

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### MESITYL, ALCOXY ET ARYLOXY STIBANES; 1,3-DIOXA-BENZO-2-STIBOLANES

Z. Benmaarouf<sup>a</sup>; P. Riviere<sup>b</sup>; M. Riviègre-Baudet<sup>b</sup>; A. Castel<sup>b</sup>; A. Khallaayoun<sup>a</sup>; M. Ahbala<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences,

Agadir, Maroc <sup>b</sup> Hétéro-Chimie Fondamentale et Appliquée, UPRES-A 5069 CNRS, Université Paul-

Sabatier, Toulouse, Cedex 4, France <sup>c</sup> Laboratoire de Chimie Organique, Université Chouaib Doukkali,

Faculté des Sciences, El Jadida, Maroc

**To cite this Article** Benmaarouf, Z. , Riviere, P. , Riviègre-Baudet, M. , Castel, A. , Khallaayoun, A. and Ahbala, M.(1997) 'MESITYL, ALCOXY ET ARYLOXY STIBANES; 1,3-DIOXA-BENZO-2-STIBOLANES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 128: 1, 19 – 29

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509708031561

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708031561>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## MESITYL, ALCOXY ET ARYLOXY STIBANES; 1,3-DIOXA-BENZO-2-STIBOLANES

Z. BENMAAROUF<sup>b</sup>, P. RIVIERE<sup>a</sup>, M. RIVIÈRE-BAUDET<sup>a</sup>, A. CASTEL<sup>a</sup>,  
A. KHALLAAYOUN<sup>b</sup> and M. AHBALA<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Hétéro-Chimie Fondamentale et Appliquée, UPRES-A 5069 CNRS, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 4, France;* <sup>b</sup>*Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences, BP 28/S, Agadir, Maroc;* <sup>c</sup>*Laboratoire de Chimie Organique, Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, BP 20, El Jadida, Maroc*

(Received 4 March 1997; In final form 25 March 1997)

Various mesityl, alkoxy and aryloxy-stibanes were prepared from the corresponding mesitylchlorostibanes. The reaction of the same mesitylchlorostibanes with the 3,5-di-*t*-butyl catechol first leads to the formation of a Sb V complex observed by <sup>1</sup>H NMR. Depending on the experimental conditions the reaction can fork from this intermediate. Intramolecular hydrochloride elimination when this is trapped using a tertiary amine, leads to 2-mesityl-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane while the absence of a tertiary amine allows an acidic cleavage of the mesityl-antimony bond with formation of 2-chloro-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane.

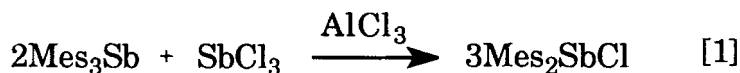
**Keywords:** Mesitylalkoxy- and mesitylaryloxy-stibanes; 2-mesityl and 2-chloro-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolanes; acid catalyzed cleavages; associated structures

### INTRODUCTION

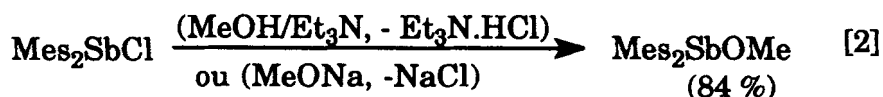
Dans le cadre d'un programme de recherche sur la valorisation de la stibnite marocaine,<sup>[1]</sup> nous avons entrepris la synthèse et l'étude d'organoalcoxy- et aryloxy-stibanes dans le but de les utiliser comme synthons dans la préparation d'hétérocycles de l'antimoine à propriétés biologiques potentielles. La série mésitylée a été choisie pour essayer de favoriser par effet stérique la formation de nos dérivés à la coordinance III. Cette dernière permet dans des réactions ultérieures une meilleure complexation de l'atome Sb central.<sup>[2–4]</sup>

Les mésitylchlorostibanes Mes<sub>n</sub>SbCl<sub>3–n</sub> (n = 1,2) ont été préparés suivant la méthode de H. J. Breunig modifiée.<sup>[5,6]</sup> L'utilisation de catalyseur (AlCl<sub>3</sub>) permet

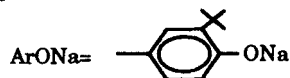
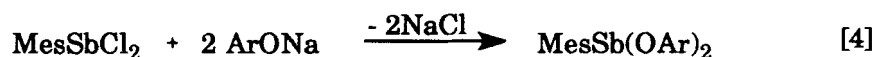
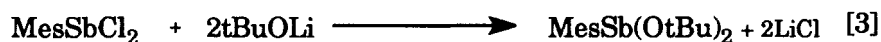
d'opérer à plus basse température et d'accéder dans de meilleures conditions au dimésitylchlorostibane de grande pureté (équation 1).



La méthyoxylation du dimésitylchlorostibane par action de l'alcoolate ( $\text{MeO}^-$ ) ou par réaction de déshydrochloration permet d'obtenir le dimésitylméthoxystibane (équation 2).



Il en va différemment pour  $\text{MesSbCl}_2$  dont la méthyoxylation s'accompagne toujours d'une redistribution de ligandes conduisant à un mélange complexe. Seul des mésityldialkoxy ou aryloxy stibanes fortement encombrés et plus stables ont pu être isolés avec de bons rendements (équations 3 et 4).



L'action du 3,5-di-*t*-butyl-catéchol sur ces mêmes organochlorostibanes conduit suivant les conditions expérimentales à des 1,3-dioxa-2-stibolanes diversement substitués.

En l'absence d'agent de déshydrochloration (amine tertiaire) l'étude par RMN  $^1\text{H}$  de l'action du 3,5-di-*t*-butylcatéchol sur les mésitylchlorostibanes  $\text{Mes}_n\text{SbCl}_{3-n}$  démontre que la réaction débute par une étape de complexation suivie d'une élimination intramoléculaire de proton qui provoque un clivage de la liaison mésityl-antimoine. On note en début de réaction l'apparition en RMN  $^1\text{H}$  d'un nouveau signal  $\delta \text{OH}$ : 4,8 ppm (s) différent de celui du catéchol initial ( $\delta \text{OH}$  : 5,5 ppm (s)) observé simultanément et caractéristique du complexe de l'antimoine V intermédiaire (b). L'expulsion d'un proton et le clivage acido induit du groupement mésityle est observé à partir de l'apparition du signal du mésitylène ( $\delta \text{CH}_3 = 2,36$  ppm (s)). En fin de réaction ce dernier peut être éliminé sous pression réduite avec le solvant. Ainsi dans les deux cas envisagés, la réaction conduit au 2-chloro-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane (équation 5).

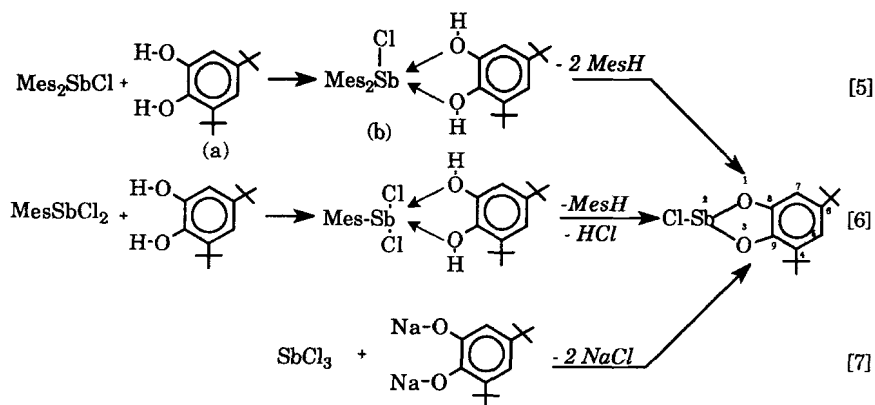
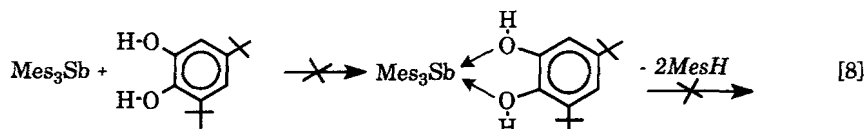


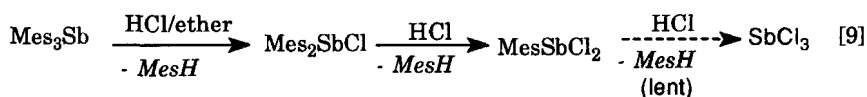
Schéma I

tions 5, 6 schéma 1). Ce dernier a pu être également synthétisé à partir de  $\text{SbCl}_3$  (équation 7 schéma 1).

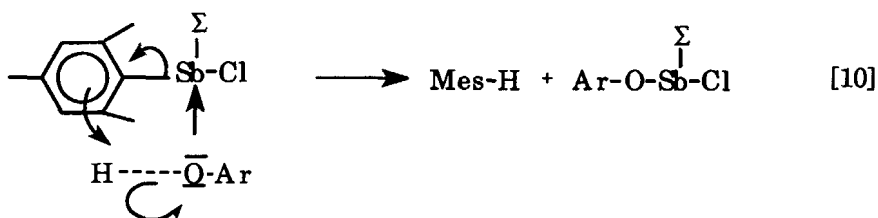
Cette déarylation acido induite n'est pas observée dans le cas du trimésitylstibane (équation 8).



Dans ce dernier composé l'atome d'antimoine central moins électrophile se trouve trop encombré et plus difficilement accessible à la formation d'un complexe intermédiaire pentacoordiné. La coupure acido induite des liaisons mésityl-antimoine n'en demeure pas moins possible (équations 9).



L'aspect univoque et quantitatif des réactions (5) et (6) (schéma I) laisse à penser que le transfert de proton du groupe phénolique au substituant mésityle est intramoléculaire concerté (équation 10).



Le 2-chloro-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane obtenu est à l'état associé, l'association étant favorisée par l'électrophilie de l'antimoine dans cette molécule. Il présente en RMN  $^1\text{H}$  des signaux *t*-butyl larges et mal résolus. En présence d'un solvant fortement nucléophile (DMSO) la molécule se désassocie pour donner un complexe monomère à signaux parfaitement résolus (cf figure 1). En spectrométrie de masse, seul le monomère libre est observé.

Lorsque la réaction de  $\text{Mes}_2\text{SbCl}$  sur le même catéchol est conduite en présence d'une amine tertiaire en quantité stoechiométrique, elle conduit à la formation exclusive du 2-mésityl-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane. Dans ce cas, le clivage acide de la liaison carbone-antimoine se limite à un seul mésityle (schéma IIa). Ce même 2-mésityl-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane a pu être synthétisé par action du catécholate de sodium correspondant sur  $\text{MesSbCl}_2$  (schéma 2b).

L'étude physicochimique des séries de composés synthétisés laisse apparaître quelques caractéristiques intéressantes. En RMN du  $^{13}\text{C}$  on observe que la substitution d'un groupement mésityle par un atome électronégatif porteur de paire libre produit un déblindage du carbone ipso dans le groupement mésityle restant lié à l'atome d'antimoine [ $\Delta\delta^{13}\text{C}_1$ ] (Cl)  $\approx 2$  ppm et [ $\Delta\delta^{13}\text{C}_1$ ] (O)  $\approx 1$  ppm (Figure 2). Ceci est contraire au seul effet inductif de l'halogène ou de l'oxygène observé par exemple en série des métaux du groupe 14<sup>[7]</sup> et qui provoque un blindage du  $\text{C}_1$ . Il faut donc en conclure que dans notre cas, un phénomène de conjugaison entre l'atome électronégatif (Cl ou O) et l'antimoine renforce l'effet donneur de ce dernier et donc le déblindage du  $\text{C}_1$  par répulsion des électrons  $\pi$  aromatiques. En spectrométrie de masse, il faut remarquer que les cations radicaux  $[\text{Mes}_2\text{SbOR}]^+ \cdot$  subissent une fragmentation correspondant à l'expulsion d'une molécule d'alcool ROH alors que les dérivés  $[\text{MesSb(OR)}_2]^+ \cdot$  se fragmentent par perte d'éther ROR. Les homologues arylés  $\text{MesSb(OAr)}_2$  se fragmentent par contre par pertes successives de fragments ArO. Ceci pourrait s'expliquer par la différence d'énergie  $E_{\text{C-Ar-O}} \approx 100 \text{ kcal. mol}^{-1} > E_{\text{C-O}} \approx 80 \text{ kcal. mol}^{-1}$ .<sup>[8]</sup>

Récemment des dioxastibolanes similaires ont été préparés par réaction de transfert monoélectronique entre le triphénylstibane et des orthoquinones;<sup>[9,10]</sup> nous envisageons leur synthèse par clivage protique d'organodiaminostibanes et également d'hétérocyclisation par transfert monoélectronique entre ces derniers et diverses orthoquinones.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les composés décrits dans ce mémoire sont en général sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse et ont été manipulés sous azote. Ils ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV Hewlett Packard 5890 (colonne HP1,

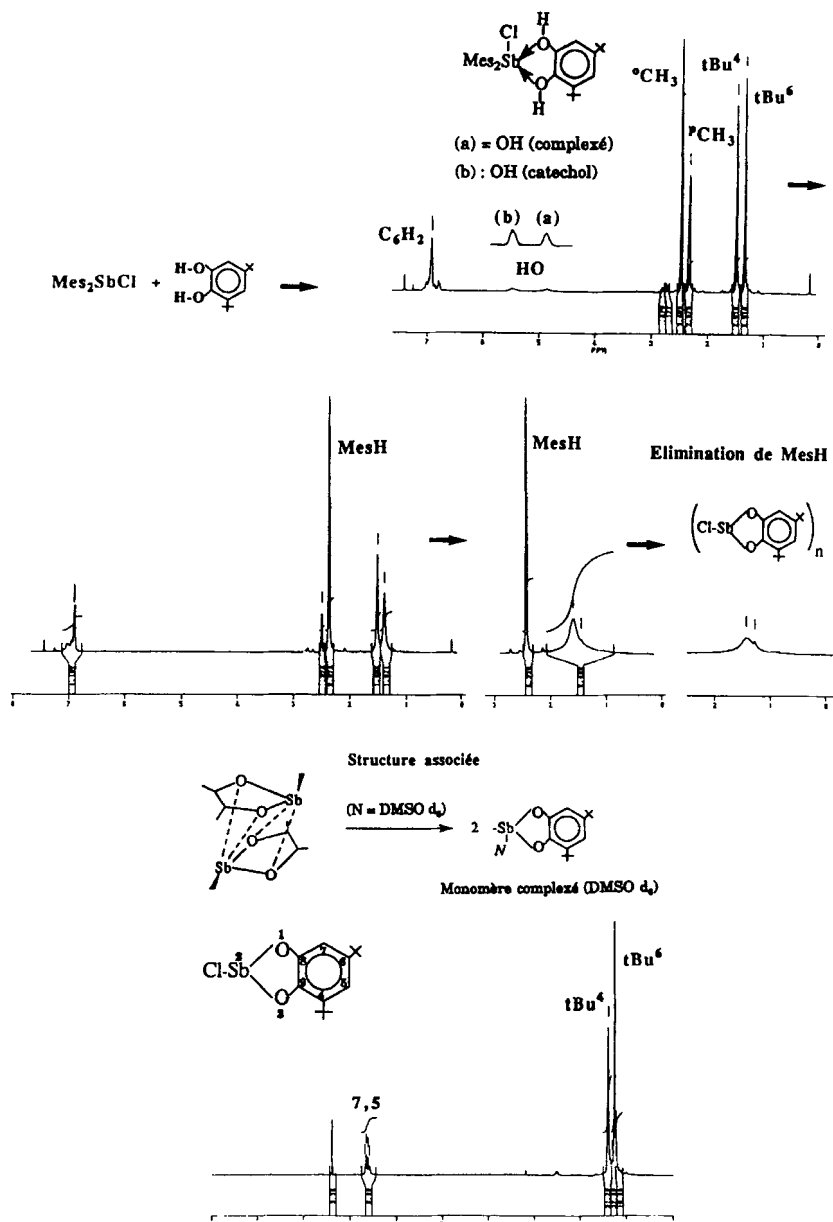


FIGURE 1 Suivi en  $^1\text{H}$  RMN de la réaction directe du diméthylchlorostibane sur le 3,5-di-t-butyl-catéchol.

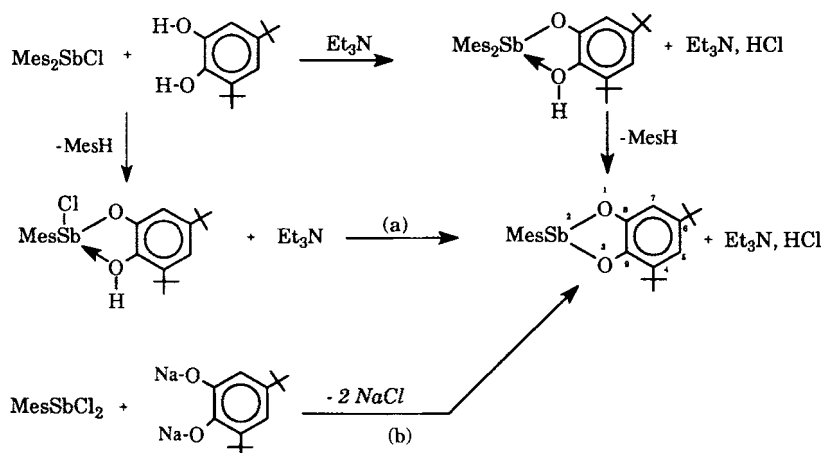
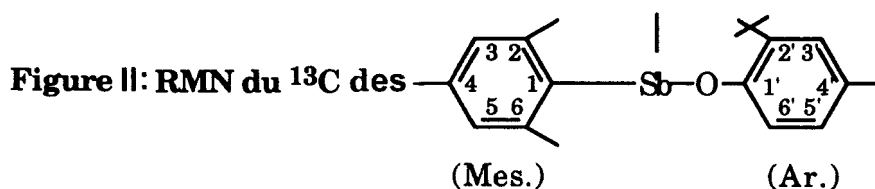


Schéma 2

méthylsilicone, température injecteur  $280^\circ\text{C}$ ; température détecteur  $280^\circ\text{C}$ ); RMN  $^1\text{H}$  AC 80 Bruker à 80,13 MHz, RMN  $^{13}\text{C}$  AC 80 Bruker à 50,32 MHz; IR Perkin-Elmer 1600 série FT. Les spectres de masse ont été enregistrés sur Ribermag R 10-10H (impact électronique) et HP MS 5989 couplé à un chromatographe GC 5890 (impact électronique). Les points de fusion ont été mesurés



Composés	C <sub>1</sub>	C' <sub>1</sub>
Mes <sub>3</sub> Sb	137,89	-
Mes <sub>2</sub> SbCl	139,76	-
MesSbCl <sub>2</sub>	142,42	-
Mes <sub>2</sub> SbOMe	138,88	-
MesSb(OtBu) <sub>2</sub>	139,46	-
MesSb(OAr) <sub>2</sub>	140,30	157,78
ArOH	-	152,13

à l'aide d'un microscope à platine chauffante Leitz Biomed. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les services de microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

### SYNTHESE DU DIMESITYLCHLOROSTIBANE

Dans un tube de Schlenk on introduit un mélange en poudre de  $\text{Mes}_3\text{Sb}$  (5,8 g, 12,1 mmol) et  $\text{SbCl}_3$  (1,4 g, 6,1 mmol). Ce mélange est séché sous vide et sous agitation magnétique puis ramené à 1 atmosphère sous azote et chauffé à 100°C. On ajoute sous agitation à 10 mn d'intervalle quatre fois 0,05 g de  $\text{AlCl}_3$ .

Le mélange réactionnel est alors extrait à chaud par 20 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  anhydre. La solution obtenue est filtrée sur célite puis concentrée sous pression partielle donnant 6,87 g de  $\text{Mes}_2\text{SbCl}$  (Rdt 96%) (3) F: 105°C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 6,90 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2,44 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ), 2,32 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): mesityle  $\delta$ : 143,82 ( $\text{C}_2$ ), 141,12 ( $\text{C}_4$ ), 139,76 ( $\text{C}_1$ ), 129,79 ( $\text{C}_3$ ), 24,50 (o- $\text{CH}_3$ ), 21,21 (p- $\text{CH}_3$ ) ppm. Masse (EI)  $[\text{M}^+]$  m/e: 396,  $[\text{M-HCl}]$ : 360,  $[\text{M-Mes-H}]$ : 276.

-RMN  $^{13}\text{C}$ : compléments de (3)

$\text{Mes}_3\text{Sb}$ : ( $\text{CDCl}_3$ ): mesityle:  $\delta$ : 144,86 ( $\text{C}_2$ ), 137,89 ( $\text{C}_1$ ), 136,77 ( $\text{C}_4$ ), 128,96 ( $\text{C}_3$ ), 25,43 (o- $\text{CH}_3$ ), 20,99 (p- $\text{CH}_3$ );  $\text{MesSbCl}_2$  ( $\text{CDCl}_3$ ): mesityle:  $\delta$ : 147,11 ( $\text{C}_2$ ), 144,79 ( $\text{C}_4$ ), 142,42 ( $\text{C}_1$ ), 130,66 ( $\text{C}_3$ ) 22,87 (o- $\text{CH}_3$ ), 21,39 (p- $\text{CH}_3$ ) ppm.

### METHOXYLATION DU DIMESITYLCHLOROSTIBANE

-A une solution de  $\text{Mes}_2\text{SbCl}$  (1,02 g, 2,58 mmol) dans MeOH (1 ml) et  $\text{C}_6\text{H}_6$  (10 ml), sont ajoutés sous agitation magnétique 1 ml de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Le mélange réactionnel est chauffé 4 h à 80°C. Après concentration sous pression réduite le résidu obtenu est repris par 5 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  et filtré sur celite. La concentration du filtrat sous pression réduite donne 0,92 g d'un produit visqueux identifié à  $\text{Mes}_2\text{SbOMe}$  (Rdt 84%). Par recristallisation dans le pentane 0,63 g de  $\text{Mes}_2\text{SbOMe}$  pur (F: 55–56°C) ont été isolés. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 6,83 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 3,65 (s, 3H, OMe), 2,36 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ), 2,24 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ) ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Mesityle:  $\delta$ : 143,79 ( $\text{C}_2$ ), 142,08 ( $\text{C}_4$ ), 138,88 ( $\text{C}_1$ ), 129,22 ( $\text{C}_3$ ), 23,25 (o- $\text{CH}_3$ ), 21,25 (p- $\text{CH}_3$ ); 56,34 (OMe) ppm. Masse (EI)  $[\text{M}^+]$  m/e: 390,  $[\text{M-MeOH}]$ : 358,  $[\text{M-MesH}]$ : 270. Analyse: trouvé % C 58,06; H 6,17.  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{SbO}$  calculé % C 58,34; H 6,44.

-La méthylation de  $\text{Mes}_2\text{SbCl}$  (0,87 g 2,2 mmol) en solution dans 3 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  par une solution de MeONa (2,2 mmol) dans 3 ml de méthanol a conduit



après filtration du NaCl sur célite et concentration des solvants au produit précédent  $\text{Mes}_2\text{SbOMe}$  (0,65 g) avec un rendement de 76%.

### Méthoxylation du mésityldichlorostibane

-Le traitement suivant la méthode précédente de  $\text{MesSbCl}_2$  (1,27 g, 4,08 mmol) par  $\text{Et}_3\text{N}$  (excès) dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  (10 ml) conduit à un mélange complexe dont l'analyse par RMN  $^1\text{H}$  et CPV/Masse montre la formation de  $\text{Mes}_2\text{Sb(OMe)}$ ,  $\text{Sb(OMe)}_3$  (7) et  $\text{MesSb(OMe)}_2$ .

### Caractérisations

$\text{MesSb(OMe)}_2$ : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 6,85 (s,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 3,80 (s, OMe), 2,44 et 2,27 (o- $\text{CH}_3$ ) et (p- $\text{CH}_3$ ) ppm. Masse (EI)  $[\text{M}^+]$  m/e: 302,  $[\text{M-MeOH}]$ : 270,  $[\text{M-2MeO}]$ : 240.  $\text{Sb(OMe)}_3$  (7): RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 3,63 (s, OMe) ppm; Masse (EI)  $[\text{M-H}]^+$  m/e: 215 et  $[\text{M}]^+$ : 214, 184  $[\text{MH}^+-\text{MeO}]$ , 183  $[\text{M}^+-\text{MeO}]$ , 153  $[\text{MH}^+-2\text{MeO}]$  et 152  $[\text{M}^+-2\text{MeO}]$ . RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  50,27 (OMe).

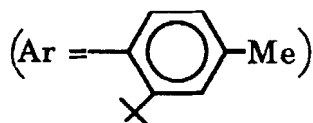
### -t-butoxylation de $\text{MesSbCl}_2$

Au tertiobutylate de lithium préparé à partir de tBuOH (2 ml) dans 6 ml d'éther et 7,6 ml de tBuLi (1,7 mole/l) dans le pentane est ajouté  $\text{MesSbCl}_2$  (2 g, 6,4 mmol). Après 3 h à 20°C sous agitation magnétique, la filtration du LiCl sur célite et la concentration des solvants sous pression réduite donne un liquide orangé identifié à  $\text{MesSb(OtBu)}_2$  pratiquement pur (2,33 g, 94%). La distillation du produit (90°C/0,45 mm Hg) produit une décomposition partielle.

$\text{MesSb(OtBu)}_2$ : Eb/0,45 mm Hg: 90°C, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 6,85 (s, 2H  $\text{C}_6\text{H}_2$ ); 2,70 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$ ); 2,27 (s, 3H, p- $\text{CH}_3$ ), 1,35 (s, 18H, tBu). ppm. RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Mésityle:  $\delta$ : 148,92 ( $\text{C}_4$ ), 144,36 ( $\text{C}_2$ ), 139,46 ( $\text{C}_1$ ), 129,54 ( $\text{C}_3$ ), 34,07 (o- $\text{CH}_3$ ), 33,44 (p- $\text{CH}_3$ ); 73,40 ( $\text{C}_{\text{IV}}$ , tBu), 22,50 (tBu) ppm. Masse (EI)  $[\text{M}^+]$ . 386,  $[\text{M}^+-\text{tBuO}]$ : 313,  $[\text{M}^+-\text{tBu}_2\text{O}]$ : 256 (100 %). Analyse: Trouvé % C 52,17; H 7,53.  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{SbO}_2$ , calculé % C 52,74; H 7,55.

### -Phénoxylation de $\text{MesSbCl}_2$

A une solution de ArONa



(2 mmole) préparée par action de MeONa dans MeOH (2 mmol) sur ArOH (0,32 g, 2 mmol) dans  $\text{Et}_2\text{O}$  7 ml est ajoutée une solution de  $\text{MesSbCl}_2$  (0,31

g, 1 mmol). Après 3 h au reflux de l'éther, une filtration sur célite et la concentration des solvants sous pression réduite laisse une colle orangée soluble dans le pentane mais qui ne cristallise pas à basse température. L'analyse montre la formation de  $\text{MesSb(OAr)}_2$  analysé à l'état brut: RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Mésityle:  $\delta$ : 6,89 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2,49 (s, 3H, p- $\text{CH}_3$ ), 2,33 (s, 6H, o- $\text{CH}_3$ ); Aryle:  $\delta$ : 6,53–7,12 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2,32 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ), 1,47 (s, 18 H, o-tBu) ppm; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Mésityle:  $\delta$ : 143,60 ( $\text{C}_2$ ), 142,30 ( $\text{C}_4$ ), 140,30 ( $\text{C}_1$ ), 129,52 ( $\text{C}_3$ ), 23,27 (o- $\text{CH}_3$ ), 21,10 (p- $\text{CH}_3$ ); Aryle:  $\delta$ : 157,78 ( $\text{C}'_1$ ), 139,14 ( $\text{C}'_2$ ), 128,44 ( $\text{C}'_4$ ), 129,29 et 127,31 ( $\text{C}'_3$  et  $\text{C}'_5$ ), 120,07 ( $\text{C}'_6$ ), 34,54 ( $\text{C}_{\text{IV}}$  tBu), 29,73 (o-tBu), 21,10 (p- $\text{CH}_3$ ) ppm. Masse (EI)  $[\text{M}^+]$ : 566,  $[\text{M}^+ - \text{ArO}]$ : 403,  $[\text{M}^+ - 2\text{ArO}]$ : 240, on observe également le signal caractéristique de  $\text{Mes}_2\text{SbOAr}$  (impureté < 5 % RMN  $^1\text{H}$ ). Masse  $[\text{M}^+]$ : 522,  $[\text{M}^+ - \text{ArO}]$ : 359.

### *Synthèse du 2-chloro-1,3-dioxa-4,6-di-t-butylbenzo-2-stibolane*

Le 3,5-di-t-butylcatécholate de sodium est préparé par addition de  $\text{MeONa}/\text{MeOH}$  (13 mmol) sur le 3,5-di-t-butylcatéchol (1,46 g, 6,6 mmol) en solution dans 10 ml de méthanol. Le mélange est abandonné sous agitation pendant 30 mn et conduit à une solution bleu-vert. Une solution de  $\text{SbCl}_3$  (0,51 g, 2,2 mmol) dans 2 ml d'éther est ajoutée et le mélange maintenu 3 h sous agitation. Après filtration sur célite et concentration des solvants sous pression réduite, le résidu obtenu est repris par du pentane et filtré. Une poudre jaune vert identifiée au 2-chloro-1,3-dioxa-4,6-di-t-butylbenzo-2-stibolane est ainsi isolée (0,72 g) Rdt: 87%.

F: décomposition (structure fortement associée cf. partie théorique).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO } d_6$ ):  $\delta$ : 6,64 (d, 1H), 6,58 (d, 1H) ( $J = 2,5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 1,39 (s, 9H) et 1,30 (s, 9H) (tBu). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO}$ ):  $\delta$ : 152,05 ( $\text{C}_8$ ), 148,25 ( $\text{C}_9$ ), 139,56 ( $\text{C}_4$ ), 135,06 ( $\text{C}_6$ ), 111,61 ( $\text{C}_7$ ), 110,16 ( $\text{C}_5$ ), 34,17 ( $\text{C}_{\text{IV}}$ ) et 31,72 (tBu $^4$ ), 33,75 ( $\text{C}_{\text{IV}}$ ) et 29,56 (tBu $^6$ ) ppm. Masse (EI)  $[\text{M}^+]$ : 378,  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ : 363. Analyse: trouvé % C 44,08; H 5,21.  $\text{C}_{14} \text{H}_{20} \text{SbClO}_2$  calculé % C 44,55; H 5,34.

### *Action directe du 3,5-di-t-butyl-catéchol sur les Mésitylchlorostibanes*

Le mélange de mésitylchlorostibane et de 3,5-di-t-butylcatéchol dans  $\text{CDCl}_3$  en proportion stoechiométrique est analysé par RMN  $^1\text{H}$ . Un suivi de la réaction est décrit dans la première partie. La réaction est quasi quantitative et conduit au 2-chloro-1,3-dioxa-4,6-di-t-butylbenzo-2-stibolane (cf ci-dessus).

### **Synthèse du 2-mésityl-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane**

A 2,25 mmol de 3,5-di-*t*-butylcatécholate de sodium (cf. précédemment) en solution dans 5 ml de MeOH est ajoutée une solution de  $\text{MesSbCl}_2$  (0,7 g 2,25 mmol) dans 5 ml de MeOH. Après 3 h à 50°C sous agitation, le mélange est filtré sur célite et le filtrat concentré sous pression réduite donne un précipité jaune (1,07 g). Ce dernier est repris au pentane et recristallisé par concentration partielle à froid. 0,72 g de 2-mésityl-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane sont ainsi isolés (Rdt: 69 %).

F: 100–110°C avec décomposition, RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  + DMSO) Mésityle:  $\delta$ : 6,61 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 2,40 (s, 3H,  $\text{p-CH}_3$ ), 2,28 (s, 6H,  $\text{o-CH}_3$ ). Aryldioxy:  $\delta$ : 6,94 et 6,81 (s.l., 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 1,41 et 1,26 (tBu)ppm; [les signaux tBu mal résolus dans  $\text{CDCl}_3$  pur montrent que ce produit est fortement associé par coordination intermoléculaire O/Sb (cf. précédemment)]. Masse (EI)  $[\text{M}^+]$  460,  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ : 445, analyse: trouvé % C 59,37, H 6,57;  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{SbO}_2$ , C 59,90; H 6,78.

### **Interaction de $\text{Mes}_2\text{SbCl}$ avec le 3,5-di-*t*-butylcatéchol en présence de $\text{Et}_3\text{N}$**

A une solution de  $\text{Mes}_2\text{SbCl}$  (0,21 g, 0,53 mmol) dans 1 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$  est ajoutée une solution de 3,5 di-*t*-butylcatéchol (0,12 g, 0,53 mmol) et  $\text{Et}_3\text{N}$  (0,054 g 0,53 mmol) dans 1 ml de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Le mélange est abandonné sous agitation 1 h à 20°C puis chauffé en tube scellé 4 h à 50°C. Le chlorhydrate  $\text{Et}_3\text{N}$ , HCl est éliminé par centrifugation et la solution surnageante concentrée sous pression partielle. Le résidu obtenu, analysé par RMN  $^1\text{H}$  et spectrométrie de masse, se montre constitué de 2-mésityl-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane ( $\text{M}^+$ : 460) souillé de traces de 2-chloro-1,3-dioxa-4,6-di-*t*-butylbenzo-2-stibolane ( $\text{M}^+$ : 378) et de mésitylène ( $\text{M}^+$ : 120) (RMN  $^1\text{H}$ :  $\delta$ : 2,41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

### **-Action de l'éthérate $\text{HCl/Et}_2\text{O}$ sur le trimésitylstibane**

On ajoute à une solution de  $\text{Mes}_3\text{Sb}$  dans l'éther des quantités progressives d'une solution de HCl dans l'éther. La réaction est suivie par analyses successives par CPV/Masse. Elle montre la transformation rapide de  $\text{Mes}_3\text{Sb}$  en  $\text{Mes}_2\text{SbCl}$  puis la disparition de  $\text{Mes}_2\text{SbCl}$  au profit de  $\text{MesSbCl}_2$  puis plus lentement de  $\text{SbCl}_3$ .

### **References**

- [1] Programme international de coopération scientifique Franco-Marocaine (CNRS/CNCPST).
- [2] S. Samaa, "Houben-Weyl's Methoden der Organischen Chemie Metallorganische Verbindungen, As, Sb, Bi.", Thieme Verlag Stuttgart **13**, 443, (1978).

- [3] J. D. Smith "Arsenic, Antimony and Bismuth" dans comprehensive inorganic chemistry Wiley, New York, Tome 2, chap.21, 447, (1973).
- [4] J. L. Wardel "Arsenic, Antimony and Bismuth" dans Comprehensive Organometallic Chemistry I 13, 681, (1982) et II, 8, 321, (1994). Pergamon Press.
- [5] M. Ates, H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan et M. Tegele, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 321, (1986).
- [6] M. Ates, H. J. Breunig, K. H. Ebert et R. Kaller. *Z. Naturforsch.*, **47b**, 503, (1992).
- [7] A. Castel, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **462**, 97, (1993).
- [8] A. J. Gordon et R. A. Ford, "The Chemist's Companion" Wiley-interscience, (1972).
- [9] L. D. Freedman et G. D. Doak, *J. Organomet Chem.*, **496**, 137, (1995).
- [10] Z. Tian et D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1381, (1993).