

Preliminary communication

Sur la formation de composés organostanniques à liaison Sn—Mg

JEAN-CLAUDE LAHOURNÈRE et JACQUES VALADE

Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux - 33 - Talence (France)

(Reçu le 21 janvier 1970)

Nous avons précédemment mis en évidence dans la série des composés organiques du germanium, la formation de dérivés à liaison Ge—Mg, par action de réactifs de Grignard encombrés stériquement sur le tétrachlorure de germanium¹. L'existence de telles espèces a été démontrée sans ambiguïté, en particulier par isolement, après deutériolyse, de deutériure organogermanié, selon:



Nous avons développé le mode d'obtention et l'étude des propriétés de tels composés dont la grande réactivité présente un intérêt considérable en synthèse organo-métallique.

En série organostannique, notre attention a été attirée par une méthode décrite par Creemers, Noltes et Van der Kerk^{2,3}, qui ont rapporté la préparation de composés à liaison Sn—Mg par action de l'hydrure de triphénylétain sur le bromure d'éthylmagnésium. Seuls, cependant, les dérivés triphénylstanniques ont été obtenus par cette voie. Beaucoup plus récemment, Ashby a signalé dans une revue⁴, des résultats non publiés, selon lesquels il aurait obtenu un dérivé trialkoilstannique à liaison Sn—Mg par action de l'hydrure de tributylétain sur le bromure de n-butylmagnésium.

Nous avons tenté de reproduire les résultats décrits par Ashby, mais, malgré nos efforts et quelles que soient les conditions expérimentales utilisées, nous n'avons pas observé de réaction entre l'hydrure de tributylétain et le bromure de n-butylmagnésium. Compte tenu de nos essais antérieurs, nous avons repris systématiquement l'étude de l'action des hydrures trialkoilstanniques sur les réactifs de Grignard.

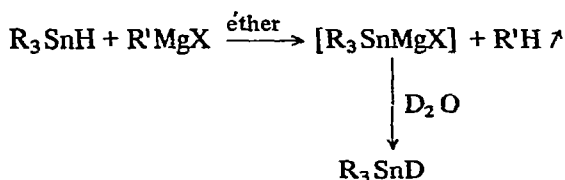
Les réactifs de Grignard tels que le bromure d'éthylmagnésium, le chlorure de n-butylmagnésium, le bromure de n-butylmagnésium, le chlorure d'isobutylmagnésium, le chlorure de néopentylmagnésium ne nous ont pas permis d'obtenir des composés à liaison Sn—Mg. En effet, la deutériolyse du mélange réactionnel n'entraîne pas la formation de deutériure organostannique.

Par contre, l'action des réactifs de Grignard encombrés stériquement tels que le chlorure d'isopropylmagnésium, le bromure d'isopropylmagnésium, le chlorure de s-butyl-

magnésium, le chlorure de *t*-butylmagnésium, le chlorure de cyclohexylmagnésium sur les hydrures trialkoilstanniques, conduit à un dégagement gazeux que l'on identifie à l'alcane correspondant au groupe organique du réactif de Grignard. Après deutériolyse du mélange réactionnel, on isole du deutériure de tributylétain, à côté de faibles quantités d'hexabutyl-diétain, avec des rendements satisfaisants, comme le montre le tableau suivant:

R'MgX	<i>i</i> -PrMgCl	<i>s</i> -BuMgCl	C ₆ H ₁₁ MgCl	<i>t</i> -BuMgCl
Rendement en R ₃ SnD	73%	68%	70%	66%

Nos résultats correspondent au schéma réactionnel ci-dessous:

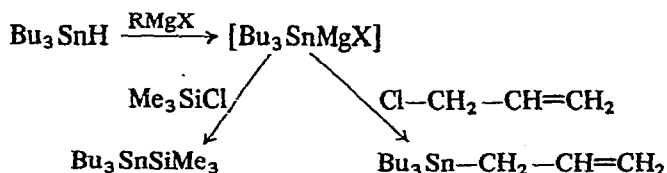


Le deutériure de tributylétain isolé est d'une pureté isotopique excellente du même ordre de grandeur que celle de l'eau lourde utilisée.

Ce résultat implique la disparition complète de l'hydrure organostannique initial: le rendement indiqué est, par conséquent, significatif de la formation du réactif de Grignard organostannique.

Nous avons apporté une preuve supplémentaire de l'existence d'un enchainement Sn—Mg, en faisant réagir l'intermédiaire avec des réactifs halogénés tels que le triméthylchlorosilane et le chlorure d'allyle. On isole les dérivés de condensation attendus avec de bons rendements.

Par exemple, le triméthylsilyltributylétain et l'allyltributylétain sont obtenus, respectivement avec des rendements de 75% et de 73%.



Nous remercions le Docteur Michel Pereyre des discussions critiques dont il nous a fait bénéficier.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.C. Mendelsohn, F. Metras, J.C. Lahournère et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 327.
- 2 H.M.J.C. Creemers, *Ph. D. Thesis*, Utrecht 1967.
- 3 H.M.J.C. Creemers, J.G. Noltes et G.J.M. van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 297.
- 4 E.C. Ashby, *Organometal. Chem. Rev. B*, 5 (1969) 225.