

RECHERCHES SUR LES ALCOYLAMIDURES DE LITHIUM

V. RUPTURE DE DIVERSES LIAISONS OXYGÈNE HÉTÉROÉLÉMENT*

TH. CUVIGNY et H. NORMANT

Laboratoire de Synthèse Organique, Equipe de Recherche associée au CNRS Université de Paris VI, Tour 44-45, 11 Quai Saint Bernard, 75, Paris 5^e (France)

(Reçu le 8 décembre 1971)

SUMMARY

The amides R_2NLi , prepared and used in hexamethylphosphorotriamide (HMPT), effect the cleavage of C-O-A and A-O-A' bonds, under mild conditions and with good yields, where A and A' are Group IIIB, IVA, IVB or VB elements.

This cleavage of C-O-A compounds leads to ANR_2 amines with formation of $ROLi$ or $ArOLi$. Also the cleavage products of A-O-A' compounds have been given.

The scission of various A-A' compounds has also been studied (e.g. >Si-Si< , >Si-Ge< , >Sn-Sn< , and -S-S-).

RÉSUMÉ

Les amidures R_2NLi , préparés et utilisés en milieu hexaméthyl phosphotriamide (HMPT), provoquent dans des conditions douces et avec des rendements élevés la rupture des liaisons C-O-A et A-O-A' où A et A' représentent des hétéroéléments identiques ou différents des Groupes IIIB, IVA, IVB et VB.

Cette rupture des composés C-O-A conduit aux hétéroamines ANR_2 avec formation de $ROLi$ ou $ArOLi$. Celle des composés A-O-A' a été précisée.

La scission de divers composés A-A' (ex. >Si-Si< , >Si-Ge< , >Sn-Sn< et -S-S-) a été également étudiée.

Nous avons décrit précédemment l'emploi des alcoylamidures de lithium, préparés et utilisés en milieu HMPT, lors de réactions de substitution à l'azote et de métallation^{1,27}.

Nous envisageons ici leur action sur des composés présentant les enchaînements: -C-O-A-, -A-O-A'-, -A-A'- où A et A' représentent des hétéroéléments identiques ou différents des Groupes IIIB, IVA, IVB et VB.

I: ÉTHERS MIXTES: -C-O-A

Le sens du clivage nucléophile de ces éthers dépend principalement de l'élec-

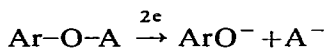
* Note préliminaire voir réf. 5.

tronégativité des hétéroéléments par rapport au carbone. S'il y a quelques divergences quant aux valeurs relatives des électronégativités du carbone, du silicium, du germanium et de l'étain il est généralement admis que le carbone est le plus électronégatif de ces éléments².

L'importance de l'électronégativité de l'atome central des éthers mixtes est très apparente. Ainsi, la basicité des éthers Me_3MOEt ($M = \text{Si, Ge, Sn}$) par rapport à Me_3COEt a été étudiée. Si l'éther Me_3SiOEt est légèrement moins basique que son analogue carboné (sans doute par suite de la liaison $p_\pi-d_\pi$ silicium-oxygène) les éthers Me_3GeOEt et Me_3SnOEt le sont nettement plus, l'effet inducteur plus élevé des groupes Me_3Ge et Me_3Sn peut l'expliquer^{2,3}.

Les métaux alcalins et les organométalliques réactifs clivent ces éthers entre l'atome d'oxygène et l'hétéroélément.

Les métaux alcalins réagissent dans l'ammoniac liquide ou dans le HMPT par transfert d'électrons⁴. De telles ruptures sont facilitées si les groupes liés à l'oxygène peuvent stabiliser la charge par liaisons π , ainsi les éthers aryliques sont clivés beaucoup plus aisément que les éthers aliphatiques⁴.

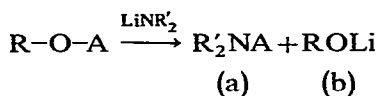


Néanmoins, les organométalliques réactifs, magnésiens et lithiens, sont capables d'effectuer une attaque nucléophile sur l'hétéroélément et de conduire aux dérivés alcoylés de A :



(cas des borates, silicates, phosphites etc. ...).

Les amidures R_2NLi préparés et utilisés en milieu HMPT se sont montrés particulièrement efficaces dans ce genre de scissions. Ils réagissent à des températures inférieures à 0° et donnent des taux élevés de rupture.



Nous n'avons pas entrepris une étude systématique des éthers mixtes, nous avons seulement envisagé les quelques types suivants⁵ :

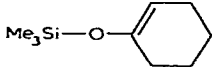
A. Alcoxy et phénoxysilanes: $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$

Tous les éthers Me_3SiOR étudiés ont été rompus aisément, que R représente un groupe aliphatique ou aromatique. (Tableau 1, essais 1,2 et 3). Nous obtenons l'amine siliciée $\text{Me}_3\text{SiNBu}_2$, déjà isolée par action du même amidure sur le chlorure Me_3SiCl ¹.

Les diméthyl- et méthylphényl-diphénoxysilanes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OPh})_2$, $\text{PhMeSi}(\text{OPh})_2$, le dimethyldiheptyloxysilane $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_2$ ou le méthyltriheptyloxysilane $\text{MeSi}(\text{OC}_7\text{H}_{15})_3$ sont également clivés. Il suffit d'agiter quelques heures un mélange d'amidure et de silane pour obtenir l'amine prévue. Les rendements en bis- ou tris(dialcoylamino)silanes: $\text{R}_n\text{Si}(\text{NR}'_2)_{4-n}$ sont excellents (essais 4, 5, 6, 7).

TABLEAU 1

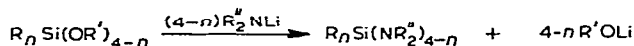
ACTION DE $R'_2\text{NLi}$ SUR $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$

N° essai	Produit initial	Base	Produits formés			
			Amine	Rdt. (%)	Résidu	Rdt. (%)
1		Bu ₂ NLi	Me ₃ SiNBu ₂	83 + H ₂ O	cyclohexanone cyclohexényl- cyclohexanone	24 25
2	Me ₃ SiOC ₆ H ₅	Bu ₂ NLi	Me ₃ SiNBu ₂	82 + Me ₃ SiCl	Me ₃ SiOC ₆ H ₅	91
3	Me ₃ SiOC ₇ H ₁₅	Bu ₂ NLi	Me ₃ SiNBu ₂	80 + H ₂ O	C ₇ H ₁₅ OH	86
4	Me ₂ Si(OC ₆ H ₅) ₂	Et ₂ NLi	Me ₂ Si(NEt ₂) ₂	66 + H ₂ O	C ₆ H ₅ OH Complexe ^a	63 15
5	PhMeSi(OPh) ₂	Bu ₂ NLi	PhMeSi(NBu ₂) ₂	88 + H ₂ O	C ₆ H ₅ OH Complexe ^a	37 42
6	Me ₂ Si(OC ₇ H ₁₅) ₂	Et ₂ NLi	Me ₂ Si(NEt ₂) ₂	78 + H ₂ O	C ₇ H ₁₅ OH	90
7	MeSi(OC ₇ H ₁₅) ₃	Me ₂ NLi	MeSi(NMe ₂) ₃	80 + H ₂ O	C ₇ H ₁₅ OH	80
8	Si(OEt) ₄	Me ₂ NLi	(Me ₂ N) ₃ SiOEt	74		

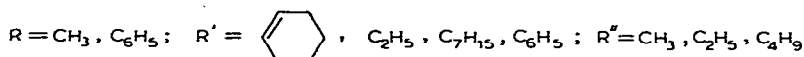
^a Complexe phénol avec HMPT.

La substitution des groupes OR par des restes aminés NR'₂ peut être totale ou partielle selon les conditions expérimentales. C'est ainsi que le silicate d'éthyle a conduit à l'éthoxytris(diméthylamino)silane (essai 8).

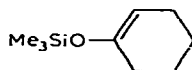
Dans ces éthers l'attaque nucléophile du silicium par les amidures est donc très générale et se résume à :



$$0 < n < 4$$



Toutes les amines siliciées ont été distillées sous vide, directement à partir du mélange réactionnel. Le résidu, hydrolysé, nous a donné l'alcool ou le phénol correspondant à l'éther traité. L'éther

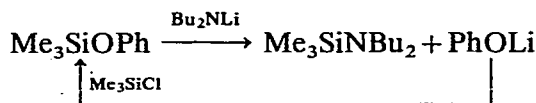


conduit à



qui, en milieu très basique, est transformé partiellement en (cyclohexèn-1-yl)-1 cyclohexanone-2.

Au cours de l'essai 2, après départ de l'amine nous avons ajouté au milieu du triméthylchlorosilane ce qui nous a permis de retrouver avec un rendement de 91 % l'éther initial.



B. Alcoxy- et phénoxygermanes et étains: $R_nM(OR')_{4-n}$

Les éthers mixtes Et_3GeOPh , $\text{Et}_3\text{GeOC}_7\text{H}_{15}$ * sont clivés dès -20° par les amidures. Après quelques heures d'agitation on distille l'amine sous vide. Le résultat est excellent (Tableau 2, essais 1 et 2).

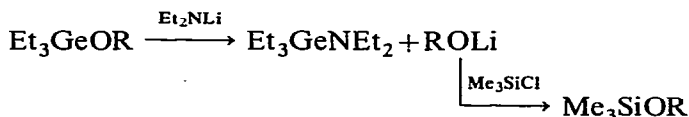
TABLEAU 2

ACTION DE Et_2NLi SUR $R_nM(OR')_{4-n}$ M = Ge, Sn

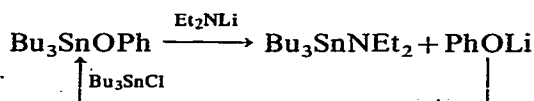
N° essai	Produit initial	Produits formés			
		Amine	-	Rdt. (%) Résidu	Rdt. (%)
1	$\text{Et}_3\text{GeOC}_6\text{H}_5$	$\text{Et}_3\text{GeNEt}_2$		$93 + \text{Me}_3\text{SiCl}$	$\text{Me}_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$ 87
2	$\text{Et}_3\text{GeOC}_7\text{H}_{15}$	$\text{Et}_3\text{GeNEt}_2$		$78 + \text{Me}_3\text{SiCl}$	$\text{Me}_3\text{SiOC}_7\text{H}_{15}$ 85
3	Bu_3SnOBu	$\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$		38	
		$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$		43	
4	$\text{Bu}_3\text{SnOC}_6\text{H}_5$	$\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$		$78 + \text{Bu}_3\text{SnCl}$	$\text{Bu}_3\text{SnOC}_6\text{H}_5$
5	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NEt}_2)_2$		$50 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 61 Complexe ^a 18

^a Complexe phénol avec HMPT.

Le résidu traité par le triméthylchlorosilane nous a permis de préparer, en plus de l'amine, les silanes Me_3SiOPh et $\text{Me}_3\text{SiOC}_7\text{H}_{15}$.



La scission de Bu_3SnOBu , Bu_3SnOPh et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ s'effectue à 0° par addition de l'amidure à l'éther (essais 3, 4, 5). L'essai 3 a fourni un mélange d'amine $\text{Bu}_3\text{SnNEt}_2$ et d'oxyde $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$. L'essai 4 traité par Bu_3SnCl après départ de l'amine nous a permis de reformer le produit initial:



Ces divers aminoétains distillant au-delà du point d'ébullition du HMPT il est préférable de filtrer le précipité de phénate ou d'alcoolate. Le rendement en aminoétain est accru et on évite la formation de l'oxyde $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$.

Les dialcoylaminogermanes et étains sont très sensibles à l'humidité et toutes

* Ces dérivés ont été préparés à partir de Et_3GeCl aimablement fourni par le Professeur Satgé que nous remercions bien vivement.

les opérations sont menées sous argon. Ces dérivés ont donné lieu à de nombreuses études. La basicité des aminogermanes, bien que supérieure à celle des aminosilanes est inférieure à celle des aminoétains.

C. Borate et orthotitanate d'alcoyle

Le borate de cyclohexyle est clivé par le diméthylamidure de lithium dès -10° . Après un léger chauffage on distille directement le tris(diméthylamino) borane $B(NMe_2)_3$, produit très sensible à l'humidité (Tableau 3, essai 1).

Traité par Me_2NLi ou Et_2NLi l'orthotitanate de butyle conduit respectivement aux tétrakis(dialcoylamido)titanes $Ti(NMe_2)_4$ et $Ti(NEt_2)_4$. Isolés du mélange réactionnel ils ont été transformés par alcoolyse en titanate :

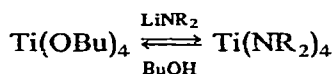
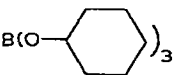


TABLEAU 3

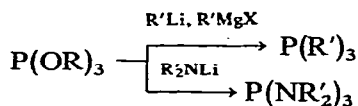
ACTION DE R_2NLi SUR $M(OR)_n$ ($M=Ti, B$)

N° essai	Produit initial	Base	Produits formés		
			Amine	Rdt. (%) Résidu	Rdt. (%)
1		Me_2NLi	$B(NMe_2)_3$	66 + H_2O	Cyclohexanol 93
2	$Ti(OBu)_4$	Me_2NLi	$Ti(NMe_2)_4^a$	53	
3	$Ti(OBu)_4$	Et_2NLi	$Ti(NEt_2)_4^a$	40	

^a L'amine brute traitée par BuOH donne $Ti(OBu)_4$.

D. Dérivés phosphorés

L'attaque nucléophile des phosphites $P(OR)_3$ ou $P(OAr)_3$ par les magnésiens et lithiens conduit régulièrement aux phosphines. Les amidures de lithium permettent l'obtention rapide des triamides de l'acide phosphoreux :



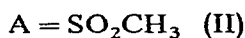
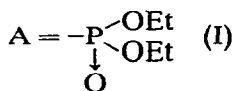
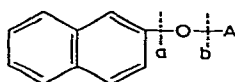
Les réactions se font à température plus élevée pour le phosphite d'éthyle dont le clivage a fourni, avec le diméthylamidure de lithium un mélange d'amides: $P(NMe_2)_3$ et $EtOP(NMe_2)_2$: les liaisons sont plus difficiles à rompre que celles du phosphite de phényle la charge de l'anion formé ne pouvant être aussi facilement délocalisée.

La scission des dérivés cycliques



mène également à l'amide $P(NMe_2)_3$. Cet amide est, dans tous les cas, distillé directement à partir du mélange réactionnel. Le résidu, hydrolysé après départ de l'amide, conduit au phénol (essai 2); par alcoylation (essai 3) il fournit l'éther de glycol ($PhCH_2-OCH_2CH_2OCH_2Ph$).

Le phosphate de diéthyle et de 2-naphtyle¹ ne nous a pas permis d'isoler un amide mais, après décomposition acide du milieu nous avons réussi à séparer le 2-naphtol (rupture b).



Un essai, dans les mêmes conditions, avec le méthanesulfonate de 2-naphtyle (II) nous a donné également le naphtol, la scission se faisant toujours entre l'oxygène et l'hétéroélément.

Notons cependant que les métaux alcalins réduisent (I) et (II) mais que les ruptures se font en a ou b selon le solvant. Ainsi le potassium dans le HMPT clive (I) en a et (II) en b⁴. Dans l'ammoniac liquide on a signalé le clivage de quelques méthanesulfonates et phosphates en a en présence de sodium.

TABLEAU 4

ACTION DE R_2NLi SUR QUELQUES DÉRIVÉS PHOSPHORÉS

N° essai initial	Produit	Base	Produits formés			
			Amine	Rdt. (%)	Résidu b	Rdt. (%)
1	$P(OEt)_3$	Me_2NLi	$P(NMe_2)_3$ + $EtOP(NMe_2)_2$	64		
2	$P(OC_6H_5)_3$	Me_2NLi	$P(NMe_2)_3$	71 + H_2O	C_6H_5OH Complexe ^a	37 50
3		Me_2NLi	$P(NMe_2)_3$	75 + $PhCH_2Cl$	$(PhCH_2-OCH_2^-)_2$	48
4		Me_2NLi	$P(NMe_2)_3$	56		
5		Et_2NLi			2-Naphtol + complexe ^a	

^a Complexe phénol ou 2-naphtol avec HMPT.

II. COMPOSES PRESENTANT LES ENCHAINEMENTS A-O-A' OU A-A'

A. Enchainements A-O-A' (Tableau 5)

1. La scission des disiloxanes a été largement étudiée. Il a été montré que le clivage de disiloxanes symétriques hexasubstitués par les organolithiens donne les

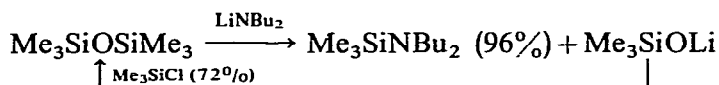
TABLEAU 5

ACTION DE Bu_2NLi SUR QUELQUES COMPOSÉS A-O-A'

N° essai	Produit initial	Amine	Rdt.		Rdt. (%)
			(%)	Résidu	
1	$Me_3SiOSiMe_3$	Me_3SiNBu_2	96 +	Me_3SiCl	$Me_3SiOSiMe_3$
2	$Me_3SiOSnBu_3$	Bu_3SnNBu_2			56

silanes tétrasubstitués et les silanolates de lithium⁶. L'hexaméthylidisiloxane clivé par MeLi dans le THF, après une nuit à 65°, conduit à Me_3SiOLi ⁷. Dans le THF le lithium rompt l'hexaphényldisiloxane en donnant le triphénylsilane et le triphénylsilanol⁶. Par contre, l'hexaméthylidisiloxane est inerte, que l'on utilise le lithium ou le césium dans le THF⁶ ou le potassium dans le HMPT⁴.

La facilité de la rupture de l'hexaméthylidisiloxane par les amidures R_2NLi est tout à fait remarquable.



2. Les stannosiloxanes diffèrent des siloxanes et des stannoxanes par leur grande réactivité vis à vis des agents nucléophiles et électrophiles. Ils sont clivés immédiatement par le phényllithium. Leur comportement chimique est dominé par la haute réactivité de la liaison Sn-O qui subit une scission hétérolytique plus rapidement que la liaison Si-O, ceci étant dû à sa polarité plus élevée et au caractère plus faible de la liaison π ⁸.

Effectivement, avec les amidures R'_2NLi , la liaison Sn-O est rompue préférentiellement à Si-O et on isole l'aminoétain Bu_3SnNBu_2 . Ce résultat est en accord avec le comportement de $Me_3SiOSnMe_3$ vis à vis de PhLi qui fournit Me_3SnPh_7 ou de $Et_3SiOSnEt_3$ vis à vis de EtMgBr qui conduit à $SnEt_4$ ⁹.

B. Enchaînements A-A' (Tableau 6)

Seuls ont été examinés, en dehors des disulfures, quelques composés dans lesquels A et A' sont des éléments du Groupe IVB et dont on sait que les énergies de

TABLEAU 6

ACTION DE R'_2NLi SUR QUELQUES COMPOSÉS A-A'

N° essai	Produit initial	Base	Produits formés		
			Amine	Rdt. (%)	Rdt. (%)
1	$Me_3SiSiMe_3$	Bu_2NLi	Me_3SiNBu_2	72	
2	$Me_3SiGeEt_3$	Et_2NLi	Me_3SiNEt_2	54 + EtOH	Et_3GeOEt 30
3	$Me_3SiSnBu_3$	Bu_2NLi	Me_3SiNBu_2	74	
4	MeSSMe	Et_2NLi		+ $C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2SCH_3$ 69
5	MeSSMe	Bu_2NLi	Bu_2NH	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2SCH_3$ 60

liaison varient dans le sens¹⁰: C-C > Si-Si > Si-Ge > Ge-Ge > Sn-Sn.

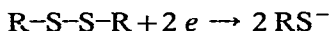
Dans les composés de structure A-A on prévoit une réactivité des digermanes très supérieure à celle des disilanes et, toutes choses égales, accrue dans les représentants à substituants aromatiques. En milieu HMPT le potassium clive facilement les composés du type Ph₃Ge-GePh₃¹¹ et même les aliphatiques R₃Ge-GeR₃¹². Les distannanes, encore plus réactifs, sont clivés immédiatement par le sodium dans l'ammoniac liquide¹³.

Les disilanes R₃Si-SiPh₃ réagissent peu, par contre, sur les métaux alcalins et les disilanes R₃Si-SiR₃ se montrent tout à fait inertes¹⁴ ce qui n'est plus le cas vis à vis des amidures (essai 1).

L'énergie de la liaison Si-Si étant supérieure à celle de la liaison Si-Ge nous avons tenté l'action des amidures sur Me₃SiGeEt₃ qui devait être clivé bien que la liaison A-A' de Ph₃GeSiPh₃ ne soit rompue ni par l'iode dans le chloroforme à reflux ni par les organolithiens¹⁶. Un chauffage de 2 h à 70° avec le diéthylamidure de lithium a fourni l'aminosilane Me₃SiNEt₂ mais le rendement n'a pas dépassé 54%. L'addition d'alcool éthylique au milieu, après départ de l'amine, a conduit à 30% d'éthoxygermane Et₃GeOEt (essai 2).

De même, la rupture de Me₃SiSnBu₃ par le dibutylamidure de lithium fournit l'aminosilane Me₃SiNBu₂. On remarquera que, dans ces deux derniers exemples le groupe NR₂ se fixe principalement sur l'hétéroélément considéré, le plus souvent, comme le moins électropositif (essais 2 et 3).

Signalons enfin la scission des disulfures. On sait depuis longtemps que les organomagnésiens en milieu éther permettent, à partir de disulfures, la préparation de sulfures mixtes¹⁵. Les disulfures, aisément réduits par les métaux alcalins dans l'ammoniac liquide et dans le HMPT¹¹ devaient être clivés très facilement par les



amidures. C'est bien ce que nous avons observé (essais 4 et 5) mais le dibutyl-*N,N* méthanesulfénamide se décompose dans ces conditions: il se fait Bu₂NH en l'absence de toute protolyse. L'addition de chlorure de benzyle au milieu, après départ du sulfénamide conduit à PhCH₂SCH₃ avec un rendement satisfaisant.

CONCLUSION

Ces divers exemples montrent la grande réactivité des dialcoylamidures de lithium vis à vis des liaisons -C-O-A-, -A-O-A' et A-A'. Les liaisons C-O-A sont toujours clivées entre l'oxygène et l'hétéroélément. Les ruptures se font aisément, dans des conditions douces et les rendements en amines sont généralement élevés.

L'attaque nucléophile des amidures est tout aussi nette vis à vis des quelques composés A-O-A' ou A-A' étudiés, bien que, dans certains cas, les métaux alcalins ou les organolithiens aient précédemment été utilisés sans succès.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des amidures de lithium

Les matières premières sont préparées selon les méthodes classiques décrites dans la littérature.

Les détails expérimentaux ont été donnés dans un mémoire précédent²⁷. Toutes les opérations sont exécutées sous argon. Lorsque les amines distillent au-delà du point d'ébullition du HMPT il est préférable de filtrer le précipité de phénate ou d'alcoolate (par exemple pour les composés de l'étain). Le rendement en amine est accru et on évite la formation de l'oxyde $\text{Bu}_3\text{SnOSnBu}_3$.

Alcoxy- et phénoxy-silanes (Tableau 1)

Essai 1. 0.1 mol de cyclohexén-1-yloxytriméthylsilane¹⁷ est ajouté goutte à goutte à 0° à 0.1 mol de dibutylamidure de lithium. On revient à température ambiante, chauffe 2 h à 50° le liquide orange et distille sous vide jusqu'à l'arrivée du HMPT, rectifié. $\text{Me}_3\text{SiNBu}_2$: $E_{b_{20}}$ 90°, n_D^{21} 1.4305¹⁸. Le résidu demeuré dans le tricol après le départ de l'amine est repris à l'eau acidulée. Après traitement habituel on isole la cyclohexanone et la cyclohexén-1-yl-1 cyclohexanone-2.

Essai 2. 0.1 mole de Me_3SiOPh dilué d'éther est ajouté goutte à goutte à -20° à 0.11 mol d'amidure. A la fin de l'addition le milieu est décoloré. On ramène à température ambiante et distille directement sous vide comme dans l'essai 1. Les cristaux de phénate de lithium sont repris à l'éther anhydre et on coule à 0° 0.1 mol de Me_3SiCl . On chauffe 4 h à reflux d'éther et distille. On retrouve ainsi le produit de départ Me_3SiOPh .

Essai 3. Mené comme l'essai 2. Le résidu demeurant dans le tricol après départ de l'amine est hydrolysé. On isole l'heptanol.

Essai 4. 0.05 mol de $\text{Me}_2\text{Si(OPh)}_2$ sont additionnées goutte à goutte à 0.1 mol d'amidure à 0°. On termine comme dans l'essai 2. On isole directement $\text{Me}_2\text{Si(NEt}_2)_2$: $E_{b_{20}}$ 85°; n_D^{20} 1.4368¹⁹. Le précipité restant dans le tricol est hydrolysé par l'eau acidulée. On distille le phénol et le complexe phénol/HMPT: $E_{b_{20}}$ 145°.

Essai 5. Mené comme l'essai 4, à -20°. Après départ des solvants, la masse visqueuse est reprise à l'éther de pétrole. Le phénate de lithium précipite, on filtre sous argon et distille la liqueur jaune restante. $\text{PhMeSi(NBu}_2)_2$: $E_{b_{0.1}}$ 135°; n_D^{21} 1.4880. La structure est confirmée par RMN. Le phénate de lithium est décomposé par l'eau acidulée comme dans l'essai 4.

Essai 6. Mené comme l'essai 4, à -20° et distillé directement sous vide poussé en "piégeant" les produits volatils jusqu'à apparition du HMPT. Le contenu du piège est rectifié et fournit $\text{Me}_2\text{Si(NEt}_2)_2$. Après départ de l'amine, le mélange restant dans le tricol, hydrolysé, donne l'heptanol.

Essai 7. On ajoute goutte à goutte 0.05 mol de $\text{MeSi(OC}_7\text{H}_{15})_3$ à 0.15 mol de diméthylamidure de lithium à -20°. On chauffe 1 h à 50° et termine comme dans l'essai 6. Méthyltris(diméthylamino)silane $\text{MeSi(NMe}_2)_3$: $E_{b_{15}}$ 54°; n_D^{21} 1.4344²⁰.

Essai 8. On introduit à 0° dans un tricol muni d'un réfrigérant à carboglace 0.2 mol de diméthylamidure de lithium et 0.05 mol d'orthosilicate d'éthyle. La réaction est exothermique, on maintient à 0° 15 à 20 min, puis on ramène à température ambiante et chauffe 5 h à 60°. On traite comme dans l'essai 6 et isole $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiOEt}$. $E_{b_{13}}$ 64-65°; n_D^{23} 1.4258. La structure est confirmée par RMN. (Trouvé: N, 21.0; Si, 13.55. $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OSi}$ calc.: N, 20.48; Si, 13.65%.)

Alcoxy- et phénoxy-germanes et -étains (Tableau 2)

Essai 1. A 0.03 mol de diéthylamidure de lithium on ajoute goutte à goutte à -20° 0.024 mol d' Et_3GeOPh . A la fin de l'addition le milieu vert foncé est ramené

à température ambiante. On agite 12 h et distille sous vide poussé en "piégeant" les produits volatils. Rectifié, le contenu du piège fournit $\text{Et}_3\text{GeNET}_2$: Eb_{11} 83°; n_D^{22} 1.4515²¹. Les cristaux restant dans le tricol après départ de l'amine sont repris à l'éther anhydre on ajoute à 0° 0.05 mol de Me_3SiCl , agite une nuit, termine la réaction par un chauffage de 3 h à 40° et isole Me_3SiOPh : Eb_{13} 65°; n_D^{21} 1.4758²².

Essai 2. L'essai est mené comme l'essai 1. Après départ de l'amine le résidu, également traité par Me_3SiCl , conduit à $\text{Me}_3\text{SiOC}_7\text{H}_{15}$: Eb_{14} 77°; n_D^{20} 1.4130.

Essai 3. Dans le tricol on introduit 0.05 mol de Bu_3SnOBu additionné de 25 ml d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte à 0° 0.05 mol d'amidure et maintient la température entre 5 et 10°. On agite une nuit à température ambiante. On n'observe pas de précipité. On distille directement sous vide poussé et isole $\text{Bu}_3\text{SnNET}_2$: $\text{Eb}_{0.8}$ 113°; n_D^{23} 1.4762; et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$: $\text{Eb}_{0.2}$ 160–165°.

Essai 4. On introduit dans un tricol 0.05 mol de Bu_3SnOPh additionné de 25 ml d'éther anhydre. On ajoute goutte à goutte l'amidure. Au début de l'addition l'amidure se décolore instantanément puis le milieu devient jaune. Lorsqu'on a introduit environ 0.045 mol d'amidure la couleur vire brusquement au violet. On arrête l'addition et revient à température ambiante. On observe un précipité blanc que l'on filtre sous argon. Par distillation du filtrat on isole l'aminoétain attendu. Le précipité blanc de PhOLi est repris à l'éther anhydre, additionné de 0.05 mol de Bu_3SnCl . On chauffe 2 h à 40°, filtre le précipité blanc formé et distille la liqueur jaune résiduelle. Par distillation on isole Bu_3SnOPh .

Essai 5. L'essai est mené dans l'essai 4. Avant distillation on agite le mélange avec de l'éther de pétrole pour favoriser la précipitation de PhOLi et filtre. La liqueur, distillée, conduit à $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{NET}_2)_2$: $\text{Eb}_{0.5}$ 110° (réf. 23). Le précipité de phénate de lithium repris à l'eau acidulée fournit le phénol.

Borate et orthotitanate d'alcoyle (Tableau 3)

Essai 1. A 0.15 mol d'amidure on ajoute goutte à goutte à -10° 0.05 mol de borate de cyclohexyle. La réaction est faiblement exothermique. Le mélange vert sombre est chauffé 5 h à 50°. On distille directement sous vide jusqu'à l'arrivée du HMPT. Par rectification du distillat on isole $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$: Eb_{14} 45°; n_D^{20} 1.4471²⁶.

Essais 2 et 3. A 0.2 mol d'amidure on ajoute goutte à goutte à -30° 0.05 mol de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. On agite 12 h à température ambiante le mélange vert foncé et chauffe 3 h à 60°. On distille sous vide poussé l'amine formée. $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$: Eb_{20} 110–115°; $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$: $\text{Eb}_{0.1}$ 105°. Sans la purifier on l'introduit dans un tricol et ajoute goutte à goutte à 0° 0.2 mol de butanol. On chauffe 2 h à 70° et distille. On recueille le titanate de butyle: $\text{Eb}_{0.3}$ 142°; n_D^{25} 1.4896.

Dérivés phosphorés (Tableau 4)

Essai 1. A 0.3 mol de diméthylamidure de lithium on ajoute goutte à goutte à 0° 0.1 mol de triéthyl phosphite. On agite 12 h à température ambiante et chauffe 6 h à 90°. Le mélange est distillé sous vide jusqu'à apparition du HMPT. Rectifié, le produit, Eb_{22} 62°, est un mélange 2/1 de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ et de $\text{EtOP}(\text{NMe}_2)_2$ (composition déterminée par RMN).

Essai 2. On procède comme dans l'essai 1. A la fin de l'addition le mélange est bleu noir. On ramène à température ambiante et chauffe 1 h à 50°. On élimine les solvants et filtre le précipité de PhOLi qui s'est formé. Le filtrat fournit la tris(diméthyl-

amino)phosphine $P(NMe_2)_3$: Eb₂₀ 60°; n_D^{20} 1.4668.

Essai 3. On ajoute goutte à goutte à 0° 0.05 mol de $\left[\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \right] P NMe_2$ à 0.1 mol d'amidure, on ramène à température ambiante le mélange violet, agite 12 h et porte à 60° 5 h. Le milieu brun clair est distillé sous vide jusqu'à apparition du HMPT. Le contenu du piège rectifié, fournit la tris(diméthylamino)phosphine. Le résidu du tricol est dissous dans le THF, additionné de chlorure de benzyle. On chauffe 4 h à 70° et décompose par l'eau acidulée. On isole l'éther de glycol $[PhCH_2OCH_2-]_2$: Eb_{0.1} 125°; n_D^{21} 1.5438.

Essai 4. A 0.25 mol d'amidure on ajoute goutte à goutte à -5° 0.05 mol de dérivé phosphoré dissous dans le THF. La réaction est faiblement exothermique. On agite 12 h à température ambiante et distille l'aminophosphine.

Essai 5. On ajoute 0.1 mol de phosphate à 0.1 mol d'amidure à 0°. Le liquide est agité 12 h à température ambiante et décomposé par l'eau acidulée. On isole le 2-naphtol, F. 122°, et le "complexe" 2-naphtol/HMPT.

Méthanesulfonate de 2-naphtyle

A 0.05 mol d'amidure on ajoute à 0° 0.05 mol de sulfonate dissous dans 25 ml de HMPT. Le liquide jaune orangé obtenu est chauffé 2 h à 50°. On décompose par l'eau acidulée et isole le 2-naphtol et le "complexe" qu'il forme avec le HMPT.

Enchaînements A-O-A' (Tableau 5)

Essai 1. A 0.1 mol d'amidure on ajoute 0.1 mol de disiloxane à -20°. On ramène à température ambiante, agite 12 h et chauffe 4 h à 60°. On distille directement sous vide jusqu'au point d'ébullition du HMPT. Par rectification on sépare en tête la dibutylamine puis vient l'aminosilane Me_3SiNBu_2 . Le résidu du tricol est dissous dans l'éther. On ajoute 0.1 mol de Me_3SiCl , la réaction est exothermique. On chauffe à reflux 2 h et distille $Me_3SiOSiMe_3$: Eb. 101-102°.

Essai 2. A 0.05 mol d'amidure on ajoute à -30° goutte à goutte 0.05 mol de $Me_3SiOSnBu_3$ ²⁴ dilué de 10 ml de benzène. On agite 12 h à température ambiante et 2 h à 60°. On distille les solvants et filtre le précipité formé. Distillé puis rectifié le filtrat conduit à Bu_3SnNBu_2 : Eb_{0.05} 115°; n_D^{22} 1.4685¹.

Enchaînements A-A' (Tableau 6)

Essai 1. A 0.1 mol d'amidure on ajoute goutte à goutte à 0° 0.1 mol de disilane. Le liquide rouge est chauffé 1 h à 50° et distillé directement sous vide. On isole l'amine Me_3SiNBu_2 .

Essai 2. A 0.03 mol d'amidure on ajoute à température ambiante 0.026 mol de $Me_3SiGeEt_3$. La réaction est faiblement exothermique, la température passe de 22 à 30°. On agite 1 h à température ambiante, 2 h à 70° et distille le mélange brun roux (piège). Les produits volatils rectifiés fournissent l'aminosilane Me_3SiNEt_2 : Eb₂₅ 35°; n_D^{21} 1.4112.

Essai 3. A 0.05 mol d'amidure on ajoute à -15°, 14.5 g de $Me_3SiSnBu_3$. On ramène à température ambiante le milieu vert sombre et chauffe 2 h à 60°. Par distillation on isole l'amine Me_3SiNBu_2 .

Essais 4 et 5. A 0.1 mol d'amidure on ajoute goutte à goutte à 0° 0.1 mol de disulfure dilué d'un égal volume d'éther. La réaction est exothermique. On chauffe

2 h à 50° et distille en "piégeant" les fractions volatiles. La rectification du piège fournit l'amine. Le produit resté dans le tricol après départ des produits légers est additionné de THF. On ajoute 0.1 mol de chlorure de benzyle à 0°, chauffe 5 h à 50° et décompose. On isole $\text{PhCH}_2\text{SCH}_3$: Eb_{13} 90–92°; n_D^{23} 1.5614²⁵.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) T. Cuvigny et H. Normant, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 268 (1969) 834; -
(b) T. Cuvigny et H. Normant, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 268 (1969) 1380.
 - 2 E. W. Abel, D. A. Armitage et D. B. Brady, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 3459.
 - 3 K. Ulbricht, M. Jakoubkova et V. Chvalovsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 33 (1968) 1693; *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 43286q.
 - 4 H. Normant et T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3347.
 - 5 T. Cuvigny et H. Normant, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 269 (1969) 1398.
 - 6 M. V. George et H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 89.
 - 7 D. Seyferth et D. L. Alleston, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 418.
 - 8 H. Schmidbauer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 201.
 - 9 M. F. Shostakovskii, N. V. Komarov, A. M. Sklyanova et A. V. Suvorova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 176 (1967) 356; *Organometal. Chem. Rev., Sect. B*, 4 (1968) 506.
 - 10 K. M. Mackay et R. Watt, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 4 (1969) 137.
 - 11 H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3446.
 - 12 E. J. Bulten et J. G. Noltes, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 4389; *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) P19.
 - 13 C. A. Kraus et A. M. Neal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 695.
 - 14 H. Gilman et R. A. Tomasi, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 43.
 - 15 H. Wuyts, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 35 (1906) 166.
 - 16 K. M. Mackay et R. Watt, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 4 (1969) 209.
 - 17 C. R. Kruger et E. G. Rochow, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 476.
 - 18 E. W. Abel, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4933.
 - 19 E. W. Abel, D. A. Armitage et R. P. Bush, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7098.
 - 20 H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1421.
 - 21 J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *C.R. Acad. Sci.*, 259 (1964) 4733.
 - 22 S. H. Langer, S. Connell et I. Wender, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 50.
 - 23 J. Lorberth et M. R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
 - 24 R. Okawara et K. Sugita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4480.
 - 25 R. Oda et K. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4679.
 - 26 H. Noth et S. Lukas, *Chem.*, 95 (1962) 1505.
 - 27 H. Normant et T. Cuvigny, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1971) 223, 237.
- J. Organometal. Chem.*, 38 (1972)