

REACTIVITE MULTIPLE DES AMINES STANNIQUES: CAS DE CERTAINS DERIVES CARBONYLES CONJUGUES

JEAN-MARIE BROCAS 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 20 avril 1976)

Summary

Organotin amines react with α -enones to give various products depending on the nature of the initial carbonyl derivatives. 1,2 or 1,4-addition or, abstraction of an hydrogen from the α position were observed; each kinetic product being able to form a more stable species.

Résumé

Les amines stanniques réagissent avec les aldéhydes et cétones éthyléniques conjugués pour conduire à des dérivés très divers en fonction de la structure du composé initial. En effet, divers comportements sont observés: addition 1,2 ou 1,4, arrachement du proton en α du carbonyle, chacun des produits formés pouvant évoluer en fonction de sa structure propre.

Introduction

Après avoir rapporté le comportement d'amines stanniques et de stannazanes vis-à-vis de dérivés carbonylés [1,2], nous avons envisagé l'étude de carbonyles insaturés conjugués afin d'observer si la réactivité mise en évidence dans le premier cas se confirmait, de préciser dans le cas de l'étain le site d'attaque favorisé sur une énone conjuguée, et également de comparer avec les autres métaux de la colonne IVB, pour lesquels divers résultats avaient été publiés et interprétés, en particulier, par Satgé et coll. [3]. De plus, quelques résultats fragmentaires avaient été rapportés en série stannique et méritaient confirmation [4].

En fait, comme nous le verrons, les résultats obtenus procèdent de nombreux mécanismes différents selon la structure du dérivé carbonylé étudié.

En effet, a priori, trois types de processus interviennent: addition 1,2, addi-

tion 1,4 et arrachement d'hydrogène et formation d'énoxyétains. Chacun des produits pouvant évoluer différemment selon sa structure propre.

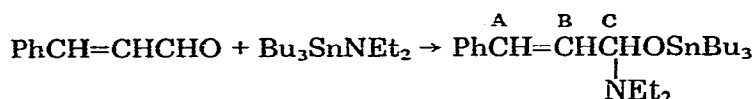
Notre étude a porté sur des dérivés carbonylés conjugués très divers et les résultats montrent qu'ils conduisent à des réactions souvent très complexes du fait de l'enchevêtrement de ces différents processus [5]. C'est la raison pour laquelle, nous ne rapporterons ici que les résultats obtenus dans la série de dérivés carbonylés comportant l'enchaînement suivant $\text{Ph}-\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}$ pour

lesquels, chaque réaction intervient initialement d'une manière quasi univoque.

Résultats expérimentaux

Produits conduisant à un produit cinétique d'addition 1,2

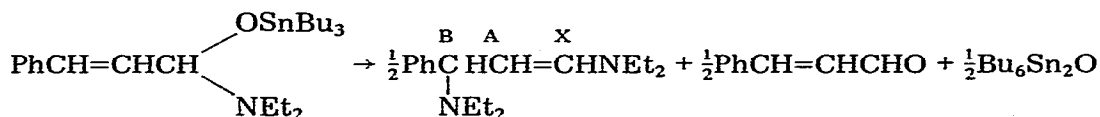
Cinnamaldéhyde. Avec $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$, la réaction rapide et exothermique conduit au produit d'addition 1,2:



($\delta(\text{H}_\text{A})$ 6.55 ppm, $\delta(\text{H}_\text{B})$ 6.15 ppm, $\delta(\text{H}_\text{C})$ 4.85 ppm).

Jusque là, la situation est identique aux cas de la série aminogermaniée [3] et des phosphines stanniques [4].

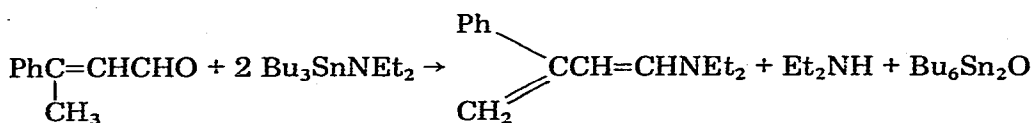
Cependant, ici, le composé formé n'est pas stable et évolue dans le temps pour donner une ènediamine, du cinnamaldéhyde et de l'oxyde de tributylétain:



Cette ènamine est du type E comme le suggèrent les constantes de couplage déduites de l'analyse du système ABX: $J_{\text{AX}} = 13.1$ Hz, $J_{\text{AB}} = 9$ Hz, $J_{\text{BX}} = 0.4$ Hz.

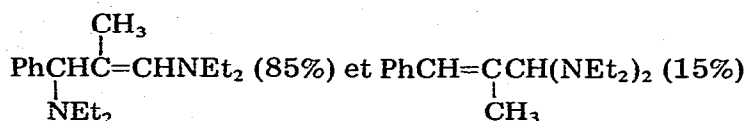
On constate, par ailleurs, que dans cette réaction, effectuée en quantité stœchiométrique, il se reforme du cinnamaldéhyde et nous avons vérifié dans ce cas qu'il suffit de se placer en excès d'amine stannique (proportion 2 : 1) pour obtenir l'ènediamine avec un rendement élevé (75%) en produit distillé.

β -Méthylcinnamaldéhyde. Le déroulement de la réaction est très similaire au cas du cinnamaldéhyde lui-même, la réaction est très exothermique, mais l'ènediamine formée n'est pas stable et se décompose en donnant un aminodiène conjugué. Le rendement atteint 70% lorsque l'on utilise un excès (2 pour 1) d'amine stannique et en distillant immédiatement après que le mélange soit effectué.



α -Méthylcinnamaldéhyde. Ici, la réaction bien qu'exothermique et conduisant à un adduit 1,2, nécessite un chauffage à 150°C pendant 15 h pour conduire

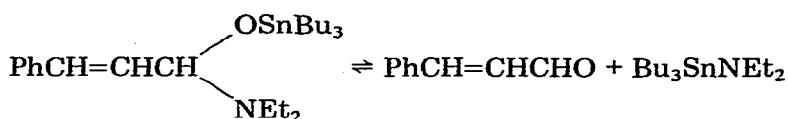
avec un rendement faible (45%) à un mélange d'ènediamine et d'animal:



Interprétation des résultats

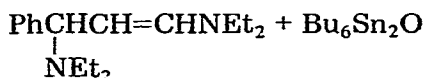
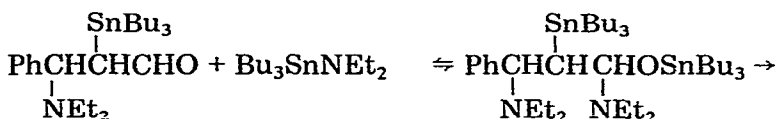
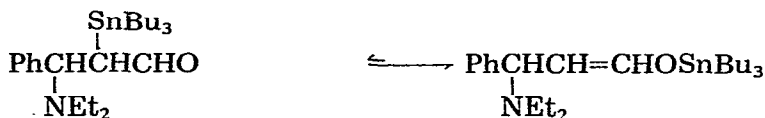
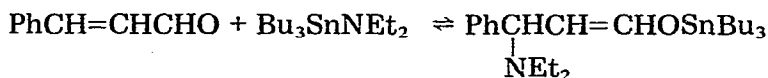
La formation d'ènediamine (qui est d'ailleurs le produit normal de réaction entre le cinnamaldéhyde et certaines amines secondaires, telles que la pipéridine et la morpholine [7]) pourrait être interprétée en faisant intervenir la suite de réaction suivantes *:

L'adduit 1,2 serait en équilibre avec les produits de départ:



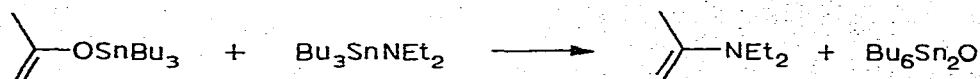
Cette hypothèse est vraisemblable, les aldéhydes donnant des produits d'addition réversibles avec divers composés stanniques [8].

Un adduit 1,4 pourrait se former et l'amine stannique réagirait alors sur la forme C-stannique de l'adduit 1,4 pour conduire à l'énamine selon un processus d'addition-élimination:

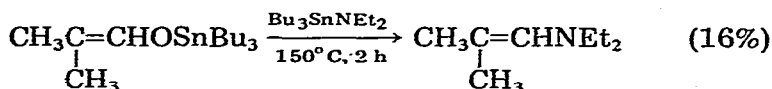
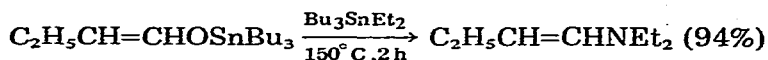


L'intervention de la dernière étape est également très plausible. Nous avons, en effet, montré que les amines stanniques réagissent sur certains énoxyétains pour conduire aux énamines correspondantes, vraisemblablement par l'intermédiaire de la forme C-stannique [9].

* L'addition 3,4 qui pourrait intervenir au niveau de l'addition sur la liaison éthylénique d'un adduit 1,2 a été écartée. Toutes les tentatives effectuées afin de réaliser une telle réaction s'étant soldées par des échecs [5].

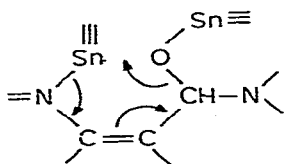


Mais nous avons également remarqué que cette réaction n'intervient, de manière quantitative, que dans la mesure où le produit d'addition sur la forme C-stannique peut se former sans difficulté (problème d'encombrement stérique), ceci étant particulièrement notable lorsqu'on compare les énoxyétains dérivés d'aldéhydes linéaires et ramifiés.



Or, nous retrouvons exactement la même différence de comportement entre le cinnamaldéhyde et le β -méthylcinnamaldéhyde d'une part, et l' α -méthylcinnamaldéhyde de l'autre, ce qui laisse supposer qu'un tel schéma réactionnel est susceptible d'intervenir au cours de nos réactions malgré la succession d'équilibres défavorables que celui-ci implique.

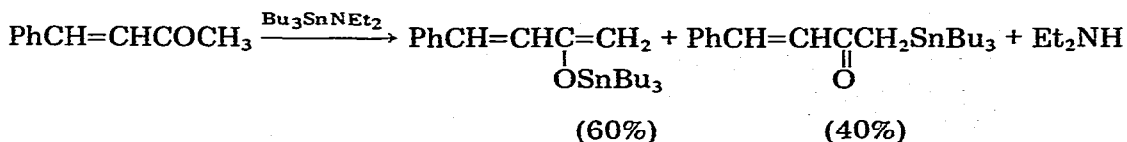
Signalons que cette hypothèse n'exclut cependant pas entièrement un mécanisme par transfert concerté à partir d'un produit d'addition 1,2:



Dans ce cas l'influence de la substitution du carbone α sur le cours de la réaction pourrait être cherchée dans des facteurs d'origine orbitale, explication qui a déjà été avancée dans le cas de la méthacroléine pour expliquer les réactions d'addition auxquelles elle conduit avec les phosphines germaniées et siliciées [10].

Formation d'énoxyétains, cas de la benzalacetone

Le mélange des réactifs est athermique et on n'observe pas de produit d'addition. Par chauffage, l'amine stannique arrache un proton au groupe méthyle en α du carbonyle pour conduire à un mélange d'énoxyétains:

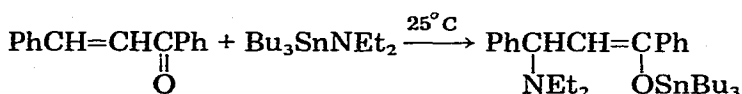


Ces composés, du fait de leur masse, n'ont pu être distillés mais ont pu être purifiés par élimination des produits légers, dans la mesure où ils constituent les seuls résidus de la réaction.

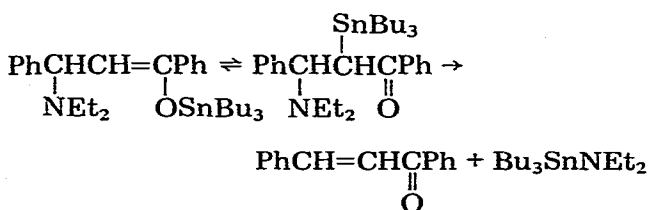
Dans ce cas, la compétition addition—arrachement du proton a tourné à l'avantage du second processus pour lesquels on peut penser qu'il est favorisé par des facteurs électroniques; l'addition étant quant à elle, beaucoup plus difficile que dans le cas des aldéhydes. Remarquons également que l'éventuel produit d'addition 1,4 est défavorisé dans la mesure où il n'y aurait plus conjugaison entre la double liaison et le noyau aromatique.

Derivés conduisant à une addition 1,4

Cas de la benzalacétophénone. L'addition exothermique conduit quantitativement au produit d'addition 1,4, stable à 25°C et parfaitement caractérisé par RMN. Cependant, si on tente de le distiller, on observe que la réaction inverse se produit, que les deux composés distillent ensemble et se recombinent dans le récepteur (l'amine stannique possédant un point d'ébullition légèrement plus bas que celui de la cétone éthylénique, les premières fractions de distillation sont plus riches en amine).

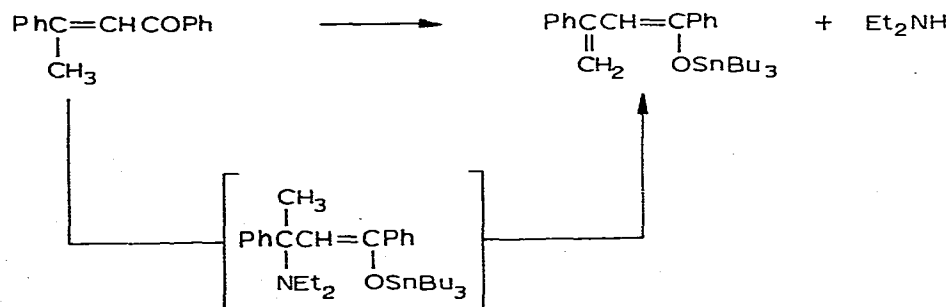


Il semblerait donc que nous assistions à une addition 1,4 réversible mais qu'il est plus logique d'interpréter comme une décomposition par effet β de l'étain de la cétone α -stannique, dérivé métallotrope de l'énoxyétain:



Il est bien connu, en effet, que les dérivés stanniques β -substitués par un groupe attracteur d'électrons sont instables et se décomposent facilement en présence d'espèces nucléophiles [11].

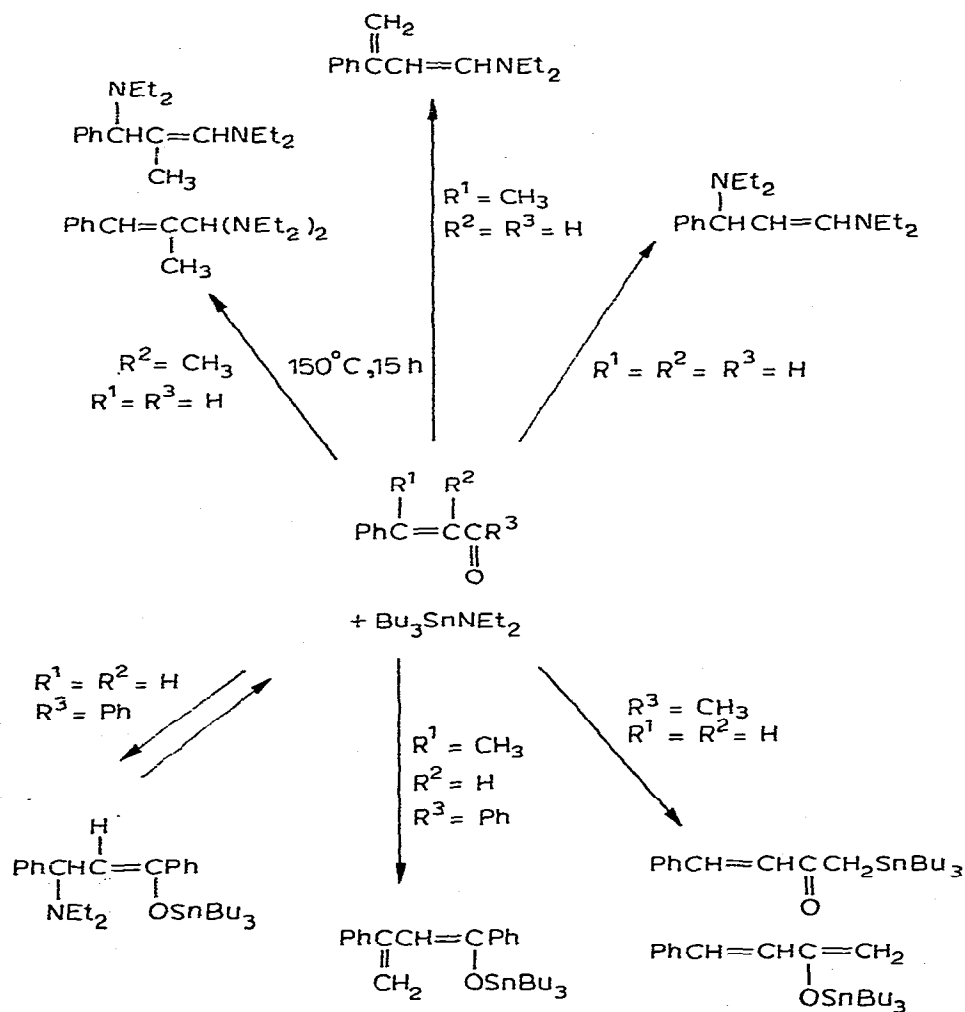
Cas de la dynpone (diphényl-1,3 butène-2 one-1). Ici encore, le produit d'addition 1,4 se forme. Mais, du fait de la présence d'un groupe méthyle en position adéquate pour une élimination conduisant à un produit très conjugué, on assiste à la formation d'un diénoxyétain:



Résumé et conclusion

En résumé, nous constatons que les produits obtenus par réaction d'amines stanniques avec des dérivés carbonylés conjugués sont très divers à cause des possibilités d'évolution des intermédiaires réactionnels et de la structure des dérivés carbonylés initiaux: les six dérivés carbonylés rapportés ici nous ont conduits à autant de comportements différents schématisés sur le Schéma 1.

Schema 1



Avec les aldéhydes, un adduit 1,2 est cinétiquement favorisé, mais il ne s'agit pas d'un cas général, ce qui suggère par comparaison avec la série germaniée par exemple, que l'azote acquiert un caractère moins dur, lui laissant la possibilité d'attaque sur le carbone-4.

On retrouve, de plus, dans leurs grandes lignes, les comportements observés au cours des réactions entre les amines stanniques et les cétones et aldéhydes,

et en particulier, la compétition entre l'addition sur le carbonyle et l'arrachement du proton en α conduisant à un énoxyétain. Cette étude nous a amenés également à observer un certain nombre de phénomènes originaux au moins en série stannique, tels que la formation d'énediamines (ce qui nous a permis de mettre en évidence un nouveau processus de formation d'énamines) et un processus d'addition 1,4 apparemment réversible.

Partie expérimentale

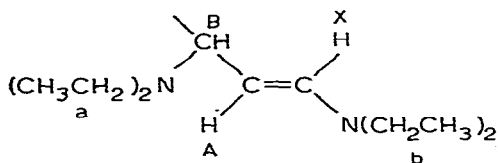
Le diéthylaminotributylétain est préparé par action du diéthylamidure de lithium sur l'oxyde de tributylétain [12].

L' α -méthylcinnamaldéhyde a été préparé par aldolisation croisée entre le benzaldéhyde et le propanal [13] (Rdt. 22%); le β -méthylcinnamaldéhyde par la méthode de Schmidle et Barnett [14] (Rdt. 30%); la benzalacétone par céto-lisation—crotonisation entre le benzaldéhyde et l'acétone [13] (Rdt. 65%); la benzalacétophénone par céto-lisation—crotonisation entre le benzaldéhyde et l'acétophénone [13] (Rdt. 80%); la dypnone par autocondensation de l'acétophénone [15] (Rdt. 60%).

Tous les produits et en particulier les aldéhydes, ont été traités par une solution aqueuse de carbonate de sodium, séchés, distillés, conservés sur tamis moléculaire ou sulfate de magnésium, et redistillés immédiatement avant réaction.

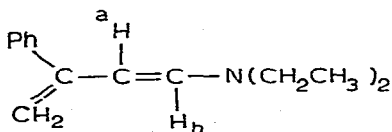
Toutes les réactions ont été conduites sans solvant (nous avons vérifié que dans le pentane ou le benzène, aucune modification n'intervenait) et, sous argon, afin d'éviter toute hydrolyse ou carbonatation.

Cinnamaldéhyde. Le mélange de cinnamaldéhyde (3.3 g, 0.025 mol) et de $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ (18.1 g, 0.05 mol) est exothermique. Le mélange est laissé 8 h à 25°C puis la distillation conduit à 4.9 g de (bis(diéthylamino)-1,3 phényl-1 propène-2, *E* (Rdt. 75.3%). (Eb. $105^\circ\text{C}/0.2$ mmHg analyse calc.: C, 78.46; H, 10.76; N, 9.76%. Anal. Trouvé: C, 78.62; H, 10.53; N, 9.53. L'oxyde de tributylétain se retrouve dans les résidus $\nu(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})$ 784 cm^{-1} . IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1630 cm^{-1} ,



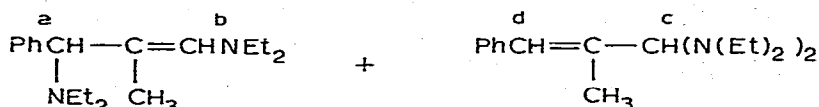
ν_{arom} 1610 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{CH}_{2a})$ 2.5 ppm; $\delta(\text{CH}_{2b})$ 2.9 ppm; $\delta(\text{CH}_3)$ 0.9 ppm; $\delta(\text{H}_A, \text{H}_B)$ 4.1 ppm; $\delta(\text{H}_X)$ 5.8 ppm.

β -Méthylcinnamaldéhyde. 3.65 g de β -méthylcinnamaldéhyde (0.025 mol) et 18.1 g de $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ (0.05 mol) sont mélangés. Dès que l'échauffement de la réaction est terminé, on distille et on récupère 3.8 g (70%) de diéthylamino-1 phényl-3 butadiène-1,3 *E* (Eb. $102^\circ\text{C}/0.1$ mmHg. Anal. Trouvé: C, 83.29; H, 9.40; N, 6.98. Calc.: C, 83.58; H, 9.45; N, 6.96%. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1618 cm^{-1} ,



$\nu(\text{C}=\text{C ar})$ 1610 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{CH}_3)$ 1 ppm; $\delta(\text{CH}_2)$ 2.9 ppm; $\delta(=\text{CH}_2)$ 4.5 et 4.75 ppm, $\delta(\text{H}_a\text{H}_b)$ système AB à 5.5 ppm.

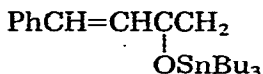
α -Méthylcinnamaldéhyde. Le mélange (3.85 g d' α -méthylcinnamaldéhyde (0.025 mol) et de 18.1 g d'amine stannique (0.05 mol) est exothermique mais n'évolue pas dans le temps à température ordinaire. Après chauffage à 150°C pendant 15 h, la distillation (Eb. 108°C/0.2 mmHg) permet de récupérer 3.1 g d'un mélange des deux produits suivants:



RMN: $\delta(\text{H}_a)$ 6.3 ppm; $\delta(\text{H}_B)$ 3.5 ppm; $\delta(\text{H}_c)$ 5.5 ppm; $\delta(\text{H}_d)$ 3.9 ppm. IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1630 cm^{-1} .

Nous n'avons pas réussi à séparer ces deux produits en CPV, du fait de leur décomposition quels que soient les artifices utilisés afin de la prévenir.

Benzalacétone. Le mélange (3.65 g, 0.025 mol) de cétone et 9.1 g (0.025 mol) de $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ est athermique, et la distillation est effectuée immédiatement. Les produits légers (Et_2NH 1.4 g, $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ et benzalacétone sont éliminés sous vide poussé (0.05 mmHg). Le résidu (7.9 g) est constitué du mélange des deux formes métallotropiques:

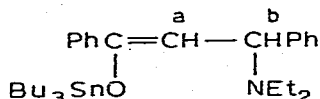


(RMN: $\delta(=\text{CH}_2)$ 3.9 ppm; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1620 cm^{-1} ; $\nu(\text{Sn}-\text{O}-\text{C})$ 1190 cm^{-1}) et



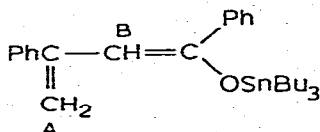
(RMN: $\delta(\text{CH}_2-\text{Sn})$: 3.35 ppm; IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1660 cm^{-1}).

Benzalacétophénone. Le mélange stoechiométrique (0.0125 mol; soit 2.6 g de cétone et 4.5 g de $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$) est exothermique. Toute tentative de distillation, même sous 10^{-3} mmHg redonne les produits initiaux qui distillent ensemble et se recombinent dans le récepteur. Le produit brut présente les caractéristiques du produit d'addition 1,4:



En particulier, en RMN, un système AB avec J_{AB} 9.5 Hz.

Dynnone: diphényl-1,3 butène-2 one-1. Le mélange (0.0125 mol de chaque composé) est athermique et est abandonné 5 h à température ordinaire. La distillation permet d'obtenir 0.5 g de diéthylamine, 1 g de $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ et 5 g d'un produit se dégradant à la distillation mais présentant les caractéristiques suivantes:



RMN: $\delta(\text{H}_A)$ 6 ppm; $\delta(\text{H}_B)$ 5.5 ppm; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} .

Bibliographie

- 1 J.C. Pommier et A. Roubinau, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) 101.
- 2 A. Roubineau et J.C. Pommier, *C.R. Acad. Sci. Paris.*, 279 (1974) 953.
- 3 M. Rivière-Baudet, Thèse d'Etat, Toulouse, 1972.
- 4 T.A. George et M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 327.
- 5 J.M. Brocas, Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux, 1975.
- 6 H. Schumann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 970.
- 7 C. Mannich, K. Handke et K. Roth, *Ber.*, 69B (1936) 2112.
- 8 A.G. Davies et W.R. Symes, *Chem. Commun.*, 2 (1965) 25.
- 9 J.M. Brocas et J.C. Pommier, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) C7.
- 10 C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, Nguyen Trong Anh et G. Soussan, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 11.
- 11 I. Matsuda, K. Itoh et Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (1971) 1870.
- 12 E.W. Abal, D. Brady et B.R. Lerwil, *Chem. Ind.*, (1962) 1333.
- 13 N.L. Drake et P. Allen, Jr., *Synthèses organiques*, I, 132, Masson et Cie, 1935.
- 14 C.J. Schmidle et P.G. Barnett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3210.
- 15 W. Wayne et H. Adkins, *Organic synthesis*, Vol. 21 (1941) 39.