

Preliminary communication

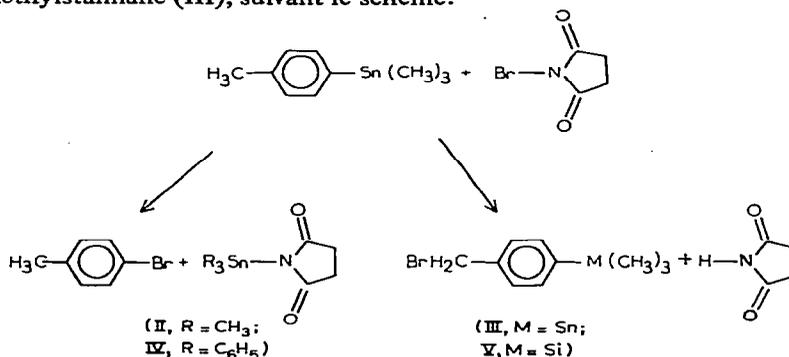
Action de la *N*-bromosuccinimide sur les dérivés organiques de l'étain. IV★

J.C. MAIRE, R. PROSPERINI et J. VAN RIETSCHOTEN

Laboratoire des Organométalliques, Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Marseille-St-Jérôme, 13 - Marseille (13⁰) (France)

(Reçu le 11 décembre 1969)

Une note préliminaire de Pant et Davidson¹ nous incite à publier rapidement des résultats partiels concernant l'action de la *N*-bromosuccinimide (NBS) sur les alcoylarylstannanes. Nous avons trouvés que l'action de la NBS sur le *p*-tolyltriméthylstannane (I) conduit à la *N*-triméthylstannylsuccinimide (NTS) (II) et non à l' α -bromo-*p*-tolyltriméthylstannane (III), suivant le schéma:



La même réaction avec le tétraphénylétain conduit, selon Kupchik et Lanigan² à divers produits de coupure: oxydes de triphénylétain et de diphenylétain et bromobenzène. Ces auteurs avaient suggéré que tous ces produits se formaient par hydrolyse d'un composé intermédiaire instable IV, la triphénylstannylsuccinimide, qu'ils n'avaient pas isolé.

Dans les mêmes conditions, le *p*-tolyltriméthylsilane conduit à la bromation attendue en α du cycle aromatique, en donnant l' α -bromo-*p*-tolyltriméthylsilane³. Ce produit a servi de point de départ pour le synthèse de barbituriques organosiliciés en utilisant la mobilité du brome de V, que l'on faisait réagir sur le malonate d'éthyle, pour obtenir un triméthylsilyl-4-*p*-tolylmalonate d'éthyle qui, avec l'urée, conduisait à un barbiturique. C'est en vue d'étendre cette synthèse à la série organostannique que nous avons étudié l'action de la NBS sur I.

★Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat de recherches avec la D.R.M.E. (654/67).

Le produit II obtenu est un solide cristallisé blanc, stable à l'air, très peu soluble dans les solvants courants, mais suffisamment soluble dans CDCl_3 pour que son spectre de RMN puisse être enregistré. Il apparaît deux signaux: l'un dans la région des méthyles à δ 0.62 (9H) présente deux doubles satellites dus à un couplage étain--proton avec $J(^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ 58 Hz et $J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ 61 Hz; l'autre à δ 2.70 (4H). Ce produit n'est pas la succinimide attendue d'une bromation en α du cycle.

Dans le spectre IR, on n'observe pas de bande à 3080 et 3160 cm^{-1} attribuables à des vibrations N-H. Par contre, dans la zone 1600-1700 cm^{-1} le spectre est semblable à ceux de la succinimide et de la NBS, si ce n'est que la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ passe de 1700 à 1650 cm^{-1} . Enfin, il apparaît des bandes importantes à 785 cm^{-1} , attribuables au groupe méthyle lié à l'étain⁵, et à 550 cm^{-1} attribuable aux vibrations Sn-C^{6,7}. La vibration symétrique d'un groupe méthyle lié à l'étain fait apparaître une bande à 1190 cm^{-1} qui est ici masquée par une vibration du squelette succinimide. Le produit obtenu a donc bien la structure II. L'action de la NBS sur le tétraméthylétain conduit également à II. Nous avons essayé d'utiliser ce produit dans des réactions de synthèses. Par action de l'acide acétique, on obtient très facilement, avec un rendement de 80%, de l'acétate de triméthylétain pratiquement pur. Cette méthode paraît plus rapide que celles antérieurement proposées^{8,9}.

La *N*-triméthylstannylsuccinimide (NTS) pourrait en principe être utilisées pour introduite radicalement le groupe Me_3Sn au même titre que la NBS. Nous étudions actuellement l'action de la NTS sur le crotonate de méthyle. D'autre part, les amines organostanniques du type $\text{R}_3\text{SnNR}'_2$ utilisées de plus en plus en synthèse, en vue de l'obtention de molécules organostanniques fonctionnelles, pourraient peut-être être remplacées par la NTS qui est bien plus aisément accessible. Dans cette optique, l'étude de l'action des halogénoformes est en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

N-Triméthylstannylsuccinimide II: on ajoute lentement 7.65 g (0.030 mole) de triméthyl-*p*-tolylstannane à une solution de 3 g de NBS (0.030 mole) dans 50 ml de CCl_4 en présence de 0.1 g de peroxyde de benzoyle. On chauffe ensuite 2 h au reflux de CCl_4 . Par simple refroidissement, on obtient 6 g de II (rendement \approx 75%), p.f. 148° (*Anal.*: mesurée: C 32.3; H 4.89; N 5.3. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Sn}$ calc.: C 32.0; H 4.9; N 5.3%)

Acétate de triméthylétain: on mélange 2.62 g (0.01 mole) de II et 30 g (0.5 mole) d'acide acétique glacial. On chauffe à l'ébullition. Quand le mélange est limpide, on refroidit et il se dépose 1.8 g (0.08 mole) d'acétate de triméthylétain (rendement 80% p.f. 196-197°. RMN δ 0.38 (9H), $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$; $J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$ 57 Hz; δ 1.75 (3H), CH_3COO .)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B.C. Pant et W.E. Davidson, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) P3.
- 2 E.J. Kupchik et T. Lanigan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 27 (1962) 3661.
- 3 R.G. Severson, R.J. Rosscup, D.R. Lindberg et R.D. Engberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6540.
- 4 L.H. Sommer, G.M. Goldberg, G.H. Barnes et L.S. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1609.
- 5 R. Okawara, D.E. Webster et E.G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3287.
- 6 F.K. Butcher, W. Gerrard, E.F. Mooney, R.G. Rees et H.A. Willis, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 51.
- 7 J.C. Maire et R. Ouaki, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 1150.
- 8 J.G.A. Luijten et G.J.M. van der Kerk, *Investigations in the field of organotin chemistry*, Tin Research Institute, Greenford, Middlesex, 1955, p.94.
- 9 N.N. Zemlyanskii et E.M. Pakov, *Zh. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 291.