

Journal of Organometallic Chemistry, 120 (1976) 217–222
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

IMINES ET ENAMINES STANNIQUES: PREPARATION ET CARACTERISATION

JEAN-MARIE BROCAS, BERNARD DE JESO 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 22 avril 1976)

Summary

The organotin derivatives corresponding to the equilibrium imine–enamine have been obtained by two different routes: (1) reaction of organotin enolates with stannazane; (2) reaction of tributyltin chloride with a magnesium derivative of imine. The first method allows the preparation of the less hindered compounds, the reverse being true for the latter.

Their characterisation by various physical methods (IR, ^1H and ^{119}Sn NMR) shows the existence of two metallotropic forms (*N*- and *C*-derivatives).

Résumé

Les dérivés stanniques correspondant à l'équilibre imine–énamine ont été obtenus par deux voies différentes: (1) réaction d'énolates stanniques avec un stannazane; (2) réaction du chlorure de tributylétain avec le dérivé magnésien d'anions dérivés d'imines.

La caractérisation de ces dérivés par les techniques physicochimiques (IR, RMN de ^1H et de ^{119}Sn) montre la présence de deux formes métallotropiques *N*- et *C*-stanniques.

Introduction

Les dérivés organométalliques de la colonne IV B correspondant aux tautomères céto-énoliques sont actuellement bien connus [1,2] et leur réactivité ainsi que leurs éventuelles applications en synthèse organique ont largement été mises en évidence [3,4].

Par contre, les composés de la colonne IV B correspondant à l'équilibre imine–énamine sont bien moins étudiés. En effet, si les dérivés siliciés ont été préparés [5], par contre, leurs isologues stanniques ne l'ont, à notre connaissance, encore jamais été.

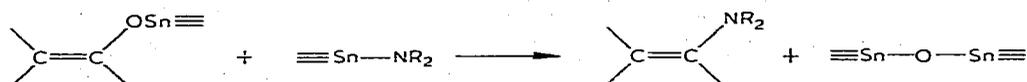
Or, compte-tenu de la grande fragilité des liaisons Sn—N ou Sn—C (lorsque l'atome de carbone se trouve en α d'une fonction attractrice d'électrons), la synthèse de ces dérivés pouvait présenter un intérêt non négligeable dans la mesure où ceux-ci pourraient alors être utilisés en tant qu'intermédiaires dans des synthèses variées.

Au cours de ce mémoire, nous nous proposons de rapporter différentes voies de préparation de dérivés *N*- et *C*-stanniques correspondant à l'équilibre imine—énamine ainsi que leur caractérisation par diverses techniques physicochimiques.

Résultats et discussion

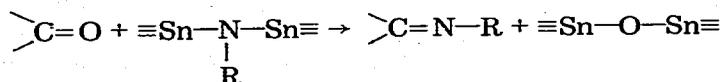
Réactions de stannazanes avec divers énoxyétains

Au cours d'un précédent travail [6] nous avons montré que les amines stanniques réagissent avec certains énoxyétains pour conduire à une énamine et à l'oxyde de tributylétain :

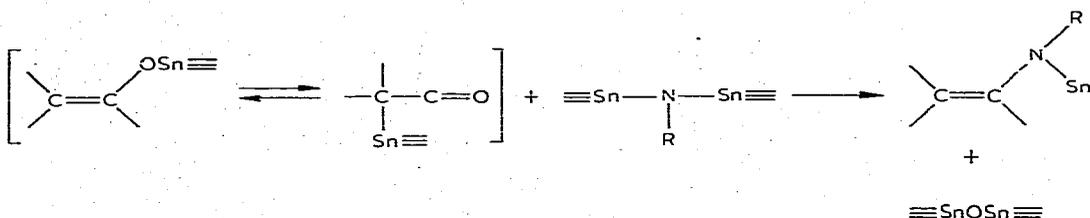


Le processus réactionnel fait vraisemblablement intervenir une addition de l'amine stannique sur la forme *C*-stannique de l'énoxyétain, suivie d'élimination du stannoxane.

Par ailleurs, on sait [7,8], que les stannazanes réagissent avec les dérivés carbonylés pour conduire à des imines :



On pouvait donc penser que, si les stannazanes pouvaient réagir sur la forme *C*-stannique des énoxyétains, cette réaction conduirait à des énamines stanniques :



C'est effectivement ce que nous avons observé avec certains énoxyétains (méthode A, Tableau 1) dans des conditions expérimentales standard (0.02 mol de stannazane, 0.1 mol d'énoxyétain, chauffage 150°C durant 2 h).

Cependant, cette réaction présente certaines limitations: (a) seuls certains énoxyétains réagissent (dans nos conditions) et en particulier ceux dont la forme *C*-stannique est suffisamment dégagée de manière à ce que l'addition du stannazane s'effectue sans difficulté; (b) les produits de départ sont peu facilement accessibles et nécessitent une longue préparation.

Nous avons donc recherché des méthodes plus rapides et plus simples d'accès à ces composés.

TABLEAU 1

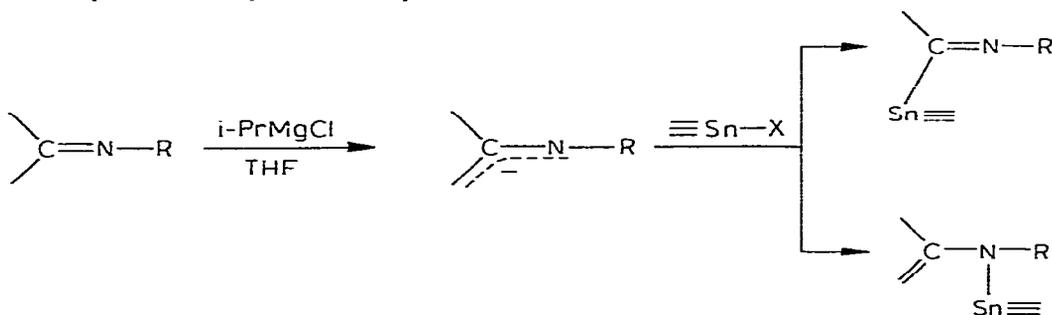
REACTIONS DU N-ETHYLHEXABUTYLDISTANNAZANE AVEC DES ENOXYETAINS
(METHODE A)

Enoxyétain dérivé du:	Produits finals ^a (% relatif)	Eb. (°C/mmHg)	Rdt. (%)	RMN (δ , ppm) <i>J</i> : (Hz)
Butanal	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{Sn} \\ \\ \text{Et} \end{array} \quad (78)$	122/0.5	49	H_a 4.0; H_b 5.2; J_{ab} 13.5
	$\begin{array}{c} \text{d} \quad \text{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}=\text{NEt} \\ \\ \text{Sn} \end{array} \quad (22)$			H_c 7.5; J_{cd} 5
Pentanal	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{Sn} \\ \\ \text{Et} \end{array} \quad (83)$	118/0.05	60	H_a 4.2; H_b 5.8; J_{ab} 13.5
	$\begin{array}{c} \text{d} \quad \text{c} \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{Et} \\ \\ \text{Sn} \end{array} \quad (17)$			H_c 7.5; J_{cd} 5
Hexanal	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{Sn} \\ \\ \text{Et} \end{array} \quad (86)$	130/0.1	58	H_a 4.1; H_b 5.85; J_{ab} 13.5
	$\begin{array}{c} \text{d} \quad \text{c} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{Et} \\ \\ \text{Sn} \end{array} \quad (14)$			H_c 7.3; J_{cd} 5
Heptanal	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\ \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{Sn} \\ \\ \text{Et} \end{array} \quad (85)$	135/0.1	63	H_a 4.0; H_b 5.85; J_{ab} 13.5
	$\begin{array}{c} \text{d} \quad \text{c} \\ \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{Et} \\ \\ \text{Sn} \end{array} \quad (15)$			H_c 7.5; J_{cd} 5
Nonanal	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{b} \\ \text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{Sn} \\ \\ \text{Et} \end{array} \quad (80)$	145/0.1	20	H_a 4.1; H_b 5.7; J_{ab} 13.5
	$\begin{array}{c} \text{d} \quad \text{c} \\ \text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{Et} \\ \\ \text{Sn} \end{array} \quad (20)$			H_c 7.5; J_{cd} 5
Acétone	$\begin{array}{c} \text{b} \text{ CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{a} \text{ CH}_2=\text{C}-\text{N}-\text{Sn} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (79)^b$	110/0.05	40	H_a 3.2 $^{119}\text{Sn}-\text{N} = +76.03$
	$\begin{array}{c} \text{c} \\ \text{Sn}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}-\text{Et} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (21)$			H_b 3.1 $^{119}\text{Sn}-\text{C} = -5.45$ H_c 2.05

^a Sn = Bu₃Sn. ^b Le pourcentage relatif obtenu à partir de l'intégration du spectre RMN de l'étain-119 n'est pas forcément représentatif à cause de l'incertitude sur le temps de relaxation des deux espèces stanniques.

Réactions avec des dérivés magnésiens d'imines

Les imines métallées par les dérivés organomagnésiens ont été souvent utilisées en tant qu'intermédiaires dans des réactions d'alkylation [9] ou de silylation [5]. A priori, on pouvait penser que cette méthode s'appliquerait à la stannylation des imines en utilisant par exemple un halogénure de trialkylétain. Ceci a été vérifié dans la mesure où l'on opère avec un dérivé organomagnésien encombré complexé à un solvant basique tel que le tétrahydrofurane. A la température ambiante l'imine (ou l'énamine) stannique se forme avec des rendements variables (méthode B, Tableau 2).



Cette voie de synthèse s'applique aux aldimines ne présentant qu'un seul atome d'hydrogène en α de la fonction. Nous obtenons ainsi des composés rela-

TABLE 2

REACTIONS D'IMINO MAGNESIENS AVEC LE CHLORURE DE TRIBUTYLETAIN (METHODE B)

Imine	Produits finals ^a (% relatif)	Eb. (°C/mmHg)	Rdt. (%)	RMN (δ , ppm)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-i\text{-C}_4\text{H}_9$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\text{a}}{\text{CH}}-\text{N}-i\text{-C}_4\text{H}_9$ Sn (72)	115/0.1	30	H_a 5.7
	$(\text{CH}_3)_2\overset{\text{b}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{N}-i\text{-C}_4\text{H}_9$ Sn (28)			H_b 7.6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-i\text{-C}_4\text{H}_9$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\overset{\text{a}}{\text{CH}}-\text{N}-i\text{-C}_4\text{H}_9$ Sn (85)	125/0.1	54	H_a 5.5
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{\text{b}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{N}-i\text{-C}_4\text{H}_9$ Sn (15)			H_b 7.6
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{Et}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\text{a}}{\text{CH}}-\text{N}-\text{Et}$ (80) Sn	107/0.1	40	H_a 5.5
	$(\text{CH}_3)_2\overset{\text{b}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{N}-\text{Et}$ (20) Sn			H_b 7.5

^a Sn = Bu₃Sn

tivement encombrés, inaccessibles par la méthode basée sur la réactivité des énoxyétains avec les stannazanes.

Caractérisation physicochimique

Les caractéristiques physicochimiques des dérivés obtenus montrent que l'on obtient en général un mélange des formes *C*- et *N*-stanniques que l'on peut identifier par différentes techniques.

Infrarouge

Dans tous les cas, on observe deux bandes dans la région $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$. L'étude de leur attribution exacte est en cours par référence à des travaux similaires effectués avec les énolates d'étain [10].

Résonance magnétique du proton

Dans le cas de dérivés d'aldimines, il est très aisé d'identifier les protons de la forme imine et ceux de la forme énamine, leurs déplacements chimiques étant très différents et se situant en dehors de la résonance à la fois des groupes butyles liés à l'étain et des protons des carbones directement liés à l'azote (cf. Tableau 1 et 2).

Dans ces conditions, il est possible par intégration de déterminer les pourcentages relatifs de chacune des formes.

Par contre, pour les cétimines, si la présence des deux formes est très visible, en infrarouge, les signaux RMN sont trop peu séparés pour pouvoir être intégrés. Nous avons alors fait appel à la RMN de l'étain-119.

Résonance magnétique de l'étain

L'examen des deux isomères montre que dans un cas l'étain est lié à un carbone, dans le second à un azote. Leur déplacement chimique doit donc être très différent [11]. L'examen du spectre montre effectivement l'existence de deux pics, l'un à -5.45 ppm , l'autre à $+76.03\text{ ppm}$ (Me_4Sn , $\delta = 0$), le premier attribuable à la forme *C*-stannique, l'autre à la forme *N*-stannique. Cette attribution est d'ailleurs confirmée par un spectre effectué sur le dérivé de l'heptaldimine dont les pourcentages relatifs sont connus par RMN du proton et qui montre également deux pics à -5.87 et $+73.72\text{ ppm}$ avec des intensités relatives proches de celles obtenues par intégration des signaux en RMN du proton.

Conclusion

Nous rapportons ici quelques exemples de synthèse des dérivés stanniques correspondant à l'équilibre imine—énamine. Ces isomères sont obtenus dans des pourcentages relatifs variables ainsi que le montre notre étude physicochimique. Il convient maintenant d'examiner d'une part la position et la nature de l'équilibre entre les deux formes, et d'autre part, leurs réactivités qui semblent, d'après nos premiers résultats, très élevée.

Partie expérimentale

Les analyses centésimales des produits décrits sont en accord avec la structure proposée. Les spectres infrarouge ont été obtenus avec un appareil Perkin—Elmer type 457; la RMN du proton avec, soit un appareil Varian A 60 A, soit avec un R 12 Perkin—Elmer; la RMN de l'étain-119 avec un instrument Bruker WH 90.

Méthode A

Synthèse des énoxyétains. Ceux-ci ont été préparés sous atmosphère inerte par transestérification entre le méthoxytributylétain (préparé à partir de l'oxyde de tributylétain et le carbonate de méthyle) et les acétates d'énols correspondants par distillation en continu de l'acétate de méthyle formé [1].

Synthèse du N-éthylhexabutyl-distannazane. Le N-éthylhexabutyl-distannazane est préparé par transmétallation entre l'éthylamidure de lithium et le chlorure de tributylétain.

Préparation des dérivés N- et C-stanniques. Les conditions expérimentales utilisés ont été systématiquement les mêmes: mélange des réactifs (0.02 mol de stannazane, 0.01 mol d'énoxyétain) sous atmosphère inerte, chauffage 2 h à 150°C, suivi de distillation du produit formé.

Méthode B

Préparation des dérivés N- et C-stanniques. Les imines ont été préparées puis métallées par la méthode de Stork et Dowd [9]. Après chauffage au reflux pendant 1 h, le mélange réactionnel est ramené à température ambiante. On ajoute alors 0.1 mol (1 équivalent) de chlorure de tributylétain en solution dans 15 ml de THF. Après une nuit à la température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le solide résiduel est repris par 150 ml de pentane anhydre. Après centrifugation du mélange, le solvant est évaporé, le produit brut est distillé sous pression réduite. Le distillat est conservé en tube scellé sous argon.

Bibliographie

- 1 M. Perèyre, 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 et I.F. Lutsenko, *Organometal. Chem. Rev.*, **A6** (1970) 355.
- 4 Y. Odic et M. Perèyre, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) 273.
- 5 I.Yu. Belavin, N.A. Fedoseeva, Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *J. Gen. Chem.*, **44** (1974) 569.
- 6 J.M. Brocas et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, **92** (1975) C7.
- 7 A.G. Davies et J.D. Kennedy, *J. Chem. Soc. C*, (1971) 68.
- 8 A. Roubineau et J.C. Pommier, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **279** (1974) 953.
- 9 G. Stork, S.R. Dowd, *Org. Synth.*, **54** (1974) 46.
- 10 A.N. Nesmeyanov, I.F. Lutsenko et S.V. Ponomarev, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **124** (1959) 1073.
- 11 J.D. Kennedy et W. McFarlane, *Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds*, **1** (1974) 235.