

REACTIONS DES HALOHYDRINES AVEC LES ALCOXYTRIBUTYLETAINS

Jean-Claude Pommier, Bernard Delmont et Jacques Valade

Laboratoire de Chimie Organique
 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

(Received in Belgium 19 July 1967)

Nous avons montré que les composés comportant un halogène mobile conduisent à des réactions d'échange avec les alcoxyétains (1). C'est le cas, en particulier, de certains halogénures organiques :



On sait, par ailleurs, que les dérivés stanniques alcoylés peuvent donner lieu à des réactions de transalcoxylation avec les alcools (2) :



On pouvait dès lors se demander quel serait le comportement des alcoxyétains avec les halohydrines $\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ dont les deux pôles réactifs peuvent intervenir simultanément :

- scission par l'halogène :

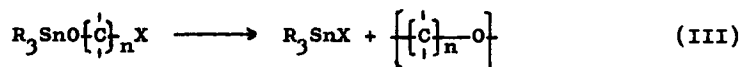


- transalcoxylation :



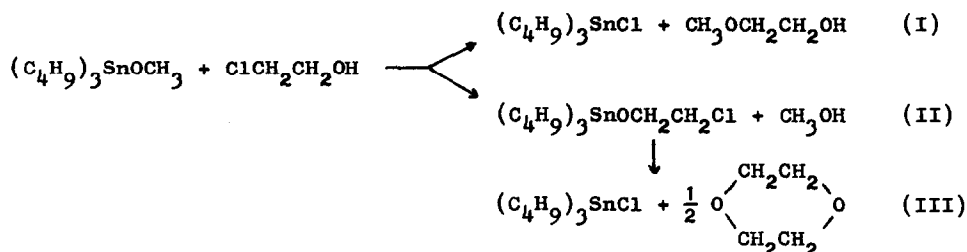
Nous avons étudié les réactions de différentes halohydrines (X=Cl ou Br, n=2,3 et 4) avec les méthoxy- et éthoxytributylétains et montré que leur comportement dépend de l'éloignement des pôles réactifs.

Les halogénoalcoxyétains, produits de la réaction (II) qui comportent un atome d'halogène non lié à l'atome d'étain, subissent dans certains cas une dégradation en halogénure d'étain et en éther oxyde cyclique provenant du fragment oxycarboné ainsi libéré :



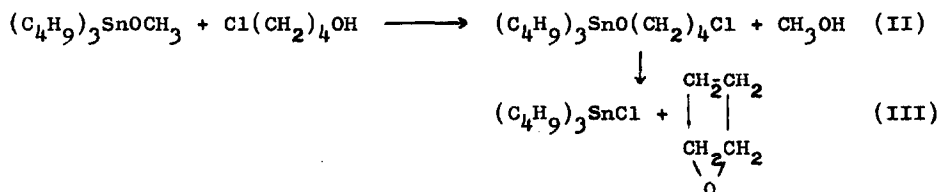
Nous avons déterminé pour les halohydrines étudiées la compétition de ces trois réactions (3). Dans tous les cas, la vitesse de transalcoxylation est plus grande que celle de la réaction de scission, ce qui entraîne la prédominance de la réaction (II).

Dans le cas des α halohydrines ($n=2$), on observe les réactions (I) (11% pour $X=Cl$), (II) et (III). Par exemple, pour le chloro-2 éthanol-1 :

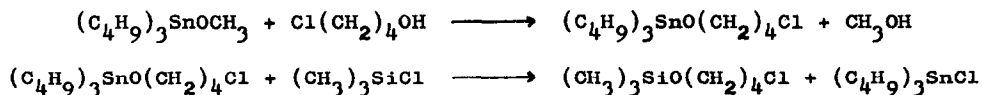


L'intervention de la réaction (III) est essentiellement fonction de la température : à 50° on peut isoler avec de bons rendements le (chloro-2 éthoxy-1)tributylétain.

Dans le cas des γ halohydrines ($n=4$), seule la réaction de transalcoxylation (II) suivie d'élimination (III) intervient. Par exemple, pour le chloro-4 butanol-1 et le méthoxytributylétain, on isole du méthanol, du tétrahydrofuranne et du chlorure de tributylétain suivant :



L'existence intermédiaire du (chloro-4 butoxy-1)tributylétain a pu être mise en évidence par réaction du triméthylchlorosilane sur le produit brut non distillé de la transalcoxylation. Nous avons montré en effet que les halogénosilanes conduisent à des réactions d'échange avec les alcoxyétains (4). Appliquée à ce cas particulier, cette réaction nous a permis de transformer le (chloro-4 butoxy-1)tributylétain formé transitoirement, en son homologue silicié de stabilité bien supérieure. Le (chloro-4 butoxy-1) triméthylsilane obtenu a été caractérisé par ses constantes physiques et son étude physico-chimique.



Dans le cas des β halohydrines ($n=3$) et contrairement à leurs homologues α et δ , on obtient par transalcoxylation des composés très stables qui ont pu être isolés sans précautions expérimentales particulières.

C'est le cas en particulier du chloro-3 propanol-1, du chloro-3 butanol-1 et du bromo-3 propanol-1. Les halogénoalcoxyétains correspondants sont isolés avec d'excellents rendements.

En résumé

- les α halohydrines conduisent à une élimination intermoléculaire entre deux molécules d'halogénoalcoxyétain, celui-ci pouvant être isolé dans certaines conditions expérimentales,

- les δ halohydrines à une élimination intramoléculaire,

- les β halohydrines permettent d'isoler sans dégradation les halogénoalcoxyétains correspondants,

- la réaction de scission intervient toujours faiblement par rapport à la transalcoxylation.

Les halogénoalcoxyétains décrits ci-dessus sont, à notre connaissance, les premiers composés de ce type isolés. L'interprétation des stabilités différentes des dérivés stanniques obtenus et des réactions d'élimination signalées est en cours, en liaison avec des résultats obtenus parallèlement dans l'étude des stannaocycloalcanes (5,7) et de la scission des stannoxanes par les dérivés dihalogénés (6,7).

BIBLIOGRAPHIE

- 1- J-C.Pommier et J.Valade, C.R.Acad.Sci. **260**, 4549, (1965).
- 2- G-P. Mack et E.Parker, U.S.P. 2,727,917 (1956).
- 3- La caractérisation de tous les composés synthétisés a été réalisée par leurs constantes, analyses, spectres infrarouges et R.M.N.
- 4- J-C.Pommier, M.Pereyre et J.Valade, C.R.Acad.Sci. **260**, 6397, (1965).
- 5- J-C.Pommier, J.Valade et R.Calas, Bull.Soc.Chim. 2696, (1965).
- 6- J-C.Pommier et J.Valade, Bull.Soc.Chim. 2697, (1965).
- 7- J-C.Pommier, Thèse Sciences Physiques, Bordeaux, 1966.