

SYNTHÈSE ET STRUCTURE DES STANNAOXACYCLOALCANES

JEAN-CLAUDE POMMIER 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, 33-Talence (France)

(Reçu le 15 décembre 1967)

SUMMARY

The reactions of diols with dimethoxydibutyltin lead to the formation of monomeric or dimeric heterocycles without linear polycondensation products. In some cases, dimeric products can give upon heating the monomeric corresponding heterocycle.

IR and NMR data of these compounds show that, in spite of the apparent slight strength of the bonding in the dimer, a large cycle exists rather than a coordination complex between two monomeric species.

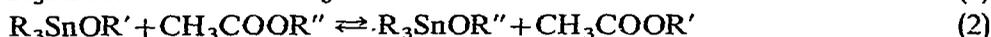
RÉSUMÉ

Les réactions du diméthoxydibutylétain avec les diols conduisent, dans nos conditions expérimentales, à des composés cycliques à l'exclusion de tout enchaînement linéaire ou macrocyclique de polycondensation. Les dérivés obtenus peuvent être, soit monomères, soit dimères, avec dans certains cas la possibilité d'interconversion d'une forme dans l'autre. L'étude physicochimique de ces composés nous permet de penser que, malgré la fragilité apparente des liaisons dans le dimère, nous sommes en présence d'un grand cycle et non d'un complexe par coordination entre deux molécules de monomère.

INTRODUCTION

La plupart des méthodes de synthèse des alcoxyétains sont basées sur les réactions des alcools ou de leurs dérivés avec des composés organostanniques fonctionnels tels que les halogénures, oxydes, stannoxanes ou amines¹⁻⁴. L'addition des hydrures d'étain aux dérivés carbonyles constitue également une voie d'accès aux alcoxyétains^{5,6}.

Les réactions des alcools⁷ et des esters⁸ avec les alcoxyétains eux-mêmes permettent, par déplacement de l'équilibre dans le sens favorable, l'obtention facile de produits très purs:



La préparation des dialcoxydiorganoétains peut être envisagée par un certain

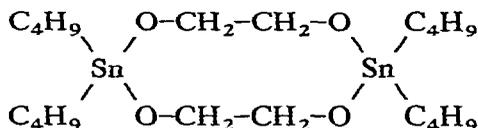
TABLEAU I
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISTIQUES DES STANNOXACYCLOALCANES ÉTUDIÉS

Diol initial	Méthode synthèse ^a	Eb. [°C(mm)]	F (°C)	C(%)		H(%)		Sn(%)	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Ethylène glycol	A		215-220	40.99	40.77	7.51	7.57	40.55	39.55
Propanediol-1,2	A		185	42.99	42.88	7.81	7.65	38.76	38.41
Butanediol-2,3	A		120	44.90	44.50	8.10	8.03	36.97	37.37
Pinacol	B	195(0.4)	45	48.18	47.15	8.60	8.87	34.04	33.97
Propanediol-1,3	A, B	200(1.5)	88	42.99	42.97	7.81	8.01	38.76	39.30
Butanediol-1,3	B	185(1.5)	134	44.90	44.70	8.10	8.35	36.97	36.44
Pentanediol-2,4	B	159(0.7)	155	46.56	46.20	8.36	8.65	35.46	35.57
Méthyl-2 pentanediol-2,4	B	143(1.5)	80	49.18	47.97	8.60	8.67	34.04	34.14
Diméthyl-2,4 pentanediol-2,4	B	119(0.8)	70	49.58	49.26	8.81	9.20	32.72	32.41
Butanediol-1,4 ^b	B	160(0.2)							

^a Voir partie expérimentale. ^b Aucune détermination ne peut être effectuée sur ce composé extrêmement hydrolysable.

nombre des méthodes précédentes. On conçoit, dans le cas particulier où les deux fonctions réagissantes sont portées par la même chaîne carbonée, que l'on puisse obtenir des composés cycliques. Dans ce domaine, les réactions des diols sur des dihalogénures ou des oxydes de dialkylétains ont été les premières décrites. Bien qu'aucune étude de structure n'ait été effectuée sur les composés obtenus, on les a tout d'abord considérés comme des hétérocycles monomères^{2,3,9}.

Bornstein¹⁰, en particulier, a montré par la suite que cette règle n'était pas générale et que, par exemple, le dérivé de condensation de l'éthylène glycol avec le dichlorure de dibutylétain est un dimère :



En ce qui concerne les réactions des diphénols, les auteurs rapportent, quelles que soient les conditions expérimentales, la formation de cycles contenant un seul atome d'étain¹¹.

Nous avons montré récemment, que la réaction de transalcoxylation des dialcoxyétains pouvait être étendue aux diols et que les hétérocycles obtenus pouvaient être soit monomère, soit dimère, selon le diol utilisé^{12,13}.

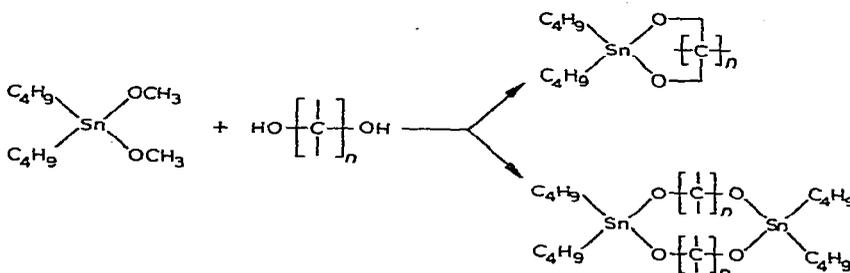
Simultanément, Mehrotra et Gupta¹⁴ ont rapporté une confirmation de l'intérêt de notre méthode de synthèse et observé également la formation de dérivés de condensation possédant des masses moléculaires variables selon les diols dont ils dérivent.

D'autre part, Considine¹⁵, étudiant la condensation de diols avec l'oxyde de dibutylétain, a isolé des composés qui possèdent la structure d'hétérocycles monomères à cinq chaînons.

Nous rapportons ci-dessous les résultats concernant la synthèse et l'étude de la structure de stannaoxacycloalcanes obtenus par transalcoxylation du dibutyldiméthoxyétain avec différents diols¹⁶.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons essentiellement étudié une série d' α -, β - et γ -diols des différentes classes afin d'envisager des encombrements variés des carbones fonctionnels. L'équation générale de réaction est la suivante :



Les constantes et analyses des composés isolés sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2.

TABLEAU 2

DÉTERMINATION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE DES DÉRIVÉS DE CONDENSATION DE DIFFÉRENTS DIOLS AVEC LE DIMÉTHOXYDIBUTYLÉTAIN

Diols	Méthode ^a	Concentration (% en poids)	Masse moléculaire		
			Théorique		Trouvé
			Monomère	Dimère	
Ethanediol-1,2	E	1.058	293	596	594
Propanediol-1,2	E	0.978	307	614	627
Butanediol-2,3	C	0.9607	321	642	641
Pinacol	C	1.00	349	698	666
Propanediol-1,3	E	1.07	307	614	630
Butanediol-1,3	E	1.03	321	642	660
Pentanediol-2,4	C	0.983	335	670	658
Méthyl-2 pentanediol-2,4	C	0.76	349	698	705
	E	1.00	349	698	730
Diméthyl-2,4 pentanediol-2,4	C	0.99	363	726	738
	E	1.00	363	726	714
Butanediol-1,4	C	1.07	321	642	270

^a E: ébulliométrie; C: cryométrie.

Nous constatons que, dans nos conditions expérimentales précisées plus bas, les α - et β -diols conduisent à des dimères, alors que les γ -diols conduisent à des monomères.

Cependant, dans le cas des β -diols, on peut remarquer que les points d'ébullition diminuent en raison inverse de l'augmentation de la masse moléculaire, au point que certains d'entre eux possèdent un point d'ébullition égal ou même inférieur à celui du diméthoxydibutylétain dont ils dérivent. Or, la masse moléculaire mesurée à froid correspond à celle d'un dimère; on peut alors formuler l'hypothèse de la présence d'un équilibre monomère-dimère dépendant de la température.

Nous avons vérifié cette hypothèse à propos du produit de condensation du méthyl-2 pentanediol-2,4. Les cristaux de la forme dimère isolée ont été portés successivement à 70, 80 et 150°. Nous avons ajouté à ces températures, du benzène et effectué une mesure de masse moléculaire avec les solutions ainsi obtenues dont les concen-

TABLEAU 3

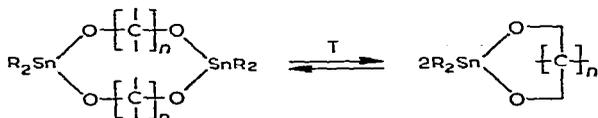
VARIATION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DU PRODUIT DE LA CONDENSATION DU DIMÉTHOXYDIBUTYLÉTAIN AVEC LE MÉTHYL-2 PENTANEDIOL-2,4

Temp. (°C)	Masse moléculaire
25	705
70	640
80	509
150	430

trations sont déterminées gravimétriquement. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3.

Nous constatons qu'une élévation température entraîne le passage progressif de la forme dimère à la forme monomère. Dans le cas du diméthyl-2,4 pentane-diol-2,4, il en va de même: les cristaux du produit de condensation fondus ont un poids moléculaire de 403 (monomère) alors que la même mesure effectuée sur des cristaux pris à température ordinaire conduit à une masse de 738 qui correspond à celle du dimère.

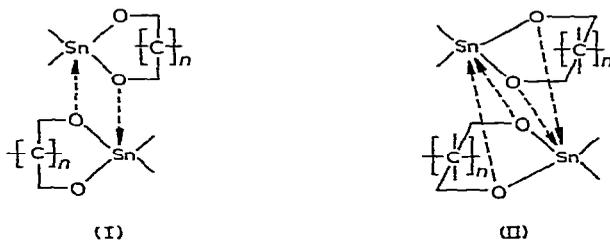
On peut donc représenter cette transformation par un équilibre du type suivant:



Les mêmes remarques ont été faites en série siliciée¹⁷⁻¹⁹. L'examen de l'ensemble de ces résultats montre que l'établissement d'un tel équilibre semble lié à des considérations d'encombrement stérique: il intervient principalement lorsque le diol utilisé possède une fonction alcool tertiaire, ou bien lorsque, étant bisecondaires, les carbones fonctionnels sont substitués par des groupes encombrants.

Structure des dimères

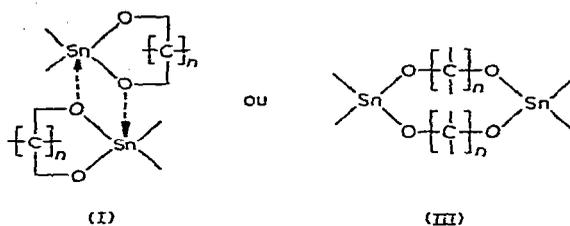
Le fait que l'on puisse passer aussi facilement d'une forme à l'autre pose le problème de la nature des liaisons dans le dimère. En effet, pour être rompues par simple effet thermique, il semble que celles-ci soient relativement faibles. Un tel comportement paraît peu compatible avec un grand cycle à liaisons classiques: nous avons envisagé l'hypothèse de dimères formés de deux molécules de monomères réunis par liaisons de coordination. Il est bien connu, en effet, que des liaisons de ce type existent dans certains composés organostanniques oxygénés, en particulier dans des stannoxanes, dans des produits d'hydrolyse des dihalogénures et dans les hydroxydes d'organoétains²⁰⁻²². Nous avons formulé l'hypothèse dans notre cas de l'existence de complexes du type suivant:



Nous avons écarté la structure (II) pour les raisons suivantes: l'étain posséderait une coordinance 6 qui lui est peu habituelle et l'encombrement stérique jouerait alors un rôle beaucoup plus important empêchant, en particulier, la formation de dimère dans le cas de diols encombrés. Inversement, on ne devrait pas obtenir de monomère dans le cas du butanediol-1,4 plus dégagé que les diols-1,3 disubstitués.

Il ressort de ce qui précède que le problème de la structure des dimères revient

à préciser la nature des liaisons et à déterminer s'ils correspondent à la forme (I) ou à la forme (III)



Les méthodes physicochimiques nous ont permis d'écarter l'hypothèse du complexe par coordination.

(a) *Spectrographie infrarouge.* Nous avons abordé ce problème par l'étude du diméthoxydibutylétain. En effet, on a montré que celui-ci est associé dans certaines conditions²³. Des mesures de masse moléculaire à différentes concentrations l'ont montré sans ambiguïté (Tableau 4).

TABLEAU 4

VARIATION DE LA MASSE MOLÉCULAIRE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

La masse moléculaire du monomère est 295.

Conc. (%)	Masse moléculaire
0.0025	300
0.005	340
0.01	400
0.02	440

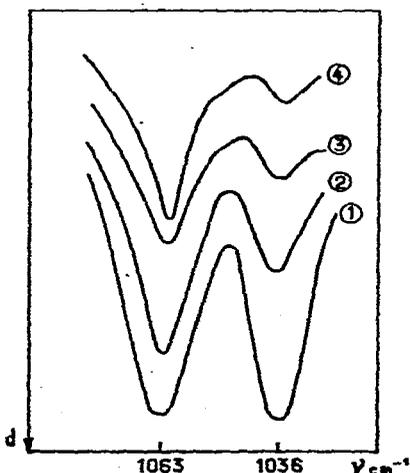
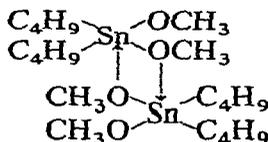


Fig. 1. Influence de la dilution sur le spectre infrarouge du diméthoxydibutylétain. Concentrations dans CCl_4 : 1, $1,00 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$; 2, $0,053 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$; 3, $0,028 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$; 4, $0,01 \text{ mole}\cdot\text{l}^{-1}$.

L'étude du spectre infrarouge réalisée au laboratoire dans la région de valence $\nu(\text{C-O})$ montre la présence de deux bandes fortes à 1030 et 1063 cm^{-1} , dont seule la seconde se déplace dans le chloroforme. Cette vibration a été attribuée à $\nu_2(\text{Sn-O-C})$. Sachant que le diméthoxydibutylétain est associé, nous avons fait varier la concentration en examinant l'évolution de cette région du spectre.

Nous constatons que l'intensité de la bande de plus basse fréquence diminue dans de fortes proportions quand la dilution augmente. Cette particularité, jointe au fait que la fréquence ne varie pas dans le chloroforme a permis de l'attribuer à $\nu(\text{C-O})$ associé²⁴. En effet, les électrons de l'oxygène coordonné avec l'étain ne sont plus susceptibles de donner une association avec le chloroforme. Nous pouvons donc raisonnablement supposer qu'à l'état liquide, le diméthoxydibutylétain est associé de la manière suivante:



Une liaison Sn-O-C libre subsiste: elle correspond bien à la présence de la bande à 1063 cm^{-1} du spectre infrarouge du composé à l'état condensé (film de liquide pur entre deux plaques de chlorure de sodium).

Nous constatons que cette association est rompue par dilution: il convient donc de s'assurer, lors des mesures de masse moléculaire, que la dilution est suffisante pour éliminer toutes les liaisons de coordination pouvant exister.

Nous devrions retrouver des phénomènes identiques dans le cas des stannoxacycloalcanes, si de telles associations existent. Des études de dilution, effectuées dans la gamme de concentration que nous avons utilisée pour nos mesures de masse moléculaire (1 %), n'ont montré aucun balancement de bandes. Par contre, certaines

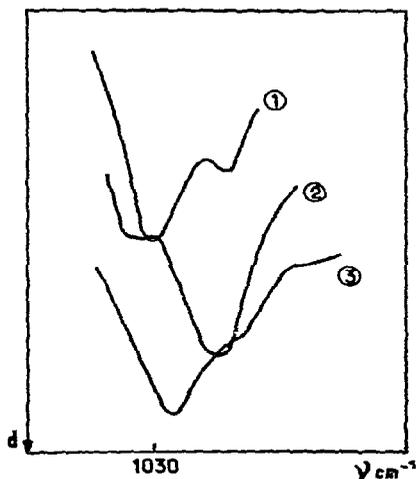


Fig. 2. Spectre infrarouge du produit de condensation du diméthoxydibutylétain avec le propanediol-1,3: 1, concentration 0.1 mole·l⁻¹ dans CCl_4 ; 2, dispersion dans le nujol; 3, concentration 0.05 mole·l⁻¹ dans CH_2Cl_2 .

Cette détermination confirme la présence d'un dimère à grand cycle et non d'un complexe par coordination.

Les raisons pour lesquelles on obtient des dérivés de condensation mono ou dimère sont liées à l'écartement des hydroxyles, à leur chélation ainsi qu'aux influences stériques et électroniques. Nous avons montré^{13,16} en série siliciée qu'il existe une corrélation étroite entre le Δv caractérisant la chélation du diol réagissant et la nature du condensat correspondant et étendu cette relation aux dérivés stanniques. L'ensemble de ces résultats est publié par ailleurs^{16,25}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les mesures de masse moléculaire ont été effectuées dans du benzène très pur traité sur sodium puis distillé et conservé sur tamis moléculaires. Les constantes utilisées ont été 50 pour la cryométrie et 25 pour l'ébulliométrie. Les appareils ont été ceux de Beckmann et de Swietoslawski.

Pour la spectrographie infrarouge, nous avons utilisé un spectrographe Leitz dans la région $1500-900\text{ cm}^{-1}$ (prisme NaCl, largeur de fente $2,5\text{ cm}^{-1}$, référence NH_3 , précision $\pm 1\text{ cm}^{-1}$).

Les spectres RMN ont été effectués avec un spectrographe Varian A 60 en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne.

Diméthoxydibutylétain

Ce composé bien connu a été préparé selon la méthode de Mack par action du méthanolate de sodium sur le dichlorure de dibutylétain¹.

Réactions de transalcoxylation

Deux processus expérimentaux ont été utilisés selon la solubilité des produits de condensation :

A. On mélange des quantités stoechiométriques de diol et de diméthoxydibutylétain dans l'éther ou le tétrahydrofurane, puis on laisse cristalliser.

B. Le même mélange est effectué sans solvant dans un appareil à distiller, le méthanol est éliminé par chauffage, puis le résidu distillé sous pression réduite.

Les deux procédés conduisent avec des rendements satisfaisants aux produits attendus. Les caractéristiques des composés isolés sont résumées dans les Tableaux 1 et 2.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. P. MACK, *U.S. Pat.* 2745820, *Chem. Abstr.*, 51 (1957) 6219.
- 2 S. L. BURT ET N. J. PLAINFIELD, *U.S. Pat.* 2583084; *Chem. Abstr.*, 47 (1953) 146.
- 3 BAKELITE CORPORATION, *Br. Pat.* 664133; *Chem. Abstr.*, 46 (1952) 11230.
- 4 E. AMBERGER ET M. R. KULA, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2562.
- 5 W. P. NEUMANN, H. NIERMANN ET R. SOMMER, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 768.
- 6 R. CALAS, J. VALADE ET J. C. POMMIER, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 255 (1962) 1450.
- 7 G. P. MACK ET E. PARKER, *U.S. Pat.* 2727917; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 10161.
- 8 J. VALADE ET M. PEREYRE, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 254 (1962) 3693.
- 9 H. E. RAMSDEN ET C. K. BANKS, *U.S. Pat.* 2789994; *Chem. Abstr.*, 51 (1957) 14786.
- 10 J. BORNSTEIN, B. R. LALIBERTE, T. M. ANDREWS ET J. C. MONTERMOSO, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 886.

- 11 H. J. ÉMELEUS ET J. J. ZUCKERMAN, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 328.
- 12 J. C. POMMIER ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 1257.
- 13 J. C. POMMIER, J. VALADE ET R. CALAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2696.
- 14 R. C. MEHROTRA ET U. D. GUPTA, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 145.
- 15 W. J. CONSIDINE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 263.
- 16 J. C. POMMIER, *Thèse Sciences Physiques*, Bordeaux, 1966.
- 17 R. M. KRIEBLE ET C. A. BURKHARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2689.
- 18 R. CALAS ET P. NICOU, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 249 (1959) 1011.
- 19 J. BOUCHILLOUX, *Thèse 3ème cycle*, Bordeaux, 1964.
R. CALAS, J. VALADE ET J. BOUCHILLOUX, *C. R. Acad. Sci. Paris*, à paraître.
- 20 R. OKAWARA, *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 383.
- 21 D. L. ALLESTON, A. G. DAVIES ET B. N. FIGGIS, *J. Chem. Soc.*, (1961) 459.
- 22 D. L. ALLESTON, A. G. DAVIES, M. HANCOCK ET R. F. M. WHITE, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5469.
- 23 I. P. GOL'DSHTEIN, N. N. ZEMLYANSKII, O. F. CHAMAGINA, E. N. GU'RYANOVA, E. N. PANOV, N. A. SLOVOKHOTOVA ET K. A. KOCHESKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 163 (1965) 880.
- 24 J. MENDELSON, J. C. POMMIER ET J. VALADE, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 263 (1966) 921; J. MENDELSON, *Thèse Ingénieur Docteur*, Bordeaux, 1967.
- 25 J. C. POMMIER ET J. VALADE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) 433-442