

PRELIMINARY COMMUNICATION

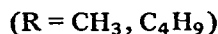
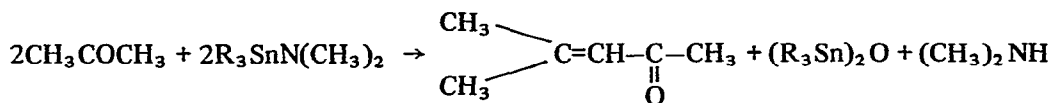
RÉACTIONS DU DIÉTHYLAMINOTRIBUTYLÉTAIN AVEC CERTAINES CÉTONES CYCLANIQUES ET ALIPHATIQUES

JEAN-CLAUDE POMMIER et ANDRÉ ROUBINEAU

Laboratoire de Chimie Organique, Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Faculté des Sciences de Bordeaux, 33- Talence (France)

(Reçu le 20 decembre 1968)

Les premières réactions de cétones avec les amines stanniques ont été décrites, à propos de l'acétone elle-même, par Jones et Lappert¹ comme conduisant par duplication suivie d'élimination à l'oxyde de mésityle, selon:

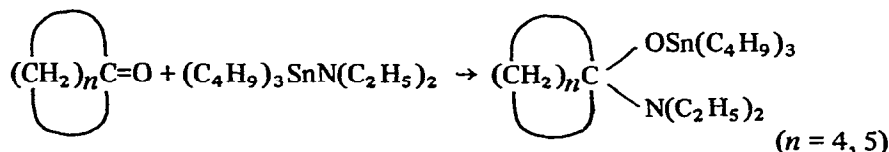


Plus récemment², Abel et Crow décrivent une réaction d'addition du diméthylaminotriméthylétain sur l'hexafluoroacétone.

Pour notre part, nous avons entrepris l'étude des réactions du diéthylamino-tributylétain avec une série de cétones et obtenu des résultats totalement différents de ceux rapportés par Jones et Lappert avec l'acétone.

Cyclohexanone et cyclopentanone

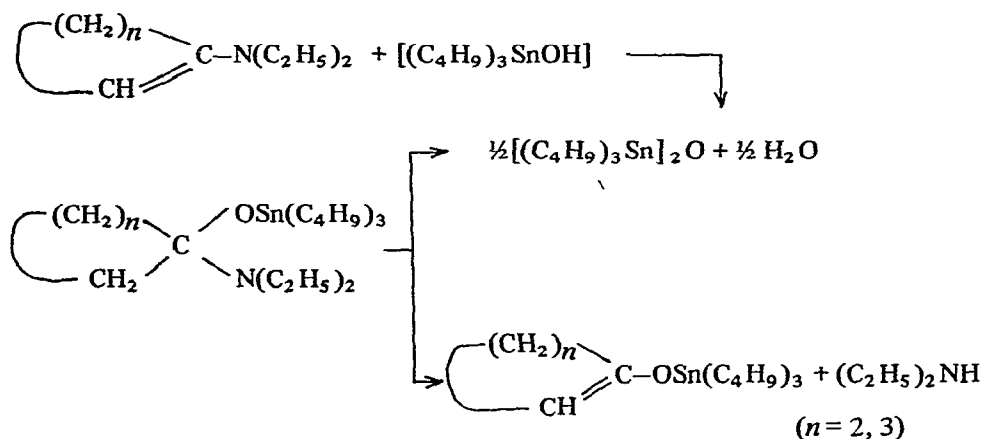
Avec ces deux cétones cyclaniques, on observe, dans un premier stade, une réaction exothermique conduisant à des produits identifiés par RMN et infrarouge comme étant les dérivés d'addition de l'amine sur le carbonyle:



Ces produits sont cependant instables et leur chauffage à 100° durant 6 heures,

entraîne leur dégradation, essentiellement en énamines correspondantes à la cétone de départ et en oxyde de tributylétain; on peut également mettre en évidence dans les fractions lourdes de faibles quantités d'én oxyétain.

On peut raisonnablement supposer que le dérivé d'addition est le siège d'une élimination pouvant s'effectuer selon deux processus:

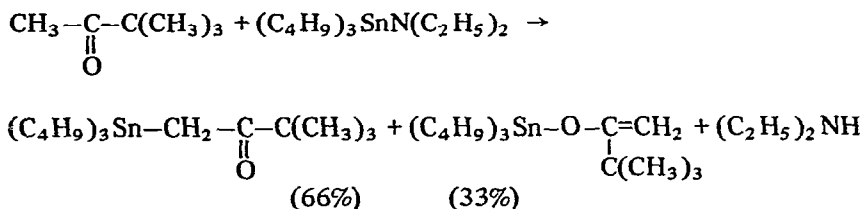


L'eau formée hydrolyse immédiatement la plus grande partie de l'énoxyétain en cyclohexanone et oxyde de tributylétain.

Les cyclohexényl- et cyclopentényl-diéthylamines sont isolées avec des rendements respectifs de 60 et 50% et caractérisées par leurs constantes physiques et leurs caractéristiques spectroscopiques.

Methyl-tert-butylcétone

Dans ce cas, le mélange des réactifs n'est pas exothermique et on n'observe pas une disparition totale de la bande carbonyle par spectroscopie infrarouge. D'autre part, après chauffage, on obtient une inversion des rendements en produits de réaction par rapport à ceux observés avec les cétones cyclaniques. En effet, la distillation permet d'isoler principalement l'énoxyétain et la cétone α stannique (60%) alors que l'énamine ne l'est qu'en très faible quantité (inférieure à 5%).



Le pourcentage relatif des isomères *C*- et *O*-stanniques obtenus a été établi en résonance magnétique nucléaire par une méthode déjà décrite³.

Nous avons retrouvé des résultats identiques avec la méthylisopropylcétone: on obtient, en majeure partie, les isomères stanniques énoxylés (60%) à côté d'une très faible proportion de l'énamine correspondante (5%).

Des expériences préliminaires effectuées avec l'isobutyraldéhyde montrent que la réaction suit un cours identique.

Le développement de ces premiers résultats, leur extension à de nouveaux carbonyles et l'étude du mécanisme de réaction sont en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. Jones et M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 295.
2. E.W. Abel et J.P. Crow, *J. Chem. Soc., (A)* (1968) 1361.
- 3 M. Pereyre, B. Bellegarde, J. Mendelsohn et J. Valade, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 97.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) P23–P25