

SUR LA PRÉPARATION DE QUELQUES TRIS(DIALCOYLAMINO)-STIBINES ET SUR QUELQUES UNES DE LEURS PROPRIÉTÉS

ALAIN KIENNEMANN, GÉRARD LEVY, FRANÇOIS SCHUÉ ET CHARLES TANIÉLIAN

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, associé au C.N.R.S. no 81, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67 – Strasbourg (France)

(Reçu le 21 juillet 1971)

SUMMARY

$Sb(NR_2)_3$ compounds have been prepared by the reaction of $SbCl_3$ with lithium salts of secondary amines. Reactions of $Sb(NMe_2)_3$ with secondary amines, alcohols, phenol and esters have been studied.

RÉSUMÉ

La préparation de composés $Sb(NR_2)_3$ a été réalisée par action de $SbCl_3$ sur les sels de lithium d'amines secondaires. Les réactions sur $Sb(NMe_2)_3$ d'amines secondaires, d'alcools, du phénol et d'esters ont été étudiées.

INTRODUCTION

Dans le cadre des travaux sur les composés organo minéraux réalisés dans nos laboratoires, nous nous sommes intéressés à la préparation et à l'étude des dérivés azotés de l'antimoine(III) et plus particulièrement de tris(dialcoylamino)stibines.

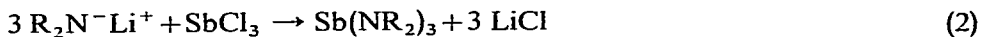
La tris(diméthylamino)stibine, $Sb(NMe_2)_3$ (I), a été préparée en 1964 par Moedritzer¹ et nous n'avons relevé aucun travail relatif à la préparation de composés homologues de (I). Cependant des composés du type $R_{3-n}Sb(NR'_2)_n$ ont été préparés en 1970 par Meinema et Noltes².

Quelques propriétés du composé (I) ont déjà été étudiées, notamment sa réaction avec CS_2 ³ et avec des aldéhydes, cétones, l'anhydride acétique, CO_2 , l'isocyanate et l'isothiocyanate de phényle⁴.

Nous avons repris le travail de Moedritzer¹ pour préparer d'autres tris(dialcoylamino)stibines ainsi que pour étudier des réactions du composé (I) autres que celles mentionnées ci-dessus.

PRÉPARATION DE COMPOSÉS $Sb(NR_2)_3$

Par la méthode décrite par Moedritzer, avec pour seule modification l'utilisation d'argon sec à la place d'azote, nous avons préparé le composé (I) ainsi que la tris(diéthylamino)stibine, $Sb(NEt_2)_3$ (II). Cette méthode peut se résumer par la succession des deux réactions suivantes:

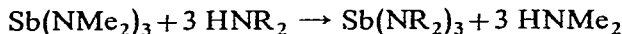


Les composés (I) et (II) sont très facilement hydrolysables et sensibles à l'oxygène de l'air. Ils ont été préparés, conservés et manipulés sous atmosphère d'argon sec.

QUELQUES RÉACTIONS DE $Sb(NMe_2)_3$

Toutes les réactions décrites ci-dessous ont été réalisées sous atmosphère d'argon.

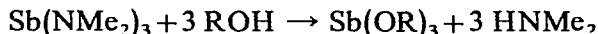
I. Aminolyse par des amines secondaires. L'action sur le composé (I) de certaines amines secondaires R_2NH , en proportions stoechiométriques ou avec un léger excès d'amine, permet de substituer les trois groupements NMe_2 par des groupements NR_2 avec de bons rendements, selon la réaction



La réaction a été réalisée pour $R = Et, Pr, Bu, i-Pr$. Nous avons ainsi pu préparer $Sb(NEt_2)_3$ (II) déjà obtenu précédemment, $Sb(NPr_2)_3$ (III) et $Sb(NBu_2)_3$ (IV).

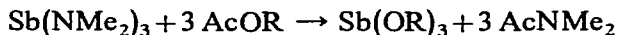
Dans le cas de la réaction avec la diisopropylamine, la substitution n'est pas complète (ce qui nous est indiqué par l'analyse élémentaire et par la présence de protons du groupement NMe_2 en spectrométrie de résonance magnétique nucléaire). Cependant l'analyse élémentaire ne permet pas d'attribuer une structure définie au produit obtenu. Nous pensons qu'il pourrait s'agir d'un mélange de produits de mono- et disubstitution que nous n'avons cependant pas pu fractionner par distillation sous pression réduite. Une interprétation de cette différence de réactivité de (I) avec la diisopropylamine pourrait être trouvée en considérant l'encombrement stérique que présenterait la molécule $Sb(N-i-Pr_2)_3$ ce que nous avons pu vérifier à l'aide de modèles moléculaires.

II. Alcoolyse par des alcools ou le phénol. L'action sur le composé (I) d'alcools ROH ou du phénol, sans solvant, en proportions stoechiométriques ou avec un léger excès de ROH, permet d'obtenir les alcoxydes correspondants par substitution des trois groupements NMe_2 selon la réaction :



La réaction a été réalisée avec l'éthanol, le butanol-1, le cyclohexanol, et le phénol. Les alcoxydes ainsi obtenus $Sb(OEt)_3$ (V), $Sb(OBu)_3$ (VI), $Sb(OC_6H_{11})_3$ (VII) et $Sb(OPh)_3$ (VIII) sont déjà connus et certaines de leurs constantes publiées^{5,6}.

III. Réaction avec des esters. Nous avons fait réagir sur le composé (I) l'acétate d'éthyle d'une part et l'acétate d'isoamyle d'autre part, sans solvant et en proportions stoechiométriques, ce qui conduit à la formation d'alcoxydes $Sb(OR)_3$ selon la réaction :



Nous avons ainsi obtenu $Sb(OEt)_3$ (V) et $Sb(O-i-C_5H_{11})_3$ (IX).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Toutes les réactions ont été réalisées sous courant d'argon sec.

I. Préparation des composés (I) et (II)

La réaction a été réalisée dans un tricol de 3 l équipé d'une tubulure d'entrée d'argon sec, d'une ampoule pouvant être réfrigérée et d'un condenseur à eau. Les solvants et réactifs ont été introduits dans le tricol ou l'ampoule par siphonnage sous pression d'argon.

Les données des analyses des composés (I)-(IX) sont rassemblées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

ANALYSES DES PRODUITS

No.	Produit	Analyses, trouvé (calc.) (%)				PM, trouvé (calc.)
		C	H	N	Sb	
(I)	Sb(NMe ₂) ₃	28.78 (28.37)	7.30 (7.14)	16.51 (16.55)	47.21 (47.94)	240 ± 20 (253.75)
(II)	Sb(NEt ₂) ₃	42.83 (42.61)	8.99 (8.90)	12.41 (12.44)	35.95 (36.05)	345 ± 30 (337.75)
(III)	Sb(NPr ₂) ₃	50.07 (51.18)	9.58 (9.95)	9.83 (9.95)	28.51 (28.90)	
(IV)	Sb(NBu ₂) ₃	57.35 (57.03)	10.65 (10.69)	8.47 (8.32)	23.51 (23.96)	
(V)	Sb(OEt) ₃	28.17 (28.04)	5.69 (5.84)		47.45 (47.61)	
(VI)	Sb(OBu) ₃	42.07 (42.26)	7.83 (7.92)		34.18 (34.07)	
(VII)	Sb(O-cyclo-C ₆ H ₁₁) ₃	49.88 (51.58)	7.48 (7.88)		29.70 (29.07)	
(VIII)	Sb(OPh) ₃	53.58 (53.83)	3.64 (3.74)		30.01 (30.38)	
(IX)	Sb(O-i-C ₅ H ₁₁) ₃	46.84 (47.02)	8.74 (8.62)		31.94 (31.80)	

(a). Préparation de (I). On introduit d'abord dans le tricol 250 ml d'hexane sec puis 240 ml de solution à 20% de butyllithium dans l'hexane (0.51 mole de BuLi). Ensuite on introduit dans l'ampoule réfrigérée par un mélange acétone/carboglace 50 g (1.09 mole) de Me₂NH en solution dans 240 ml d'éther anhydre. Après avoir refroidi le ballon par un bain d'acétone/carboglace on introduit goutte à goutte la solution d'amine (durée 1 h environ), on laisse ensuite revenir le ballon à température ordinaire, puis on refroidit à nouveau par le bain acétone/carboglace et on introduit goutte à goutte, par l'intermédiaire de l'ampoule toujours réfrigérée, une solution de 40 g de SbCl₃ (0.174 mole) dans 70 ml d'éther (durée 1½ h environ). On laisse revenir à température ordinaire et on chauffe sous reflux pendant 1 h environ. Nous n'avons pas filtré LiCl qui est obtenu au cours de cette dernière réaction sous forme de grains trop fins. On distille les solvants à pression atmosphérique et enfin le produit sous

pression réduite. Nous avons ainsi obtenu le produit (I) avec un rendement variant de 65 à 80% selon les essais. Éb. 32–34°/0.2 mm.

(b). *Préparation de (II)*. On réalise la même succession d'opérations avec pour seule différence le fait que l'addition de la diéthylamine à la solution de butyllithium est effectuée à température ordinaire. Nous avons utilisé 330 ml d'hexane sec, 300 cc de solution à 20% de butyllithium dans l'hexane (0.63 mole de BuLi), 0.8 mole de Et₂NH en solution dans 290 ml d'éther anhydre, 49 g de SbCl₃ (0.21 mole) dans 85 ml d'éther. Le produit (II) a ainsi été obtenu avec un rendement de 75%. Éb. 88–90°/0.3 mm.

II. Réactions d'aminolyses de (I) par des amines secondaires

Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une tubulure d'arrivée d'argon et d'un condenseur à eau, on introduit par siphonnage par la troisième ouverture la tris(dialcoylamino)stibine et l'amine secondaire. On chauffe pendant 3 à 4 h sous reflux ou sans dépasser 100° puis on distille l'amine en excès sous pression atmosphérique et enfin le produit obtenu sous pression réduite.

(a). *Réaction avec Et₂NH*. Nous avons utilisé 4 g (0.0157 mole) de (I) et 15 g (0.20 mole) de Et₂NH. Produit (II) obtenu 3.5 g. Rendement 66%. Éb. 86–88°/0.2 mm.

(b). *Réaction avec Pr₂NH*. Nous avons utilisé 4 g (0.0157 mole) de (I) et 20 g (0.198 mole) de Pr₂NH. Produit (III) obtenu 3.4 g. Rendement 52%. Éb. 109–111°/0.2 mm.

(c). *Réaction avec Bu₂NH*. Nous avons utilisé 5.6 g (0.022 mole) de (I) et 20 g (0.154 mole) de Bu₂NH. Produit (IV) obtenu 3.2 g. Rendement 29%. Éb. 150–152°/0.5 mm.

III. Réactions d'alcoolyses de (I)

Le montage est identique à celui utilisé pour les aminolyses. Pour les alcoolyses, une durée de chauffage de 2 h environ est suffisante.

(a). *Réaction avec EtOH*. Nous avons utilisé 6 g (0.023 mole) de (I) et 10 g (0.21 mole) de EtOH. Produit (V) obtenu 5.1 g. Rendement 61%. Éb. 71–73°/0.5 mm; n_D^{20} 1.4945.

(b). *Réaction avec BuOH*. Nous avons utilisé 5.5 g (0.0216 mole) de (I) et 20 g (0.27 mole) de BuOH. Produit (VI) obtenu 6 g. Rendement 74%. Éb. 132–134°/0.5 mm; n_D^{20} 1.4781.

(c). *Réaction avec cyclo-C₆H₁₁OH*. Nous avons utilisé 3 g (0.0118 mole) de (I) et 20 g (0.199 mole) de cyclo-C₆H₁₁OH. Produit (VII) obtenu 4.2 g. Rendement 49.7%. Éb. 189°/0.2 mm; F. 41°.

(d). *Réaction avec PhOH*. Nous avons utilisé 6.6 g (0.026 mole) de (I) et 20 g (0.21 mole) de PhOH en solution dans 50 cc de toluène. Produit (VIII) obtenu 4.6 g. Rendement 44%. Éb. 243°/0.2 mm; F. 101°.

IV. Réaction de (I) avec des esters

Les réactions avec les esters ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles avec les alcools.

(a). *Réaction avec AcOEt*. Nous avons utilisé 5.6 g (0.022 mole) de (I) et 10 g (0.114 mole) de AcOEt. La diméthylacétamide distille à 36°/0.3 mm. Produit (V) obtenu 2.6 g. Rendement 57%. Éb. 71–73°/0.5 mm; n_D^{20} 1.4951.

(b). *Réaction avec AcO-i-C₅H₁₁*. Nous avons utilisé 4.7 g (0.0185 mole) de (I) et 15 g (0.115 mole) de AcO-i-C₅H₁₁. Produit (IX) obtenu 5.2 g. Rendement 71%. Éb. 142–143°/0.5 mm; n_D^{20} 1.4770.

Masses moléculaires

Les masses moléculaires ont été déterminées par cryométrie dans le benzène, en vase clos et sous la pression de vapeur saturante du benzène. L'erreur calculée est toujours inférieure à 10%.

Spectrographie infrarouge

Pour les composés (I) à (IV) nous retrouvons les vibrations d'élongation relatives à la liaison Sb–NC₂ attribuées par Meinema et Noltes², dans le domaine 600–400 cm⁻¹.

TABLEAU 2

VIBRATION D'ÉLONGATION ASSYMÉTRIQUE ET SYMÉTRIQUE DE Sb–NC₂

Vibration	(I)	(II)	(III)	(IV)
$\gamma(\text{Sb-NC}_2)_{\text{asym.}}$	520	570	548	598
$\gamma(\text{Sb-NC}_2)_{\text{sym.}}$		460	495	535

Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN confirment les structures des produits (I) à (IX) car nous retrouvons toujours les signaux relatifs aux différents types de protons dans les proportions attendues. Nous donnons ci-dessous les déplacements chimiques des protons portés par le carbone en α de N par rapport au benzène [produits (I) à (IV)] ou en α de O par rapport au TMS [produits (V) à (IX)].

TABLEAU 3

DÉPLACEMENT CHIMIQUE EN SPECTROMÉTRIE DE RMN POUR LES PROTONS NCH OU OCH

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(IX)
2.71	3.08	3.09	3.11	4.00	3.93	4.13	3.98

Stabilité thermique

L'étude thermogravimétrique en atmosphère d'azote des composés (I) à (IV) montre que les produits sont stables jusqu'au dessus de 200°. Les températures T de

TABLEAU 4

ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DES COMPOSÉS Sb(NR₂)₃

Produit	T	Gaz formés
(I)	205	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄
(II)	215	CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈
(III)	220	
(IV)	220	

début de décomposition et certains des produits gazeux de décomposition que nous avons pu identifier sont donnés dans le Tableau 4.

CONCLUSION

Nous avons préparé et étudié des réactions de quelques nouvelles tris(dialcoylamino)stibines. Les travaux en cours permettront notamment d'étudier de nouvelles réactions, en particulier, des aminolyses avec des amines primaires et quelques réactions avec les chlorures d'acides.

REFERENCES

- 1 K. MOEDRITZER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 609.
 - 2 H. A. MEINEMA ET J. G. NOLTES, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 241.
 - 3 G. OERTEL, *Ger. Pat.*, 1,170,313 (1964).
 - 4 J. KOKETSU, *J. Chem. Soc. C*, (1971) 511.
 - 5 M. G. VORONKOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1958) 503.
 - 6 B. A. ARBUZOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1951) 551.
- J. Organometal. Chem.*, 35 (1972)