

Journal of Organometallic Chemistry, 420 (1991) 315–320
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22151

Synthèse et réactivité d'un nouvel hydrure organostannique à "queue polaire": le dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane

F. Ferkous ^a, D. Messadi ^a, B. De Jeso ^b, M. Degueil-Castaing ^b et B. Maillard ^{*,b}

^a *Laboratoire de Chimie, Université d'Annaba (Algérie)*

^b *Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, Associé au CNRS, Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence Cédex (France)*

(Reçu le 18 avril 1991)

Abstract

A new tin hydride was prepared by reduction of the tin chloride obtained in the addition of hydrogenochlorodibutylstannane to the allyl methyl ether of diethyleneglycol. The efficiency of this compound in reductions and reductive additions to alkenes of alkyl halides was demonstrated as well as the easy separation of the organic products of reaction from the organotin compounds by liquid–solid chromatography over silica.

Résumé

Un hydrure organostannique comportant une "queue" polaire a été synthétisé par réduction du chlorure stannique formé par addition de l'hydrogénéochlorodibutylétain, préparé *in situ*, à l'éther de méthyle et d'allyle du diéthylène glycol. Ce réactif a été utilisé pour réduire des halogénures d'alkyle et effectuer leur addition réductrice à des oléfines. La séparation des réactifs organostanniques des produits organiques a été facilement menée à bien par chromatographie liquide–solide sur silice.

Introduction

Les hydrures organostanniques sont des réactifs très utilisés en synthèse organique [1]. Une difficulté majeure dans l'utilisation de tels composés se situe au niveau de la séparation des composés organostanniques des produits organiques de réactions. Diverses méthodes ont été proposées pour tenter de résoudre ce problème:

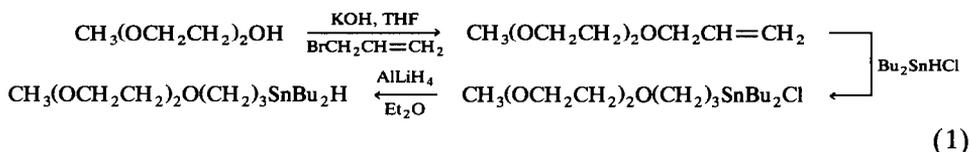
- la transformation du dérivé organostannique en fluorure par traitement avec le fluorure de potassium [2].
- l'extraction sélective avec un mélange acétonitrile/hexane [3].
- l'utilisation du réactif greffé sur un polymère [4] ou un support solide [5].
- le passage à l'oxyde et son piégeage sur une colonne de silice [6].

La première méthode présente souvent l'inconvénient d'une perte non négligeable de produit organique et la difficulté d'élimination totale du fluorure organostannique. La seconde n'est pas générale car elle est limitée au cas de la séparation des composés organiques polaires. La troisième méthode peut s'avérer inefficace par suite d'un accès difficile au site réactif dans le cas de produits encombrés; par ailleurs, en raison du caractère macromoléculaire du réactif la constante de vitesse de transfert d'hydrogène de ce stannane sera vraisemblablement beaucoup plus faible que celle des hydrures organostanniques classiques (tributyl- et triphényl-stannanes) ce qui peut être un inconvénient majeur s'il existe plusieurs évolutions autres que le transfert d'hydrogène au niveau du radical formé. La dernière méthode s'est avérée la plus intéressante de toutes mais ne peut être employée que dans les cas où les réactifs nécessaires à la transformation en oxyde n'affectent pas les produits formés dans la réaction de l'hydrure et du composé organique.

Cette analyse nous a conduit à envisager la synthèse d'hydrures organostanniques comportant des substituants plus ou moins polaires de manière à réaliser une séparation facile des produits de réactions organiques et organostanniques par chromatographie sur silice. Dans une publication récente [7] Breslow et al. ont décrit un hydrure organostannique hydrosoluble comportant trois motifs 4,8-dioxaoctane. Si le choix d'un substituant polyéther a été similaire à celui effectué par ces auteurs, notre méthodologie a été différente, comme nous le verrons plus loin. Dans ce mémoire nous décrirons donc la synthèse et l'étude de la réactivité du premier composé d'une série permettant d'effectuer une séparation facile des produits de réactions stanniques et organiques, quelle que soit la polarité de ces derniers.

Résultats

La synthèse de l'hydrure organostannique à "queue" polaire a été effectuée selon le schéma réactionnel suivant (éq. 1):



Une fois le dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane synthétisé (DBTOUSnH), nous avons voulu voir si sa réactivité était suffisante. L'objectif de la mise au point de ce composé étant la facilité de séparation, après réaction, des produits stanniques des composés organiques peu polaires, nous avons étudié tout d'abord la réduction d'halogénures d'hexadécyle par cet hydrure et regardé la séparation de l'hexadécane des halogénostannanes formés (éq. 2):



Les dérivés iodé et bromé sont totalement consommés en utilisant un léger excès d'hydrure (1.2 mol/mol de dérivé halogéné) après des temps de chauffage respectifs de 1 et 2 h. Dans le cas du dérivé chloré, après consommation totale de l'hydrure, il reste encore 28% de 1-chlorohexadécane. Par contre, après un

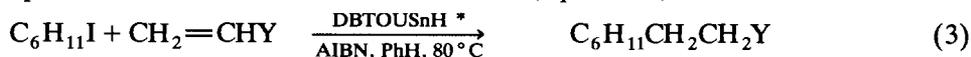
chauffage de 18 h en utilisant un excès d'hydrure (2 mol/mol de dérivé chloré) ce dernier a totalement réagi.

Il importe aussi de signaler que la réduction du dérivé bromé par le nouvel hydrure a été aussi efficacement réalisée, dans un temps comparable, lorsque le benzène est remplacé par le cyclohexane.

Les mêmes réactions effectuées avec l'hydrure de tributylétain ont donné des résultats de réduction comparables (détermination par CG).

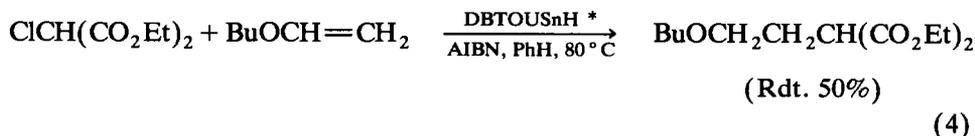
Après réaction et évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur une colonne de silice. L'élution au pentane permet de récupérer l'hexadécane avec un rendement compris entre 85 et 95% relativement au dérivé halogéné mis en réaction. Une élution à l'éther a permis de récupérer à plus de 95% l'halogénostannane qui a pu être recyclé après réduction par l'hydrure de lithium aluminium (Rdt. 50–60%). Les conditions de réduction ou beaucoup plus vraisemblablement d'hydrolyse semblent responsables de ce mauvais rendement. Afin d'améliorer le procédé une nouvelle voie de préparation de l'hydrure à partir du dérivé halogéné devra donc être recherchée.

Devant l'excellent comportement de ce nouvel hydrure nous avons décidé d'explorer d'autres applications potentielles pour ce composé en regardant son utilisation dans les additions réductrices de dérivés halogénés à des doubles liaisons mises au point par Giese [8,9]. Ainsi l'addition d'un radical nucléophile à une double liaison pauvre en électrons aussi bien que celle d'un radical électrophile à une double liaison riche en électrons ont été réalisées sans que les conditions optimales de réaction aient été recherchées (éqs. 3 et 4):



(Y = CO₂Me; Rdt. 33%;

Y = CN; Rdt. 41%)



Il importe de souligner que malgré la formation de composés organiques polaires, comme par exemple le nitrile, ce dernier est toujours élué le premier (éther de pétrole/éther (90/10)) bien avant l'halogénostannane (éther pur). D'autres dérivés stanniques à "queue polaire" sont actuellement synthétisés pour remplacer celui décrit dans ce mémoire lorsque le produit de réaction stannique aura une polarité équivalente aux produits organiques.

Conclusion

De ce travail, nous retiendrons essentiellement le caractère prometteur des réactifs organostanniques comportant une "queue" polaire qui a été mis en

* Addition d'une solution benzénique d'AIBN-DBTOUSnH au mélange des deux autres réactifs dans le benzène.

évidence dans le cas du dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane lors des réductions radicalaires des dérivés halogénés; une séparation facile des produits organiques apolaires ou peu polaires et organostanniques après réaction en est l'atout principal. La réactivité des allylstannanes préparés à partir du dérivé stannique chloré précurseur de l'hydrure est actuellement à l'étude.

Partie expérimentale

Les spectres ^1H RMN ont été enregistrés sur un appareil Hitachi-Perkin R 24 B; ceux du ^{13}C sur un appareil Bruker AC 250 et ceux de l'étain sur un appareil Bruker AC 200. Les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en ppm (références internes Me_4Si et Me_4Sn).

Les purifications par chromatographie liquide-solide ont été réalisées sur de la silice Chromagel 60 A CC (230-400 mesh).

Préparation de l'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol [10]

Dans un ballon bicol on dissout 56 g (1 mol), de potasse broyée dans une solution de 500 ml de tétrahydrofurane et 60 g (0.5 mol) d'alcool. On porte au reflux du tétrahydrofurane puis on additionne, goutte à goutte, 91 g (0.75 mol) de bromure d'allyle et on laisse au reflux pendant 3 h. Le solvant est éliminé au rotavapor et le solide dissout dans le minimum d'eau. Les produits organiques sont extraits à l'éther. La phase organique est ensuite lavée à l'eau salée puis séchée sur sulfate de magnésium. On élimine l'éther puis on distille 59 g d'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol. Eb. $100^\circ\text{C}/25\text{ mmHg}$; Rdt. 72%. ^1H RMN (CCl_4): δ 3.30 (s, 3H, OCH_3); 3.40-3.50 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3.80-3.90 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.90-6.15 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

Préparation du dibutylstannane [11]

Dans un ballon bicol à une suspension de 5.1 g (0.13 mol) d'hydrure de lithium aluminium dans de l'éther anhydre, on additionne goutte à goutte, sous argon, 26 g (0.08 mol) de dichlorodibutylétain dissout dans 50 ml d'éther anhydre. Le mélange est porté au reflux de l'éther pendant 4 h. Après hydrolyse à l'eau glacée, on extrait le dibutylstannane à l'éther; la phase organique est lavée et séchée sur sulfate de magnésium. On élimine le solvant puis on distille sous vide 10 g de dibutylstannane. Eb. $41^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$; Rdt. 53%. ^1H RMN (C_6D_6): δ 0.30-2.20 (m, 18H, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}$); 4.60-4.80 (m, 2H, SnH_2) ppm.

Préparation du chlorodibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane

Dans un ballon bicol on dissout 35.5 g (0.11 mol) de dichlorodibutylétain dans 27.7 g (0.11 mol) de dibutylstannane. Puis on additionne goutte à goutte, sous argon, 37.4 g (0.23 mol) d'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol. On maintient l'agitation à température ambiante, pendant 24 h. Le produit est ensuite utilisé brut dans la réaction suivante. ^1H RMN (CCl_4): δ 0.50-2.50 (m, 22H, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2$); 3.20 (s, 3H, OCH_3); 3.30-3.40 (m, 10H, OCH_2) ppm: ^{13}C RMN (C_6D_6): δ 13.9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$); 15.2 et 18.5 (CH_2Sn); 26.3, 27.1 ($^2J(\text{SnC})$ 72.3 Hz) et 28.3 ($^3J(\text{SnC})$ 28.6 Hz), $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 58.6 (CH_3O); 70.1, 70.6, 72.2 et 72.6 ($^3J(\text{SnC})$ 18.3 Hz, CH_2O) ppm. ^{119}Sn RMN (C_6D_6): δ 63.9 ppm.

Préparation du dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane

Dans un ballon bicol à une suspension de 2 g (0.05 mol) d'hydrure de lithium aluminium dans de l'éther anhydre, on additionne, goutte à goutte, sous argon, 51.5 g (0.12 mol) de chlorodibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane dilué dans l'éther anhydre. On porte ensuite au reflux de l'éther pendant 4 h puis on hydrolyse avec de l'eau glacée; la phase organique extraite à l'éther est ensuite lavée à l'eau salée puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant, le produit brut est passé sur colonne de silice (éther de pétrole/éther (80/20)). On récupère 28.5 g de dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane. Rdt. 60%. ^1H RMN (C_6D_6): δ 0.30–2.00 (m, 22H, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2$); 3.20 (s, 3H, OCH_3); 3.30–3.40 (m, 10H, OCH_2); 4.60–4.80 (m, 1H, SnH) ppm. ^{13}C RMN (C_6D_6): δ 13.5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$); 14.8 et 18.1 (CH_2Sn); 25.9, 26.7 ($^2\text{J}(\text{SnC})$ 67.2 Hz) et 27.9 ($^3\text{J}(\text{SnC})$ 28.6 Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 58.2 (CH_3O); 69.7, 70.2, 71.8 et 72.2 ($^3\text{J}(\text{SnC})$ 18.3 Hz, OCH_2) ppm. ^{119}Sn RMN (C_6D_6): δ –86.6 ppm.

Réduction des halogénures d'hexadécyle

Les modes opératoires étant identiques, nous ne décrivons que celui concernant la réduction du 1-chlorohexadécane.

1-Chlorohexadécane. Dans un ballon bicol on pèse 2.3 g (8.8 mmol) de 1-chlorohexadécane dissout dans 20 ml de benzène anhydre. Puis on additionne, goutte à goutte, 7 g (17.7 mmol) de dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane et 32 mg d'azo-bis-isobutyronitrile. On porte au reflux du benzène une nuit. Après évaporation du benzène, le produit brut est passé sur colonne de silice (éther de pétrole). On récupère 1.7 g d'hexadécane après évaporation du solvant d'éluion. Rdt. 85%.

1-Bromohexadécane. 2.7 g (8.8 mmol) de 1-bromohexadécane; 4.2 g (10.56 mmol) de dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane; 32 mg d'azo-bis-isobutyronitrile; chauffage 2 h. Après chromatographie, on obtient 1.8 g d'hexadécane. Rdt. 90%.

1-Iodohexadécane. 3.1 g (8.8 mmol) de 1-iodohexadécane; 4.2 g (10.56 mmol) de dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane; 32 mg d'azo-bis-isobutyronitrile; chauffage 1 h. Après séparation sur colonne, on récupère 1.9 g d'hexadécane. Rdt. 95%.

Additions réductrices d'halogénures à des alcènes

Les modes opératoires étant identiques, nous ne décrivons que celui concernant la préparation du 3-cyclohexylpropionitrile.

3-Cyclohexylpropionitrile. Dans un ballon bicol on mélange 3.73 g (17.8 mmol) d'iodocyclohexane, 4.62 g (87.21 mmol) d'acrylonitrile et 145 mg d'azo-bis-isobutyronitrile dans 70 ml de benzène anhydre. Puis on additionne goutte à goutte, sur une période de 4 h, à 80 °C sous argon, 8 g (20 mmol) de dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane dissout dans 10 ml de benzène. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à 80 °C pendant 1 h. Après évaporation du solvant, le produit brut est passé sur colonne de silice avec éluion à l'éther de pétrole, pour éliminer l'iodocyclohexane résiduel, puis au mélange éther de pétrole/éther (90/10), pour récupérer 1 g de cyclohexylpropionitrile identique à celui obtenu par la méthode de Giese [8]. Rdt. 41%.

3-Cyclohexylpropionate de méthyle. 3.73 g (17.8 mmol) d'iodocyclohexane; 7.5 g (87.2 mmol) d'acrylate de méthyle; 145 mg d'azo-bis-isobutyronitrile dans 70 ml de benzène; 8 g (20 mmol) de dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane; chromatographie sur silice (éther de pétrole/éther (90/10)): 1 g de cyclohexyl-3-propionate de

méthyle, similaire à celui obtenu lors de la réaction effectuée avec l'hydrure de tributylétain selon Giese [9] (Rdt. 33%).

2-Butoxyéthyl malonate de diéthyle. 2.8 g (14.5 mmol) de chloromalonate de diéthyle; 7 g (70 mmol) d'éther de butyle et de vinyle; 145 mg d'azo-bis-isobutyronitrile dans 70 ml de benzène; 6.5 g (16.4 mmol) de dibutyl-4,7,10-trioxaundécylstannane; chromatographie sur silice (éther de pétrole/éther (95/5)); 1.9 g du diester déjà décrit par Giese [9] (Rdt. 50%).

Remerciements

Les auteurs remercient la Société Schering-France pour la fourniture gracieuse de précurseurs organostanniques.

Bibliographie

- 1 W.P. Neumann, *Synthesis*, (1987) 665; M. Pereyre, J.-P. Quintard et A. Rahm, Tin in *Organic Synthesis*, Butterworths, London, Part II, 1987, p. 33.
- 2 J.E. Leibner et J. Jacobus, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 449.
- 3 S.M. Berge et S.M. Roberts, *Synthesis*, (1979) 471.
- 4 N.M. Weinsheker, G.A. Crosby et J.Y. Wong, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 1966; U. Gerigk, M. Gerlach, W.P. Neumann, R. Vieler et V. Weintritt, *Synthesis*, (1990) 448.
- 5 H. Schumann et B. Pachaly, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 1043.
- 6 D.P. Curran et C.T. Chang, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 3140.
- 7 J. Light et R. Breslow, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 2957.
- 8 B. Giese et J. Dupuis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 69.
- 9 B. Giese, H. Horler et M. Leising, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 444.
- 10 J.D. Birchdall, J.G. Carey et A.J. Howard, *Nature*, 266 (1977) 154.
- 11 G.J.M. van der Kerk, J.G. Noltes et J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 10 (1967) 81.