

**Preliminary communication**

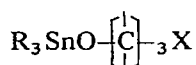
**Synthèse d'alcools stanniques par réaction d'halogéno-3 alcoxytriorganoétains sur le magnésium**

BERNARD DELMOND et JEAN-CLAUDE POMMIER

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence (France)*

(Reçu le 10 octobre 1970)

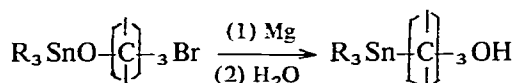
Dans une précédente publication<sup>1</sup>, nous avons montré que les halogéno-3 alcoxy-1 tributylétains



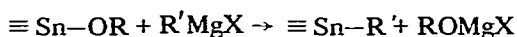
peuvent être dégradés thermiquement et conduire à des oxétanes, ce qui constitue une excellente méthode, quelquefois la seule, de préparation de ceux-ci.

Nous présentons ici une nouvelle application de ces composés: la synthèse d'alcools stanniques dont certains sont inaccessibles par d'autres voies.

En effet, l'action du magnésium sur les bromo-3 alcoxy-1 tributylétains conduit à la réaction suivante:



Ce comportement s'explique si l'on considère la sensibilité des chaîons alcoxylés vis-à-vis des réactifs de Grignard: dans le cas général, une substitution intervient, selon<sup>2,3</sup>:



On peut donc supposer dans notre cas, la formation, dans un premier stade du composé organomagnésien, suivie d'une substitution vraisemblablement intramoléculaire sur le chaîon alcoxylé:

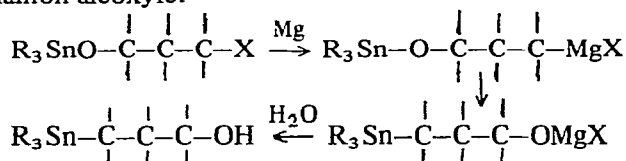


TABLEAU 1

Alcools stanniques	Eb(°C/mmHg)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Analyse					
				C(%)		H(%)		Sn(%)	
				trouvé	calc.	trouvé	calc.	trouvé	calc.
$\equiv \text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	122/0,3	1,4889	1,127	51,62	51,57	9,89	9,75	33,41	34,09
$\equiv \text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{OH}$	116/0,2	1,4860	1,107	52,72	52,89	9,90	9,91	33,21	32,78
$\equiv \text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{OH}$	122/0,4	1,4900	1,130	51,56	52,89	9,46	9,91	31,13	32,78
$\equiv \text{Sn}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Et})-\text{CH}_2-\text{OH}$	135/0,2	1,4900	1,110	54,28	54,11	10,03	10,08	32,10	31,56
$\equiv \text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	135/0,9	1,4900	1,105	54,62	54,11	10,26	10,08	32,30	31,56
$\equiv \text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})(\text{Et})-\text{CH}_2-\text{OH}$	137/0,2	1,4920	1,108	54,65	55,24	10,25	10,23	28,87	30,43
$\equiv \text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Et})_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	145/0,1	1,4940	1,110	56,28	56,30	10,35	10,37	29,91	29,38

Une réaction du même genre avait été déjà signalée avec certains dérivés siliciés<sup>4</sup>.

Nous avons étudié la réactivité d'une série d'halogéno-3 alcoxyétains, et isolé les alcools stanniques correspondants. Nos résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

$R_3SnO-\overset{ }{\underset{ }{C}}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-Br$	$R_3Sn-\overset{ }{\underset{ }{C}}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-\overset{ }{\underset{ }{C}}-OH$	Reduction (%)
$\equiv Sn-O-CH_2-CH_2-CH_2-Br$	$\equiv Sn-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	80
$\equiv Sn-O-\underset{Me}{\underset{ }{CH}}-CH_2-CH_2-Br$	$\equiv Sn-CH_2-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{CH}}-OH$	57
$\equiv Sn-O-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{\underset{Et}{ }{CH}}}-CH_2-Br$	$\equiv Sn-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{\underset{Et}{ }{CH}}}-CH_2-OH$	60
$\equiv Sn-O-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{\underset{Et}{ }{CH}}}-CH_2-Br$	$\equiv Sn-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{\underset{Et}{ }{CH}}}-CH_2-OH$	63
$\equiv Sn-O-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{\underset{Me}{ }{C}}}-CH_2-Br$	$\equiv Sn-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{\underset{Me}{ }{C}}}-CH_2-OH$	60
$\equiv Sn-O-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{\underset{Et}{ }{C}}}-CH_2-Br$	$\equiv Sn-CH_2-\underset{Me}{\underset{ }{\underset{Et}{ }{C}}}-CH_2-OH$	77
$\equiv Sn-O-CH_2-\underset{Et}{\underset{ }{\underset{Et}{ }{C}}}-CH_2-Br$	$\equiv Sn-CH_2-\underset{Et}{\underset{ }{\underset{Et}{ }{C}}}-CH_2-OH$	76

Le processus expérimental est le suivant: sur 0,4 at. -g de magnésium dans l'éther, on ajoute goutte à goutte 0,045 mole de bromoalcoxytributylétain dans l'éther. Après addition, le mélange est porté au reflux deux heures, puis hydrolysé. Après le traitement classique, on isole par distillation l'alcool stannique correspondant.

Cette réaction paraît particulièrement importante pour la préparation d'hydroxy-alkyltributylétains disubstitués sur le carbone en position 2 par rapport à l'étain, dont la présente méthode constitue la seule voie d'accès.

Les caractéristiques des différents alcools isolés sont rassemblées le Tableau 1.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Delmond, J.C. Pommier et J. Valade, *Tetrahedron Letters*, no. 25 (1969) 2089.
- 2 J.C. Maire, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 249 (1959) 1359.
- 3 M. Pereyre, *Thèse Sciences Physiques*, Bordeaux, (1965) p. 67.
- 4 J.L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1003.