

Journal of Organometallic Chemistry, 235 (1982) 17–28
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DE LA METALLOTROPIE IMINE α -STANNIQUE—ENAMINE N-STANNIQUE

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 24 février 1982)

Summary

Metallotropic equilibria in imine—enamine systems are exemplified by organotin compounds and it is shown that the ratio between *N*- and *C*-isomers is mainly a function of the steric hindrance of the groups bound to nitrogen and carbon atoms.

The two isomers are probably thermodynamically equilibrated at room temperature but in one special case in which, for an obscure reason, the equilibration was much slower, it was possible to get some evidence for greater reactivity of the organotin enamine isomer moiety toward protic species.

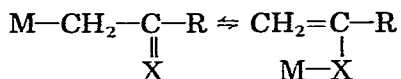
Résumé

L'équilibre métallotropique imine—énamine est étudié dans le cas des dérivés organostanniques. Il est montré que le rapport entre les isomères *N*- et *C*-stanniques est principalement fonction de l'encombrement stérique des groupes portés par l'atome d'azote ou de carbone.

Les deux isomères sont vraisemblablement en équilibre thermodynamique à température ambiante mais dans un cas pour lequel, pour une raison qui n'est pas évidente, l'équilibration est plus lente, il a été possible de mettre en évidence la plus grande réactivité de l'énamine organostannique vis-à-vis d'espèces protiques.

L'étude de la métallotropie carbone-hétéroatome des éléments de la colonne IVB a fait l'objet de nombreuses études, mais concernant essentiellement l'équilibre énoxy-cétone α métallée dont les résultats essentiels ont été d'ailleurs ras-

semblés dans une importante mise au point de Lutsenko [1].



(X = O; M = Si, Ge, Sn)

Bien que certains travaux ponctuels puissent être relevés dans la littérature, le système ambident imine—énamine (X = N—R) n'a par contre fait l'objet d'aucune étude systématique. Signalons cependant l'observation de Lutsenko [2] selon laquelle une imine α siliciée s'isomérise en énamine *N*-siliciée après trois mois à température ambiante en présence de bromotriméthylsilane.

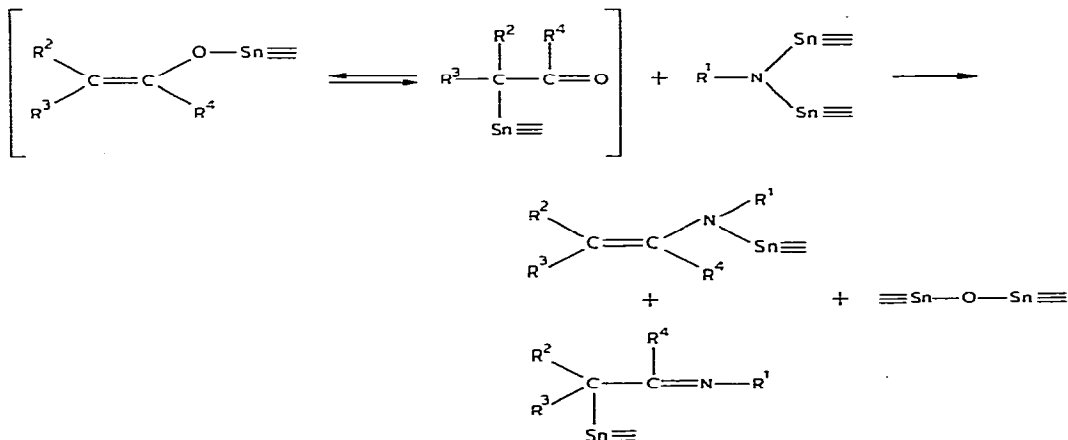
Toujours dans le domaine des composés siliciés, nous avons rapporté [3] que selon la méthode de préparation utilisée, il était possible d'obtenir le produit cinétique de chacune de ces réactions, c'est à dire soit l'imine, soit l'énamine siliciée et qu'il est ensuite possible de les isomériser thermiquement ou en présence de catalyseurs en un mélange thermodynamiquement équilibré.

Les homologues organostanniques n'ont, quant à eux, encore fait l'objet d'aucune étude. Compte-tenu de l'importance qu'ils présentent en synthèse asymétrique [4], il était important de déterminer quel est l'isomère le plus réactif vis-à-vis des alcènes électrophiles.

Au cours de ce mémoire nous donnerons tout d'abord les diverses méthodes de préparations des énamines stanniques que nous avons utilisées dont une est encore inédite et nous rapporterons l'ensemble des résultats que nous avons obtenus. La comparaison de ceux-ci nous permettra de par leur nombre, de dégager certaines lois orientant la composition des mélanges imine—énamine.

Nous verrons également que l'un des composés que nous avons étudié échappe à la règle générale ce qui nous permettra d'aller plus avant dans l'étude de la métallotropie et de la réactivité comparée de chacun des isomères.

SCHEMA 1



I. Préparations des énamines stanniques

Nous avons proposé trois méthodes générales de préparation des énamines stanniques que nous rappellerons brièvement.

Réaction des stannazanes avec les énoxyétains

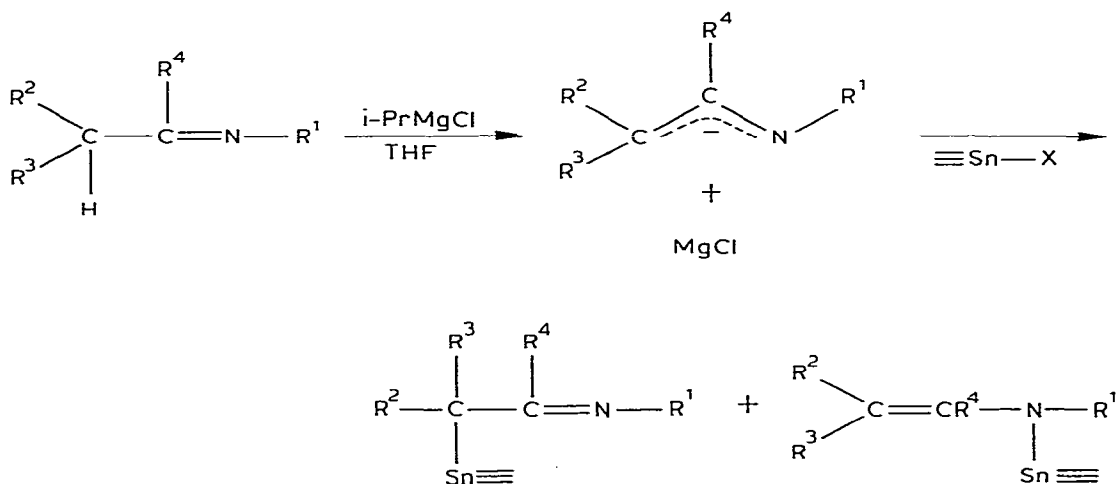
Les stannazanes s'additionnent à la double liaison C=O de la forme cétone α -stannique des énoxyétains. Après élimination d'oxyde de tributylétain, on isole le mélange imine—énamine stannique [5] (Schéma 1).

Cette première méthode ne s'applique qu'aux dérivés peu encombrés ($R^3 = H$) 1 à 6 (Tableau 1) et nécessite des matières premières d'accès difficile. Ceci nous a incités à développer d'autres voies de synthèse plus rapides.

Réaction d'échange de métal à partir des sels magnésiens d'imine

Stork [6] avait décrit une méthode d'alkylation des dérivés carbonylés utilisant intermédiairement un sel magnésien d'imine que l'on fait réagir avec un dérivé halogéné. Lutsenko [2] avait appliqué avec succès ce schéma à la préparation des imines et énamines siliciées. En ce qui nous concerne, et moyennant des aménagements expérimentaux essentiels, nous avons pu étendre cette réaction aux dérivés stanniques [5] (Schéma 2).

SCHEMA 2



Ce mode de préparation s'applique aux dérivés encombrés (R^2 et $R^3 \neq H$) inaccessibles à partir des stannazanes. Les dérivés tributylstanniques 7 à 15 ainsi que triméthylstanniques 16 à 19 ont été obtenus par cette voie. Signalons que le cas du composé 10 ($R^1 = i\text{-Pr}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$, $R^4 = H$), synthétisé par action du chlorure de tributylétain ou de l'oxyde de tributylétain sur l'imino-magnésien correspondant, sera étudié séparément par la suite (Tableau 1).

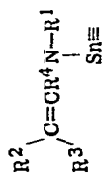
Synthèse par échange de métal à partir des sels lithiens d'imines

La préparation des sels lithiens d'imine fait appel à deux méthodes:

(1) Action du di-isopropylamide de lithium (LDA) dans le diméthoxy-

TABLEAU 1

COMPOSITION DES MELANGES IMINES-ENAMINES STANNIQUES

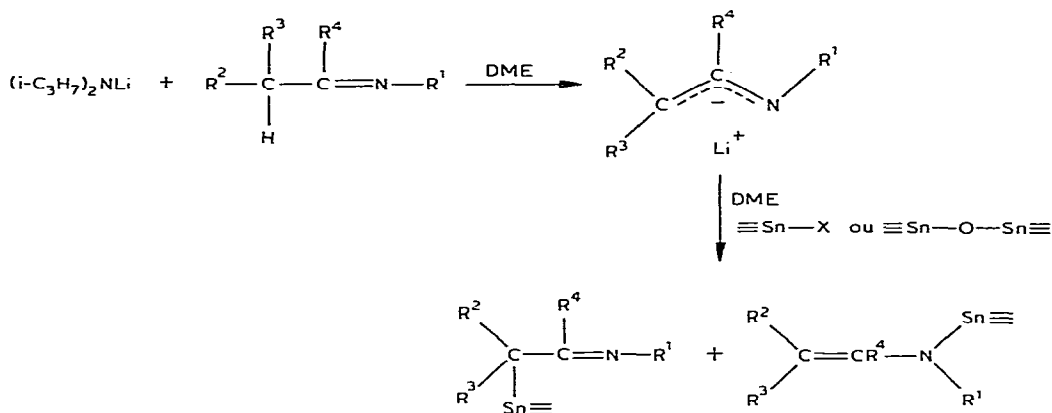


| No. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Bu ₃ Sn | | Me ₃ Sn | | ΔG (cal mol ⁻¹) ^a |
|-----|--|----------------|---------------------------------|----------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|---|
| | | | | | Sn-N (%) | Sn-C (%) | No. | Sn-N (%) | |
| 20 | Et | Me | H | H | 67 | 33 | | | 420 |
| 1 | Et | Et | H | H | 78 | 22 | | | 740 |
| 2 | Et | Pr | H | H | 83 | 17 | | | 920 |
| 3 | Et | Bu | H | H | 86 | 14 | | | 1000 |
| 4 | Et | Pentyl | H | H | 85 | 15 | | | 1000 |
| 5 | Et | Heptyl | H | H | 80 | 20 | | | 800 |
| 32 | Et | i-Pr | H | H | 90 | 10 | | | 1200 |
| 7 | Me | Me | Me | H | 83 | 17 | | | 920 |
| 8 | Et | Me | Me | H | 80 | 20 | | | 800 |
| 9 | i-Bu | Me | Me | H | 72 | 28 | | | 550 |
| 10 | i-Pr | Me | Me | H | 30 | 70 | | | -500 |
| 11 | C-hexyl | Me | Me | H | 36 | 64 | | | -330 |
| 31 | t-Bu | Me | Me | H | <5 | >95 | | | - |
| 12 | i-Bu | Et | Et | H | 85 | 15 | | | 1000 |
| 13 | Et | Et | Bu | H | 88 | 12 | | | 1100 |
| 20 | Et | Me | H | H | 67 | 33 | | | 410 |
| 21 | i-Bu | Me | H | H | 52 | 48 | | | 50 |
| 22 | i-Pr | Me | H | H | 6 | 94 | | | -1700 |
| 23 | C-hexyl | Me | H | H | <5 | >95 | | | - |
| 30 | t-Bu | Me | H | H | <5 | >95 | | | - |
| 24 | CH ₂ -CH OSiMe ₃ | Me | H | H | 50 | 50 | | | 0 |
| 25 | i-Bu | Et | H | H | 53 | 47 | | | 70 |
| 6 | Et | H | H | Me | 79 | 21 | | | 770 |
| 14 | i-Bu | Me | H | Et | <5 | >95 | | | - |
| 15 | i-Bu | H | (CH ₂) ₄ | | 29 | 71 | | | -520 |

^a Les valeurs de ΔG indiquées ont été calculées à 25°C. Etant donné l'imprécision des mesures des pourcentages (±5%), ces valeurs ne constituent qu'un ordre de grandeur.

éthane (DME). Cette méthode permet l'accès à des énamines stanniques peu encombrées ($R^3 = R^4 = H$) (7) (Schéma 3).

SCHEME 3



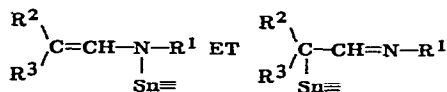
Certains composés ainsi obtenus (20 à 29) (Tableau 1) sont inaccessibles par les méthodes précédentes.

(2) *Action du butyllithium dans l'hexane.* Pendant de nombreuses années, la seule réaction décrite entre un organolithien et une imine a été leur addition [8]. Cependant, Layer [9] a signalé que, dans certains cas, le méthyllithium pouvait conduire au sel lithien de l'imine. Nous avons réalisé une réaction de ce type en utilisant le butyllithium dans l'hexane. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 2. Notons que cette méthode constitue une voie de synthèse indépendante pour les composés 1, 2 et 4.

En résumé, nous disposons maintenant de quatre méthodes qui, par leur

TABLEAU 2

REACTION D'IMINOLITHIENS PREPARES PAR ACTION DIRECTE DU BUTYLLITHIUM SUR LES IMINES ($\equiv Sn = (C_4H_9)_3Sn$):



| No. | R ¹ | R ² | R ³ | Rdt. (%) | Sn-N (%) | Sn-C (%) |
|-----|-------------------|----------------|----------------|----------|----------|----------|
| 30 | t-Bu | Me | H | 37 | <5 | >95 |
| 31 | t-Bu | Me | Me | 32 | <5 | >95 |
| 10 | i-Pr | Me | Me | 0 | — | — |
| 4 | Et | Pentyl | H | 36 | 80 | 20 |
| 1 | Et ^a | Et | H | 31 | 80 | 20 |
| 22 | i-Pr ^a | Me | H | 42 | 5 | 95 |
| 21 | i-Bu ^a | Me | H | 0 | — | — |
| 32 | Et ^a | i-Pr | H | 50 | 90 | 10 |
| 2 | Et ^a | Pr | H | 28 | 83 | 17 |

^a Réactions réalisées à partir de Bu₆Sn₂O.

spécificité et leur diversité, nous permettent d'accéder à tous les types d'énamines stanniques, ce qui va nous permettre de comparer les dérivés obtenus entre eux.

II. Etude de l'influence de la substitution sur la composition du mélange

Quels que soient les substituants, nous avons toujours obtenu des mélanges d'énamine et d'imine α -stanniques.

Malgré de nombreuses tentatives et sauf un cas particulier qui sera développé à part, nous n'avons jamais pu observer de variations des pourcentages relatifs des deux isomères sous l'action de la température.

Par ailleurs, plusieurs méthodes ont pu être utilisées afin de préparer le même composé (Tableau 3), les pourcentages relatifs des isomères obtenus ont toujours été identiques (sauf pour le dérivé 10).

Il semble donc que dans chaque cas nous soyons en présence du mélange thermodynamique de ces deux isomères.

Dans le Tableau 1 nous avons traduit en ΔG les différences de pourcentage observées entre les deux isomères, ce qui permet de mieux comparer les différents cas entre eux.

De cet examen, il apparaît que trois facteurs semblent déterminer la composition des mélanges.

Influence de la substitution sur l'azote

A substitution égale des atomes de carbone, si l'on compare les composés 8 à 13 ou 16 à 19, on remarque une augmentation très nette du pourcentage de l'isomère imine α stannique en fonction de l'accroissement de l'encombrement stérique sur l'azote.

Influence des substituants sur les atomes de carbone

Une augmentation de la substitution du carbone porteur de l'étain dans

TABLEAU 3

COMPOSITION DES MELANGES IMINES—ENAMINES PREPARES PAR PLUSIEURS METHODES

| No. | $\begin{array}{c} \text{R}^2 \quad \text{R}^4 \\ \diagdown \quad \\ \text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{R}^1 \\ \diagup \quad \\ \text{R}^3 \quad \text{Sn}\equiv \end{array} \quad \text{ET} \quad \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{C}=\text{CR}^4-\text{N}-\text{R}^1 \\ \diagup \quad \\ \text{R}^3 \quad \text{Sn}\equiv \end{array}$ | | | | Méthode ^a | Sn—N (%) | Sn—C (%) |
|-----|---|----------------|----------------|----------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | | | |
| 1 | Et | Et | H | H | A | 78 | 22 |
| | | | | | B | 80 | 20 |
| | | | | | C | 76 | 24 |
| 4 | Et | Pentyl | H | H | A | 85 | 15 |
| | | | | | C | 80 | 20 |
| | | | | | B | 80 | 20 |
| 2 | Et | Pr | H | H | A | 83 | 17 |
| | | | | | B | 83 | 17 |
| 10 | i-Pr | Me | Me | H | D | 30 | 70 |
| | | | | | E | 70 ^b | 30 ^b |

^a A = stannazane; B = (1) BuLi/hexane, (2) Bu₆Sn₂O; C = (1) i-Pr₂NLi/DME, (2) Bu₃SnCl; D = (1) i-PrMgCl/THF, (2) Bu₃SnCl; E = (1) i-PrMgCl/THF, (2) Bu₆Sn₂O. ^b Produit non distillé.

l'imine doit, en principe, défavoriser la forme imine par encombrement stérique. De plus, il est bien connu que la stabilité thermodynamique des éthyléniques augmente avec leur substitution par des groupes alkyles. Cet effet favorisera donc la forme énamine stannique s'ajoutant à l'effet stérique précédemment évoqué.

C'est bien ce que l'on observe, mais l'influence de la variation d'encombrement est moins sensible que sur l'azote.

En ce qui concerne R^4 nous n'avons pas suffisamment d'exemples pour tirer une conclusion générale. Tout au plus on peut remarquer (composés 14 et 21) que pour $R^1 = i\text{-Bu}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{H}$, le fait de remplacer pour R^4 un hydrogène par un groupe éthyle fait passer le pourcentage de l'isomère énamine de 52 à moins de 5. Il faut noter que R^4 influe à la fois sur la stabilité des deux formes imine et énamine stanniques, faisant ainsi intervenir des paramètres nouveaux par rapport aux cas évoqués précédemment.

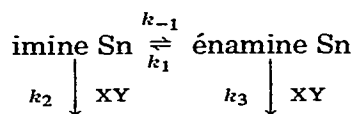
Influence de la nature du groupe stannique

Nous possédons quelques exemples pour lesquels le groupe Bu_3Sn a été remplacé par Me_3Sn . Lorsque l'on compare les deux séries, on ne constate pas de variations très importantes dans les pourcentages. Cependant, dans la plupart des cas on peut observer une faible augmentation de la forme imine dans les dérivés triméthylstanniques par rapport aux dérivés tributylstanniques.

Ces divers facteurs influenceront la composition des mélanges, et des pourcentages très variables pourront être observés en fonction de la prédominance de l'un ou l'autre d'entre eux.

III. Tentative de réaction sélective de l'un des isomères

Si l'on suppose se trouver dans la situation suivante:



dans laquelle: k_1 et k_{-1} sont des constantes de vitesse d'interconversion imine—énamine, XY un réactif commun aux deux isomères, et k_2 et k_3 les constantes de vitesse de ces réactions.

Dans la mesure où: k_2 et $k_3 \gg k_1$ et k_{-1} , $k_2 \cdot [\text{imine}] \neq k_3 \cdot [\text{énamine}]$, on devrait théoriquement pouvoir observer, au cours de la réaction avec XY, une évolution du pourcentage relatif des deux isomères.

Connaissant la grande sensibilité de ces produits aux réactifs protiques, nous avons utilisé l'eau et le méthanol avec ou sans solvant. Dans ces conditions l'hydrolyse est instantanée, ce qui implique une constante de vitesse élevée.

À côté de l'énamine secondaire et de l'oxyde ou du méthoxytributylétain attendus [10], nous avons obtenu, en utilisant un défaut d'agent protonant, un mélange imine—énamine identique à celui de départ. Un seul composé fait exception, nous l'envisageons au paragraphe suivant.

Deux possibilités s'offrent à nous pour interpréter ce résultat: (1) les vitesses de réaction sont telles que le rapport des deux isomères est conservé au cours

du temps, dans tous les composés que nous avons étudiés, ce qui semble peu probable.

(2) la première condition (k_2 et $k_3 \gg k_1, k_{-1}$) ne serait pas vérifiée et le système serait en équilibre rapide. Cette hypothèse serait en bon accord avec l'obtention, quelle que soit la méthode de préparation, d'un mélange en proportions identiques des deux isomères.

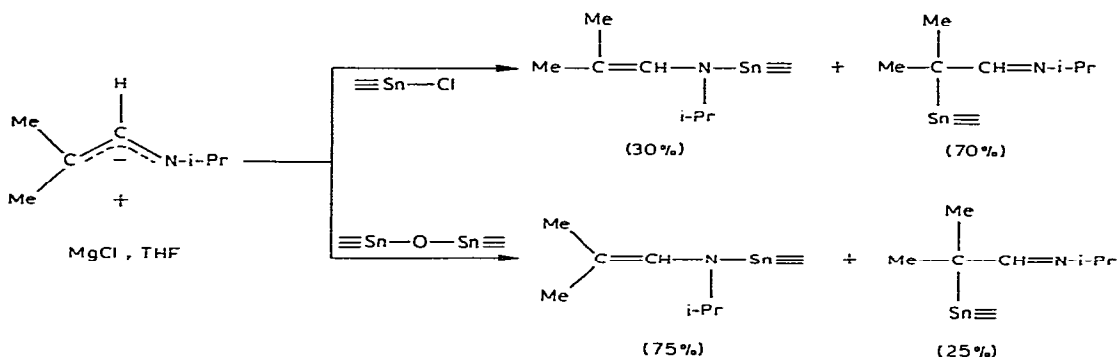
IV. Cas de la *N*-isopropyl- α -(tributylstannyl) isobutyraldéhyde

Selon le mode de préparation, nous obtenons des pourcentages d'isomères différents. De plus la composition des mélanges varie avec la température.

(1) Préparation

Nous avons observé que la réaction du sel de magnésium de l'imine sur, soit le chlorure de tributylétain, soit l'oxyde de tributylétain, conduisait, avant distillation, à des mélanges de compositions différentes.

SCHÉMA 4.



La réaction avec Bu_3SnCl conduit, avant ou après distillation, au même mélange 70/30 imine—énamine.

Par contre, avant distillation, la préparation effectuée à partir de $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$ donne un mélange ne contenant que 25% d'imine.

La seule différence entre les deux expériences concerne la présence d'acides de Lewis plus forts (Bu_3SnCl , MgCl_2) dans le premier cas que dans l'autre ($\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$, MgO). Il est donc vraisemblable que ceux-ci jouent un rôle dans l'isomérisation.

De plus le mélange obtenu dans le cas de $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$ présente les caractéristiques d'un produit cinétique: par distillation du mélange 25/75 imine—énamine, on passe à un nouveau mélange de composition 70/30 et la même observation peut être effectuée si nous abandonnons le mélange une semaine à température ambiante.

Il s'agit donc ici d'une isomérisation thermique relativement lente.

Rappelons également que ce même composé (en série Me_3Sn) a été préparé depuis par une autre voie par Popowski [11] et que cet auteur ne signale dans son article que les caractéristiques de l'imine stannique.

Le fait de n'avoir jamais observé un tel phénomène dans tous les autres cas étudiés nous conforte dans l'idée que les produits obtenus étaient constitués de mélange imine—énamine en équilibre thermodynamique, celui-ci devant intervenir rapidement, même à température ambiante.

(2) Méthanolyse

Puisque l'équilibration est lente dans ce cas particulier, on pouvait espérer que les conditions qui n'avaient pas été réalisées dans tous les autres cas (k_2 et $k_3 \gg k_1$ et k_{-1}) pouvaient être remplies ici.

Nous avons donc effectué une méthanolyse partielle du mélange, en suivant par RMN du proton et de l'étain l'évolution des pourcentages relatifs des isomères *N*- et *C*-stanniques. Bien que les résultats soient identiques par les deux techniques, ils sont plus faciles à visualiser par RMN de l'étain et nous avons représenté sur la Fig. 1 le résultat d'une des méthanolyses que nous avons effectuées.

On constate que, partant d'un mélange 30/70, après introduction d'une quantité faible (mais non mesurée) de méthanol dans le tube de RMN, on arrive à un mélange 14/86. Au cours d'une autre expérience durant laquelle un défaut moindre de méthanol a été utilisé, nous sommes arrivés à un mélange 7/93, contenant donc une forte proportion d'imine.

Ces expériences montrent donc que, lorsque les constantes de vitesse sont favorables, on peut observer une différence de réactivité entre les deux isomères et dans ce cas précis, une méthanolyse plus rapide de l'énamine que de l'imine.

Signalons également que, partant d'un mélange enrichi par méthanolyse en

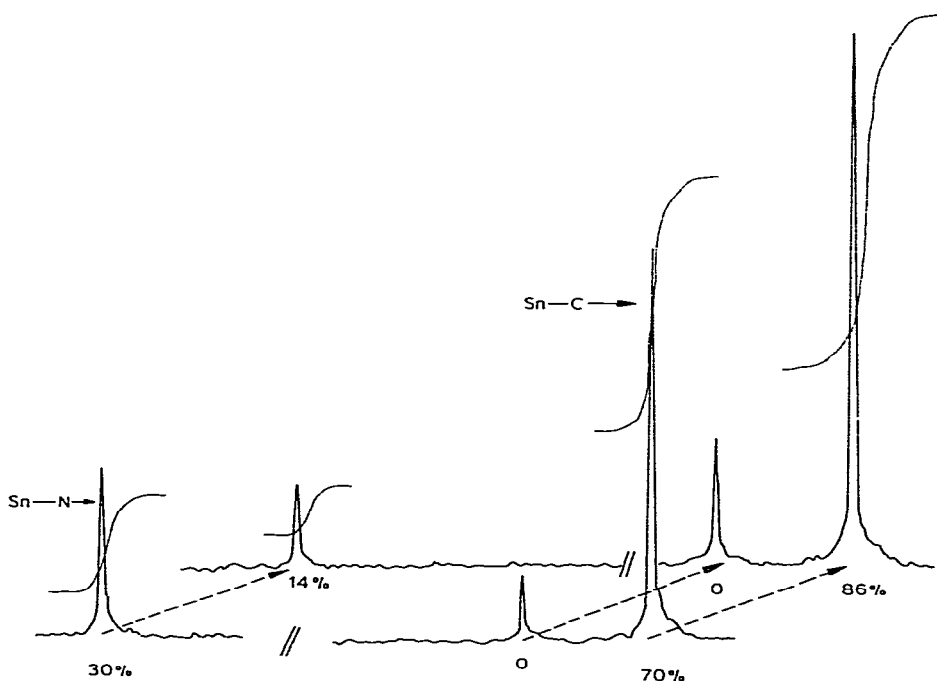


Fig. 1. Spectre RMN ^{119}Sn de 10, méthanolyse partielle.

TABLEAU 4

ISOMERISATION DE LA N-ISOPROPYL- α -(TRIBUTYLSTANNYL)ISOBUTYLALDIMINE

| Test | Conditions expérimentales | Sn—N (%) | Sn—C (%) |
|------|--|----------|----------|
| a | Synthèse par Bu_3SnCl , 20°C | 30 | 70 |
| b | Synthèse par $\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$, 20°C | 75 | 25 |
| c | Mélange b, 1 semaine, 20°C | 30 | 70 |
| d | Mélange b distillé | 30 | 70 |
| e | Mélange d, méthanol en léger défaut, 20°C | 15 | 85 |
| f | Mélange d, méthanol en défaut, 20°C | 7 | 93 |
| g | Mélange f, 6 min, 100°C | 19 | 81 |
| h | Mélange f, 10 min, 100°C | 26 | 74 |

imine stannique, nous avons pu observer à nouveau l'isomérisation thermique: un chauffage de 6 min et de 10 min d'un mélange de composition initiale 7/93 le fait passer respectivement à 19/81 et 26/74.

Nous avons résumé l'ensemble de nos résultats dans le Tableau 4.

Conclusion

Ces résultats montrent que, dans le cas général, les isomères imine et énamine stanniques semblent en équilibre thermodynamique et que même lors de réactions très rapides, il semble impossible d'observer une réactivité particulière de l'un des isomères, ce qui indiquerait que l'équilibration est extrêmement rapide. Ceci permet de comprendre que, dans les réactions de synthèse asymétrique que nous réalisons par ailleurs, à partir des énamines stanniques, on puisse observer une énantiosélectivité élevée et pouvant correspondre à celle propre au comportement de l'isomère le plus réactif*.

Par contre, dans le cas où cette équilibration rapide n'intervient pas, on peut observer une protonation plus rapide des énamines par rapport aux imines stanniques.

Partie expérimentale

Préparation des énamines stanniques par action du butyllithium dans l'hexane

Toutes les opérations sont réalisées en milieu anhydre sous atmosphère d'argon.

Dans un ballon à deux tubulures muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome contenant 0.025 mole de BuLi , maintenu à température ambiante, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 0.025 mole d'imine. Le milieu se colore en jaune. Dès la fin de l'addition, on ajoute le composé trialkylstannique (0.025 mole) et on porte 30 min à 50°C. Le solide formé est éliminé par centrifugation, les solvants sont évaporés et le produit distillé sous pression réduite.

* La situation est totalement différente en série siliciée dans laquelle l'isomérisation est plus difficile et où nous avons pu montrer que dans certains cas, l'imine et l'énamine conduisent chacune à un énantiomère différent lors de leur addition sur les alcènes électrophiles [12].

TABLEAU 5

CARACTERISTIQUES RMN ^1H ET POINTS D'EBULLITION DES ENAMINES TRIBUTYL-STANNIQUES OBTENUES PAR LITHIATION DIRECTE DES IMINES PAR LE BUTYLLITHIUM

| No. | Produits final | RMN δ (H) en ppm (multiplicité) J en Hz | Eb. ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$) |
|-----|---|--|---|
| 30 | $\begin{array}{c} \text{c} \quad \text{H}_a \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}=\text{N}-\text{t-Bu} \\ \\ \text{SnBu}_3 \end{array}$ | δ_a 7.6 J_{ac} 4.8 | 115/0.1 |
| 31 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H}_a \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{t-Bu} \\ \\ \text{SnBu}_3 \end{array}$ | δ_a 7.6 | 125/0.1 |
| 32 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{c} \quad \text{H}_a \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{SnBu}_3 \end{array}$ | δ_a 7.5 J_{ac} 4.8 | 130/0.1 |
| | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{d} \quad \text{b} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{SnBu}_3 \end{array}$ | δ_b 5.9 (m) δ_d 4.1 (m) J_{bd} 7.6 | |

Nous donnons dans le Tableau 5 les caractéristiques RMN ^1H et les points d'ébullition des énamines stanniques que nous avons obtenues par cette méthode.

Spectrographie de RMN ^{119}Sn

Les spectres de RMN de l'étain 119 ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Bruker-WH 90 fonctionnant à 33.54 MHz, équipé d'un ordinateur Nicolet BNC 12 à mémoire. Nous avons opéré en solution dans le benzène deutérié avec pour référence externe le tétraméthylétain ($\delta = 0$ ppm) et nous avons utilisé la méthode du "gated decoupling". Les conditions étaient les suivantes: S.W. = 7000, $O_1 = 11\ 000$, Rep. = 10 s, Dec. = 1.1, P.W. = 7.5 μs , comp. = 0.

Les mélanges imine-énamine stanniques montrent deux ensembles de raies.

Le spectre du composé 23 dans lequel, seule la forme imine est présente, permet d'attribuer le signal à champ fort ($\delta -8.90$ ppm) à l'étain lié au carbone. Quant à l'étain lié à l'azote dans l'énamine, il résonne à champ plus faible de 40 à 50 ppm.

L'observation des signaux donnés à champ faible par l'isomère énamine stannique fournit de plus des renseignements complémentaires. En effet, on observe parfois deux raies qu'on pourrait attribuer aux isomères géométriques *Z* et *E* (composés 1 et 13 par exemple). Dans le seul cas (13), où, en RMN du proton, on peut observer, pour le proton éthylénique de l'énamine, l'enchevêtrement de deux massifs, on obtient, en RMN de l'étain, deux raies séparées et intégrables. Lorsque le substituant porté par l'azote est plus encombrant ($R^1 = i\text{-Pr}$, $i\text{-Bu}$) on n'observe qu'une seule raie pour l'isomère *N*-stannique.

Afin de vérification, nous avons comparé les valeurs des intégrations obtenues par RMN de l'étain à celles observées en RMN du proton dans le cas des dérivés

d'aldimines pour lesquels les protons éthyléniques de l'énamine et de l'imine sont suffisamment distincts pour être attribuables et intégrables sans ambiguïté [5].

Remerciements

Les auteurs remercient le Société Schering-France qui a gracieusement mis à leur disposition les matières premières organostanniques.

Bibliographie

- 1 Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Organometal. Chem. Rev.*, A, 6 (1970) 355.
- 2 I.Yu. Belavin, N.A. Fedoseeva, Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Z. Obsch. Khimi.*, 44 (1974) 569.
- 3 M. Fourtignon, B. De Jéso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 193 (1980) 165.
- 4 B. De Jéso et J.C. Pommier, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 4511.
- 5 J.M. Brocas, B. De Jéso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 217.
- 6 G. Stork et S.R. Dowd, *Org. Synth.*, 54 (1974) 46.
- 7 B. De Jéso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) C1.
- 8 J. Huet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 952; S. Patai (Réd.), *The chemistry of the carbon—nitrogen double bond*, New York, 1970, p. 271.
- 9 R.W. Lyster, *Chem. Rev.*, (1963) 489.
- 10 B. De Jéso et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 23.
- 11 E. Popowski, *Z. Chem.*, 15 (1977) 341.
- 12 M. Fourtignon, *Thèse Bordeaux*, 1981.