

ENAMINES ORGANOSTANNIQUES CHIRALES: SYNTHÈSE ET STRUCTURE

BRIGITTE NEBOUT, BERNARD DE JESO* et ANNETTE MARCHAND

Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain, Associé au CNRS, (UA 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération - 33405 Talence Cedex (France)

(Reçu le 15 juillet 1985)

Summary

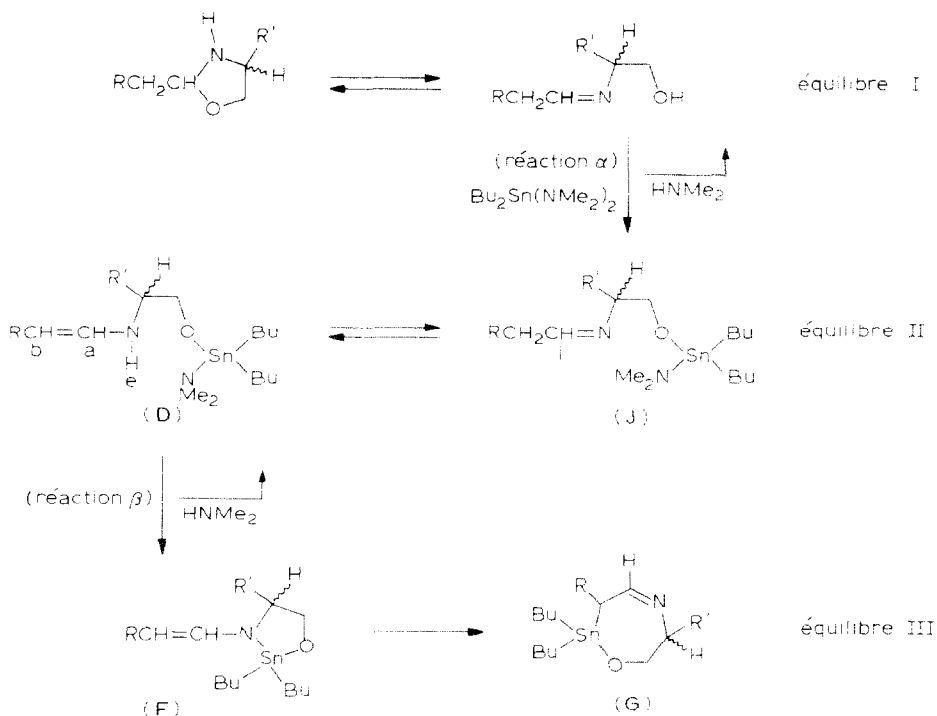
Spectroscopic studies (^1H and ^{119}Sn NMR, IR) showed that aldiminoalcohols reacted with bis(dimethylamino)dibutyltin via a transient secondary enamine. This compound was acidic enough to cleave the remaining Sn–N bond leading to oligomeric organotin enamines (5-coordinated tin atom) probably of *E* configuration. Several oligomeric species were in equilibrium and slight modification of the experimental conditions (+20 to +50°C) affected these equilibria significantly.

Résumé

Une étude spectroscopique (RMN ^1H , ^{119}Sn et IR) a montré que les iminoalcools dérivés d'aldéhydes réagissent avec le bis(diméthylamino)dibutylétain pour conduire transitoirement à une énamine secondaire qui par protolyse de la liaison Sn–N restante donne naissance à des espèces énamines organostanniques associées (étain hybridé sp^3d) probablement de configuration *E*.

Les systèmes obtenus qui sont en équilibre peuvent être modifiés par des variations relativement faibles de la température.

Il a été montré au laboratoire que les énamines organostanniques cycliques optiquement actives s'additionnent aux alcènes électrophiles pour conduire, avec une énantiosélectivité élevée, aux cyclanones fonctionnelles optiquement actives [1,2]. Cette réaction s'applique également aux énamines dérivées d'aldéhydes aliphatiques [3]. Nous obtenons alors des aldéhydes fonctionnels optiquement actifs dérivés des acides glutariques. Ce processus présente une particularité remarquable: en faisant varier la température nous observons une inversion de l'énantiosélectivité de la réaction. Par simple variation des conditions expérimentales il est donc possible d'obtenir, à partir du même centre inducteur, l'un ou l'autre des énantiomères. Nous avons recherché quelle pouvait être l'origine de ce phénomène. Dans ce but nous avons étudié d'une part la réaction de synthèse et d'autre part la structure des énamines organostanniques dérivées d'aldéhydes.



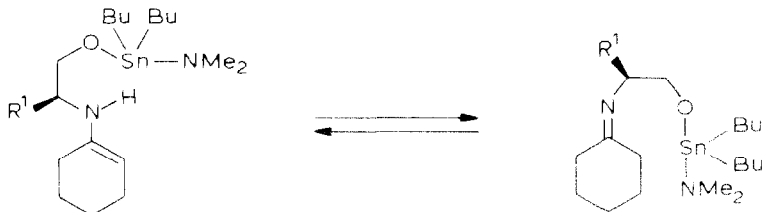
SCHEMA 1

Des études précédentes nous ont amenés à postuler qu'une énamine secondaire intervenait lors de la synthèse des dérivés stanniques [1,2,3]. Dans le cas des dérivés d'aldéhydes le schéma réactionnel serait comme montré sur le Schéma 1.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons entrepris une étude structurale par RMN ^1H , spectroscopie infrarouge et RMN ^{119}Sn .

I. Résonance magnétique nucléaire du proton

La synthèse des énamines organostanniques est suivie par RMN ^1H . Cette technique, déjà utilisée avec les dérivés des cyclanones, permet de savoir si la cyclisation est terminée. Dans ce cas l'équilibre II (Schéma 1) est le suivant:



Après élimination très rapide d'un équivalent de diméthylamine, on observe la disparition des deux singulets (δ 2.3 ppm) correspondant à des groupes méthyles fixés sur l'azote. Ces signaux qui semblent indiquer la formation intermédiaire d'une espèce stannique, pour laquelle les deux groupes méthyles liés à l'azote ne sont pas

équivalents, nous ont amenés à postuler l'intervention d'un intermédiaire **J** ou **D**.

Cependant l'absence de signal de protons éthyléniques (vers 4–5 ppm) permet d'exclure la structure **D**. L'équilibre II apparaît donc déplacé vers le tautomère imine **J**. La non équivalence des groupes liés à l'azote pourrait résulter d'une chélation intramoléculaire entre le doublet libre de l'azote et l'atome de métal conduisant ainsi à un étain hybridé sp^3d . Cependant la RMN 1H ne nous permet pas de préciser davantage la structure de cet intermédiaire.

Dans le cas des dérivés d'aldéhydes (Schéma 1) nous observons également la non équivalence des groupes méthyles liés à l'azote ainsi qu'un déplacement chimique des protons H^a ($\delta \approx 6$ ppm) et H^b ($\delta \approx 4$ ppm) caractéristique des énamines secondaires*. Par contre le spectre ne présente pas de signal attribuable au proton H^1 (δ attendu 7–7.5 ppm). L'équilibre II semble fortement déplacé vers l'énamine secondaire **D**.

Au cours du temps la réaction intervient pour conduire à l'énamine stannique **F**** . Les signaux δ 2.3 ppm disparaissent; l'ensemble des signaux H^a et H^b ne subit pas de modification notable. Le système semble évoluer ensuite vers l'imine **G**** caractérisée par un signal δ 7.5 ppm.

Les mélanges énamine/imine s'isomérisent plus ou moins rapidement vers la formation exclusive de l'imine. En aucun cas il n'est possible d'observer l'apparition de **F** en partant de **G** qui est donc la forme thermodynamiquement stable. Rappelons que les dérivés des cyclanones existent uniquement sous forme énamine [2].

Nous avons cherché à déterminer la configuration de la double liaison de **F**. Comme nous avons obtenu une constante de couplage $^3J_{ab}$ de 13 à 14.7 Hz, il n'est pas possible de déterminer par RMN 1H la configuration de **F**. Notons cependant que les énamines tributylstanniques de structure voisine: $R-CH^b=CH^a-N(R^1)SnBu_3$ existent exclusivement sous forme *E* lorsque R et R^1 sont encombrants. Dans ce cas $^3J_{ab}$ est de l'ordre de 12 à 14 Hz [4].

En résumé, l'étude RMN 1H nous permet de penser que le composé **F** (peut-être de configuration *E*) se forme via l'énamine secondaire **D**. De plus il évolue irréversiblement vers **G** qui serait le produit thermodynamique de la réaction.

II. Spectrographie infrarouge

La spectrographie infrarouge nous a paru une technique susceptible d'apporter des indications structurales importantes.

En effet, l'examen de certaines régions du spectre, notamment le domaine compris entre 1500 et 1700 cm^{-1} , pouvait nous donner des précisions sur la présence ou l'absence de bandes dues aux vibrations $\nu(C=C)$ ou $\nu(C=N)$.

Il convenait donc d'attribuer ces bandes sans ambiguïté ce qui nous a conduits à des recherches bibliographiques dont les résultats sont les suivants: (a) pour un dérivé éthylénique trisubstitué, l'absorption $\nu(C=C)$ se situe vers 1600–1690 cm^{-1} [5]; (b) la fréquence de vibration du groupe C=N dans les aldimines linéaires se situe vers 1665–1674 cm^{-1} [6]; (c) il a été montré au laboratoire [7] que dans le cas des

* Le proton H^c qui résonne vers 2 ppm doit être masqué par le solvant ou les autres signaux de la molécule.

** Les structures **F** et **G** proposées ne préjugent en rien des possibilités d'association de ces espèces.

énamines tributylstannique linéaires disubstituées (*Z* et *E*), les fréquences des vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ sont inférieures à celles des vibrations $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Nous avons également recherché les vibrations caractéristiques d'une liaison N-H d'énamines secondaires [8].

En conséquence, sur le spectre infrarouge du mélange réactionnel initial au temps $t = 0$, nous attribuons les bandes situées à 1665 cm^{-1} à $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1625 cm^{-1} à $\nu(\text{C}=\text{C})$, 3310 cm^{-1} à $\nu(\text{N}-\text{H})$, 1147 cm^{-1} à $\gamma(\text{N}-\text{H})$ et 739 cm^{-1} à $\delta(\text{N}-\text{H})$ (Tableau 1). L'intense absorption (1625 cm^{-1}) indique la présence d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$, la bande à 1665 cm^{-1} n'apparaissant que faiblement.

Nous avons vérifié par ailleurs que les trois bandes attribuées au groupe N-H n'avaient pas pour origine celles que l'on aurait pu attendre de la diméthylamine libérée au cours de la réaction [9].

Il en résulte que la première étape du mécanisme conduit à une énamine secondaire **D**.

Après une heure de réaction, les bandes correspondant aux vibrations de la liaison N-H diminuent d'intensité: on peut alors penser que le système évolue vers la structure **F** caractérisée par la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1625 cm^{-1} et par les absorptions suivantes: 925 et 427 cm^{-1} .

Il a été montré que la vibration $\nu_a(\text{SnOC})$ des alcoxytributylétains est comprise entre 960 et 1100 cm^{-1} suivant la nature du groupe alcoxy [10]. De plus, dans le cas des oxastannacyclopentanes, le mode $\nu(\text{CO})$ varie également beaucoup en fonction des substituants du cycle, toute ramification abaissant cette fréquence [11]. Nous attribuons donc la bande observée à 925 cm^{-1} à la vibration $\nu(\text{CO})$ dans l'enchaînement SnOC d'un cycle à cinq chaînons.

Par analogie avec des travaux antérieurs [11], nous supposons que l'absorption à 472 cm^{-1} est due à la vibration $\nu_s(\text{OSnN})$ d'un système pentacyclique.

En ce qui concerne la géométrie de la double liaison, la bande due à $\nu(\text{C}=\text{C})$ n'est pas dédoublée mais les deux isomères ont peut-être des fréquences trop proches pour être séparés. Cependant, on sait que la vibration $\gamma(=\text{CH})$ peut permettre de différencier les géométries *Z* et *E*. Ainsi, dans le cas d'une double liaison disubstituée par un groupe Me et un groupe *i*-Pr, on a: $\gamma(=\text{CH})_Z$ 720 cm^{-1} et $\gamma(=\text{CH})_E$ 965 cm^{-1} [5].

Comme par RMN du proton, nous n'avons vu qu'un seul isomère et que nous n'observons en infrarouge qu'une bande faible à 960 cm^{-1} et aucune absorption vers 720 cm^{-1} , nous pourrions supposer une structure unique *E* pour l'énamine stannique.

Le Tableau 1 montre l'évolution en fonction du temps des intensités des bandes observées dans la région $1800-1000 \text{ cm}^{-1}$. Son examen détaillé nous indique que l'énamine **F** s'isomérisé en imine **G**.

En effet, nous voyons diminuer ou même disparaître les bandes à 1625 , 1147 , 925 et 739 cm^{-1} attribuées précédemment tandis qu'augmentent les intensités des absorptions vers 1665 cm^{-1} (vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$) et vers 1072 cm^{-1} ($\nu_a(\text{SnOC})$) caractéristique d'un système peu tendu.

Nous avons également réalisé une étude infrarouge pour examiner le comportement du mélange **G/F** en fonction de la concentration.

Pour des solvants variés: cyclohexane, pentane, benzène deutérié, la dilution favorise la forme $\text{C}=\text{N}$. Nous confirmons ici ce qui avait été observé par RMN ^1H à forte concentration: un équilibre très favorable à la formation d'imine stannique **G**

TABLEAU 1

EVOLUTION DU SPECTRE INFRAROUGE DU MÉLANGE RÉACTIONNEL AU COURS DU TEMPS (TF = Très fort; F = fort; mF = moyennement fort; mf = moyennement faible; f = faible; e = épaulement. Nombre d'ondes en cm^{-1})

Attributions	Temps			
	0	1 h	4 h 15 min	7 h
$\nu(\text{NH})$	3435 f	3425 f	3440 tf	3435 tf
	3310 mf	3310 tf	3310 tf	3310 tf
	3150 f	3150 f		
	3090 tf	3090 e		
	2780 F	2790 F		
			2725 tf	2725 f
	2690 f	2690 f	2695 tf	2698 f
	2659 mf	2660 mf	2659 f	2660 mf
	2610 f	2610 f	2610 tf	2610 f
	2599 f	2598 f	2598 tf	2598 f
	2550 e	2550 e		
	2470 f	2470 f	2470 tf	
	2410 tf	2410 tf	2410 tf	
	2300 tf	2300 tf	2301 tf	
	2245 tf	2245 tf	2245 tf	
	2179 tf	2179 tf	2175 tf	
	2139 tf	2135 tf	2135 tf	
	2059 tf	2060 tf		
	1989 tf	1990 tf	1990 tf	
	1870 tf	1870 tf	1870 tf	
1775 tf	1775 tf	1775 tf		
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1665 f (0%) "	1665 mf (27%) "	1667 F (100%) "	1665 TF (100%) "
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1625 TF (100%) "	1625 TF (73%) "	1623 mF (0%) "	1620 f (0%) "
			1540 tf	
	1462 F	1462 F	1462 TF	1462 TF
	1450 TF	1450 TF	1450 TF	1450 TF
	1427 tf	1415 tf	1418 tf	1418 f
				1383 mF
	1377 F	1378 F	1377 F	1376 F
	1365 tf	1365 e		1368 mF
	1355 tf	1355 f		
	1342 f	1343 f	1340 f	1340 mf
	1327 mF	1328 mF	1328 tf	
			1304 e	1303 tf
	1283 mf	1283 mf	1288 f	1289 mf
				1266 tf
	1255 mf	1252 tf	1257 mf	1257 f
	1238 mF	1233 tf		
	1222 mF	1221 mF	1221 tf	1220 f
1171 mf	1172 f	1169 tf	1179 tf	
			1169 tf	
$\gamma(\text{NH})$	1147 mF	1149 f	1151 f	1152 f
	1128 f	1129 mf	1127 mf	1125 f
	1111 f	1111 mf		
	1099 e	1099 e	1095 mf	1095 F
	1089 e			

TABLEAU 1 (continué)

Attributions	Temps			
	0	1 h	4 h 15 min	7 h
$\nu_a(\text{SnOC})_{\text{-ch}}$	1072 mF	1071 mF	1070 F	1070 TF
			1038 mF	1039 e
	1025 F	1028 F		1019 tf
	1002 F	1004 F	1009 mf	1005 tf
$\nu_a(\text{SnOC})_{\text{sch}}$	960 tf	960 tf	961 tf	961 mf
	925 F	925 F	925 f	919 f
	902 mF	902 mf	902 mf	902 mf
			875 e	875 tf
$\delta(\text{NH})$	862 F	861 F	861 F	861 mF
	848 tf	847 tf		848 e
			799 tf	
	767 tf	768 mf	769 f	769 mf
	739 mF	743 f	745 tf	745 f
	709 tf	707 tf		
	691 tf			
	675 mF	672 mF	675 mF	675 F
	630 e			
	595 mF	598 mF	599 F	600 TF
$\nu_a(\text{OSnN})_{\text{sch}}$	560 e			
	545 f	541 f		
	542 tf	523 tf	523 f	523 tf
	511 tf	510 tf		
	472 f	472 tf		
	457 tf	458 f	457 f	458 tf
	433 tf			

^a Les pourcentages indiqués proviennent des valeurs déterminées par intégration des spectres RMN ¹H.

s'établit et il est impossible de revenir à la forme C=C par reconcentration du milieu.

En résumé, les résultats des mesures infrarouges semblent en accord avec le Schéma 1: **F**, de configuration *E* se forme à partir de **D** et évolue irréversiblement vers **G**. Nous avons également mis en évidence l'influence de la concentration sur l'évolution du système; cet effet est révélateur du phénomène d'association.

Une étude par RMN ¹¹⁹Sn réalisée au laboratoire a montré que les énamines dérivées des cyclanones existaient en solution sous forme de dimères. Comme les associations moléculaires, en modifiant l'accessibilité des réactifs, sont susceptibles d'affecter la stéréochimie d'une réaction, nous avons décidé d'analyser ces phénomènes par cette méthode.

III. Résonance magnétique nucléaire de l'étain-119

La RMN de l'étain est une technique très utilisée pour déterminer la structure de molécules complexes, car les déplacements chimiques observés varient beaucoup avec l'environnement électronique autour du métal.

Nous avons d'une part examiné l'influence de la solvation sur la nature des espèces en présence et d'autre part, nous nous sommes placés dans les conditions de

TABLEAU 2

CARACTÉRISTIQUES RMN ^{119}Sn DES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS (f = fin; l = large)

t (h)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Solvant	^{119}Sn δ (ppm)
0	20	C_6D_6	-113.9 f -128.5 f -140 l
8	20	C_6D_6	-121.4 l -128.5 f -134.1 l
0	60	C_6H_{12}	-126.8 f
0.5	60	C_6H_{12}	-126.4 f -134.9 l -142.6 l

la synthèse asymétrique (en solution dans du cyclohexane) et nous avons réalisé une étude à basse température.

Nous avons suivi la réaction α du Schéma 1 (addition de la diamine stannique sur un imino-alcool) dans deux solvants différents C_6D_6 et C_6H_{12} dont les déplacements chimiques sont $\delta(\text{C}_6\text{H}_6) + 27.8$; $\delta(\text{C}_6\text{H}_{12}) + 26.1$.

Le Tableau 2 indique les résultats obtenus par la RMN ^{119}Sn à différents stades de la réaction et pour ces deux solvants. La sonde est à la température ambiante, le chauffage indiqué est effectué hors de l'enceinte RMN.

Dès que les réactifs sont mélangés, on ne distingue plus la résonance de la diamine stannique mais un signal fin entre -110 et -120 ppm. Ce déplacement chimique est caractéristique d'une coordination 5 pour l'étain [12]. Ces espèces transitoires peuvent correspondre à des composés du type énamine secondaire (**D**, Schéma 1) pour lesquelles on peut envisager, soit une chélation intramoléculaire, soit une association intermoléculaire. Les structures obtenues présenteraient des atomes d'étain hybridés sp^3d responsables de ces signaux ($\delta -110$ à -120 ppm). Cette association pourrait induire la non-équivalence des groupes méthyles portés par l'azote que nous avons observée par RMN ^1H .

Lorsque la totalité de la diméthylamine a été éliminée, le système est constitué par au moins trois espèces résonnant vers -130 à -140 ppm. Ces espèces associées sont différentes de celles mentionnées précédemment.

L'examen de ce mélange à température variable nous a apporté des précisions. En effet, après nous être assurés de l'absence d'énamine secondaire dans le milieu réactionnel, nous avons effectué une étude RMN ^{119}Sn de la métalloénamine de $+50^{\circ}\text{C}$ à -20°C (solvants * C_6D_6 et C_6H_{12}). Sur le Tableau 3, nous notons une évolution du mélange en fonction de la température:

à $T_{\text{sonde}} +20^{\circ}\text{C}$, nous retrouvons le système habituel (Tableau 2);

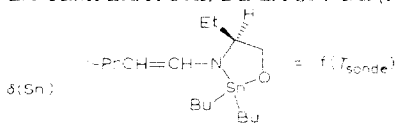
à $T_{\text{sonde}} 0^{\circ}\text{C}$, le signal fin ne subit pas de variation importante ($\delta -127.9$ ppm), les signaux larges se transforment en une distribution de signaux plus fins ($\delta -132.1$ ppm et $\delta -143.6$ ppm) et il apparait également une espèce à -238 ppm,

à $T_{\text{sonde}} -20^{\circ}\text{C}$, cette tendance s'accroît encore. On observe un ensemble de quatre

* C_6D_6 est utilisé pour la gamme de température de $+20$ à $+50^{\circ}\text{C}$, C_6H_{12} pour des températures de $+20$ à -20°C . A $+20^{\circ}\text{C}$, les deux solvants donnent des résultats identiques.

TABLEAU 3

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^{119}Sn DES MÉTALLOÉNAMINES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE LA SONDÉ (f = fin; l = large; mf = moyennement fin)



T_{sonde} ($^{\circ}\text{C}$)	RMN ^{119}Sn δ (ppm)
50	-120; -145 tl
20	-126.4 f 66%
	-134.9 l 34%
	-142.6 l
0	-127.9 f
	-132.1 mf
	-143.6 mf
	-238 f
-20	-128.9 f 43%
	-133.3 f 25%
	-144.8 f 17%
	-238.1 f 15%
20	-126.4 f 66%
(retour à T ambiante)	-134.9 l 34%
	-142.6 l

raies fines et par intégration, il semble qu'à cette température l'espèce δ -128.9 ppm diminue en faveur des autres espèces.

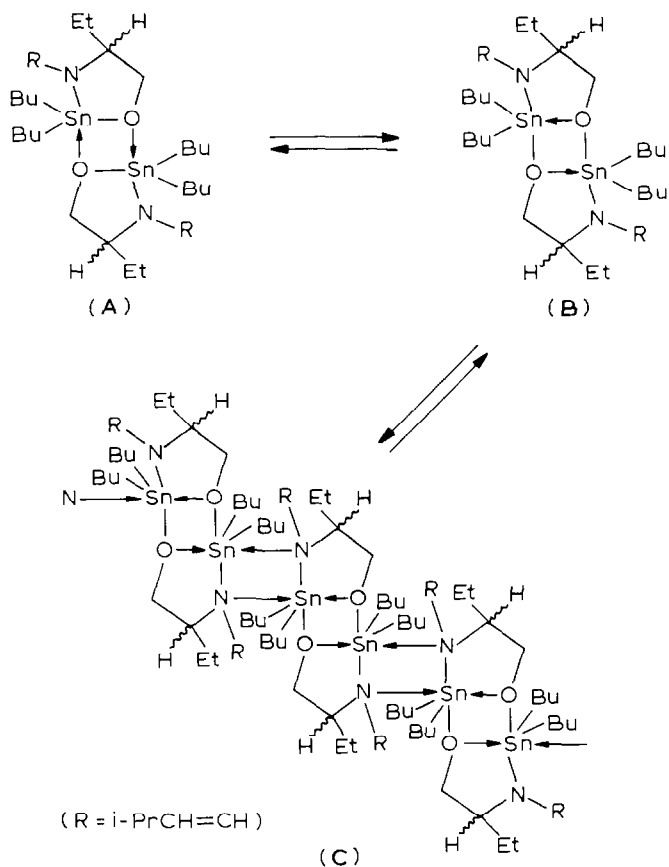
par retour à T_{sonde} 20 $^{\circ}\text{C}$, on revient à la situation du premier spectre, l'espèce à -238 ppm a disparu et il n'y a plus que les signaux larges autour de -140 ppm ainsi que le signal fin à -126.4 ppm.

enfin, si nous portons le système à T_{sonde} 50 $^{\circ}\text{C}$, les signaux précédents disparaissent pour donner naissance à un signal très large s'étendant de -120 à -145 ppm.

Cette étude montre que les énamines organostanniques existent à température ambiante sous au moins trois formes associées (coordination 5) dont au moins deux sont en échange rapide. A température plus élevée (50 $^{\circ}\text{C}$), les trois structures sont en équilibre rapide. La vitesse de l'échange est ralentie à 0 $^{\circ}\text{C}$ et il apparaît alors une nouvelle espèce stannique (coordination 6). Afin de se rendre compte de ce comportement, nous proposons un système de plusieurs structures associées en échange (Schéma 2). Comme nous l'avons déjà indiqué, les énamines dérivées des cyclanones existent sous formes associées (δ -120 ppm) [2]. Dès la température ambiante, le dimère de coordination **A**, donnant un signal fin vers -127 ppm serait en équilibre lent à l'échelle des temps RMN avec un "dimère vrai" **B** qui présente également des atomes d'étain sp^3d . Le macrocycle obtenu pourrait exister sous plusieurs conformations conduisant à des étains non équivalents (2 raies, $\delta \approx$ -134 et \approx -143 ppm). On peut également envisager la présence de diastéréoisomères qui contribueraient à élargir les raies correspondant à **B**.

Ces structures associées présentent une grande analogie avec celles proposées par David dans le cas des stannoxanes dérivés des sucres [12] ou par Davies [13].

Nous n'envisageons pour **A** et **B** que des associations du type $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ et non



SCHEMA 2

$N \rightarrow Sn$ car le caractère nucléophile de l'atome de carbone de l'énamine en β de l'azote ne peut s'expliquer que par un recouvrement entre la double liaison $\pi(C=C)$ et le doublet libre de l'azote qui sera moins disponible pour s'associer avec un atome d'étain d'une autre molécule. Remarquons également que les amines stanniques s'associent beaucoup moins que les alcoxyétains correspondants $[Bu_2Sn(NEt_2)_2]$ et $Bu_2Sn(OEt)_2$ [14].

A température plus basse, on favoriserait la structure **B** moins tendue et surtout on s'orienterait vers des motifs plus associés faisant intervenir des atomes d'étain hexacoordinés. Le passage de la coordination V à VI pourrait être assuré par le transfert d'un doublet d'électrons à partir de l'azote comme indiqué dans la structure **C** pour laquelle les atomes d'étain sont tous liés à deux atomes d'oxygène, deux atomes d'azote et deux groupes butyles. Notons cependant qu'une telle complexation pourrait contribuer à diminuer le caractère nucléophile de l'énamine, donc sa réactivité.

Cette hypothèse implique que les énamines organostanniques présentent en solution une structure tridimensionnelle relativement rigide, dans laquelle l'accessibilité de l'atome d'étain ne peut se faire que selon certaines directions privilégiées.

Nous retrouvons ici des résultats déjà rencontrés dans la chimie des oxastannyl-cyclopentanes dérivés des sucres [12].

Nous avons également réalisé le spectre RMN ^{119}Sn (solvant C_6D_6) de "l'imine stannique" **G** obtenue par chauffage du mélange contenant l'énamine stannique. On observe un massif très élargi entre -175 et -190 ppm, donc l'étain a sans doute une coordination V. Cependant, étant donné le temps assez long nécessaire pour obtenir "l'imine" seule, il est possible que l'on dégrade le produit et nous ne proposerons donc pas ici de structure pour ce composé.

Cette étude par RMN ^{119}Sn semble donc bien confirmer que la synthèse des énamines organostanniques s'effectue par l'intermédiaire d'une énamine secondaire.

Conclusion

Nous avons montré que les imino-alcools réagissent avec le bis(diméthylamino)dibutylétain pour conduire à des structures associées du type énamine secondaire pour lesquelles l'atome d'étain est hybridé sp^3d . L'atome d'hydrogène de cet intermédiaire est suffisamment acide pour couper la liaison Sn-N restante, donnant naissance à des espèces énamines organostanniques fortement associées (étain sp^3d) en équilibre. Une élévation de température de $+20$ à $+50^\circ\text{C}$ accélère la vitesse d'échange. Un abaissement de température de 0 à -20°C produit un ralentissement et fait apparaître une espèce pour laquelle l'atome d'étain est hybridé sp^3d^2 .

L'effet remarquable de la température sur l'énantiosélectivité de la réaction d'addition des énamines organostannique dérivées d'aldéhydes aliphatiques aux alcènes électrophiles a été mis en évidence [3]. Il peut trouver son origine dans l'intervention de ces équilibres. En faisant varier la température, on modifierait la nature de l'espèce réagissante inversant ainsi l'énantiosélectivité de la réaction. Cependant, on peut imaginer que l'addition est réversible et qu'en fonction des conditions expérimentales, la réaction est sous contrôle cinétique ou thermodynamique. Ce type de comportement est bien connu dans le cas des énamines classiques [15]. Des travaux sont en cours afin de proposer une hypothèse quant à l'origine de l'inversion de l'énantiosélectivité.

Partie expérimentale

Synthèse des énamines organostanniques

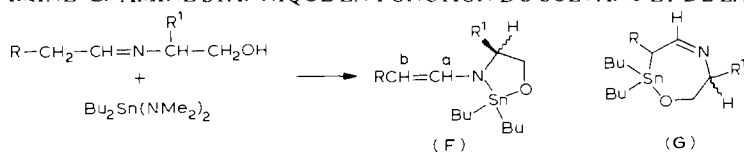
Dans un montage sec on place 8 g (25 mmol) de bis(diméthylamino)dibutylétain en solution dans le solvant (25 ml C_6H_6 , C_6H_{12} , pentane ou THF). On ajoute alors, sous courant d'argon, 25 mmol d'iminoalcool (préparé selon Bergmann [16]) en solution dans 6 ml de solvant. L'évolution de la réaction est suivie par RMN du proton en observant la disparition des signaux des groupes NMe_2 . Le temps de réaction dépend de la nature du solvant et de la température (Tableau 4).

Résonance magnétique nucléaire du proton

Les échantillons sont prélevés sous atmosphère inerte et analysés sur un spectromètre Perkin-Elmer R12. L'analyse est effectuée en solution dans le solvant de réaction en présence de CCl_4 . Les déplacements chimiques sont indiqués par rapport au TMS (δ 0 ppm).

TABLEAU 4

TEMPS DE RÉACTION, CARACTÉRISTIQUES RMN ¹H ET COMPOSITION DU MÉLANGE IMINE-ÉNAMINE STANNIQUE EN FONCTION DU SOLVANT ET DE LA TEMPÉRATURE



R	R ¹	Solvant	T(°C)	t	F/G	(multiplicité) δ(ppm), J _{ab} (Hz)
i-Pr	Et	C ₆ H ₁₂	0	1 h	55/45	} δ _a (d) (6.1) δ _b (m) (4.2) J _{ab} 13.3
i-Pr	Et	C ₆ H ₁₂	20	1 h	50/50	
i-Pr	Et	C ₆ H ₁₂	40	50 min	33/67	
i-Pr	Et	C ₆ H ₁₂	60	50 min	5/95	
i-Pr	Et	C ₆ H ₁₂	reflux	50 min	5/95	
i-Pr	Et	C ₅ H ₁₂	0	4 h 30 min	33/67	
i-Pr	Et	C ₅ H ₁₂	20	1 h 30 min	40/60	
i-Pr	Et	C ₅ H ₁₂	reflux	1 h	22/78	
i-Pr	Et	THF	reflux	1 h	22/78	
Et	Et	C ₆ H ₁₂	20	2 h 30 min	46/54	
Et	Et	C ₆ H ₁₂	60	1 h 15 min	0/100	} δ _a (d) (6.1) δ _b (m) (4.0) J _{ab} 13
Et	Et	C ₅ H ₁₂	20	4 h 30 min	65/35	
Et	Et	THF	reflux	1 h 30 min	0/100	
Me	Et	C ₆ H ₁₂	20	2 h	38/62	} δ _a (d) (6.0) δ _b (m) (3.9) J _{ab} 13
Me	Et	C ₆ H ₁₂	60	45 min	0/100	
Me	Et	C ₅ H ₁₂	20	2 h	43/57	
Me	Et	THF	reflux	1 h 15 min	—	} δ _a (d) (5.9) δ _b (m) (4.2) J _{ab} 13.2
Et	i-Pr	C ₆ H ₁₂	60	1 h	29/71	
Et	i-Pr	C ₅ H ₁₂	20	3 h	34/66	} δ _a (d) (5.8) δ _b (m) (3.8) J _{ab} 14.7
i-Pr	i-Pr	C ₆ H ₁₂	60	2 h	0/100	
i-Pr	i-Pr	C ₅ H ₁₂	20	4 h	18/82	
i-Pr	i-Pr	THF	reflux	1 h	0/100	

Résonance magnétique nucléaire de l'étain 119

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Brucker-WH 90 fonctionnant à 33.54 MHz. Les déplacements chimiques sont indiqués par rapport à Me₄Sn (δ 0 ppm) puis comme référence interne. Les études à basse température ont été réalisées en solution dans le cyclohexane. Nous avons effectué un découplage large bande en utilisant la technique du gated-decoupling.

Spectrographie infrarouge

Les spectres des échantillons prélevés sous atmosphère inerte ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 683.

Les cellules utilisées étaient équipées de faces de KBr ou TlBrI (KRSS).

Bibliographie

- 1 B. de Jeso et J.C. Pommier, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 4511.
- 2 C. Stetin, B. de Jeso et J.C. Pommier, à paraître.
- 3 B. Nebout, B. de Jeso et J.C. Pommier, à paraître.

- 4 B. de Jeso et J.C. Pommier, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 17.
- 5 F.R. Dollish, W.G. Fateley et F.F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, (J. Wiley and Sons, New York, 1974).
- 6 J. Fabian, M. Legrand et P. Poirier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1956) 1499.
- 7 B. de Jeso, A. Marchand et J.C. Pommier, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) 177.
- 8 B. de Jeso et J.C. Pommier, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 23.
- 9 J.P. Perchard, M.T. Forel et M.L. Josien, *J. Chem. Phys.*, 62 (1965) 652.
- 10 J. Mendelsohn, A. Marchand et J. Valade, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 25.
- 11 A. Marchand, P. Gerval, M. Massol et J. Barrau, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 209.
- 12 S. David, C. Pascard et M. Cesario, *Nouveau J. Chem.*, 3 (1979) 63; S. David et A. Thieffry, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 2647.
- 13 A.G. Davies, A.J. Price, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 7.
- 14 V.S. Petrosyan, *Progr. NMR Spectrosc.*, 8 (1978) 291.
- 15 P.W. Hickmott, *Tetrahedron*, 38 (1982) 1975.
- 16 E.D. Bergmann, E. Gil-Av et S. Pinchas, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1952) 358.