

REACTIONS D'HALOHYDRINES CYCLANIQUES AVEC DES ALCOXYTRIORGANOETAINS

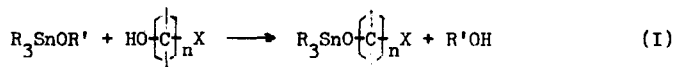
Bernard DELMOND et Jean-Claude POMMIER

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques
du Silicium et de l'Etain associé au C.N.R.S.

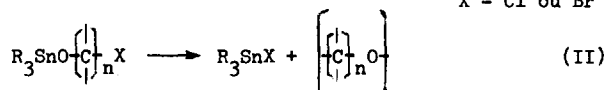
Faculté des Sciences de Bordeaux ; 351, Cours de la Libération 33-Talence France

(Received in France 1 August 1968; received in UK for publication 13 November 1968)

Les halohydrines réagissent avec les alcoxytributylétains, (1,2) essentiellement selon une transalcoxylation pour donner, dans une première étape, un (halogénoalcoxy)tributylétain (I), généralement instable, qui se dégrade selon (II):



X = Cl ou Br



L'évolution du fragment oxycarboné dépend de l'halohydrine étudiée, au double point de vue de l'éloignement des deux pôles réactifs, hydroxyle et halogène, (1,2) et du degré de substitution des carbones fonctionnels (3).

On sait d'autre part que la solvolysé des halohydrines cyclaniques (4) conduit à des réactions de dégradation du même type qui sont étroitement liées à la configuration de l'halohydrine de départ.

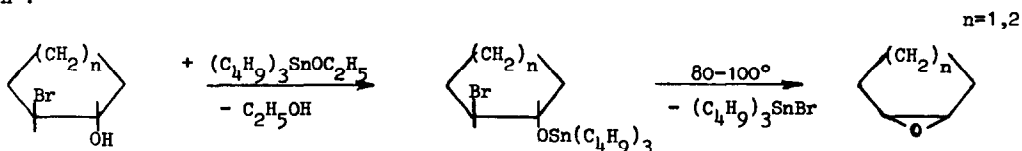
Nous montrons que les mêmes facteurs stéréochimiques interviennent dans la décomposition thermique des (halogénoalcoxy)tributylétains.

CHLOROCYCLOHEXANOLS

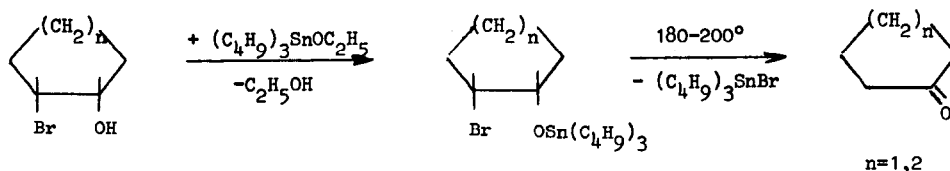
Les (chloro-2 cyclohexoxy-1)tributylétains sont isolés sans dégradation à partir des chloro-2 cyclohexanols-1 cis et trans.

BROMOCYCLOHEXANOLS ET BROMOCYCLOPENTANOLS

Le bromo-2 cyclohexanol-1 trans et le bromo-2 cyclopentanol-1 trans conduisent par transalcoxylation aux (bromo-2 cycloalcoxy-1)tributylétains qui se dégradent dès 80-100° respectivement en oxyde de cyclohexène ou oxyde de cyclopentène et bromure de tributylétain :

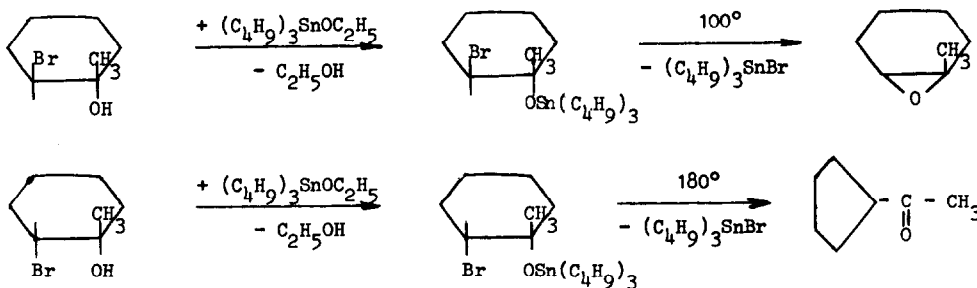


Par contre, les dérivés stanniques obtenus à partir de deux isomères cis se décomposent beaucoup plus difficilement que leurs homologues trans (seulement à partir de 180°). On isole, à côté du bromure de tributylétain, non plus les oxydes correspondants, mais de la cyclohexanone ou de la cyclopentanone, selon :



METHYL-1 BROMO-2 CYCLOHEXANOLS-1

La différence de stabilité des deux isomères stanniques obtenus est du même ordre que précédemment. Cependant, alors que le trans conduit à l'oxyde de méthylcyclohexène, on observe pour le cis une régression de cycle et la formation de méthylcyclopentyl-cétone.



L'interprétation de ces résultats et l'étude des mécanismes réactionnels sont actuellement en cours.

1 - J-C.POMMIER, Thèse Sciences Physiques, Bordeaux 1966.

2 - J-C.POMMIER, B.DELMOND et J.VALADE. *Tetrahedron Letters*, 52, 5289, (1967).

3 - J-C.POMMIER, B.DELMOND et J.VALADE. Résultats non publiés.

4 - En particulier,

H.BODOT, J.JULLIEN et M.MOUSSERON. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1097, 1101 et 1110, (1958).

G.BODENEC, H.BODOT et A.NATTAGHE. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 876, (1967).