

JOM 23237PC

Preliminary Communication

Un nouvel hydrure organostannique greffé sur support insoluble

Géraldine Ruel, Ngo Ke The, Gilles Dumartin,
Bernard Delmond et Michel Pereyre

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, URA 35 CNRS,
Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération,
33405 Talence cédex (France)

(Reçu le 23 juillet 1992, révisé le 24 septembre 1992)

Abstract

A polystyrene-supported tin hydride was prepared from Amberlite XE305. The stannyl group was separated from the aromatic ring of polystyrene by four methylene units. The product contains 1.2 mmol active Sn–H/g polymer.

1. Introduction

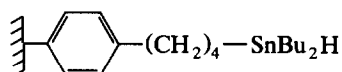
Les hydrures organostanniques, en particulier l'hydrure de tributylétain Bu_3SnH , sont des réactifs extrêmement intéressants en synthèse organique, soit comme agents de réduction, soit comme précurseurs de radicaux $\text{R}_3\text{Sn}^\cdot$ [1–3].

Le problème majeur lié à leur utilisation est leur totale élimination, ou celle de leurs produits de transformation, du milieu réactionnel. Ceci est sensible lors de la synthèse de dérivés à haute valeur ajoutée (parfums, produits à activité thérapeutique...). Les méthodes habituelles d'élimination des résidus organostanniques (chromatographie [4,5], extraction sélective avec un mélange acétonitrile-hexane [6], transformation en fluorure par traitement avec le fluorure de potassium [7]) ne s'avèrent pas toujours totalement efficaces. Une solution possible pour diminuer le taux de résidus est de fixer les réactifs organostanniques sur un support insoluble de telle façon qu'ils puissent être séparés facilement par simple filtration et éventuellement être régénérés aisément.

Depuis une quinzaine d'années quelques auteurs ont proposé la synthèse d'hydrures d'étain greffés sur

de l'alumine, de la silice [8] ou un polystyrène [9–12]. Dans certains cas l'atome d'étain est directement lié au cycle aromatique ce qui entraîne une fragilité de la liaison carbone–étain.

En ce qui nous concerne, nous avons préparé un hydrure d'étain greffé sur un polymère insoluble du type suivant:



2. Résultats

2.1. Fonctionnalisation du polymère

Les résultats ont été obtenus avec l'Amberlite XE305 (Rohm et Haas), polystyrène macroporeux réticulé par du divinylbenzène et présentant des pores permanents de 900 Å, qui a été fonctionnalisé par une réaction de lithiation [13]; l'efficacité de cette réaction a été déterminée soit par dosage direct, soit en transformant le polystyrène lithié en d'autres polymères eux-mêmes dosés par différentes méthodes (Schéma 1).

Les différents dosages et analyses sont en accord et indiquent un degré de fonctionnalisation initial de l'ordre de 30% soit 3 milliéquivalents de lithium par gramme de polymère.

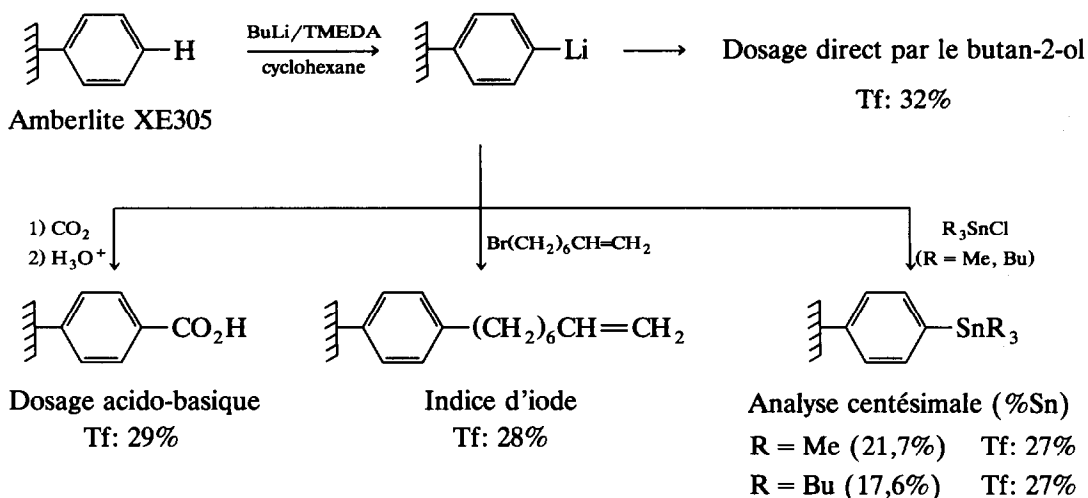
2.2. Greffage du motif organostannique

A partir du polymère lithié le greffage du motif organostannique s'effectue en plusieurs étapes (Schéma 2) [14]:

- fixation d'un bras espaceur de longueur convenable ($n \geq 3$) de façon à ce que l'atome d'étain ne soit pas en position arylique, benzylique ou homobenzylique. Nous avons choisi une chaîne butyle par analogie avec les autres substituants de l'atome d'étain;
- introduction du fragment organostannique sur ce bras espaceur par une réaction de substitution avec Bu_2SnPhLi ;
- obtention de la fonction hydrure d'étain.

Le greffage du bras espaceur se fait exclusivement par l'intermédiaire de l'atome de brome. L'analyse centésimale réalisée sur le polymère 4 permet de cal-

Correspondence to: Dr. G. Dumartin.



(Tf: taux de fonctionnalisation)

Schéma 1.

culer un taux de fonctionnalisation de 31% soit 1,43 milliéquivalents d'étain par gramme.

La fonction hydrure d'étain est mise en évidence par infrarouge, $\nu(\text{Sn-H})$: 1800 cm⁻¹, sur le polymère **6** (pastille de KBr). Son analyse centésimale permet de déterminer un taux d'étain total de 1,46 milliéquivalents par gramme de polymère. La réactivité de cet hydrure est testée lors d'une réaction de réduction d'un halogénoalcane (Schéma 3); la réduction de ce

type de dérivés par l'hydrure de tributylétain est considérée comme donnant d'excellents rendements [2].

La quantité de n-décane formé évaluée en chromatographie en phase gazeuse par comparaison à un étalon interne nous a permis de calculer la quantité minimale d'étain efficace, sous forme d'hydrure, dans le polymère **6** soit 1,2 milliéquivalents par gramme. Cette quantité inférieure à la quantité d'étain totale peut s'expliquer par la formation de liaisons Sn-Sn

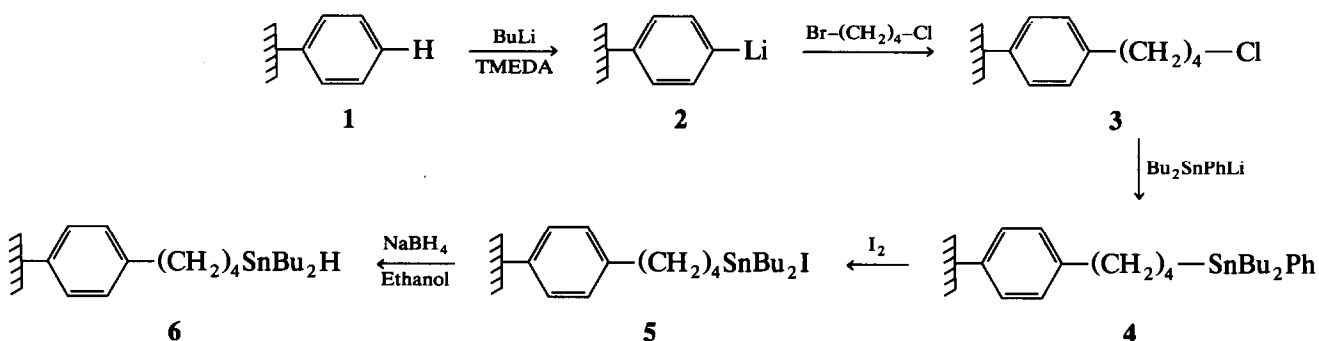


Schéma 2.

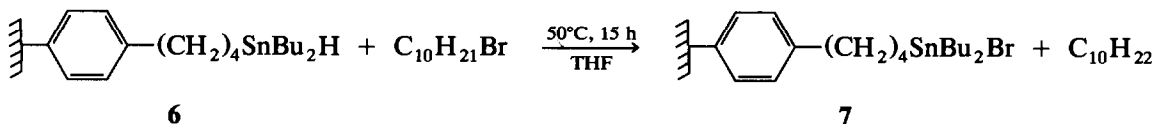


Schéma 3.

lors de la réduction du polymère iodé **5** en hydrure d'étain **6** [9].

Le polymère bromé **7** a été régénéré en hydrure **6**. Nous observons une diminution progressive de son efficacité jusqu'à la valeur de 0,5 milliéquivalent Sn-H/g de polymère après quatre recyclages en raison du phénomène précédent.

3. Conclusion

Cette voie de synthèse originale nous a permis de préparer un nouvel hydrure stannique greffé à partir d'un polystyrène solide insoluble commercial. Contrairement à des dérivés analogues décrits dans la littérature, le choix d'un bras espaceur suffisamment long nous permet d'envisager une bonne stabilité de la liaison étain-carbone; en effet, les résultats des analyses centésimales effectuées sur l'ensemble des polymères montrent qu'il n'y a pas diminution du taux d'étain. De plus, ce polymère possède une réactivité (1,2 méqu. Sn-H/g) comparable à celui récemment décrit par Neumann [9] (1,0–1,5 méqu. Sn-H/g). Actuellement nous nous attachons à améliorer les résultats du recyclage et à développer d'autres fonctions organostanniques.

Remerciements

Nous tenons à remercier la Société Schering-France pour la fourniture de matière première organostannique et la Société Rohm et Haas-France pour le don d'Amberlite XE305.

Bibliographie

- 1 M. Pereyre, J. P. Quintard et A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, Londres, 1987.
- 2 W. P. Neumann, *Synthesis*, (1987) 665.
- 3 C. P. Jasperse, D. P. Curran et T. L. Fevig, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 1237.
- 4 V. Farina, *J. Org. Chem.*, **56** (1991) 4985.
- 5 D. P. Curran et C. T. Chang, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 3140.
- 6 S. M. Berge et S. M. Roberts, *Synthesis*, (1979) 471.
- 7 D. P. G. Hamon et K. R. Richards, *Aust. J. Chem.*, **36** (1983) 2243.
- 8 M. Schumann et B. Pachaly, *J. Organometal. Chem.*, **233** (1982) 281.
- 9 U. Gerick, M. Gerlach, W. P. Neumann, R. Vieler et V. Weintritt, *Synthesis*, (1990) 448.
- 10 M. Gerlach, F. Jordens, H. Kuhn, W. P. Neumann et M. Peterseim, *J. Org. Chem.*, **56** (1991) 5971.
- 11 N. V. Weinshenker, G. A. Crosby et J. A. Wong, *J. Org. Chem.*, **40** (1975) 1966.
- 12 B. L. Miller et J. W. Hershberger, *J. Polym. Sci.*, **25** (1987) 219.
- 13 M. J. Farall et J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 3877.
- 14 Processus expérimentaux: Toutes les réactions sont effectuées dans un tube de Schlenck sous atmosphère inerte. Les introductions ou éliminations des produits liquides sont effectuées à l'aide de seringues ou de canules de transfert. Sur 5 g de polystyryllithium **2** (3 méqu. Li/g) obtenu selon [13], mis en suspension dans 25 ml de THF anhydre, sont ajoutés 5,14 g (30 mmoles) de 1-bromo-4-chlorobutane dissous dans 25 ml de THF. Le mélange est agité très lentement pendant 4 heures à 20°C. Après hydrolyse et lavages successifs avec de l'éthanol et du THF le polymère **3** est séché sous vide à 60°C.
5 g du polymère **3** en suspension dans 30 ml de THF sec sont traités par une solution de Bu₂SnPhLi (13 mmoles) dans du THF (30 ml) préparée à partir de Bu₂SnPhH et LDA. Le mélange est agité, très lentement, à 20°C pendant 15 heures. Après hydrolyse, lavage et séchage le polymère **4** est obtenu.