

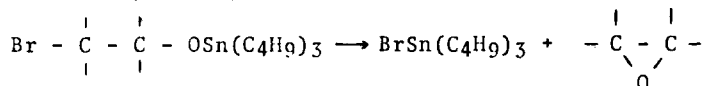
OXETANES : SYNTHÈSE A PARTIR DES BROMO-3 ALCOXY-1 TRIBUTYLÉTAINS

B.DELMOND, J.C.POMMIER et J.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)

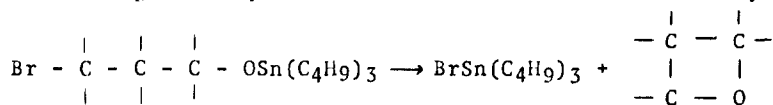
(Received in France 22 April 1969; received in UK for publication 29 April 1969)

Nous avons montré que l'augmentation du degré de substitution des carbones fonctionnels des bromo-2 alcoxy-1 tributylétains s'accompagne d'un accroissement de leur instabilité (1). Leur dégradation conduit à un époxyde et au bromure de tributylétain, selon :



Les bromo-3 alcoxy-1 tributylétains obtenus par transalcoxylation de bromhydrines 1,3 avec l'éthoxy tributylétain présentent les mêmes propriétés. Nous avons effectué l'étude comparative de leur réactivité.

Le bromo-3 propoxy-1 tributylétain est stable alors que ses homologues substitués se dégradent quantitativement aux environs de 170°, suivant :



La dégradation de ce type d'alcoxyétains, constitue une très bonne méthode de synthèse des oxétanes avec un rendement élevé. En effet, les procédés classiques s'accompagnent de réactions secondaires (en particulier formation d'oléfines) qui limitent sévèrement l'obtention de ces dérivés quand elles ne l'inhibent pas entièrement (2).

Le tableau ci-après permet de comparer nos résultats à ceux des méthodes classiques.

Un mode d'accès à ces composés, basé sur la décomposition d'alcoo-  
 lates magnésiens  $\gamma$ -halogénés dans l'hexaméthylphosphotriamide, vient d'être  
 signalé mais aucun renseignement quantitatif ne permet d'effectuer de compa-  
 raison (3).

L'extension de notre méthode à de nouveaux oxétanes et l'étude  
 de la stéréochimie de la réaction sont en cours.

Halohydrine de départ	Méthode stannique		Méthode classique	
	% oxétane	% oléfine	% oxétane	% oléfine
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{Br} \end{array}$	80	0	-	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{Br} \end{array}$	85	0	-	-
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{Br} \end{array}$	85	0	23	19
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{Br} \end{array}$	90	0	12	60
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{Br} \end{array}$	90	2	0	26

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) - B. DELMOND, J.C. POMMIER et J. VALADE  
C.R. Acad. Sci. (sous presse).
- (2) - S. SEARLES Jr., R.G. NICKERSON, W.K. WITSIEPE  
J. Org. Chem. 24, 1839 (1960).
- (3) - MM. J.C. COMBRET et Y. LEROUX  
Bull. Soc. Chim. Bimensuel, 3b, p. 19 (1969).