

SYNTHESE AMBIDOSELECTIVE D'ENAMINES ET D'IMINES SILICIEES

MICHEL FOURTINON, BERNARD DE JESO et JEAN-CLAUDE POMMIER

*Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain associé au C.N.R.S.,
 Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)*

(Reçu le 31 décembre 1979)

Summary

Trimethylchlorosilane reacts with organotin imines or enamines leading mainly (or only) to the corresponding silicon enamine. In contrast, the silylation of lithium or magnesium iminates gives only the isomeric imine when the nitrogen is hindered by bulky groups (i-Pr, t-Bu).

The study of the N–Si \rightleftharpoons C–Si equilibration shows clearly that in both cases the isomer obtained is the kinetic product of each reaction.

These results show that a proper choice of both the metal associated with the iminate and of the iminate itself allows the formation of each isomer in a pure state.

Résumé

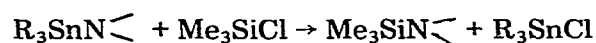
La réaction du triméthylchlorosilane avec des énamines ou des imines stanniques conduit à une transmétallation donnant préférentiellement (ou uniquement) l'énamine siliciée. La silylation directe des sels de lithium ou de magnésium conduit, quant à elle, à la formation univoque d'imine siliciée lorsque l'azote est porteur de groupements volumineux (i-Pr, t-Bu).

L'étude de l'équilibration N–Si \rightleftharpoons C–Si montre que dans les deux cas, les produits obtenus sont les produits cinétiques des réactions correspondantes.

Le choix du métal associé au sel d'imine permet donc l'obtention, lorsque l'azote est encombré, de l'un ou l'autre des isomères à l'état pur.

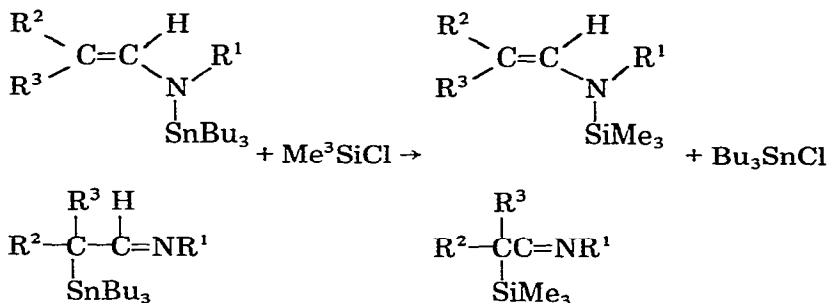
Introduction

Il a déjà été montré que les amines stanniques conduisent très facilement à une transmétallation par action du chlorotriméthylsilane [1]:



Ayant mis au point la préparation d'énamines stanniques, et nécessitant leurs homologues siliciés pour d'autres études, nous avons envisagé la préparation de ces composés par le biais d'une réaction d'échange entre le dérivé stannique et le chlorotriméthylsilane.

Les résultats développés ci-dessous montrent que l'échange s'effectue facilement, conduisant à l'énamine siliciée quelquefois accompagnée de son isomère imine:



En réalité, ces composés peuvent être obtenus directement à partir du sel magnésien [2] ou lithien [3] de l'imine correspondante. Or, les énamines stanniques s'obtenant également par cette voie, on pourrait se poser la question de l'intérêt de ce mode de formation alors qu'il nécessite l'adjonction d'une étape supplémentaire pour obtenir les dérivés siliciés.

En fait, nous verrons que l'intérêt majeur réside dans le fait que les pourcentages relatifs d'énamine et d'imine siliciées obtenues par les deux voies sont souvent fondamentalement différents surtout lorsque l'azote porte un substituant volumineux.

Ce comportement est très opposé à celui que l'on rencontre dans le même couple d'isomères métallotropiques, par exemple énoxyétains/cétones stanniques [4] ou énamines/imines stanniques [5], pour lesquels, du fait d'une équilibration rapide, quelque soit le mode de préparation, le pourcentage relatif des deux isomères obtenu est pratiquement toujours identique.

Une telle observation implique: que l'équilibre imine/énamine silicié est long à s'établir, et que, au moins, l'un des deux modes de formation conduit à un produit cinétique.

L'étude de ces deux aspects constituera l'objet de cette note.

Résultats et discussion

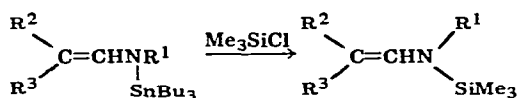
Silylation à partir d'énamines stanniques

A partir du produit stannique, l'échange étain-silicium intervient dans tous les cas, mais les conditions expérimentales sont différentes selon la structure du composé initial: lorsque l'énamine stannique provient du sel d'une imine d'aldéhyde linéaire, la réaction avec Me_3SiCl est rapide et exothermique. Par contre, lorsque l'aldéhyde initial est ramifié, la réaction est plus lente et il est nécessaire de chauffer quelques heures à 60°C (Tableau 1).

Il est important de remarquer que la composition du mélange imine/énamine stannique ne préjuge en rien celle du mélange correspondant des produits siliciés obtenus.

TABLEAU 1

RESULTATS DE LA SILYLATION DES IMINES ENAMINES STANNIQUES



R ²	R ³	R ¹	Enamine/ imine stannique (%)	Enamine/ imine siliciée (%)	Conditions		Rdt. (%)
					T (°C)	Temps (h)	
Me	Me	Et	80/20	90/10	0	1	50
Me	Me	i-Bu	72/28	80/20	60	10	60
Me	Me	i-Pr	30/70	85/15	60	10	55
Et	Et	i-Bu	85/15	75/25	60	10	50
Me	H	i-Bu	40/60	100/0	60	1	81
Me	H	i-Pr	4/96	100/0	60	1	85
Me	H	t-Bu	0/100	100/0	60	10	50
C ₅ H ₁₁	H	Et	80/20	100/0	0	1	87

Séparation des isomères siliciés par distillation

Il existait deux indices dans la littérature pouvant étayer la première hypothèse selon laquelle l'équilibre imine/énamine siliciées est long à établir. Tout d'abord, au cours d'une synthèse, Corey [6] utilisant une imine siliciée, la récupère intacte après lavage à l'eau. Connaissant la sensibilité à l'eau de tous les composés à liaison Si-N, et des énamines siliciées en particulier, ceci indique que, au moins dans ce cas, l'équilibre imine/énamine ne s'établit pas facilement. D'autre part, des auteurs russes [2], abandonnant un mélange contenant une forte proportion d'imine siliciée pendant trois mois en présence de bromotriméthylsilane, retrouvent ensuite essentiellement l'énamine siliciée correspondante, ce qui témoigne une isomérisation très lente.

Compte-tenu de ces différentes observations, il apparaissait comme possible de séparer, dans certains cas, les deux isomères par distillation, ou tout au moins, d'enrichir le mélange en un de ses deux composants. Ceci correspond effectivement à ce que nous avons pu réaliser.

Dans le cas où R¹ = i-Bu, R² = R³ = Me *, partant d'un mélange 85/15 d'imine/énamine, une distillation avec une colonne à bande tournante conduit à l'obtention d'une fraction Eb. 106°C/48 mmHg contenant 97% d'imine. De même, dans le cas où R¹ = i-Pr et R² = R³ = Me, à partir d'un mélange énamine/imine 80/20, on peut obtenir une fraction Eb. = 86°C/47 mmHg, composée de 96% d'énamine siliciée.

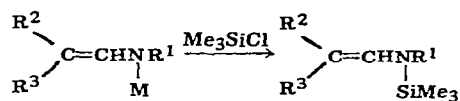
Le succès de cette séparation, confirmant donc la lenteur de l'établissement de l'équilibre imine/énamine siliciée, va nous permettre, par la suite, d'étudier, dans tous les cas, la réactivité comparée des deux isomères.

Produits cinétiques des différentes transmétallations

Du fait de la stabilité relative des deux isomères, rien ne s'oppose donc à

* Pour la signification de R¹, R², R³, cf. légende des tableaux.

TABLEAU 2
 PRODUITS CINÉTIQUES DES TRANSMÉTALLATIONS



(M = Li, MgCl, SnBu₃)

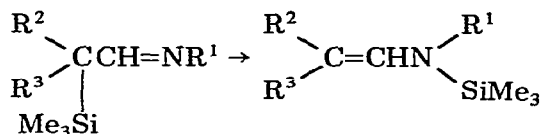
R ¹	R ²	R ³	Enamine/imine siliciée (%)	
			à partir du sel (Mg) ou (Li)	à partir du stannique
Me	Me	Me	94/6 (Mg)	
Et	Me	Me	79/21 (Mg)	90/10
Pr	Me	Me	77/23 (Mg)	
i-Bu	Me	Me	15/85 (Mg)	80/20
i-Pr	Me	Me	0/100 (Mg)	85/15
t-Bu	Me	Me	0/100 (Mg)	
i-Bu	Me	H	18/82 (Li)	100/0
i-Pr	Me	H	0/100 (Li)	100/0
t-Bu	Me	H	0/100 (Li)	100/0

l'éventuelle observation de produits cinétiques au cours des différents modes de préparation.

Produit cinétique de la silylation à partir des sels d'imines magnésiens ou lithiens. L'examen du Tableau 2 dans lequel nous avons rapporté une comparaison des divers pourcentages imine/énamine obtenus par les deux voies, montre bien, comme nous l'avons indiqué plus haut, la nature divergente des orientations vers la N- ou la C-silylation. Il est par ailleurs remarquable que l'importance de cette divergence soit une fonction directe de l'encombrement stérique de l'azote: plus celui-ci porte un groupe volumineux et plus la voie magnésienne ou lithienne conduit à l'imine (et, dans ce cas là, la voie stannique donne uniquement l'énamine).

La première question était donc de savoir laquelle des deux formes était thermodynamiquement favorisée. Pour cela, il était nécessaire de trouver des conditions isomérisantes pour ces produits.

Partant d'une imine majoritaire, par chauffage en produit pur ou en présence de 10% de Bu₃SnCl, ou en solvant, on assiste à une isomérisation lente, suivie par RMN, tendant vers une structure énamine très majoritaire (Tableau 3).

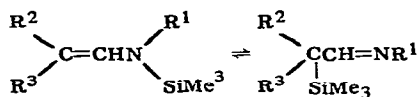


L'énamine étant thermodynamiquement plus stable, on peut dès lors conclure que l'obtention de l'imine siliciée correspond à celle du produit cinétique de la silylation.

Produit cinétique de la silylation à partir de l'énamine stannique. Pour déterminer si l'énamine siliciée constitue le produit cinétique de cette réaction, il

TABLEAU 3

RESULTATS DE L'EQUILIBRATION



R ¹	R ²	R ³	N-Si/C-Si (% initial)	N-Si/C-Si (% obtenu)	Conditions
i-Bu	Me	H	18/82	90/10	96 h; 150°C; Bu ₃ SnCl
i-Pr	Me	H	0/100	90/10	90 h; 150°C; Bu ₃ SnCl
t-Bu	Me	H	0/100	77/23	260 h; 150°C; Bu ₃ SnCl
i-Pr	Me	H	0/100	90/10	15 h; 170°C; undécane
i-Bu	Me	H	0/100	90/10	88 h; 170°C; undécane

fallait, comme précédemment, se placer dans des conditions isomérisantes et observer l'apparition de l'imine.

Cependant, le problème est ici plus délicat que dans le cas précédent, dans la mesure où cette réaction fournit essentiellement l'énamine qui est également le produit thermodynamiquement favorisé, l'isomérisation de l'énamine ne pouvant donc conduire qu'à de faibles variations des pourcentages. Par ailleurs, la distillation est forcément effectuée en présence du Bu₃SnCl formé en cours de réaction, or, nous avons vu que ce composé favorise l'isomérisation.

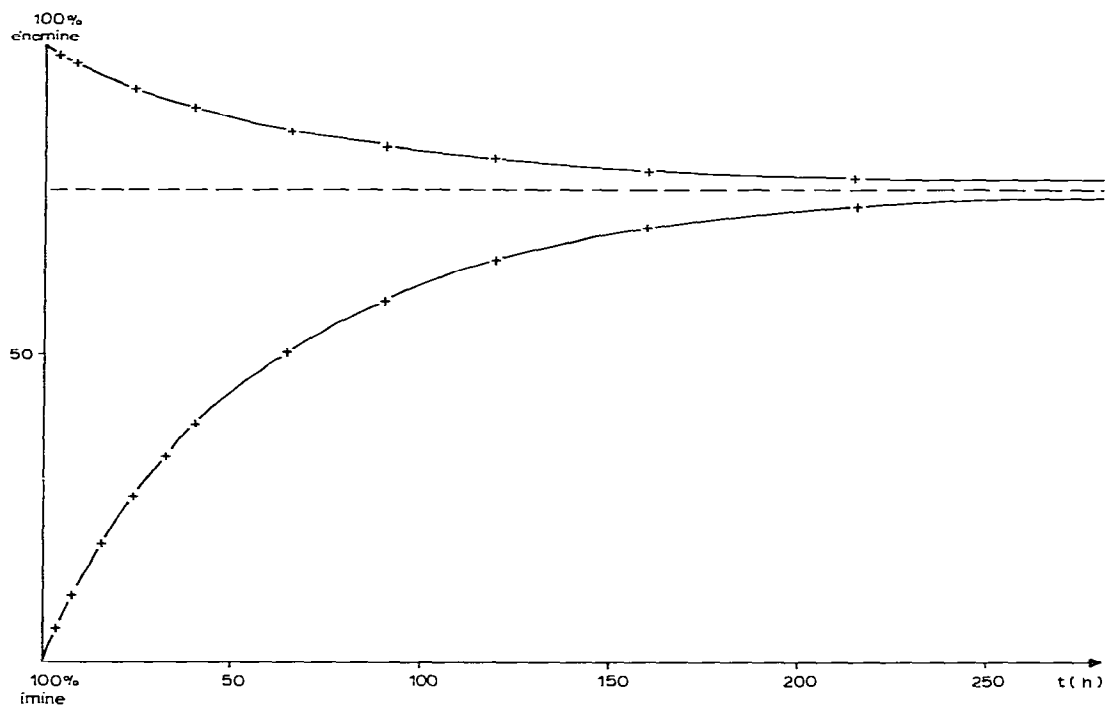
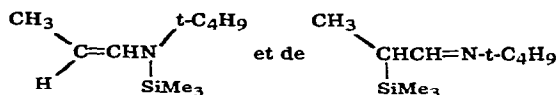


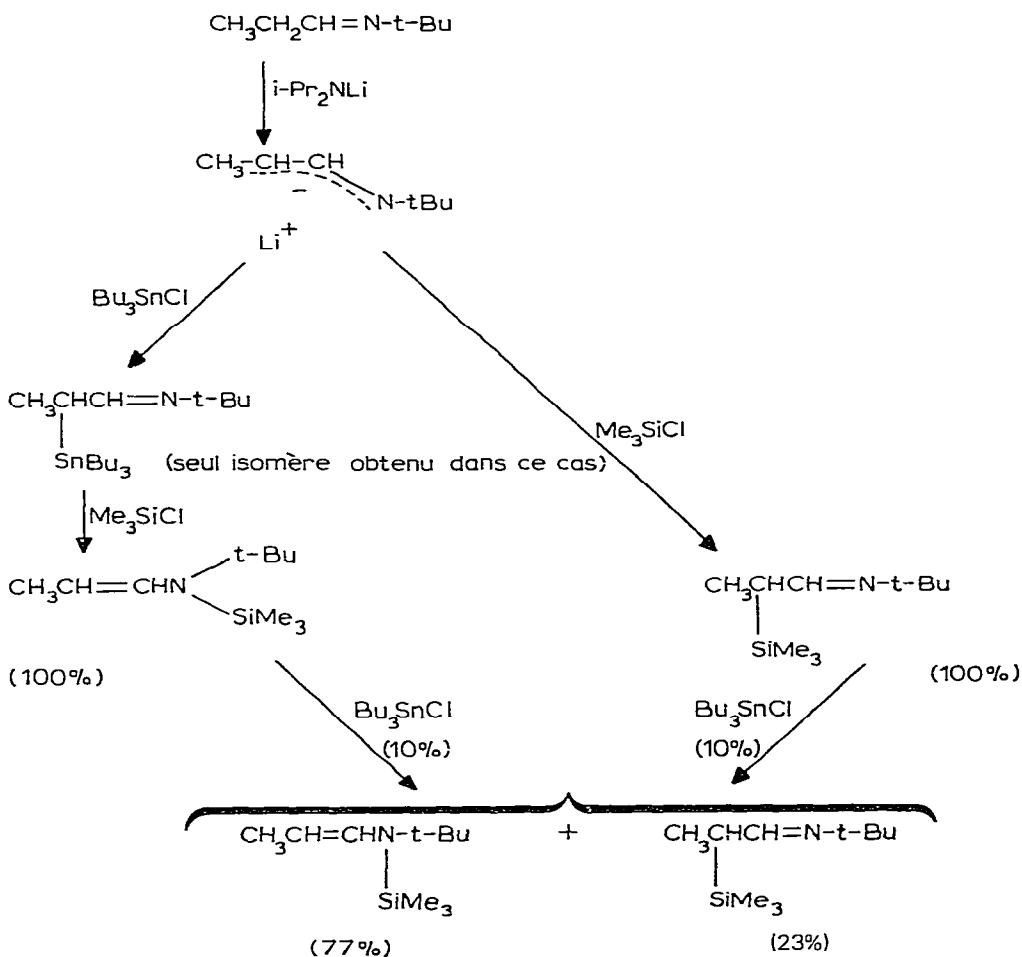
Fig. 1. Isomérisations séparées de:

(150°C, 10% Bu₃SnCl)

Le seul exemple à propos duquel nous pouvions envisager cette étude, était celui où $R^1 = t\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$, pour lequel nous avons observé une isomérisation lente de l'imine, semblant tendre vers une composition limite contenant encore une proportion d'imine appréciable et donc facilement mesurable par RMN.

Sachant obtenir l'énamine pure par voie stannique, et l'imine pure par voie lithienne, nous avons placé les deux isomères dans des conditions isomérisantes (150°C , 10% Bu_3SnCl). On observe (Fig. 1), que les deux produits tendent séparément vers un mélange possédant la même composition (N—Si/C—Si 77/23) (Schéma 1).

SCHEMA 1



Cette expérience montre que, au moins dans ce cas, l'énamine siliciée est le produit cinétique de la silylation à partir des stanniques.

Discussion

La régiosélectivité des réactions est évidemment liée à leurs mécanismes intimes dont nous nous proposons d'effectuer par la suite une étude plus complète. Mais, on peut déjà penser que la tendance à la N-silylation par voie stannique et à la C-silylation par voie lithienne ou magnésienne se semble pas être le résultat ni d'un contrôle de charge, ni d'un contrôle orbitalaire qui auraient conduit à des résultats inverses de ceux observés.

Compte-tenu de l'influence de l'encombrement autour de l'azote, il apparaît que l'hypothèse d'un contrôle stérique soit plus vraisemblable. En effet, on peut admettre la séquence d'encombrement suivante: $\text{Li, Mg} < \text{SiMe}_3 < \text{SnBu}_3$, et si l'on compare les deux possibilités d'approche du chlorotriméthylsilane d'une molécule possédant un groupe R^1 encombrant sur l'azote:



on constate que si M est petit (Li, Mg), l'attaque sur le carbone est moins défavorisée que celle sur l'azote, et que l'inverse peut être retenu dans la mesure où M est volumineux (SnBu_3).

Conclusion

Les résultats que nous avons rapportés montrent que lorsque l'azote est encombré, la silylation d'un sel d'imine peut conduire d'une manière univoque, soit à l'énamine, soit à l'imine siliciée selon le métal utilisé pour la transmétallation.

Or, il semble que les deux isomères ne possèdent pas la même réactivité: alors que les énamines siliciées sont extrêmement sensibles à toute trace d'humidité, on peut relever dans la littérature l'exemple, que nous avons vérifié, du lavage à l'eau d'une imine siliciée sans dégradation apparente de celle-ci.

L'avantage de pouvoir choisir l'isomère de départ à volonté pourrait donc permettre d'utiliser le silicium soit comme groupe protecteur (imine), soit comme intermédiaire réactionnel (énamine). Nos travaux actuels vont tendre à vérifier cette hypothèse et à l'exploiter s'il y a lieu,

Partie expérimentale

Les spectres infrarouge des composés liquides purs ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer type 457.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Perkin—Elmer R12.

Les résultats de l'analyse centésimale sont en bon accord avec les structures proposées.

Préparation des énamines stanniques

Ces composés ont été préparés selon des méthodes que nous avons déjà rapportées [7].

TABLEAU 4
 CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES IMINES ET ENAMINES SILICIEES

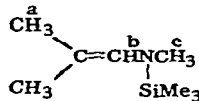
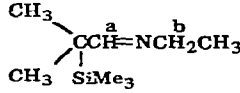
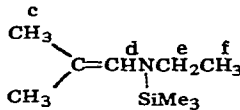
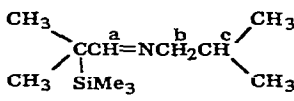
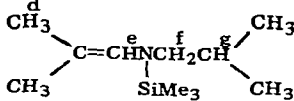
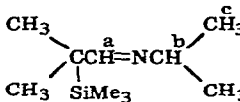
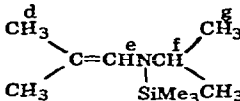
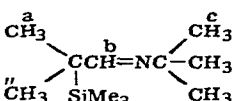
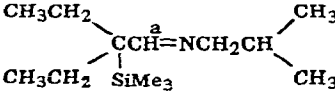
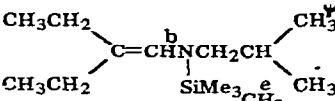
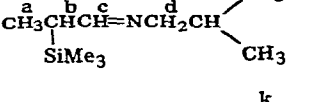
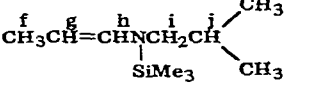
Imines, énamines	Eb. (°C/30 mmHg)	IR (cm ⁻¹)	RMN ^a δ (ppm), J (Hz)
	58		δ _a 1.57, δ _b 5.5, δ _c 2.46, J _{bc} 1.2
		ν(CN) 1656	δ _a 7.4, δ _b 3.25
	60-67		
		ν(CC) 1672	δ _c 1.55, δ _d 5.4, δ _e 2.7, J _{ef} 6.6
	98	ν(CN) 1656	δ _a 7.5, δ _b 3.2, J _{bc} 6.2
	86	ν(CC) 1675	δ _e 5.3, δ _f 2.6, J _{de} 1.2, J _{fg} 6
	79	ν(CN) 1645	δ _a 7.5, δ _b 3.18, J _{bc} 6
	70	ν(CC) 1660	δ _d 1.6, δ _e 5.5, δ _f 3.25, δ _g 0.9, J _{de} 1.33, J _{fg} 5.8
	81		δ _a 1.1, δ _b 7.5, δ _c 1.15
		ν(CN) 1650	δ _a 7.6
	130		
		ν(CC) 1670	δ _b 5.3
	87	ν(CN) 1650	δ _a 1.1, δ _b 1.75, δ _c 7.5, δ _d 3.0, δ _e 0.9, J _{bc} 4.6, J _{cd} 1.2
	86	ν(CC) 1655	δ _f 1.5, δ _g 4.15, δ _h 5.75, J _{gh} 12.8, J _{fh} 1.3, J _{ij} 6.5, J _{jk} 6, δ _i 2.55, δ _j 1.8, δ _k 0.8, J _{fg} 6

TABLEAU 4 (continué)

Imines, énamines	Eb. (°C/30 mmHg)	IR (cm ⁻¹)	RMN ^a δ (ppm), J (Hz)
$\begin{array}{c} \text{e} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}^{\text{a}}\text{CH}^{\text{b}}=\text{NCH}^{\text{d}} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	69	ν(CN) 1649	δ _a 1.1, δ _b 1.75, δ _c 7.55, δ _d 3.12, δ _e 1.05
$\begin{array}{c} \text{i} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}^{\text{f}}=\text{CH}^{\text{g}}-\text{N}^{\text{h}}\text{CH}^{\text{j}} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	69	ν(CC) 1657	δ _f 1.3, δ _g 4.4, δ _h 5.7, δ _i 3.2, δ _j 1, J _{fg} 5.6, J _{gh} 13.2, J _{fh} 1.3, J _{ij} 6.3
$\begin{array}{c} \text{d} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}^{\text{a}}\text{CH}^{\text{b}}=\text{NC}-\text{CH}_3^{\text{c}} \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	76	ν(CN) 1647	δ _a 1.1, δ _b 1.7, δ _c 7.55, δ _d 1.1, J _{bc} 5
$\begin{array}{c} \text{h} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}^{\text{e}}=\text{CH}^{\text{f}}-\text{N}^{\text{g}}\text{C}-\text{CH}_3^{\text{i}} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	80	ν(CC) 1658	δ _e 1.45, δ _f 4.76, δ _g 5.6, δ _h 1, J _{ef} 5.3, J _{fg} 12.8, J _{eg} 1.3
$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \quad \text{c} \quad \text{d} \quad \text{e} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHNCH}_2\text{CH}_3 \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	136–139	ν(CC) 1650	δ _b 4.2, δ _c 5.7, δ _d 2.8, J _{ab} 6.6, J _{bc} 13, J _{ac} 0.9, J _{de} 6.5

^a Les spectres de RMN ont été enregistrés en phase pure. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm en prenant le groupe Si(CH₃)₃ de l'imine comme référence interne (δ = 0). Nous avons vérifié que le déplacement chimique de ce groupe est peu différent de celui du TMS (écart de ± 0.05 ppm).

Préparation des imines et énamines siliciées

Par voie lithienne ou magnésienne. Elles ont été préparées à partir des sels magnésiens d'imines selon Lutsenko [2] et des sels lithiens par Popowski [3].

Transmétallation étain/silicium. A 25 mmol du mélange imine/énamine stannique, on additionne goutte à goutte, en agitant et sous argon, un léger excès de Me₃SiCl (30 mmol) à la température et pendant le temps indiqués dans le Tableau 1.

On peut suivre l'avancement de la réaction par RMN du proton.

A la fin de la transmétallation, on évapore sous pression réduite le chlorotriméthylsilane n'ayant pas réagi et on distille directement le produit silicié obtenu.

Etude de l'isomérisation. Les isomérisations ont été effectuées en tube RMN plongeant directement dans un bain d'huile thermostaté, aussi bien pour les produits purs que dilués.

Nous avons vérifié que la mise à la température ambiante du tube arrête l'isomérisation et que celle-ci reprend ensuite en remettant le tube dans les conditions isomérisantes.

Caractéristiques physicochimiques des composés synthétisés.

Nous avons rapporté les divers résultats dans le Tableau 4.

Bibliographie

- 1 T.A. George et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 992.
- 2 I. Yu Belavin, N.A. Fedoseeva, Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 44 (1974) 569.
- 3 E. Popowski, *Z. Chem.*, 15 (1975) 275; 17 (1977) 341.
- 4 I.F. Lutsenko, Yu.I. Baukov et I.Yu. Belavin, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 359.
- 5 B. de Jeso et J.C. Pommier, résultats non publiés.
- 6 E.J. Corey, D. Enders et M.G. Bock, *Tetrahedron Lett.* (1976) 7.
- 7 J.M. Brocas, B. de Jeso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 217; B.de Jeso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) C1.