

PREPARATION DE SELS DE TRIALKYLETAIN POSSEDANT UNE DOUBLE LIAISON ET A PROPRIETES ANTI-SALISSURES POTENTIELLES

JEAN-LUC LECAT et MARGUERITE DEVAUD *

I.N.S.C.I.R., BP 08, 76130 Mont Saint Aignan (France)

(Reçu le 14 octobre 1982)

Summary

Various anti-fouling trisubstituted organotin salts with a methacrylate group or a derivative of maleic ester have been prepared directly from bis(tributylstannyl) oxide or by a transesterification reaction.

Résumé

Divers sels trisubstitués de l'étain possédant des propriétés anti-salissures potentielles et contenant des groupes méthacrylate et maléate substitué ont été préparés soit directement à partir de l'oxyde de bis(tributylétain) soit par une réaction de transestérification.

Introduction

Les sels de tributylétain sont bien connus pour leurs propriétés anti-salissures marines. L'association du cation tributylétain à un anion pouvant se polymériser ou copolymériser avec un composé de la peinture accroît généralement l'efficacité anti-salissure du produit [1]. Pour cette raison, nous avons cherché à préparer quelques sels nouveaux de tributylétain possédant cette particularité.

L'insaturation a été introduite le plus souvent sous la forme d'un motif méthacrylate particulièrement apte aux réactions de polymérisation ou de copolymérisation. La vitesse de migration dans l'eau du cation tributylétain doit être faible; il faut donc choisir un anion ayant une grande affinité pour le cation stannylé. Nous avons donc retenu les motifs carboxylate, thioate et phosphate. Une chélation intermoléculaire qui diminuerait la vitesse d'hydrolyse du sel a été recherchée; nous verrons qu'elle est difficile à réaliser dans ce contexte.

La migration dans l'eau du motif toxique n'est peut-être pas une étape indis-

* Adresse de correspondance.

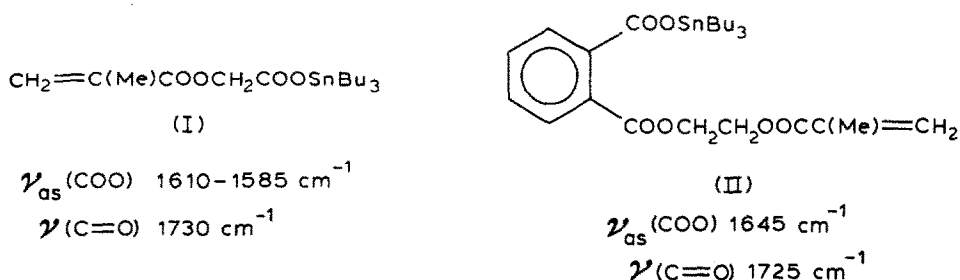
pensable. Pour vérifier ce point, nous avons cherché de plus à préparer des composés organostanniques trisubstitués possédant le motif méthacrylate dans une des chaînes carbonées liées à l'étain.

Resultats et discussion

Sels de tributylétain à anion insaturé

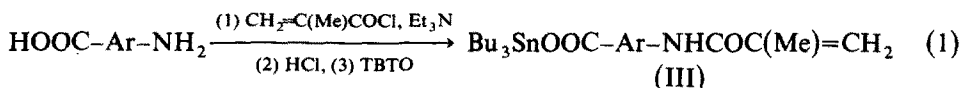
Le groupe méthacrylate a été introduit par action de l'acide méthacrylique sur des hydroxy-acides, des amino-acides et des mercapto-acides ou alcools et par estérification de polyacides par le méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle. Le sel de tributylétain est le plus souvent obtenu par action de l'oxyde de bis(tributylétain) (TBTO) sur l'acide en présence de sulfate de calcium comme desséchant [2].

On a pu ainsi préparer, le (méthacryloyloxy)éthanoate de tributylétain (I) par action du TBTO sur l'acide lui-même obtenu à partir de l'ester formé par action du chloroacétate d'éthyle sur le méthacrylate de potassium en présence de triéthylamine [3,4], et le phtalate de (méthacryloyloxy)-2 éthyle et de tributylétain (II) synthétisé par action sur l'anhydride phtalique de l'alcool correspondant puis du TBTO.



Dans ces deux sels, la position des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ indique que le carboxylate est monodenté et que l'étain n'est pas coordonné à la fonction ester.

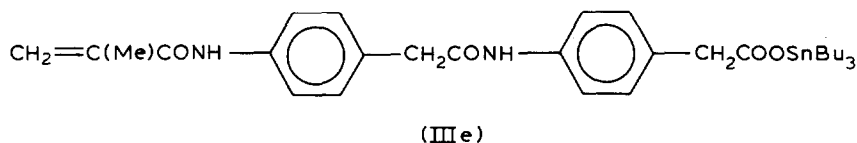
Les sels d'acides-amino ont été obtenus par le schéma réactionnel 1.



Pour l'acide amino-4 benzoïque a, la réaction de la méthacrylamide [5] avec le TBTO s'est accompagnée d'une polymérisation importante du sel IIIa. La présence de deux isomères de configuration suivant la position relative du groupe méthyle par rapport à la fonction COO^- et au cycle, dans les sels IIIb et IIIc dérivant des acides amino-2 benzoïque b et amino-4 salicylique c, se traduit en résonance magnétique nucléaire par un dédoublement des signaux CH_2 et CH_3 du groupe méthacrylate. Dans ces trois sels, les vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ situées respectivement à: IIIa, 1620 et 1360 cm^{-1} ; IIIb, 1600 et 1355 cm^{-1} ; IIIc, 1640-1600 et 1375 cm^{-1} indiquent à nouveau que le groupe carboxylate est monodenté. Dans les deux premiers sels, la vibration $\nu(\text{N-H})$ très large prouve l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires; la fonction amide n'est donc pas coordonnée à l'étain dans le sel IIIb. Par contre, dans le sel IIIc, la position de la vibration $\nu(\text{OH})$, observée à 3370 cm^{-1} , indique une coordination intramoléculaire entre le groupe hydroxyle et l'étain.

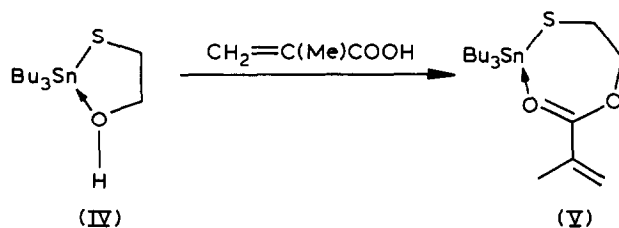
Contrairement aux résultats de la littérature [5], la réaction du chlorure de

méthacryloyle sur l'acide amino-4 phénylacétique d s'est accompagnée de la formation simultanée d'amides inter- et intra-moléculaires, le sel IIIe ayant été finalement isolé.



$$\nu_{\text{as}}(\text{COO}) 1600 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_{\text{s}}(\text{COO}) 1350 \text{ cm}^{-1}$$

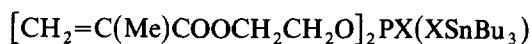
L'hydroxy-2 éthane thioate de tributylétain (IV) a été obtenu par action directe du TBTO sur le mercapto-éthanol, méthode plus simple que celle qui consiste à faire réagir le chlorure de tributylétain sur le mercapto-éthanol en présence de triéthylamine [6]. L'absence de la vibration $\nu(\text{S-H})$ et la présence d'une vibration $\nu(\text{O-H})$ à 3400 cm^{-1} prouvent que l'étain est bien lié à l'atome de soufre et qu'une coordination intramoléculaire entre le métal et le groupe hydroxyle existe. Le sel IV réagit ensuite sur l'acide méthacrylique, l'eau étant éliminée par distillation azeotropique. L'abaissement de la fréquence $\nu(\text{C=O})$ (observée à 1700 cm^{-1}) dans le spectre infra-rouge du sel V formé pourrait être du à une coordination intramoléculaire de la fonction carboxylate avec l'étain.



Au bout de quelques jours à la température ambiante, ce sel V, très hygroscopique, se décompose et un précipité dans lequel les protons éthyléniques CH_2 ont disparu se forme. Une polymérisation de l'anion par addition d'un groupe SH formé après hydrolyse, sur la double liaison du méthacrylate, semble la plus plausible. L'analyse indique une polymérisation moyenne de trois motifs insaturés; le second produit de la réaction est le TBTO liquide.

L'action de l'acide thioglycolique sur le TBTO a déjà été décrite [7]. Dans le toluène au reflux, un mélange de carboxylate et de sel mixte a été isolé. Dans le méthanol, nous avons obtenu un mélange des trois sels possibles. Nous avons donc préparé tout d'abord le tributylstannylthioéthanoate de méthyle par action du TBTO sur le thioglycolate de méthyle puis par transestérification avec le méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle, obtenu le sel cherché VI dans lequel aucune coordination entre les fonctions esters et l'étain n'est observée: $\text{Bu}_3\text{SnSCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(\text{Me})=\text{CH}_2$ (VI) $\nu(\text{C=O}) 1730 \text{ cm}^{-1}$.

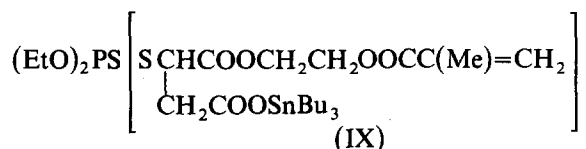
La grande résistance des phosphates de tributylétain à l'hydrolyse [9,10] nous a conduit à préparer quelques phosphates de tributylétain possédant encore le groupe méthacrylate. L'action de l'anhydride phosphorique sur le méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle suivie de l'action de l'acide formé sur le TBTO permet d'accéder au sel VII.



(VII, X = O; VIII, X = S)

L'utilisation du décassulfure de tétraphosphore à la place de l'anhydride phosphorique conduit à l'acide soufré homologue qui se polymérise rapidement. Pour éviter cette polymérisation, l'acide est transformé en sel d'ammonium qui par action sur le chlorure de tributylétain donne le dithiophosphate VIII.

Un homologue du malathion, fongicide bien connu, a été préparé par la méthode de Chen [8] en remplaçant le groupe éthyle par le groupe insaturé (méthacryloyloxy)-2 éthyle. L'acide obtenu par action de l'hydrogénodithiophosphate de diéthyle sur l'anhydride maléique en présence de méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle est transformé en sel de tributylétain (IX) par la méthode classique à partir du TBTO. Le sel IX est



toujours souillé de traces d'hydrogénofumarate de (méthacryloyloxy)-2 éthyle provenant de l'isomérisation du maléate qui est catalysée par le groupe SH.

Dans les sels VII, VIII et IX, la position de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ (Tableau 1) indique l'absence de coordination inter ou intra-moléculaire entre l'étain et la fonction ester. Dans le sel IX, la fréquence $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ qui est très abaissée, pourrait indiquer une polymérisation par pont carboxylate. La disparition de la vibration $\nu(\text{P}=\text{O})$ dans le sel VII qui est attendue vers 1250 cm^{-1} , indique un caractère ionique marqué du sel [11]. Dans le sel VIII, on retrouve les vibrations d'un dithiophosphate [9,10]; elles n'apportent aucune information sur la structure du composé.

Sels trisubstitués à cation insaturé

Il n'est pas absolument certain que les propriétés anti-salissures d'un revêtement impliquent la migration de l'agent toxique dans l'eau. Pour vérifier ce point, il nous a paru intéressant d'introduire le groupe méthacrylate dans une des chaînes carbonées. Les composés organostanniques trisubstitués étant des catalyseurs de transestérification bien connus [12], on peut donc espérer transestérifier un ester β -stannique par le méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle et introduire ainsi le groupe méthacrylate.

Le (trichlorostannyl)-3 propanoate de méthyle (X) est facilement préparé par action directe du trichlorostannate(II) d'hydrogène sur l'acrylate de méthyle [13]. Les

TABLEAU 1

QUELQUES FRÉQUENCES (cm^{-1}) INFRA-ROUGE CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS VII, VIII ET IX

Composé	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{PS}_2)$
VII	1725		1175; 1085	950	
VIII	1725		1170; 1070	1030; 970	665
IX	1730	1580	1160	1015; 960	660

liaison, l'ensemble des produits préparés est susceptible de polymériser ou de copolymériser avec un autre composé insaturé et peut constituer une base pour la préparation de revêtements polymériques à propriétés anti-salissures.

Partie expérimentale

Les produits préparés sont souvent des liquides très visqueux, sensibles à la chaleur. Des traces de solvant peuvent donc rester et altérer les microanalyses.

(Méthacryloyloxy)éthanoate de tributylétain (I). 40 g de chloroacétate d'éthyle, 40.4 g de méthacrylate de potassium et 45 ml de triéthylamine sont chauffés 2 h à 100–110°C. Le diester est distillé sous vide et hydrolysé par un équivalent de potasse. Après acidification, l'acide formé est porté à reflux dans le benzène en présence de sulfate de calcium et de la quantité stœchiométrique de TBTO. Après filtration et évaporation, le sel est recristallisé dans l'acétone à –78°C, F 50°C, Rdt. 40%. Analyse: Trouvé: C, 49.5; H, 8.0. $C_{18}H_{34}O_4Sn$ calc.: C, 49.95; H, 7.86%. RMN: δ , TMS: 5.9 d(2), 4.6 s(2), 2.0 s(3) 0.8–1.8 m(27) ppm.

Phthalate de tributylétain et de (méthacryloyloxy)-2 éthyle (II). L'hydrogénophthalate de (méthacryloyloxy)-2 éthyle et le TBTO dans les proportions stœchiométriques sont portés à 110°C pendant 4 h. Le liquide visqueux restant est le sel II. Rdt. quantitatif. Analyse: Trouvé: C, 55.7; H, 7.5 $C_{26}H_{40}O_6Sn$ calc.: C, 55.05; H, 7.11%. RMN: δ , TMS: 7.4 m(4), 5.8 d(2), 4.45 m(4), 1.95 s(3), 0.8–1.8 m(27) ppm.

N-(méthacryloyl)amino-4 benzoate de tributylétain (IIIa). La méthacrylamide est préparée par action de 20 g de chlorure de méthacryloyle sur 26.3 g d'acide amino-4 benzoïque en présence de 58.5 ml de triéthylamine. Le sel est préparé par action du TBTO sur la méthacrylamide au reflux du méthanol et en présence de sulfate de calcium. Après filtration et évaporation du solvant, le sel cristallise. F 112°C, Rdt. 30%. Très hygroscopique. Analyse: IIIa, H_2O : Trouvé: C, 54.4; H, 7.6 $C_{23}H_{39}NO_4Sn$ calc.: C, 53.92; H, 7.67%; RMN: δ TMS: 7.9 d(2), 7.6 d(2), 5.6 d(2), 2.0 s(3), 0.8–1.8 m(27) ppm.

N-(Méthacryloyl)amino-2 benzoate de tributylétain (IIIb). Mode opératoire précédent. Liquide visqueux. Traces de méthanol. Analyse: Trouvé: C, 54.9; H, 8.1. $C_{23}H_{37}NO_3Sn$ calc.: C, 55.92; H, 7.49%. RMN: δ TMS: 7–8.9 m(4), 5.65 + 5.80 d(2), 2.0 + 1.9 s(3), 0.8–1.8 m(27) ppm.

N-(Méthacryloyl)amino-4 hydroxy-2 benzoate de tributylétain (IIIc). Mode opératoire précédent. Liquide visqueux. Rdt. quantitatif. Analyse: Trouvé: C, 54.2; H, 8.0; N, 2.6. $C_{22}H_{37}NO_3Sn$ calc.: C, 54.17; H, 7.25; N, 2.74%. RMN: δ TMS: 7.6 m(3), 6.1 s(1), 5.8 + 5.6 d(2), 2.0 + 1.9 s(3), 0.8–1.8 m(27) ppm.

N-[N-(Méthacryloyl)amino-2 phénylacétyl]amino-4 phénylacétate de tributylétain (IIIe). Mode opératoire précédent. Recristallisation dans un mélange chloroforme + éther de pétrole. F 89°C. Analyse: Trouvé: C, 59.4; H, 7.2; N, 4.4. $C_{32}H_{46}N_2O_4Sn$ calc.: C, 59.91; H, 7.23; N, 4.37%. RMN: δ TMS: 7.4 m(8), 5.6 d(2), 3.6 s(4), 2.0 s(3), 0.8–1.8 m(27) ppm.

(Méthacryloyloxy)-2 éthane thioate de tributylétain (V). L'hydroxy-2 éthane thioate de tributylétain (IV) préparé par action du TBTO sur le mercaptoéthanol dans le méthanol au reflux en présence de sulfate de calcium est estérifié par la quantité stœchiométrique d'acide méthacrylique dans le benzène par distillation azéotrope. Après évaporation du benzène, le liquide V très hygroscopique est isolé. Analyse: V, H_2O : Trouvé: C, 47.6; H, 8.7. $C_{38}H_{18}O_3SSn$ calc.: C, 47.69; H, 8.45%.

RMN: δ TMS: 5.85 d(2), 3.66 t(2), 2.75 t(2), 1.93 s(3), 0.8–1.8 m(27) ppm.

Tributylstannylthioéthanoate de (méthacryloyloxy)-2 éthyle (VI). Le tributylstannylthioéthanoate de méthyle est obtenu par chauffage du TBTO avec le thioglycolate de méthyle dans le méthanol en présence de sulfate de calcium. Eb. 154°C/7 mmHg. Le sel est transestérifié par le méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle par chauffage pendant 4 h à 80°C. Liquide visqueux. Analyse: Trouvé: C, 48.9; H, 8.0. $C_{20}H_{38}O_4SSn$ calc.: C, 48.70; H, 7.76%. RMN: δ TMS: 5.80 d(2), 4.35 m(2), 3.65 m(2), 3.1 s(2), 1.9 s(3), 0.8–1.8 m(27) ppm.

Phosphate de bis[(méthacryloyloxy)-2 éthyle] et de tributylétain (VII). 5 g d'anhydride phosphorique et 18.4 g de méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle sont mis à reflux dans le benzène 2 h. L'évaporation du benzène permet d'isoler l'hydrogénophosphate de bis(méthacryloyloxy)-2 éthyle qui est transformé en sel de tributylétain VII par action du TBTO au reflux de l'acétone en présence de sulfate de calcium. Le sel VII est un liquide visqueux orangé. Analyse: Trouvé: C, 46.7; H, 7.6. $C_{24}H_{45}O_8PSn$ calc.: C, 47.16; H, 7.42%. RMN: δ TMS: 5.8 d(4), 3.5–4.4 m(8), 1.95 s(3), 0.8–1.8 m(27) ppm.

Dithiophosphate de bis[(méthacryloyloxy)-2 éthyle] et de tributylétain (VIII). 5 g de décasulfure de tétraphosphore et 11.7 g de méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle sont portés dans le benzène à reflux pendant 1 h. Puis, un courant d'ammoniac est envoyé dans la solution pendant 1 h. Le solvant est évaporé. Le sel d'ammonium formé est transformé en sel VIII par action du chlorure de tributylétain dans le benzène. Après filtration du chlorure d'ammonium et évaporation du solvant, le sel VIII se présente sous forme d'un liquide visqueux. Analyse: Trouvé: C, 44.9; H, 7.5. $C_{24}H_{45}O_6PS_2Sn$ calc.: C, 44.80; H, 7.05%. RMN: δ TMS: 5.9 d(4), 3.6–4.6 m(8), 2.0 s(6), 0.8–1.8 m(27) ppm.

(Diéthoxythiophosphoryl)-S thiomalate de (méthacryloyloxy)-2 éthyle et de tributylétain (IX). 6.6 g de méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle et 5 g d'anhydride maléique sont portés à 110°C pendant 90 min en présence d'un peu d'hydroquinone. L'hydrogénomaléate de (méthacryloyloxy)-2 éthyle formé réagit sur l'hydrogénodithiophosphate de diéthyle suivant le mode opératoire donné par CHEN [8]. L'acide obtenu est transformé en sel de tributylétain par action du TBTO en solution dans le benzène et en présence de sulfate de calcium. Après filtration et évaporation du solvant, le liquide visqueux isolé est le sel IX souillé de traces de fumarate. Analyse: Trouvé: C, 47.3; H, 7.1. $C_{26}H_{49}O_8PS_2Sn$ calc.: C, 44.39; H, 7.02%. RMN: δ TMS: 6.8 s(fumarate), 5.8 d(2), 3.8–4.5 m(9), 2.85 m(2), 1.9 s(3), 0.8–1.8 m(33) ppm.

(Dibutylchlorostannyl)-3 propanoate de (méthacryloyloxy)-2 éthyle (XIII). 100 g de (dibutylchlorostannyl)-3 propanoate de méthyle (XI) et 36.7 g de méthacrylate d'hydroxy-2 éthyle sont chauffés 1 h à 100–110°C. Après addition de xylène, le polymère solide précipite. Le filtrat évaporé conduit au produit XIII contenant encore un peu de sel XI non transestérifié. Rdt. 70%. Analyse: Trouvé: C, 43.4; H, 7.0. Cl, 8.7. $C_{17}H_{31}ClO_4Sn$ calc.: C, 45.01; H, 6.88; Cl, 7.82%. RMN: δ TMS: 5.9 d(2), 4.4 t(2), 3.8 t(2), 2.8 t(2), 2.3 t(2), 1.95 s(3), 0.8–1.8 m(18) ppm.

Bis(N,N-diéthylaminodibutylstannyl)-1,2 éthylène dicarboxylate de diéthyle (XV). 6.8 g de bis(diéthylamino)dibutylétain et 15 g d'acétylène dicarboxylate de diéthyle sont portés au reflux pendant 1 h dans l'éther de pétrole. Après évaporation du solvant, le liquide est distillé sous, 0.2 mm de Hg. La première fraction (94–104°C) est un mélange de sel de départ et de tétrabutylétain le produit XIV distille entre 106 et 108°C. Le résidu noir est un mélange de bis(N,N-diéthylamino)-1,2 éthylène

dicarboxylate de diéthyle polymérisé contenant de faibles quantités d'un composé organostannique. Rdt. 30%. Analyse: Trouvé: C, 49.7; H, 9.6. $C_{32}H_{66}N_2O_4Sn_2$ calc.: C, 49.26; H, 8.53%. IR: $\nu(\text{cm}^{-1})$: $\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$: 1700, 1650 et 1575 $\nu(\text{CNC})$: 885.

Bibliographie

- 1 E.J. Dyckman, D.M. Andersen et C.E. Fischer, U.S. 407 5319; Chem. Abstr., 89 (1978) 112712.
- 2 G.B. Kushlefsky, Ger. Offen., 2, 257, 825. Chem. Abstr., 87 (1977) 118366.
- 3 D.J. Ringshaw et H.J. Smith, J. Chem. Soc., (1964) 1559.
- 4 M. Yonezawa, K. Kimura, S. Suzuki et H. Ito, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi., 27 (1969) 1218; Chem. Abstr., 74 (1971) 54229.
- 5 M.M. Koton, T.A. Sokolova et G.M. Chetyrkina, Zh. Obshch. Khim., 27 (1957) 185.
- 6 M. Wada, S.I. Sato, M. Aritomi, M. Harakawa et R. Okawara, J. Organometal. Chem., 39 (1972) 99.
- 7 C.H. Stapfer et R.H. Herber, J. Organometal. Chem., 56 (1973) 175.
- 8 P.R. Chen, W.P. Tucker et W.C. Dauterman, J. Agr. Food Chem., 17 (1969) 86.
- 9 B.P. Singh, G. Srivastava et R.C. Mehrotra, J. Organometal. Chem., 171 (1979) 35.
- 10 J.L. Lefferts, K.C. Molloy, J.J. Zuckerman, J. Haiduc, C. Guta et D. Ruse, Inorg. Chem., 19 (1980) 1662.
- 11 L.J. Bellamy et L. Beecher, J. Chem. Soc., (1952) 1701.
- 12 M. Pereyre, G. Colin et J.P. Delvigne, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 262.
- 13 J.W. Burley, P. Hope, R.E. Hutton et C.J. Groenenboom, J. Organometal. Chem., 170 (1979) 21.
- 14 I. Omae, Rev. on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds, 1 (1972) 60.
- 15 P.G. Harrison, T.J. King et M.A. Healy, J. Organometal. Chem., 182 (1979) 17.
- 16 R. Knocke et W.P. Neuman, Ann. Chem., (1974) 1486.
- 17 W.P. Neuman et J. Pedain, Tetrahedron Lett., 36 (1964) 2461.
- 18 T.A. George et M.F. Lappert, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 327.