Chloro dibutyl-4, 7,10-trioxaundécyclstannane

Au cours de ce travail, nous avons mis au point la synthèse d' alcoxydes organostanniques comportant un motif polaire (polyéther). Le dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane a montré une réactivité comparable aux réactifs usuels (Ph_3SnOR,Bu_3SnOR) utilisés dans les réactions de transfert du groupement alcoxy par substitution nucléophile.

La séparation de produits organiques finals des sous produits organostanniques a été réalisée facilement par chromatographie sur gel de silice, ce qui représente un avantage certain par rapport aux alcoxydes organostanniques classiques, pour lesquels se pose toujours le problème de purification des produits organiques obtenus en fin de réaction.

Enfin, l'halogénure organostannique que nous avons récupéré en fin de séparation présente l'avantage de pouvoir être recyclé pour une nouvelle manipulation.

Ainsi, nous avons montré qu'il n'y avait aucune limitation à l'utilisation de ce réactif polaire en lieu et place des dérivés organostanniques habituellement utilisés avec l'avantage d'une purification facile des produits de réactions ce qui ouvre de perspectives intéressantes pour la synthèse d'éther oxydes difficilement atteint par la voix de synthèse organique habituelle.

Cependant, pour une utilisation plus large de ces réactifs, notamment dans la synthèse de produits à haute valeur ajoutée comme les produits cosmétiques ou à effet thérapeutique dans lesquels la présence de résidus organostanniques même sous forme de traces est intolérable, il serait intéressant d'étudier la pollution organostannique engendrée par ces réactifs sur les produits de réactions.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage et méthodes expérimentales

Les spectres RMN^{1}H : ont été enregistrés sur un appareil de warque Brucker et de type AM 200 à 200 MHz ou AC 250 à 250 MHz ou DPX 250 MHz, dans une solution de chloroforme deutéré ($CDCl_3$) ou de benzène deutéré (C_6D_6) avec le tétraméthylsilane (TMS) comme référence standard. Les déplacements chimiques "δ" sont exprimés en partie par million (ppm). Les abréviations suivantes ont été utilisées : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet et massif.

Les spectres IR : ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTIR-8400S.

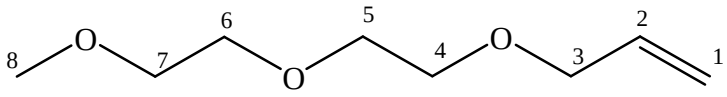
La chromatographie liquide sur colonne : les séparations ont été effectuées sur gel de silice Merck 230-400 Mesh (0,040-0,063 mm).

La chromatographie sur couche mince (CCM) : les séparations ont été réalisées sur des plaques de gel de silice (Merck 60 F254) sur support aluminium. La détection des taches est assurée par rayonnement UV (λ = 254 nm) ou à l'aide d'un révélateur chimique.

2. Préparation des matières premières

2.1. Synthèse de l'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol :

Dans un ballon bicol on dissout 56g (1mole), de potasse broyée dans une solution de 200 ml de tétrahydrofurane et 60g (0,5 mole) de di(éthylène glycol) méthyléther. On porte au reflux du tétrahydrofurane puis on additionne, goutte à goutte, 91g (0,75mole) de bromure d'allyle et on laisse au reflux pendant 3 heures. 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 55g d'éther d'allyle et de méthyl du diéthylène glycol. **Rdt =67%.** Eb. 100°C/25 mm Hg.



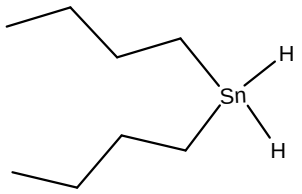
- **<u>Caractéristiques spectrales</u>**

M = 160 g/mol [$C_8H_{16}O_3$]

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1107 cm^{-1}), C=C (1647,10 cm^{-1}), =C-H (3080,11 cm^{-1})

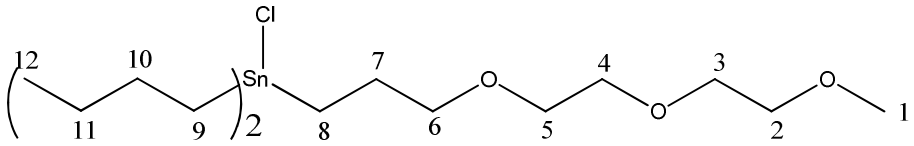
2.2. Dihydrure de dibutylstannane

Dans un ballon bicol on additionne goutte à goutte, sous argon, 15g (49 mmoles) de dichlorodibutylétain dissout dans 40 ml d'éther à une suspension de 3g (76 mmoles) d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 140 ml d'éther anhydre. Le mélange est porté au reflux de l'éther pendant 4 heures. Après hydrolyse à l'eau glacée, on extrait le dihydrure de dibutylstannane à l'éther, la phase organique est lavée et séchée sur sulfate de magnésium. Après élimination du solvant on obtient 10g de produit brut utilisé directement dans l'étape suivante.



2.3. Chloro dibutyl-4, 7,10-trioxaundécyclstannane

Dans un ballon bicol sous atmosphère inerte on dissout 12,90g (42 mmoles) de dichlorodibutylétain dans 10g (42 mmoles) de dihydrure de dibutylstannane. Puis, on additionne goutte à goutte 13,6g (85 mmoles) d'éther d'allyle et de méthyle du diéthylène glycol. On maintient l'agitation à température ambiante, pendant 24 heures. Après purification sur colonne de silice avec élution à l'éther de pétrole et l'éther diéthylique, on récupère 15g de Chloro dibutyl-4,7,10-trioxaundécyclstannane Rdt =41%.



- **Caractéristiques spectrales**

M = 429,5 g/mol [$C_{16}H_{35}O_3ClSn$]

Rf = 0,32 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]

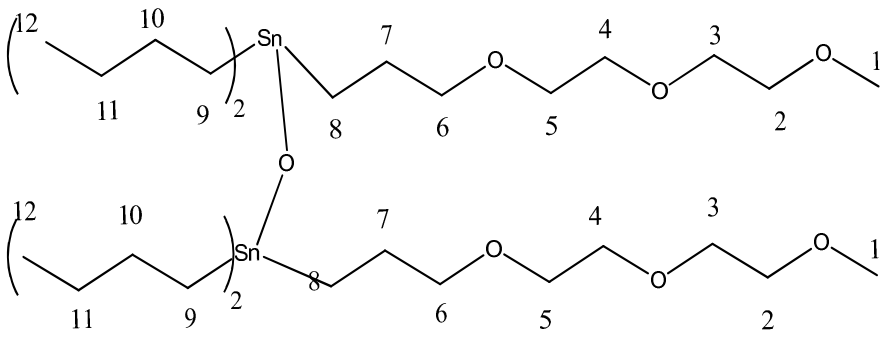
RMN ^1H ($CDCl_3$, δ ppm) : 0,9 (t, 6H, $C^{12}H_3$); 1,2–1,8 (m, 16H, C^9H_2, $C^{10}H_2$, $C^{11}H2$, C^7H_2, C^8H2); 3,22 (s, 3H, C^1H_3) ; 3,3–3,45 (m, 10H, C^2H_2, C^3H_2, C^4H_2, C^5H_2, C^6H_2)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, pm) : 13,68 (C^{12}) ; 15,17 (C^8) ; 18,42(C^9) ; 27,69 (C^{10}), 27,91 (C^7), 28,13 (C^{11},), 58,99 (C^1) ; 69,95 ; 70,27 et 70,48; 71,81 (C^2 ; C^3 ; C^4 et C^5) ; 72,74 (C^6).

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1110 cm^{-1}),

2.4. Oxyde de bis(dibutyl-[4,7,10-trioxaundécyl]stannane)

Dans un ballon bicol on introduit 10g (23 mmoles) de chlorodibutyl-4, 7,10-trioxaundécylstannane et 1,30 g (23 mmoles) de KOH dans 16 ml d'éthanol. Le mélange est porté au reflux pendant 1h, puis filtré pour éliminer le KBr. par distillation on élimine l'eau et l'éthanol, Après purification sur gel de silice on récupère 6,91g ; **Rdt= 74%.**



- **<u>Caractéristiques spectrales</u>**

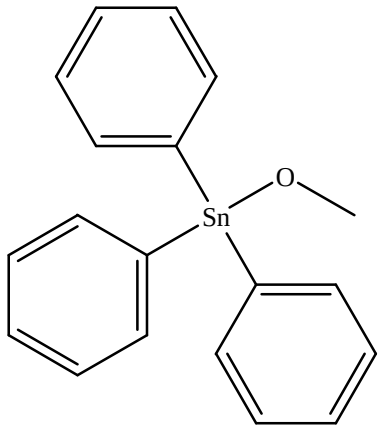
M = 804 g/mol [$C_{32}H_{70}O_7Sn$]
R_f = 0,15 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]
IR (ν en cm^{-1}) : Sn-O-Sn (768,58 cm^{-1}), C-O (1110 cm^{-1}).

3. Synthèse des alcoxydes stanniques.

3.1. Synthèse du méthoxy triphenylétain.

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 10g (25 mmoles) du chlorure triphenylétain dissout dans 20ml de méthanol à 1.14g (30mmoles) de méthoxyde de sodium dissout dans 20ml de méthanol à 0°C. On laisse en agitation pendant 4heures. Après

centrifugation (extraction du chlorure de sodium), évaporation du méthanol, recristallisation du produit dans l'éther di éthylique 6,1g de méthoxy triphenylétain est récupéré **Rdt. = 64%.**



- **Caractéristiques spectrales**

M =381g/mol [$C_{19}H_{18}OSn$]

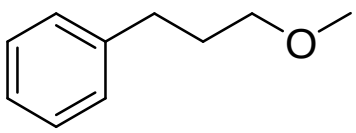
R_f = 0,5 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1078 cm^{-1}), C=C (1616,1637cm^{-1}).

4. Réactivité du méthoxytriphenylétain.

4.1. Avec le 1-bromo3-phenylpropane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 2g du méthoxytriphenylétain à une suspension de 1g du 1-bromo3-phenylpropane, on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) on obtient 0,016g du méthoxyphenylpropane **Rdt=2,1%**

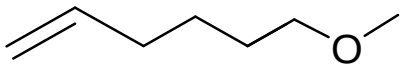


- **Caractéristiques spectrales**

M =151g/mol [$C_{10}H_{15}O$]
R_f = 0,61 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]
IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1150 cm^{-1}) bande faible

4.2. Avec le 6-bromohex-1-ène

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 2g du méthoxytriphenylétain à une suspension de 0,86g du 6-bromohex-1-éne, on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) on obtient 0,03g du méthoxyhex-1-ène **Rdt=5%**

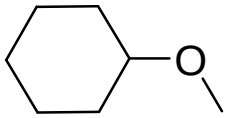


- **Caractéristiques spectrales**

M =114g/mol [$C_7H_{14}O$]
R_f = 0,60 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]
IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1100 cm^{-1}), C=C (1490 cm^{-1})

4.3. Avec le iodocyclohexane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 2g de méthoxytriphenylétain à une suspension de 1,1g du iodocyclohexane, on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) on obtient 0,023g du méthoxycyclohexane. **Rdt=3,8%.**



- **Caractéristiques spectrales**

M =114g/mol [$C_7H_{14}O$]

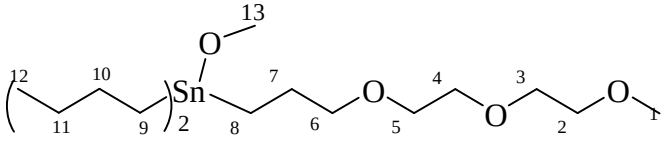
R_f = 0,58 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1050 cm^{-1}),

Synthèse des alcoxydes stanniques polaires

5.1. Synthèse du dibutyl méthoxy-[4, 7,10-trioxaundécycl]stannane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 4g (9mmoles) du Chloro dibutyl-4,7,10-trioxaundécyclstannane dissout dans 10ml de méthanol à 0,6g (10mmoles) de méthoxyde de sodium dissout dans 15ml de méthanol à 0°C. On laisse en agitation pendant 4heures. Après centrifugation, évaporation du méthanol, purification du produit brut sur gel de silice (élution au méthanol) 2,24g de dibutyl méthoxy-[4, 7,10-trioxaundécycl]stannane est récupéré **Rdt.** 51,85 %



- **Caractéristiques spectrales**

M = 425 g/mol [$C_{17}H_{38}O_4Sn$]

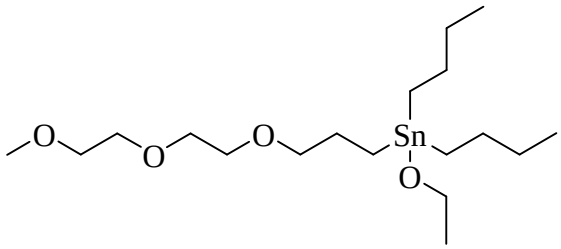
Rf = 0,17 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]

RMN ^1H ($CDCl_3$, δ ppm) : 0,9 (t, 6H, $C^{12}H_3$); 1,2–1,8 (m, 16H, C^9H_2, $C^{10}H_2$, $C^{11}H_2$, C^7H_2, C^8H2); 3,22 (s, 3H, C^1H_3) ; 3,4–3,58 (m, 10H, C^2H_2, C^3H_2, C^4H_2, C^5H_2, C^6H_2,) ;3,6(s, 3H, $C^{13}H_3$)

IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1107 cm^{-1}),

5.2. Synthèse du dibutyl éthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 4g (9mmoles) du Chloro dibutyl-4,7,10-trioxaundécyclstannane dissout dans 15ml d'éthanol à 0,6g (9mmoles) d'éthoxyde de sodium dissout dans 20ml d'éthanol à 0°C. On laisse en agitation pendant 4heures. Après centrifugation, évaporation de l'éthanol, purification du produit brut sur gel de silice (élution au méthanol) 1g de dibutyl éthoxy-[4, 7,10-trioxaundécycl]stannane est récupéré **Rdt=32,5%**

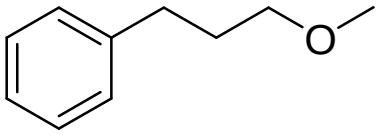


- **Caractéristiques spectrales**

M = 442 g/mol [$C_{18}H_{40}O_4Sn$]
Rf = 0,17 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]
IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1103 cm^{-1}).

le 1-bromo3-phenylpropane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 3g (7mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension de 1-bromo3-phenylpropane 3g (12mmoles) on porte à 150°C pendant 4 heures. Aprés purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le 1- méthoxy3-phenylpropane est obtenu avec un **Rdt=21%** soit (0,22g).

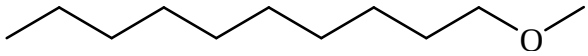


- **Caractéristiques spectrales**

M = 150 g/mol [$C_{10}H_{14}O$]
Rf = 0,6 [éther de pétrole : Et_2O, (9:1)]
IR (ν en cm^{-1}) : C-O (1100 cm^{-1}), C=C (1600 cm^{-1})

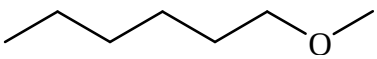
6.2. Avec le 1-bromodecane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte1g (2mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension de 0,88g(4mmoles) du 1-bromodécane, on chauffe à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le méthoxydecane n'a pas pu être isoler vu la faible quantité du substrat utilisée par contre nous avons pu récupérer 0,44 g du Bu_2(QP)SnBr (élution à l'éther diéthylique) soit un **Rdt 30%** pour une réutilisation.



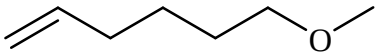
6.3. Avec le 1-bromohexane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 1g (2mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension de1-bromohexane 0,93g (4mmoles) on chauffe à 100°C pendant 4 heures .Aprés purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le méthoxy hexane a n'a pas pu être isoler vu la faible quantité du substrat utilisée par nous avons pu récupérer 0,35g du Bu_2(QP)SnBr (élution à l'éther diéthylique) soit un **Rdt 32%** pour une réutilisation.



6.4. Avec le 6-bromohex-1-ene.

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 1g (2mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension de 6-bromohex-1-ene.0,93g (4mmoles) on porte à 150°C pendant 4 heures .Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le méthoxyhexène n'a pas pu être isoler vu la faible quantité du substrat utilisée par contre nous avons pu récupérer 0,33 g du Bu_2(QP)SnBr (élution à l'éther diéthylique) soit un **Rdt 30%** pour une réutilisation.



6.5. Avec le iodocyclohexane

Dans un bicol on additionne goutte à goutte 1g (2mmoles) dibutyl méthoxy-[4,7,10-trioxaundécycl]stannane à une suspension d'iodocyclohexane 0,93g (4mmoles) on porte à 150°C pendant 4 heures. Après purification sur gel de silice (élution à l'éther de pétrole) le méthoxycyclohexane n'a pas pu être isolé vu la faible quantité du substrat utilisée par contre nous avons pu récupérer 0,31g du Bu_2(QP)SnI (élution à l'éther diéthylique) soit un **Rdt 31%** pour une réutilisation.