

RÉACTIONS D'AMINES STANNIQUES AVEC DES DERIVÉS CARBONYLÉS

JEAN-CLAUDE POMMIER et ANDRÉ ROUBINEAU

Laboratoire de Chimie Organique, Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux, 33-Talence (France)

(Reçu le 25 juillet 1972)

SUMMARY

Aminostannanes, Bu_3SnNR_2 , have been found to react with aldehydes and ketones in two different ways leading to either an enamine or an enoxytin compound (or an α -keto tin compound).

The influence of steric and electronic factors on the course of the reaction is investigated.

RÉSUMÉ

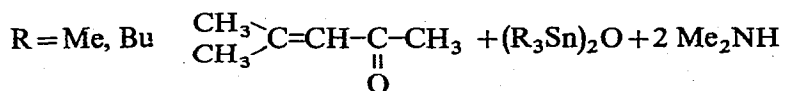
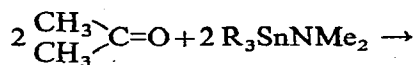
Les amines stanniques, Bu_3SnNR_2 , ont été condensées avec divers dérivés carbonylés.

Deux modes d'action ont été mis en évidence, conduisant à deux types de composés: énamines ou énoxyétains (ou cétone α stannique).

L'influence des différents facteurs stériques et électroniques orientant la réaction vers l'un ou l'autre dérivé est envisagée.

INTRODUCTION

Les premières réactions de cétones avec les amines stanniques $R_3SnNR'_2$ ont été décrites par Jones et Lappert¹, à propos de l'acétone qui conduit, selon ces auteurs, par cétolisation suivie de crotonisation à l'oxyde de mésityle:



D'autre part, Abel et Crow² ont rapporté une réaction d'addition du diméthylaminotributylétain sur l'hexafluoroacétone.

Nous avons, pour notre part, mené deux études parallèles^{3,4} sur les réactions des aldéhydes et des cétones avec des amines stanniques: (a) Action d'une même amine stannique (Bu_3SnNEt_2) sur divers aldéhydes et cétones en fonction des substituants

TABLEAU I

RÉACTIONS DE L'ACÉTONE AVEC DIVERSES AMINES STANNIQUES

<i>Amine stannique (Nature de la réaction)</i>	<i>Produits de réaction</i>	
$\text{Bu}_3\text{SnNMe}_2$ (très exothermique)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ NMe_2 (18%)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ O (32%) Traces d'oxyde de mésityle
$\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ (très exothermique)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ NEt_2 (62%)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$ O (46%)
$\text{Bu}_3\text{SnNBu}_2$ (exothermique)	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ NBu_2 (94%)	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$ O (8%)
$\text{Bu}_3\text{SnN} \begin{smallmatrix} \text{Et} \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$ (athermique)		$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$ O (16%)
$\text{Bu}_3\text{SnN} \begin{smallmatrix} \text{Ph} \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$ (athermique)		$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2-\text{C}-\text{CH}_3$ O (10%)

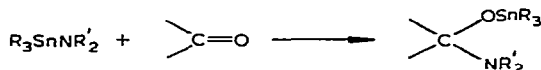
sur le carbonyle; (b) Action d'une même cétone (acétone) sur différentes amines stanniques, afin d'étudier l'influence électronique et stérique des substituants sur l'azote dans ce type de réaction.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

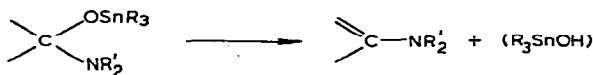
Les produits obtenus lors de ces réactions sont très différents en fonction de nombreux facteurs que nous allons essayer de déterminer. En effet, selon les produits de départ, on peut observer la formation soit d'énamines, soit d'énoxy-étains (ou de leur forme métallotropique: cétones α -stanniques).

La phase initiale de la réaction, c'est-à-dire le mélange des réactifs, peut d'ailleurs renseigner sur l'orientation finale de la réaction: si le mélange est exothermique, on obtient en majorité une énamine, par contre, dans le cas d'un mélange athermique, le produit final est toujours un énoxyétain ou son tautomère.

Lors d'une réaction exothermique, nous avons pu, par spectroscopies infrarouge et de RMN, montrer que le produit initial était constitué par un produit d'addition de l'amine stannique sur le carbonyle:



Nous avons également observé que cet adduit instable conduit ensuite, par élimination, à l'énamine correspondante:



Par contre, si le mélange est athermique, cette addition ne se produit pas. Il apparaît donc clairement que l'énamine observée est formée à partir d'un état intermédiaire, constitué par le produit d'addition de l'amine stannique sur le dérivé carbonyle.

L'origine des énoxyétains peut, par contre, être interprétée selon plusieurs schémas réactionnels. Nous avons envisagé l'étude des réactions de l'acétone elle-même avec diverses amines stanniques, afin d'en préciser le mécanisme. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Nous pouvons constater que dans le cas de Bu_3SnNMe_2 , à côté de la formation d'oxyde de mésityle déjà signalée par Jones et Lappert, on isole des quantités non négligeables de diméthyl amino-2 propène-1, $CH_3-C=CH_2$ (18%), et de diméthyl

amino-2 méthyl-4 pentadiène-1,3, $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C=CH-C=CH_2 \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$ (46%), provenant de la réaction

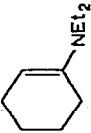
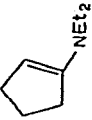
de l'amine stannique sur l'oxyde de mésityle formé.

Nous l'avons d'ailleurs vérifié en étudiant la réactivité de l'oxyde de mésityle vis à vis de Bu_3SnNMe_2 . La réaction très exothermique conduit, après distillation, à l'énamine de l'oxyde de mésityle. Les énamines de l'acétone ne sont généralement pas

(continué sur la page 106)

TABLEAU 2

REACTIONS DE DIVERS ALDÉHYDES ET CÉTONES AVEC $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$

Aldéhyde ou cétone (Nature de la réaction)	Conditions expérimentales	Énamine	Énoxyétain ou cétone α -stannique
Butanal (très exothermique)	Disillation immédiate 100°, 63h	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{H})=\text{C}(\text{NEt}_2)$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Et})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{O}$	Rdt. 62% Rdt. 83%
Isobutanol (très exothermique) Cyclohexanone ^a (exothermique)	Disillation immédiate 100°, 15h	$\text{CH}_3\text{-C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{O}$ 	Rdt. 62% Rdt. 60%
Cyclopentanone (exothermique)	100°, 15h		Rdt. 56% Rdt. < 5%
Méthyl éthyl cétone (exothermique)	100°, 15h	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-C}(\text{NEt}_2)=\text{CH-CH}_3 \end{array} \right.$	Rdt. 54% (30%) Rdt. 50% (70%)
Méthyl isoamylcétone (exothermique)	120°, 15h	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-C}(\text{NEt}_2)=\text{CH-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3 \end{array} \right.$	Rdt. 62% Rdt. 8%
Acétone (très exothermique)	Disillation immédiate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{-CH}_3$	$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_3$

stables et ce d'autant moins que les groupes liés à l'azote sont légers^{5,6}. Cette stabilité pouvant être augmentée par la taille des groupes liés à l'azote, nous avons fait réagir l'acétone sur le dibutylaminotributylétain, $\text{Bu}_3\text{SnNBu}_2$, et nous avons pu obtenir l'énamine correspondante avec un très bon rendement. Signalons au passage, l'intérêt de cette réaction, en synthèse organique, puisqu'elle permet l'obtention de certaines énamines quelquefois inconnues.

Par contre, avec des groupes différents, plus encombrants ou diminuant la basicité de l'amine (cas de $\text{Bu}_3\text{SnN(Ph)Et}$ ou $\text{Bu}_3\text{SnNPh}_2$) la réaction ne conduit pas à un composé d'addition intermédiaire observable et nous n'obtenons plus d'énamine mais un faible pourcentage de cétone α -stannique $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{-C-CH}_3$.



De ces expériences, nous pouvons dégager deux conclusions :

(a) Si l'amine stannique est peu encombrée, ou la basicité de l'azote renforcée, on obtient un produit intermédiaire, donc de l'énamine, (à la limite le produit de céto-lisation et ses dérivés).

(b) Si, par contre, l'azote est substitué par des groupes phényles diminuant sa nucléophilie (mais augmentant également l'encombrement stérique de l'amine), on n'observe pas de produit d'addition mais un peu de cétone α -stannique.

Les expériences précédentes ne peuvent pas permettre de conclure quant à l'influence respective des facteurs stériques et électroniques sur l'orientation de la réaction. Nous avons été amenés à effectuer des essais avec la même amine stannique $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ et différentes cétones, afin d'acquérir d'autres informations sur le cours réel de la réaction.

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le Tableau 2.

Une fois encore, nous constatons l'influence de l'encombrement stérique sur le cours de la réaction. En effet, si les aldéhydes, l'acétone, la méthyléthylcétone conduisent aux énamines, par contre, la méthylisopropylcétone et la méthyltertiobutylcétone, donnent des énoxyétains (ou des cétones α -stanniques) comme produits finals.

Il semble donc se dégager une règle générale : si le dérivé carbonyle est encombré stériquement ou que l'amine stannique est soit encombrée, soit peu nucléophile, on obtient l'énoxyétain ; dans le cas inverse, on obtient de l'énamine.

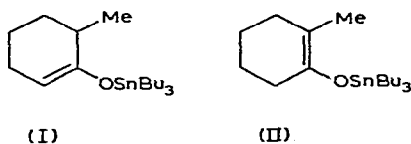
Ceci nous amène à proposer un mécanisme pour la formation des énoxyétains. La première étape pourrait être une attaque nucléophile non plus sur le carbone du carbonyle mais sur le proton situé en α , suivie de la formation de la cétone α -stannique ou de l'énoxyétain. L'obtention d'oxyde de mésityle à partir de l'acétone est d'ailleurs en faveur d'une telle hypothèse.

Cependant, si ce mécanisme intervient, un carbanion se forme dans un premier stade et les résultats concernant la méthyl-2 cyclohexanone semblent en contradiction avec un tel processus. Nous aborderons donc plus en détail l'examen de ce cas particulier.

Si nous comparons les produits obtenus lors des réactions avec la cyclohexanone et la méthyl-2 cyclohexanone, nous constatons que la première conduit en majorité à une énamine, la seconde exclusivement à un énoxyétain ce qui est en accord avec l'hypothèse de l'orientation de la réaction par l'encombrement stérique de la cétone de départ. Par contre, la répartition des isomères de position des énoxyétains obtenus (55% de l'éthylénique le plus substitué) est en désaccord avec ce que l'on sait de la

stabilité des carbanions, règle qui aurait dû nous conduire à l'énoxyétain le moins substitué. On pouvait donc se demander si une isomérisation n'était pas intervenue en cours de réaction, d'autant plus qu'un tel comportement avait déjà été signalé⁷.

Nous avons, en effet, vérifié qu'un mélange 55 % de (I) et 45 % de (II), conduit, après chauffage, avec de la méthyl-2 cyclohexanone (5 h à 140°C) à une nouvelle répartition des isomères: 30 % de (I) pour 70 % de (II).



De plus, si l'on effectue la réaction en envoyant peu à peu la méthyl-2 cyclohexanone sous forme gazeuse, les pourcentages obtenus après réaction sont 75 % de (I) pour 25 % de (II).

Ces expériences montrent bien que le produit cinétique est bien celui provenant du carbanion le plus stable, mais que le produit thermodynamique observé après réaction est celui correspondant au plus stable des éthyléniques, c'est-à-dire à l'énoxyétain le plus substitué.

Dans certains cas, la réaction conduit à un mélange de dérivés *C*- et *O*-stanniques. Le problème de l'obtention de composés *C*- et *O*-stanniques a déjà fait l'objet d'une étude au laboratoire⁸, et nos résultats sont conformes à ceux décrits par les auteurs.

Signalons enfin, qu'une étude de Rivière-Baudet et J. Satgé⁹, en série germaniée, a montré que les aminogermanes réagissent exothermiquement avec les aldéhydes et les cétones pour conduire à des composés d'addition instables qui se décomposent en énamines. Il n'a cependant pas été observé au cours de cette étude, de dérivé énoxygermanié, ceci pouvant correspondre à une basicité moindre des amines germaniées par rapport à leurs homologues stanniques.

CONCLUSION

En résumé, les amines stanniques réagissent avec les dérivés carbonylés selon deux processus: addition suivie d'élimination conduisant à une énamine, substitution suivie de la formation d'un énoxyétain (ou de cétone α -stannique).

Il semble que des facteurs stériques gouvernent l'orientation vers l'un ou l'autre de ces modes d'action; cependant, comme le montrent les expériences effectuées avec l'acétone, le pouvoir nucléophile de l'azote intervient également, les amines stanniques aromatiques se révélant beaucoup moins réactives que leurs homologues alkylées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur spectrographes Perkin-Elmer 457 ou Beckman IR 10. Un spectrographe Leitz nous a permis des études plus précises. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur spectromètre Varian A 60 ou Perkin-Elmer R 12.

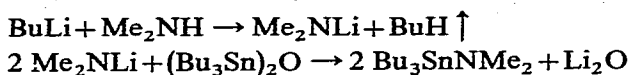
Toutes nos réactions ont porté sur des quantités équimoléculaires d'amine

stannique et de composé carbonylé (0.025 mol), sans solvant. Les conditions expérimentales sont rapportées dans le Tableau 2. Les manipulations ont été effectuées sous atmosphère de gaz inerte.

Préparation des amines stanniques

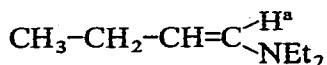
$\text{Bu}_3\text{SnNMe}_2$ et $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ ont été obtenus par voie lithienne, les autres amines stanniques par transamination à partir de $\text{Bu}_3\text{SnNMe}_2$.

La préparation de $\text{Bu}_3\text{SnNMe}_2(\text{Et}_2)$ est effectuée par transmétallation à partir du sel de lithium de $\text{Me}_2\text{NH}(\text{Et}_2\text{NH})^{11}$.



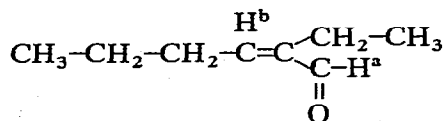
Réaction des aldéhydes avec $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$

Butanal. Après distillation, on isole 2g (Rdt. 62%) de diéthylamino-1 butène-1 :



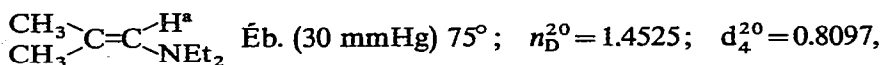
Éb. (25 mmHg) 55° ; $n_D^{20} = 1.4482$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) 1654 \text{ cm}^{-1}$; RMN: $\delta(\text{H}^a) 5.72 \text{ ppm (d)}$. (Trouvé: C, 75.3; H, 13.37; N, 10.81. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ calc.: C, 75.5; H, 13.3; N, 11%.)

Un chauffage prolongé (63 h à 100°) nous a permis d'isoler 1.3 g (Rdt. 83%) d'éthyl-2 hexène-2 one-1 :



Éb. (25 mmHg) 69° ; $n_D^{19} = 1.4533$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) 1642 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O}) 1690 \text{ cm}^{-1}$; RMN: $\delta(\text{H}^a) 9.29 \text{ ppm (s)}$; $\delta(\text{H}^b) 6.35 \text{ ppm (t)}$.

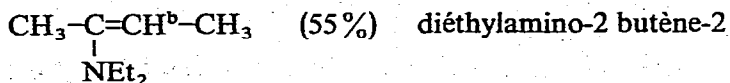
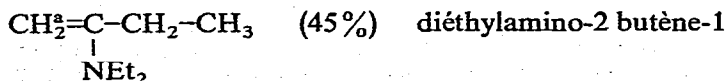
Isobutanal. On obtient 2g (Rdt. 62%) de diéthylamino-1 méthyl-2 propène-1:



IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) 1682 \text{ cm}^{-1}$; RMN: $\delta(\text{H}^a) 5.11 \text{ ppm (s)}$. (Trouvé: C, 74.82; H, 13.73; N, 10.62. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ calc.: C, 75.5; H, 13.3; N, 11%.)

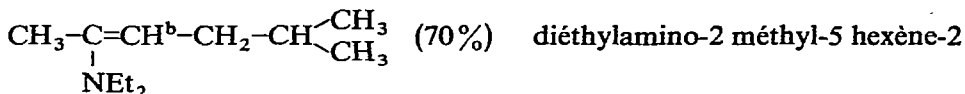
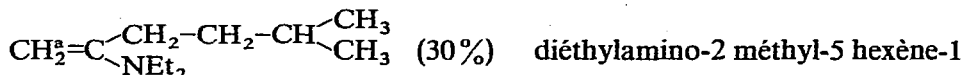
Réaction des cétones avec $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$

Réaction de méthyléthylcétone. La fraction de distillation Éb. (30 mmHg) 50° (1.7 g, Rdt. 54%) renferme un mélange de deux composés que nous avons pu doser en RMN.



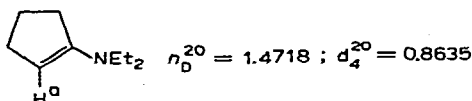
IR: 2 bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1615 et 1625 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 3.60 ppm (d); $\delta(\text{H}^b)$ 4.26 ppm (q). (Trouvé: C, 75.38; H, 13.02; N, 10.79. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ calc.: C, 75.5; H, 13.3; N, 11 %.)

Réaction de méthylisoamylcétone. Nous isolons à Éb. (10 mmHg) 70°, un mélange de deux énamines (2.1 g, Rdt. 50%).



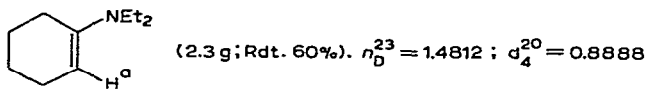
IR: 2 bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1620 et 1640 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 3.80 ppm (d); $\delta(\text{H}^b)$ 4.48 ppm (t). (Trouvé: C, 77.82; H, 13.43; N, 8.21. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 78.1; H, 13.6; N, 8.28 %.)

Réaction de cyclopentanone. La fraction Éb. (30 mmHg) 81° (1.9 g; Rdt. 56%) est constituée d'un produit identifié au diéthylamino-1 cyclopentène-1



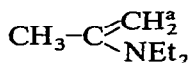
IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1624 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 4.19 ppm (t). (Trouvé: C, 77; H, 11.9; N, 10.30. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$ calc.: C, 77.6; H, 11.9; N, 10.1 %.)

Réaction de cyclohexanone. On isole du diéthylamino-1 cyclohexène-1

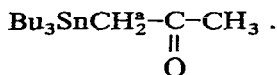


IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 4.46 ppm (t). (Trouvé: C, 77.7; H, 12.10; N, 9.06. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ calc.: C, 78.4; H, 12.4; N, 9.15 %.)

Réaction de acétone. La distillation permet d'isoler 1.7 g (Rdt. 62%) de diéthylamino-2 propène



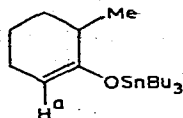
Éb. (25 mmHg) 31°; $n_D^{20} = 1.4492$; $d_4^{20} = 0.8022$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1635 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 3.52 ppm (d) et 0.7 g (Rdt. 8%) de propylone-2 tributylétain



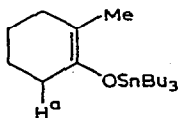
Éb. (0.5 mmHg) 120°; $n_D^{20} = 1.4863$; $d_4^{20} = 1.1316$; IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1676 cm^{-1} , bande déplacée dans le chloroforme; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 2.28 ppm (s).

Réaction de méthyl-2 cyclohexanone. Nous obtenons un mélange de deux énoxyétains isomères (7.4 g, Rdt. 74%):

méthyl-3 cyclohexène-1 oxytributylétain-2



méthyl-2 cyclohexène-1 oxytributylétain-1

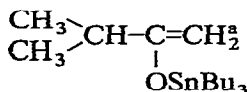


Éb. (0.1 mmHg) 120°; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1640 et 1668 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 4.23 ppm.

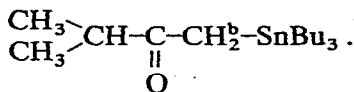
L'évaluation des pourcentages relatifs des deux isomères a été effectuée par RMN sur les acétates d'énols obtenus à partir des énoxyétains par traitement du mélange par le chlorure d'acétyle, ce qui ne modifie en rien la proportion relative des deux isomères¹².

Nous avons pu obtenir un mélange contenant 75% du produit cinétique en modifiant les conditions opératoires: on fait barboter la méthyl-2 cyclohexanone, vaporisée et entraînée par un courant d'argon dans de l'amine stannique portée à 140° et placée dans un Grignard muni d'une agitation, d'un réfrigérant à reflux et protégé de l'humidité par une colonne à chlorure de calcium. Le mélange est aussitôt traité par le chlorure d'acétyle et dosé par RMN.

Réaction de méthylisopropylcétone. On isole après distillation 5.6 g (Rdt. 60%) d'un mélange de deux produits méthyl-3 butène-1 oxytributylétain-2:

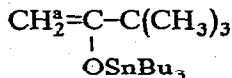


et méthyl-3 butanone-2 tributylétain-1:

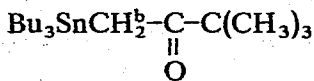


Éb. (0.2 mmHg) 108°; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1620 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1677 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 3.48 ppm (d); $\delta(\text{H}^b)$ 2.26 ppm (s). (Trouvé: C, 54.0; H, 9.17; Sn, 30.9. $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{OSn}$ calc.: C, 54.4; H, 9.6; Sn, 31.7%.)

Réaction de méthyltertiobutylcétone. La fraction Éb. (0.1 mmHg) 112° (5.8 g, Rdt. 60%) contient deux produits identifiés au diméthyl-3,3 butène-1 oxytributylétain-2:



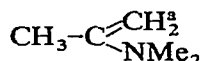
et au diméthyl-3,3 butanone-2 tributylétain-1:



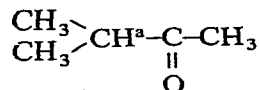
IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1620 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1665 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 3.45 ppm (d); $\delta(\text{H}^b)$ 2.54 ppm (s). (Trouvé: C, 55.38; H, 9.69; Sn, 30.43. $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{OSn}$ calc.: C, 55.52; H, 9.77; Sn, 30.60%.)

Réactions de l'acétone avec différentes amines stanniques

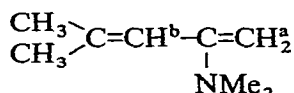
Réaction de $\text{Bu}_3\text{SnNMe}_2$. Par distillation, on isole, en particulier les trois produits suivants: (a) diméthylamino-2 propène-1 (0.4 g)



Éb. 88°; $n_D^{20} = 1.4453$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1625 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 2.78 ppm (d); (b), oxyde de mésityle (0.4 g)

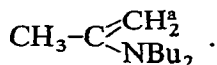


Éb. (30 mmHg) 50°; $n_D^{20} = 1.4440$; $d_4^{20} = 0.8578$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1605 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1675 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 6.16 ppm (s) et (c), diméthylamino-2 méthyl-4 pentadiène-1,3 (0.7 g)



Éb. (30 mmHg) 70°; $n_D^{20} = 1.4508$; IR: $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1610 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ 1620 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 3.83 ppm (d); $\delta(\text{H}^b)$ 5.75 ppm (s).

Réaction de $\text{Bu}_3\text{SnNBu}_2$. On obtient 4 g (Rdt. 94%) de dibutylamino-2 propène-1:



Éb. (10 mmHg) 60°; $n_D^{20} = 1.4493$; $d_4^{20} = 0.8082$; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1625 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{H}^a)$ 3.31 ppm (d). (Trouvé: C, 78.07; H, 13.68; N, 8.07; $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$ calc.: C, 78.1; H, 13.6; N, 8.3).

Réaction des $\text{Bu}_3\text{SnN(Ph)Et}$ et $\text{Bu}_3\text{SnNPh}_2$. Dans les deux cas, on obtient du propylène-2 tributylétain dont les caractéristiques sont précisées plus haut.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. Jones et M. F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 295.
- 2 E. W. Abel et J. P. Crow, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1361.
- 3 J. C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P 23.
- 4 J. C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) P 25.
- 5 R. Stradi, D. Pocar, P. Dalla Croce et G. Bianchetti, *Tetrahedron*, 24 (1968) 6735.
- 6 G. Bianchetti, D. Pocar, P. Dalla Croce, G. G. Gallo et A. Vigevani, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1637.
- 7 Y. Odic, Thèse, Bordeaux (1971).
- 8 M. Pereyre, B. Bellegarde, J. Mendelsohn et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 97.
- 9 M. Riviere-Baudet et J. Satgé, *Recl. Trav. Chim. Phys. Pays-Bas*, 89 (1970) 1281.
- 10 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 235.
- 11 A. Duchene, Thèse, Bordeaux (1969).
- 12 M. Pereyre et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1967) 1928.