

SYNTHESE ET REACTIVITE D'AMINES ORGANOSTANNIQUES MISE EN EVIDENCE D'UN GROUPE PARTANT

F. MEGANEM. Département de Chimie

Faculté de Pharmacie - MONASTIR - TUNISIE

RESUME :

Des amines organostanniques répondant à la formule générale $R_3Sn(X)NR'_2$ où R = aryle ou alkyle, (X) = alkyle ou aryle, R' = alkyle ont été synthétisées par différentes méthodes. Leur réactivité avec les électrophiles et les nucléophiles a été examinée.

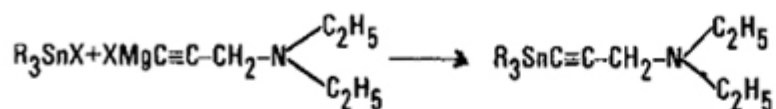
INTRODUCTION :

Au cours de nos recherches sur les organostanniques chiraux nous avons été amené à synthétiser des amines organostanniques, ces dernières ont présenté une réactivité particulière ce qui nous a amené à porter notre intérêt vers l'étude de leur réactivité et la mise en évidence d'un nouveau groupe partant.

SYNTHESE DES AMINES ORGANOSTANNIQUES :

Il a été fait appel à différentes méthodes pour accéder à ces amines organostanniques selon la nature de l'amine envisagée.

METHODE A :



R = alkyle, aryle ou aralkyle

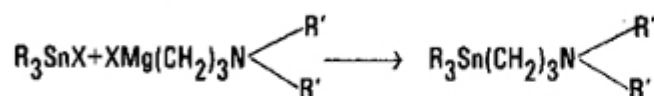
X = halogène

Le magnésien de la N,N diéthyl propargyl amine est obtenu par échange avec le bromure d'éthyl magnésium dans le tétrahydrofurane à température ambiante.

L'halogénure organostannique est condensé par la suite sur cet organomagnésien à température ambiante. Cette méthode nous a permis de préparer l'amine I (Voir TABLEAU I).

TABLEAU I

N°	Amine Stannique	Rdt (%)	Caractéristiques Physiques
I	$(C_6H_5)_3SnC \equiv C - CH_2 - N \begin{matrix} \nearrow C_2H_5 \\ \searrow C_2H_5 \end{matrix}$	50	huile très visqueuse.

METHODE B :

R = alkyle, aryle ou aralkyle

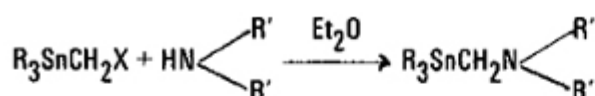
X = halogène

R' = méthyle

Cet organomagnésien est préparé dans le benzène à chaud (1), puis par condensation avec l'halogénure organostannique à température ambiante on obtient les amines données dans le (TABLEAU II).

TABLEAU II

N°	Amine Stannique	Rdt (%)	Caractéristiques Physiques
II	$(C_6H_5)_3Sn(CH_2)_3N \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	90	huile visqueuse
III	$C_6H_5Mei-PrSn(CH_2)_3N \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	85	$E_b = 63/10^{-4}$ $n_D^{20} = 1,5262$

METHODE C :

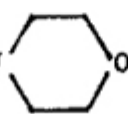
X = iode

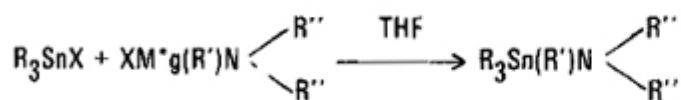
R = alkyle, aryle

Le dérivé iodométhylé organostannique condensé sur l'amine secondaire est préparé selon SEYFERTH (2). On obtient les amines organostanniques suivantes quand on fait réagir un excès d'amine secondaire par rapport à l'halogénure stannique.

Amine/Stannique = 10-1

TABLEAU III

N°	Amine Stannique	Rdt (%)	Caractéristiques Physiques
IV	$C_6H_5Mei-PrSnCH_2N \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \diagup \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array}$	57	$E_b : 70/10^{-4}$ $n_D^{20} : 1,5493$
V	$C_6H_5Mei-PrSnCH_2N$ 	66	$E_b : 84/10^{-4}$ $n_D^{20} : 1,5515$

METHODE D :

R = alkyle ou aralkyle

X = halogène

R' = alkyle ou aryle

R'' = alkyle

M*g = magnésium réduit très réactif obtenu selon RIEKE (1)

Les amines organostanniques obtenues par cette méthode sont groupées dans le TABLEAU IV

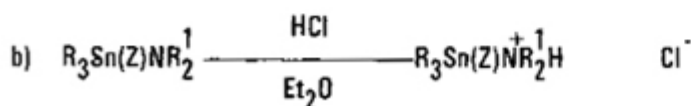
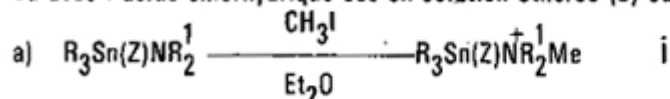
TABLEAU IV

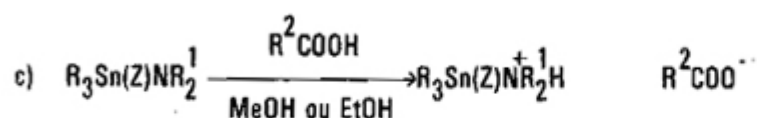
N°	Amine Stannique	Rdt(%)	Caractéristiques Physiques
VI	$(C_6H_5)_3Sn(CH_2)_3N \begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix}$	50	huile visqueuse
VII	$(C_6H_5)_3Sn \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$	80	F : 135°C
VIII	$(C_6H_5)Me_1\text{---}PrSn \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$	72	Eb : 114/10 ⁻⁴ n _D ²⁰ : 1,5665
IX	$(C_6H_5)Me_1\text{---}NpSn \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$	80	F : 134°C

REACTIVITE DES AMINES ORGANOSTANNIQUES

Les amines organostanniques réagissent avec les électrophiles principalement par le doublet libre de l'azote.

Elles forment facilement des sels d'ammonium quaternaires par réaction avec les halogénures d'alkyle (a) ou avec l'acide chlorhydrique sec en solution étherée (b) ou encore avec les acides carboxyliques (c).





Le fragment (Z) étant une chaîne carbonnée aliphatique ou aromatique.
(Le TABLEAU V rassemble les résultats obtenus).

TABLEAU V

N°	Sel d'ammonium	conditions de réaction F°C, Rdt %
X	$Ph_3Sn(CH_2)_3NMe_3^+ I^-$	25°C, 18h, Et_2O , CH_3I F 170°C; Rdt 100%
XI	$Ph_3Sn(CH_2)_3NMeEt_2^+ I^-$	25°C, 24h, Et_2O , CH_3I F 160°C; Rdt 80%
XII	$Ph_3SnC\equiv CCH_2NMe_2^+ Me I^-$	25°C, 18h, Et_2O , CH_3I F 154°C; Rdt 100%
XIII	$MePhi-PrSn(CH_2)_3NMe_3^+ I^-$	20°C, 18h, Et_2O , CH_3I F 114°C, Rdt 100%
XIV	$MePhi-PrSn-C_6H_4-NMe_3^+ I^-$	20°C, 20h, Et_2O , CH_3I F 150°C, Rdt 100%
XV	$MePhi-PrSn-C_6H_4-NMe_2H^+ Cl^-$	20°C, $(HCl - Et_2O)$ 0,3 N huile, Rdt 100%
XVI	$MePhi-PrSn-C_6H_4-NMe_2H^+ DBT^-$	20°C, 2h, MeOH F 138 - 40°C, Rdt 80%
XVII	$MePhi-PrSn-C_6H_4-NMe_2H^+ DAT^-$	20°C, 1h, MeOH huile, Rdt 90%
XVIII	$MePhi-PrSnCH_2-N^+H-C_6H_4-O^- AM^-$	20°C, 24h, MeOH F 60-70°C, Rdt 90%

TABLEAU V (suite)

XIX		ATN ⁻	40°C, 30 mn ; EtOH F 100-10°C ; Rdt 96%
XX		AT ⁻	40°C, 1h, EtOH F 85-90°C ; Rdt 95%

(A.M) L'acide L (+) mandélique (Merck) a été utilisé sans purification supplémentaire.

(D.B.T) L'acide (-) dibenzoyltartrique (2R, 3R) a été préparé selon BUTLER (4).

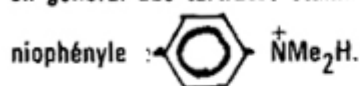
(A.T) L'acide (+) tartrique (2R, 3R), (PROLABO) est utilisé tel quel.

(A.T.N) L'acide (+) nitro - 4 tartranilique a été préparé selon MONTZKA (5).

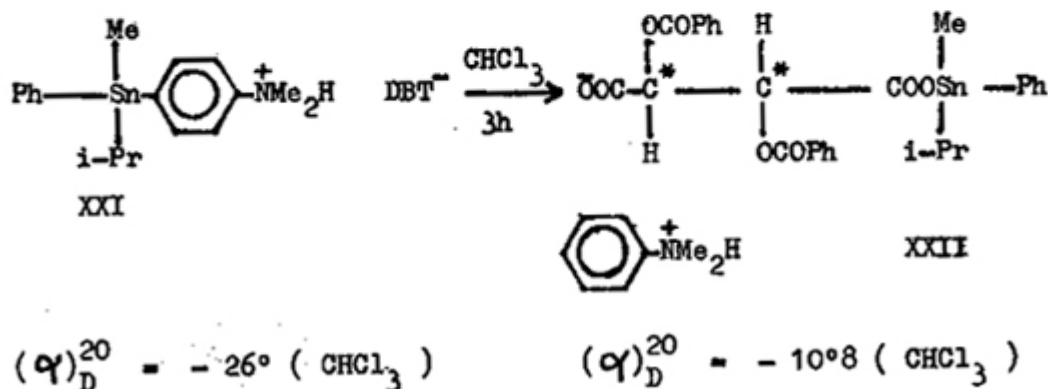
(D.A.T) L'ester méthylique (-) de l'acide diacétyltartrique a été préparé selon LUCAS (6).

MISE EN EVIDENCE D'UN GROUPE PARTANT :

Certains sels d'ammonium quaternaires (iodométhylates) peuvent être conservés pendant plusieurs mois sans décomposition évidente s'ils sont gardés au sec et à température ambiante. Les tartrates d'amine évoluent spontanément, en solution ou même au sec à température ordinaire pour donner en général des tartrates stanniques insolubles surtout quand le stannique porte le groupe diméthyl ammoniophényle :

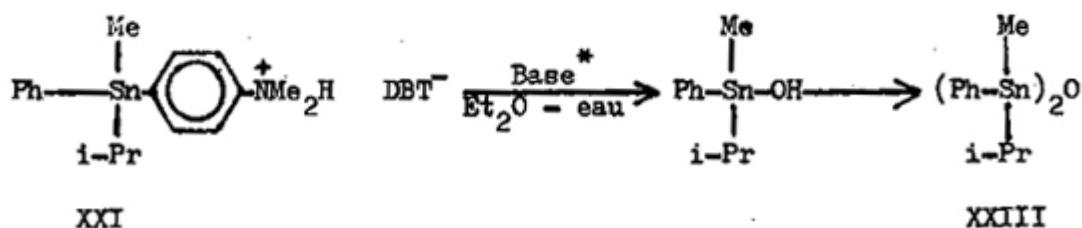


C'est ainsi que l'acide (-) DBT réagit en solution dans le méthanol sur lap - (méthyl - phényl - isopropyl - stannyl) - N,N - diméthyl aniline par sa première acidité. Le sel obtenu a pu être res cristallisé plusieurs fois dans le méthanol sans décomposition appréciable ; par contre, il évolue en solution dans le chloroforme pour donner un produit de coupure de la liaison étain - diméthyl - ammoniophényle. Cette réaction peut être suivie par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ou par l'évolution du pouvoir rotatoire de la solution chloroformique du produit.



Une solution chloroformique du sel XXI observée au polarimètre montre une diminution continue du pouvoir rotatoire qui se stabilise après trois heures. Cette valeur finale du pouvoir rotatoire est caractéristique des carboxylates organostanniques. Le produit final a un point de fusion plus élevé que celui du produit de départ ce qui est également caractéristique des carboxylates organostanniques (7). Enfin la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire a permis de suivre la disparition de certains pics du produit de départ et l'apparition de ceux du produit final.

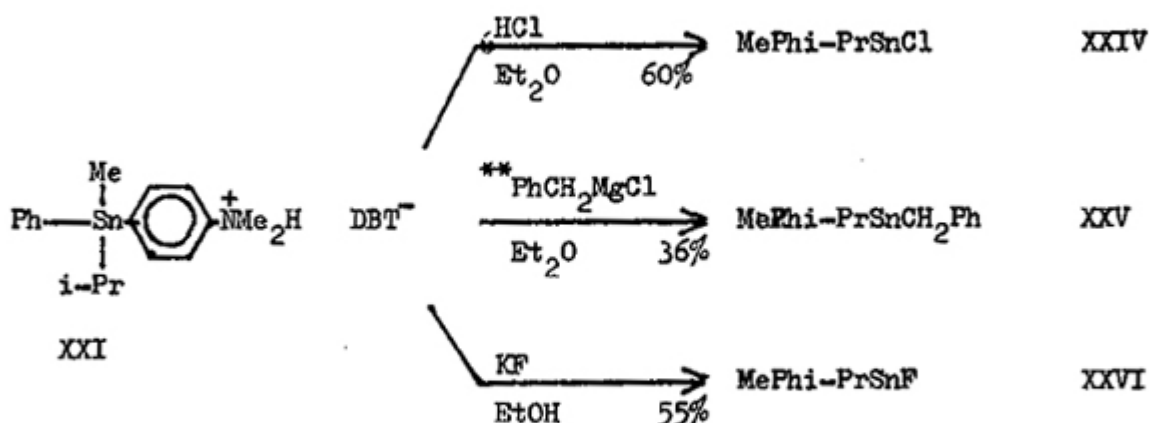
Le sel XXI traité par un certain nombre de solutions basiques n'a pas régénéré l'amine de départ. Tous les essais effectués aboutissent au déplacement du groupe diméthylammoniophényle. L'anion hydroxyle substitue le groupe labile pour donner probablement dans une étape intermédiaire un hydroxyde stannique qui perd facilement une molécule d'eau pour aboutir au distannoxane XXIII.



* Base = $\text{NH}_3\text{aq. } 0.06\text{N}$, $\text{NaOH } 0.1\text{N}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \text{ } 0.1\text{N}$, $\text{NaHCO}_3 \text{ } 0.01$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 0.01\text{N}$.

La structure XXIII est confirmée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

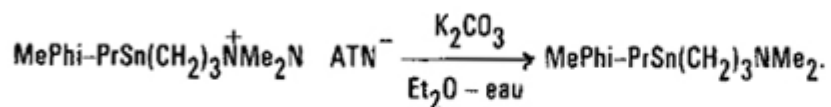
Ce comportement particulier du sel XXI met en évidence le caractère bon partant du substituant diméthylammoniophényle. Un sel'' ($\alpha_D^{20} = -41^\circ$, $C = 4,9 \text{ DMSO}$) dont la pureté diastéréoisomérique n'a pas été déterminée a été utilisé pour effectuer quelques réactions de substitution nucléophile sur l'atome d'étain.



$$(\alpha_D^{20}) = -41^\circ (C = 4,9 \text{ DMSO})$$

** dix moles de chlorure de benzylmagnésium pour une mole de sel XXI sont nécessaires pour avoir le rendement de 36 % en composé.

Seul le sel suivant traité par une solution aqueuse de carbonate de potassium a régénéré l'amine libre.



Cela montre qu'une chaîne aromatique entre l'étain et l'azote quaternaire constitue un meilleur partant qu'une chaîne aliphatique intercalée entre l'étain et l'azote quaternaire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G. ROSSEELS, J. MATTEAZZI, G. WOUTERS, P. BRUCKNER et M. PROST, *Synthesis* (1970) 302.
- 2) D. SEYFERTH et B. ANDREWS, *J. Organometal. Chem.* (1971), 30, 151.
- 3) R.D. RIEKE et N.E. BALES, *J. Chem. Soc. Comm.* (1973), 879.
- 4) C.L. BUTLER et L.H. CRETCHER, *J. Amer. Chem. Soc.* (1933), 55, 2605.
- 5) T.A. MONTZKA, T.L. PINDELL et J.D. MATISKELLA, *J. Org. Chem.* (1968), 33, 3993.
- 6) H.J. LUCAS et W. BAUMGARTEN, *J. Amer. Chem. Soc.* (1941), 63, 1653.
- 7) F. MEGANEM Thèse d'Etat Paris. (1977).