

Preliminary communication

IMINES ET ENAMINES ORGANOSTANNIQUES

II*. UNE METHODE AMELIOREE DE PREPARATION

BERNARD DE JESO et JEAN-CLAUDE POMMIER

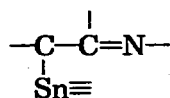
*Laboratoire de Chimie des composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S.,
 Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)*

(Reçu le 14 septembre 1976)

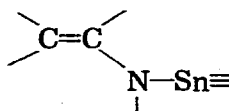
Summary

The iminolithium salts discussed react with tributylchlorotin leading, easily and in better yields than with previous methods, to the imino-enamino-tin metal-lotropic system.

Au cours d'une précédente publication [1], nous avons rapporté la préparation des premiers exemples de composés organostanniques dérivés des systèmes tautomères imine-enamine (A et B).



(A)



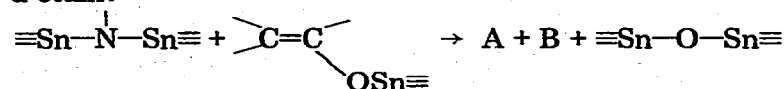
(B)

Notre intérêt pour ce type de composés réside dans le double aspect de l'étude de la métallotropie carbone-azote dans le cas de l'étain et de leur réactivité à la fois intrinsèque et en vue d'éventuelles applications en synthèse.

Cependant, afin d'atteindre ces objectifs, il était nécessaire que les voies d'accès soient les meilleures possibles surtout en ce qui concerne leur utilisation en tant que réactif.

Or, à ce point de vue, les deux méthodes que nous avons initialement proposées présentaient chacune de graves limitations:

La première synthèse qui consiste à faire réagir un stannazane sur un énolate d'étain:



(continued on p. C4)

TABEAU I

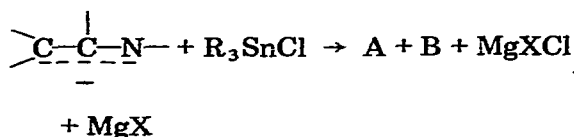
REACTION DE DERIVES LITHIES D'IMINES AVEC LE CHLORURE DE TRIBUTYLETAIN

Imine de départ	Produit final	Rendements relatifs	Eb. (°C/mmHg)	Rdt. (%)	RMN (δ (ppm), J (Hz))
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHNCH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ a b SnBu ₃	60			δ_a 3.8, δ_b 5.8, J _{ab} 11
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{N-C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{NCH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ cd e SnBu ₃	40	120/0.1	70	δ_d 7.6, J _{cd} 4.8, J _{de} 1.1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{N-cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHN-cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ SnBu ₃	0			
	$\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{N-cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ a b SnBu ₃	100	185/0.1	49	δ_b 7.8, J _{ab} 4.2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{N-cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CHNCH}_2\text{CH}_3$ a b SnBu ₃	76			δ_a 4.1, δ_b 5.9, J _{ab} 12.7

$C_2H_5CH_2CH=NC_2H_5$		118/0.1	31		δ_d 7.6, J_{cd} 4.5, J_{de} 1
$C_2H_5CHCH=NC_2H_5$	$\begin{array}{c} c \quad d \quad e \\ \\ C_2H_5CHCH=NC_2H_5 \\ \\ SnBu_3 \end{array}$	24			δ_b 5.8, δ_a 3.9, J_{ab} 12
$C_2H_5CH=CHNC_2H_5$	$\begin{array}{c} a \quad b \\ \\ C_2H_5CH=CHNC_2H_5 \\ \\ SnBu_3 \end{array}$	59			δ_d 7.6, J_{cd} 4.5, J_{de} 1
$C_2H_5CH_2CH=NC_2H_5$	$\begin{array}{c} c \quad d \quad e \\ \\ C_2H_5CH_2CH=NC_2H_5 \\ \\ SnBu_3 \end{array}$	47	125/0.1	74	
$n-C_6H_{11}CH=CHNC_2H_5$	$\begin{array}{c} a \quad b \\ \\ n-C_6H_{11}CH=CHNC_2H_5 \\ \\ SnBu_3 \end{array}$	62			δ_a 4, δ_b 5.9
$n-C_6H_{11}CH_2CH=NC_2H_5$	$\begin{array}{c} c \quad d \\ \\ n-C_6H_{11}CH_2CH=NC_2H_5 \\ \\ SnBu_3 \end{array}$	38	135/0.1	32	δ_d 7.5

présente le double inconvénient de nécessiter d'une part la préparation de matières premières relativement longues d'accès, et, d'autre part, de ne donner une réaction facile que dans le cas où l'énolate est stériquement peu encombré, ceci étant en relation directe avec le mécanisme de la réaction.

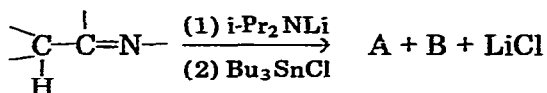
La seconde voie utilise la réaction d'un sel magnésien d'imine avec un halogénure de trialkylétain:



Dans ce cas, la mise en oeuvre est beaucoup plus facile, mais les rendements sont relativement faibles puisque le meilleur que nous ayons obtenu se situe aux alentours de 50%. Il est de plus à noter que cette méthode est limitée aux imines encombrées.

Dans cette communication, nous rapportons les résultats obtenus par utilisation d'un sel lithien d'amine, méthode qui présente le double avantage de la simplicité de mise en oeuvre et de l'obtention, dans certains cas, de rendements élevés en produits attendus, et pouvant aller jusqu'à 75%.

On sait que les imines qui présentent un hydrogène mobile en α de la fonction peuvent être métallées en particulier par les amidures de lithium, réaction à l'origine de beaucoup de méthodes d'alkylation. Nous avons observé que l'anion résonnant ainsi obtenu peut également réagir sur les halogénures d'étain, et dans les conditions expérimentales décrites ci-dessous, conduire à un mélange d'imine et d'énamine stanniques:



Le mode opératoire type est le suivant*: une solution étherée de méthyllithium (25 mmoles) est concentrée sous pression réduite puis diluée dans 25 cm³ de diméthoxyéthane (fraîchement distillé sur hydrure de lithium aluminium). Quelques milligrammes de triphénylméthane sont ajoutés à titre d'indicateur. La solution est alors refroidie à 0°C, traitée par 2.5 g (25 mmoles) de diisopropylamine et, l'addition terminée, l'agitation est maintenue pendant 10 minutes. On ajoute ensuite lentement 25 mmoles d'imine (préparée selon réf. 3), après quoi, on maintient la température et l'agitation jusqu'à ce que la coloration rouge ait disparu. On ajoute alors 25 mmoles de chlorure de tributylétain. Un précipité de chlorure de lithium apparaît immédiatement et, après avoir maintenue le milieu à 0°C, pendant une demi-heure, on laisse remonter à température ambiante en 1 heure. Le milieu est alors dilué avec 40 cm³ d'hexane afin de favoriser la précipitation du chlorure de lithium, centrifugé et les solvants éliminés sous pression réduite. On distille ensuite les dérivés stanniques. Dans ces conditions expérimentales, les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

*Toutes les opérations sont conduites sous atmosphère d'argon.

Compte-tenu des rendements obtenus et de la facilité de mise en oeuvre, la méthode que nous proposons semble pour l'instant bien plus avantageuse que les précédentes et permet d'envisager plus facilement une étude approfondie de ce type de composés.

Bibliographie

- 1 J.M. Brocas, B. de Jeso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 217.
- 2 H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall et H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2324.
- 3 G. Stork et S.R. Dowd, *Org. Syn.*, 54 (1974) 46.