

HALOGÉNOALCOXYÉTAINS

II. HALOGÉNO-3 ALCOXYTRIBUTYLÉTAINS, SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS—APPLICATION À LA PRÉPARATION D'OXÉTANNES ET D'ALCOOLS STANNIQUES

BERNARD DELMOND, JEAN-CLAUDE POMMIER et JACQUES VALADE

Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33-Talence (France)

(Reçu le 24 juin 1972)

SUMMARY

3-Halogenoalkoxytributyltin compounds prepared from 1,3-halogenohydrins and tributyltin ethoxyde decompose at 200° leading to the corresponding oxetanes. This reaction is a very convenient method of preparation of this kind of heterocycles.

The behaviour of 3-halogenoalkoxy tributyltin with magnesium was investigated: we observed in very good yields the formation of 3-hydroxyalkyltributyltin by an intramolecular process.

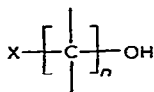
RÉSUMÉ

Les halogéno-3 alcoxytributylétains préparés à partir d'halohydrines-1,3 et d'éthoxytributylétain se décomposent quantitativement aux environs de 200°, pour conduire aux oxétannes correspondants. Cette réaction constitue donc une intéressante voie d'accès à ces hétérocycles.

Le comportement des halogéno-3 alcoxyétains vis à vis du magnésium a été également étudié: on observe, avec d'excellents rendements, la formation d'hydroxy-3 alkyltributylétains selon un processus intramoléculaire.

INTRODUCTION

Nous avons montré^{1,2} que les alcoxyétains réagissent avec les halohydrines



pour conduire à des halogénoalcoxyétains par une réaction univoque, lorsqu'on se place dans des conditions expérimentales bien déterminées: élimination de l'alcool léger formé sous pression réduite et à température peu élevée (50°):



Les halogénoalcoxyétains ainsi formés peuvent être dégradés thermiquement en hétérocycles oxygénés. Dans un premier mémoire³, nous avons étudié la décomposition d'halogéno-2 alcoxyétains en époxyde ainsi que le mécanisme de cette réaction.

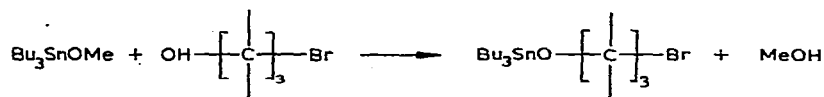
Nous rapportons ici les résultats obtenus avec les halogéno-3 alcoxytributylétains et aborderons quelques aspects de leur réactivité.

Nous distinguerons les cas des dérivés bromés et chlorés, car le comportement des halogéno-3 alcoxytributylétains vis à vis de la dégradation thermique s'est avéré très différent en fonction de l'halogène présent dans la chaîne.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

(A) Bromo-3 alcoxytributylétains

Les bromo-3 alcoxytributylétains sont obtenus à partir des bromhydrines-1,3 et du méthoxytributylétain, suivant une réaction de transalcoxylation :

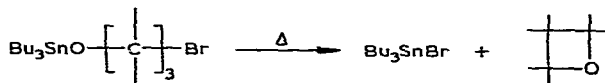


Ces dérivés sont beaucoup plus stables que leurs homologues-1,2 ce qui nous a permis, dans la plupart des cas, de les isoler par distillation et de les caractériser.

Seuls les dérivés possédant un groupement alcoxylié tertiaire se décomposent au cours de la distillation, c'est le cas du bromo-4 méthyl-2 butoxy-2 tributylétain et du (bromo-2 éthyl)-1 cyclohexoxytributylétain.

La stabilité des bromo-3 alcoxytributylétains a été étudiée en les chauffant pendant 0.5 h sous pression réduite, de manière à éliminer les produits de décomposition du milieu réactionnel au fur et à mesure de leur formation, ce qui évite de les soumettre à un chauffage prolongé, risquant de les altérer.

La dégradation fournit, dans tous les cas, du bromure de tributylétain et un oxétanne⁴ selon :






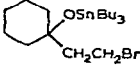


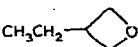
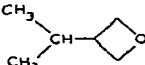
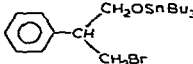
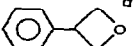

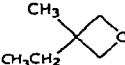
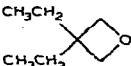
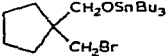

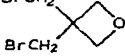
Nous rassemblons dans le Tableau 1, les résultats obtenus avec les divers bromo-3 alcoxytributylétains ainsi que les rendements de décomposition. L'examen de celui-ci entraîne un certain nombre de remarques :

(1) D'une manière générale, la température de décomposition est assez élevée ($\sim 200^\circ$) : les bromo-3 alcoxyétains sont beaucoup plus stables que leurs homologues linéaires-1,2.

(2) La stabilité des bromoalcoxyétains diminue quand la substitution augmente sur le carbone alcoxylié. C'est ainsi qu'avec les dérivés stanniques du (bromo-2 éthyl)-1 cyclohexanol et du bromo-4 méthyl-2 butanol-2, les oxétannes correspondants

TABLEAU I

DÉCOMPOSITION DES BROMO-3 ALCOXYTRIBUTYLÉTAINS

Bromo-3 alcoxyétains	T (°C)	Durée (min)	Décomposition produits	Rdt. (%)
$Bu_3SnO(CH_2)_3Br$	220	60		64
$\begin{array}{c} CH_3-CHCH_2CH_2 \\ \quad \\ Bu_3SnO \quad Br \end{array}$	190	30		81
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CCH_2CH_2 \\ \quad \\ Bu_3SnO \quad Br \end{array}$	150	30		87
	150	30		88
$\begin{array}{c} CH_2OSnBu_3 \\ \\ CH_3-CH \\ \\ CH_2Br \end{array}$	200	30		85
$\begin{array}{c} CH_2OSnBu_3 \\ \\ CH_3CH_2-CH \\ \\ CH_2Br \end{array}$	200	30		83
$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2OSnBu_3 \\ \quad \\ CH-CH \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_2Br \end{array}$	200	30		87
	200	30		90
$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2OSnBu_3 \\ \quad \\ C \\ \\ CH_3 \quad CH_2Br \end{array}$	200	30		90
$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2OSnBu_3 \\ \quad \\ C \\ \quad \\ CH_3CH_2 \quad CH_2Br \end{array}$	200	30		86
$\begin{array}{c} CH_3CH_2 \quad CH_2OSnBu_3 \\ \quad \\ C \\ \quad \\ CH_3CH_2 \quad CH_2Br \end{array}$	200	30		94
	200	30		90
$\begin{array}{c} BrCH_2 \quad CH_2OSnBu_3 \\ \quad \\ C \\ \quad \\ BrCH_2 \quad CH_2Br \end{array}$	160	30		94

^a Avec 2% de styrène.

sont obtenus dès 150°. Par contre, l'époxy-1,3 propane est obtenu après 1 h de chauffage à 220°, avec un rendement de 64%.

(3) La substitution sur le carbone 2 favorise également la décomposition sans que toutefois cette influence soit aussi marquée que celle du carbone alcoylé.

(4) La décomposition conduit à un seul produit de dégradation—l'oxétanne. Le bromo-3 phényl-2 propoxy-1 tributylétain, seul, conduit également à du styrène mais en très faible quantité (~2%).

(B) Chloro-3 alcoxytributylétains

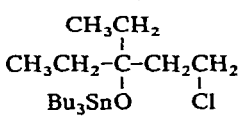
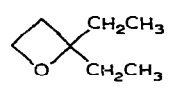
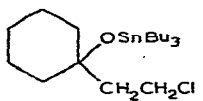

Nous avons étudié la stabilité de quelques chloro-3 alcoxyétains homologues des dérivés bromés précédents.

On pouvait penser que, d'après les résultats obtenus pour la série-1,2, ceux-ci seraient beaucoup plus stables que les dérivés bromés correspondants, qui déjà, ne se décomposent qu'à haute température.

C'est effectivement ce que nous avons observé; nous n'avons pu décomposer, à température élevée (200°) que les dérivés à groupe alcoyle tertiaire. Dans ces cas, la dégradation suit un cours normal et conduit exclusivement à l'oxétanne correspondant ce que nous résumons dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

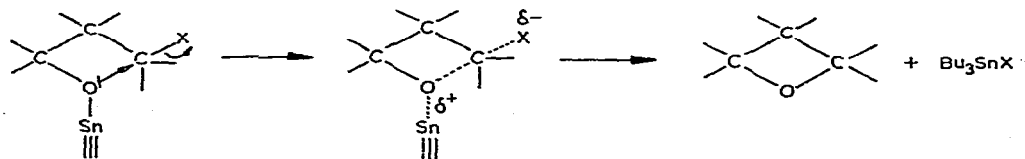
DÉCOMPOSITION DES CHLORO-3 ALCOXYTRIBUTYLÉTAINS

<i>Chloro-3 alcoxyétains</i>	<i>T</i> (°C)	<i>Durée</i> (min)	<i>Décomposition</i> <i>produits</i>	<i>Rdt.</i> (%)
	200	60		71
	170	30		87

(C) Mécanisme

Nous pouvons penser raisonnablement qu'il existe une analogie entre l'obtention des oxétannes et celle des époxydes dans le cas des bromo-2 alcoxyétains.

On peut donc envisager le mécanisme de la formation des oxétannes comme une substitution nucléophile intramoléculaire sur l'atome de carbone porteur de l'halogène, suivant le schéma :



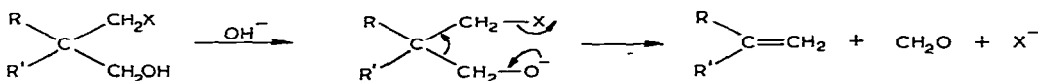
Une substitution sur le carbone alcoxylé augmente le caractère nucléophile de l'atome d'oxygène comme nous l'avons montré avec les bromo-2 alcoxyétaïns et, de ce fait, favorise la réaction de cyclisation. Il est bien connu, de plus, que la substitution sur le carbone-1 exerce un effet stabilisateur sur le cycle⁵. Il est donc logique d'observer une accélération de la cyclisation lorsque la bromhydrine est substituée sur cette position.

Nous avons remarqué, d'autre part, que les bromo-3 alcoxyétaïns substitués uniquement sur le carbone médian, présentent une stabilité comparable à celle de leurs homologues à fonction alcoxylée secondaire. Cette propriété peut être interprétée en faisant intervenir l'effet Thorpe-Ingold⁶: déformation des angles de valence consécutive à un encombrement stérique. Ici donc, la cyclisation est favorisée par la substitution médiane du fait de la diminution de la tension de chaîne.

En effet, lorsqu'on substitue successivement les hydrogènes sur le carbone médian des halogéno-3 alcoxyétaïns, on augmente l'angle entre les deux substituants, ce qui diminue d'autant celui existant entre les deux autres liaisons (SnO)-C-C-C(X). Cet effet rapproche l'atome d'oxygène au voisinage de l'atome porteur de l'halogène et favorise ainsi la cyclisation.

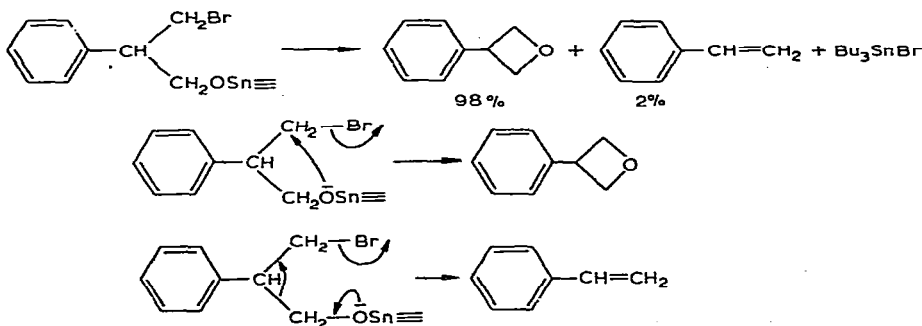
En chimie purement carbonée, on observe également une augmentation de la vitesse de cyclisation lorsque l'on substitue progressivement les hydrogènes du carbone alcoxylé^{7,8}.

Par contre, les rendements en oxétannes diminuent avec la substitution sur le carbone médian. Cette diminution est liée à l'apparition d'une réaction secondaire⁹ qui intervient surtout lorsque 2 groupes alkyles ou aryles sont placés en position-2. Il s'agit d'une réaction de fragmentation de l'ion γ -halogénoalcoxy en dérivés carbonyles et éthyléniques suivant:



C'est ainsi que Searles¹⁰ n'a pu obtenir le phényl-3 oxétanne par traitement basique du bromo-3 phényl-2 propanol-1: dans ce cas, il se forme surtout du styrène.

En ce qui nous concerne, lors de la décomposition des bromo-3 alcoxytributylétaïns, nous n'avons observé cette réaction secondaire que dans un seul cas, celui du bromo-3 phényl-2 propoxy-1 tributylétaï, et encore dans une très faible proportion ($\sim 2\%$), le produit majoritaire étant le phényl-3 oxétanne:



(D) Application à la synthèse des oxétannes

La décomposition des bromo-3 alcoxyétains en oxétannes est donc, compte-tenu des méthodes connues, une excellente voie d'accès à des composés.

Les principaux avantages de notre méthode sont les rendements obtenus—ils peuvent être considérés comme quantitatifs—et la grande pureté des oxétannes formés.

En effet, la décomposition étant monomoléculaire, aucune réaction parasite ne vient en compétition avec la formation d'oxétanne, ce qui n'est pas le cas avec la réaction base/halohydrine, dans laquelle des réactions d'élimination et de fragmentation concurrencent voire inhibent la cyclisation.

La décomposition des bromo-3 alcoxyétains constitue donc une méthode de choix de préparation des oxétannes mono et dialkylés sur n'importe quel atome de carbone de la chaîne.

Signalons que, récemment, une méthode faisant intervenir le réarrangement d'alcoolates magnésiens a été publiée¹¹ et semble, conduire à de bons rendements en oxétannes. Elle est cependant limitée au cas d'oxétannes substitués sur le carbone-2.

(E) Réactivité des bromo-3 alcoxytributylétains: synthèse d'alcools γ -stanniques

Les bromo-3 alcoxyétains préparés précédemment possèdent dans leur molécule un atome d'halogène potentiellement réactif. Compte-tenu de la stabilité de ces produits, nous avons pu étudier leur comportement vis à vis du magnésium¹².

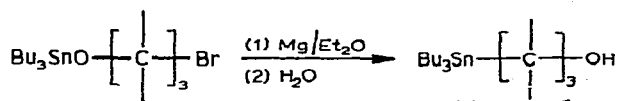
Nous avons fait réagir un certain nombre de bromo-3 alcoxyétains précédemment préparés sur du magnésium dans l'éther éthylique. La réaction est en général exothermique et, après chauffage pendant 2 h du milieu réactionnel, l'hydrolyse permet d'isoler avec de bons rendements les alcools γ -stanniques correspondants.

TABLEAU 3

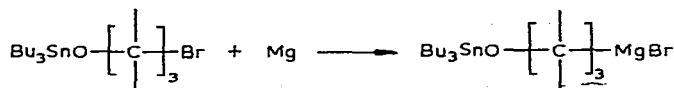
OBTENTION DES ALCOOLS γ -STANNIQUES

Bromo-3 alcoxyétains	Alcools stanniques	Rdt. (%)
$\text{Bu}_3\text{SnO}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	80
$\text{CH}_3-\underset{\text{Bu}_3\text{SnO}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{SnBu}_3$	57
$\text{CH}_3\text{CH}-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OSnBu}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}-\underset{\text{CH}_2\text{SnBu}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OH}$	60
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OSnBu}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\underset{\text{CH}_2\text{SnBu}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OH}$	63
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OSnBu}_3$	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}-\underset{\text{CH}_2\text{SnBu}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OH}$	61
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OSnBu}_3$	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_2\text{SnBu}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OH}$	60
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OSnBu}_3$	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_2\text{SnBu}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OH}$	77
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_2\text{Br}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OSnBu}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_2\text{SnBu}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{CH}_2\text{OH}$	76

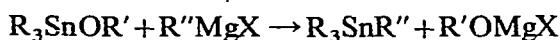
Le schéma global de la réaction est le suivant :



Les rendements en alcools stanniques se trouvent rassemblés dans le Tableau 3. La première étape d'une telle réaction est nécessairement la formation du magnésien en bout de chaîne, en position γ par rapport à la fonction alcoylée :

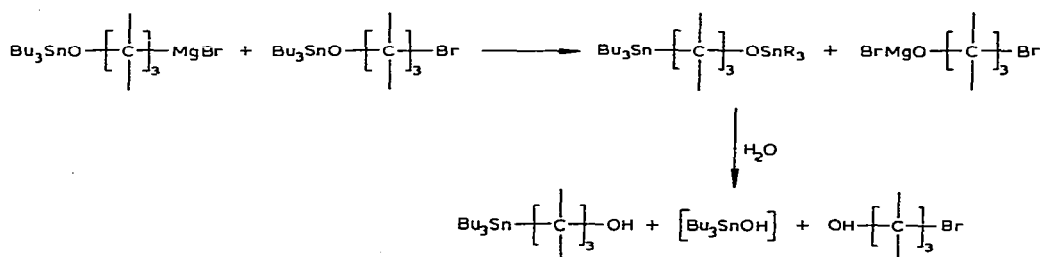


D'autre part, la sensibilité des chaînons alcoylés vis à vis des réactifs de Grignard est bien connue^{13,14} et conduit à une substitution selon :



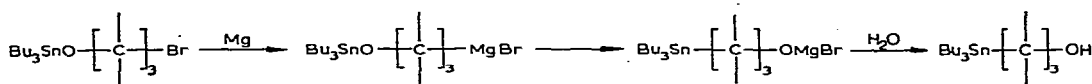
On peut donc supposer que le magnésien formé initialement va réagir sur une liaison $\equiv\text{Sn}-\text{O}$, selon un processus, soit inter- soit intra-moléculaire.

Dans le cas d'une réaction intermoléculaire, le magnésien réagit sur une deuxième molécule de bromo-3 alcoxytributylétain, suivant :



Cette réaction conduirait à la formation d'alcools γ -stanniques mais également à de l'oxyde de tributylétain. Or, jamais un tel dérivé n'est isolé.

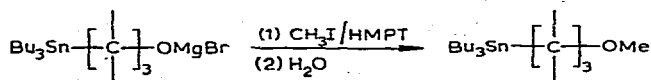
Un autre mode d'action consiste en une réaction intramoléculaire et fait intervenir un réarrangement, selon :



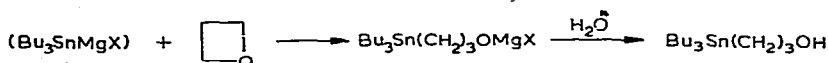
Une réaction du même type avec le sodium et le lithium a déjà été signalée pour certains dérivés siliciés¹⁵. C'est ce mécanisme que nous retiendrons pour expliquer la formation des alcools γ -stanniques isolés.

Le passage intermédiaire par l'alcoolate a été confirmé en appliquant une méthode classique en chimie organique pour la préparation des éthers¹⁶ : on substitue

après réaction, l'éther éthylique à l'HMPT, et ajoute au mélange de l'iodure de méthyle. Après hydrolyse, on caractérise l'éther méthylé correspondant :



Nous avons pu réaliser un recouplement de structure, en comparant le produit obtenu par action du magnésium sur le bromo-3 propoxytributylétain avec l'hydroxy-3 propyltributylétain provenant de la réaction de Bu_3SnMgX formé in situ sur l'oxyde de triméthylène, selon un processus décrit par Lahournère et Valade¹⁷.



Nous avons observé que les alcools obtenus étaient en tous points identiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

(I) Préparations des halohydrines-1,3

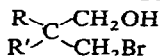
(A) Bromhydrines-1,3

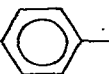

Le mode de préparation des bromhydrines-1,3 varie en fonction du degré de substitution du carbone hydroxylé.

(1) *Bromhydrines à hydroxyle primaire*. Nous avons synthétisé les bromhydrines diversement substituées position-2 par rapport à l'hydroxyle selon le mode opératoire signalé par Searles¹⁰ à partir des diols-1,3.

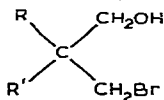
TABLEAU 4

TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION (°C) DES BROMO-3 PROPANOL-1 ALKYLES EN POSITION 2:



R	R'	Éb. (°C) (mmHg)
H	Me	74 (14)
H	Et	60 (4)
H	i-Pr	88 (6)
H		92 (0.1)
Me	Me	78 (8)
Me	Et	93 (7)
Et	Et	103 (6)
		90 (0.2)

Nous rassemblons dans le tableau 4 la plupart des bromo-3 propanol-1 alkylés en position-2:



La tribromhydrine du pentaerythritol a été obtenue selon le mode opératoire décrit par Cheymol¹⁸.

(2) *Bromo-4 butanol-2* (Éb._{1,4} = 77°). Ce dérivé a été préparé par action du gaz bromhydrique sur le méthyl-2 oxétanne.

(3) *Bromo-4 méthyl-2 butanol-2*. Cette bromhydrine est synthétisée par condensation du bromure de méthylmagnésium sur le bromo-3 propionate d'éthyle à une température comprise entre 0° et -5°.

On isole après hydrolyse le bromo-4 méthyl-2 butanol-2 (Éb.₈ = 74).

(4) (*Bromo-2 éthyl*)-1 cyclohexanol (Éb._{0,1} = 65). Ce composé a été obtenu par un procédé analogue à celui décrit par Clarke et Owen¹⁹.

(B) Chlorhydrines-1,3

Les chlorhydrines-1,3 que nous avons préparées sont: (1) Le chloro-1 pentanol-3 (Éb._{1,5} = 93°) par réduction de la chloro-1 pentanone-3 avec l'hydrure de lithium et d'aluminium.

(2) Le chloro-1 éthyl-3 pentanol-3 (Éb.₈ = 90°) par condensation du bromure d'éthylmagnésium sur la chloro-1 pentanone-3.

(3) Le (chloro-2 éthyl)-1 cyclohexanol (Éb.₁ = 54°) par action d'une phosphine sur CCl₄ en présence du diol-1,3 correspondant²⁰.

(II) Préparation du méthoxytributylétain

Le méthoxytributylétain est préparé par action du carbonate de diméthyle sur l'oxyde de tributylétain industriel suivant une réaction décrite par Davies²¹.

(III) Préparation des halogéno-3 alcoxy-1 tributylétains

Ces composés sont obtenus par transalcoxylation entre 0.045 mol de méthoxytributylétain et 0.045 mol d'halohydrine-1,3. Après avoir mélangé ces deux composés, on chauffe légèrement (50°) sous pression réduite de manière à éliminer le méthanol.

Nous avons rassemblé dans les Tableaux 5 et 6 les rendements et les caractéristiques physiques des halogéno-3 alcoxy-1 tributylétains.

(IV) Décomposition des halogéno-3 alcoxy-1 tributylétains

Lorsque l'halogénoalcoxyétain ne peut être isolé par distillation, nous décomposons le produit brut aussitôt après la transalcoxylation après avoir récupéré la quantité de méthanol attendue.

La décomposition est effectuée sous pression réduite de manière à extraire du milieu réactionnel les produits de celle-ci qui risqueraient d'être altérés par un chauffage prolongé. Le choix du vide est fonction des points d'ébullition des produits de décomposition: il convient de choisir une pression telle qu'elle permette soit de les recueillir dans un piège, soit de les distiller au fur et à mesure de leur formation.

Pour déterminer la température de décomposition, on chauffe progressivement le ballon avec un bain d'huile et, dès que la décomposition débute, on maintient la

TABLEAU 5

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES BROMO-3 ALCOXYTRIBUTYLÉTAINS


Bromo-3 alcoxyétains	Éb (°C) (mmHg)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	C(%)		H(%)		Br(%)		Sn(%)		Rdt (%)
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
Bu ₃ SnO(CH ₂) ₃ Br	145 (1.5)	1.4926	1.291	42.08	42.16	7.71	7.76	18.69	18.52	27.74	28.10	81
CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₂ Bu ₃ SnO Br	129 (0.6)	1.4922	1.276	43.43	43.12	7.91	7.94	18.09	18.83	26.90	25.40	78
CH ₃ -CH-CH ₂ -OSnBu ₃ CH ₂ -Br	120 (0.3)	1.4890	1.255	43.43	43.41	7.91	7.91	18.09	19.40	26.90	27.21	68
CH ₃ CH ₂ CH-CH ₂ -OSnBu ₃ CH ₂ -Br	120 (0.2)	1.4900	1.244	44.73	45.20	8.11	8.29	17.54	17.94	26.10	26.84	65
CH ₃ CH-CH-CH ₂ -OSnBu ₃ CH ₃ CH ₂ -Br	138 (0.4)	1.4910	1.246	45.95	45.90	8.30	8.21	17.02	18.11	25.32	24.57	67
CH ₃ CH-CH ₂ -OSnBu ₃ CH ₃ CH ₂ -Br	120 (0.1)	1.4870	1.244	44.73	44.21	8.11	8.08	17.54	17.78	26.10	27.08	70
CH ₃ CH ₂ -C(CH ₃)-CH ₂ -OSnBu ₃ CH ₂ -Br	134 (0.2)	1.4900	1.236	45.95	44.53	8.30	8.33	17.02	18.41	25.32	23.12	74
CH ₃ CH ₂ -C(CH ₃)-CH ₂ -OSnBu ₃ CH ₃ CH ₂ -CH ₂ -Br	135 (0.1)	1.4930	1.243	47.10	46.29	8.47	8.47	16.53	15.71	24.58	24.04	73
	(0.1)	1.5010	1.261	47.30	47.11	8.10	8.10	16.59	17.71	24.69	25.36	80




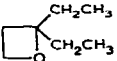

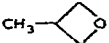
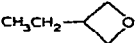
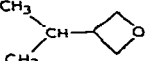
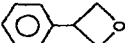

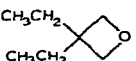
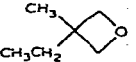

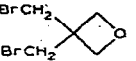
TABLEAU 6

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES CHLORO-3 ALCOXYTRIBUTYLÉTAINS

Chloro-3 alcoxyétaïns	Éb. (°C) (mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	C(%)		H(%)		Cl(%)		Sn(%)		Rdt. (%)
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
$\text{Bu}_3\text{SnO}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	140 (1.3)	1.4810	1.162	46.99	47.06	8.61	8.59	9.27	9.20	31.00	31.20	75
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{Bu}_3\text{SnO}}{\text{C}}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ Cl	113 (0.1)	1.4782	1.129	49.57	49.39	8.99	9.12	8.62	9.12	28.91	27.60	79
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{Bu}_3\text{SnO}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ Cl	120 (0.4)	1.4797	1.112	51.87	51.91	9.32	9.45	8.07	8.71	27.07	26.13	68

TABLEAU 7

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES OXÉTANNES

Oxétannes	Éb (°C) (mmHg)	n_D^{20}	C(%)		H(%)		O(%)	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
	48 (750)	1.3938	62.07	60.71	10.34	10.34	27.59	27.05
	60 (760)	1.3924	66.66	63.38	11.11	11.64	22.22	24.85
	70 (740)	1.3898	69.77	68.92	11.63	11.71	18.60	19.35
	130 (760)	1.4192	73.68	73.42	12.28	12.33	14.03	14.04
	68 (10)	1.4592	76.19	76.37	11.11	10.83	12.70	12.80
	67 (760)	1.3950	66.66	65.98	11.11	11.08	22.22	22.34
	100 (760)	1.4100	69.76	70.01	11.63	11.52	18.60	18.61
	122 (760)	1.4168	72.00	68.44	12.00	11.36	16.00	15.77
	114 (28)	1.5340	80.60	78.37	7.46	7.63	11.94	12.04
	78 (740)	1.3980	69.77	69.45	11.63	11.51	18.00	17.78
	140 (750)	1.4240	73.70	73.73	12.30	12.19	14.00	14.92
	110 (740)	1.4125	72.00	71.76	12.00	11.39	16.00	16.63
	150 (760)	1.4530	75.00	73.54	10.71	10.74	14.28	14.73
	120 (24)	1.5400	24.60	25.27	3.28	3.36	65.57	66.80

température atteinte pendant 30 min. Cette durée sera prolongée dans le cas du bromo-3 propoxy-1 tributylétain.

Les caractéristiques physiques des oxétannes obtenus sont rassemblés dans le Tableau 7.

(V) Préparation des alcools γ -stanniques

Sur 0.4 atome gramme de magnésium dans 50 ml d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte 0.045 mol de bromo-3 alcoxy-1 tributylétain en solution dans 50 ml d'éther anhydre. L'addition terminée, on porte au reflux de l'éther pendant 2h. Après hydrolyse neutre et extraction à l'éther, on isole par distillation les alcools γ -stanniques correspondants.

Nous rapportons leurs caractéristiques physiques dans le Tableau 8.

TABLEAU 8

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES ALCOOLS γ -STANNIQUES

Alcools stanniques	Éb.(°C) (mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	C(%)		H(%)		Sn(%)	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Bu ₃ Sn(CH ₂) ₃ OH	122 (0.3)	1.4889	1.127	51.57	51.62	9.75	9.89	34.09	33.41
CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ OH SnBu ₃	116 (0.2)	1.4860	1.107	52.89	52.72	9.91	9.90	32.78	33.21
CH ₃ CH-CH ₂ OH CH ₂ SnBu ₃	122 (0.4)	1.4900	1.130	52.89	51.56	9.91	9.46	32.78	31.13
CH ₃ CH ₂ CH-CH ₂ OH CH ₂ SnBu ₃	135 (0.2)	1.4900	1.110	54.11	54.28	10.08	10.03	31.56	32.10
CH ₃ -CHCH-CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ SnBu ₃	139 (0.5)	1.4884	1.102	55.24	54.57	10.23	10.34	30.43	29.57
CH ₃ -C-CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ SnBu ₃	135 (0.9)	1.4900	1.105	54.11	54.62	10.08	10.26	31.56	32.30
CH ₃ -C-CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ CH ₂ SnBu ₃	137 (0.2)	1.4920	1.108	55.24	54.65	10.23	10.25	30.43	28.87
CH ₃ CH ₂ -C-CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ CH ₂ SnBu ₃	145 (0.1)	1.4940	1.110	56.30	56.28	10.37	10.35	29.38	29.91

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. C. Pommier, B. Delmond et J. Valade, *Tetrahedron Lett.*, 52 (1967) 5289.
- 2 B. Delmond et J. C. Pommier, *Tetrahedron Lett.*, 59 (1968) 6147.
- 3 B. Delmond, J. C. Pommier et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 91.
- 4 B. Delmond, J. C. Pommier et J. Valade, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1969) 2089.
- 5 S. Searles, K. A. Pollart et E. F. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1959) 948.
- 6 R. M. Beesley, C. K. Ingold et J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, (1915) 1080.
- 7 S. Searles, in A. Weissberger (Ed.), *Heterocyclic Compounds with Three and Four Membered Rings*, Vol. 2, Wiley-Interscience, 1964, p. 1015.
- 8 G. Forsberg, *Acta. Chem. Scand.*, 8 (1954) 135.

- 9 S. Searles et M. J. Gortatowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3030.
- 10 S. Searles, R. G. Nickerson et W. K. Witsiepe, *J. Org. Chem.*, 24 (1960) 1839.
- 11 Y. Leroux, M. Larcheveque et J. C. Combret, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 2345.
- 12 B. Delmond et J. C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C7.
- 13 J. C. Maire, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 249 (1959) 1359.
- 14 M. Pereyre, *Thèse Sciences Physiques*, Bordeaux, 1965, p. 67.
- 15 J. L. Speier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1003.
- 16 J. C. Combret et Y. Leroux, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 266 (1968) 1178.
- 17 J. C. Lahournere et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) C4.
- 18 J. Cheymol, P. Chabrier, J. Seyden-Penne et G. Thibodeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 1268.
- 19 M. F. Clarke et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2103.
- 20 A. J. Burn et J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5788.
- 21 A. G. Davies et P. R. Palan, *Chem. Ind. (London)*, (1967) 299.