

SYNTHESE DE DERIVES ORGANOMETALLIQUES (Sn, Pb) DE THIO ACIDES S-SUBSTITUES

R.M. LEQUAN et M. LEQUAN

*Laboratoire de recherche de chimie organique, E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris
 Cedex 05 (France)*

(Reçu le 21 février 1980)

Summary

Synthesis of *S*-triarylstannyl thioglycolic acids has been investigated; these compounds can be obtained directly from triaryltin chloride and the dianion of thioglycolic acid in hexane/THF.

Thioglycolic acid reacts also with triarylstannyl chloride or iodide in the presence of triethylamine yielding the corresponding ammonium salts, which upon treatment with HCl in ethereal solutions, give the free acids.

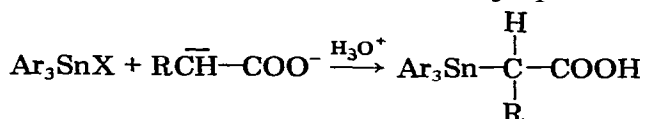
Résumé

La synthèse des acides *S*-triarylstannyl thioglycoliques est étudiée. Les essais ont permis l'obtention de ces composés par action du dianion de l'acide thioglycolique sur le chlorure de triaryltain.

La réaction directe de l'acide thioglycolique sur les halogénures de triaryltain en présence de triéthylamine est décrite, et les sels d'ammonium correspondants sont obtenus. Les acides libres sont obtenus après traitement par HCl en solution étherée.

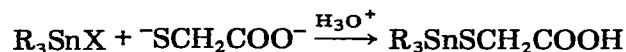
Dans le cadre de nos études sur les organo-étains chiraux, nous nous sommes intéressés à la synthèse de composés stanniques possédant une fonction acide carboxylique susceptible de réagir par la suite avec une base chirale pour conduire à des diastéréoisomères facilement séparables.

Nos premiers essais ont permis l'obtention des acides stannyl acétiques par action des dianions d'acides carboxyliques sur les halogénures de triaryltain [1].



Par contre, les halogénures de trialkylétain conduisent en majeure partie à des sels du type $RCH_2COOSnR'_3$.

Afin de rechercher de nouvelles voies d'accès à des dérivés organostanniques porteurs d'une fonction acide, nous avons examiné dans le présent travail, l'action du dianion de l'acide thioglycolique sur les halogénoétains.



Des travaux antérieurs de Davidson et Henry [2] ont décrit l'action de cet acide thioglycolique sur le chlorure de triphénylgermanium. Cependant, les auteurs n'ont pas obtenu de résultats satisfaisants avec les halogénures d'étain et de plomb en raison de l'instabilité des acides correspondants lors de l'hydrolyse.

Okawara et coll. ont pour leur part réalisé une réaction de disubstitution sur le soufre et sur le carboxyle par le groupe triméthylétain [3].

Dans les deux cas, les auteurs ont utilisé comme base, soit la pyridine, soit la triéthylamine afin d'éliminer l'acide chlorhydrique formé.

Nous décrivons ici deux voies d'accès aux acides stannyl thioglycoliques, soit par synthèse directe à partir du dianion $^-SCH_2COO^-$ soit par formation intermédiaire des sels d'ammonium $R_3SnSCH_2COO^- ^+NH_4$ suivie de la libération de l'acide.

Résultats

1. Le dianion de l'acide thioglycolique engendré par addition de 2 mol de butyllithium par mol d'acide dans le mélange THF/hexane est stable à température ambiante. Il réagit avec les chlorures ou les iodures de triarylétaïn pour donner une *S*-substitution. L'hydrolyse permet d'obtenir les acides libres correspondants.

Ces acides étant instables en solution, il est nécessaire de les isoler rapidement afin d'éviter leur décomposition.

Dans tous les cas, la RMN a permis de mettre en évidence un couplage entre les protons du groupe SCH_2 et l'étain, couplage caractéristique de l'enchaînement $Sn-S-CH_2$. Un essai a été effectué avec le chlorure de triphényl plomb et a permis d'isoler l'acide Ph_3PbSCH_2COOH . Le Tableau 1 regroupe les résultats obtenus.

Deux réactions de la fonction acide libre ont été examinées. D'une part son action sur le diazométhane fournit l'ester méthylique correspondant, d'autre part, l'addition de triéthylamine sur l'acide conduit au sel d'ammonium stable.

Cette synthèse directe des acides thioglycoliques n'est pas applicable dans le cas des halogénures de trialkylétain qui conduisent à un mélange de composés difficilement identifiables.

Toutefois, avec l'iodure de méthyl-phényl-isopropylétain la réaction conduit à la formation d'un produit solide stable qui ne présente plus en RMN de protons aromatiques et qui correspond à la structure polymérique suivante $[i-PrSn-MeSCH_2COO]_n$ (Tableau 2).

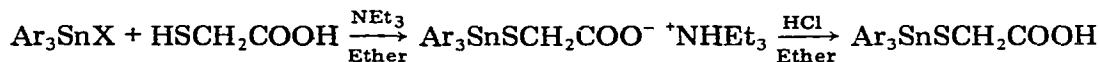
2. La seconde voie d'accès aux acides thioglycoliques de l'étain comporte la formation transitoire de sels d'ammonium obtenus par action des halogénures de triarylétaïn sur l'acide thioglycolique dans l'éther en présence de triéthyl-

TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES THIOACIDES ORGANOMÉTALLIQUES ET DE LEURS ESTERS MÉTHYLÉS

Dérivé	C ^{tes}	IR $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (CDCl ₃) (δ , ppm; J, Hz)		
			$\delta(\text{COOH})$ ou $\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{SCH}_2)$	J(M-S-CH ₂)
(C ₆ H ₅) ₃ SnSCH ₂ COOH	F 130°C	1690(f) 1710(m) (dans KBr)	9.6	3.25	40
(C ₆ H ₅) ₃ SnSCH ₂ COOCH ₃	Huile	1730(f)	3.32	3.20	44.5
(4-ClC ₆ H ₄) ₃ SnSCH ₂ COOH	Huile	1700(f) (dans CHCl ₃)	9.4	3.25	42
(2-H ₃ CHC ₆ H ₄) ₃ SnSCH ₂ COOH	Huile	1705(f) 1725(m) (dans CHCl ₃)	9.03	3.13	34
(C ₆ H ₅) ₃ PbSCH ₂ COOH	Huile	1690(f) 1710(m)			
(C ₆ H ₅) ₃ PbSCH ₂ COOCH ₃	Huile	1730(f)	3.30	3.40	65.5

amine (Tableau 2). Ces sels d'ammonium identiques à ceux précédemment obtenus, soumis à l'action de HCl sec dans l'éther conduisent aux acides correspondants.



Une synthèse analogue à partir de l'acide thiosalicylique et du chlorure de triphénylétain a conduit au sel d'ammonium de l'acide *S*-stannyl thiosalicylique.

Comme dans nos précédents travaux [1] relatifs à la synthèse des acides stannylacétiques, le présent travail a montré que seuls les acides *S*-triaryl-stannylthioglycoliques sont suffisamment stables pour être isolés.

Mode opératoire pour la synthèse directe des acides Ar₃SnSCH₂COOH

A 2×10^{-2} mol d'acide thioglycolique dissous dans 40 ml de THF distillé sur AlLiH₄, on additionne sous argon 25 ml de BuLi 1.6 N dans l'hexane (4×10^{-2} mol) pendant 30 min en maintenant la température vers 40°C. Il se forme un précipité blanc correspondant au dianion de l'acide thioglycolique. Puis on introduit en une seule fois et à température ambiante 1.5×10^{-2} mol d'halogénure de triarylétain. Après 5 min, le mélange réactionnel est hydrolysé dans 10 ml d'eau additionnée de NH₄Cl. On extrait à l'éther. Après séchage par MgSO₄, on évapore la solution étherée. Les différents acides thioglycoliques sont obtenus avec de bons rendements (~85%), soit sous forme d'huile, soit cristallisés; dans ce dernier cas, la recristallisation est effectuée dans le mélange ether/hexane.

Mode opératoire pour la synthèse des acides par l'intermédiaire des sels

A 2×10^{-2} mol d'halogénure de triarylétain dissous dans 40 ml d'éther, on

TABLEAU 2

CONSTANTES PHYSIQUES ET ANALYSE DES SELS D'AMMONIUM $\text{Ar}_3\text{SnSCH}_2\text{COO}^- \text{NHEt}_3$, Ar_3SnS



ET DU POLYMÈRE $(-\text{SnSCH}_2\text{COO})_n$



(A)

Ar	C ^{tes}	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	RMN (δ , ppm; J, Hz)			C	H	N	O	S		
			$\delta(\text{SCH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)$						$J(\text{Sn-S-CH}_2)$	
C_6H_5	90°C	KBr 1580	3.38	2.55	0.9	35	56.32 (57.56)	5.94 (6.09)	2.44 (2.58)	6.54 (5.90)	6.06 (5.90)	5.63 (5.0)
4-ClC ₆ H ₄	huile	1580	3.41	2.73	1.03	38			2.10 (2.17)			
2-CH ₃ C ₆ H ₄	120°C	CsBr 1580	3.28	2.76	1.05	31	58.85 (59.59)	6.68 (6.68)	2.39 (2.39)	5.91 (5.48)	5.74 (5.48)	5.27 (5.3)
A	110°C	KBr 1590 1560		2.66	1.03		61.57 (61.59)	5.81 (5.79)	2.26 (2.31)	5.61 (5.3)	5.27 (5.3)	
$(-\text{SnSCH}_2\text{COO})_n$	240°C	KBr 1580 1550	3.46	$\delta(\text{Sn-CH}_3)$ 0.70		35	26.33 (26.95)	4.31 (4.49)		12.27 (11.98)	11.92 (11.98)	

additionne à température ambiante 2×10^{-2} mol d'acide thioglycolique, puis 4×10^{-2} mol de triéthylamine. Il se forme immédiatement un précipité blanc d'halogénure de triéthylammonium. Après 1 h d'agitation, le précipité est filtré et la solution étherée est évaporée. Il reste un résidu huileux que l'on recristallise dans le mélange éther/hexane.

Le sel d'ammonium obtenu quantitativement est remis en solution dans l'éther et traité par 2×10^{-2} mol de HCl sec dissous dans l'éther. Le précipité blanc de chlorure de triéthylammonium est filtré et l'éther évaporé. Les acides sont obtenus quantitativement sous forme d'huiles si leur traitement est effectué rapidement; cependant, l'acide triphénylstannyl thioglycolique a pu être recristallisé dans le mélange éther/hexane.

Bibliographie

- 1 F. Meganem, Y. Besace et M. Lequan, *Synthesis*, (1977) 310.
- 2 W.E. Davidson, K. Hills et M.C. Henry, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 285.
- 3 M. Wada, S.I. Sato, M. Aritomi, M. Harakawa et R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 99.