

## SYNTHESES ET PROPRIETES D'ALCOXYETAINS ET DE CARBOXYLATES ORGANOSTANNIQUES

F. MEGANEM - Département de Chimie  
Faculté de Pharmacie - MONASTIR - TUNISIE

### RESUME :

Des alcoxyétains du type  $R_3SnOR^2$  et des carboxylates organostanniques du type  $R_3SnOCOR^1$  sont synthétisés par différentes méthodes. Quelques réactions aboutissant au déplacement des groupes oxygénés sont décrites.

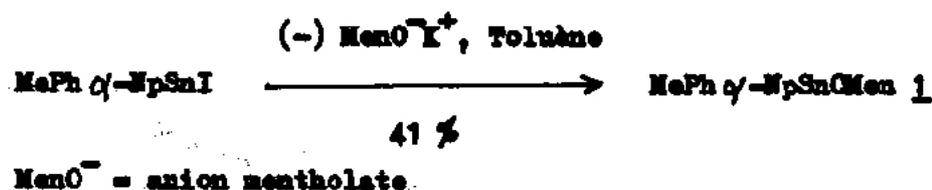
### INTRODUCTION :

La synthèse des organostanniques est relativement bien connue grâce aux efforts conjugués de quelques équipes de recherche (1). Depuis plusieurs années, l'intérêt porté à l'usage des organostanniques s'est accru ; ce qui a mené au dépôt de dizaines de brevets d'invention tous les ans. Les organostanniques ainsi synthétisés se sont avérés efficaces comme insecticides, fongicides et pour une meilleure stabilisation de certains polymères (2, 3). Les structures appartenant aux groupes des alcoxyétains et des carboxylates organostanniques sont fréquentes dans les travaux cités plus haut. Très peu de méthodes permettant d'y accéder sont décrites. Nous exposons dans cette première partie, une extension des méthodes de synthèse permettant l'accès aux alcoxyétains et aux carboxylates organostanniques ainsi que quelques unes de leurs propriétés.

### A - METHODES DE SYNTHESE

#### I - ACTION D'UN ALCOOLATE ALCALIN SUR UN TRIORGANOHALOGENOETAIN

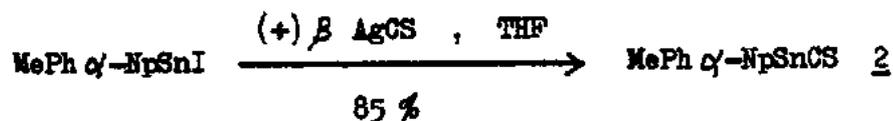
Cette méthode a permis la synthèse du (-) menthoxyméthyl - phényl -  $\alpha$  naphtyl - étain **1**. Le composé **1** est obtenu par action du (-) mentolate de potassium sur le (---) méthyl - phényl -  $\alpha$ -naphtyl iodoétain dans le toluène.



Le menthoxy-organoétain **1** est obtenu sous forme d'une huile visqueuse qui n'a pas cristallisé au bout de plusieurs jours dans le pentane à - 50 C. Le composé **1** présente un spectre de résonance magnétique nucléaire ; la même solution gardée dans son tube quelques jours à l'abri de l'humidité, montre une évolution nette de l'allure du spectre ce qui met en évidence la relative instabilité de ce produit. L'instabilité du produit, pourrait expliquer aussi l'échec rencontré dans les essais effectués pour sa cristallisation (4h).

## II - ACTION D'UN SULFONATE OU D'UN CARBOXYLATE D'ARGENT SUR UN HALOGENURE ORGANOSTANNIQUE

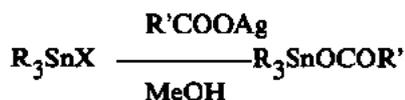
Le (+)β camphosulfonate d'argent réagit dans le tétrahydrofurane sur le méthyl-phényl - α - naphtyl - iodo - étain pour mener au (+)β camphosulfonate de méthyl - phényl - α naphtyl - étain **2**.



CS = camphosulfonate

Le composé **2** est récupéré sous forme d'huile visqueuse qui n'a pas pu être recristallisée dans les solvants usuels ; on peut néanmoins le faire précipiter brutalement dans le mélange pentane-chlorure de méthylène 95/5 (V/V). On cite également des travaux antérieurs réalisés par POPE et PEACHEY en 1900 d'une part et par REDL en 1970 d'autre part (4a et 4e) ; ces auteurs n'ont pas pu faire recristalliser des composés similaires.

Dans le cas des carboxylates organostanniques, on fait réagir un carboxylate d'argent sur un halogénure organostannique dans le méthanol à température ambiante. Les carboxylates d'argent utilisés dérivent de l'acide L (+) tartrique.



R = alkyle, aryle ou aralkyle

X = Cl ou I

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I. Tous ces carboxylates organostanniques sont obtenus avec de bons rendements. Leur identification est aisée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. Conservés à l'abri de l'humidité, à température ambiante, ces produits sont stables mais se décomposent cependant à la recristallisation. On note une évolution importante de leurs pouvoirs rotatoires ; à la fin ils mènent aux acides tartriques et leurs dérivés à l'état libre. Ceci confirme l'instabilité déjà notée (4a à 4e) de la liaison étain-oxygène vis à vis de l'humidité et de la chaleur.

## III - ACTION DE DIANIONS LITHIENS D'ACIDES CARBOXYLIQUES SUR DES HALOGENURES ORGANOSTANNIQUES

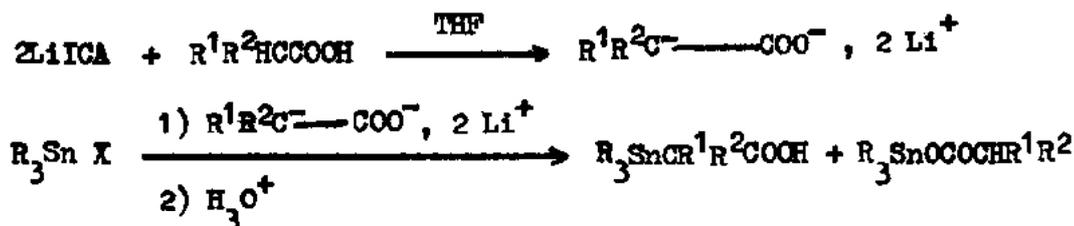
Nous avons développé dans un travail antérieur cette méthode dans le but de synthétiser des acides carboxyliques organostanniques du type stannylacétique (5). Ainsi ont été préparés les acides carboxyliques suivants avec des rendements variant entre 50 et 70%. Cette réaction donne également avec les acides stannylacétiques des carboxylates dans des proportions variables selon la nature des réactifs mis à réagir.



Les réactions mises en jeu sont indiquées ci-dessous.

TABLEAU I

N°	Formule	Rdt %	F°C	$[\alpha]_D^{20}$ MeOH
3	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SnOC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{MeOCO} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{OCOMe} \end{array} \text{---} \text{COOMe}$	90	huile	+ 7°45 $\alpha = 2$
4	$\text{Ph}_3\text{Sn} \text{---} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{PhOCO} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{OCOPh} \end{array} \text{---} \text{COOH}$	75	90-100	- 10° $\alpha = 5$
5	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Ph} \text{---} \text{Sn} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{PhOCO} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{OCOPh} \end{array} \text{---} \text{COOH}$ <p style="text-align: center;"><math>\eta</math>-Np</p>	78	90-95	- 7°8 $\alpha = 2$
6	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Ph} \text{---} \text{Sn} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{MeOCO} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{OCOMe} \end{array} \text{---} \text{COOMe}$ <p style="text-align: center;"><math>\eta</math>-Np</p>	83	80-90	+ 17°6 $\alpha = 2,6$
7	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Ph} \text{---} \text{Sn} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{PhOCO} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{OCOPh} \end{array} \text{---} \text{COOMe}$ <p style="text-align: center;">i-Pr</p>	72	200	- 29° $\alpha = 1,4$
8	$\begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Ph} \text{---} \text{Sn} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{MeOCO} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{H} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}^* \\   \\ \text{OCOMe} \end{array} \text{---} \text{COOMe}$ <p style="text-align: center;">i-Pr</p>	80	90-110	+ 13°5 $\alpha = 3,6$



R alkyle, aryle ou aralkyle  
 R1 R2 H ou Me  
 X F, Cl ou I

Il est connu que les acides carboxyliques ayant un ou plusieurs protons en  $\alpha$  de la fonction acide donnent facilement des dianions par échange avec deux équivalents du lithien de la diisopropylamine (6) ou celui de l'isopropyl-cyclohexyl-amine (LiICA) au sein du tétrahydrofurane et à basse température. Les dianions ainsi obtenus sont mis à réagir avec divers halogénures organostanniques. Le tableau II regroupe les résultats obtenus.

On remarque après examen du tableau II que le dianion lithien de l'acide isobutyrique réagit principalement par son côté carbanion sur le chlorotriphényl-étain pour mener à l'acide organostannique.

Dans les réactions 12, 13, 14 l'attaque se fait préférentiellement du côté anion carboxylate. Cette différence de réactivité peut être expliquée en termes d'encombrement stérique au niveau de l'atome d'étain, site de l'attaque nucléophile, ou bien au niveau du nucléophile lui même. En effet le côté carbanion du dianion de l'acide isobutyrique est encombré alors que le côté anion carboxylate l'est moins. Le chlorotriphényl-étain étant moins encombré que les halogénométhyl-phényl-isopropyl-étain a permis une approche plus aisée du carbanion. On récupère néanmoins 20% d'isobutyrate de triphényl étain dans ce cas ; ce qui montre la compétitivité entre les deux anions. Le carbanion est connu comme étant plus nucléophile que l'anion carboxylate ; mais nos exemples montrent que l'encombrement stérique peut empêcher l'attaque du carbanion et favoriser ainsi l'attaque de l'anion carboxylate. La même explication reste valable pour l'iodométhyl-méthyl-phényl-isopropyl-étain où l'encombrement stérique est encore plus important vu la taille de l'atome de carbone comparée à celle de l'atome d'étain et la proximité du substituant isopropyle lui même encombrant.

#### IV - SUBSTITUTION DE GROUPEMENTS FIXES SUR L'ETAIN PAR DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Les acides carboxyliques utilisés dans les réactions qui suivent sont l'acide L (+) mandélique (L (+) AM), le monoester méthylique (-) de l'acide diacetyl tartrique (-) DAT), l'acide L (+) tartrique (L(+)) AT) et l'acide (-) dibenzoyl tartrique (2R, 3R) (-) DBT).

L'ester méthylique (-) de l'acide diacétyltartrique a été préparé selon LUCAS (7a). L'acide (-) dibenzoyltartrique (2R, 3R) a été préparé selon BUTLER (7b). Ces acides carboxyliques à une ou deux fonctions acide ont été mis à réagir sur les amines suivantes que nous avons décrites dans un travail antérieur (8).

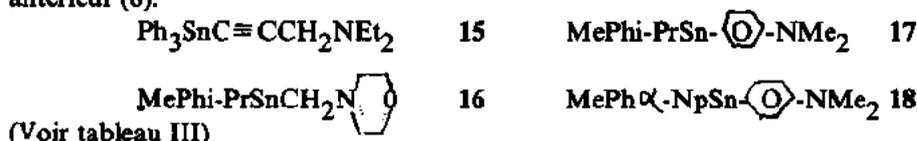


TABLEAU II

N°	Halogéno - étain et ( Dianion lithien )	Produits de la réaction, F°C , Rdt %
9	Ph <sub>3</sub> Sn Cl (a)	Ph <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> COOH, 119 - 20 , 60 % Ph <sub>3</sub> SnOCOCH <sub>3</sub> , , 0 %
10	(O-tolyl) <sub>3</sub> SnI (a)	(O-tolyl) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> COOH, 168 , 67 % (O-tolyl) <sub>3</sub> SnOCOCH <sub>3</sub> , , 0 %
11	Ph <sub>3</sub> Sn Cl (b)	Ph <sub>3</sub> SnCMe <sub>2</sub> COOH , 153 - 4 , 70 % Ph <sub>3</sub> SnOCOCHMe <sub>2</sub> , 142 , 20 %
12	MePhi - PrSnI (b)	MePhi-PrSnCMe <sub>2</sub> COOH, 0 % MePhi-PrSnOCOCHMe <sub>2</sub> , 58 , 60 %
13	MePhi - PrSnF (b)	MePhi-PrSnCMe <sub>2</sub> COOH, 0 % MePhi-PrSnOCOCHMe <sub>2</sub> , 58 , 50 %
14	MePhi - PrSnCH <sub>2</sub> I (b)	MePhi-PrSnCH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> COOH, 0 % MePhi-PrSnCH <sub>2</sub> OCOCHMe <sub>2</sub> , huile, 68 %

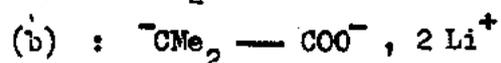


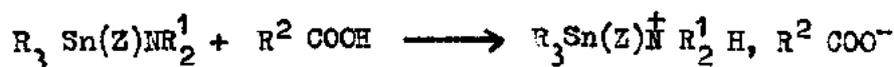
TABLEAU III

N°	Amine organostannique + Acide utilisé $\longrightarrow$ Produit de la réaction	
19	Amine <u>15</u> (-) D B T	$\begin{array}{c} \text{OCOPh} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{Ph}_3\text{SnOC}-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{COO}^- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{OCOPh} \end{array}$ $\text{Et}_2\text{HN}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH} \quad \text{F dec.: } 173^\circ \text{ C}$
20	Amine <u>16</u> L(+) AM	S A Q *
21	Amine <u>16</u> (-) D B T	$\begin{array}{c} \text{OCOPh} \quad \text{H} \quad \text{Me} \\   \quad   \quad   \\ ^-\text{OOC}-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{COOSn} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OCOPh} \quad \text{i-Pr} \end{array}$
22	Amine <u>16</u> L(+) A T	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{Me} \\   \quad   \quad   \\ ^-\text{OOC}-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{COOSn} - \text{CH}_2 - \text{N}^+ - \text{H} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{i-Pr} \end{array}$ <p style="text-align: right;">F : 140-50° C</p>
23	Amine <u>17</u> (-) D A T	S A Q *
24	Amine <u>17</u> (-) DBT, MeOH	S A Q *
25	Amine <u>17</u> L(+) A M	S A Q *
26	Amine <u>17</u> (-) DBT, CHCl <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{OCOPh} \quad \text{H} \quad \text{Me} \\   \quad   \quad   \\ ^-\text{OOC}-\text{C}^*-\text{C}^*-\text{COOSn} - \text{Ph} \quad \text{HMe}_2\text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OCOPh} \quad \text{i-Pr} \end{array}$ <p style="text-align: right;">F dec. : 150-60° C</p>

TABLEAU III (suite)

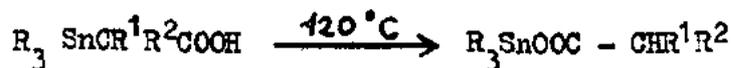
27	Amine <u>18</u> (-) D A T	S A Q *
28	Amine <u>18</u> L(+) A M	$\text{MePh} \sigma - \text{NpSnOCO} - \overset{+*}{\text{C}}\text{H} - \text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OH}$
29	Amine <u>18</u> (-) D B T	<p style="text-align: right;">F : 160 - 70° C</p>

S A Q \* : Ces réactions aboutissent à la formation d'un sel d'ammonium quaternaire, réaction normale entre une amine et un acide carboxylique, selon la réaction suivante :



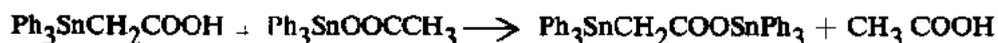
#### V - TRANSPOSITION D'ACIDE ORGANOSTANNYL ACETIQUE PAR LA CHALEUR

D'une façon générale, les acides organostannique se décomposent par élévation de température, plus particulièrement les acides stannylacétiques se réarrangent pour former les esters correspondants (5) ce qui a été également observé pour leurs isologues du silicium (9) mais dans des conditions plus sévères.



C'est ainsi que l'acide triphénylstannylacétique chauffé à 120° C pendant cinq minutes en absence de solvant se transforme en acétate de triphényl étain avec un rendement de 80%.

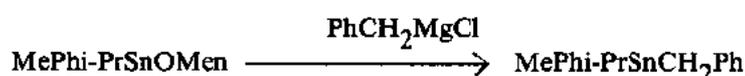
On observe en outre la formation de triphénylstannylacétate de triphényl étain qui est formé vraisemblablement par la réaction secondaire de l'acide triphénylstannylacétique restant sur l'acétate de triphényl-étain au fur et à mesure de sa formation.



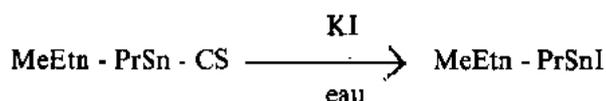
## B/ - DES TRANSFORMATIONS D'UN MENTHOXY ÉTAÏN ET D'UN CAMPHOSULFONATE STANNIQUE

Le (-) menthoxy-méthyl-phényl- $\alpha$ -naphtyl-étain 1 et le (+) $\beta$  camphosulfonate de méthyl-phényl- $\alpha$ -naphtyl-étain 2 réagissent avec divers organométalliques magnésiens ou lithiens et avec l'hydrure de lithium et d'aluminium. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.

Des réactions analogues ont été déjà décrites, dont on peut citer la réaction du (-) menthoxy-méthyl-phényl-isopropyl-étain sur le chlorure de benzylmagnésium effectuée par TADDEI (4 h).



On peut citer également la transformation du camphosulfonate de méthyl-éthyl-n-propyl-étain par l'iodure de potassium dans l'eau (4a).



## C - PARTIE EXPERIMENTALE

Les produits de départ utilisés dans ce travail sont préparés selon des méthodes déjà décrites dans la littérature.

Dans ce qui suit seuls sont décrits les modes opératoires types.

### Méthyl-phényl- $\alpha$ -naphtyl - (-) menthoxy-étain 1

A une solution de méthylate de potassium préparée à partir de 15cm<sup>3</sup> de méthanol et 2,6g de potassium dans le toluène est additionnée une solution de 10g de (-) menthol dans 50cm<sup>3</sup> de toluène. Après distillation du méthanol libéré dans le milieu revenir à 5 - 10°C, température à laquelle sont ajoutés 23,2g (5.10<sup>-2</sup> mole) de méthyl-phényl- $\alpha$ -naphtyl-iodo-étain.

Maintenir une agitation du milieu pendant 1h 30 suivie d'une filtration à l'abri de l'humidité sur célite séchée. Le restant de toluène étant évaporé sous vide on reprend par de l'éther avant de distiller. On recueille 10g de produit.

$$\text{Rdt } 41\% \quad E/10^{-3} = 180^\circ\text{C}$$

### Méthyl-phényl - $\alpha$ -naphtyl- (+) $\beta$ camphosulfonate d'étain (R-S) 2

Une suspension de (+) $\beta$  camphosulfonate d'argent 10,2g (0,03 mole) (obtenu par action de Ag<sub>2</sub>O sur l'acide (+) $\beta$  camphosulfonique dans le mélange eau-acétone (50/50) dans 100 cm<sup>3</sup> de THF est mise sous agitation à température ambiante. La quantité équivalente du dérivé iodé de l'étain : 13,9g dans 50 cm<sup>3</sup> de THF est additionnée rapidement. L'iodure d'argent précipite ; on laisse cependant la réaction se poursuivre 30 mn. Après décantation, filtration sur célite et évaporation du solvant, on obtient un produit visqueux qui cristallise à température ambiante dans le mélange pentane - CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (95/5).

$$\text{Rdt} = 85\% \quad \text{F dec.} = 105-110^\circ\text{C}, \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 31^\circ \quad (\text{C} = 10) \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2$$

TABLEAU IV

N°	$\text{MePh}\alpha\text{-NpSnOMen}^*$ ou $\text{MePh}\alpha\text{-NpSnCS}^*$ + Réactif utilisé (Solvant)	Produit obtenu , Rdt%
30	$\text{BrMgCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (THF)	$\text{MePh}\alpha\text{-NpSnCH-C-CH}_2$ , 50%
31	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (Hexane)	$\text{MePh}\alpha\text{-NpSnC}_4\text{H}_9$ , 35%
32	$\text{ClMgCH}_2\text{Ph}$ (THF ou ether)	$\text{MePh}\alpha\text{-NpSnCH}_2\text{Ph}$ , 60%
33	$\text{LiAlH}_4$ (ether)	$\text{MePh}\alpha\text{-NpSnH}$ , 100%

\* Men : (-) menthoxy

CS : (+)  $\beta$  camphosulphonate

**d (-) dibenzoyltartrate de méthyl-phényl-isopropyl-étain 7**

A une suspension de 2,32g (5 mole) de d (-) dibenzoyltartrate d'argent (10) dans 50 cm<sup>3</sup> de méthanol, additionner 1,9g (5 mmole) de méthyl-phényl-isopropyl-iodo-étain et laisser réagir 10 mn. Laisser décanter et filtrer sur une double épaisseur de papier filtre l'iodure d'argent qui s'est formé. Evaporer à sec en évitant de chauffer, on récupère un produit brut qui recristallise de l'éthanol à - 40°C.

$$\text{Rdt} = 72 \% \quad \text{F. dc.} = 200^{\circ}\text{C}, \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 29^{\circ} \quad (\text{C} = 1,4 \text{ MeOH})$$

Les carboxylates organostannique. 3, 4, 5, 6 et 8 sont obtenus par le même mode opératoire que 7

**Acide triorthotolyl-stannyl-acétique 10**

A une solution de 2,82g (20 mmoles) d'isopropyl-cyclohexylamine dans 50 cm<sup>3</sup> de THF à - 40°C on additionne 10 cm<sup>3</sup> (20 mmoles) de n-Buli commercial. On garde cette température pendant 30 mn puis on additionne 0,60g (10 mmoles) d'acide acétique anhydre dans 10 cm<sup>3</sup> de THF. Il est nécessaire de chauffer le tout à 50°C pendant 30 mn pour bien préparer le dianion de l'acide acétique. Au dianion refroidi à - 50°C on additionne 2,5g (5 mmoles) de triorthotolyl-iodo-étain dans 30 cm<sup>3</sup> de THF. La réaction de l'halogénure stannique est faiblement exothermique ; laisser la température remonter à 0°C et hydrolyser par 300 cm<sup>3</sup> d'eau glacée additionnée de 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. Après extraction à l'éther et évaporation des solvants on récupère l'acide 10 presque pur. On récupère 1g d'acide pur après recristallisation dans le tétrachlorure de carbone. Rdt = 67% F = 168°C.

$$\text{IR} : \nu (\text{C=O}) = 1680\text{cm}^{-1}, \quad \nu (\text{O-H}) = 2500-3500\text{cm}^{-1}, \quad \nu (\text{COO}) = 1285, 1580 \text{ cm}^{-1}$$

**Acide triphénylstannyl-2 méthyl-2 propanoïque 11**

Dans un tricol muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium et constamment parcouru par un courant d'argon, on dépose 13 cm<sup>3</sup> d'une solution 2M de n-Buli dans l'hexane qu'on refroidit à -20°C. Additionner à -20°C une solution de 3,67g (26 mmoles) d'isopropylcyclohexylamine dans 25 cm<sup>3</sup> de THF et laisser la température remonter lentement à 0°C. Une solution de 1,06g (12 mmoles) d'acides isobutyrique dans 5 cm<sup>3</sup> de THF est additionnée à 0°C puis le milieu réactionnel est porté à 50°C pendant 2 heures. Porter le mélange à 0°C et additionner la solution de 3,86g (10 mmoles) de chlorotriphényl-étain dans 20 cm<sup>3</sup> de THF et laisser réagir pendant 2 heures à cette température. Hydrolyser à 0°C par 50 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et extraire cinq fois par des portions de 30 cm<sup>3</sup> d'éther. Laver la phase organique par 30 cm<sup>3</sup> d'eau puis sécher sur sulfate de magnésium. Quand l'éther est évaporé il reste des cristaux mélange de deux produits (F = 150°C) : Ph<sub>3</sub> SnCMe<sub>2</sub> COOH et Ph<sub>3</sub> SnOCOCHMe<sub>2</sub> (20%). L'acide brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice. En éluant à l'éther pur, seul l'acide est entraîné alors que l'ester stannique est retenu sur la colonne.

$$m = 3,1\text{g} \quad \text{Rdt} = 70\% \quad \text{F} = 153 - 4^{\circ}\text{C}$$

IR :  $\nu(\text{C=O}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$  ,  $\nu(\text{O-H}) = 2300 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  ,  $\nu(\text{COO}) = 1285, 1580 \text{ cm}^{-1}$

**Isobutyrate de méthyl-phényl-isopropyl-étain 12**

A 25 cm<sup>3</sup> (0,05 mole) d'une solution de n-butyl-lithium dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique maintenue à la température de - 20°C, additionner sous argon 7,06g (0,05 mole) d'isopropylcyclohexylamine dans 30 cm<sup>3</sup> de THF et laisser la température à 0°C pendant 30 mn. Additionner à 0°C la solution de 2,1g (0,024 mole) d'acide isobutyrique dans 10 cm<sup>3</sup> de THF et porter le mélange réactionnel à 50°C, température qu'on maintient pendant 2 heures pour préparer le dianion lithien de l'acide isobutyrique. Additionner à -50°C la solution de 7,6g (0,02 mole) de méthyl-phényl-isopropyl-iodo-étain dans 40 cm<sup>3</sup> de THF et laisser réagir 1h à cette température. Hydrolyser à 0°C par 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3% ; extraire par 5 fois 50cm<sup>3</sup> d'éther, sécher sur sulfate de magnésium et évaporer les solvants. Le produit brut obtenu mis en solution dans le pentane à - 40°C pendant une nuit, permet de récupérer le produit majoritaire sous forme cristallisée. L'analyse de son spectre RMN montre qu'il s'agit de l'isobutyrate organostannique.

Rdt : 60%

F : 58°C

**(-) - Dibenzoyltartrate de triphényl-étain et de propargyldiéthylammonium 19**

Mélanger 0,79g (2,2 mmoles) d'acide (-) dibenzoyl-tartrique et 1g (2,2 mmole) d'amine dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre à température ambiante. Le sel 19 précipite immédiatement avec un rendement quantitatif.

F dec. = 173°C

**L (+) tartrate de N-morpholinométhyl-méthyl-isopropyl-étain 22**

Mélanger dans 20 cm<sup>3</sup> de méthanol 3,54g (0,01 mole) de N-morpholino-méthyl-méthyl-phényl-isopropyl-étain et 1,5g (0,01mole) d'acide L (+) tartrique. La réaction est instantanée et exothermique. Le sel 22 est récupéré sous forme de pâte qui durcit et tombe en poudre après évaporation du solvant. Le spectre de résonance magnétique nucléaire du produit indique qu'il y a eu coupure du phényle lié à l'étain par la deuxième fonction acide de l'acide tartrique. F = 140 - 50°C.

analyse : C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>7</sub>Sn

Calc./ tr. C : 36,65/37,4 H : 5,92/5,95 N : 3,29/3,34

**Evolution du (-) dibenzoyltartrate de (méthyl-phényl-isopropyl-stanny) -4 diméthyl-ammonium en solution chloroformique 16**

On peut observer au polarimètre électronique la variation du pouvoir rotatoire du sel d'ammonium 24 en solution chloroformique. Au début de la manipulation le sel a le pouvoir rotatoire  $\alpha_D^{20} = -26^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>) et trois heures après on mesure :

$\alpha_D^{20} = -10^\circ 8$  (CHCl<sub>3</sub>). Cette faible valeur absolue du pouvoir rotatoire est caractéristique des tartrates directement fixés sur l'étain ; ce qu'on a observé au tableau I. On peut suivre également l'évolution du produit en examinant les changements dans l'allure du spectre de résonance magnétique nucléaire. Les déplacements des pics Me-Sn et i-Pr-Sn sont consignés dans le tableau ci-dessous. Le point de fusion du produit a augmenté ce qui est également caractéristique des carboxylates organostanniques.

F dec. = 150 - 60°C

RMN :  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta$  ppm

	Avant évolution	Après évolution
$\text{CH}_3\text{-Sn}$	s, 0.60	s, 0.72
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-Sn}$	d, 1.20 et 1.33	d, 1.0 et 1.13

**p- (-) dibenzoyltartrate-méthyl-phényl-stannyl)-N, N diméthyl-aniline 29**

Mélanger dans 10 cm<sup>3</sup> de méthanol 153 mg (0,33 mmoles) de p- (méthyl-phényl- $\alpha$ -naphthyl-stannyl) - N, N diméthyl-aniline et 119 mg (0,33 mmoles) d'acide (-) dibenzoyltartrique. Agiter une heure à température ambiante et évaporer l'alcool pour récupérer le sel sous forme de cristaux qui dégagent du naphthalène pendant deux jours avec variation constante du point de fusion. Quand le groupe naphthyle a été coupé et le naphthalène sublimé, le sel est récupéré sous forme de cristaux qui fondent avec décomposition.

(F dec. 160 - 70°C)

**Méthyl-phényl- $\alpha$ -naphthyl-allényl-étain 30**

Le magnésien du bromure de propargyle est préparé dans 4 cm<sup>3</sup> d'éther pour 0,38g ( $3,2 \cdot 10^{-3}$  mole) de composé 2 dans 30 cm<sup>3</sup> de THF. Le magnésien est additionné en 10 mn à température ambiante. On maintient l'agitation pendant 3 heures.

Après hydrolyse, extraction à l'éther séchage et évaporation de ce dernier, le résidu est repris par de l'hexane. On élimine ainsi le camphosulfonate d'étain qui n'a pas réagi. Après chromatographie sur colonne de silice en éluant à l'hexane et évaporation de ce dernier, l'allényl-étain 30 produit non cristallisable est obtenu. Sa structure est établie par spectroscopie IR et RMN.

Rdt = 50%

**Méthyl-phényl- $\alpha$ -naphthyl-n-butyl-étain 31**

Au mélange de 2,85g ( $5 \cdot 10^{-3}$  mole) de camphosulfonate d'étain dans 20 cm<sup>3</sup> d'hexane sont additionnés ( $4 \cdot 10^{-3}$  mole) de butyl lithium à 20°C. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1h.30 mn. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le composé huileux est récupéré pur ce qui est contrôlé par spectroscopie RMN.

Rdt = 35%

**Méthyl-phényl- $\alpha$ -naphthyl-benzyl-étain 32**

Le mode opératoire identique à celui qui donne le dérivé allénique 30. La seule différence réside dans le fait qu'on a fait réagir le magnésien du chlorure de benzyle dans des milieux différents (THF, éther). Dans les deux cas le rendement est dans les voisinages de 60%.

### Méthyl-phényl- $\alpha$ -naphtyl-stannane 33

Le méthyl-phényl- $\alpha$ -naphtyl- (+)  $\beta$  camphosulfonate d'étain est réduit à température ambiante dans l'éther par  $\text{LiAlH}_4$ . L'hydrure est complexé auparavant d'une façon dissymétrique à l'alcool amylique (-)  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\overset{*}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$  ;  $[\alpha]_{\text{D}} = 6^\circ$ . Cette réduction donne le stannane 33 identifiable en IR par sa bande  $\nu$  (Sn-H) =  $1940\text{ cm}^{-1}$ . La réaction donne quantitativement le stannane racémique, produit sensible à l'humidité.

Le tableau V réunit les caractéristiques de RMN des principaux composés obtenus au cours de ce travail.

TABLEAU V

N°	Formule	Solvant	$\delta$ (ppm) reference TMS
3	$  \begin{array}{c}  \text{b} \quad \text{CH}_3\text{COO}^* \quad \text{H}^* \quad \text{d}' \\    \quad   \quad   \\  (\text{CH}_3)_3\text{SnOCO}-\text{C}-\text{C}-\text{COOCH}_3 \quad \text{e} \\    \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{OCOCH}_3 \quad \text{b} \\  \text{d}  \end{array}  $	$\text{CDCl}_3$	<p>a = s, 9H, 0.83                      b = s, 6H, 2.44                      e = s, 3H, 4.02                      d, d' = 2d, 2H, 5.86  <math>J_{d,d'} = 3\text{Hz}</math></p>
6	$  \begin{array}{c}  \text{a} \quad \text{d} \quad \text{e} \\  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{OCO} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \\  \text{C}_6\text{H}_5-\text{SnOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOCH}_3 \quad \text{f} \\    \quad   \quad   \\  \text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_7 \quad \text{H} \quad \text{OCOCH}_3 \quad \text{d} \\  \text{b} \quad \text{e}  \end{array}  $	$\text{CDCl}_3$	<p>a = s, 3H, 1.18                      b = m, 12H, 7. à 8.                      d = s, 6H, 2.12                      e = m, 2H, 5.7                      f = s, 3H, 3.74</p>
8	$  \begin{array}{c}  \text{z} \quad \text{d} \quad \text{e} \\  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{OCO} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \\  \text{C}_6\text{H}_5-\text{Sn}-\text{OOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOCH}_3 \quad \text{f} \\    \quad   \quad   \\  (\text{CH}_3)_2\text{CH} \quad \text{H} \quad \text{OCOCH}_3 \quad \text{d}' \\  \text{b} \quad \text{h} \quad \text{e}  \end{array}  $	$\text{CDCl}_3$	<p>a = s, 3H, 0.73                      b = d, 6H, 1.30 et 1.43  <math>J_{b,h} = 7\text{Hz}</math>                      d, d' = d, 6H, 1.97 et 2.07  <math>J_{d,e} = 5\text{Hz}</math>                      e = m, 2H, 5.67                      f = s, 3H, 3.67                      g = m, 5H, 7.2 à 7.7</p>
9	$  \begin{array}{c}  (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\  \text{b} \quad \text{a} \quad \text{d}  \end{array}  $	$\text{CCl}_4$	<p>a = s, 2H, 2.56                      b = m, 15H, 7. à 8.                      d = s, 1H, 10.3</p>

TABLEAU V (Suite)

10	$(\text{o-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{Sn-CH}_2\text{-COOH}$ <p style="text-align: center;">a      d              b      e</p>	$\text{CDCl}_3$	<p>a = s, 9H, 2.23                      b = s, 2H, 2.53                      e = s, 1H, 9.63                      d = m, 12H, 7. à 7.8</p>
11	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ <p style="text-align: center;">b              a              d</p>	$\text{CDCl}_3$	<p>a = s, 6H, 1.62                      b = m, 15H, 7.2 à 7.8                      d = s, 1H, 8.2</p>
12	$\begin{array}{c} \text{a} \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-Sn-OOC-CH}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{e' f} \end{array}$ <p style="text-align: center;">h                              e b</p>	$\text{CDCl}_3$	<p>a = s, 3H, 0.63                      b = d, 6H, 1.1 et 1.22  <math>J_{b,e} = 7\text{Hz}</math>                      e, e' = m, 2H, 1.8 à 2.8                      f = d, 6H, 1.32 et 1.42  <math>J_{f,e'} = 6\text{Hz}</math>                      h = m, 5H, 7. à 8.</p>
19	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{H}_5\text{C}_6\text{OCO} \quad \text{H} \quad \text{b} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{(C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn-OOC-C-COO}^- \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H} \quad \text{b} \quad \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{a} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{a} \\ \text{H} \\   \\ \text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-N}^+ \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{e} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{-CH}_3 \quad \text{d} \\ \text{f} \quad \quad \quad \text{e} \quad \quad \quad \text{d} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{e} \quad \quad \quad \text{d} \end{array}$	$\text{DMSO-d}_6$	<p>a = m, 26H, 6.7 à 8.2                      b = s, 2H, 5.7                      d = t, 6H, 1.05  <math>J_{d,e} = 7\text{ Hz}</math>                      e = q, 4H, 2.75    <math>J_{e,d} = 7\text{ Hz}</math>                      f = d, 2H, 3.68  <math>J_{f,g} = 2.5\text{ Hz}</math>                      g = t, 1H, 3.34  <math>J_{g,f} = 2.5\text{ Hz}</math></p>

TABLEAU V ( Suite )

22		DMSO-d <sub>6</sub>	<p>a = s, 3H, 0.45                  b = d, 6H, 1.22 et 1.30  <math>J_{b,b'} = 6 \text{ Hz}</math>                  d = m, 4H, 3.15                  e = m, 4H, 3.74                  f = s, 1H, 7.4                  g = s, 2H, 2.94                  h = s, 2H, 4.08                  i = s, 2H, 3.15</p>
25		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<p>a = s, 3H, 0.38                  b = s, 6H, 2.90                  d = d, 6H, 1.0 et 1.12  <math>J_{d,e} = 6 \text{ Hz}</math>                  f = m, 15H, 7. à 8.                  g = s, 1H, 5.25                  h = s, 1H, 5.07</p>
29 <sup>s</sup>		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<p>a = s, 3H, 0.67                  b = s, 6H, 1.87                  d = m, 20H, 7.1 à 8.                  e = m, 2H, 6.6</p>

**TABEAU V** ( Suite)

30		CCl <sub>4</sub>	<p>a = s, 3H, 0.70                      b = t, 1H, 5.33                      J<sub>b,d</sub> = 7 Hz                      d = d, 2H, 4.23                      J<sub>d,b</sub> = 7Hz                      e = m, 12H, 7. à 8.</p>
31		CDCl <sub>3</sub>	<p>a = s, 3H, 0.60                      b = m, 9H, 0.70 à 1.60                      d = m, 12H, 7. à 8.</p>
32		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<p>a = s, 3H, 0.42                      b = s, 2H, 2.75                      d = m, 17H, 7. à 8.</p>
33		CDCl <sub>3</sub>	<p>a = s, 3H, 1.42                      b = s, 1H, 7.13                      d = m, 12H, 7.2 à 8.</p>

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1) a - A. K SAWYER, organotin compound, Marcel DEKKER Inc. New-York 1971  
 b - W.P. NEUMANN, the organic chemistry of tin, J. WILEY. London, 1970.

- 2) a - J.V. CASTELLI, Proc. Annu. Mar. Coat. Conf. (1977), 17, V<sub>1</sub> - V<sub>6</sub>, C.A. : 91, 176696 z.  
b - S. KAKUJI ; S. KAMIYAMA ; H. ODA ; Jpn. Kokai. Tokyo. Koho 79.65,752 ; 26 May 1976 Appl. 77/132, 364, 4 Nov. (1977), CA : 91, 176178 g.  
c - I. YOSHIO ; Y. KIZAKI ; H. ISOMURA ; Jpn. Kokai. Tokyo. Koho 79.66,955 ; 29 May 1979, Appl. 77/134, 381 ; 9 Nov. (1977), CA : 91, 176179 h.  
d - R. J. STRUNK ; L.W. HUBBARD ; R.E. GRAHAME Jr. : U.S.A, 160, 846 ; 10 Jul. (1979). Appl. 536, 678, 26 Dec. (1974), C.A : 91, 118689 p.  
e - M.T. Chemicals. Fr. Demande 2,385, 779, 27 Oct. (1978), Neth. Appl. 77/3,305, 28 Mars (1977), C.A : 91, 124986 z.  
f - C. BEITER ; L.A. HAFNER ; Ger. Offen. 2,902,653, 2 Août (1979), U.S. Appl. 874, 232, 1 février (1978), C.A. : 91, 124988 b.
- 3) a - S. MOTOTANI ; M. ICHINOSE ; Jpn. Kokai. Tokyo. Koho. 79.63,143 ; 21 May (1979). Appl. 77/130, 153 ; 28 Oct. (1977), C.A. : 91, 158576 f.  
b - N.A. GHANEM ; M.M.A. EL. MALEK ; Corros. Control. Coat., Pap. Meet. (1978), (Pub. 1979), p 391-8 ; C.A. : 91, 124943 h.  
c - K. MORO ; H. OHI ; C. YAZAWA ; PCT Int. Appl. 79.00,533, 9 Août (1979), Japan. Appl. 78/5, 029 ; 20 Janv. (1978), C.A. : 91, 205669 a.  
d - M. LEQUAN ; Y. BESAGE ; Nouveau Journal de Chimie, sous presse.  
e - M. LEQUAN ; Y. BESAGE ; Brevet Fr. en cours de dépôt.
- 4) a - W.J. POPE et S.J. PEACHEY, Proc. Chem. Soc. (1900) ; 16 42 ; p 116.  
b - F.B. KIPPING J. Chem. Soc. (1928), p 2365.  
c - S.N. NAUMOV et Z. M. MANULKIN, J. Gen. Chem. (URSS) (1935) 5, p 281.  
d - G. REDL, Ph. D. Thesis, University of Leicester, (1963).  
e - G. REDL, J. Organometal. Chem. (1970), 22, p 139.  
f - M. LEQUAN Thèse de Doctorat d'Etat Paris (1964).  
g - M. LEQUAN, C.R. Acad. Sc. Paris. Série C (1968), 226, p 832.  
h - U. FOLLI, D. IAROSSEI et F. TADDEI, J.C.S. Perkin II, (1973), p 638 et p. 1284.  
i - M. GIELEN, Acc. Chem. Res. (1973), 6, p 198.  
j - B. DE POORTER et M. GIELEN, Bull. Soc. Chim. Belg (1978), 87, p 881.  
k - M. LEQUAN, F. MEGANEM et Y. BESAGE, J. Organometal. Chem. (1976), 113, C 13.
- 5) F. MEGANEM ; Y. BESAGE et M. LEQUAN ; Synthesis (1977), p 310.
- 6) a - P. L. GREGER ; J. Amer. Chem. Soc (1967), 89, p 2500  
b - S. REIFFERS ; H. WYNBERG et J.STRATING ; Tetrahedron letters, (1971), p 3001.  
c - A.P. KRAPCHO ; E.G.E. JAHNGEN et D.S. KASHDAN ; Tetrahedron letters (1974), p2721
- 7) a - H.J. LUCAS et W. BAUMGARTEN ; J. Amer. Chem. Soc (1941), 63, p 1653.  
b - C.L. BUTLER et L.H. CRETCHER ; J. Amer. Chem. Soc. (1933), 55, p 2605.
- 8) a - M. LEQUAN ; F. MEGANEM ; Y. BESAGE ; J. Organometal. Chem. (1976), 113, p C 13.  
b - F. MEGANEM ; J. Soc. Chim. Tunisie ; (1980) 3, p 13.
- 9) A. G. BROOK ; D.G. ANDERSON et J.M. DUFF ; J. Amer. Chem. Soc. (1968), 90, p 3876.
- 10) D.M. COYNE ; W.E. Mc. EWEN et C.A. Vander WERF ; J. Amer. Chem. Soc. (1956), 78, p 3061