

ปฏิบัติการการกระจายตัวใหม่ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อะมิโน



นางสาว อรุณ อภัยวิวัฒน์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-583-103-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019415
019416

111115005x

REDISTRIBUTION REACTION OF ORGANOTIN COMPOUNDS
CONTAINING AMINO GROUPS



Miss Oranuch Apaiiwat

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1992

ISBN 974-583-103-4

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title REDISTRIBUTION REACTION OF ORGANOTIN COMPOUNDS
CONTAINING AMINO GROUPS
By Miss Oranuch Apaiwiwat
Department Chemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University
in Partial Fulfilment of the Requirements for the Master's Degree.

Thavorn Vajrabhaya
..... Dean of the Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Sophon Roengsumran
..... Chairman
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

Preecha Ngoviwatchai
..... Member
(Mr. Preecha Ngoviwatchai, Ph.D.)

Chaiyo Chaichantipyuth
..... Member
(Associate Professor Chaiyo Chaichantipyuth, M.Sc.)

Amorn Petsom
..... Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อรนุช อภัยวิวัฒน์ : ปฏิริยาการกระจายตัวใหม่ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่อะมิโน
(REDISTRIBUTION REACTION OF ORGANOTIN COMPOUNDS CONTAINING AMINO
GROUPS) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.อมร เพชรสม, 114 หน้า. ISBN 974-583-103-4

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาปฏิริยาการกระจายตัวใหม่ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่
อะมิโนในเบนซีนที่ปราศจากน้ำ และที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นให้ผลิตภัณฑ์ทำปฏิริยากับ 1-propanethiol
เพื่อให้ได้สารประกอบดีบุกอินทรีย์โพรพิลซัลไฟด์ สารประกอบดีบุกอินทรีย์ต่อไปนี้ได้ถูกเตรียมขึ้น โดย
ปฏิริยาของ tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane และ stannic chloride
ได้แก่ bis-(4-dimethylaminophenyl)stannane dipropylsulfide, tris-(4-dimethyl
aminophenyl)stannane propylsulfide และ 4-dimethylaminophenylstannane tri-
propylsulfide ปฏิริยาของ tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane และ
butyltin trichloride สามารถเกิดได้ และให้ผลิตภัณฑ์ที่คาดไว้ โดยการตรวจสอบด้วย แก๊ส
โครมาโทกราฟี ในทางตรงกันข้าม ปฏิริยาการกระจายตัวใหม่ของ tributyl-2-pyridylstannane
และ stannic chloride ไม่สามารถทำปฏิริยาได้ การวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบดีบุก
อินทรีย์ทั้งหมด อาศัยวิธีทางสเปกโทรสโคปี อินฟราเรด, โปรตอนและคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติก
เรโซแนนซ์ และ แมสสเปกโทรสโคปี



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาเคมี.....

สาขาวิชาเคมีอินทรีย์.....

ปีการศึกษา 2535

ลายมือชื่อนิสิต *Ay. Anichit*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *aw nosa*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C325128 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: REDISTRIBUTION REACTION / DIMETHYLAMINOPHENYL TIN

ORANUCH APAIWIWAT : REDISTRIBUTION REACTION OF ORGANOTIN COMPOUNDS

CONTAINING AMINO GROUPS. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. AMORN

PETSOM, Ph.D. 114 pp. ISBN 974-583-103-4

In this research work, redistribution reaction of organotin compounds containing amino groups were carried out in dry benzene at room temperature and the resulting products were treated with 1-propanethiol to give organotin propylsulfides. The following organotin compounds were prepared by the reaction of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane and stannic chloride : bis-(4-dimethylaminophenyl)stannane dipropylsulfide, tris-(4-dimethylamino phenyl)stannane propylsulfide and 4-dimethylaminophenylstannane tripropylsulfide. The reaction of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane and butyltin trichloride was accomplished and gave the expected products which were determined by gas chromatography. On the other hand, the redistribution reaction of tributyl-2-pyridylstannane and stannic chloride was not accomplished. The structures of all organotin compounds were characterized by infrared, proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance and mass spectroscopies.



ภาควิชา.....เคมี.....

สาขาวิชา.....เคมีอินทรีย์.....

ปีการศึกษา.....2535.....

ลายมือชื่อนิสิต.....*Oranuch Apaiwiwat*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*Amorn Petsom*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Amorn Petsom, her advisor, for his guidance, advice and kindness throughout the course of this research and to Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran, Dr. Preecha Ngoviwatchai and Associate Professor Chaiyo Chaichantipyuth for their kindly helping and advise. Besides, she greatly appreciate to International Tin Research Institute that gave her a great experience in England. Her special Thanks also goes to the Rhone-Poulenc Group (Mr. Brian Hughes) and Professor Jean-Marie Lehn, University of Louis Pasteur (France) for their kindness to grant her a Rhone-Poulenc Professor Lehn Scholarship throughout the course of studying. Moreover, a great appreciation is also expressed to her parents who gave her their sympathy and encouragement, to her best friend for his willpower and helpfulness.

Finally, she would like to express appreciation to all her friends who contributed suggestions and gave her a support in part for this research work.

CONTENTS



	Page
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgements.....	vi
List of Tables.....	x
List of Schemes.....	xi
List of Figures.....	xii
List of Abbreviations.....	xvi
Chapter	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Organotin Compounds.....	5
1.1.1 Tetraorganotin compounds.....	5
1.1.2 Triorganotin compounds.....	9
1.1.3 Diorganotin compounds.....	10
1.1.4 Monoorganotin compounds.....	11
1.2 Redistribution Reaction.....	12
1.2.1 Mechanism of the reaction.....	15
1.2.2 Redistribution reaction of organotin compounds.....	19
1.3 Applications of Organotin Compounds.....	24
1.4 Trypanosomal Disease.....	27
1.5 Objectives.....	35

	Page
II EXPERIMENTAL.....	36
2.1 Instruments.....	36
2.2 Reagents.....	37
2.3 Redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane and stannic chloride.....	39
2.3.1 Preparation of tetrakis-(4-dimethylamino phenyl)stannane (1).....	39
2.3.2 Preparation of bis-(4-dimethylamino phenyl)stannane dipropylsulfide (2).....	42
2.3.3 Preparation of tris-(4-dimethylamino phenyl)stannane propylsulfide (3).....	44
2.3.4 Preparation of 4-dimethylaminophenyl tripropylsulfide (4).....	46
2.4 Redistribution reaction between tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane with butyl tin trichloride.....	48
2.5 Redistribution reaction between tributyl-2-pyridylstannane with stannic chloride....	50
2.5.1 Preparation of tributyl-2-pyridylstannane (11).....	50
2.5.2 Redistribution reaction of tributyl-2-pyridylstannane and stannic chloride in 1:1 mole ratio.....	53

III	RESULTS AND DISCUSSION.....	54
	3.1 Preparation of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl) stannane (1).....	54
	3.2 Redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethyl aminophenyl)stannane and stannic chloride.....	57
	3.3 Redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethyl aminophenyl)stannane and butyltin trichloride...	64
	3.4 Preparation of tributyl-2-pyridylstannane (11)..	67
	3.5 Redistribution reaction of tributyl-2-pyridyl stannane and stannic chloride.....	71
IV	CONCLUSION.....	78
	REFERENCES.....	80
	APPENDIX.....	84
	VITA.....	114

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLE

Table	Page
1 Industrial applications of organotin compounds.....	26
2 The structures of drugs for treatment of trypanosomal diseases.....	31
3 In vitro trypanocidal activity of diorganotin disulfide against <u>T.cruzi</u>	33
4 The mole ratios of the reactants and 1-propanethiol used in the reaction between tetrakis-(4-dimethylamino phenyl)stannane and butyltin trichloride.....	50
5 Characteristic group absorptions of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane.....	56
6 Retention time (R_t) of the reaction mixture and compounds (2)-(4).....	66
7 Characteristic group absorptions of tributyl-2-pyridyl stannane.....	70

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
1 The possible mass fragmentation of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane (<u>1</u>).....	74
2 The possible mass fragmentation of tris-(4-dimethylaminophenyl)stannane propylsulfide (<u>3</u>).....	75
3 The possible mass fragmentation of 4-dimethylaminophenyl stannane tripropylsulfide (<u>4</u>).....	76
4 The possible mass fragmentation of tributyl-2-pyridyl stannane (<u>11</u>).....	77



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1	Principal industrial manufacturing processes for organotin compounds..... 3
2	The figure of Trypanosoma..... 28
3	Life cycle of Trypanosoma..... 29
4	(2) Bis-(4-dimethylaminophenyl)stannane dipropylsulfide (3) Tris-(4-dimethylaminophenyl)stannane propylsulfide (4) 4-dimethylaminophenylstannane tripropylsulfide..... 59
5	The IR spectrum of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane (1) : KBr..... 85
6	The PMR spectrum of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane (1) : CDCl ₃ 86
7	The CMR spectrum of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane (1) : CDCl ₃ 87
8	The mass spectrum of tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)stannane (1) : 88
9	The PMR spectrum of bis-(4-dimethylaminophenyl)stannane dipropylsulfide (2) : CDCl ₃ 89
10	The CMR spectrum of bis-(4-dimethylaminophenyl)stannane dipropylsulfide (2) : CDCl ₃ 90
11	The PMR spectrum of tris-(4-dimethylaminophenyl)stannane propylsulfide (3) : CDCl ₃ 91

Figure

Page

12	The CMR spectrum of tris-(4-dimethylaminophenyl) stannane propylsulfide (3) : CDCl ₃	92
13	The mass spectrum of tris-(4-dimethylaminophenyl) stannane propylsulfide (3).....	93
14	The PMR spectrum of 4-dimethylaminophenylstannane tripropylsulfide (4) : CDCl ₃	94
15	The CMR spectrum of 4-dimethylaminophenylstannane tripropylsulfide (4) : CDCl ₃	95
16	The mass spectrum of 4-dimethylaminophenylstannane tripropylsulfide (4).....	96
17	The PMR spectrum of the reaction mixture from redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethylamino phenyl)stannane and butyltin trichloride in 1:1 mole ratio (8): CDCl ₃	97
18	The CMR spectrum of the reaction mixture from redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethylamino phenyl)stannane and butyltin trichloride in 1:1 mole ratio (8): CDCl ₃	98
19	The PMR spectrum of the reaction mixture from redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethylamino phenyl)stannane and butyltin trichloride in 2:1 mole ratio (9): CDCl ₃	99

Figure

Page

20	The CMR spectrum of the reaction mixture from redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethylamino phenyl)stannane and butyltin trichloride in 2:1 mole ratio (<u>9</u>): CDCl ₃	100
21	The PMR spectrum of the reaction mixture from redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethylamino phenyl)stannane and butyltin trichloride in 1:2 mole ratio (<u>10</u>): CDCl ₃	101
22	The CMR spectrum of the reaction mixture from redistribution reaction of tetrakis-(4-dimethylamino phenyl)stannane and butyltin trichloride in 1:2 mole ratio (<u>10</u>): CDCl ₃	102
23	Gas chromatograms of chloroform (a), compound (<u>2</u>) (b) and the reaction mixture (<u>8</u>) (c).....	103
24	Gas chromatograms of compound (<u>3</u>) (a) and the reaction mixture (<u>9</u>) (b).....	104
25	Gas chromatograms of compound (<u>4</u>) (a) and the reaction mixture (<u>10</u>) (b).....	105
26	The IR spectrum of tributyl-2-pyridylstannane (<u>11</u>) : NaCl.....	106
27	The PMR spectrum of tributyl-2-pyridylstannane (<u>11</u>) : CDCl ₃	107
28	The CMR spectrum of tributyl-2-pyridylstannane (<u>11</u>) : CDCl ₃	108

29	The CMR spectrum of tributyl-2-pyridylstannane shows DEPT-135 : CDCl_3	109
30	The CMR spectrum of tributyl-2-pyridylstannane shows DEPT-90 : CDCl_3	110
31	The mass spectrum of tributyl-2-pyridylstannane (<u>11</u>)...	111
32	The PMR spectrum of the reaction mixture from redistribution reaction of tributyl-2-pyridylstannane and stannic chloride in 1:1 mole ratio : CDCl_3	112
33	The CMR spectrum of the reaction mixture from redistribution reaction of tributyl-2-pyridylstannane and stannic chloride in 1:1 mole ratio : CDCl_3	113

LIST OF ABBREVIATIONS

$^{\circ}\text{C}$	degree Celcius
cm^{-1}	unit of wavenumber
d	doublet (NMR)
Fig.	Figure
GC	Gas Chromatography
g	gram (s)
Hz.	Hertz
HRMS	High resolution mass spectrometry
J	coupling constant
mg	milligram
ml	milliliter (s)
m.p.	melting point
mol	mole
mmol	millimole
M^{\dagger}	molecular ion in mass spectrum
rel.int.	relative intensity
R_f	rate of flow in chromatography
R_t	retention time
IR	Infrared Spectrum
PMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectrum
CMR	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrum
MS	Mass Spectrum
s	singlet
t	triplet
m	multiplet