

## AMIDES C-TRIBUTYLSTANNIQUES: SYNTHÈSE, PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE

A. ROUBINEAU et J.C. POMMIER

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 20 juillet 1975)

### Summary

Organotin amines react with *N,N*-dialkyl acetamides by abstraction of a proton in the  $\alpha$  position of the amido group and splitting of the tin–nitrogen bond, followed by a nucleophilic attack of the carbanion on the metal.

This reaction leads to the formation of  $\alpha$ -tributyltin *N,N*-dialkyl acetamides which are much less reactive towards protic species than  $\alpha$ -keto and  $\alpha$ -esteric organotin compounds. A structural study with different techniques (IR, NMR, Mössbauer) shows that they do not seem to be associated by coordination, a property which can be the explanation for their peculiar chemical behaviour.

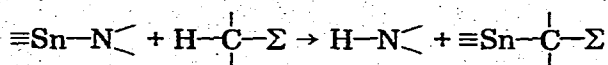
### Résumé

Les *N,N*-dialkylacétamides réagissent avec les amines stanniques  $R_3SnNR'_2$  avec arrachement d'un proton en  $\alpha$  du groupement amide et coupure de la liaison étain–azote consécutive à l'attaque nucléophile du carbanion sur le métal. Cette réaction conduit à la formation d'amides C-stanniques dont la réactivité diffère considérablement de celle de leurs homologues cétones et esters  $\alpha$ -stanniques. Les études physicochimiques que nous avons effectuées (IR, RMN, Mössbauer) montrent que contrairement à ces derniers composés, les amides C-tributylstanniques ne semblent pas être associés, ce qui pourrait expliquer leurs propriétés chimiques particulières.

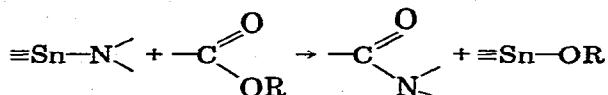
### Introduction

Les réactions de protolyse des amines stanniques sont connues pour intervenir facilement avec des dérivés tels que l'eau [1], les alcools [2] ou même des amines [3] avec lesquelles un processus équilibré s'établit, ce qui permet d'utiliser cette réaction à des fins préparatives.

Par contre, les substitutions d'hydrogènes activés portés par le carbone en  $\alpha$  de fonctions attractrices d'électrons sont bien moins connues.



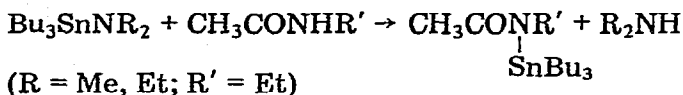
Dans cette catégorie, on peut ranger des réactions avec l'acétonitrile [1], le nitrométhane [1] ou bien encore la formation d'énoxyétains à partir d'amines stanniques et de cétones encombrées [4]. La fonction ester ne peut être utilisée à cette fin car les amines stanniques conduisent à un échange fonctionnel avec formation d'amides organiques [5].



Nous nous sommes, pour notre part, intéressés aux amides puisque ceux-ci ne pouvant pas donner d'échanges fonctionnels, la seule réaction possible se situe au niveau des CH en  $\alpha$  de la fonction amide. L'examen de ce système pouvait donc nous renseigner sur la possibilité ou non d'arrachement d'hydrogène en  $\alpha$  d'une telle fonction.

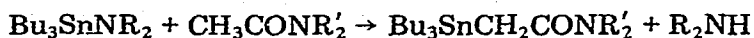
### Résultats expérimentaux

Nous avons tout d'abord vérifié que l'utilisation d'amides *N,N*-disubstitués était nécessaire dans la mesure où les amides *N*-monosubstitués peuvent conduire à une transamination donc précéder toute réaction de substitution:



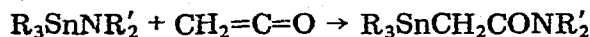
(R = Me, Et; R' = Et)

Avec des acétamides *N,N*-disubstitués, dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées (mélange amide/amine stannique en quantités stœchiométriques, chauffage 3 h à 150°C sous vide réduit afin d'éliminer en continu l'amine formée), nous avons effectivement obtenu la substitution et la formation de *N,N*-dialkyltributylstannylacétamides:



(R = Me, Et; R' = Me, Et, Bu)

Ces composés ne sont pas entièrement nouveaux puisque certains avaient déjà été synthétisés par Lutsenko [6] et par Lappert [7] en faisant réagir des amines stanniques sur le cétène:



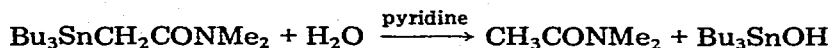
Par contre, aucune indication de la réactivité des amides *C*-stanniques n'est donnée dans la littérature. Pourtant, dès leur préparation, il était possible de soupçonner l'intervention de phénomènes inhabituels.

On sait, en effet, que les cétones et esters  $\alpha$ -stanniques possèdent une réactivité très élevée et qu'en particulier, ils sont très sensibles à l'humidité [8].

Dans notre cas, nous avons pu observer que les amides  $\alpha$ -stanniques ne sont pas sensibles à une exposition à l'air ambiant. Cette remarque nous a alors incité à examiner quelques aspects de la réactivité de ces amides et nous avons choisi pour cela le  $N,N$ -diméthyltributylstannylacétamide  $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CONMe}_2$ .

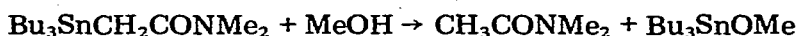
#### Réactivité vis-à-vis de l'eau

L'hydrolyse par le mélange  $\text{H}_2\text{O}$ /pyridine (50/50) n'est totale qu'après un reflux de 10 h. Ce comportement avait déjà été observé en série germaniée [9] et siliciée [8].



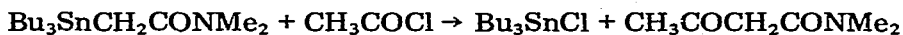
#### Réactivité vis-à-vis du méthanol

La réaction est lente. Il faut 6 h au reflux du méthanol seul ou 24 h au reflux d'un mélange méthanol/pyridine (50/50) pour arriver à réaction totale.



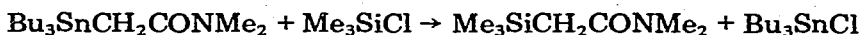
#### Réactivité vis-à-vis du chlorure d'acétyle

La réaction est exothermique et rapide. On isole quantitativement du chlorure de tributylétain et du  $N,N$ -diméthylacétylacétamide, Eb.  $67^\circ\text{C}/10$  mmHg;  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$  1.99 (s),  $\delta(\text{CH}_2)$  2.24 (s),  $\delta(\text{Me})$  2.83 et 2.98 ppm



#### Réactivité vis-à-vis du triméthylchlorosilane

La réaction, exothermique, conduit à l'amide siliciée avec un bon rendement (90%), Eb.  $80^\circ\text{C}/30$  mmHg;  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1625\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  1.89 (s),  $\delta(\text{Me})$  2.78 et 2.93 ppm (2s)



La faible réactivité des amines  $\alpha$ -stanniques vis-à-vis de l'eau et du méthanol, contraste avec ce que l'on connaît des composés carbonylés  $\alpha$ -stanniques. Nous nous sommes alors intéressés à la structure des amides  $\alpha$ -stanniques et ceci au moyen de diverses techniques physicochimiques afin de déterminer s'il existait un lien entre leur structure et leur réactivité.

En effet, pour les cétones et esters  $\alpha$ -stanniques, une association par coordination a été rendue responsable de leur réactivité accrue [10]. Lorsque cette association n'intervient pas, comme pour les nitriles  $\alpha$ -stanniques par exemple, la réactivité redevient normale [11].

La complexation modifiant considérablement les propriétés physicochimiques des composés correspondants, nous avons alors cherché à examiner les propriétés physiques des amides  $\alpha$ -stanniques afin de voir si ces particularités se retrouvaient avec ces composés.

## Propriétés physicochimiques

### Spectrographie infrarouge

D'une manière générale, les composés de l'étain  $\alpha$ -fonctionnels subissent un abaissement de fréquence en infrarouge [12] qu'il existe ou non une coordination intramoléculaire.

Dans notre cas, on observe un abaissement de fréquence d'environ  $25\text{ cm}^{-1}$  par rapport à l'amide de départ. Cet écart est de l'ordre de grandeur de celui observé pour les esters mais ne peut être dans l'absolu une preuve de coordination intramoléculaire.

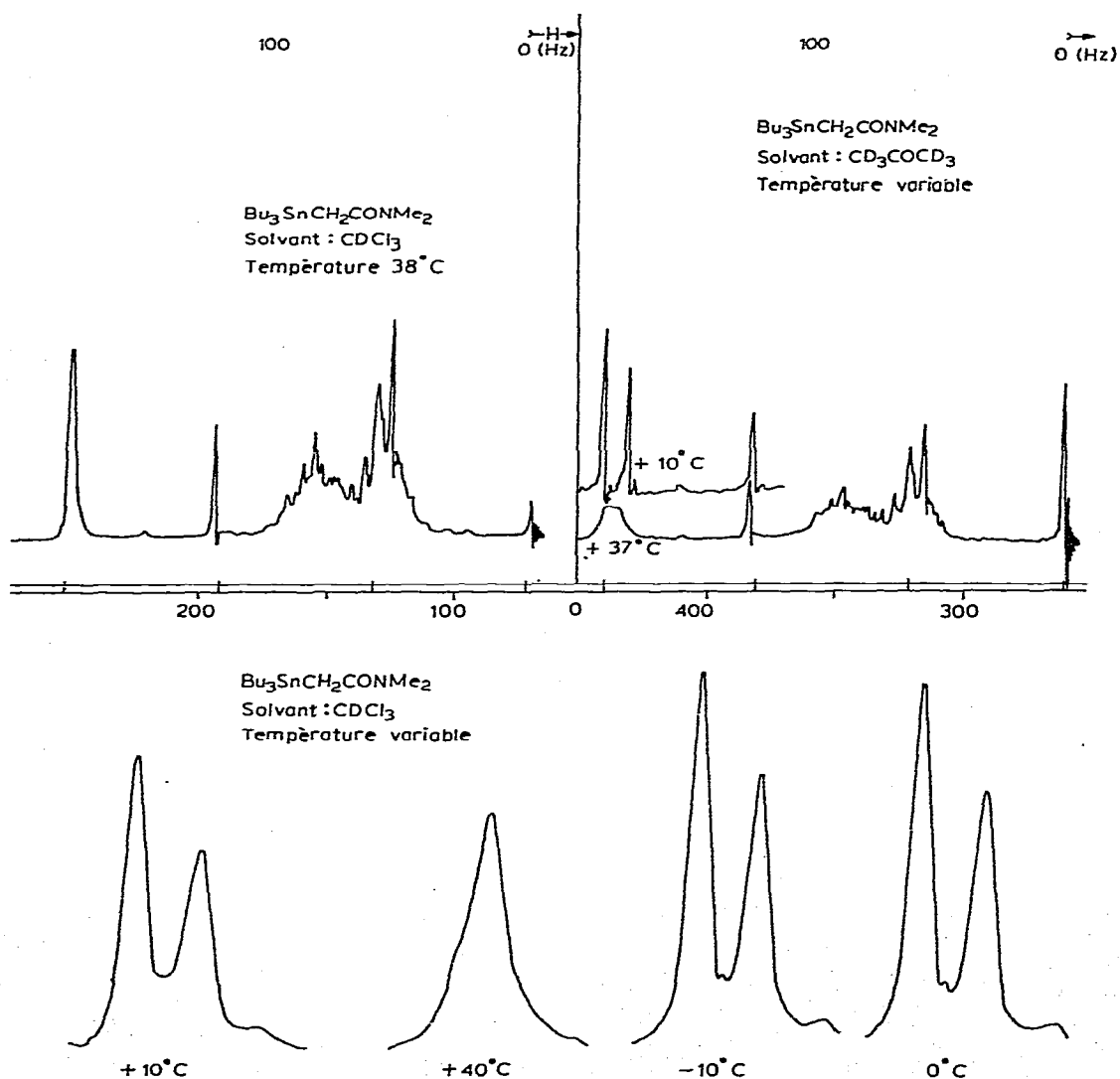


Fig. 1. Effets de solvant et de température sur le spectre RMN du  $^1\text{H}$  de  $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CONMe}_2$ .

### RMN du $^1\text{H}$ et du $^{13}\text{C}$

Généralement, les amides *N,N*-diméthylés présentent une inéquivalence des protons des groupes méthyles liés à l'azote du fait que la conjugaison entre l'azote et le carbonyle entraîne la coplanéité de la molécule.

Avec le *N,N*-diméthylacétamide, on observe deux singulets ( $\delta$  2.70 et 2.98 ppm). Par contre, le *N,N*-diméthyltributylstannylacétamide ne présente, en produit pur et à  $38^\circ\text{C}$ , qu'un massif à aspect de singulet ( $\delta$  2.90 ppm). Ceci pourrait effectivement provenir d'une coordination intramoléculaire grâce à laquelle, le groupe aminé pourrait retrouver sa libre rotation et conduire à l'observation d'un signal unique en RMN. Ce phénomène a été observé avec les amides germaniés [9].

Cependant, la largeur du massif ainsi que la possibilité de coalescence fortuite nous ont amenés à rechercher des preuves plus convaincantes. On sait, en effet, que le degré de substitution de l'atome de carbone des amides influe très largement sur la température de coalescence [13].

Nous avons alors effectué deux types d'expériences: effet de solvant et effet de température.

A température ordinaire dans  $\text{CCl}_4$ , aucune modification n'apparaît alors que dans  $\text{CDCl}_3$ , le signal s'affine tout en conservant l'aspect d'un singulet; par contre, dans l'acétone- $d_6$ , le signal s'élargit sans toutefois se dédoubler.

En faisant varier la température entre  $-60^\circ\text{C}$  et  $+40^\circ\text{C}$ , on s'aperçoit que dès  $+10^\circ\text{C}$  la coalescence est complète (Fig. 1), ce qui permet de penser que le signal unique observé à  $38^\circ\text{C}$  (température de la mesure) provient de l'existence d'une faible énergie dans la barrière de rotation du groupe aminé.

Il était possible de s'assurer de la non équivalence éventuelle des carbones des groupes méthyles liés à l'azote. En effet, la RMN du  $^{13}\text{C}$  permet de discerner

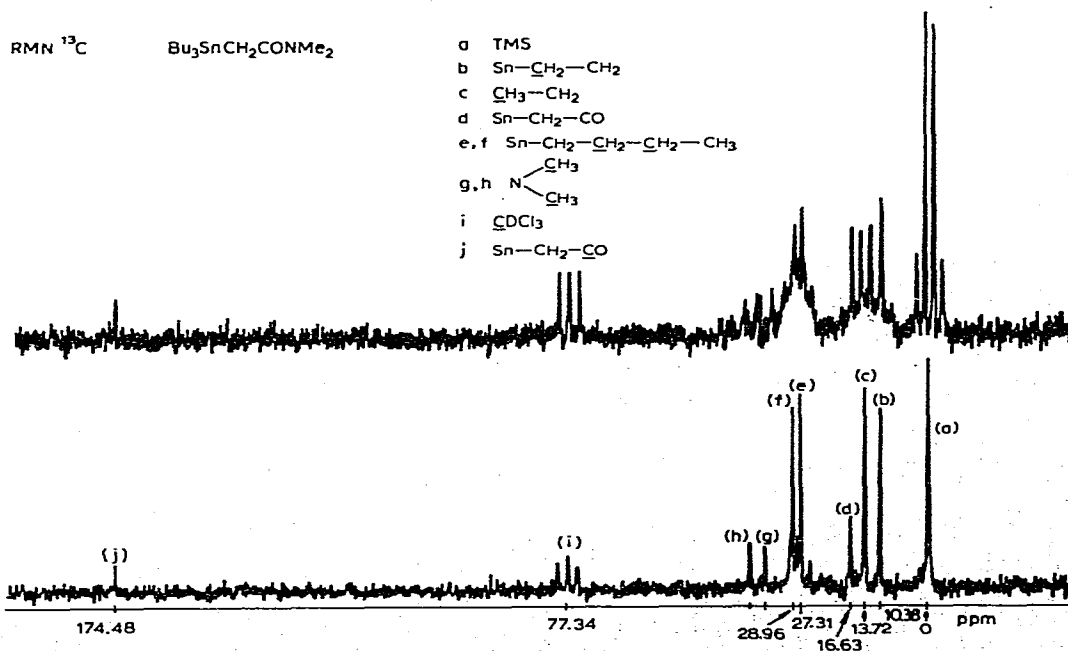


Fig. 2. Spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  de  $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CONMe}_2$ . A, découplage total; B, off resonance.

très facilement deux carbones non équivalents. C'est effectivement ce qui se produit et on note un écart d'environ 4 ppm entre les deux signaux (les attributions ont pu être effectuées par la technique "d'off resonance") (Fig. 2) [22].

Ceci est en défaveur d'une association intramoléculaire. Afin de le préciser, nous nous sommes intéressés à des techniques physicochimiques très sensibles à l'environnement électronique de l'étain lui-même et permettant de s'assurer de l'état d'hybridation de celui-ci. Il s'agit de la spectroscopie Mössbauer et de la RMN du  $^{119}\text{Sn}$ .

### Spectroscopie Mössbauer

Les coordinations intramoléculaires sont particulièrement bien détectées au moyen de ce type de spectroscopie. En effet, une association se traduit par une dissymétrie des charges et conduit à l'apparition d'un couplage quadrupolaire important. C'est le cas par exemple de  $\text{Me}_3\text{SnCH}_2\text{COCH}_3$  [14] pour lequel on relève un déplacement chimique  $\delta$  1.23  $\text{mm s}^{-1}$  et un couplage quadrupolaire  $\Delta$  2.08  $\text{mm s}^{-1}$ .

Les mesures effectuées à 78 K sur deux amides  $\alpha$ -stanniques ont permis de constater l'absence de couplage quadrupolaire et d'observer des déplacements chimiques ( $\delta$  1.42 et 1.43  $\text{mm s}^{-1}$ ) comparables avec ceux obtenus pour des composés stanniques tétraalkylés ( $\text{Bu}_4\text{Sn}$   $\delta$  1.35  $\text{mm s}^{-1}$ ). Ceci semble donc indiquer que les amides  $\alpha$ -stanniques ne sont pas associés.

### RMN du $^{119}\text{Sn}$ (Fig. 3)

L'appareillage utilisé nous a permis une observation directe de l'étain en RMN. Le calibrage a été effectué avec  $\text{Me}_4\text{Sn}$  comme référence ( $\delta = 0$ ) et  $\text{Bu}_2\text{Sn}$ -

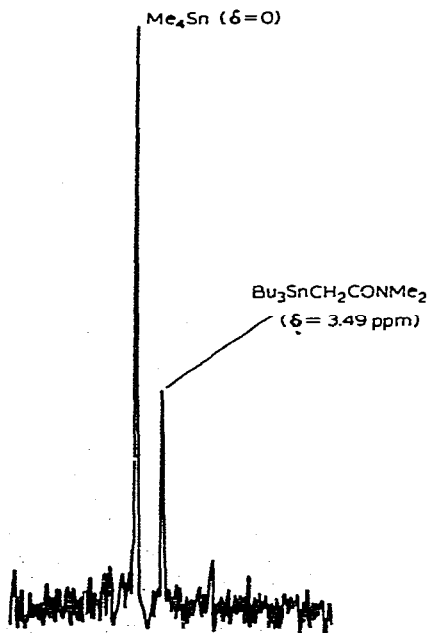


Fig. 3. Spectre RMN du  $^{119}\text{Sn}$  (solvant  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Sn}$  référence interne, température ambiante).

(OMe)<sub>2</sub> dont l'association intramoléculaire [15] entraîne un déplacement chimique important ( $\delta$  160 ppm) [16].

L'expérience réalisée nous a permis de montrer que le déplacement chimique de l'étain de l'amide Bu<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>CONMe<sub>2</sub> est très voisin de celui de Me<sub>4</sub>Sn ( $\delta$  3.49 ppm). Ceci indique qu'aucune charge importante ne vient sur l'étain, ce qui exclut toute possibilité d'association intra- ou intermoléculaire. Ce résultat est toutefois en contradiction avec celui observé par Tupciauskas [17] avec Et<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>CONMe<sub>2</sub> par la méthode de double résonance, cette différence pouvant peut-être provenir de la nature des groupes liés à l'étain.

## Conclusion

Les amines stanniques sont susceptibles d'arracher un proton sur le carbone en  $\alpha$  d'une fonction amide, pour conduire, après coupure de la liaison Sn—N, à des *N,N*-dialkyltributylstannylacétamides.

Ces composés présentent vis-à-vis des réactifs protiques un comportement tout à fait différent de celui des cétones et esters  $\alpha$ -stanniques: alors que ceux-ci sont immédiatement scindés par l'eau et les alcools, les amides  $\alpha$ -stanniques ne réagissent que lentement et après un temps de reflux important. Compte tenu de ce que l'on sait de l'origine de la réactivité des cétones et esters  $\alpha$ -stanniques à savoir, l'existence d'une coordination intramoléculaire, nous avons effectué une étude physicochimique des amides stanniques, afin de déterminer si ce facteur intervenait ou non. Les arguments que nous avons rassemblés semblent montrer que le groupe amide est libre de toute association. Ceci pouvant expliquer la faible réactivité relative de la liaison Sn—C.

## Partie expérimentale

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer 457. Les spectres de RMN du <sup>1</sup>H ont été enregistrés sur spectromètre Varian A 60 A ou Perkin—Elmer 12, ces deux appareils fonctionnant à 60 MHz.

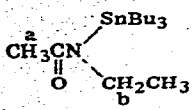
Pour l'étude RMN du <sup>13</sup>C, nous avons utilisé un appareil Bruker WP 60 fonctionnant à 15.03 MHz, alors que l'étude RMN du <sup>119</sup>Sn a été réalisée avec un appareil Bruker WH 90 fonctionnant à une fréquence de 33.54 MHz.

TABLEAU 1

REACTIONS D'AMINES STANNIQUES AVEC DES AMIDES ORGANIQUES

Amide	Amine stannique	Produit de réaction	Eb. (°C/mmHg)	Rdt. (%)
CH <sub>3</sub> CONHEt	Bu <sub>3</sub> SnNMe <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CON(Et)SnBu <sub>3</sub>	124/0.1	74
CH <sub>3</sub> CONHEt	Bu <sub>3</sub> SnNEt <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CON(Et)SnBu <sub>3</sub>		72
CH <sub>3</sub> CONMe <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnNMe <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CONMe <sub>2</sub>	120/0.1	60
CH <sub>3</sub> CONMe <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnNEt <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CONMe <sub>2</sub>		56
CH <sub>3</sub> CONEt <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnNMe <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CONEt <sub>2</sub>	125/0.1	55
CH <sub>3</sub> CONEt <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnNEt <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CONEt <sub>2</sub>		50
CH <sub>3</sub> CONBu <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnNMe <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CONBu <sub>2</sub>	137/0.1	50
CH <sub>3</sub> CONBu <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnNEt <sub>2</sub>	Bu <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CONBu <sub>2</sub>		45

TABLEAU 2  
 CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES AMIDES STANNIQUES

Amides stanniques	$\nu(\text{C=O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN du $^1\text{H}$ (ppm)
	1580	$\delta_a = 1.93$ (s) $\delta_b = 3.16$ (q)
$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CONMe}_2$	1620	$\delta_a = 1.91$ (s) $\delta_b = 2.90$ (s)
$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	1610	$\delta_a = 1.90$ (s) $\delta_b = 3.24$ (q)
$\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CON}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_2$	1610	$\delta_a = 1.90$ (s) $\delta_b = 3.17$ (t)

L'étude par spectroscopie Mössbauer a été réalisée dans le Laboratoire du Professeur Maire à l'Université de Provence (Marseille). Le dispositif expérimental utilisé associe une source d'étain-119 sous forme de  $\text{BaSnO}_3$  dont le mouvement est commandé par un ensemble transducteur électromagnétique MUT-2, générateur de mouvement MD-2 et générateur d'onde MFG-2 de marque Elron et un analyseur multicanaux de type SA 40 de marque Intertechnique. Pour chaque mesure la température du Cryostat contenant l'échantillon est maintenue à 78 K.

Les acétamides utilisés ont été généralement synthétisés à partir de chlorure d'acétyle ou d'anhydride acétique et d'une amine primaire ou secondaire selon les cas [18-20]. Seul le *N,N*-diméthylacétamide a été préparé selon une méthode différente mise au point par Coppinger à partir d'anhydride acétique et de diméthylformamide [21].

Les caractéristiques physicochimiques des acétamides obtenus sont conformes à celles rapportées dans la littérature.

Toutes nos réactions ont porté sur des quantités équimoléculaires d'amine stannique et d'amide organique sans solvant. Le mélange réactionnel est placé dans un appareillage à distiller (ballon, colonne 3 spires, récepteur). On chauffe le ballon à  $150^\circ\text{C}$ , tout en tirant sous vide au moyen d'une trompe à eau (vide réduit  $\approx 300$  mmHg) pendant 4 h puis on distille. Les rendements ainsi que les températures d'ébullition des produits obtenus sont mentionnés dans le Tableau 1.

Les caractéristiques physicochimiques (infrarouge, RMN) sont rassemblées dans le Tableau 2.

## Bibliographie

- 1 K. Jones et M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 295.
- 2 E. Amberger, M.R. Kula et J. Lorberth, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 3 (1974) 138.
- 3 K. Jones et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1944.
- 4 J.C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 101.



- 5 G. Chandra, T.A. George et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. C*, (1969) 2565.
- 6 S.V. Ponomarev, Z.M. Lisina et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 1818; *Chem. Abstr.*, 66 (1967) 55564.
- 7 T.A. George, K. Jones et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2157.
- 8 A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko et S.V. Ponomarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 124 (1959) 1073.
- 9 J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10 (1968) 4093.
- 10 A.N. Nesmeyanov et M.I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.*, 25 (1955) 41.
- 11 G. Colin, Thèse, Bordeaux, 1967.
- 12 M. Pérèyre, G. Colin et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8 (1968) 3358.
- 13 W.E. Stewart et T.H. Siddal, *Chem. Rev.*, 70 (1970) 517.
- 14 V.V. Krapov, V.I. Gol'dawskii, A.K. Prokofiev, Y. Rochev et R.G. Fostyanovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1968) 1261; *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 96850.
- 15 J. Mendelsohn, J.C. Pommier et J. Valade, *C.R. Acad. Sci.*, 263 (1966) 921.
- 16 (a) P.J. Smith, R.F.M. White et L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 40 (1972) 341; (b) P.J. Smith et L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 11.
- 17 A.P. Tupciaukas, N.M. Sergeev et Yu.A. Ustynyuk, *Org. Magn. Res.*, 3 (1971) 655.
- 18 G.F. D'Alelio et E.E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 109 et 111.
- 19 E.K. Harvill, R.H. Herbst, E.C. Schreimer et C.W. Roberts, *J. Org. Chem.*, 15 (1950) 662.
- 20 J.L.E. Erickson, *Ber. B*, 59 (1926) 2665.
- 21 G.H. Coppinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1372.
- 22 G.C. Levy et G.L. Nelson, *Carbon-13 nuclear magnetic resonance for organic chemists*, John Wiley and Sons, New York, 1972, 9.