

Preliminary communication

MISE EN EVIDENCE ET ETUDE DE L'ADDITION D'ENAMINES STANNIQUES A DIVERS ALCENES ELECTROPHILES

BERNARD DE JESO et JEAN-CLAUDE POMMIER

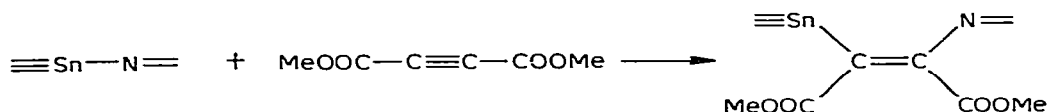
Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Etain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 — Talence (France)

(Reçu le 24 octobre 1979)

Summary

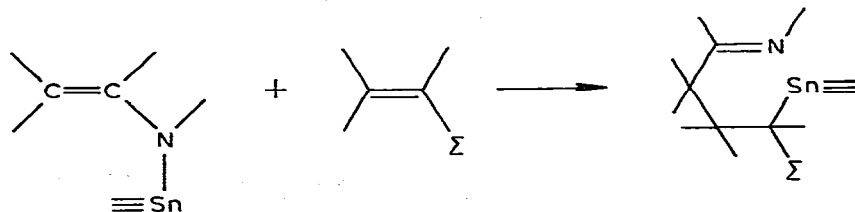
Organotin enamines add to electrophilic alkenes, leading after methanolysis to functional imines. The scope and steric limitations of this reaction are determined.

Les composés à liaison Sn—N sont susceptibles de s'ajouter à divers types de composés insaturés, conduisant à des réactions variées [1]. Lappert [2] a montré en particulier que les amines stanniques s'additionnent sur certains alcynes électrophiles selon un processus de type "syn". Par exemple:

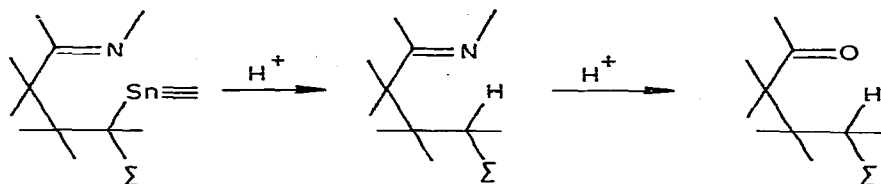


Ayant mis au point diverses méthodes de préparation d'énamines stanniques, nous avons envisagé l'éventualité de leur addition sur les alcènes électrophiles, réaction pouvant conduire à des dérivés bifonctionnels particulièrement intéressants.

L'expérience nous a montré que l'addition intervient effectivement mais selon un processus qui conduit au même résultat que celui observé lors de l'addition des énamines sur les oléfines électrophiles [3].



L'adduit ainsi obtenu possède un atome d'étain sur un carbone porteur d'un groupe attracteur d'électron, et possède donc une réactivité particulière permettant une protolyse aisée de la liaison Sn—C, conduisant à une imine fonctionnelle (pouvant, à son tour, être éventuellement hydrolysée en dérivé carbonylé correspondant):



Il est intéressant de signaler que les énamines stanniques sont, pour l'instant, les premières énamines métallées s'additionnant sur les alcènes électrophiles sans en provoquer une polymérisation intensive.

En vue de l'application à une étude d'addition énantiosélective d'énamines stanniques chirales sur les alcènes électrophiles, il nous a paru intéressant de déterminer l'étendue et les limites de cette réaction, et pour cela, nous avons fait varier systématiquement la nature de la substitution sur les deux réactifs en présence:

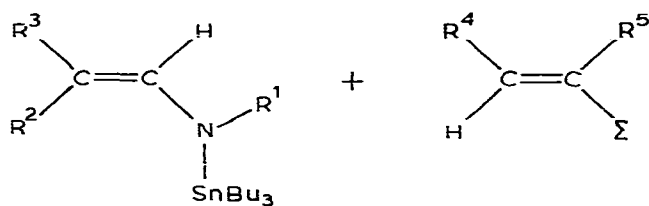
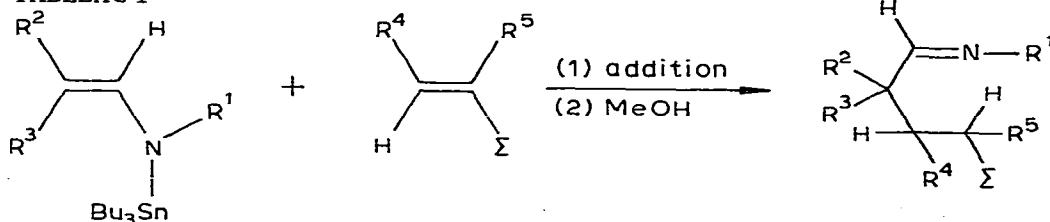


TABLEAU 1



Essai No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Σ	Conditions	Rdt. (%) ^e
1	Me	Me	Me	H	H	CN	2 h 0°C	35
2	Me	Me	Me	H	H	COOMe	2 h 0°C	35
3	i-Pr	Me	Me	H	H	CN	4 h 80°C	12
4	i-Pr	Me	Me	H	H	COOMe	4 h 80°C	12
5	i-Pr	Me	Me	H	H	COOMe	4 h 80°C	26 ^a
6	i-Bu	Me	H	H	H	COOMe	4 h 60°C	90
7	i-Bu	Me	H	H	H	CN	4 h 60°C	80
8	i-Pr	Me	H	H	H	COOMe	3 h 70°C	58
9	Me	Me	Me	H	Me	COOMe	c	0
10	Me	Me	Me	H	Me	CN	c	0
11	Me	Me	Me	Me	H	COOEt ^b	c	0
12	i-Bu	Me	H	Me	H	CN ^d	c	0
13	i-Bu	Me	Me	Me	H	COOEt ^b	c	0

^a proportion acrylate/énamine = 5/1. ^b Z/E = 50/50. ^c multiples conditions expérimentales utilisées. ^d isomère E. ^e rendement calculé par rapport à l'imine fonctionnelle obtenue.

Les résultats de nos essais sont rapportés dans le Tableau 1 et amènent les commentaires suivants:

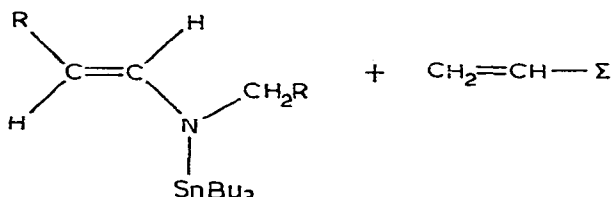
(1) La nature du groupe R^1 lié à l'azote semble avoir une certaine importance: toutes choses étant égales par ailleurs, il est préférable que le carbone lié à l'azote soit de la forme CH_2R .

(2) Il est préférable que le substituant R^2 soit un hydrogène.

(3) La substitution de l'alcène présente un caractère rédhibitoire: tout changement par rapport à un système acrylique entraîne un empêchement total de la réaction d'addition.

(4) La nature de la fonction attracteur d'électron ne parait pas avoir une influence fondamentale.

Compte-tenu de ces résultats, le meilleur système afin d'observer une addition avec un rendement correct, est donc le suivant:



L'application de ce modèle à l'étude d'addition énantiosélectives d'énamines stanniques chirales sur des alcènes électrophiles est en cours d'étude au Laboratoire.

Partie expérimentale

Les énamines stanniques ont été obtenues selon des méthodes que nous avons précédemment décrites [4]. Les réactions d'addition ont été effectuées selon le protocole suivant: à 20 mmol d'énamine stannique sont ajoutées lentement et en agitant, 23 mmol d'alcènes et le mélange porté à la température et pendant la durée indiquée dans le Tableau. Le milieu est ensuite méthanolysé (25 mmol de méthanol) et l'imine fonctionnelle distillée sous pression réduite et caractérisée (RMN, spectrométrie de masse, microanalyse, IR).

Les résultats rapportés dans le Tableau concernent les meilleurs rendements obtenus dans diverses conditions expérimentales et ne sont donc pas forcément comparables entre eux.

Bibliographie

- (a) K. Jones et M.F. Lappert, *Organometal. Chem. Rev.*, (1966) 67.
(b) J.C. Pommier et M. Pereyre, *Organotin Compounds: New chemistry and applications. Advances in Chemical Series*, 157, Amer. Chem. Soc., Washington, 1976, p. 82.
- T.A. George et M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 327.
- G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuskowicz et R. Terrel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 207.
- (a) J.M. Brocas, B. De Jeso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 217.
(b) B. De Jeso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) C1.