méthyle dans les mêmes conditions que précédemment.



(IIA, R = phényle; IIB, R = *t*-butyle)

Les spectres IR de ces composés montrent clairement que les premiers possèdent une structure tétraédrique alors que les seconds ont une structure pentacoordinée bipyramidale due à la complexation interne de l'étain par le carbonyle. Une telle structure a été signalée dans le cas des dialkyl dithioglycolate étain [2,3]. En effet les composés I ont en IR une bande  $\nu(\text{CO})$  libre à  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , alors que les composés II présentent une absorption à  $1670 \text{ cm}^{-1}$  environ. Ce déplacement de  $50 \text{ cm}^{-1}$  vers les grandes longueurs d'onde montre que le carbonyle est lié à l'étain [4].

Ces deux familles de composés présentent en RMN un dédoublement du signal  $\text{CH}_3\text{-Sn}$  ce qui permet de mesurer leur stabilité configurationnelle en observant la coalescence de ces signaux par variation de la température.

Pour le composé IA, l'élévation de la température jusqu'à  $105^\circ\text{C}$  n'a pas provoqué de coalescence des signaux méthyles, IA étant en solution dans le toluène à  $1.9 \text{ M}$ . Nous n'avons observé qu'un simple rapprochement de ces signaux. Par contre, en liquide pur les signaux méthyles coalescent aux environs de  $154^\circ\text{C}$ . Cette coalescence est due à l'échange du groupe thioglycolate avec inversion de la stéréochimie de l'atome de métal, on peut estimer cette vitesse d'échange à environ deux fois par seconde [7] la valeur de  $\Delta\nu$  a été déterminée à  $110^\circ\text{C}$ , la trop grande viscosité du produit ne permettant pas une mesure à température plus basse.

$$k_{\text{IA}}^{154^\circ} = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} = 1.8 \text{ s}^{-1} \quad (\Delta\nu = 0.8 \text{ Hz})$$

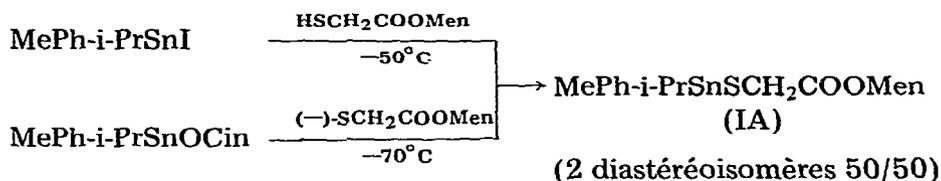
Cet échange est relativement lent par rapport à l'échelle de temps de la RMN comparé à l'échange plus rapide observé par Taddei [5] pour  $\text{Sn-OCH}_3$ . Ceci explique la persistance du couplage à longue distance de  $^{117}\text{Sn}$  et  $^{119}\text{Sn}$  avec les protons méthyléniques du thioglycolate  $\text{SnSCH}_2$  à la température de coalescence des méthyles.



Toutefois l'échange du groupe SR demeure un processus rapide et expérimentalement, il n'a pas été possible d'enrichir le mélange en l'un des diastéréoisomères.

En effet, nous avons, d'une part, effectué la synthèse de IA à basse température ( $-50^\circ\text{C}$ ) et d'autre part, fait réagir l'anion  $(-)\text{-SCH}_2\text{COOMe}$  en attaque nucléophile sur un atome d'étain porteur d'un groupe cinchoninate (cin) comme inducteur partant. Nous avons montré par ailleurs [6] que le groupe

cinchoninate est considéré comme étant le meilleur inducteur que nous avons trouvé dans la synthèse asymétrique des organoétains. Dans les deux expériences, nous avons obtenu un mélange des diastéréoisomères en quantités égales.



La position de l'équilibre est proche de 50/50. Une solution de IA refroidie à  $-40^\circ\text{C}$  montre que cet équilibre n'est pas déplacé.

Nous avons cherché à déterminer la température de coalescence et à mesurer la vitesse d'échange des composés IIA et IIB soigneusement recristallisés. Les spectres effectués à 60 MHz dans le toluène à la concentration de 0.4 M montrent une coalescence des signaux méthyles respectivement à  $+21^\circ\text{C}$  et à  $-31^\circ\text{C}$  ce qui correspond à une vitesse d'échange  $k_{\text{IIA}}^{21} = 14 \text{ s}^{-1}$  et  $k_{\text{IIB}}^{-31} = 5 \text{ s}^{-1}$ .

Cet échange extrêmement rapide provient d'un échange halogène-halogène.

Nous avons observé aussi que pour le composé IIA la température de coalescence ne varie pratiquement pas avec la dilution (1; 0.5; 0.25 M), ces résultats laissent supposer un échange d'halogène par un processus ionique.

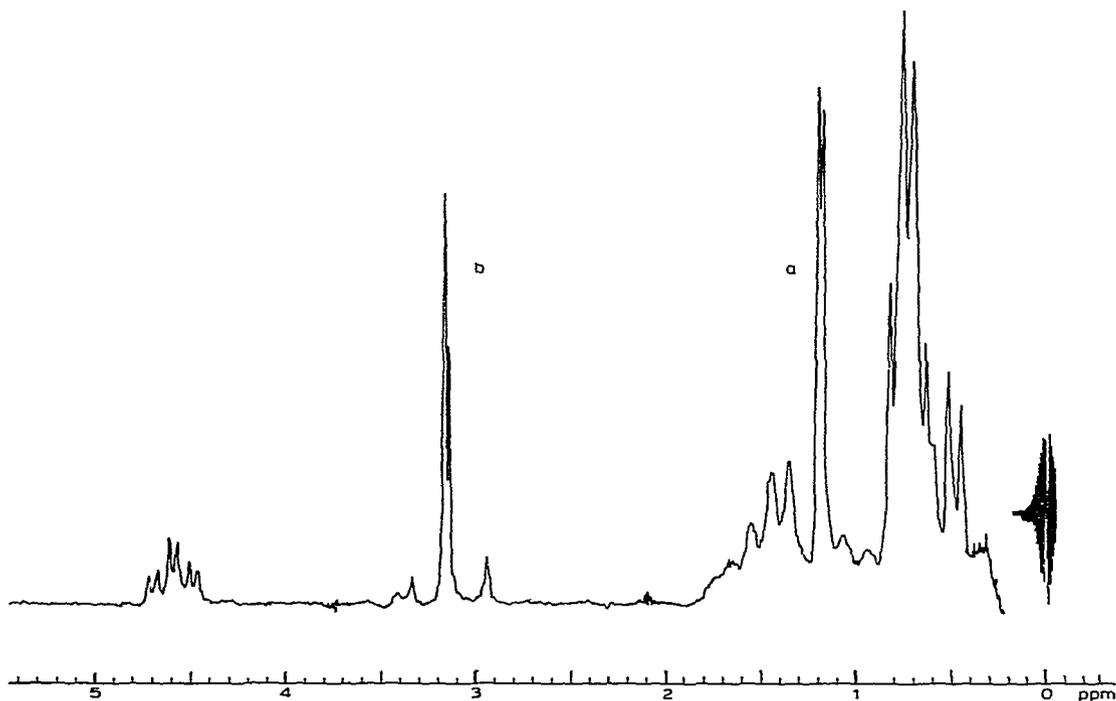


Fig. 1. MePhBrSnSCH<sub>2</sub>COOMen 1 M/toluène à 10°C. (a) dedoublement de CH<sub>3</sub>Sn; (b), inéquivalence des protons de SnSCH<sub>2</sub>.

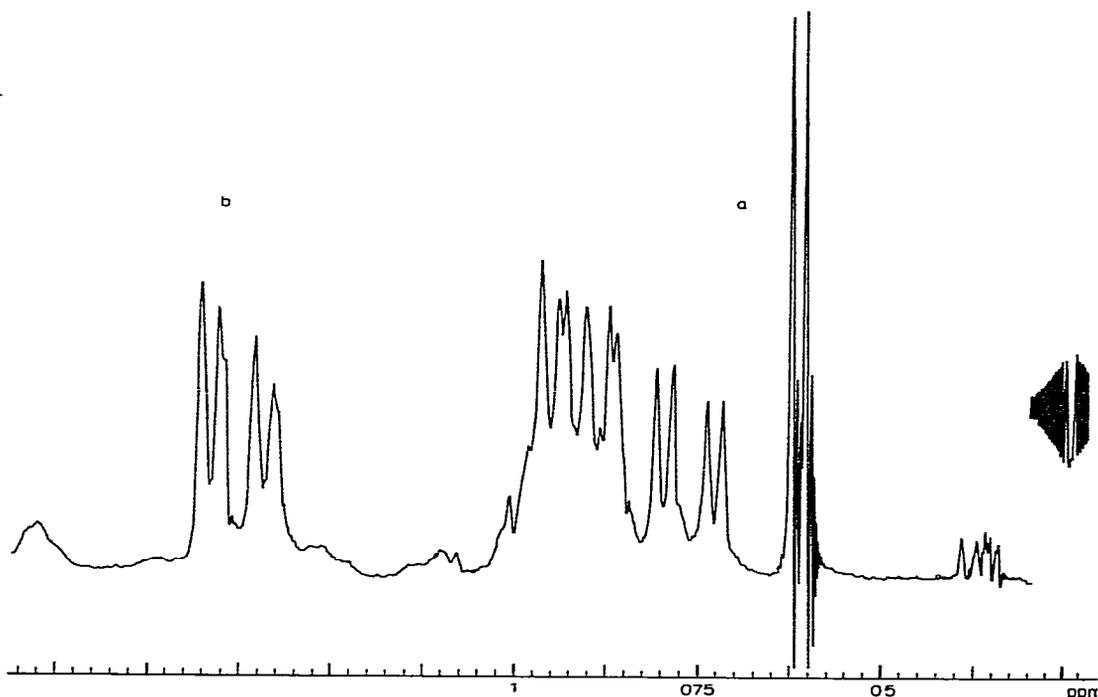
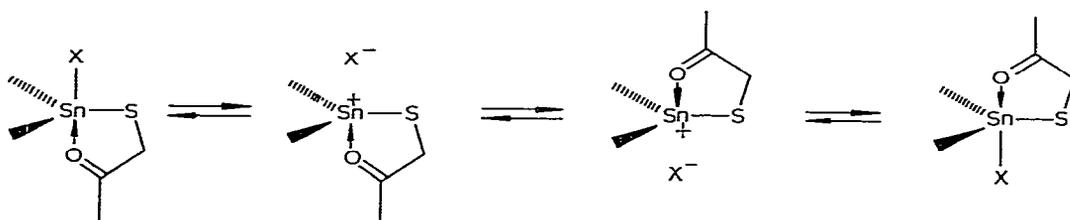
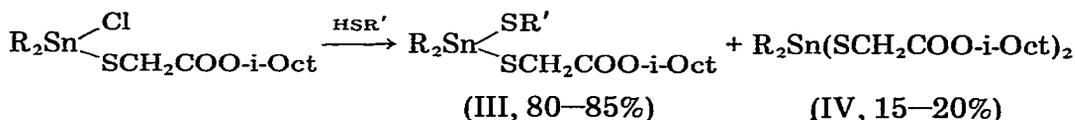


Fig. 2. MePh-i-PrSnSCH<sub>2</sub>COOMen 0.5 M/CCl<sub>4</sub> à température ordinaire, (a) dedoublement de CH<sub>3</sub>Sn; (b) inéquivalence des méthyles de i-propyle.



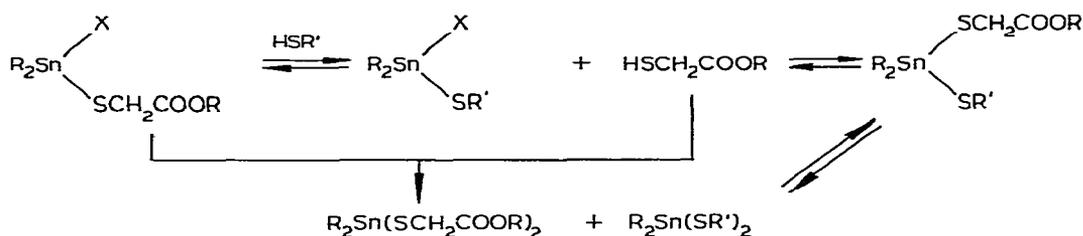
On conçoit que dans un tel système l'échange rapide d'halogène conduisant à la racémisation est accompagné d'un échange beaucoup plus lent de Sn—S examiné précédemment. Ce dernier phénomène peut être mis en évidence chimiquement dans l'expérience suivante:



(IVA: R = CH<sub>3</sub>, R' = SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>; IVB: R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' = SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, SC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)

Cette réaction de substitution conduit, curieusement à côté du produit attendu III, à la formation du dérivé dithioglycolate dont le taux peut être estimé à 15–20% d'après l'intensité du signal Sn—S—CH<sub>2</sub> en RMN. La formation du dithioglycolate est la conséquence d'un échange de groupe thioglyco-

late qui s'effectue simultanément avec la réaction de substitution de l'halogène.



En conclusion de cette étude, il semble que les organoétains possédant une liaison Sn—S, tout en étant relativement plus stables que leurs homologues Sn—O, se prêtent à un échange du groupe thiol. Cet échange peut s'effectuer avec rétention de la configuration, phénomène non observable dans le cas présent par RMN, mais aussi avec inversion de la configuration. Les complexes bromés pentacoordinés sont configurationnellement moins stables que les tétraorganoétains à structure tétraédrique. Il est peu probable d'espérer, dans les conditions normales de leur utilisation, effectuer des enrichissements diastéréoisomériques de ces composés, surtout en solution.

### Partie expérimentale

Les spectres IR et RMN ont été enregistrés sur les appareils Perkin—Elmer 225 à réseaux et Varian A60 et XL100.

#### Préparation du (—)-thioglycolate de menthyle

Le mélange de 29 g (0.315 mol) d'acide thioglycolique, 50 g (0.320 mol) de (—)-menthol et 300 mg d'acide paratoluène sulfonique (PTS) dans 120 cm<sup>3</sup> de toluène, est distillé rapidement jusqu'à l'obtention de 50 cm<sup>3</sup> d'azéotrope eau-toluène. On sèche le distillat par CaCl<sub>2</sub> et on recycle le toluène. Au bout de trois fois on ajoute encore 100 mg de PTS et on continue la distillation azéotropique 3 ou 4 fois. Puis on distille à sec, sous 25 torr, sans neutralisation; l'huile restante est rectifiée sous 0.5 torr. Eb. 105°C/0.5 mmHg. Le produit est stable s'il est maintenu à -30°C.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -69^{\circ}.1$  (42.8 mg/100 cm<sup>3</sup> EtOH).

#### Préparation de IA et IB

Dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, on mélange  $4 \times 10^{-2}$  mol d'halogéno trialkyl étain avec  $4 \times 10^{-2}$  mol de (—)-thioglycolate de menthyle dans 80 cm<sup>3</sup> d'hexane. On ajoute à température ambiante une solution de  $4 \times 10^{-2}$  mol de triéthylamine diluée dans 30 cm<sup>3</sup> d'hexane. La réaction est légèrement exothermique, le sel d'ammonium précipite au fur et à mesure de l'addition. La réaction est laissée sous agitation 0.5 h puis le précipité est séparé par filtration. La solution organique est évaporée à sec. On termine l'opération par une évaporation sous 10<sup>-2</sup> torr à 50°C pendant 15 min. On obtient une huile pratiquement pure qui ne peut pas être distillée.

#### Préparation de IIA et IIB

La synthèse, identique à la précédente utilise un dihalogéno dialkyl étain

TABLEAU 1  
 CARACTERISTIQUES IR ET RMN ( $\delta$  EN ppm,  $J$  EN Hz)

	MePh-i-PrSnS (IA)	MePh-t-BuSnS (IB)	MePhBrSnS (IIA)	Me-t-BuBrSnS (IIB)
$\delta(\text{CH}_3)$	0.56 (CCl <sub>4</sub> ) 0.585	0.6 (CCl <sub>4</sub> )	1.18 (Toluène)	1.03 (Toluène)
$J(\text{SnCH}_3)$	49.5 52	48	—	57 59
$\delta(\text{SCH}_2)$	3.07	3.10	3.16	3.30
$J(\text{SnSCH}_2)$	35.7 37.2	35	40	34.5
$\delta(\text{t-Bu})$	—	1.26	—	1.43
$J(\text{Sn-t-Bu})$	—	80 84	—	115 121
$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	1720 (liq. pur ou CHCl <sub>3</sub> )	1720 (liq. pur ou CHCl <sub>3</sub> )	1665 (CHCl <sub>3</sub> )	1670 (CHCl <sub>3</sub> )

avec la quantité stoechiométrique 1/1 de thioglycolate de menthyle et d'amine. Les produits sont recristallisés dans le pentane à chaud. IIA: F, 68°C; IIB: F 106°C. Analyse de IIA. Trouvé: C, 43.87; H, 5.48; Br, 15.36; O, 6.19; S, 5.77. C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>2</sub>SSn calc.: C, 43.93; H, 5.59; Br, 15.41; O, 6.16; S, 5.97%.

## Bibliographie

- 1 M. Lequan et R.M. Lequan, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) C99.
- 2 C.H. Stapfer et R.H. Herber, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 425.
- 3 R.C. Poller et J.N.R. Ruddick, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 87.
- 4 M. Lequan, Y. Besace et R.C. Poller, *Eur. Polym. J.*, 16 (1980) 1109.
- 5 N. Folli, D. Iarossi, F. Taddei, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1973) 1284.
- 6 M. Lequan et R.M. Lequan, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1323.
- 7 J.A. Pople, W.G. Schneider et H.J. Bernstein, *High resolution NMR*, McGraw-Hill, New York, 1959.