

HALOGÉNOALCOXYÉTAINS I. (HALOGÉNO-2 ALCOXY)TRIBUTYLÉTAINS, SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS. APPLICATION À LA PRÉPARATION D'ÉPOXYDES

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 16 juillet 1971)

SUMMARY

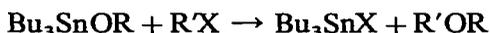
2-Halogenoalkoxytributyltin compounds have been prepared from tributyl-ethoxytin and 1,2-halohydrins. The thermal degradation and its mechanism are investigated. These reactions offer a convenient way to prepare epoxides.

RÉSUMÉ

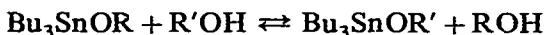
Une série d'halogéno-2 alcoxytributylétains a été préparée à partir des halo-hydrines-1,2 et de l'éthoxytributylétain. La dégradation thermique de ces composés et son mécanisme ont été étudiés. Ces réactions constituent une méthode parfois avantageuse de préparation d'époxydes.

INTRODUCTION

Nous avons montré¹ que les dérivés halogénés réagissent sur les alcoxyétains pour conduire à un échange fonctionnel :

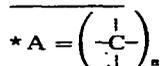
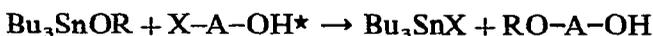


Il est, d'autre part, bien connu que ces mêmes composés organostanniques peuvent donner lieu à une transalcoxylation avec les alcools, selon une réaction équilibrée² :

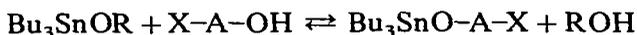


On pouvait dès lors se demander ce qu'il adviendrait dans le cas des halo-hydrines X-A-OH* qui comportent simultanément ces deux pôles réactifs.

Nous avons observé : soit une scission au niveau de l'halogène conduisant à un éther alcool :



soit une transalcoxylation, avec formation d'un (halogénoalcoxy)étain :



En fait, cette deuxième réaction est équilibrée. Il est possible de se placer dans des conditions telles qu'elle soit prépondérante et même unique. C'est le cas, lorsqu'on élimine, par exemple l'alcool léger formé, sous pression réduite, et à température peu élevée (50°). On obtient ainsi des (halogénoalcoxy)étains comportant un halogène non lié à l'étain dans la chaîne alcoylée, donc instables et conduisant à des réactions de dégradation^{3,4} :



Leur comportement varie en fonction des trois facteurs suivants :

- (a) éloignement relatif de l'halogène et de la fonction alcoylée ;
- (b) structure et configuration de l'halohydrine ;
- (c) nature de l'halogène.

Nous étudierons dans ce premier mémoire la préparation et la réactivité des (halogéno-2 alcoxy)tributylétains en fonction des deux derniers points ci-dessus.

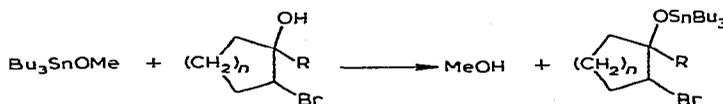
RÉSULTATS ET DISCUSSION

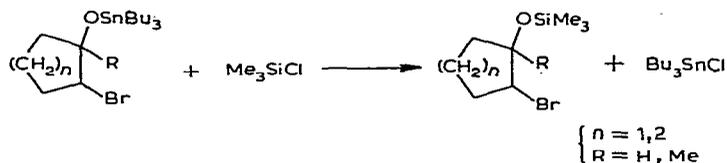
Nous avons différencié au cours de notre étude, les cas des (halogénoalcoxy)-étains obtenus à partir des halohydrines cyclaniques et aliphatiques. En effet, à l'aide des premières, nous avons effectué une étude de stabilité en fonction de la configuration, puis à la lumière des résultats obtenus, nous avons transposé au cas des halohydrines aliphatiques pour lesquelles chaque conformation apporte sa contribution à la nature des réactions observées.

Halohydrines cyclaniques

Bromhydrines cyclaniques. Nous avons noté un comportement tout à fait différent des dérivés stanniques préparés à partir de ces composés selon leur configuration. En effet, alors que les (bromo-2 alcoxy)tributylétains obtenus à partir du bromo-2 cyclohexanol *trans* (I), du méthyl-1 bromo-2 cyclohexanol *trans* (II), du bromo-2 cyclopentanol *trans* (III) et du méthyl-1 bromo-2 cyclopentanol *trans* (IV) se décomposent facilement en époxyde correspondant dès 80–100°, par contre leurs isomères *cis* [(V), (VI) et (VII)] sont beaucoup plus stables et ne se décomposent qu'à température plus élevée (140–160°) pour conduire non plus à l'époxyde mais à un dérivé carbonylé : cyclohexanone ou cyclopentanone [cas (V) et (VII)] ou méthyl cyclopentylcétone par régression de cycle [cas (VI)]. L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le Tableau 1.

Etant donné la relative facilité de leur décomposition aucun de ces (bromo-2 alcoxy)tributylétains n'a pu être isolé par distillation. Toutefois, leur existence intermédiaire à l'état de pureté a été vérifiée dans de nombreux cas par leur transformation en dérivé silicié beaucoup plus stable, par traitement du milieu réactionnel par le chlorotriméthylsilane, selon la méthode mise au point au laboratoire⁵ :





Les caractéristiques des différents dérivés siliciés obtenus sont rassemblées dans le Tableau 9 de la partie expérimentale.

Chlorhydrines cyclaniques. Les (chloro-2 cycloalcoxy)tributylétains sont beaucoup plus stables que leurs homologues bromés, ce qui nous a permis de les

TABLEAU I

DÉCOMPOSITION DES (BROMO-2 CYCLOALCOXYTRIBUTYLÉTAÏNS)

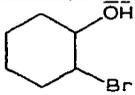
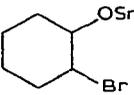
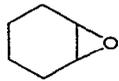
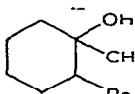
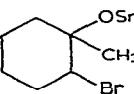
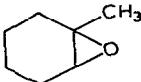
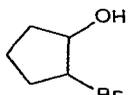
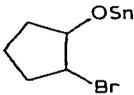
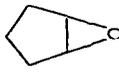
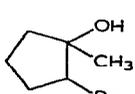
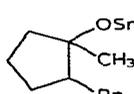
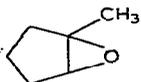
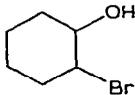
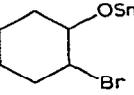
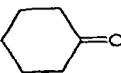
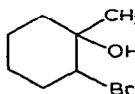
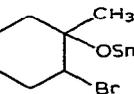
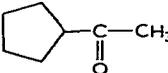
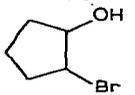
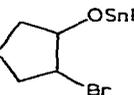
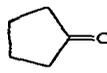
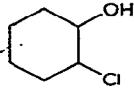
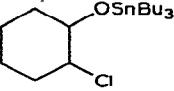
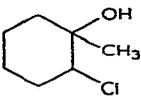
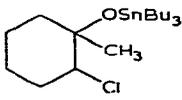
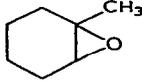
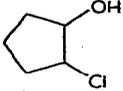
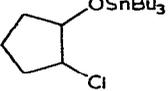
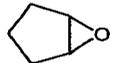
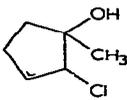
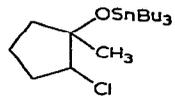
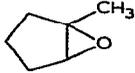
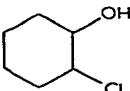
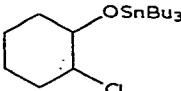
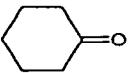
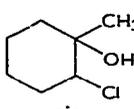
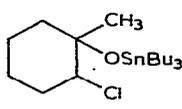
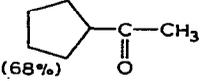
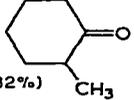
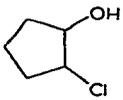
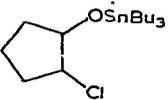
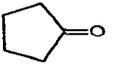
No.	Bromhydrines	(Bromoalcoxy)- étains	Décomposition		Produits de décomposition	Rdt. (%)
			Temp. (°C)	Durée (min)		
(I)	 <i>trans</i>		110	30		82
(II)	 <i>trans</i>		80	30		76
(III)	 <i>trans</i>		100	30		73
(IV)	 <i>trans</i>		80	30		75
(V)	 <i>cis</i>		150	30		77
(VI)	 <i>cis</i>		140	30		80
(VII)	 <i>cis</i>		150	30		88

TABLEAU 2

DÉCOMPOSITION DES (CHLORO-2 CYCLOALCOXY)TRIBUTYLÉTAINS

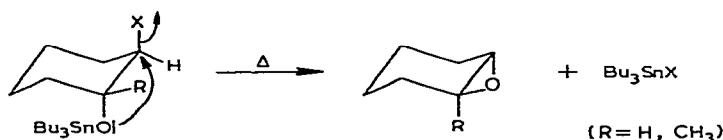
No.	Chlorhydrines	(Chloroalcoxy)- étains	Décomposition		Produits de décomposition	
			Temp. (°C)	Durée (min)		Rdt. (%)
(VIII)	 <i>trans</i>		200	30		91
(IX)	 <i>trans</i>		180	30		90
(X)	 <i>trans</i>		200	30		86
(XI)	 <i>trans</i>		170	30		80
(XII)	 <i>cis</i>		210	30		77
(XIII)	 <i>cis</i>		190	30	 (68%)  (32%)	61
(XIV)	 <i>cis</i>		210	30		79

isoler par distillation avec de très bons rendements et de les caractériser sans difficultés (Tableau 8). Cependant, soumis à des conditions expérimentales plus brutales (170–210°) ils se décomposent d'une manière sensiblement analogue à celle des dérivés bromés. Seul le (méthyl-1 chloro-2 cyclohexoxy)tributylétain *cis* (XIII) présente une particularité: en effet, alors que le dérivé bromé correspondant se décompose uniquement en méthyl cyclopentyl cétone, on observe ici la formation d'un mélange constitué par 32% de méthyl-2 cyclohexanone et de 68% de méthyl cyclopentyl-cétone. L'ensemble de nos résultats figure dans le Tableau 2.

Mécanisme. D'après les résultats précédents il semblait exister—du fait

de l'identité des résultats obtenus—un parallèle étroit entre les mécanismes de nos réactions et ceux intervenant lors de la solvolysse des halohydrines cyclaniques^{6,7} ou de leur comportement en milieu basique^{8,9}. Leur nature semblant dépendre de la stéréochimie de l'halohydrine de départ nous étudierons séparément chaque classe d'isomère.

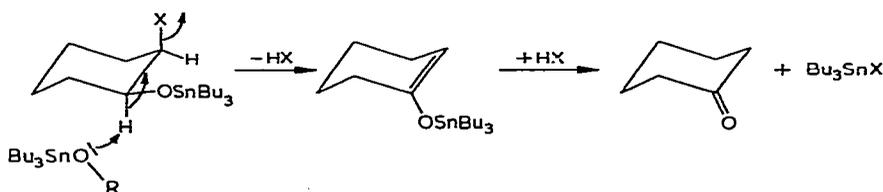
Dérivés trans. On constate que tous les composés du type *trans* conduisent à la formation d'époxyde. Il est alors logique de supposer que le mécanisme procède d'une transélimination par attaque du carbone porteur de l'halogène par l'oxygène :



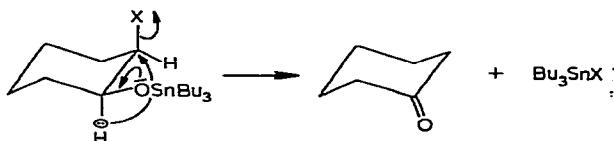
Nous verrons plus loin que ce mécanisme ainsi que la stéréochimie de cette réaction seront confirmés à propos de l'étude de la décomposition des halogénoalcoxyétains linéaires.

Dérivés cis. Pour interpréter la formation de cyclohexanone et cyclopentanone respectivement à partir des dérivés *cis* [(V), (XII), (VII) et (XIV)]—composés possédant sur le carbone alcoxylé un atome d'hydrogène en position *trans* par rapport à l'halogène—on peut envisager deux mécanismes :

- (a). Soit une élimination bimoléculaire en faisant jouer à une partie des molécules de bromoalcoxyétains le rôle du réactif éliminant l'hydrogène du carbone porteur du groupe alcoxylé. L'énoxyétain ainsi formé évoluant ensuite vers le dérivé carbonyle :



- (b). Soit un mécanisme "d'assistance" caractérisé par une transposition moléculaire avec migration d'un ion hydrure "assistant" le départ de l'halogène :



Une étude cinétique de la décomposition a montré qu'elle suit une loi de vitesse d'ordre 1 et que le cours de la réaction est inchangé par l'addition de quantités importantes de méthoxytributylétain pendant la décomposition (*cf.* Fig. 1). Nous pensons donc pouvoir écarter la première hypothèse pour retenir celle faisant intervenir la migration d'hydrogène sous forme d'ion hydrure. C'est d'ailleurs ce dernier mécanisme-

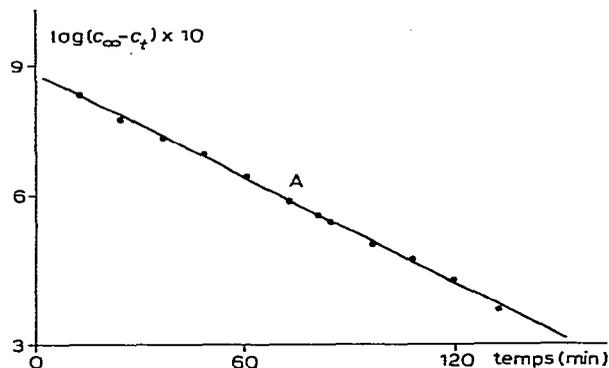
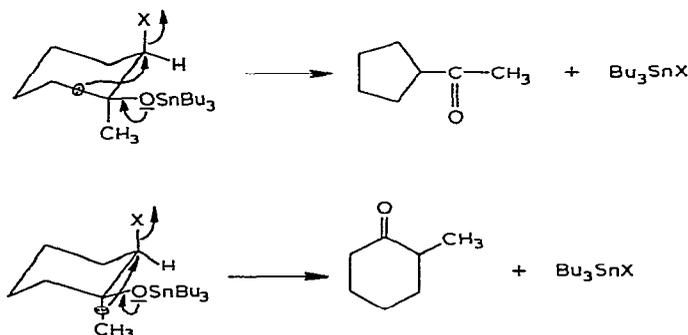


Fig. 1. Cinétique de décomposition du (bromo-2 cyclohexoxy)tributylétain dans la décaline. Temp. 150°; c_0 0.005 mole/litre; A: addition de 0.03 mole de méthoxytributylétain.

me qui avait été retenu pour expliquer la solvolysé alcaline des halogénocyclohexanols *cis*⁶.

Dans le cas des dérivés *cis* [(VI) et (XIII)]—possédant un groupe méthyle sur le carbone porteur de l'alcoyle—la formation de méthylcyclopentylcétone et de méthyl-2 cyclohexanone résulte d'une "assistance" avec migration soit d'un groupement hydrocarboné avec régression de cycle, soit d'un groupe méthyle :

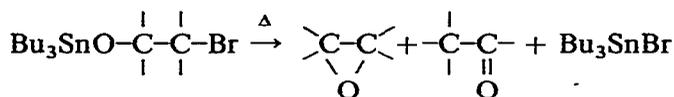


La migration du groupe méthyle n'est observée qu'avec le (méthyl-1 chloro-2 cyclohexoxy)tributylétain *cis* (XIII). On peut expliquer cette particularité par le fait que la température de décomposition des dérivés chlorés est beaucoup plus élevée et que, dans ces conditions, l'apport énergétique est suffisant pour provoquer également la migration du groupe méthyle.

Halohydrines aliphatiques

Nous avons noté, ici encore, une très grande différence de stabilité entre les dérivés bromés et chlorés. Nous les envisagerons tour à tour.

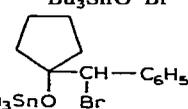
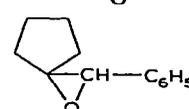
Bromhydrines aliphatiques. Les (bromo-2 alcoxy)tributylétains dérivés de ces composés se décomposent entre 70 et 150° en deux produits de dégradation oxycarbonés : un époxyde et un dérivé carbonylé, suivant les cas, selon :



Nos résultats se trouvent rassemblés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

DÉCOMPOSITION DES (BROMO-2 ALCOXY)TRIBUTYLÉTAINS ALIPHATIQUES

No.	(Bromoalcoxy)- étains	Décomposition		Temp. (°C)	Durée (min)	Rdt. (%)
		Epoxydes	Dérivés carbonylés			
			% rel.	% rel.		
(XV)	$\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}}}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}_2}}-\text{Br}$ Bu ₃ SnO	$\text{CH}_3-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{\text{O}}}{\text{CH}}-\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{CH}_2}}$	80	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	20	150 30 80
(XVI)	$\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}}}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}_2}}-\text{Br}$ OSnBu ₃	$\text{CH}_3-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{\text{O}}}{\text{CH}}-\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{CH}_2}}$	87	CH ₃ CH ₂ CHO	13	150 30 80
(XVII)	$\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}}}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ Bu ₃ SnO Br <i>érythro</i>	$\text{CH}_3-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{\text{O}}}{\text{CH}}-\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ <i>trans</i>	90	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	10	140 30 81
(XVIII)	$\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}}}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ Bu ₃ SnO Br <i>thréo</i>	$\text{CH}_3-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{\text{O}}}{\text{CH}}-\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ <i>cis</i>	90	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	10	140 30 86
(XIX)	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}}}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}_2}}-\text{Br}$ Bu ₃ SnO	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{\text{O}}}{\text{CH}}-\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{CH}_2}}$	80	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	20	140 30 87
(XX)	$\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}_2}}$ Bu ₃ SnO Br	$\text{CH}_3-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{\text{O}}}{\text{C}}-\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{CH}_2}}$	100			70 30 89
(XXI)	$\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{CH}_2}}$ Bu ₃ SnO Br	$\text{CH}_3-\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{\text{O}}}{\text{C}}-\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{CH}_2}}$	100			70 30 76
(XXII)			100			90 30 78

Nous n'avons pas mentionné dans le tableau 3 la décomposition du premier terme de la série : le (bromo-2 éthoxy)tributylétain, car sa décomposition est assez particulière. En effet, ce dérivé est beaucoup plus stable que les autres (bromoalcoxy)-étains aliphatiques ce qui a permis de l'isoler par distillation. Toutefois, placé dans des conditions très vigoureuses (220°) il se décompose en oxyde d'éthylène, dioxanne et des polymères constitués de polyéthylène glycol. Ces deux derniers produits peuvent être considérés comme résultant d'une dimérisation ou polymérisation de l'oxyde d'éthylène.

Chlorhydrines aliphatiques. Les (chloro-2 alcoxy)tributylétains aliphatiques sont beaucoup plus stables que leurs homologues bromés. Toutefois, à des températures élevées (210°) ils conduisent à des produits de décomposition analogues (cf. Tableau 4).

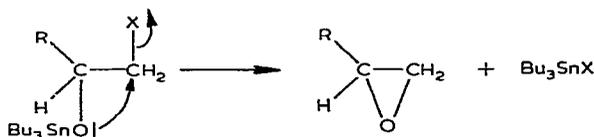
TABLEAU 4

DÉCOMPOSITION DES (CHLORO-2 ALCOXY)TRIBUTYLÉTAINS ALIPHATIQUES

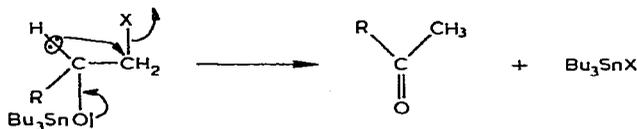
No.	(Chloroalcoxy)- étains	Produits de décomposition			Temp. (°C)	Durée (min)	Rdt. (%)	
		Époxydes	% rel.	Dérivés carbonylés				% rel.
(XXIII)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Bu}_3\text{SnO} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	77	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	23	210	60	80
(XXIV)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OSnBu}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	95	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$	5	210	60	63
(XXV)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \text{Bu}_3\text{SnO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	100			210	60	85

Mécanismes. L'examen des résultats précédents appelle plusieurs remarques :

- Tous les composés stanniques dérivés des halohydrines-1,2 dont l'un des carbones fonctionnels est substitué par au moins un groupe alkyle ou aryle se décomposent facilement.
- Les (chloroalcoxy)étains sont beaucoup plus stables que les dérivés bromés.
- Le produit majeur, voire unique, de décomposition est l'époxyde. Il se forme par une réaction de transélimination comme le montre la décomposition des deux isomères *érythro* et *thréo* du composé stannique dérivé du bromo-3 butanol-2.



Ceci confirme donc l'hypothèse que nous avons formulée à propos de la décomposition des (halogéno-2 cycloalcoxy)tributylétains *trans*. La formation du dérivé carbonylé est vraisemblablement due à une migration sous forme d'ion hydrure de l'hydrogène situé sur le carbone porteur du groupe alcoxylé vers le carbone voisin. La migration d'un groupe alkyle ou aryle n'est jamais observée.



Application à la synthèse d'époxydes

La décomposition des (bromo-2 alcoxy)tributylétains en bromure de tributyl-étain et dérivés oxygénés pouvait être appliquée à la mise au point d'une méthode de préparation des époxydes. Cependant, si cette méthode est parfaitement applicable aux cas des (bromo-2 cycloalcoxy)étains *trans* et aux (bromo-2 alcoxy)étains linéaires bisubstitués sur le carbone alcoxylé conduisant exclusivement aux époxydes (*cf.* Tableau 1 et 3), par contre la présence de dérivés carbonylés constituait un obstacle à l'obtention d'époxydes aliphatiques avec un haut degré de pureté. Toutefois en modifiant la technique expérimentale, pour ces derniers et en effectuant la décomposition dans des conditions beaucoup plus douces (120°, 3 h), on obtient exclusivement les époxydes correspondants avec de très bons rendements sans aucune trace de produits carbonylés. Nous rassemblons dans le Tableau 5 les rendements obtenus pour les différents époxydes dans ces nouvelles conditions expérimentales.

TABLEAU 5

OBTENTION D'ÉPOXYDES PURS PAR CHAUFFAGE DES (BROMO-2 ALCOXY)ÉTAINS (120°, 3 h)

(Bromoalcoxy)- étains	Époxydes	Rdt. (%)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Bu}_3\text{SnO} \quad \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \quad \backslash / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	93
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{OSnBu}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \quad \backslash / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	85
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-CH}_3 \\ \quad \\ \text{Bu}_3\text{SnO} \quad \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-CH}_3 \\ \quad \quad \backslash / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	88
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ \text{Bu}_3\text{SnO} \quad \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \quad \backslash / \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	79

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Préparation des halohydrines cyclaniques

Ces composés ont été obtenus, suivant les cas, selon 4 techniques différentes :

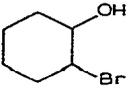
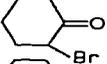
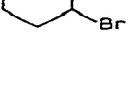
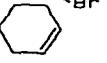
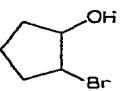
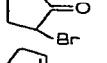
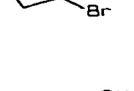
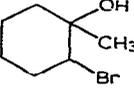
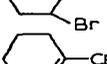
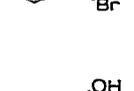
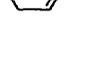
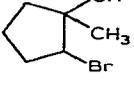
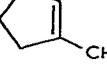
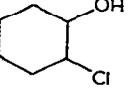
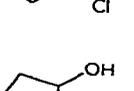
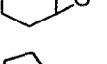
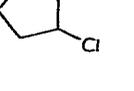
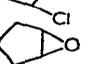
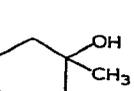
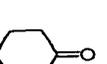
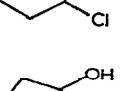
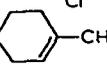
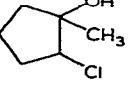
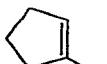
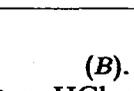
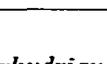
- (A). Action du *N*-bromosuccinimide ou du *N*-chlorosuccinimide sur les oléfines dans l'eau.
- (B). Action de l'acide chlorhydrique sur les époxydes.
- (C). Action de l'hydruure de lithium et d'aluminium sur les halogéno-2 cétones.
- (D). Action du bromure de méthylmagnésium sur les halogéno-2 cétones.

Nous allons décrire ces méthodes d'une manière générale et nous préciserons dans le Tableau 6 celles utilisées pour chacune des halohydrines étudiées.

(A). *Action du N-bromosuccinimide ou N-chlorosuccinimide sur les oléfines en milieu aqueux.* Lorsqu'on agite une oléfine avec un mélange de NBS ou NCS dans de l'eau selon le procédé analogue à celui signalé par Guss et Rosenthal¹⁰, on obtient les halogénoalcools correspondants avec de très bons rendements. Ceux-ci étant essentiellement constitués de l'isomère *trans*.

TABLEAU 6

MODE DE PRÉPARATION DES HALOHYDRINES CYCLANIQUES

Halohydrines cyclaniques	No.	Réactions	Méthode	Réf.
 <i>cis</i> (V)	(V)	 + AlH ₄ Li	(C)	7
 <i>trans</i> (I)	(I)	 + NBS/eau	(A)	10
 <i>cis</i> (VII)	(VII)	 + AlH ₄ Li	(C)	7
 <i>trans</i> (III)	(III)	 + NBS/eau	(A)	10
 <i>cis</i> (VI)	(VI)	 + CH ₃ MgBr	(D)	8
 <i>trans</i> (II)	(II)	 + NBS/eau	(A)	10
 <i>trans</i> (IV)	(IV)	 + NBS/eau	(A)	10
 <i>cis</i> (XII)	(XII)	 + AlH ₄ Li	(C)	12
 <i>trans</i> (VIII)	(VIII)	 + HCl/Et ₂ O	(B)	11
 <i>cis</i> (XIV)	(XIV)	 + AlH ₄ Li	(C)	12
 <i>trans</i> (X)	(X)	 + HCl/Et ₂ O	(B)	11
 <i>cis</i> (XIII)	(XIII)	 + CH ₃ MgBr	(D)	8
 <i>trans</i> (IX)	(IX)	 + NCS/eau	(A)	10
 <i>trans</i> (XI)	(XI)	 + NCS/eau	(A)	10

(B). Action de l'acide chlorhydrique sur les époxydes. Le traitement des époxydes par HCl en quantité stœchiométrique dans l'éther anhydre, à basse température suivant une technique décrite par Bodot, Jullien et Mousseron¹¹, permet d'obtenir également certaines chlorhydrines *trans* avec un très bon degré de pureté.

(C). Action de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur les halogéno-2 cétones.

L'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur les halogéno-2 cétones^{7,12} conduit à un mélange d'halohydrines *cis* et d'halohydrines *trans*. L'élimination de ce dernier isomère est effectuée par déshydrohalogénéation alcaline ménagée suivant une technique mise au point par Bodot⁷.

(D). Action du bromure de méthylmagnésium sur les halogéno-2 cétones. Par réaction ménagée du bromure de méthylmagnésium sur les halogénocétones on obtient également un mélange d'halohydrines *cis* et *trans* que l'on purifie par la méthode de Bartlett⁸.

II. Préparation des halohydrines aliphatiques

Ces composés ont été préparés par des méthodes identiques aux précédentes.

- (A). Action du *N*-bromosuccinimide sur les oléfines dans de l'eau selon la même technique que celle signalée auparavant.
- (B). Réduction d'halogéno-2 cétones ou d'un bromure d'acide α -bromé par AlH_4Li . Par réduction d'halogéno-2 cétones¹³ ou du bromure d'acide α -bromé¹⁴ on peut préparer les halohydrines avec de bons rendements.
- (C). Préparation du (α -bromobenzyl)-1 cyclopentanol. Ce composé a pu être préparé suivant le procédé décrit par Sisti¹⁵ qui consiste à faire réagir sur le benzyl-1 cyclopentanol du *N*-bromosuccinimide en solution dans du CCl_4 .

TABLEAU 7

MODE DE PRÉPARATION DES HALOHYDRINES ALIPHATIQUES

Halohydrines aliphatiques	No.	Réactions	Méthode	Réf.
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	(XV)	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CH}_2 + \text{AlH}_4\text{Li}$	(B)	13
$\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	(XVI)	$\text{CH}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Br} + \text{AlH}_4\text{Li}$	(B)	14
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	(XXIII)	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2 + \text{AlH}_4\text{Li}$	(B)	13
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	(XX)	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 + \text{NBS/eau}$	(A)	10
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	(XXI)	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 + \text{NBS/eau}$	(A)	10
$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$	(XIX)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NBS/eau}$	(A)	10
$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	(XVIII)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ <i>cis</i> + NBS/eau	(A)	10
	(XVII)	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ <i>trans</i>		
	(XXII)	(1)  + $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{MgBr}$ (2) NBS/ CCl_4	(C)	15

Nous rassemblons dans le Tableau 7 celles utilisées pour les différentes halohydrines.

III. Préparation de l'éthoxytributylétain

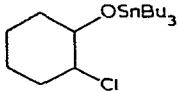
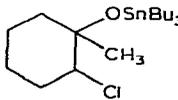
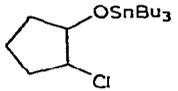
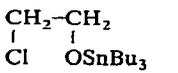
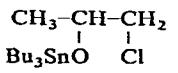
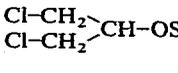
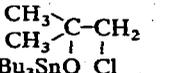
L'éthoxytributylétain est préparé par action du carbonate de diéthyle sur l'oxyde de tributylétain industriel suivant une réaction décrite par Davis¹⁶.

IV. Préparation et décomposition des (bromo-2 alcoxy)tributylétains

Ces composés sont obtenus par une réaction de transalcoxylation entre 0.045 mole d'éthoxytributylétain et 0.045 mole de bromhydrine. Après avoir mélangé ces deux composés on chauffe légèrement (50°) sous pression réduite de manière à éliminer l'éthanol et, de ce fait, déplacer l'équilibre vers la formation des (bromo-2 alcoxy)tributylétains. Seul le (bromo-2 éthoxy)tributylétain plus stable que ses homologues, a pu être isolé par distillation sans décomposition. Ses caractéristiques sont

TABLEAU 8

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES (CHLORO-2 ALCOXY)ÉTAINS

		Eb. [°C(mm)]	n_D^{20}	d_4^{20}	Analyses, trouvé (calc.) (%)				Rdt. (%)
					C	H	Cl	Sn	
	<i>trans</i>	130(0.4)	1.4931	1.168	49.77	8.76	7.50	30.12	78
	<i>cis</i>	125(0.1)	1.4930	1.170	50.32 (51.00)	8.37 (8.73)	8.44 (8.39)	29.04 (28.13)	80
	<i>cis</i>	140(0.4)	1.4910	1.128	51.97 (52.11)	8.95 (8.91)	7.91 (8.11)	29.10 (27.20)	66
	<i>trans</i>	130(0.8)	1.4898	1.173	49.36	8.60	8.51	28.54	60
	<i>cis</i>	125(0.3)	1.4900	1.183	48.82 (49.82)	8.69 (8.55)	9.12 (8.67)	30.40 (29.05)	79
		115(0.3)	1.4825	1.186	45.65 (45.50)	8.49 (8.40)	9.53 (9.60)	32.20 (32.20)	81
		105(0.2)	1.4780	1.159	46.87 (46.93)	8.61 (8.60)	9.31 (9.25)	30.18 (31.03)	72
		128(0.2)	1.4900	1.223	43.90 (43.06)	7.69 (7.65)	16.41 (16.98)	29.02 (28.46)	75
		117(0.4)	1.4778	1.143	48.45 (48.30)	8.88 (8.80)	7.88 (8.93)	31.74 (29.93)	79

les suivantes: Éb. 123° (0.2 mm); n_D^{20} 1.4972. (Trouvé: C, 39.91; H, 7.53; Br, 19.79; Sn, 29.03. $C_{14}H_{31}BrOSn$ calc.: C, 40.58; H, 7.48; Br, 19.32; Sn, 28.74%.)

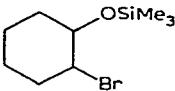
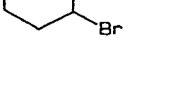
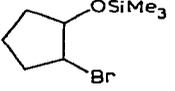
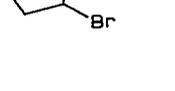
Pour cette raison les décompositions sont effectuées directement sur les mélanges bruts. On porte le mélange réactionnel à la température de décomposition indiquée dans les Tableaux 1 et 3 pendant 30 min, en éliminant les produits oxygénés formés sous un vide réduit.

V. Préparation et décomposition des (chloro-2 alcoxy)tributylétains

Le mode d'obtention de ces dérivés est identique à celui de leurs homologues bromés. Par transalcoxylation entre 0.045 mole d'éthoxytributylétain et 0.045 mole de chlorhydrine on peut isoler par distillation et caractériser la plupart des dérivés chlorés. Leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau 8. Seuls les composés stanniques préparés à partir des méthyl-1 chloro-2 cyclohexanols *trans* (IX) et méthyl-1 chloro-2 cyclopentanols-1 *trans* (XI) n'ont pu être isolés. La décomposition des (chloro-2 alcoxy)tributylétains est analogue à celle mentionnée pour leurs homologues bromés mais elle s'effectue à température plus élevée.

TABLEAU 9

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES (BROMO-2 ALCOXY)SILANES

(Bromoalcoxy)-silanes	Eb [°C(mm)]	n_D^{20}	d_4^{20}	Analyses, trouvé (calc.) (%)				Rdt. (%)	
				C	H	Br	Si		
	<i>trans</i>	98(7)	1.4720	1.185	43.16	7.60	29.71	12.80	62
	<i>cis</i>	90(6)	1.4732	1.183	43.51 (43.02)	7.71 (7.57)	30.15 (31.87)	10.89 (11.15)	72
	<i>trans</i>	74(7)	1.4660	1.183	40.43	7.30	31.28	11.47	58
	<i>cis</i>	79(7)	1.4652	1.177	40.96 (40.51)	7.17 (7.17)	34.87 (33.75)	11.54 (11.81)	66
$Me_3SiO(CH_2)_2Br$		56(25)	1.4360	1.188	30.69 (30.45)	6.48 (6.59)	39.48 (40.60)	14.52 (14.21)	74
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ Me_3SiO \quad Br \end{array}$		80(100)	1.4340	1.135	33.74 (34.12)	7.03 (7.10)	35.27 (37.91)	14.18 (13.27)	69
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2 \\ \quad \\ Br \quad OSiMe_3 \end{array}$		75(30)	1.4350	1.140	34.04 (34.12)	7.05 (7.10)	36.54 (37.91)	13.41 (13.27)	76
$\begin{array}{c} C_6H_5-CH-CH_2 \\ \quad \\ Me_3SiO \quad Br \end{array}$		108(6)	1.5120	1.204	48.88 (48.35)	6.26 (6.23)	31.07 (29.30)	9.94 (10.25)	70
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH-CH_3 \\ \quad \\ Me_3SiO \quad Br \end{array}$		70(30)	1.4350	1.136	37.29 (37.33)	7.53 (7.55)	36.11 (35.55)	11.89 (12.44)	70

VI. Cinétique de décomposition du (bromo-2 cyclohexoxy)tributylétain *cis*

Nous avons étudié la décomposition de 0.005 mole de (bromo-2 cyclohexoxy)tributylétain dans 250 ml de décaline à 145°. Pour cela nous avons suivi l'apparition en spectroscopie infrarouge de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la cyclohexanone formée. On note en fonction du temps les densités optiques correspondantes que l'on transforme ensuite en concentration au moyen d'une courbe d'étalonnage. On peut ensuite tracer la courbe rapportée dans la Fig. 1 : $\log(c_{\infty}-c_t) = f(t)$ où c_t et c_{∞} sont les concentrations en cétone aux temps t et t_{∞} .

VII. Préparation des (halogéno-2 alcoxy)silanes

Lorsque les halogéno alcoxyétains ne peuvent être isolés par distillation du fait de leur instabilité, nous avons pu mettre en évidence leur formation intermédiaire en traitant le milieu réactionnel, après élimination de l'éthanol, par une quantité stœchiométrique de chlorotriméthylsilane au reflux pendant 1 h. Par distillation, on peut isoler ainsi les (halogénoalcoxy)silanes correspondants, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 9.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. C. POMMIER ET J. VALADE, *C.R. Acad. Sci.*, 260 (1965) 4549.
- 2 G. P. MACK ET B. PARKER, *U.S. Pat.*, 2 727 917 (1956)
- 3 J. C. POMMIER, B. DELMOND ET J. VALADE, *Tetrahedron Lett.*, 52 (1967) 5289.
- 4 B. DELMOND ET J. C. POMMIER, *Tetrahedron Lett.*, 59 (1968) 6147.
- 5 J. C. POMMIER ET J. VALADE, *C.R. Acad. Sci.*, 260 (1965) 6397.
- 6 H. BODOT, J. JULLIEN ET M. MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1101, 1110.
- 7 G. BODENNEC, H. BODOT ET A. NATTAGUE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 876.
- 8 P. D. BARTLETT ET R. H. ROSENWAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1990.
- 9 P. D. BARTLETT ET R. V. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 2785.
- 10 C. O. GUSS ET R. ROSENTHAL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2549.
- 11 H. BODOT, J. JULLIEN ET M. MOUSSERON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1097.
- 12 R. PAUL ET N. JOSEPH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1953) 758.
- 13 K. KAKEMI, F. KUSADA ET R. MORII, *J. Pharm. Soc. Jap.*, 75 (1955) 109.
- 14 W. FICKETT, H. K. GARNER ET H. J. LUCAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5066.
- 15 A. J. SISTI, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 453.
- 16 A. G. DAVIS ET P. R. PALAN, *Chem. Ind. (London)*, (1967) 299.

J. Organometal. Chem., 35 (1972)