

Preliminary communication

## Une méthode simple et efficace de préparation des dihydrures organostanniques

H. Deleuze \*, B. Maillard

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, URA 35 CNRS, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération,  
33405 - Talence Cedex, France

Received 29 September 1994

### Abstract

A new and efficient method of preparation of  $R_2SnH_2$  is proposed. Organodioxastannolanes were used as starting materials, these compounds being easily obtained by azeotropic distillation of water from a solution of diorganotin oxides and 1,2 diols in cyclohexane. Their reduction by commercial  $BH_3/THF$  complex gave raw dialkyltin dihydrides with excellent yields and high purity degrees.

**Keywords:** Borane; Reduction; Dialkylstannanes; 1,3-dioxa-2-stannolanes; Synthesis

### 1. Introduction et analyse bibliographique

Les hydrogénostannanes possèdent des propriétés réductrices particulières qui en font des réactifs de choix pour le chimiste organicien [1].

Leur principal inconvénient réside dans une difficulté de séparation de leurs produits de transformation, en particulier des produits organiques peu polaires.

Nous avons abordé l'étude de la synthèse d'hydrogénostannanes comportant des "queues polaires" [2] avec, comme premier objectif, une séparation aisée des produits organiques et organostanniques soit par une extraction sélective, soit à l'aide d'une chromatographie liquide-solide.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé comme matière première stannique l'hydrure de dibutylchloroétain, préparé *in situ* par la réaction du dichlorodibutylétain avec le dibutylstannane. Alors que le premier composé est commercial, ce dernier doit être préparé. Les principales méthodes décrites dans la littérature sont rassemblées dans le Tableau 1. Elles font appel à la réduction de l'oxyde de dibutylétain [3,4], du dichlorodibutylétain [5,6,7] ou de dialcoxyétains [8]. Les rendements sont globalement acceptables

mais ces méthodes présentent, toutefois, l'inconvénient d'utiliser un grand excès de composé réducteur.

En ce qui concerne les dihydrures de dialkyl ou diarylétain, les études ont été encore moins nombreuses [4,5,9,10,11] (Tableau 2) et une méthode de synthèse économique et efficace ne paraît pas se dégager de la littérature.

Nous avons donc entrepris de définir une voie d'accès aux dihydrogénodiorganoétains avec comme contraintes:

- une matière première organostannique, stable, facilement accessible et suffisamment réactive
- un agent réducteur aisément manipulable en grandes quantités, donnant peu de résidus et suffisamment réactif pour ne pas être utilisé en très large excès
- un mode opératoire permettant d'obtenir facilement des dihydrures bruts avec une bonne pureté (> 90%) (les dihydrures ne sont pas thermiquement très stables).

### 2. Résultats

#### 2.1. Organostanniques de départ

Les oxydes de diorganoétain sont des réactifs de choix si l'on considère leurs stabilités, thermique et à l'hydrolyse, ainsi que leur disponibilité (ce sont souvent des produits commerciaux).

\* Corresponding author.

Tableau 1  
Synthèses de  $Bu_2SnH_2$  décrites dans la littérature

Matière première	$Bu_2SnO$	$Bu_2SnO$	$Bu_2SnCl_2$	$Bu_2SnCl_2$	$Bu_2SnCl_2$	$Bu_2SnO + BuOH$
Réactif	polysilane	$BH_3/THF$	$AlLiH_4$	$NaBH_4$	$NaBH_4$	polysilane
H hydrure/H $Sn$ créé	2	6	4	5	7,5	2
Solvant	–	THF	$Et_2O$	monoglyme	$Et_2O/H_2O$	–
Rendement (%)	51	70	86	56	80	75
Litt.	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)

Tableau 2  
Synthèses de dihydrures de dialkyl et diarylétain décrites dans la littérature

Matière première	$Cy_2SnBr_2^*$	$Ph_2SnCl_2$	$Oc_2SnCl_2^*$	$Ph_2SnO$	$Et_2SnO + CH_3OH$
Réactif	$AlLiH_4$	$AlLiH_4$	$AlLiH_4$	$BH_3/THF$	$B_2H_6$
H hydrure/H $Sn$ créé	4	4	5	1,5	3
Solvant	$Et_2O$	$Et_2O$	$Et_2O$	$Et_2O$	pentane
Rendement (%)	86	72	45	25	91
Litt.	10	5	11	4	9

\* Cy = cyclohexyl, Oc = octyl.

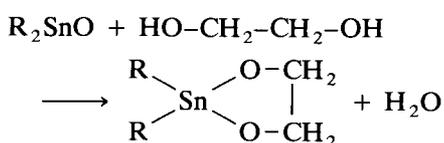
Toutefois, ils présentent un grave inconvénient lié à leur caractère polymérique: ils sont insolubles dans la plupart des solvants organiques, ce qui conduit à des rendements assez faibles en dihydrure tout en nécessitant un large excès d'agent réducteur (Tableau 1 et 2).

Les dichlorodialkylétains présentent les mêmes avantages de stabilité que les oxydes correspondants sans posséder de structure polymérique. Leur réduction par l'hydrure de lithium et d'aluminium est bien connue et efficace [12], elle nécessite cependant un large excès d'agent réducteur car seuls deux hydrures sont réactifs sur les quatre disponibles.

Les oxydes de trialkylétain réagissent facilement, en présence d'un alcool dans des conditions de déshydratation azéotropique pour donner l'alcoxyde correspondant [13]. Ces derniers sont solubles dans les solvants organiques et peuvent être réduits en hydrure par le diborane [9].

Dans le cas des oxydes de dialkylétain, la réaction s'arrête au dialcoxytétraalkyldistannoxane  $R-OR_2Sn-OSnR_2-OR$  [16b]. Cette réaction a été utilisée par Neumann [8] avec du butanol comme alcool et le polyhydrogénosilane comme agent réducteur (Tableau 1). Cependant, les conditions d'obtention des alcoxydes intermédiaires sont assez sévères et ces composés très sensibles à l'hydrolyse.

Nous avons donc envisagé d'utiliser les produits de condensation des oxydes de diorganoétain avec l'éthane 1,2-diol:



Les 2,2-dialkyl (ou diaryl)-1,3-dioxa-2-stannolanes obtenus, bien que présents sous forme de dimères en

solution [14], sont solubles dans les solvants organiques.

Un certain nombre de ces dérivés ont facilement été préparés par déshydratation azéotropique en solution dans le cyclohexane (Tableau 3). On constate que ces composés, très stables à l'hydrolyse, sont obtenus avec d'excellents rendements.

## 2.2. Agent réducteur et solvant

Les dérivés du type  $-O-R_2Sn-O-$  ont été essentiellement réduits par le diborane [9], le complexe  $BH_3/THF$  [4] et les polyhydrogénosilanes [3,8]. Le diborane, gazeux, étant d'une manipulation beaucoup plus délicate que les deux autres, nous avons limité notre étude à ces deux derniers réactifs. Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 4. L'emploi du polyméthylhydrogénosilane comme agent réducteur nécessite la distillation du dihydrure et donc l'emploi d'un solvant à haut point d'ébullition pour éviter la prise en masse du milieu. L'utilisation du borane complexé en solution permet un mode opératoire plus simple et plus efficace: en effet, une addition rapide du complexe  $BH_3/THF$  dans la solution de composé organostannique dans le cyclohexane à température ambiante, conduit au composé attendu sans produit de transmétallation. Un simple lavage à l'eau de la phase

Tableau 3  
Synthèses des 2,2-dialkyl (ou diaryl)-1,3-dioxa-2-stannolanes

R	durée (h)	R (%)
Bu	2	98
Oc	3	94
cyclohexyl	2	≈ 100
phenyl	0,5	97

Tableau 4  
Synthèse du dihydrure de dibutylétain

Matière première	Bu <sub>2</sub> SnO	Bu <sub>2</sub> Sn(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	Bu <sub>2</sub> Sn(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	Bu <sub>2</sub> SnO
Réactif	polysilane	polysilane	BH <sub>3</sub> /THF	BH <sub>3</sub> /THF
H hydrure/SnH créé	2	2	1,5	1,5
Solvant	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
Rendement %	58	86	91	65
Dosage SnH (15)	85	87	96	85

organique suivi de l'évaporation du solvant et d'une distillation sous vide permet d'obtenir le dihydrure de dibutylétain avec un excellent rendement et une grande pureté.

Les résultats obtenus montrent que la réduction de l'hétérocycle organostannique est supérieure à celle de l'oxyde stannique vraisemblablement en raison d'une meilleure solubilité des dioxastannolanes dans les solvants organiques. La meilleure méthode d'obtention du dihydrure de dibutylétain est donc la réduction du 2,2-dibutyl-1,3-dioxa-2-stannolane par le complexe BH<sub>3</sub>/THF. De faibles quantités du dibutyldioxastannolane de départ, identifiées en RMN <sup>1</sup>H (–OCH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–), sont présentes dans le produit brut et constituent vraisemblablement l'impureté la plus importante.

### 2.3. Extension à d'autres dialkyl- et diarylstannanes

Cette méthode a ensuite été étendue à d'autres dioxastannolanes. Les résultats du tableau 5 indiquent que les dihydrogénodialkylétains peuvent être obtenus avec de bons rendements et une bonne pureté (même dans le cas de produits bruts).

Le dérivé 2,2-diphénylé s'est avéré particulièrement peu réactif, que l'on opère dans le cyclohexane ou le THF. Ce manque de réactivité pourrait être dû à un plus grand degré d'association en solution. L'emploi d'un diol plus encombré tel que le pinacol pour la synthèse du stannolane n'a pas amélioré le rendement de réduction.

Tableau 5  
Synthèse de quelques dihydrures de diorganoétain R<sub>2</sub>SnH<sub>2</sub> par réduction de dioxastannolanes avec BH<sub>3</sub>/THF

R	Bu	Oc *	Cy *	Ph	Ph
Solvant	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	THF			
H hydrure/ HSn créé	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Rendement (%)	91 <sup>a</sup>	85 <sup>b</sup>	77 <sup>a</sup>	– <sup>c</sup>	– <sup>c</sup>
Dosage SnH (15)	96	90	97	20	43

<sup>a</sup> produit distillé.

<sup>b</sup> produit non distillé car le dihydrure se décompose à la distillation.

<sup>c</sup> rendement non significatif en raison de la faible teneur en dihydrure.

\* Oc = octyl, Cy = cyclohexyl.

### 3. Conclusion

La méthode que nous proposons permet de synthétiser les dihydrogénodialkylstannanes d'une manière simple et efficace à partir de produits commerciaux ou facilement accessibles:

- les dioxastannolanes utilisés sont très faciles à obtenir à partir de l'oxyde correspondant.

- l'agent réducteur, le complexe BH<sub>3</sub>/THF, est un produit commercial aisé à manipuler et utilisé avec seulement un excès de 50%.

- l'absence de résidu permet l'obtention du dihydrure brut avec une pureté souvent suffisante pour une utilisation ultérieure. La préparation de dihydrures thermiquement instables est ainsi possible.

Cette méthode, efficace pour la préparation de dihydrures de dialkylétains, n'a cependant pas pu être étendue au cas du diphénylstannane.

### 4. Partie expérimentale

#### 4.1. Synthèse des 2,2-dialkyl-1,3-dioxa-2-stannolanes

L'oxyde de dialkylétain (0,1 mole) et l'éthane 1,2-diol (0,15 mole) sont portés au reflux 1 à 2 h dans du cyclohexane (100 ml) dans un montage de Dean et Stark, jusqu'à obtention de la quantité d'eau théorique. Après évaporation du cyclohexane, le résidu visqueux est lavé à l'éthanol (2 × 25 ml) pour éliminer l'éthane-1,2-diol en excès. Le solide obtenu est recristallisé dans le toluène et séché sous vide (60° 0,1 mmHg<sup>-1</sup>). L'analyse élémentaire des produits obtenus est en accord avec les structures postulées. Les points de fusion sont identiques aux valeurs décrites dans la littérature [16a].

#### 4.2. Réduction par le complexe BH<sub>3</sub>/THF

Le dioxastannolane (10 mmoles) est placé dans du cyclohexane ou du THF de manière à obtenir une solution homogène (50 à 100 ml selon les substituants et le solvant). Le complexe BH<sub>3</sub>/THF (10 ml de solution à 1 mol l<sup>-1</sup>) est additionné, goutte à goutte, sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) à température ambiante. L'addition terminée (15 min), le mélange est laissé sous

agitation 1 à 3 h. Le milieu est ensuite hydrolysé par 20 ml d'eau. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et le solvant évaporé. Le résidu liquide visqueux peut être utilisé directement après dosage selon Lorenz et Becker [15] ou distillé sous vide. Les analyses par RMN et IR des dihydrures obtenus sont en accord avec la littérature [16b].

### Bibliographie

- [1] (a) M. Pereyre, J.P. Quintard et A. Rahm, "Tin in Organic Synthesis", Butterworth, London, 1987;  
(b) W.P. Neumann, *Synthesis*, (1987) 665.
- [2] F. Ferkous, D. Messadi, B. De Jeso, M. Degueil-Castaing et B. Maillard, *J. Organomet. Chem.*, 420 (1991) 315.
- [3] K. Hayashi, J. Iyoda et I. Shiihara, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 81.
- [4] J.C. Podesta, A.B. Choppa et L.C. Kall, *An. Asoc. Quim. Argent*, 71 (4) (1983) 443.
- [5] W.P. Neumann et H. Niermann, *Lieb. Ann. Chem.*, 653 (1962) 164.
- [6] E.R. Birnbaum et P.H. Javora, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 379.
- [7] A.B. Choppa, J.C. Podesta, *An. Asoc. Quim. Argent*, 65 (3–6) (1977) 181.
- [8] R. Knocke et W.P. Neumann, *Lieb. Ann. Chem.*, (1974) 1486.
- [9] E. Amberger et M.R. Kula, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2560.
- [10] W.P. Neumann, J. Pedain, R. Sommers, *Lieb. Ann. Chem.*, 694 (1966) 12.
- [11] P. Dunn, T. Norris, (Australia Commonwealth, Dept. Supply Defense Std. Lab. Rept no. 269), (1964); CA 61 3134g.
- [12] G.J.M. Van Der Kerk, J.G. Noltes, J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 7 (1967) 366.
- [13] A.G. Davies, D.C. Kleinschmidt, P.R. Palan, S.C. Vasishta, *J. Chem. Soc., (C)* (1971) 3972.
- [14] P.J. Smith, R.F.M. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) 341.
- [15] D.H. Lorenz, E.I. Becker, *J. Org. Chem.*, 27 (1962), 3370.
- [16] (a) Organotin Compounds, (1987), Part 15, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Berlin, p. 45–96;  
(b) Zinn. Organische Verbindungen, (1976), Teil 4, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Berlin p. 93–120.