

Preliminary communication

OBTENTION D'ENAMINES PAR REACTION D'AMINES STANNIQUES SUR DES ÉNOXYÉTAINS

JEAN-MARIE BROCAS et JEAN-CLAUDE POMMIER

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

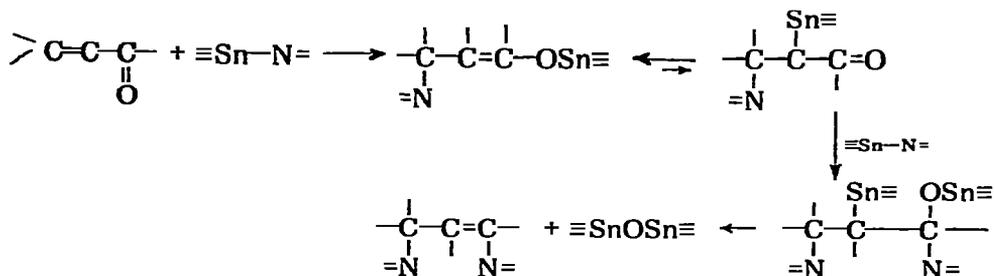
(Reçu le 14 avril 1975)

Summary

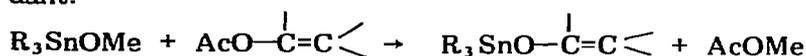
Organotin amines react with enoxytin compounds, presumably on the C-form of the metallotropic equilibrium, leading to the formation of enamines. Among the factors governing the reaction, the steric hindrance of both the tin amines and the stannic carbonyl compounds seems to be the most important.

Les dérivés stanniques énoxylés dérivant d'aldéhydes ou de cétones sont connus pour exister sous deux formes métallotropiques O- et C-stanniques [1,2] dont on a pu montrer qu'elles sont en équilibre. De ce fait, ils possèdent une réactivité apparentée à celle des ions énolates, et nombreux sont les exemples de réaction faisant appel à cette propriété [3-7]. Par contre, la réactivité de la forme cétonique de cet équilibre n'a pu être jusqu'ici abordée, compte-tenu de la fragilité très importante des énoxyétains, la plupart des réactifs susceptibles de donner une réaction avec le carbonyle réagissent plus facilement sur la forme énoxylée, l'équilibre étant constamment déplacé vers cet isomère.

Or, au cours de l'étude de réactions d'amines stanniques sur des dérivés carbonylés conjugués [8], nous avons été amenés à supposer que certains produits observés (des énediamines) pouvaient provenir d'une deuxième réaction d'addition d'amine stannique sur un énoxyétain formé au cours d'une réaction d'addition 1-4 initiale, la deuxième réaction ne pouvant s'effectuer que sur la forme C-stannique de l'énoxyétain (nous avons vérifié qu'aucune addition n'intervenait sur des éthers vinyliques).



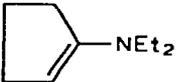
C'est ainsi qu'afin de posséder des informations supplémentaires sur ce possible schéma réactionnel, nous avons envisagé l'étude de la réactivité des amines stanniques avec divers énoxyétains simples dérivant de la réaction de transestérification entre le méthoxytributylétain et l'ester d'énol correspondant:



Dans ce cas, la réaction d'amines stanniques sur ces énoxyétains devait donc conduire à la formation d'énamines. Mais compte-tenu de nos expériences antérieures dans ce domaine [9], on pouvait s'attendre à ce que seuls certains énoxyétains et certaines amines stanniques conduisent à cette réaction. On sait, en effet, [9], que l'addition d'amines stanniques sur les dérivés carbonylés est très sensible à l'effet stérique.

TABLEAU 1

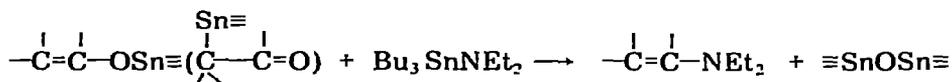
REACTIONS DE Bu_3SnNEt_2 AVEC DIVERS ENOXYETAINS DERIVES D'ALDEHYDES ET DE CETONES (150 °C, 2 h).

Énoxyétain dérivé du:	C-Sn/O-Sn (%)	Produits finaux	Rat. ^a (%)
Butanal	< 5/95	$C_2H_5-CH=CH-NEt_2$	94
Pentanal	< 5/95	$C_3H_7-CH=CH-NEt_2$	61.5
Heptanal	< 5/95	$C_5H_{11}-CH=CH-NEt_2$	65.5
Isobutanal	< 5/95	$CH_3-C=CH-NEt_2$	16
Phénylacétaldéhyde	< 5/95	$Ph-CH=CH-NEt_2$	45
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_6H_5-CH-CHO \end{array}$	< 5/95		0
Cyclopentanone	57/43		31.5
Cyclohexanone	< 5/95		0
Acétone	>95/5	$CH_2=C-NEt_2$ $ $ CH_3	53
Diéthylcétone	30/70		0
Acétophénone	78/22		0

^aCes rendements rapportés dans le Tableau concernent des produits distillés et dont les caractéristiques sont conformes à celles de la littérature.

Résultats

Nous avons effectué les réactions toujours dans les mêmes conditions (150 °C, 2 h, sous atmosphère inerte, puis distillation) afin de pouvoir comparer les résultats. Ceux-ci montrent que lorsque l'amine et l'énoxyétain réagissent, ils forment effectivement une énamine (Cf. Tableau 1) mais que ce processus n'intervient que lorsque différents facteurs sont réunis, que nous tenterons ensuite d'analyser:



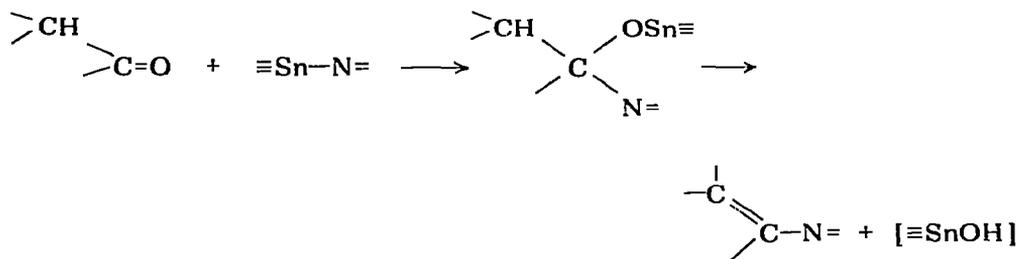
Avec les énoxyétains dérivés d'aldéhydes linéaires, on obtient des rendements élevés en énamine, ceux-ci devenant par contre beaucoup plus faibles dans le cas d'aldéhydes ramifiés ou aromatiques (dans des conditions expérimentales identiques).

En ce qui concerne les cétones, seuls l'acétone et la cyclopentanone conduisent à la formation de l'énamine attendue.

Dans les cas où la réaction ne s'accomplit pas, les produits de départ sont récupérés inchangés par distillation.

Discussion

Dans le cas général des réactions des aldéhydes et cétones avec les amines stanniques [9], des énamines ne sont obtenues que si un produit d'addition peut se former dans une étape intermédiaire.



Dans le cas contraire, la réaction s'oriente vers la formation d'un énoxyétain, par substitution d'un hydrogène sur le carbone en α du carbonyle.

Si l'on suit un raisonnement identique dans notre cas particulier, il faut supposer que l'énamine ne pourra être obtenue que si deux conditions sont réunies: (1) que la forme C-stannique de l'énoxyétain ne soit pas trop défavorisée thermodynamiquement (concentration en forme C-stannique à l'équilibre); (2) que cette même forme C-stannique ne soit pas trop encombrée de manière à ce que l'addition de l'amine stannique puisse s'effectuer.

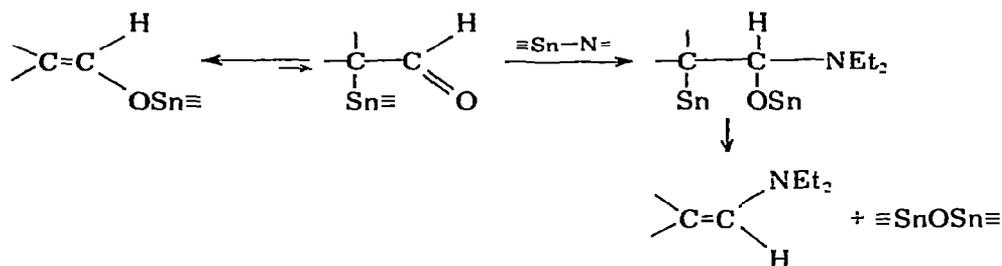
Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec cette hypothèse:

Parmi les énoxyétains dérivant des cétones, seuls ceux réunissant les deux conditions précédentes, conduisent à l'énamine correspondante (acétone et cyclopentanone). Les énoxyétains de la diéthylcétone et de l'acétophénone

bien qu'existant respectivement pour 30% et 78%, sous forme *C*-stannique, ne conduisent pas à l'énamine. Ceci est logique, dans la mesure où une seule des conditions est remplie: en effet, les cétones elles-mêmes ne conduisent déjà pas aux énamines par réaction avec l'amine stannique correspondante, du fait de l'encombrement du carbonyle.

L'intervention fondamentale de l'effet stérique peut être également illustré par le fait que, alors que la tributylstannylacétone conduit à 53% d'énamine avec le diéthylaminotributylétain, par contre, avec le dibutylaminotributylétain, on obtient à côté de l'énamine correspondante (35.5%), l'amine organique libre Bu_2NH (19.4%) provenant d'une substitution de l'hydrogène en α de la cétone stannique.

En ce qui concerne les aldéhydes, la réaction des énoxyétains correspondants avec l'amine stannique conduit toujours aux énamines. Ceci peut être expliqué par le fait que le produit d'addition sur la forme *C*-stannique, peut s'effectuer dans tous les cas, sans difficulté et que, bien que la forme *C*-stannique ne soit pas en général décelable par RMN, l'équilibre est constamment déplacé vers l'énamine:



Signalons qu'une hypothèse du même type avait été proposée pour des réactions analogues des dérivés énoxylés de l'antimoine [10].

Bibliographie

- 1 M. Pereyre, B. Bellegarde, J. Mendelsohn et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1969) 97.
- 2 I.F. Lutsenko, Yu. I. Baukov et I.Yu. Belavin, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 359.
- 3 Yu. I. Baukov, G.S. Burlachenko et I.K. Lutsenko, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 478.
- 4 B. Bellegarde, Thèse d'Etat, Bordeaux 1969.
- 5 Y. Odie et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 269 (1969) 469.
- 6 Y. Odie et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 270 (1970) 100.
- 7 P.A. Tardella, *Tetrahedron Lett.*, 14 (1969) 1117.
- 8 J.M. Brocas et J.C. Pommier, 1st Int. Symp. Org. Chem. Germanium, Tin and Lead, Marseille, 1974. J.M. Brocas et J.C. Pommier, 3 paraître.
- 9 J.C. Pommier et A. Roubineau, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 101.
- 10 V.L. Foss, N.M. Semenenko, N.M. Lorokin et I.F. Lutsenko, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 107.