

DETERMINATION DE LA PURETE ENANTIOMERIQUE D'UN CARBURE ORGANOSTANNIQUE AU MOYEN DE LA RMN :
UTILISATION DES COMPLEXES D'EUROPIUM DE COMPOSES ORGANOSTANNIQUES FONCTIONNELS

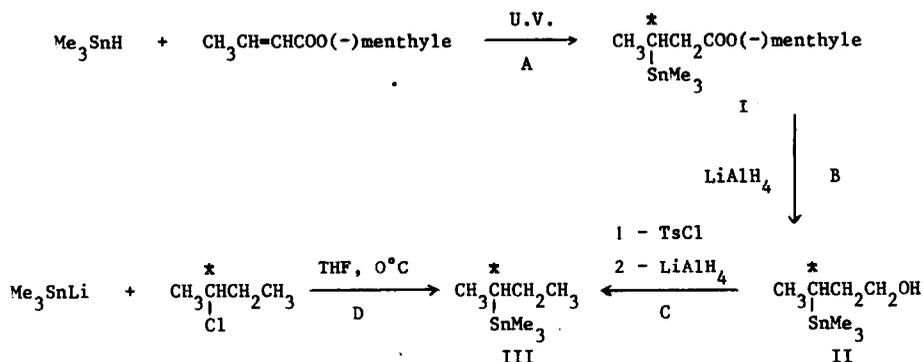
Alain Rahm et Michel Pereyre

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des composés organiques du silicium et de l'étain, associé au C.N.R.S. ; Université de Bordeaux - 33 - TALENCE - (France)

(Received in France 1 March 1973; received in UK for publication 8 March 1973)

Lors d'un précédent travail, nous avons obtenu un composé organostannique chiral, le tributylstannyl-2 butane (I), mais sans avoir pu apprécier sa pureté énantiomérique si ce n'est par une méthode de corrélation empirique (2).

Nous rapportons ici l'obtention du triméthylstannyl-2 butane chiral III par des voies identiques, ainsi que la première détermination expérimentale de sa pureté énantiomérique :



Compte-tenu du fait que les réactions B et C respectent le centre asymétrique, l'étude RMN à 60 MHz de I et II à l'aide des chélates d'europium permet de déterminer de façon précise le pouvoir rotatoire maximum de III et en même temps d'évaluer le taux de synthèse asymétrique de A ainsi que la stéréospécificité de D.

1 - Etude de I en présence de tris(dipivaloylméthanatoeuropium) $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

(concentrations respectives : I = 0,40 mole.l⁻¹ ; chélate = 0,16 mole.l⁻¹ ;
T = 38°C ; solvant CS₂).

Chaque diastéréoisomère laisse apparaître un singulet distinct (3) pour le groupe Me₃Sn (δ_{moyen} par rapport au TMS : 16 Hz ; Δδ = 5,2 Hz) qu'il est possible d'intégrer ; on détermine ainsi le taux de synthèse asymétrique de la réaction A : 20,7%.

2 - Etude de II en présence du chélate chiral, tris(trifluoroacétylcamphorato-europium) Eu(TFA cam)₃ (4) (concentrations respectives : II = 0,07 mole.l⁻¹; chélate = 0,05 mole.l⁻¹ ; T = 0°C ; solvant CS₂).

Dans ces conditions, par suite de la formation de deux types de complexes diastéréoisomères, on observe des singulets distincts pour les groupes Me₃Sn ; on peut les intégrer aisément (δ_{moyen} par rapport au TMS : 39 Hz ; $\Delta\delta = 5$ Hz (5)) et déterminer ainsi une pureté énantiomérique égale à 20,9%.

Cette étude indique que la pureté énantiomérique de III, issu de la réaction C, peut être considérée égale à 20,8%. Le pouvoir rotatoire mesuré (après purification par CPV) étant de $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -5^{\circ}16$ (c = 8,40 ; C₆H₆), on peut calculer un pouvoir rotatoire maximum, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} \text{ max} = -24^{\circ}8$ (6). Ce résultat tend à montrer que la méthode de DAVIS et JENSEN donne une valeur en excès d'environ 30% (2). D'autre part, ce même carbure organostannique, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -2^{\circ}49$ (c = 7,74 ; C₆H₆), a pu être obtenu par la réaction D, à partir d'un chlorure de butyle secondaire de pureté énantiomérique égale à 9,9% (7). Aux erreurs expérimentales près, on peut en conclure que la substitution D, qui se produit avec inversion de configuration (8), est pratiquement stéréospécifique.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur GUETTÉ (Collège de France, Paris) pour ses très fructueuses suggestions ainsi que Monsieur PETRAUD (Bordeaux) qui a bien voulu effectuer les analyses RMN.

REFERENCES ET NOTES

- 1 - A. RAHM, M. PEREYRE, J. VALADE et R. CALAS, C.R.Acad.Sc. Paris, Ser.C, 273, 518, (1971).
- 2 - D.D. DAVIS et F.R. JENSEN, J.Org.Chem., 35, 3410, (1970).
- 3 - En l'absence de chélate d'euporium, il ne nous a pas été possible d'obtenir deux signaux distincts.
- 4 - V. SCHURIG, Tetrahedron Letters, 3297, (1971).
- 5 - A 38°C, $\Delta\delta = 0,9$ Hz, et l'intégration donne un résultat similaire ; il faut signaler d'autre part, que l'étude de l'alcool II racémique, tant à 38°C qu'à 0°C, indique bien deux singulets d'intensités égales.
- 6 - On peut évaluer, d'une manière générale, les différentes erreurs de mesures à $\pm 3\%$ du pouvoir rotatoire maximum rapporté. Le pouvoir rotatoire maximum de l'alcool II aurait pu être déterminé de la même façon ; en fait, nous avons seulement analysé par RMN le produit brut de la réaction B.
- 7 - B.A. CHAUDRI, D.G. GOODWIN, H.R. HUDSON, J.Chem.Soc., B, 1290, (1970).
- 8 - D.D. DAVIS et C.E. GRAY, J.Org.Chem., 35, 1303, (1970).