

IMINES ET ENAMINES STANNIQUES

IV *. PROTOLYSE: SYNTHÈSE D'ENAMINES SECONDAIRES; STRUCTURE, ISOMERISATION, REACTIVITE VIS A VIS DE L'ACRYLONITRILE

BERNARD DE JESO et JEAN-CLAUDE POMMIER *

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 15 mars 1977)

Summary

The partial protolysis of organotin imines—enamines leads to organic secondary enamines, which we found to be stable in completely aprotic media.

Their structure was determined by IR and NMR methods, and their reactivity towards acrylonitrile studied. The results show a much greater reactivity for enamines, as compared to that of the corresponding imine tautomers.

Résumé

La protolyse partielle des imines—énamines stanniques conduit à la formation d'énamines carbonées secondaires qui restent stables en milieu rigoureusement aprotique.

Leur structure (IR, RMN) a ainsi pu être déterminée et leur réactivité vis à vis de l'acrylonitrile étudiée. Dans ce dernier cas, on observe une grande augmentation de la réactivité par rapport à celle des imines correspondantes tautomères.

Introduction

Nous avons précédemment publié la synthèse de diverses imines et énamines stanniques [1] ainsi que l'étude de leur structure [2]. Nous rapportons dans ce mémoire le premier aspect de la réactivité des aldimes stanniques, en l'occurrence vis à vis de réactifs protiques.

Comme tous les composés à liaison Sn—N, les dérivés sont très sensibles à l'action de ce type de réactifs pour conduire, comme nous le détaillerons plus

* Pour la partie III voir la réf. [2].

bas, à des énamines secondaires. L'aspect original consiste dans le fait que celles-ci restent stables dans le milieu stannique et peuvent même être extraites de ce milieu et obtenues à l'état pur. Leur isomérisation en imine s'effectue alors mais suffisamment lentement pour que leur caractérisation physicochimique, et l'étude de leur réactivité puissent être effectuées.

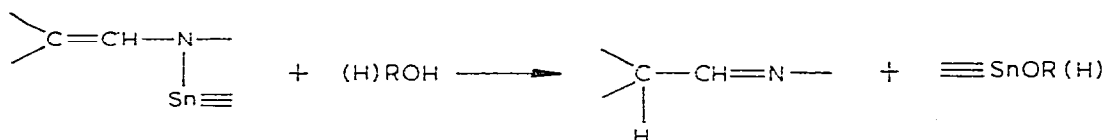
La réactivité des imines—énamines stanniques vis à vis de réactifs protiques devient alors particulièrement intéressante puisque dans ces conditions expérimentales, le produit cinétique de la réaction (l'énamine secondaire) peut être isolé, ce qui permet, pour la première fois, d'observer des énamines normalement instables et jusqu'alors en général inconnues, sauf cas particuliers [3].

Certaines énamines secondaires plus stables avaient pu être mises en évidence et les facteurs influençant la position de l'équilibre tautomère déterminés [4,5]. Cependant, les composés étudiés étaient assez particuliers, et, en ce qui nous concerne, nous nous sommes placés dans des cas où une stabilisation spéciale de la forme énamine ne pouvait être envisagée, ce qui confère un caractère de généralité à la méthode que nous rapportons.

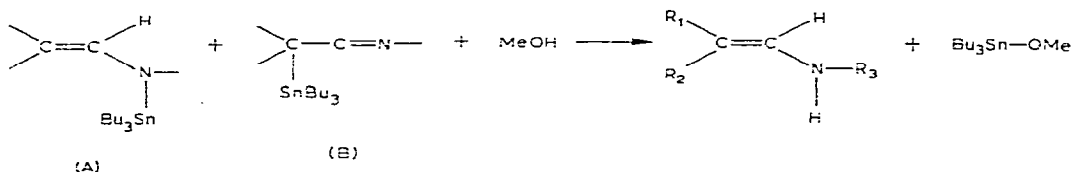
Résultats et discussion

I. Synthèse d'énamines secondaires

Les imines et énamines stanniques sont particulièrement sensibles à l'action des réactifs protiques: l'eau et les alcools utilisés en quantité stœchiométrique les transforment en imine et en oxyde ou alcoxyétain correspondant:



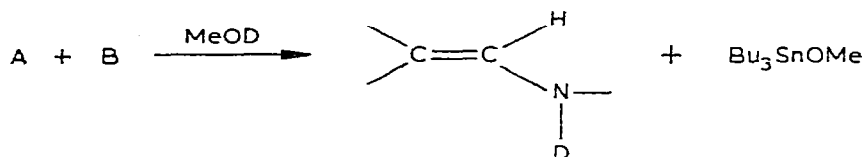
Par contre, si l'on opère en défaut de méthanol (cf. partie expérimentale) on n'isole plus directement l'imine, mais un composé auquel les spectrographies RMN du proton (Fig. 1) et IR permettent d'attribuer une structure d'énamine secondaire:



Les produits que nous avons obtenus par cette voie sont rassemblés dans le Tableau 1 avec leurs principales caractéristiques physicochimiques.

Une autre confirmation de leur structure peut être trouvée sans l'utilisation de méthanol deutérié qui permet de mettre en évidence une énamine *N*-deutériée ($\nu(\text{N}-\text{D}) : 2500 \text{ cm}^{-1}$)*.

* Une étude infrarouge plus complète de l'ensemble des énamines synthétisées confirme la structure proposée et sera publiée séparément afin de ne pas alourdir le présent exposé.



II. Etude de l'isomérisation des énamines secondaires

La tendance naturelle d'une énamine secondaire est de se transformer en imine: ayant préparé le produit le plus instable, nous avons eu la possibilité d'observer son évolution, pour l'instant qualitative, par RMN et IR et ce sont les résultats de cette étude que nous rapporterons maintenant.

En RMN, les deux formes sont très distinctes, ce qui permet de les doser sans difficulté, la variation la plus significative concernant les signaux des protons éthyléniques de l'énamine et de l'imine. De plus, on observe pour les dérivés I—IV la disparition des signaux dus aux groupes méthyles portés par la double liaison. Le proton lié à l'azote résonne vers 2 ppm, de ce fait il est masqué par d'autres signaux et seule l'intégration des différents massifs permet de le mettre en évidence (Fig. 1).

De cette manière, nous avons pu montrer qu'à la température de la sonde de l'appareil (37° C) et à une concentration d'environ 20% dans le CCl_4 , l'isomérisation est pratiquement complète au bout d'une heure. Par contre, à -80°C , l'énamine peut rester inchangée durant beaucoup plus longtemps (25% d'imine approximativement en 18 h).

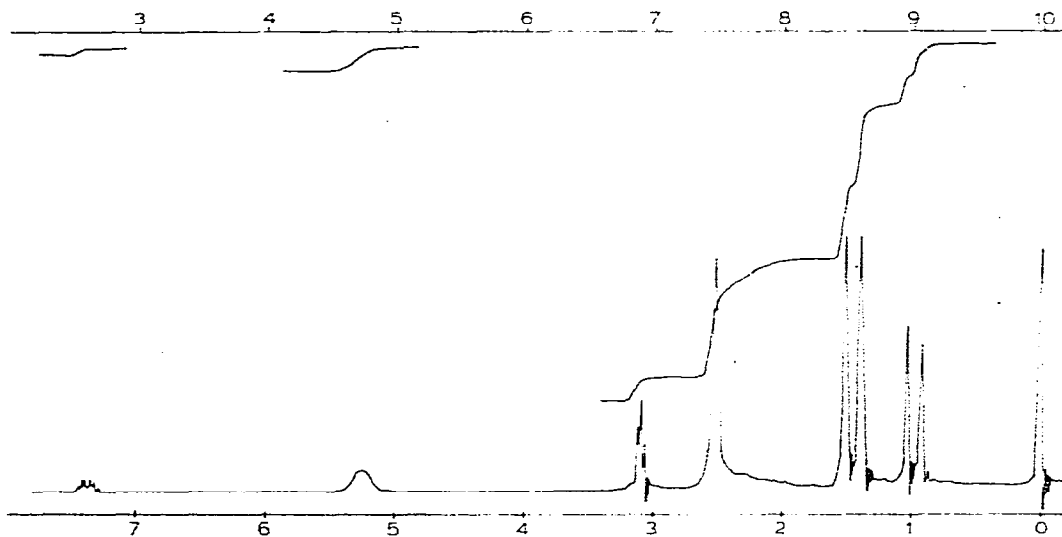
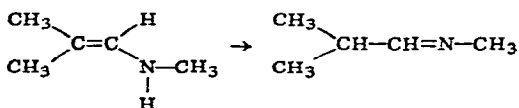


Fig. 1. Spectre RMN d'un mélange (70 : 30) d'énamine et d'imine en cours d'évolution:



Les valeurs des déplacements chimiques de l'énamine sont rapportés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
ENAMINES SECONDAIRES: IR ET RMN.

No	Structure	RMN δ (ppm), J (Hz) (CCl ₄)	IR ν (cm ⁻¹) Phase pure
Ia		δ_a 1.35–1.45 δ_b 5.25 δ_c 2.45 δ_d 2.5	ν (N–H) 3360 ν (C=C) 1675
Ib		δ_a 1.35–1.45 δ_b 5.3 δ_c 2.45	ν (N–D) 2500 ν (C=C) 1682
II		δ_a 1.45–1.55 δ_b 5.3 δ_c 2.3 δ_d 2.8 J _{dc} 7 δ_e 1.15	ν (N–H) 3360 ν (C=C) 1670
III		δ_a 1.4–1.5 δ_b 5.5 δ_c 2 δ_d 2.9 δ_e 0.9	ν (N–H) 3360 ν (C=C) 1670
IV		δ_a 1.3–1.4 δ_b 5.3 δ_c 1.5 δ_d 2.55 J _{df} 8 δ_e 0.8 J _{ef} 6 δ_f 1.5	ν (N–H) 3360 ν (C=C) 1672
V		δ_a 4.0–4.5 δ_b 5.65 et 5.9 δ_c 2.7	ν (NH) 3380
VI		δ_a 3.8–6.4 δ_b 5.3–6 δ_c 2.65	ν (NH) 3360

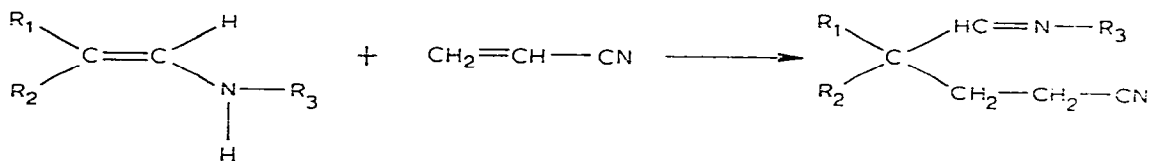
Les spectres infrarouges apportent également des indications: par exemple, dans le cas particulier du dérivé Ia, on constate la disparition des bandes ν (NH) et ν (C=C) (3360 et 1675 cm⁻¹), cette dernière étant remplacée par une absorption à 1677 cm⁻¹ attribuable à ν (C=N). De même, avec l'énamine deutériée Ib, on observe la disparition de la bande ν (N–D) (2500 cm⁻¹) et l'apparition d'une bande à 2200 cm⁻¹ attribuable à la bande ν (C–D).

III. Caractérisation chimique des énamines secondaires

Parmi les réactions des imines, nous avons recherché un mode d'action imputable à leur forme tautomère énamine (par exemple [6,7,8]) afin de déterminer si le fait de faire réagir directement cette dernière forme, permettrait d'observer

une accélération notable de la réaction. Parmi ces processus, notre choix s'est porté sur la réaction avec l'acrylonitrile.

Dans ce but, nous avons opposé ce dernier dérivé aux énamines secondaires, dans des conditions standard (cf. partie expérimentale): c'est alors que nous avons observé qu'à la température ambiante, en 1 heure, l'énamine s'additionne de façon exothermique:



La structure des adduits obtenus a été déterminée par spectrographies RMN et IR et microanalyse (Tableau 2).

TABLEAU 2

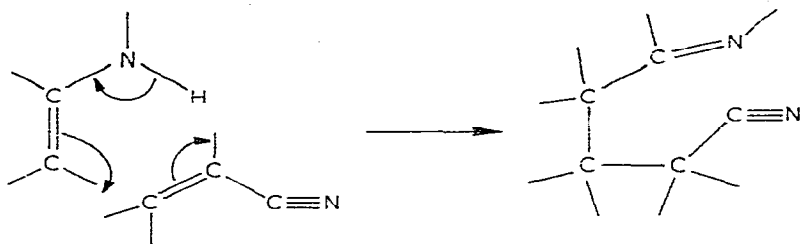
REACTION DES ENAMINES SECONDAIRES AVEC L'ACRYLONITRILE

No	Structure	Rdt. (%) ^a	RMN δ (ppm), J (Hz)	IR (cm ⁻¹)	Eb. (°C/mmHg)
VII		55	δ_a 1.05 δ_b 7.3 J_{bc} 5.5 δ_c 3.3 δ_d 1.15 J_{cd} 7.0 δ_e, δ_f 1.6-2.5	$\nu(C\equiv N=)$ 2260 $\nu(C=N=)$ 1670	50/0.1
VIII		40	δ_a 1.05 δ_b 7.35 δ_c 3.2 δ_d, δ_e 1.6-2.5	$\nu(C\equiv N=)$ 2260 $\nu(C=N=)$ 1675	50/0.1
IX		27	δ_a 1 δ_b 7.3 δ_c 3.3 δ_d 1.05 J_{cd} 6 δ_e, δ_f 1.5-2.4	$\nu(C\equiv N=)$ 2265 $\nu(C=N=)$ 1665	65/0.1
X		30	δ_a 7.4 δ_b 3.2	$\nu(C\equiv N=)$ 2260 $\nu(C=N=)$ 1670	45/0.1
XI		30	δ_a 7.3 δ_b 3.1	$\nu(C\equiv N=)$ 2260 $\nu(C=N=)$ 1670	55/0.1
XII		44	δ_c 7.45 J_{ac} 3.5 δ_d 3.2 J_{dc} 6.5 δ_e 1.05	$\nu(C\equiv N=)$ 2260 $\nu(C=N=)$ 1665	50/0.1

^a Pour le calcul du rendement, cf. partie expérimentale.

Notons, en particulier que les spectres RMN présentent de 1.6 à 2.4 ppm une structure AA'BB' caractéristique.

Un schéma réactionnel proposé par Pfau et Ribière [6] rend bien compte de la formation des énamines.



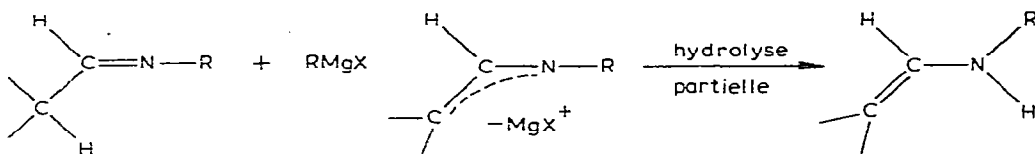
Nous avons vérifié que, dans les mêmes conditions, l'imine est inerte avec l'acrylonitrile. Pour que la réaction intervienne, il est nécessaire de chauffer 24 heures au reflux du benzène, et ce, dans les meilleurs cas, certaines imines ne conduisant même pas à la réaction attendue (cf. partie expérimentale).

Conclusion et perspectives

En conclusion, la protolyse partielle des imines-énamines stanniques permet d'obtenir des énamines secondaires restant stables dans le milieu réactionnel et évoluant plus ou moins lentement une fois extraites.

De cette manière il est possible d'obtenir des énamines normalement instables, d'étudier leur réactivité et de suivre la tautomérie imine-énamine par des techniques physicochimiques.

La réaction que nous rapportons ici semble donc particulièrement intéressante, mais le prolongement de cette étude montre que son intérêt peut être encore accru. En effet, la stabilité des énamines secondaires en présence de composés organostanniques n'est pas un cas particulier mais semble générale en milieu rigoureusement aprotique. En effet, nous avons pu montrer que l'hydrolyse partielle des imino-magnésiens conduit également à des énamines stables, pouvant, dans des conditions expérimentales précises, être extraites du mélange réactionnel.



De ce fait, parallèlement à l'examen de la réactivité des énamines stanniques, nous poursuivrons l'étude de cette dernière réaction, permettant un accès très simple à des énamines secondaires très variées.

Partie expérimentale

Synthèse des énamines secondaires

20 mmol d'imine-énamine stannique sont traitées lentement par 15 mmol de

méthanol absolu, à la température ambiante et sous argon *. La vinylamine obtenue est séparée du méthoxytributylétain par distillation sous 0.1 mmHg et condensée dans un piège à -80°C . Les spectres de RMN et IR sont enregistrés immédiatement après l'obtention du produit. L'échantillon est alors maintenu à 37°C jusqu'à disparition de l'énamine. Les rendements calculés à partir du méthanol utilisé sont de l'ordre de 90%.

Réaction des énamines secondaires

On ajoute 20 mmol d'acrylonitrile fraîchement distillé et 10 ml de benzène anhydre à l'énamine préparée comme précédemment. Le mélange est alors thermostaté à 20°C . Au bout d'une heure, on évapore le solvant puis on distille sous 0.1 mmHg. Le distillat recueilli contient parfois des oligomères de l'acrylonitrile, il est nécessaire de procéder à une seconde distillation. Les composés ainsi obtenus possèdent des caractéristiques physiques et microanalytiques correctes. Le rendement est calculé à partir du méthanol mis en jeu. Simultanément, on met en contact 20 mmol d'imine et 20 mmol d'acrylonitrile dans 10 ml de benzène anhydre. Après 24 h à température ambiante, on vérifie par RMN, l'absence d'adduit. Un chauffage au reflux du solvant pendant 24 h permet d'obtenir un iminonitrile identique au précédent. Dans les mêmes conditions, les imines linéaires ne conduisent pas à l'adduit attendu mais donnent une réaction d'autocondensation déjà signalée [8].

Bibliographie

- 1 J.M. Brocas, B. de Jeso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 217.
- 2 B. de Jeso, A. Marchand et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 177.
- 3 G. Ya Kondrat'eva et Yu.S. Dol'skaya, *Bull. Acad. Sci., USSR, Div. Chem. Sci.*, 9, (1967) 1958.
- 4 A. de Savignac et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4476.
- 5 A. de Savignac, M. Bon et A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3167.
- 6 M. Pfau et C. Ribiere, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2584.
- 7 G. Stork, A. Brizzolara, M. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 207.
- 8 R.W. Layer, *Chem. Rev.*, 63 (1963) 489.

* L'évolution de la réaction est suivie par RMN du proton.