

REACTIVITE DE LA LIAISON σ ACTINIDE-CARBONE : LE TRIS(BISTRIMETHYLSILYLAMIDO)METHYLURANIUM,
 UN AGENT METHYLANT NUCLEOPHILE A HAUTE SELECTIVITE

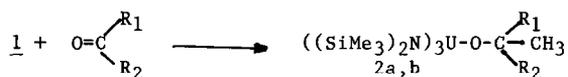
A. DORMOND*, A. AALITI et C. MOISE

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (UA 33),
 Faculté des Sciences, 6, bd Gabriel 21100 Dijon (France)

Abstract : The title compound 1 reacts with carbonyl derivatives as a very highly selective nucleophilic methylating reagent.

Les composés organométalliques du titane^{1,2,3} du zirconium^{2,4} et du hafnium^{4,5} sont largement utilisés pour atteindre un degré élevé de sélectivité dans les réactions organiques ; leurs analogues en série des actinides et des lanthanides ont été par contre peu étudiés⁶. Nous reportons ici le premier exemple d'utilisation d'un dérivé de l'uranium comme agent de méthylation à haute sélectivité. Le réactif peu coûteux est le tris(bistriméthylsilylamido)méthyluranium 1, facilement préparé⁷ et stable dans un grand nombre de solvants⁸.

1 réagit très rapidement avec les aldéhydes à 20°C dans le benzène et le chloroforme, plus lentement (30 mn à 1 h) à - 70°C dans le chloroforme ; les spectres de R.M.N. ¹H du milieu réactionnel montrent la formation quantitative des composés alkoxy 2a. Dans les mêmes conditions, les cétones aliphatiques réagissent beaucoup plus lentement (30 mn à 6 h à 20°C)⁹. L'acétophénone donne seulement 30 % de 2b après 3 jours et le benzoylferrocène ne réagit pas.

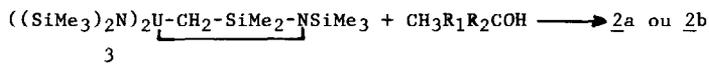


2a, R₁ = H ; 2a₁, R₂ = CH₂CH₃ ; 2a₂, R₂ = (CH₂)₄CH₃ ; 2a₃, R₂ = C₆H₅ ; (2a₄), R₂ = C₅H₅FeC₅H₄

2b₁, R₁ = R₂ = CH₃ ; 2b₂, R₁ = R₂ = C₂H₅ ; 2b₃, R₁ = CH₃, R₂ = C₆H₅ ; 2b₄, R₁ = CH₃, R₂ = CH₂C₆H₅ ; 2b₅, R₁ = CH₃, R₂ = C₅H₅FeC₅H₄

La réaction de 1 avec les cétones peut être suivie par R.M.N. ; les spectres montrent la diminution du singulet élargi à - 1,70 ppm (protons SiMe₃ de 1) et l'augmentation du signal singulet vers - 3,5 ppm (protons SiMe₃ de 2). Il est remarquable que les adduits ((SiMe₃)₂N)₃U(=OCR₁R₂)CH₃ n'aient pu être décelés dans le milieu réactionnel, les spectres relevés à différents stades de la réaction ne montrent que les signaux dûs aux composés paramagnétiques 1 et 2 et à la cétone de départ.

Les composés alkoxy 2 sont isolés quantitativement (2b₃ excepté) sous forme de poudres microcristallines brunes par évaporation du solvant. Ils sont identifiés par R.M.N. avec des échantillons authentiques obtenus par réaction de 1 ou du métallacycle 3¹⁰ et des alcools correspondants^{11,12} (tableau 1).



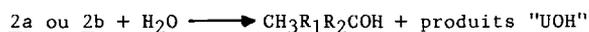
*Auteur pour correspondance.

Tableau 1 : R.M.N. ^1H de $((\text{SiMe}_3)_2\text{N})_3\text{UOC}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{CH}_3$ (C_6D_6 , 25°C , TMS)

Composés	SiMe ₃	H	protons CH ₃	R ₁ , R ₂
<u>2a</u> ₁	-3,22(s ^a), 54)	3,72(m, 1)	-5,40(d, 3)	-3,0(dt, 3) ; -6,55(m, 1) ; -8,71(m, 1)
<u>2a</u> ₂	-3,19(s, 54)	11,56 (m, 1)	-5,18(d, 3)	-8,80(m, 2) ; -6,65(m, 2) ; -1,18(m, 2) ; -0,41(m, 2) ; -0,13(m, 3)
<u>2a</u> ₃	-3,42(s, 54)	7,30(q, 1)	-2,35(d, 3)	7,25(t, 1):p ; 4,96(m, 2):m ; 1,45(d, 2):o
<u>2a</u> ₄	-3,51(s, 54)	10,84(q, 1)	4,21(d, 3)	2,46(s, 5) ; -7,22(m, 1) ; -3,78(m, 1) ; -2,23(m, 1) ; -0,20(m, 1)
<u>2b</u> ₁	-3,37(s, 54)		2,90(s, 9)	
<u>2b</u> ₂	-4,82(s, 54)		9,40(s, 3)	10,87(m, 4) ; 6,41(dd, 6)
<u>2b</u> ₃	-4,49(s, 54)			
<u>2b</u> ₄	-3,59(s, 54)		1,85(s, 6)	2,99(s, 2) ; 7,35(m, 5)
<u>2b</u> ₅	-4,43(s, 54)		12,23(s, 3)	5,03(s, 5) ; 5,21(m, 1) ; 3,97(m, 1) ; 3,12(m, 1) ; 2,15(m, 1)

a) s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : multiplet.

Par hydrolyse, les composés 2a et 2b donnent les alcools correspondants qui sont analysés par C.P.G. ou par C.C.M. (produits ferrocéniques) (85 % < Rdt < 92 %).



La sélectivité de 1 a été précisée en plaçant en compétition un aldéhyde et une cétone. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Sélectivité observée dans les réactions compétitives 1/aldéhyde + cétone (rapport 1:1,1, benzène, 20°C , 1 heure)

aldéhyde	cétone	composé alkoxy % ^{a)}		alcool % ^{b)}	
		<u>2a</u>	<u>2b</u>	sec.	tert.
propanal	propanone	95	5	81	2
hexanal	propanone	95	5	85	3
hexanal	2-pentanone	99,8	0,2	91	-
benzaldéhyde	acétophénone	100	0	92	-

a) par intégration en R.M.N.. b) par C.P.G. après traitement.

Références et notes :

- M. T. Reetz, Topics Cur. Chem., 106 (1982) 1.
- B. Weidmann et D. Seebach, Angew. Chem. Int. ed. Engl., 22 (1983) 31.
- B. Weidmann et D. Seebach, Helv. Chim. Acta, 63 (1980) 2451.
- B. Weidmann et D. Seebach, Helv. Chim. Acta, 64 (1981) 1552.
- T. Kaufmann, C. Pahde et D. Wingbergmühle, Tetrahedron Lett., 26 (1985) 4059.
- T. Kaufmann, C. Pahde, A. Tannert et D. Wingbergmühle, Tetrahedron Lett., 26 (1985) 4063.
- H. W. Turner, R. A. Andersen, A. Zalkin et D. H. Templeton, Inorg. Chem., 18 (1979) 1221.
- 1 est stable plusieurs jours à 20°C dans les solvants aliphatiques ou aromatiques, l'éther, le T.H.F., la pyridine, le benzonitrile et les solvants chlorés. Il réagit lentement avec les esters (7 % en 24 h) et rapidement (3 h) avec l'acétonitrile pour donner $((\text{SiMe}_3)_2\text{N})_3\text{UN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
- Au-dessus de 30°C , en solution benzénique, 1 donne lentement le métallacycle 3 qui réagit immédiatement avec les composés carbonyles.
- S. J. Simpson, H. W. Turner et R. A. Andersen, Inorg. Chem., 20 (1981) 2991.
- 1 réagit lentement avec les alcools tertiaires tandis que 3 réagit immédiatement.
- A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moïse, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1985) 914.

(Received in France 15 January 1986)