

DIMESITYLSTIBYLAMINES

Z. Benmaarouf¹, M. Riviere-Baudet*² and F. El Baz¹

¹ Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique ,
Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences , BP28/S, Agadir , Maroc

² Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée , UPRES-A 5069 du CNRS,
Université Paul Sabatier , F-31062 Toulouse cedex , France

Abstract

Various dimesitylstibylamines, with different substituents on nitrogen were synthesized. Depending on the nucleophilic character of nitrogen, they do not present the same Sb-N sensitivity towards protonolysis. The fragmentation pathway in mass spectrometry is also related to the nucleophilic character of nitrogen in the stibylamine. A SET reaction was observed from the action of one of these stibylamines with 3,5-di-t-butylorthoquinone. The paramagnetic reaction intermediates were observed by e.s.r. .

Resume

Une série de dimésitylstibylamines diversement substituées sur l'azote ont été préparées. Elles présentent une réactivité vis à vis de la protonolyse de la liaison Sb-N dépendante de la nucléophilie de l'azote dans ces dérivés. Leur fragmentation en spectrométrie de masse semble également liée à cette nucléophilie et peut, selon cette dernière, adopter deux modes différents. Une réaction par Transfert monoélectronique a été observée avec la 3,5-di-t-butyl orthoquinone . L'étude par RPE de cette réaction a permis d'en observer les deux intermédiaires réactionnels paramagnétiques.

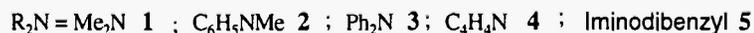
Introduction

Dans le cadre d'un programme de recherche sur la synthèse de dérivés de l'antimoine à propriétés biologiques potentielles qui constitueraient une valorisation de la stibnite marocaine,¹ nous avons préparé une série de dimésitylstibylamines diversement substituées sur l'azote. La liaison Sb-N étant très sensible à la protonolyse, elle peut être utilisée comme synthon de nombreux dérivés fonctionnels de l'antimoine : alcoolates, carboxylates, thiolates , etc...²⁻⁴

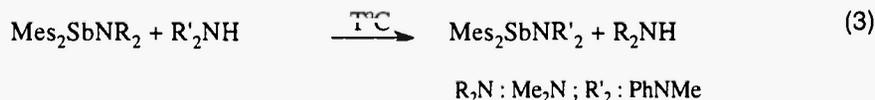
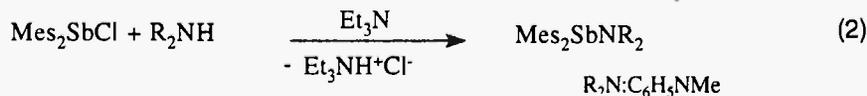
La série mésitylée a été choisie pour tenter de favoriser par effet stérique la formation sélective de nos dérivés à la coordinence III.

Résultats et discussion

Les dimesitylstibylamines ont été préparées principalement par action des amidures de lithium sur le dimésitylchlorostibane.⁵⁻⁶



Dans certains cas l'aminolyse de la liaison Sb-Cl ou les réactions de transamination peuvent être également utilisées eq. (2) et (3).



L'étude physicochimique de cette série de dimesitylstibylamines permet de dégager quelques caractéristiques intéressantes.

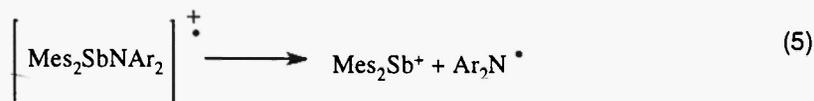
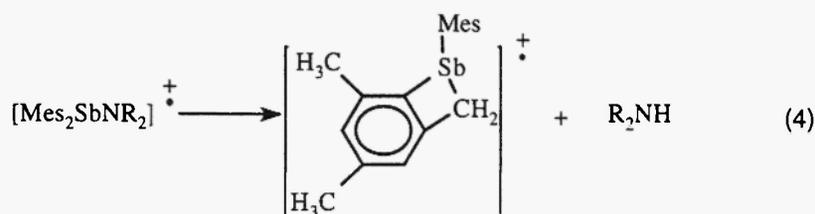
En RMN du ¹³C l'effet du groupement organostibyl sur le C₁ (ipso) du groupement mésitylé provoque un déblindage d'autant plus grand que l'antimoine est porteur d'un azote, d'un oxygène ou d'un halogène⁶.

| Organostibane | $\delta^{13}\text{C}_1$ |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Mes ₃ Sb | 137,89 |
| Mes ₂ SbNMe ₂ | 138,14 |
| Mes ₂ SbOMe | 138,88 ⁶ |
| Mes ₂ SbCl | 139,76 ⁶ |

Dans la série des stibylamines le blindage $\delta^{13}\text{C}_1$ va dans le sens de l'accroissement de la nucléophilie de l'azote.

| Dimesityl stibylamines | $\delta^{13}\text{C}_1$ |
|------------------------|-------------------------|
| 1 | 138,14 |
| 2 | 140,69 |
| 3 | 141,72 |
| 5 | 142,46 |
| 4 | 139,49 |

En spectrométrie de masse on note que les stibylamines les plus nucléophiles présentent une fragmentation générale du type de l'équation 4. Alors que les moins nucléophiles se fragmentent selon l'équation 5.



Toutes les dimesityl stibylamines synthétisées sont sensibles à la protonolyse de la liaison Sb-N. L'action de l'eau les transforme plus ou moins rapidement en oxyde (Mes₂Sb)₂O. On note cependant une décroissance de la sensibilité à l'hydrolyse ou à la méthanolyse avec l'accroissement de la délocalisation du doublet de l'azote. Ainsi Mes₂SbNMe₂ est beaucoup plus hydrolysable que les amines de type Mes₂SbN(Aryl)₂. Il en est de même pour l'alcoolyse (cf tableau 1).

| Stibylamine | Alcool | Produit de clivage % |
|---|--------------------|--|
| Mes ₂ SbNMe ₂ [*] | MeOH | Mes ₂ SbOMe ⁶ 74 |
| Mes ₂ SbNMePh [*] | MeOH | Mes ₂ SbOMe ⁶ 21 |
| Mes ₂ SbNPh ₂ [*] | MeOH | Mes ₂ SbOMe ⁶ traces |
| Mes ₂ SbNMe ₂ [*] | tBuOH | Mes ₂ SbOtBu ⁶ 31 % |
| Mes ₂ SbNMe ₂ ^{**} | tBuOH 1h à 70°C | Mes ₂ SbOtBu ⁶ 97 % |

Tableau 1
Methanolyse comparée de dimesitylstibylamines
(*mêmes conditions 3h, à température ambiante) (** chauffage)

La réaction de transamination est plus difficile et requiert un chauffage modéré (cf partie expérimentale).

Comme beaucoup d'autres amines N-metallées,⁷⁻⁹ confrontée à la 3,5 di-t-butylorthoquinone Mes₂SbNPh₂, peu nucléophile, réagit selon une réaction de transfert monoélectronique dont le mécanisme peut être confirmé par l'observation par RPE des intermédiaires paramagnétiques et de certains des produits attendus (A) et (B)⁹ (schéma 1). En RPE on note l'apparition d'un signal (g : 2,0032, a^H = 2,5 G (d)) caractéristique d'une espèce semiquinonique paramagnétique et du signal caractéristique du radical Ph₂N. (g : 2,0058, a^N = 9,5G, a^H = 0,9 G (triplet d'undecuplets)⁷. Ce dernier devient prépondérant sous irradiation U.V.

Le produit (C) n'a pu être caractérisé mais il est probable, qu'instable, ce composé libère de la diphenylmesitylamine en redonnant (A).

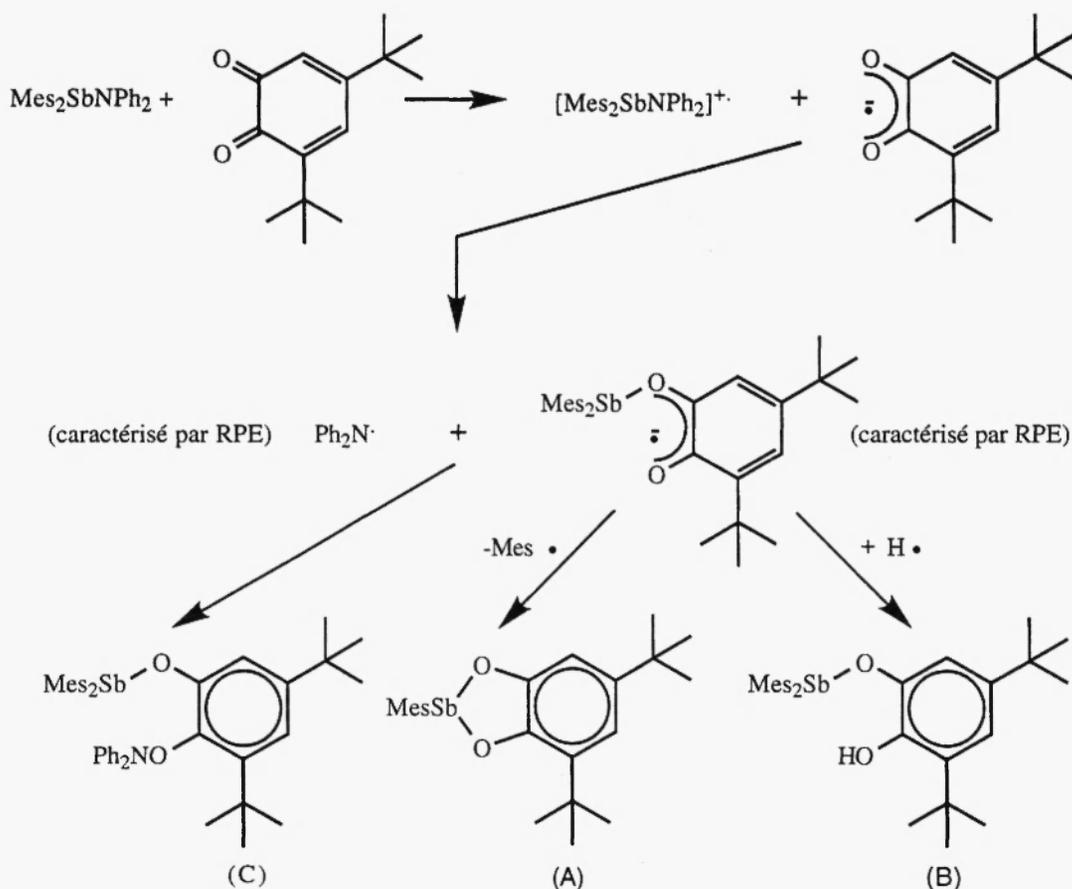


Schéma 1

Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire sont en général sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse et ont été manipulés sous azote. Ils ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles : CPV Hewlett Packard 5890 (colonne HP1, méthylsilicone, température injecteur 280°C ; température détecteur 280°C) · RMN ^1H AC 80 Bruker ; RMN ^{13}C Bruker à 50.32 MHz ; IR Perkin Elmer 1600 série FT.RPE: Bruker ER200 équipée d'un gaussmètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquencesmètre EIP. Les spectres de masse ont été enregistrés sur Ribermag R 10-10H (impact électronique) et HP MS 5989 couplé à un chromatographe GC 5890 (impact électronique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Leitz Biomed. Les analyses élémentaires ont été réalisées par les services de microanalyse de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Toutes les amines et tBuLi (1,7 mole/l dans le pentane) utilisés proviennent d'Aldrich Chemical Company. Les amines ont été préalablement séchées sur potasse, distillées ou recristallisées. Le dimesitylchlorostibane est préparé selon⁶.

N-N dimethyl dimesitylstibylamine 1

A une solution de Mes_2SbCl (2,76 g ; 7 mmol) dans 20 mL de THF est ajouté goutte à goutte une solution de Me_2NLi (Me_2NH : 0,35 g ; 7,7 mmol et tBuLi : 7,7 mmol) dans 8 mL THF/pentane. Après 4 h à 50°C sous agitation le THF et le pentane sont éliminés sous pression partielle et remplacés par 10 mL de benzène. Le LiCl précipite et est éliminé par filtration sur celite. La concentration du filtrat sous pression partielle laisse un liquide jaune clair qui repris au pentane laisse précipiter une poudre blanche identifiée à **1** ; 2,52 g Rdt 89 %. F : 53°C.

^1H RMN δ ppm/TMS (CDCl_3) mésityle : 6,64 (s, C_6H_2), 2,39 (s, $^\circ\text{Me}$), 2,28 (s, ^pMe) ; 2,77 (s, NMe_2).

^{13}C RMN δ ppm/TMS (CDCl_3) mésityle : 143,74 (C_2) ; 141,19 (C_4) ; 138,14 (C_1) ; 129,08 (C_3) ; 23,84 ($^\circ\text{Me}$) ; 20,99 (^pMe) ; 45,93 (NMe_2).

Masse (EI) m/e [M^+] : 403, [$\text{M}^+ - \text{Me}_2\text{NH}$] : 358 (100 %), [MesSbH] $^+$: 241.

Analyse calc % (Tr). $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NSb}$; C : 59,43 (59,07), H : 6,97 (6,92), N : 3,46 (3,54).

Hydrolyse de 1

A une solution de **1** (0,76 g ; 1,89 mmol) dans 10 mL d'éther est ajouté 0,1 mL d'eau. Le mélange laisse précipiter immédiatement une poudre blanche isolée par filtration et identifiée à l'oxyde $(\text{Mes}_2\text{Sb})_2\text{O}$, 0,51 g Rdt 74 %. F : 156°C.

^1H RMN δ ppm/TMS (CDCl_3) mésityle : 6,71 (s, C_6H_2), 2,21 (s, $^\circ\text{Me}$ et ^pMe) ;

^{13}C RMN δ ppm/TMS(CDCl_3) mésityle : 143,98 (C_1); 143,76 (C_2); 139,35 (C_4) ; 128,94 (C_3); 23,11 ($^\circ\text{Me}$); 21,05 (^rMe).

Masse (EI) m/e [M^+] : 736; [$\text{M}^+ - \text{Mes}$] : 617; [$\text{M}^+ - (\text{Mes} + \text{MesH})$] : 497

Analyse calc % (Tr). $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Sb}_2\text{O}$; C : 58,74 (58,54), H : 6,02 (5,96).

N-méthyl-N-phényl dimesitylstibylamine 2

A partir d'une solution de N-méthylaniline (0,75 g ; 7 mmol) dans 8 mL de THF, tBuLi/pentane (7 mmol) et Mes_2SbCl (2,76 g ; 7 mmol) en suivant la procédure initiale, le résidu obtenu par concentration du filtrat final, repris par 20 mL de pentane laisse précipiter une poudre blanche isolée par filtration **2** : 2,47 g. Rdt 74%. F : 33-35°C

^1H RMN δ ppm/TMS (CDCl_3) mésityle : 6,88 (s, C_6H_2); 2,35 (s, $^\circ\text{Me}$); 2,29 (s, ^pMe); 6,6 - 7,2 (m, C_6H_5) ; 2,97 (s, NMe).

^{13}C RMN δ ppm/TMS(CDCl_3) mésityle : 144,44 (C_2); 140,69(C_1) ; 139,21(C_4) ; 129,98 (C_3); 24,00 ($^\circ\text{Me}$); 21,39 (^pMe); Phényle : 154,68 (C'_1); 129,37 (C'_3); 115,72 (C'_2); 116,96 (C'_4); 38,89 (NMe).

Masse (EI) m/e [M^+] : 465; [$\text{M}^+ - \text{PhMeNH}$] : 358 et [$\text{M}^+ - \text{Mes}$] : 346.

Analyse calc % (Tr). $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{SbN}$; C : 64,40 (63,72), H : 6,49 (6,38), N : 3,0 (3,17).

Ce même composé a pu être préparé par aminolyse et par réaction de transamination.

Aminolyse de Mes_2SbCl

Une solution de Mes_2SbCl (0,72 g ; 1,8 mmol), PhMeNH (0,19 g ; 1,8 mmol) et Et_3N (0,36 g ; 3,6 mmol) dans 6 mL de C_6H_6 est chauffée en tube scellé 12 h à 60°C. Après filtration du chlorhydrate Et_3N , HCl, la concentration du solvant sous pression réduite laisse un résidu analysé par ^1H RMN et spectrométrie de masse : **2** (87 %), Mes_2SbCl résiduel (13 %).

Action de PhMeNH sur 1

Dans un tube de Schlenk on ajoute à **1** en poudre (0,51 g ; 1,27 mmol) PhMeNH (0,14 g ; 1,30 mmol) et 0,5 mL de C_6H_6 . Le mélange est porté sous agitation, pendant 2 h à 60°C. L'analyse par ^1H RMN et spectrométrie de masse montre la formation quasi quantitative de **2**.

N-N diphenyl dimesityl stibylamine 3

A partir d'une solution jaune de Ph_2NLi (Ph_2NH : 1,18 g ; 7 mmol et tBuLi 7 mmol) dans 8 mL de THF et Mes_2SbCl (2,76 g ; 7 mmol) en suivant la procédure initiale la concentration sous pression réduite du filtrat conduit à un produit visqueux identifié à **3** : 2,7 g Rdt 73 %.

^1H RMN δ ppm/TMS (CDCl_3) mésityle : 6,84 (s, C_6H_2); 2,39 (s, $^\circ\text{Me}$) ; 2,30 (s, ^pMe); Phényle : 6,62 - 7,25 (m).

^{13}C RMN δ ppm/TMS(CDCl_3) mésityle : 143,97 (C_2); 141,72 (C_1); 138,87 (C_4); 129,78 (C_3); 23,60 ($^\circ\text{Me}$); 21,13 (^pMe). Phényle : 151,63 (C'_1); 123,96 (C'_2); 121,26 (C'_4); 128,96 (C'_3).

Masse (EI) m/e [M^+] : 527; [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{N}$] : 359; [$\text{M}^+ - \text{MesH}$] : 407.

N-dimesitylstibyl pyrrole 4

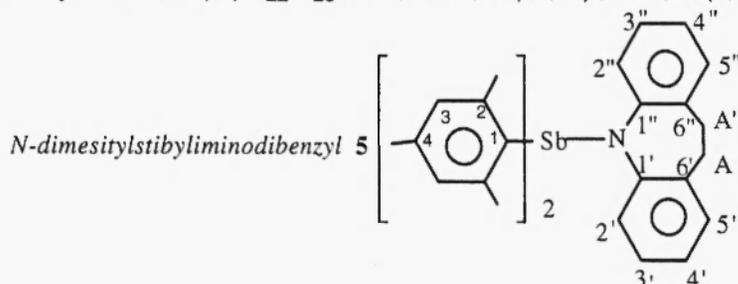
A partir d'une solution de pyrrole N-lithié (pyrrole 0,23 g ; 3,5 mmol et tBuLi 3,5 mmol) dans 10 mL de THF et Mes_2SbCl (1,38 g ; 3,5 mmol) en suivant la procédure initiale, la concentration sous pression réduite du filtrat final donne un résidu solide recristallisé dans le pentane **4** : 1,26 g Rdt 82 %. F : 128°C.

^1H RMN δ ppm/TMS (CDCl_3) mésityle : 6,91 (s, C_6H_2); 2,26 (s, $^\circ\text{Me}$); 2,31 (s, ^pMe). Pyrrole : 6,82 (d.d, H_1 et H_4); 6,29 (d.d, H_2 et H_3) J = 2,1 Hz.

^{13}C RMN δ ppm/TMS(CDCl_3) mésityle : 143,99 (C_2); 139,49(C_1); 138,83 (C_4); 129,80 (C_3); 23,72 ($^\circ\text{Me}$); 21,13 (^pMe); Pyrrole : 127,66 (C'_1); 110,67 (C'_2).

Masse (EI) m/e : [M^+] : 425; [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_4\text{N}$] : 359; [$\text{M}^+ - \text{MesH}$] : 305; [$\text{M}^+ - (\text{C}_4\text{H}_4\text{N} + \text{MesH})$] : 239.

Analyse : calc % (Tr) $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{SbN}$; C : 62,01 (61,48) ; H : 6,15 (6,07); N : 3,29 (3,12).



A partir d'une solution d'imino-dibenzyllithium (iminodibenzyl 0,64 g ; 3,5 mmol) et tBuLi (3,5 mmol) dans 10 mL de THF et Mes_2SbCl (1,38 g ; 3,5 mmol) en suivant la procédure initiale, la concentration sous pression réduite du filtrat final conduit à un résidu visqueux. Ce dernier recristallisé à basse température (-30°C) dans le pentane donne un solide blanc identifié à **5**. 1,23 g. Rdt 64 % . F = 52°C.

^1H RMN δ ppm/TMS (CDCl_3) mésityle : 6,79 (s, C_6H_2); 2,33 (s, $^\circ\text{Me}$); 2,20 (s, ^pMe);

iminodibenzyle : 6,73-7,16 (m, C_6H_4); 2,98 et 3,09 (type AA' CH_2)

^{13}C RMN δ ppm/TMS(CDCl_3) mésityle : 143,39 (C_2); 142,46 (C_1); 138,47 (C_4); 129,37 (C_3); 24,17 ($^\circ\text{Me}$); 21,02 (^pMe); iminodibenzyle : (présente 2 cycles aromatiques partiellement différents ' et ") 150,75 ($\text{N}-\text{C}'_1$ et C''_1); 136,24 ($\text{CH}_2-\text{C}'_6$ et C''_6); 129,17 et 129,00 (C'_5 et C''_5); 126,93 et 126,27 (C'_3 et C''_3);

125,86 et 122,27 (C₄ et C₄); 119,55 et 118,03 (C₂ et C₂); 35,04 et 33,44 ((CH₂)_A et (CH₂)_A).
Masse (EI) m/e : [M⁺] : 553; [M⁺-NAr₂] : 359 (100 %); [M⁺- Mes] : 434 (traces de (Mes₂Sb)₂O (M⁺ : 736)
et d'iminodibenzyl (M⁺ : 195) (formé par hydrolyse partielle du produit au cours de l'analyse).

Clivage protique des N-dimesityl stibylamines

A une solution de stibylamine dans CDCl₃ est ajoutée la quantité stoechiométrique d'alcool dans CDCl₃. L'analyse du mélange réactionnel est effectuée après 3 h de mélange à température ambiante de façon à comparer le taux de clivage (cf partie théorique).

Mes₂SbOtBu

¹H RMN δppm/TMS (CDCl₃) mésityle : 6,77 (s, C₆H₂) ; 2,40 (s, ° Me) ; 2,23 (s, ^p Me) 1,23 (s, tBu).

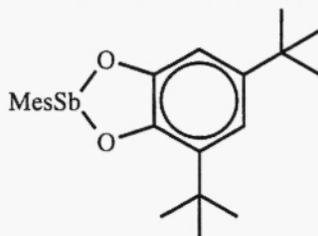
¹³C RMN δppm/TMS(CDCl₃) mésityle : 143,75 (C₂); 141,90 (C₁); 138,37 (C₄); 129,11 (C₃); 23,14 (° Me); 21,08 (^p Me); t-Butyle : 59,03 (CIV); 32,33 (Me).

Masse (EI) m/e : [M⁺] : 432; [M⁺-tBuOH] : 358 (100 %).

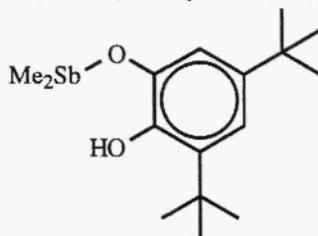
Reaction de 3 avec la 3,5 di-t-Butyl orthoquinone

Une solution de Mes₂SbNPh₂ (0,05 g ; 0,095 mmol) et de 3,5 di-t-butyl orthoquinone (0,02 g ; 0,091 mmol) dans 1 mL de C₆D₆ est abandonné 24 h à 20°C. On note pendant cet intervalle de temps la décoloration rouge de la quinone et l'apparition transitoire d'une coloration verte. Le mélange réactionnel est analysé par ¹H et ¹³C RMN et par CPV/Masse (RPE., cf. partie théorique)

En ¹H RMN et CPV/Masse ont pu être identifiées dans le mélange :



¹H RMN δppm/TMS (CDCl₃ + DMSO). Mesityle : 6,61 (s, C₆H₂); 2,40 (s, ^p Me); 2,28 (s, ° Me); tBu : 1,40 et 1,25 ⁶. (Dosage : 25-30 %). Masse (EI) : [M⁺] : 460.



¹H RMN δppm/TMS (CDCl₃ + DMSO): 5,6 ppm.(s, OH); 1,32 et 1,22 (s, tBu)⁸.
(Dosage : 15-20 %). Masse (EI) : [M⁺] : 580.

Références

- 1) Programme International de Coopération Scientifique Franco-Marocaine CNRS/CNCPRST
- 2) S. Samaan "Houben-Weyl's Methoden der organischen Chemie Metallorganische Verbindungen, As, Sb, Bi", Thieme Verlag Stuttgart 13, 443, 1978
- 3) J. D. Smith "Arsenic, Antimony and Bismuth" dans Comprehensive Inorganic Chemistry Wiley New York, Tome 2, chap.21, 447, 1973
- 4) J. L. Wardel "Arsenic, Antimony and Bismuth" dans Comprehensive Organometallic Chemistry I, 13, 681, 1982 et II, 8, 321, 1994. Pergamon Press.
- 5) M. Ates, H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan et M. Tegele. *Z. Naturforsch.*, 41 b, 321, 1986
- 6) Z. Benmaarouf, P. Riviere, M. Rivière-Baudet, A. Castel, A. Khalaayoun et M. Ahbala, *Phosphorus Sulfur and Silicon* (acceptée pour publication)
- 7) M. Riviere-Baudet, A. Morère et A. Khalaayoun, *J. Organomet. Chem.*, 443, 43, 1993
- 8) M. Riviere-Baudet, P. Riviere, A. Khalaayoun, J. Satge et K. Rauzy, *J. Organomet. Chem.*, 358, 77, 1988
- 9) P. Riviere, M. Riviere-Baudet et A. Castel, *Main Group Met.Chem.*, 17, 679, 1994

Received: March 3, 1997 - Accepted: March 28, 1997 -
Accepted in revised camera-ready format: April 7, 1997

