

Preliminary communication

SYNTHESE DIRECTE DE COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

P. FOSTEIN et J.C. POMMIER

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)

(Reçu le 20 avril 1976)

Summary

Metallic tin reacts with a variety of organic halides, with or without a second functional group, in HMPA, with cuprous iodide as catalyst to give in good yield the corresponding diorganotin dihalide complexes of HMPA.

These complexes react with Grignard reagents to give tetraorganotins, and with potassium hydroxide to produce the corresponding oxides, which can in turn be readily converted to the free diorganotin dihalides by reaction with hydrogen halides.

La création de la liaison Sn—C est à la base de la chimie organostannique et la méthode la plus simple consiste évidemment dans la réaction de dérivés halogénés avec l'étain métallique, ce qui constitue d'ailleurs la méthode industrielle de fabrication. Il n'est donc pas étonnant que cette synthèse directe ait fait l'objet de très nombreuses publications et brevets et que beaucoup de réactions aient été décrites avec une grande variété de dérivés halogénés. Cependant, elles nécessitent en général une température élevée et dans la plupart des cas l'addition de catalyseurs variés, le plus souvent utilisés en couple. Signalons par exemple le couple dérivé iodé, magnésium [1] auquel est parfois ajouté un alcool ou un éther [2].

D'une manière générale, l'association d'un dérivé ou sel halogéné (iodé dans la plupart des cas) et d'un dérivé organique aminé, phosphoré ou les deux, donne souvent de bons résultats [3].

Dans certains cas, la manipulation est effectuée en présence de solvant et parmi eux l'hexaméthylphosphorotriamide a déjà été utilisé [4]. Il a été également signalé qu'avec des dérivés halogénés très réactifs (bromure d'allyle) la réaction peut être effectuée sans catalyseurs mais seulement en l'absence d'air [5].

Signalons enfin qu'un des inconvénients majeur de ces synthèses est de conduire très généralement à un mélange de dérivés mono-, di- et trialkylés rendant leur séparation nécessaire avant utilisation.

Nous avons mis au point au laboratoire, une réaction simple de dérivés halo-

TABLEAU 1
 REACTIONS DE DIVERS DERIVES HALOGENES AVEC L'ETAIN METALLIQUE EN PRESENCE
 D'HMPT ET D'IODURE DE CUIVRE

RX	Conditions expérimentales ^a	Nature du dérivé	F (°C) ou Eb (°C/mmHg)	X (Trouvé (calc.)) (%)	Rdt. (%)
MeBr	36/20	Me ₂ SnBr ₂ , 2 HMPT	F 141	24 (23.9)	96
MeI	12/20	Me ₂ SnI ₂ , 2 HMPT	solide (décompose à 160°C)	33 (33.3)	70
BuBr	12/80	Bu ₂ SnBr ₂ , 2 HMPT	F 57	20.8 (21.3)	80
BrCH ₂ C≡CH	2/80	(CH ₂ =C≡CH) ₂ SnBr ₂ , 2 HMPT	F 126	22.3 (23.5)	70
BrCH ₂ CO ₂ Et	2/80	(EtO ₂ CCH ₂) ₂ SnBr ₂ , 1.5 HMPT ^b	F 98	22.3	70
BuCl	48/80	Bu ₂ SnCl ₂ , 0.77 HMPT ^a	Eb 130/0.3	16.3	55
C ₆ H ₅ Br	16/80	(C ₆ H ₅) ₂ SnBr ₂	Eb 160/0.1	30.4 (31.6)	75
s-BuBr	12/80	s-Bu ₂ SnBr ₂ , n HMPT			80 ^b
CH ₂ =CHCH ₂ Cl	36/20	(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ SnCl ₂ , n HMPT			70 ^b
CH ₂ CH=CHCH ₂ Cl	36/20	(CH ₂ CH=CHCH ₂) ₂ SnCl ₂ , n HMPT			70 ^b
CH ₂ CHClCH=CH ₂	48/20	(CH ₂ CH=CHCH ₂) ₂ SnCl ₂ , n HMPT			70 ^b
cyclo-C ₆ H ₇ Br	48/80	Pas de réaction			
t-BuCl	48/80	Pas de réaction			

^a La stoechiométrie de l'HMPT est calculée à partir du dosage d'halogène des composés R₂SnX₂, x HMPT et correspond vraisemblablement à des mélanges de dérivés, associés ou non à une ou deux molécules d'HMPT. ^b Le produit obtenu se décompose à la distillation et est utilisé tel quel pour des réactions ultérieures. Le rendement indiqué est celui obtenu par intégration des signaux RMN. ^c Heures/température (°C).

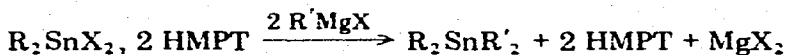
génés avec l'étain métallique, qui semble assez générale et applicable à des dérivés halogénés variés fonctionnels ou non: elle nécessite des températures de réaction faibles, en tous cas inférieures à 100°C, et conduit uniquement à des dérivés dialkylés. Le système que nous proposons utilise simplement l'HMPT comme solvant et l'iodure cuivreux comme catalyseur. Il est quelquefois préférable voire dans certains cas nécessaire, d'ajouter quelques gouttes d'iodure de méthyle dans le but d'amorcer la réaction. Certaines techniques opératoires (manipulations effectuées sous argon, dégazage et séchage de l'HMPT) n'ont pas apporté d'améliorations sensibles au système.

D'une manière générale, le protocole expérimental est le suivant: à 0.05 mole d'étain en poudre est ajouté 0.1 mole de dérivé halogéné, 50 cm³ d'HMPT et 0.1 g d'iodure cuivreux. Le mélange est agité selon un temps et une température variable suivant le dérivé halogéné (Cf. Tableau 1). Si le dérivé formé est un solide, il est séparé par filtration; dans le cas d'un liquide le mélange est soit distillé, soit utilisé tel que pour des réactions ultérieures.

L'examen du Tableau 1 appelle quelques commentaires. Le bromobenzène et le chlorure de t-butyle ne réagissent pas: après 48 h à 80°C, les produits de départ sont récupérés inchangés. Le chlorure de butyle réagit plus difficilement que son homologue bromé.

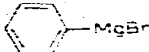
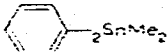
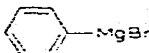
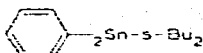
Le chloro-3 butène-1 conduit à une transposition allylique de même que le bromure de propargyle à la transposition propargyl allénique. Ces isomérisations ne sont cependant pas indicatives d'un mécanisme. car avec des dérivés de ce type, elles peuvent intervenir par simple chauffage en présence de solvants donneurs d'électrons [6, 7].

Les complexes ne présentant par eux-mêmes qu'un intérêt limité, nous avons tenté de les transformer et tout d'abord par réaction avec des organomagnésiens afin de substituer les deux atomes d'halogènes et de décomplexer l'étain, les dérivés tétraalkylés étant moins bons acides de Lewis que les halogénures stanniques. Ceci nous a conduit, suivant le choix de l'organomagnésien aux dérivés tétraalkylés mixtes ou symétriques sous forme libre, non complexée avec l'HMPT:



Quelques-uns de ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

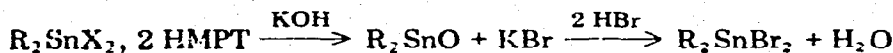
TABLEAU 2
REACTIONS DE COMPLEXES R_2SnX_2 , n HMPT AVEC DIVERS ORGANOMAGNESIENS

Complexes	RMgX	Produits	Rendements (%)
$Me_2SnBr_2, 2 HMPT$	CH_3MgI	Me_4Sn	85
$Me_2SnBr_2, 2 HMPT$			80
$Bu_2SnBr_2, 2 HMPT$	$BuMgBr$	Bu_4Sn	70
$\textit{s-Bu}_2SnBr_2, n HMPT$			70



Nous avons également fait réagir ces complexes avec la potasse de manière à précipiter le dérivé stannique sous forme d'oxyde décomplexé. L'oxyde est ensuite isolé et traité par une solution aqueuse d'acide bromhydrique.

Par exemple, au cours de ce type d'expérience, nous avons obtenu le dibromodibutylétain et le dibromodioctylétain avec des rendements de 75%:



Nous nous proposons d'étudier dans un prochain avenir, la réactivité chimique de ces complexes, et en particulier, celle des dérivés d'halogénures fonctionnels.

Bibliographie

- 1 S. Matsuda, S. Kikkawa et T. Hayashi, Chem. Abstr., 65 (1966) 5482 h; Montecatini Edison SPA Ital., 864 127; Chem. Abstr., 79 (1973) 5458.
- 2 S. Matsuda et S. Kikkawa, Chem. Abstr., 71 (1969) 39175 b;
S. Matsuda, S. Kikkawa et I. Omae, Chem. Abstr., 65 (1966) 18612 c;
S. Matsuda, S. Kikkawa et N. Kashiwa, Chem. Abstr., 65 (1966) 20160 f.
- 3 H. Matschiner, R. Voigtlander et A. Tzschan, J. Organometal. Chem., 70 (1974) 387;
Heichenbleikner Ingenium, US. Pat. 3792 059; Chem. Abstr., 80 (1974) 96164;
H. Yasho et A. Yoshiaki, Ger. offen, 2227688; Chem. Abstr., 78 (1973) 159871;
Nitto Chemical Industrialco Ltd, DAS 1240081, 1964;
K. Suido, S. Kozima et T. Tuzi, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 109;
K. Suido et Y. Takeda, J. Org. Chem., 26 (1961) 2301.
- 4 W. Kochman, K. Trautner, H. Schilling, A. Tschach, K. Poenicke et H. Mech, Ger. Pat. (East), 79 015;
Chem. Abstr., 76 (1972) 14716;
V.I. Shiryayev, E.M. Stepina, V.L. Makhalkina et V.F. Mironov, Chem. Abstr., 79 (1973) 42632;
S. Seiji, K. Osamu, S. Kensi et I. Funiyuri, Japan Pat., 72 47 860; Chem. Abstr., 80 (1974) 83248;
V.I. Shiryayev, E.M. Stepina, V.L. Makhalkina et V.F. Mironov, Chem. Abstr., 83 (1975) 206 389 f.
- 5 V.V. Pozdeev et V.E. Gel'fan, Chem. Abstr., 79 (1973) 66510.
- 6 G. Guillermin, Thèse de 3ème cycle, Paris, 1968.
- 7 M. Lequan, G. Guillermin et A. Jean, C.R. Acad. Sci. Paris, 268 (1969) 1542.