

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES TRIS(DIALCOYLAMINO)STIBINES

II. ÉTUDE DES RÉACTIONS AVEC LES DÉRIVÉS CARBONYLÉS ET LES DÉRIVÉS BIFONCTIONNELS

A. KIENNEMANN et R. KIEFFER

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée (La CNRS No. 81), Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008, Strasbourg-Cedex (France)

(Reçu le 20 février 1973)

SUMMARY

The reaction of $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ with aldehydes and ketones leads to enamines or diamines according to the degree of substitution of the carbonyl compound. With acids $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ gives amides, and with β -diketones and β -keto esters it gives enamines. With bifunctional compounds such as diols, secondary diamines or aminoalcohols, different heterocyclic compounds are formed according to the ratio of bifunctional compound to antimony.

RÉSUMÉ

$\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ étant le produit de départ, sa réaction avec des aldéhydes et des cétones conduit à l'obtention soit d'énamines, soit de diamines suivant le degré de substitution du dérivé carbonyle alors qu'avec les acides il y a formation d'amides. Les réactions avec les β dicétones et les β cétoesters conduisent à la formation d'énamines. Avec des composés bifonctionnels comme les diols, les diamines secondaires ou les aminoalcools une structure de composés hétérocycliques différente suivant le rapport dérivé bifonctionnel/antimoine a été retenue.

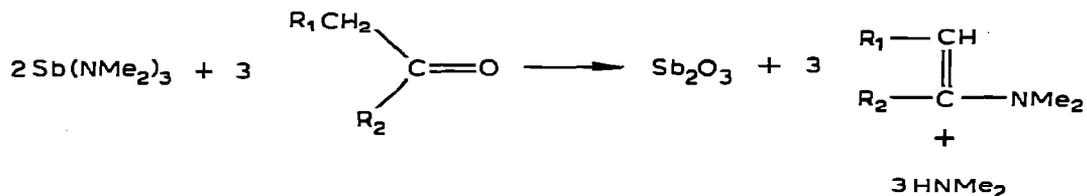
Dans notre précédent travail¹, nous avons étudié le comportement des tris(dialcoylamino)stibines avec les alcools, les amines, les magnésiens et les lithiens ainsi que des chlorures d'acide. Nous étendons à présent cette étude au cas des aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et à certains dérivés bifonctionnels: diesters, β dicétones, β cétoesters, diols-1,2, diamines secondaires-1,2, aminoalcools-1,2. Notre étude permet de tracer un parallèle avec les résultats obtenus par Burgada pour le phosphore² et par Manoussakis pour l'arsenic³. Les schémas réactionnels proposés par différents auteurs sont discutés et appliqués au cas des tris(dialcoylamino)stibines.

(I) Action sur les composés carbonylés

Les tris(dialcoylamino)stibines réagissent très facilement avec les dérivés carbonylés en donnant une réaction d'amination sur le carbone fonctionnel.

Deux types de réaction ont été mis en évidence suivant le degré de substitution du dérivé carbonyle²⁻⁵.

(a) Les aldéhydes et cétones ayant un hydrogène en α donnent une énamine:



(b) Par contre, les aldéhydes et cétones n'ayant pas d'hydrogène en α conduisent à la formation d'aminals:

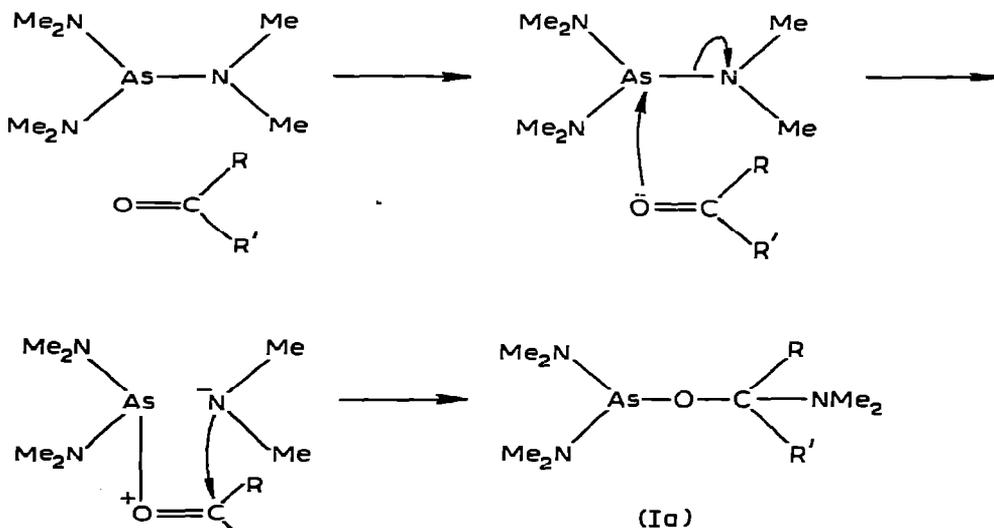


Les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau 1.

L'étude du mécanisme de la synthèse des aminals et des énamines à partir des dérivés carbonylés a été faite par Nelson pour le bore⁵, Weingarten pour le titane⁴, Burgada pour le phosphore² et Manoussakis³ pour l'arsenic.

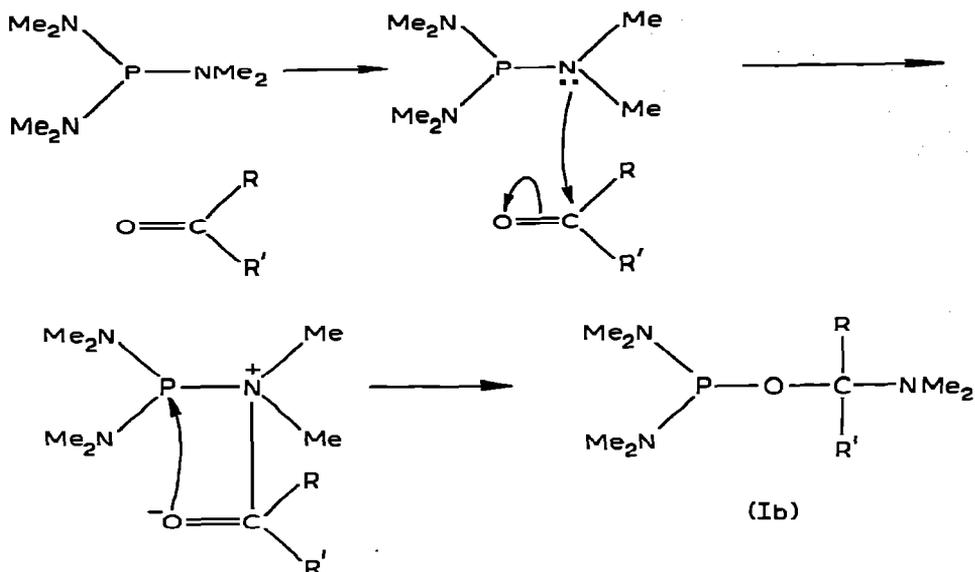
Nous avons étendu cette synthèse aux dérivés de l'antimoine et comparé les différents schémas réactionnels proposés.

Manoussakis³ par exemple propose dans le cas des arsines une attaque de l'atome d'arsenic par le doublet de l'oxygène avec formation d'un composé intermédiaire Ia, sans donner de justification pour ce mécanisme:



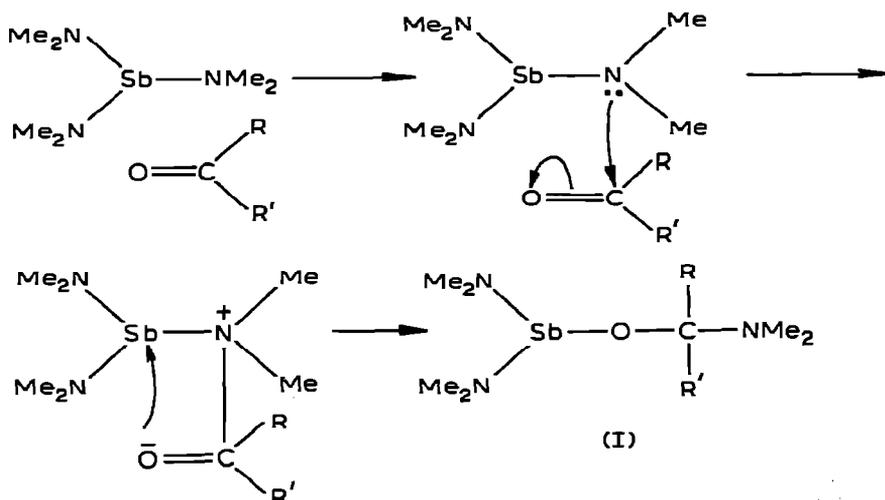
Burgada² par contre prévoit dans le cas des phosphines une attaque du carbone

du carbonyle par le doublet de l'azote aboutissant à un composé intermédiaire Ib du même type que celui cité plus haut :



L'auteur justifie ce mécanisme en se basant sur les travaux d'Hudson⁶ qui attribue à l'azote un caractère basique "dur" et au carbone un caractère acide "dur". Une réaction, ayant lieu préférentiellement entre un centre basique et un centre acide durs, nous voyons que dans l'exemple cité l'attaque commencera par l'action de l'azote sur le carbone.

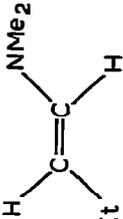
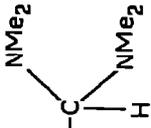
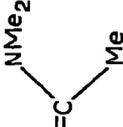
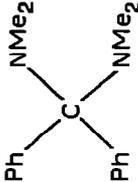
Le schéma proposé pour le phosphore peut être étendu au cas de l'antimoine. L'azote ayant encore ici un caractère basique plus "dur" que l'antimoine. L'attaque se fera encore par action de l'azote sur le carbone amenant une charge négative sur l'oxygène qui réagit sur l'antimoine pour donner le composé intermédiaire I

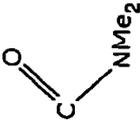
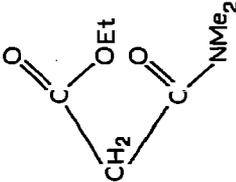
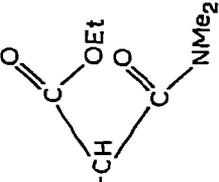
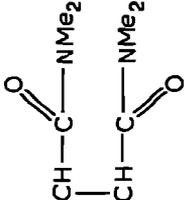
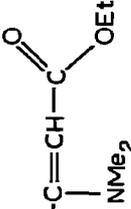


(continué sur la page 261)

TABLEAU I

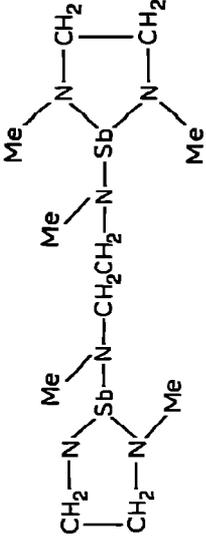
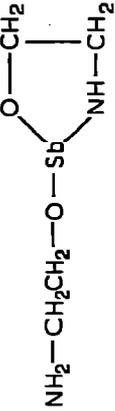
RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS

Numéro de l'expérience	Composés	Rapport Sb(NMe ₂) ₃ /comp.	Produits obtenus	Conditions expérimentales		
				Solvant	Température (°C)	Temps. Rendement (%)
1	Butyraldéhyde	2/3	Sb ₂ O ₃ ; HNMe ₂ ; Et	Éther	36	1 h 86
						
2	Benzaldéhyde (16)	2/3	Sb ₂ O ₃ ; HNMe ₂ ; Ph	Éther	36	10 min 67
						
3	Acétone	2/3	Sb ₂ O ₃ ; HNMe ₂ ; CH ₂ =C(Me)	Éther	20	1 h 40
						
4	Benzophénone	2/3	Sb ₂ O ₃ ; HNMe ₂ ; Ph	Benzène	78	1 h 47
						
5	Acide acétique	2/3	Sb ₂ O ₃ ; HNMe ₂ ; Me	Benzène	78	1 h 84
						

6	Acide benzoïque	2/3	Sb_2O_3 ; HNMe_2 ; Ph		Benzène	78	1 h	76
7	Malonate d'éthyle	1/3	$\text{Sb}(\text{OEt})_3$; CH_2		—	130	7 h	79
8	Éthylmalonate d'éthyle	2/3	$\text{Sb}(\text{OEt})_3$; Et		—	130	7 h	79
9	Maléate d'éthyle	2/3	$\text{Sb}(\text{OEt})_3$; $\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NMe}_2$ $\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NMe}_2$		Éther	36	4 h	53
10	Acétylacétate d'éthyle	2/3	Sb_2O_3 ; HNMe_2 ; Me		Éther	36	2 h	28

(à suivre)

TABLEAU 1 (suite)

Numéro de l'expérience	Composés	Rapport Sb(NMe ₂) ₃ /comp.	Produits obtenus	Conditions expérimentales		
				Solvant	Température (°C)	Temps. Rendement (%)
11	Acétylacétone	2/3	Sb ₂ O ₃ ; HNMe ₂ ; $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NMe}_2)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me}$	Éther	36	1 h 27
12	Glycol	2/3	HNMe ₂ ; 	Benzène	78	4 h 62
13	N,N'-Diméthyl-éthylènediamine	2/3	HNMe ₂ ; 	Benzène	78	24 h 70
14	Éthanolamine	1/2	HNMe ₂ ; 	Benzène	78	24 h 46

La suite de la réaction peut s'expliquer par l'évolution du complexe I comme le montre le Schéma 1 proposé par plusieurs auteurs²⁻⁵. Suivant le degré de substitution du carbone en α de C=O (présence ou non d'un H en α), nous obtenons soit un aminal VII soit une énamine VI. V possède encore une fonction N-Me₂ réactive avec les cétones ce qui explique la formation de Sb₂O₃ par l'intermédiaire d'un ion O=Sb=O⁻³.

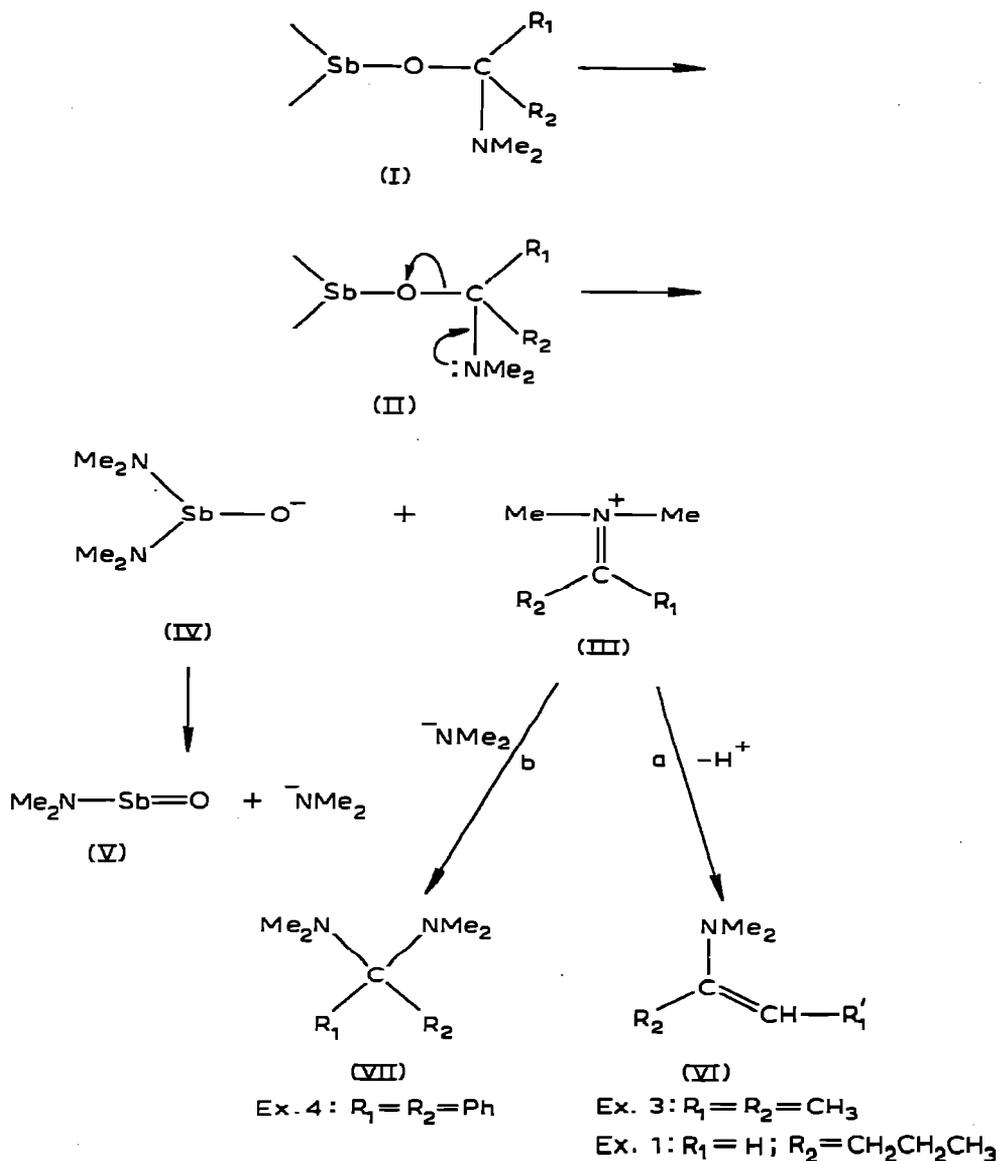


SCHÉMA 1.

- (a) Le dérivé carbonylé possède un proton mobile;
 (b) Le dérivé carbonylé ne possède pas un proton mobile.

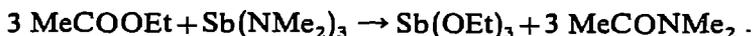
L'évolution de XI conduit à la formation de Sb_2O_3 et de diméthylamine.

(III) Dérivés bifonctionnels

L'intérêt de l'étude des dérivés bifonctionnels réside d'une part dans la possibilité de pouvoir préparer à la fois des dérivés mono- et des dérivés bisubstitués suivant le rapport $Sb(NMe_2)_3$ /substituant choisi, d'autre part dans la possibilité de préparer des dérivés hétérocycliques de l'antimoine.

(A) Esters de diacides

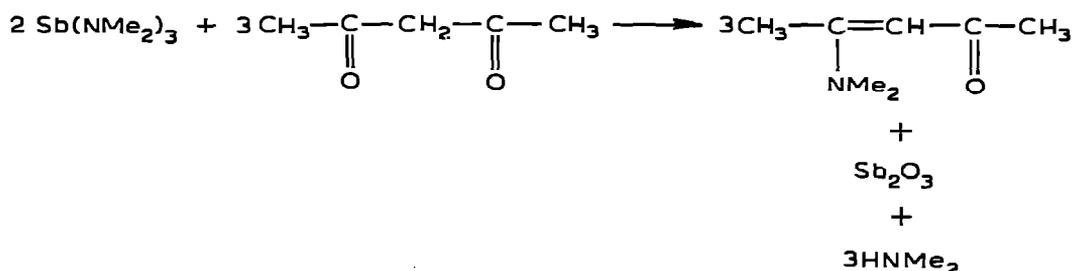
Les esters de monoacides ont été étudiés dans un travail précédent¹¹.



Dans le cas des esters des diacides, nous pouvons obtenir soit des dérivés monosubstitués, soit des dérivés disubstitués suivant le rapport molaire $Sb(NMe_2)_3$ /ester (voir Tableau 1). Il est intéressant à noter que la préparation des amides dissymétriques s'effectue comme dans le cas des dérivés du phosphore¹² en une seule étape alors qu'une voie classique en nécessite quatre¹³.

(B) Dérivés dicarboxylés

β -Dicétone. En présence d'un défaut de tris(dialcoylamino)stibines (rapport molaire Sb /cétone 3/2), une fonction cétone peut être conservée; nous avons donc formation d'une énaminocétone:

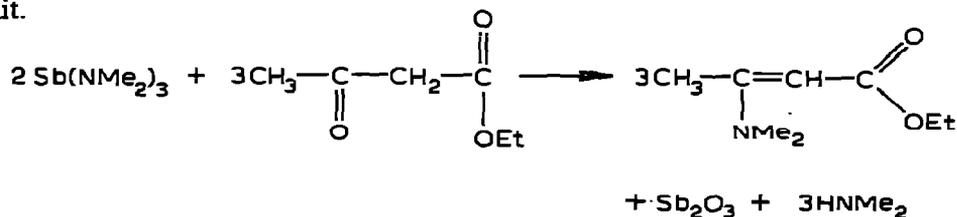


Certains auteurs^{2,7} ont proposé un mécanisme partant de la forme enolique; aucune justification n'a été donnée pour ce schéma réactionnel. Il nous semble plutôt que les hypothèses avancées pour les cétones restent valables et qu'une attaque de l'azote sur le carbone est vraisemblable suivant le Schéma 2.

β -Cétoesters. Toujours dans le cas d'un défaut de tris(dialcoylamino)stibines, deux réactions peuvent être envisagées:

- (1) Attaque de la fonction ester avec conservation de la fonction cétone-enole.
- (2) Attaque de la fonction cétone-enole et conservation de l'ester.

Nous avons pu montrer que c'est uniquement la deuxième réaction qui se produit.



Dans le schéma réactionnel, nous pouvons garder les conclusions avancées pour les dicétones.

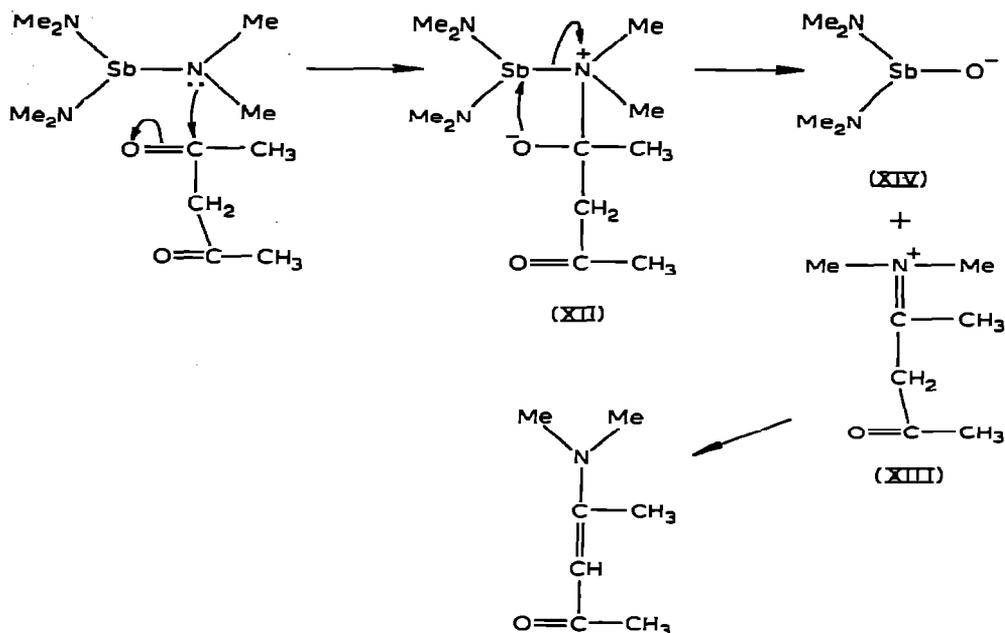
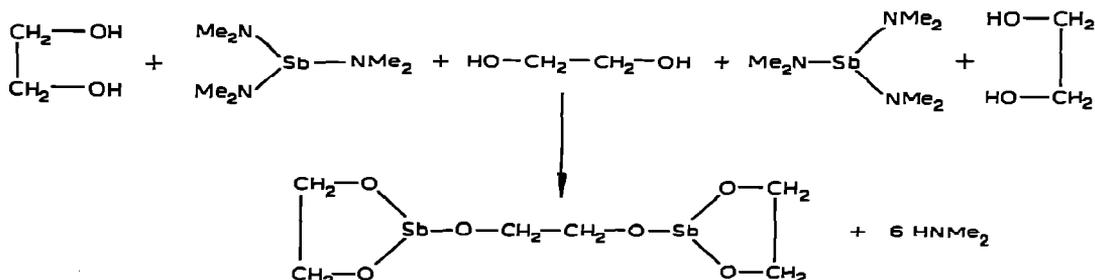


SCHÉMA 2.

(C) Diols

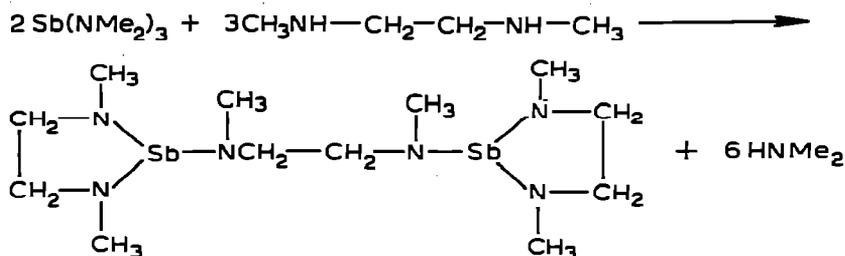
L'alkoyle des tris(dialcoylamino)stibines par substitution nucléophile est bien connue. Un diol peut donc donner une substitution sur deux fonctions coordonnées sur l'antimoine avec formation d'un dérivé hétérocyclique. En utilisant le substituant dans un rapport 3/2 par rapport à l'antimoine, un composé hétérocyclique peut être mise en évidence



(D) Diamines

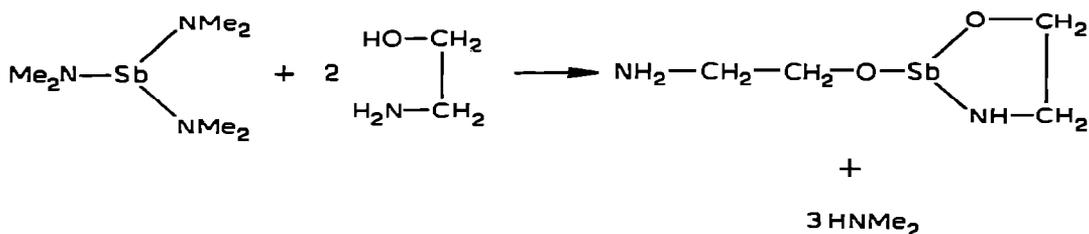
La réaction d'aminolyse des tris(dialcoylamino)stibines étant voisine de la

réaction d'alcoolyse, un composé analogue peut être obtenu avec une diamine. La réaction se fait cependant moins facilement que pour un diol: 80°C pendant 4 h, *N,N*-diméthyléthylènediamine 80°C pendant 24 h.

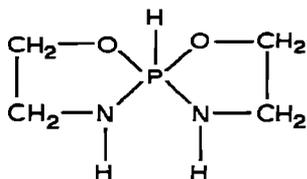


(E) Aminoalcools

Les deux réactions précédentes peuvent laisser prévoir qu'un aminoalcool additionné dans les mêmes rapports de substitution donnerait une réaction analogue avec formation d'un hétérocycle. Avec un rapport 1/2, une fonction amine (moins réactive que l'alcool) serait donc conservée. Avec l'éthanolamine, on vérifie parfaitement cette hypothèse.



Dans le cas du phosphore, la formation d'un spirophosphorane avait été signalée^{14,15}:



Pour l'antimoine, une telle forme n'est pas à écarter bien que les dérivés pentacoordinés de l'antimoine soient moins connus que ceux du phosphore. Cependant, les méthodes d'analyses dont nous disposons ne nous ont pas permis, pour l'instant, de lever cette incertitude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

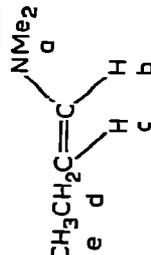
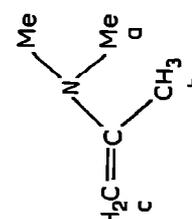
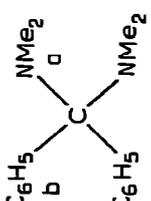
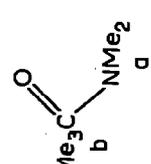
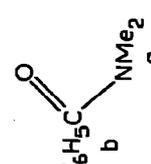
(I) Méthode générale de préparation

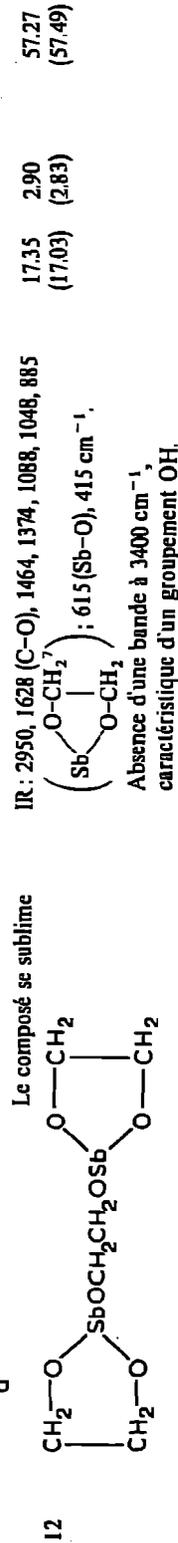
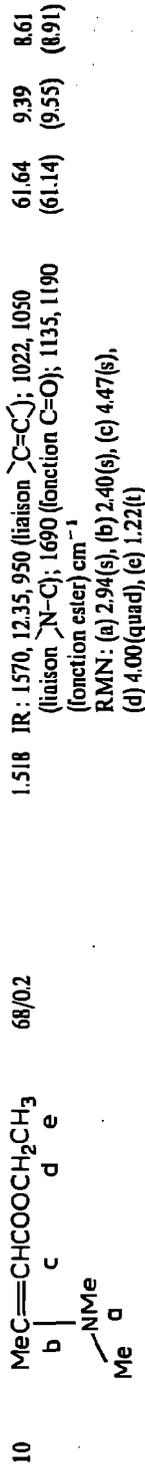
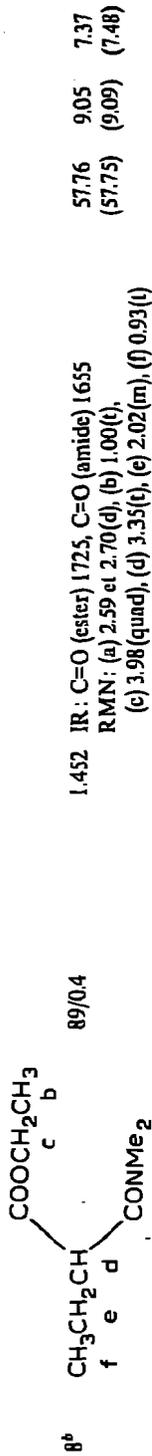
Remarque. Toutes les réactions ont été faites en utilisant l'argon comme gaz protecteur.

(continué sur la page 269)

TABLEAU 2

IDENTIFICATION DES PRODUITS OBTENUS

Essai no.	Composé	Temp. Éb. (°C/mmHg)		Données spectrales ^a	Analyses trouvées (calc.) (%)				
		trouvé	litt.		C	H	N	Sb	
1	 <chem>CN(C)C=C</chem>	35/0,2		IR : 3045 F, 2900 TF, 1650 F, 1450 F, 1330 F, 1310 m, 1290 m, 1255 F, 1215 m, 1140 m, 1135 f, 1085 f, 1055 F, 1010 m, 930 F, 900 TF, 850 m, 785 m, 760 m cm ⁻¹ RMN : (a) 2.51(s), (b) 5.79(d), (c) 4.12(quin), (d) 1.90(quad), (e) 0.95(t)	79,93 (80.30)	9,05 (8.66)	10,97 (11.00)		
3	 <chem>CN(C)C=C</chem>	78/760	76-78/760 (réf. 2)	IR : 2910 TF, 2850 TF, 2770 m, 1620 TF, 1480 m, 1455 TF, 1380 TF, 1360 m, 1320 f, 1160 F, 1060 f, 1020 f cm ⁻¹ RMN : (a) 1.44(s), (b) 1.04(m), (c) 2.09 et 2.37					
4	 <chem>CN(C)C(=O)C</chem>	F 123	122-123 (réf. 2)	IR : 3060-3028 F (2 bandes), 2190 TF, 2860-2780 (3 bandes), 1670 TF, 1605 f, 1490 m, 1450 F, 1320 m, 1275 m, 1220 m, 1095 f, 1045 f, 920 F, 710 TF cm ⁻¹ RMN : (a) 1.90(s), (b) 7.25(s)					
5	 <chem>CN(C)C(=O)C</chem>	32-34/0,4		IR : C=O 1688 cm ⁻¹ RMN : (a) 2.85 et 3.00(d), (b) 1.95(s)	55,10 (55.17)	10,30 (10.34)	16,09 (16.00)		
6	 <chem>CN(C)C(=O)C</chem>	90/0,4, F 42		IR : C=O 1670 cm ⁻¹ RMN : (a) 2.95(s), (b) 7.30(s)	71,28 (72.48)	9,45 (9.39)	7,11 (7.38)		



(d suivre)

TABLEAU 2 (suite)

Essai no.	Composé	Temp. Éb. (°C/mmHg)	n ²⁰	Données spectrales ^a	Analyses trouvée (calc.) (%)			
					C	H	N	
		trouvé	lit.				Sb	
13		152/0,2		<p>Masse : 422 (M), 394 (M - 2CH₃), 366 (M - 4CH₃), 362 (SbOCH₂CH₂OSb), 302 (SbOCH₂CH₂OSb), 181 (SbOCH₂CH₂OSb), 137 (SbO), 121 (Sb), 60 (OCH₂CH₂O). Les pics dus à des fragments contenant de l'antimoine sont dédoublés. Ce dédoublement est dû aux isotopes 121 et 123 de l'antimoine.</p> <p>IR : 2960 TF, 2660 F, 1450 TF, 1420 m, 1360 f, 1330 f, 1250 m, 1180 TF, 1120 TF, 1050 TF, 1020 F, 950 m, 890 m, 870 m, 830 m, 610 m, 510 f</p> <p>RMN : (a) 2.16 (s), (b) 2.50 (t). Les déplacements chimiques de a et a' et de b et b' n'ont pas pu être différenciés sur 60 Mc.</p>	28.15 (28.74)	5.84 (5.98)	16.90 (16.76)	
14		F 127		<p>Masse : 240 (M), 212 (NH₂CH₂CH₂OSb), 180 (SbOCH₂CH₂OSb), 181 (NH₂CH₂CH₂OSb), 60 (OCH₂CH₂NH₂)</p> <p>IR : 3300 TF, 2950 TF, 1570 F, 1480 F, 1380 TF, 1320 m, 1070 m, 1020 m, 815 f, 610 TF, 500 m</p> <p>Masse : 240 (M), 212 (NH₂CH₂CH₂OSb), 180 (SbOCH₂CH₂OSb), 181 (NH₂CH₂CH₂OSb), 60 (OCH₂CH₂NH₂)</p>	20.00 (19.92)	4.98 (4.56)	11.41 (11.61)	46.92 (47.68)

^a Les mesures de RMN sur les composés 12 et 14 n'ont pu être effectuées vu leur faible solubilité ou leur réactivité vis-à-vis de solvants usuels.

Exemple: essai No. 1. Réaction de $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ sur le butyraldéhyde. Une solution de butyraldéhyde (4.6 g, 64 mmoles) dans 20 ml d'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ dans 20 ml d'éther. Une réaction exothermique se produit amenant l'ébullition de l'éther, nous observons la formation d'un précipité blanc (Sb_2O_3) et le dégagement de diméthylamine. Après 1 h de chauffage, le solide est filtré sous argon, le solvant distillé et le diméthylaminobutène formé distillé sous pression réduite (Éb. $35^\circ/0.2$ mm Hg), produit obtenu : 5.4 g (55 mmoles), rendement 86%.

Cette méthode s'applique aux autres essais, les détails expérimentaux sont groupés sur le Tableau 1.

Pour les essais où il y a formation de $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ (essais no. 7, 8, 9) une distillation fractionnée sous vide permet de séparer $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ (Éb. $44-46^\circ/0.2$ mmHg) du composé formé durant la réaction.

Dans les essais où le produit principal de la réaction est un solide (expériences No. 9, 11, 14) celui-ci est séparé par filtration sous argon et lavé à l'hexane.

(II) Analyse des produits obtenus

Remarques générales. Les spectres infra-rouge ont été réalisés sur un spectromètre Beckmann IR 14, toutes les indications sont données en cm^{-1} ; l'intensité des bandes indiquée suivant les abréviations courantes: F, forte; TF, très forte; m, moyenne; f, faible.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont effectués sur un appareil Varian A 60; les déplacements chimiques sont donnés en ppm (TMS), la multiplicité des bandes indiquée par les abréviations usuelles: s, singulet; d, doublet; m, multiplet.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil LKB 9000 S par Monsieur Teller, laboratoire de spectrométrie de masse, Strasbourg.

Sb_2O_3 a été identifié par diffraction de rayons X sous forme de senarmonite (système cubique).

$\text{Sb}(\text{OEt})_3$ a été identifié par comparaison des spectres IR et RMN avec ceux de la substance modèle.

HNMe_2 est identifié par chromatographie en phase gazeuse (appareil F et M 720 colonne 2 M, carbowax 20 M, KOH 5%).

L'identification des produits formés est donnée dans le Tableau 3 ci-joint.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Kiennemann, G. Levy et C. Tanielian, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 305.
- 2 R. Burgada et J. Roussel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 192.
- 3 G. Manoussakis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 3100.
- 4 H. Weingarten et W. A. White, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 2874.
- 5 P. Nelson et A. Pelter, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5172.
- 6 R. F. Hudson et R. J. C. Searle, *Chimia*, 20 (1966) 117; *J. Chem. Soc. (B)*, (1968) 1349.
- 7 R. Burgada, *Ann. Chim.*, 8 (1963) 347.
- 8 R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 4161.
- 9 A. Pelter et T. E. Lewitt, *Tetrahedron*, 26 (1970) 1545, 1899.
- 10 A. Pelter, T. E. Lewitt et P. Nelson, *Tetrahedron*, 26 (1970) 1539.
- 11 A. Kiennemann, G. Levy, F. Schue et C. Tanielian, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 143.
- 12 R. Burgada, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 258 (1964) 1532.
- 13 F. Marguery, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 33 (1905) 544.

- 14 M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 773.
- 15 N. P. Grechkin, R. R. Shagidullin et L. N. Grishina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 161 (1965) 115; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 14478.
- 16 H. V. Hirsch, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1289.