

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES TRIS(DIALCOYLAMINO)STIBINES

A. KIENNEMANN, G. LEVY and C. TANIÉLIAN

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

(Reçu le 3 juin 1972)

SUMMARY

Aminolysis of the starting compound, $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$, by secondary amines leads to the formation of compounds which are substituted to a greater or lesser extent according to the bulkiness of the amine used. In this way, the first mixed aminoalkoxides of antimony(III) have been synthesized and when primary amines are used an adamantane-type structure is retained. Reaction with acid chlorides leads to the production of compounds of the type $\text{SbCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ and not to chloroaminoalkoxides.

RÉSUMÉ

Le produit de départ étant $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$, son aminolyse par des amines secondaires conduit à des composés plus ou moins substitués suivant l'encombrement stérique des amines mises en oeuvre. De cette manière, ont été synthétisés les premiers aminoalcoxydes mixtes de l'antimoine(III) et avec les amines primaires, une structure du type adamantane a été retenue. La réaction des chlorures d'acides conduit à l'obtention de composés du type $\text{SbCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ et non à des chloroaminoalcoxydes.

INTRODUCTION

Dans une étude précédente¹, nous avons étudié l'obtention des tris(dialcoylamino)stibines, le travail actuel aide à préciser le comportement de $\text{Sb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ vis-à-vis de l'action des amines secondaires et primaires, des chlorures d'acides et des organolithiens et magnésiens.

(I) Aminolyse

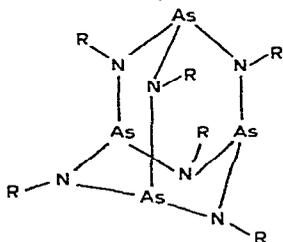
La réaction d'aminolyse par des amines secondaires conduit à une substitution plus ou moins complète suivant l'encombrement de l'amine mise en oeuvre.

La *N*-méthylaniline donne ainsi la trisubstitution ce qui recoupe les résultats de notre précédente étude¹. Par contre, pour la diisopropylamine, on obtient $\text{Sb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ et pour la diisobutylamine $\text{SbN}(\text{CH}_3)_2[\text{N}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2]_2$.

Les composés obtenus ont été identifiés par analyse, RMN et contrôlés par chromatographie en phase gazeuse.

Dans le cas de l'action des amines primaires, des études précédentes avaient été tentées par Bradley et Torrible², Finck³ pour les dérivés du titane, Kannengiesser⁴ pour ceux du silicium, Aubrey et Lappert⁵ pour ceux du bore.

Dans le cas des composés de l'arsenic et du phosphore, Vetter⁶ et Holmes⁷ attribuent au composé obtenu une structure du type adamantane.



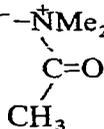
(I)

Dans le cas de $\text{Sb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ et de la *n*-butylamine, les résultats analytiques, la masse moléculaire, les spectres IR et RMN s'accordent aussi avec une telle structure.

(II) Action des chlorures d'acides

Par analogie avec l'action d'aminoalcoxydes d'autres métaux³, nous pensons pouvoir par action des chlorures d'acides obtenir aussi des aminochloroalcoxydes^{8,9}.

Cependant, même avec un excès d'aminoalcoxyde, nous avons obtenu la substitution totale et un composé d'association $\text{SbCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$. Nous pensons que l'association intervient peut-être plus au niveau de l'oxygène que de l'azote. En effet, la structure $\text{Cl}_3\text{Sb}^- - \overset{+}{\text{O}} = \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{NMe}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ est stabilisée par résonance, alors que la structure $\text{Cl}_3\text{Sb}^- - \overset{+}{\text{N}}\text{Me}_2$ ne l'est pas.



Cette hypothèse peut encore trouver des arguments dans les observations spectrales suivantes: (1) en IR, la bande d'absorption due au carbonyle se situe pour notre produit à 1590 cm^{-1} . Ce déplacement vers les nombres d'onde plus faibles par rapport aux *N,N*-dialcoylamides correspond généralement à un allongement de la liaison C=O et traduirait bien la diminution du caractère de liaison double de la liaison carbone-oxygène impliquée par la résonance ci-dessus; (2) en RMN, nous observons un dédoublement (écart de 0.11 ppm) du pic singulet correspondant aux protons des groupements méthyles liés à l'azote. Ceci implique que les deux groupes méthyles ne sont pas équivalents du point de vue de leur environnement.

Nous avons pu vérifier indirectement la nature ainsi que la structure du composé obtenu en le préparant par addition de quantités équimoléculaires de SbCl_3 et de *N,N*-diméthylacétamide. Toutes les caractéristiques physiques du produit ainsi obtenu après distillation concordent avec celles du produit formé lors de la réaction de $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ avec CH_3COCl .

(III) Action des organolithiens et organomagnésiens

À partir des alcoxydes de l'antimoine (V), Havas¹⁰ avait obtenu un trialcoyl-antimoine R_3Sb et des hydrocarbures $R-R$. La stabilité plus grande des dérivés de l'antimoine(III) nous a permis d'obtenir dans tous ces cas (organolithiens, organomagnésiens) R_3Sb .

PARTIE EXPÉRIMENTALE

*(I) Aminolyse**(a) Action des amines secondaires*

Le montage utilisé est le même que celui décrit dans notre étude précédente¹. Nous avons regroupé dans le Tableau 1 les caractéristiques physiques des composés obtenus.

Spectre RMN. Dans le cas de la transaminolyse avec la diisopropylamine et la diisobutylamine, le spectre de RMN, par la présence d'un signal à 2.7 ppm/TMS montre dans les deux cas que la substitution n'est pas totale, mais la courbe d'intégration des signaux indique un rapport d'intégration d'un proton méthylique du groupement isopropyle pour un proton du groupement méthyle de $-NMe_2$ pour la réaction avec la diisopropylamine et de quatre protons méthyliques du groupement isobutyle pour un proton du groupement méthyle de $-NMe_2$ dans le cas de la réaction avec la diisobutylamine.

Analyse chromatographique: pour confirmer l'obtention de produits mixtes et non de mélanges, les produits des réactions ont été chromatographiés en phase gazeuse. L'analyse a montré la présence d'un produit principal et de 2% d'impuretés dans le cas de $Sb(NMe_2)_2(NiPr_2)$ et d'un produit chromatographiquement pur dans le cas de $Sb(NMe_2)(NiBu_2)_2$.

Dans le Tableau 2 nous avons regroupé les conditions expérimentales des réactions réalisées.

(b) Action d'une amine primaire (butylamine)

Nous avons réalisé l'action de la n-butylamine sur $Sb(NMe_2)_3$. Les résultats d'analyse sont les suivants: Analyse élémentaire: Trouvé: C, 30.49; H, 5.89; N, 8.78; Sb, 52.47. $[Sb_4(NBu)_6]_n$ calc.: C, 31.50; H, 5.90; N, 9.18; Sb, 53.39%. Masse moléculaire. Trouvé: 870 ± 90 . $Sb_4(NBu)_6$ *M* calc.: 918, c'est-à-dire que *n* serait égal à 1.

La concordance entre les valeurs mesurées et théoriques pour $Sb_4(NBu)_6$ est un argument en faveur d'une structure de type I proposée pour les tris(dialcoylamino)-arsanes.

Spectre RMN et IR. En RMN, nous observons deux massifs correspondant à la résonance des groupements CH_3 et des groupements CH_2 en β et γ de l'azote l'un centré à 0.95 ppm/TMS et l'autre à 1.51 ppm/TMS et un triplet à 3.56 ppm dû à la résonance des groupements CH_2 liés directement à l'azote. Le triplet à 3.56 ppm n'étant pas dédoublé, ceci indique que les groupements butyles devraient être équivalents et ceci est un argument en faveur de la structure (I). Nous remarquons également que nous ne retrouvons pas de pics dûs à des hydrogènes liés directement à l'azote.

En IR, nous trouvons 2 bandes à 600 cm^{-1} et à 515 cm^{-1} que l'on peut rap-

TABLEAU 1

| Composé | Éb. (°C/mm) | F. (°C) | Analyse élémentaire trouvée (calc.) | | | |
|--|----------------|------------|-------------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| | | | C | H | N | Sb |
| $\text{Sb} \left(\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_3$ | | 202 | 57.51 (57.27) | 5.35 (5.45) | 9.67 (9.54) | 27.48 (27.73) |
| $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_2(\text{N-i-Pr})_2$ | 60-62/0.1 | | 38.67 (38.72) | 8.33 (8.39) | 13.98 (13.55) | 39.01 (39.05) |
| $\text{Sb}(\text{NMe}_2)(\text{N-i-Bu})_2$ | 106-108/0.1 | | 51.11 (51.18) | 9.92 (9.95) | 10.14 (9.95) | 29.08 (28.90) |

Composé

RMN

| | $(\text{CH}_3)_2\text{C} \equiv$ | $\text{>C-CH-C} \equiv$ | >C-CH_2 | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | $-\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $-\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | ν_{sym} | ν_{asym} |
|--|----------------------------------|-------------------------|-------------------|----------------------------|--|--|--------------------|---------------------|
| $\text{Sb} \left(\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_3$ | | | | | 3.10 (sing.) | | 520 | 610 |
| $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_2(\text{N-i-Pr})_2$ | 0.94 (doublet) | 3.61 (quint.) | | 2.7 (sing.) | 7.15 (massif) | | 520 | 590 |
| $\text{Sb}(\text{NMe}_2)(\text{N-i-Bu})_2$ | 1.15 (doublet) | | 2.88 (doublet) | 2.7 (sing.) | | | 520 | 615 |

TABLEAU 2

| Amine | Masse d'amine utilisée (g) | Equivalence (moles) | Masse de $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ (g) | Equivalence (moles) | Excès d'amines (%) ^a | Durée de chauffage (h) | Température de chauffage (°C) | Rendement (%) $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ |
|--|-------------------------------|------------------------|--|------------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---|
| $\text{HN} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 25 | 0.22 | 4 | 0.0157 | 450 | 8 | 100 | 45 |
| $\text{HN}(\text{i-Pr})_2$ | 60 | 0.60 | 10 | 0.040 | 500 | 48 | 84 ^b | 87 |
| $\text{HN}(\text{i-Bu})_2$ | 70 | 0.54 | 12 | 0.048 | 250 | 48 | 100 | 45 |

^a L'excès d'amine est calculé par rapport à la quantité stoechiométrique qui serait nécessaire pour la substitution des 3 groupements. ^b La température de chauffage est limitée par le point d'ébullition de l'amine.

TABLEAU 3

| Chlorure d'acide | Masse de chlorure d'acide (g) | Équivalence (mole) | Masse d'aminoalcoxydes (g) | Équivalence (mole) | Durée de chauffage (h) | Température de chauffage (°C) | Solvant | Rdt. (%) |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------|--|--------------------|------------------------|-------------------------------|---------|----------|
| CH ₃ COCl | 2 | 0.024 | Sb(NMe ₂) ₃ , 3 | 0.012 | 4 | 52 | hexane | 76 |
| CH ₃ COCl | 2.7 | 0.034 | Sb(NEt ₂) ₃ , 5.8 | 0.017 | 4 | 52 | hexane | 68 |
| CH ₃ CH ₂ COCl | 4.1 | 0.044 | Sb(NEt ₂) ₃ , 7.5 | 0.022 | 4 | 52 | hexane | 66 |

TABLEAU 4

| Composé | Éb. (°C/mm) | Analyse élémentaire trouvée (calc.) | | | | Masse mol. trouvée (calc.) | IR ν(C=O) (cm ⁻¹) | RMN |
|---|-------------|-------------------------------------|----------------|----------------|------------------|----------------------------|-------------------------------|---|
| | | C | H | N | Sb | | | |
| SbCl ₃ ·CH ₃ CONMe ₂ | 105-107/0.1 | 15.33 (15.21) | 2.97 (2.85) | 4.29 (4.43) | 38.55 (38.66) | 345 ± 30 (314.25) | 1590 | CH ₃ C(=O) >C(CH ₃) ₂ >NCH ₂ C< |
| SbCl ₃ ·CH ₃ CONEt ₂ | 112-114/0.1 | 20.96 (20.97) | 3.92 (3.78) | 3.99 (4.08) | 35.28 (35.46) | 375 ± 40 (343.25) | 1580 | CH ₃ C(=O) CH ₂ CH ₂ C(=O) >C(CH ₃) ₂ >NCH ₂ C< |
| SbCl ₃ ·CH ₃ CH ₂ CONEt ₂ | 128-130/0.1 | 23.18 (23.51) | 3.96 (4.19) | 3.71 (3.91) | 34.55 (34.07) | 29.48 (29.81) | 1575 | CH ₃ C(=O) CH ₂ CH ₂ C(=O) >C(CH ₃) ₂ >NCH ₂ CH ₃ |
| SbCl ₃ ·CH ₃ CONMe ₂ | | 1.98 | | | | 3.32, 3.43 (2 sing.) | | |
| SbCl ₃ ·CH ₃ CONEt ₂ | | 1.98 | | | | 2.88, 3.21 (2 quadr.) | | 0.83, 1.00 (2 tripl.) |
| SbCl ₃ ·CH ₃ CH ₂ CONEt ₂ | | | | ~1 (massif) | 2.08 | 2.81, 3.23 (2 quadr.) | | ~1 (massif) |

procher des vibrations ν_{asym} et ν_{sym} à 595 cm^{-1} et à 530 cm^{-1} que nous avons attribué à la liaison Sb-N dans le composé $\text{Sb}(\text{NBu}_2)_3^1$.

Nous avons utilisé 40 g (0.55 mole) de *n*-butylamine, 9 g (0.027 mole) de $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ en solution dans le benzène. Le mélange est chauffé à 50° pendant 1 h. Après distillation, on recueille un liquide jaune foncé se détruisant rapidement au contact de l'air. Produit obtenu: $\text{Sb}_4(\text{NBu})_6$, 2.5 g. Rdt. 40%.

(II) Action des chlorures d'acides

La réaction a été réalisée dans un tricol de 100 ml équipé d'une tubulure d'arrivée d'argon, d'un condenseur d'eau et d'une ampoule à brome. La tris(dialcoylamino)stibine et le chlorure d'acide, tous deux en solution dans l'hexane sont introduits par siphonage respectivement dans le tricol et l'ampoule à brome. Au bout d'un certain temps de chauffage à reflux, le mélange, initialement homogène se sépare en deux phases liquides.

La distillation de la phase liquide supérieure permet de recueillir le solvant et une fraction identifiée comme étant la *N,N*-diméthylacétamide (Éb. $35\text{--}36^\circ/0.2 \text{ mm}$) (dans les réactions de $\text{Sb}(\text{NEt}_2)_3$ avec CH_3COCl , cette fraction a été identifiée comme étant la *N,N*-diéthylacétamide (Éb. $47\text{--}48^\circ/0.2 \text{ mm}$)). Dans la phase liquide inférieure, nous distillons les composés SbCl_3 , $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NR}'_2 \end{array}$.

Dans le Tableau 3, nous avons regroupé les conditions expérimentales de ces différentes expériences.

Dans le Tableau 4 nous avons regroupé les différents résultats relatifs aux composés obtenus par addition des chlorures d'acide sur $\text{Sb}(\text{NR}_2)_3$.

(III) Action des organolithiens et organomagnésiens

Nous avons fait réagir BuLi et EtMgBr sur $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$. Dans les trois cas, le produit de la réaction a été le trialcoylantimoine, même dans le cas où nous avons fait réagir $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ avec un défaut de BuLi dans le but de préparer des produits partiellement substitués du type $\text{Bu}_n\text{Sb}(\text{NMe}_2)_{3-n}$.

L'obtention de Et_3Sb et de Bu_3Sb a été confirmée par l'analyse élémentaire, les températures d'ébullition et les spectres IR en tous points semblables à ceux publiés par Wittig¹¹.

Les données des analyses des composés obtenus: Et_3Sb et Bu_3Sb sont rassemblées dans le Tableau 5.

TABLEAU 5

| Réactif | Produits obtenus | Analyse trouvé (calc.) (%) | | | Éb. (° C/mm) | Rdt. (%) |
|--------------------|------------------------|----------------------------|----------------|------------------|-----------------|-------------|
| | | C | H | Sb | | |
| EtMgBr 3 équiv. | Et_3Sb | 34.68 (34.44) | 7.25 (7.18) | 58.18 (58.37) | 42-44/0.5 | 66 |
| EtLi 3 équiv. | Et_3Sb | 33.97 (34.44) | 7.34 (7.18) | 58.85 (58.37) | 40-42/0.3 | 63 |
| BuLi 3 équiv. | Bu_3Sb | 48.24 (48.14) | 9.03 (9.21) | 42.22 (41.63) | 92-93/0.5 | 76 |
| BuLi 1 équiv. | Bu_3Sb | 48.17 (48.14) | 8.98 (9.21) | 42.35 (41.63) | 91-93/0.5 | 78 |

TABLEAU 6

| Magnésiens ou lithiens | Masse (g) | Equivalence (moles) | Sb(NMe ₂) ₃ masse (g) | Equivalence (moles) | Durée de chauffage (h) | Température de chauffage (°C) | Solvant |
|-----------------------------------|-----------|---------------------|--|---------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|
| EtMgBr | 10.6 | 0.082 | 4 | 0.016 | 2 | 35 | Ether |
| EtLi | 2.3 | 0.063 | 3.7 | 0.014 | 1 | 78 | Benzène |
| BuLi | 2.9 | 0.048 | 4 | 0.016 | 1 | 70 | Benzène/ Hexane |
| BuLi 1 équivalent ^a | 1.28 | 0.020 | 5 | 0.020 | 0.5 | 60 | Benzène/ Hexane |

^a Dans ce cas, nous avons obtenu deux fractions, la première distillant à 30–32°/0.5 mm correspondant à Sb(NMe₂)₃ n'ayant pas réagi, la seconde que nous avons caractérisé comme étant SbBu₃.

Dans le même montage que précédemment, on introduit Sb(NMe₂)₃ dans l'ampoule à brome et le magnésien ou le lithien dans le ballon. Dans la réaction avec un équivalent de BuLi nous avons fait une addition inversée.

Dans le Tableau 6, nous avons regroupé les conditions expérimentales de ces différentes expériences.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Kiennemann, G. Lévy, F. Schué et C. Taniélian, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 143.
- 2 D. C. Bradley et E. G. Torrible, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 134.
- 3 P. Finck, *Thèse de Spécialité*, Strasbourg, 1967.
- 4 G. Kannengiesser, *Thèse d'État*, Strasbourg, 1968.
- 5 D. W. Aubrey et M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, (1959) 2927.
- 6 H. J. Vetter, H. Nöth et W. Jahn, *Z. Anorg. Chem. Allgem. Chem.*, 328 (1964) 144.
- 7 R. R. Holmes et J. A. Forstner, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 377.
- 8 A. Deluzarche, *Thèse d'État*, Strasbourg, 1954.
- 9 J. S. Jennings, W. Wardlaw et W. J. R. Wag, *J. Chem. Soc.*, (1936) 637.
- 10 L. Havas, *Thèse Docteur Ingénieur*, Strasbourg, 1965.
- 11 G. Wittig et H. Laib, *Ann.*, 580 (1953) 57.

J. Organometal. Chem., 46 (1972)