

Preliminary communication

Sur la réactivité de composés organostanniques à liaison étain-magnésium: époxydes et oxétanes

JEAN-CLAUDE LAHOURNÈRE et JACQUES VALADE

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 septembre 1971)

Nous avons récemment montré que les dérivés carbonylés aliphatiques réagissent avec les composés organostanniques à liaison étain-magnésium et conduisent à des alcools α stanniques¹.

Nous présentons ici les résultats relatifs à l'action des réactifs de Grignard organostanniques sur des époxydes et des oxétanes: nous obtenons avec des rendements satisfaisants à partir des époxydes, des alcools β stanniques et avec les oxétanes, des alcools γ stanniques.

I. Réaction du chlorure de tributylstannylmagnésium avec les époxydes

Divers auteurs ont observé que les composés triphénylstanniques à liaison étain-métal alcalin, ouvrent les époxydes²⁻⁴ et conduisent, d'une manière univoque à des β hydroxy alkyl triphénylétain $\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{CH(R)OH}$.

TABLEAU I

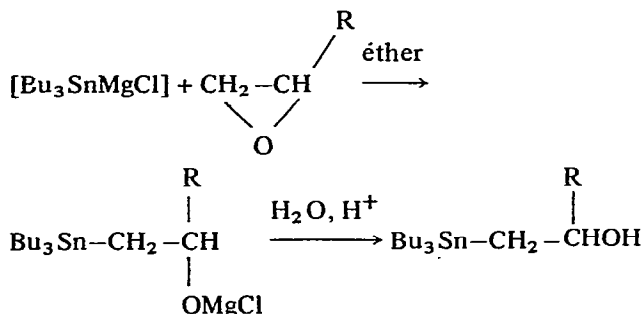
RÉACTION DU CHLORURE DE TRIBUTYLSTANNYLMAGNÉSIUM AVEC LES ÉPOXYDES

Epoxyde utilisé	Composé organostannique obtenu	Rendement ^a (%)	Constantes physiques		Déplacement chimique RMN ^b	Solvant CCl ₄ Réf. TMS
			n_D^{20}	d_4^{20}		
$\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	57	1.4870	1.149	$\text{---CH}_2\text{---O---}$	3.74 ppm, complexe
$\text{CH}_3\text{---CH---CH}_2\text{---O}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CHOH}$	55	1.4850	1.120	---CH---O---	4.05 ppm, sextuplet, J 6.6 cps
$\text{C}_2\text{H}_5\text{---CH---CH}_2\text{---O}$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CHOH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	61	1.4860	1.130	---CH---O---	3.84 ppm, quintuplet, J 6.6 cps

^aLes rendements rapportés sont établis sur des produits distillés et calculés à partir de la quantité d'hydrure de tributylétain utilisée pour l'obtention du magnésien stannique. ^bL'addition de D₂O dans l'échantillon a permis l'identification précise des systèmes de spin.

Nous avons, pour notre part, fait réagir le chlorure de tributylstannylmagnésium avec des époxydes et obtenu, après hydrolyse, les β hydroxy alkyl trialkylétain correspondants. Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les époxydes non symétriques, tels que l'oxyde de propylène et l'époxy-1,2 butane, sont ouverts de telle manière qu'ils conduisent à l'alcool β stannique dans lequel le métal est placé sur le carbone le moins substitué. Ce mode d'ouverture, déjà observé par Davis⁴ à partir de triphénylstannylolithium, correspond à une addition nucléophile normale sur un époxyde non symétrique⁵, intervenant selon:



Les β hydroxy alkyl trialkylétain synthétisés sont des composés peu stables se décomposant lorsqu'ils sont chauffés au delà de 100°. Ils sont isolés par distillation sous vide poussé (10⁻³ mm).

II. Réaction du chlorure de tributylstannylmagnésium avec les oxétanes

De la même façon que pour les époxydes, les réactifs de Grignard organostanniques réagissent avec les oxétanes et conduisent, après hydrolyse, à des β hydroxy alkyl trialkylétains (Tableau 2).

TABLEAU 2

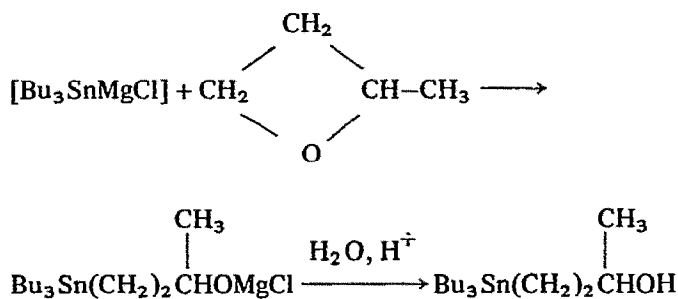
RÉACTION DU CHLORURE DE TRIBUTYLSTANNYLMAGNÉSIMUM AVEC LES OXÉTANES

Oxétane utilisé	Composé organostannique obtenu	Rendement ^a (%)	Constantes physiques		Déplacement chimique RMN	
			n_D^{20}	d_4^{20}	Solvant CCl ₄	Réf. TMS
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	71	1.4896	1.130	$-\text{CH}_2 - \text{O}-$	3.5 ppm, triplet, J 6.6 cps
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$ CH_3	69	1.4855	1.115	$-\text{CH} - \text{O}-$ 	3.58 ppm, sextuplet, J 6.6 cps

^aLes rendements rapportés sont établis sur des produits distillés et calculés à partir de la quantité d'hydruide de tributylétain utilisée pour l'obtention du magnésium stannique. ^bL'addition de D₂O dans l'échantillon a permis l'identification précise des systèmes de spin.

La synthèse de tels composés, par d'autres voies, a déjà été développée par différents auteurs^{6, 7}.

Le méthyl-1 oxétane conduit uniquement au (hydroxy-3 butyl)tributylétain; ce résultat montre que l'ouverture des oxétanes intervient aussi d'une manière univoque, l'étain se plaçant sur le carbone le moins substitué:



L'étude de la réactivité des réactifs de Grignard organostanniques vis à vis d'autres systèmes insaturés est en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.C. Lahoumère et J. Valade, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 270 (1970) 1080.
 - 2 H. Gilman et S.D. Rosenberg, *J. Org. Chem.*, 18 (1953) 1554.
 - 3 H. Gilman et C.E. Arntzen, *J. Org. Chem.*, 15 (1950) 994.
 - 4 D.D. Davis et C.H. Gray, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1303.
 - 5 R.E. Parker et N. Isaac, *Chem. Rev.*, 59 (1959) 737.
 - 6 B. Delmond et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C7.
 - 7 D.D. Davis, R.L. Chambers et H.T. Johnson, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C13.
- J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C4-C6