

HALOGÉNOALCOXYÉTAINS

III. HALOGÉNO-4 ET HALOGÉNO-5 ALCOXYTRIBUTYLÉTAINS, SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS: APPLICATION À LA PRÉPARATION DE TÉTRAHYDROFURANNES ET TÉTRAHYDROPYRANNES

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 25 juillet 1972)

SUMMARY

4-Haloalkoxytributyltin compounds are relatively unstable and on heating give the corresponding tetrahydrofuran compounds in quantitative amounts. The 5-haloalkoxytributyltin compounds are more stable but at higher temperatures they also decompose quantitatively to tetrahydropyran compounds.

The reactions of these haloalkoxytributyltin compounds constitute a very convenient method of preparation of these types of heterocycles.

RÉSUMÉ

Les halogéno-4 alcoxytributylétains sont relativement instables et, par chauffage, conduisent, quantitativement, aux tétrahydrofurannes correspondants.

Les halogéno-5 alcoxytributylétains présentent une stabilité supérieure aux précédents; toutefois, à température plus élevée, ils se décomposent également, quantitativement en tétrahydropyrannes.

Ces réactions constituent une intéressante voie d'accès à ces hétérocycles.

INTRODUCTION

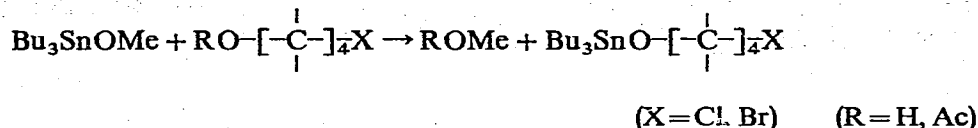
Nous avons montré¹ que les halogénoalcoxyétains préparés à partir des halo-hydrines $X-[-\overset{|}{\underset{|}{C}}-]_n-OH$ pouvaient être dégradés thermiquement en hétérocycles oxygénés. Dans les mémoires précédents^{2,3}, nous avons étudié particulièrement le cas des halogéno-2 et halogéno-3 alcoxytributylétains dont la décomposition conduit, quantitativement, à des époxydes et des oxétannes.

Nous rapportons, ici, les résultats que nous avons obtenus avec les halogéno-4 et halogéno-5 alcoxytributylétains.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I. Halogéno-4 alcoxytributylétains

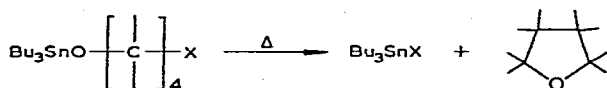
Les halogéno-4 alcoxytributylétains ont été préparés par transalcoxylation⁴ ou par transestérification⁵.



Nous avons utilisé cette dernière méthode pour préparer les halogéno-4 alcoxyétains, lorsque les halohydrines-1,4, dont ils dérivent, sont d'accès plus difficiles que les acétates d'halogéno-4 alkyle correspondants, en particulier dans le cas des dérivés bromés.

Nous avons étudié la stabilité des halogéno-4 alcoxytributylétains, en chauffant le mélange brut issu de la transalcoxylation (ou de la transestérification) pendant une demi-heure, sous pression réduite, en éliminant en continu, les produits légers de cette décomposition.

La dégradation conduit, dans tous les cas, à l'halogénure de tributylétain et à un hétérocycle oxygéné à 5 chaînons :



Nous avons rassemblé, dans le Tableau I, l'ensemble des résultats que nous avons obtenus.

L'examen de ce tableau appelle un certain nombre de remarques :

- (i) on obtient, dans tous les cas, un hétérocycle oxygéné à 5 chaînons—tétrahydrofurannes ou époxy-1,4 cyclohexane—de manière pratiquement quantitative ;
- (ii) la cyclisation s'effectue aisément avec les dérivés linéaires (80–100°), et un peu plus difficilement avec leurs homologues cyclaniques (150–200°) ;
- (iii) la substitution sur le carbone alcoxylé diminue la stabilité des dérivés stanniques correspondants ;

(iv) les dérivés bromés sont moins stables que leurs homologues chlorés ;

- (v) les halogéno-4 alcoxyétains se décomposent plus aisément que les dérivés-1,2 et 1,3 étudiés précédemment.





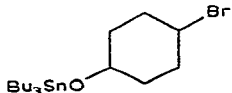

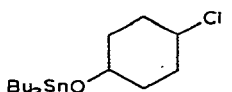

On peut noter un certain parallélisme entre ces résultats et ceux obtenus dans le cas des halogéno-2 et halogéno-3 alcoxyétains^{2,3}, et essentiellement en ce qui concerne l'influence de la nature de l'halogène et de la substitution sur le carbone alcoxylé.

Etant donné la relative facilité de leur décomposition, aucun des halogéno-4 alcoxytributylétains, excepté le chloro-4 cyclohexoxy-1 tributylétain *trans*, n'a pu être isolé par distillation. Leur existence intermédiaire a été vérifiée par leur transformation en dérivés siliciés beaucoup plus stables, au moyen de la méthode mise au point au Laboratoire, par traitement du mélange brut par le chlorotriméthylsilane⁶.

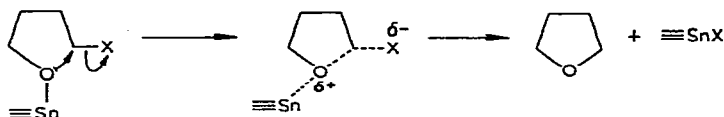
Mécanisme. La formation d'époxydes-1,4 peut s'expliquer par un mécanisme identique à celui que nous avons proposé pour la formation d'époxydes et d'oxétannes :

TABLEAU I

DÉCOMPOSITION DES HALOGENO-4 ALCOXYTRIBUTYLÉTAINS

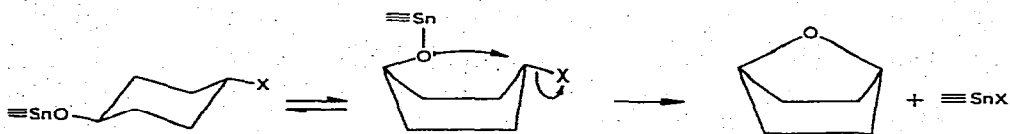
Halogénoalcoxyétains	Décomposition		
	T (°C)	Durée (min)	Produits (Rdt. %)
$\text{Bu}_3\text{SnO}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	80	30	 (93)
$\text{Bu}_3\text{SnO}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	140	30	 (75)
$\text{CH}_3-\underset{\text{Bu}_3\text{SnO}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$	120	30	 (93)
$\text{CH}_3-\underset{\text{Bu}_3\text{SnO}}{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}$	100	30	 (90)
	150	30	 (84)
	200	30	 (77)

substitution nucléophile intramoléculaire avec participation à l'ionisation de liaison carbone-halogène, du doublet libre de l'oxygène alcoxylé:



La formation du cycle en C_5 est beaucoup plus facile que celle de cycles en C_3 (époxyde) ou en C_4 (oxétanne); ceci explique le fait que la cyclisation soit extrêmement aisée et que les halogéno-4 alcoxytributylétains sont les moins stables de la série des halogénoalcoxyétains que nous avons étudiés.

Par contre, la cyclisation, dans le cas du chloro-4 cyclohexoxy-1 tributylétain *trans*, est beaucoup plus difficile. En effet, nous avons constaté une stabilité bien supérieure des dérivés cyclaniques par rapport à celle de leurs homologues linéaires.



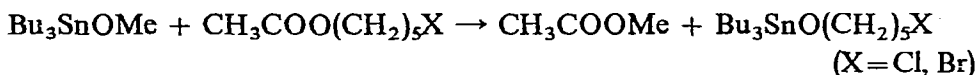
Ces résultats s'interprètent aisément : en effet, pour réaliser la cyclisation, il est non seulement nécessaire de convertir la forme chaise en forme bateau, mais encore d'approcher l'oxygène de l'alcoxyétain du carbone porteur de l'halogène, avec toutes les conséquences énergétiques défavorables que ces opérations entraînent. Ce n'est pas le cas, par contre, en série linéaire dans laquelle, la formation de ce type de cycle est très favorisée.

Heine a d'ailleurs montré⁷, en série purement organique, que le chloro-4 butanol-1 réagit 1100 fois plus vite que le chloro-4 cyclohexanol-1 *trans*, vis à vis d'une base à 30°, pour conduire aux hétérocycles-1,4 correspondants.

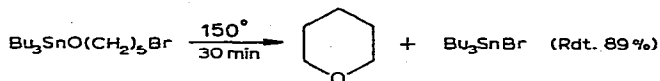
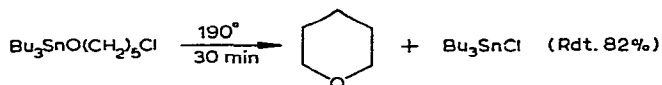
II. Halogéno-5 alcoxytributylétains

Nous avons également étudié la préparation et la stabilité du bromo-5 et chloro-5 pentoxy-1 tributylétains.

Les halogéno-5 alcoxytributylétains ont été préparés par transestérification entre le méthoxytributylétain et les acétates d'halogéno-5 pentyle, suivant :

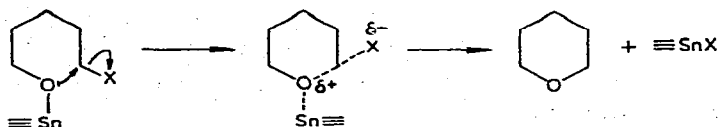


Ici encore, il est difficile d'obtenir ces composés très purs par distillation car, à ces températures, ils se décomposent en tétrahydropyranne et halogénure de tributylétain, selon :



Notons que dans ce cas également, le dérivé chloré est plus stable que son homologue bromé.

Le mécanisme de cette réaction est vraisemblablement une substitution nucléophile intramoléculaire :



La géométrie particulièrement favorable de l'état de transition permet d'interpréter l'obtention relativement facile du cycle à 6 chaînons.





Application à la synthèse d'époxydes-1,4 et de tétrahydropyranne

Nous venons de montrer que les halogéno-4 et halogéno-5 alcoxyétains présentaient une faible stabilité et conduisaient aux hétérocycles oxygénés correspondants avec des rendements excellents. Leur dégradation thermique peut donc constituer une bonne voie d'accès aux tétrahydrofurannes et aux tétrahydropyrannes.

L'avantage essentiel de ce processus est d'être monomoléculaire ce qui permet d'éviter la formation de produits secondaires. Les hétérocycles sont donc obtenus avec un très haut degré de pureté.

TABLEAU 2

COMPARISON DE LA STABILITÉ DES BROMOALCOXYÉTAINS EN FONCTION DES POSITIONS RELATIVES DU BROME ET DU GROUPE ALCOXYLE

<i>X</i> taille du cycle	Bromoalcoxytributylétains	<i>T</i> (°C)	Hétérocycle oxygéné obtenu
3	Bu ₃ SnO(CH ₂) ₂ Br	190	
4	Bu ₃ SnO(CH ₂) ₃ Br	220	
5	Bu ₃ SnO(CH ₂) ₄ Br	80	
6	Bu ₃ SnO(CH ₂) ₅ Br	150	

CONCLUSION

Les résultats que nous avons obtenus avec les différents halogénoalcoxyétains étudiés, permettent de conclure que toutes conditions étant par ailleurs égales (nature de l'halogène, substitution), leur stabilité est essentiellement fonction de la longueur de la chaîne séparant l'halogène du fragment alcoxylé.

Nous avons réuni, dans le Tableau 2, les différentes températures de décomposition observées pour les premiers termes de chaque série, et nous pouvons remarquer que l'ordre de stabilité est le suivant : $n=3 > n=2 \gg n=5 > n=4$ avec une rupture nette entre les deux premiers et les deux derniers. Ceci est en accord avec ce que l'on sait des énergies de tension des hétérocycles⁸, et également avec ce que l'on peut supposer des énergies d'activation dans l'état de transition conduisant à la formation de chacun d'eux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Préparation des halohydrines-1,4

Le chloro-4 butanol-1 utilisé est un produit commercial.

I. Chloro-5 pentanol-2 et chloro-5 méthyl-2 pentanol-2. Ces dérivés ont été obtenus à partir de la chloro-5 pentanone-2: (i) la réduction par AlLiH_4 fournit le chloro-5 pentanol-2 (Eb $70^\circ/6$ mm); (ii) la condensation avec du bromure de méthylmagnésium permet de préparer le chloro-5 méthyl-2 pentanol-2 (Eb = $60^\circ/5$ mm).

II. Chloro-4 cyclohexanol-1 trans (F = 82°). Ce dérivé est préparé par action du gaz chlorhydrique sur l'époxy-1,4 cyclohexane suivant la méthode décrite par Berkowitz⁹.

B. Préparation des acétates d'halogéno-4 alkyle

I. Acétate de bromo-4 butyle. Obtenu (Eb = $90^\circ/15$ mm), par action du bromure d'acétyle sur le THF en présence de chlorure de zinc, selon le procédé de Cloke et Pilgrim¹⁰.

II. Acétate de bromo-4 cyclohexyle (Eb = $97^\circ/15$ mm). Préparé à partir du bromure d'acétyle et d'époxy-1,4 cyclohexane comme l'a décrit Castorina¹¹.

C. Préparation des acétates d'halogéno-5 pentyle

Les acétates de chloro-5 et bromo-5 pentyle ont été obtenus par ouverture du tétrahydropyranne, en présence de chlorure de zinc, par le chlorure¹² ou le bromure d'acétyle¹³. (i) acétate de chloro-5 pentyle (Eb = $109^\circ/24$ mm); (ii) acétate de bromo-5 pentyle (Eb = $90^\circ/7$ mm).

D. Préparation du méthoxytributylétain

Préparé par action du carbonate de diméthyle sur l'oxyde de tributylétain, selon le mode opératoire décrit par Davies¹⁴.

E. Préparation des halogénoalcoxyétains

Nous avons préparé, par transestérification, les bromo-4 alcoxyétains et les halogéno-5 alcoxyétains. Tous les autres ont été synthétisés par transalcoxylation. Le mode opératoire pour ces deux types de réaction est le suivant : après avoir mélangé 0.045 mole de méthoxytributylétain et 0.045 mole d'halohydrine (ou d'acétate d'halogéno alkyle), on chauffe légèrement (50°), sous pression réduite, de manière à éliminer le méthanol (ou l'acétate de méthyle) et de ce fait, déplacer l'équilibre vers la formation des halogénoalcoxytributylétains.

Seul le chloro-4 cyclohexoxy-1 tributylétain a pu être isolé par distillation avec un rendement de 80%. Ses caractéristiques sont les suivantes: Eb = $144^\circ/0.1$ mm; $n_D^{20} = 1.4930$; $d_4^{20} = 1.172$. Analyse: Trouvé: C, 50.84; H, 8.70; Cl, 7.91; Sn, 27.81. $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{ClOSn}$ calc.: C, 51.60; H, 8.73; Cl, 8.38; Sn, 28.10%.

F. Décomposition des halogénoalcoxyétains.

La décomposition est effectuée directement sur les mélanges bruts obtenus précédemment: on porte le mélange réactionnel à la température de décomposition indiquée en mettant sous une pression telle que les produits légers formés (tétrahydrofurannes, tétrahydropyranne) sont éliminés du milieu réactionnel au fur et à mesure de leur formation. Nous avons rassemblé dans le Tableau 3, les caractéristiques physiques des tétrahydrofurannes obtenus.

G. Préparation des halogéno-4 alcoxyxilanes.

Lorsque les halogénoalcoxyétains n'ont pu être isolés par distillation du fait

TABLEAU 3

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES TÉTRAHYDROFURANNES


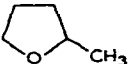
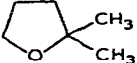

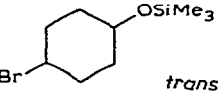
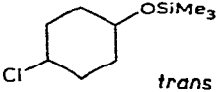
Tétrahydrofurannes	Eb (°C/ mmHg)	n _D ²⁰	Analyse trouvé (calc.) (%)		
			C	H	O
	65/760	1.4080	66.41 (66.67)	10.94 (11.11)	22.34 (22.22)
	78/750	1.4045	69.81 (69.77)	11.48 (11.63)	19.05 (18.60)
	93/760	1.4075	71.72 (72.00)	11.82 (12.00)	16.03 (16.00)
	117/760	1.4480	72.98 (73.47)	10.37 (10.20)	16.21 (16.33)

TABLEAU 4

CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES HALOGENO-4 ALCOXYTRIMÉTHYLSILANES

Halogéno-4 alcoxysilanes	Eb (°C/ mmHg)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Analyse trouvé (calc.) (%)				Rdt. (%)
				C	H	X	Si	
Me ₃ SiO(CH ₂) ₄ Cl	80 (26)	1.4250	0.929	46.89 (46.41)	9.21 (9.48)	19.80 (19.62)	15.34 (15.54)	67
 <i>trans</i>	106 (7)	1.4760	1.205	43.00 (43.02)	7.27 (7.57)	32.61 (31.87)	13.01 (11.15)	71
 <i>trans</i>	113 (27)	1.4550	1.003	52.13 (52.80)	9.27 (9.20)	16.54 (17.19)	14.71 (13.56)	81

de leur instabilité, nous avons mis en évidence leur formation intermédiaire en traitant le milieu réactionnel, après élimination du méthanol ou de l'acétate de méthyle, par une quantité stœchiométrique de chlorotriméthylsilane au reflux pendant 1 heure.

On isole, par distillation, les halogénoalcoxysilanes correspondants, dont les caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 4.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Delmond et J. C. Pommier, *Tetrahedron Lett.*, 50 (1968) 6147.
- 2 B. Delmond, J. C. Pommier et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 91.

- 3 B. Delmond, J. C. Pommier et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 337.
- 4 J. C. Pommier, B. Delmond et J. Valade, *Tetrahedron Lett.*, 52 (1967) 5289.
- 5 J. Valade et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 254 (1962) 3693.
- 6 J. C. Pommier, M. Pereyre et J. Valade, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 260 (1965) 6397.
- 7 H. W. Heine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6268.
- 8 A. S. Pell et G. Pilcher, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 71.
- 9 E. A. Fehnel, S. Goodyear et J. Berkowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4978.
- 10 J. B. Cloke et F. J. Pilgrim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2667.
- 11 G. Castorina, *Ann. Chim. (Rome)*, 51 (1961) 499.
- 12 J. Cason, L. Wallcave et C. H. Whiteside, *J. Org. Chem.*, 14 (1949) 37.
- 13 S. Olsen, J. Gundersen et E. Finsnes, *Acta. Chem. Scand.*, 6 (1952) 641.
- 14 A. G. Davies et P. R. Palan, *Chem. Ind. (London)*, (1967) 299.