

## Réactivité des liaisons $\sigma$ uranium–carbone: réactions du méthyltris(hexaméthylidisilylamido)uranium

A. Dormond \*, A. Aaliti, A. Elbouadili et C. Moise

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

(Reçu le 19 janvier 1987)

### Abstract

The uranium–carbon  $\sigma$  bond of the methyltris(hexamethyldisilylamido)uranium,  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_3\text{UCH}_3$ , was poorly reactive towards carbon monoxide insertion, but reacted readily with isocyanides, aliphatic nitriles and carbonyl compounds (aldehydes and ketones).

“Acidic” hydrogens reacted under mild conditions; secondary amines gave the tetraamido compounds  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_3\text{UNR}_2$  and metallic hydrides gave the binuclear compounds with an isocarbonyl linkage.

### Résumé

La liaison  $\sigma$  uranium–carbone du méthyltris(hexaméthylidisilylamido)uranium,  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_3\text{UCH}_3$ , est pratiquement inerte vis-à-vis de l'insertion du monoxyde de carbone tandis que les isonitriles, les nitriles aliphatiques et les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) s'insèrent facilement.

Les composés à hydrogène “acide” réagissent avec élimination de méthane; les amines secondaires conduisent aux composés tétraamido:  $[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}]_3\text{UNR}_2$ , et les hydrures métalliques donnent des composés hétérobinucléaires avec un pont isocarbonyle.

---

La grande réactivité des liaisons actinide–carbone dans les réactions d'insertion ou de substitution [1] suggère pour ce type de composés organométalliques une utilisation importante en synthèse organique par voie stoechiométrique ou catalytique [1–6].

Dans la plupart de ces complexes, une stabilisation cinétique est apportée par des ligands de type pentahaptocyclopentadiényle: tris(cyclopentadiényle) monoalkyle

---

\* Auteur pour correspondance.

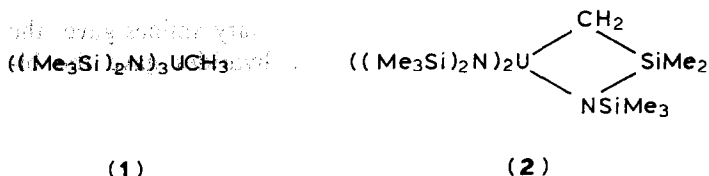
(aryle) [7,8] ou bis(pentaméthylcyclopentadiényle) monoalkyle, dialkyle (aryle) [9] ou diényle [10] et métallacyclobutane [11–13] ou cyclobutène [14]. Cependant, des composés organométalliques des organoactinides à liaisons métal–carbone thermiquement stables bien que coordinativement insaturés ont été synthétisés au départ des chloro-tris(hexaméthylidisilylamido)uranium ou -thorium [15].

Les composés méthylés:  $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_3\text{MCH}_3$  \* [15] et les métallacycles  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{MCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3$  ( $\text{M} = \text{U}$  ou  $\text{Th}$ ) [16,17] sont facilement accessibles et il a été établi que le métallacycle d'uranium présentait une chimie organométallique très riche [17–19] et constituait un analogue du réactif de Tebbe [20] utilisé pour la méthylation des composés carbonyles [21].

Dans l'objectif d'exploiter les réactions spécifiques des composés organométalliques de l'uranium en synthèse organique, nous avons étudié la réactivité du composé méthylé  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{UCH}_3$  dans des réactions d'insertion et des réactions de substitution.

## Résultats et discussion

Le méthyltris(hexaméthylidisilylamido)uranium:  $(\text{HMS})_3\text{UCH}_3$  (**1a**) est préparé selon la méthode décrite par Andersen [15]. Les cristaux jaune très pâle doivent être conservés au froid et à l'abri de la lumière. A température ambiante, une réaction très lente conduit au métallacycle:  $(\text{HMS})_2\text{UCH}_2\text{SiMe}_2\text{NSiMe}_3$  (**2**) avec élimination de méthane et avec une importante destruction. La réaction de cyclisation est totale en 1 h dans le benzène à 60 °C.



### Reactions d'insertion dans la liaison uranium–carbone

**Monoxyde de carbone et isonitriles.** La liaison uranium–carbone du composé **1** apparaît beaucoup moins réactive que celle du métallacycle **2** vis-à-vis du monoxyde de carbone [18]. Plusieurs tentatives d'insertion de monoxyde de carbone à des pressions variant de 5 à 100 bars dans différents solvants ont, soit laissé inchangée la matière première, soit conduit à une destruction d'autant plus importante que la pression était élevée. Toutefois, les spectres de RMN du brut réactionnel montrent la formation de faibles quantités du composé d'insertion **3** caractérisé par un singulet large à  $\delta$  2.40 ppm (protons  $\text{N}(\text{SiMe}_3)$ ) et un singulet très déblindé à  $\delta$  51.4 ppm (protons  $\text{CH}_3$ ). Le déplacement considérable du signal des protons méthyle qui résonnent à  $\delta$  –220 ppm dans **1** est en bon accord avec la valeur attendue pour un composé d'insertion [22].

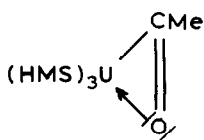
Par contre, la réaction avec les isonitriles a lieu facilement à température ambiante, en solution dans le pentane. Le mélange réactionnel concentré et refroidi fournit directement les composés d'insertion **4** avec d'excellents rendements.

\* Dans ce qui suit, le groupe hexaméthylidisilylamido sera schématisé par HMS.

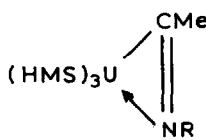
TABLEAU 1  
CARACTÉRISTIQUES RMN  $^1\text{H}$  DES COMPOSÉS

| Composé                                                               | Protons                        |                              |                                                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                       | SiMe <sub>3</sub> <sup>a</sup> | CH <sub>3</sub> <sup>b</sup> | R'                                                                                                           |
| 4a: R = t-Bu                                                          | -11.5                          | 78.4                         | -4.55, s, 9H                                                                                                 |
| 4b: R = C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                | -11.18                         | 19.66                        | 9.78, dt, 1H; 12.90, qt, 2H<br>13.20, dt, 2H; 20.61, qt, 1H<br>30.88, dt, 2H; 35.72, qd, 2H<br>37.68, tt, 1H |
| 4c: R = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | -3.79                          | -24.55                       | -4.99, s, 6H; -2.42, d, 2H<br>0.15, t, 1H                                                                    |

<sup>a</sup> Singulet, 54H. <sup>b</sup> Singulet, 3H.



(3)



(4)

Ces composés sont caractérisés par spectroscopie. Les spectres IR montrent une bande large et intense vers  $1590\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la vibration C=N et, comme pour tous les composés de ce type, cette basse fréquence de vibration traduit la part importante de l'hybride de résonance carbénoïde (B) dans la molécule.



(A)

(B)

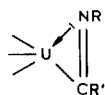
Les caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  des composés 4 sont rassemblées dans le Tableau 1.

Si l'insertion affecte peu les déplacements chimiques des protons silylamido qui résonnent en singulets larges à température ambiante, les signaux des groupes méthyle apparaissent très fortement déblindés par rapport à 1 (de 200 à 300 ppm). De plus, la grande différence de déplacement chimique pour les signaux des protons méthyle de ces composés selon la nature du groupe lié à l'atome d'azote (de  $\delta$  78 ppm pour R = t-butyle à  $\delta$  -24.5 ppm pour R = diméthyl-2,6-phényl) apparaît particulièrement remarquable. En effet, pour les composés d'insertion d'isonitriles dans les deux séries triscyclopentadiényluranium monoalkyle [23,24] et biscyclopentadiényluranium mono- ou dialkyles [24], on n'observe pas une telle disparité (Tableau 2).

Nous remarquerons que les protons méthyle considérés sont portés par le

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES GROUPES CH<sub>3</sub> (ou CH<sub>2</sub>) DANS LES COMPOSÉS D'INSERTION D'ISONITRILES:



(R = CH<sub>3</sub> ou n-butyl)

| R                                                             | Cp <sub>3</sub> U                     | (C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> U | N <sub>3</sub> U    |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------|
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                              | 67.75 <sup>a</sup> 58.32 <sup>b</sup> | 49.5 <sup>a</sup>                                | 78.4 <sup>a</sup>   |
| C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                | 35.67 <sup>b</sup>                    | 42.7 <sup>a</sup>                                | 19.66 <sup>a</sup>  |
| C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 53.38 <sup>b</sup>                    | 33.8 <sup>a</sup>                                | -24.55 <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> R' = CH<sub>3</sub>, singulet, 3 h. <sup>b</sup> R' = CH<sub>2</sub> de n-butyl, triplet, 2H.

carbone en  $\beta$  du centre paramagnétique; la part de la contribution de contact dans le déplacement isotrope peut donc être très importante [7,25,26]; quant à la contribution de pseudocontact, fonction de la géométrie moléculaire, elle peut varier considérablement avec d'éventuelles interactions stériques \*.

Toutefois, il n'apparaît pas de différences structurales suffisamment marquées entre les triscyclopentadiényl- et les trisilylamidouranium capables d'expliquer les différences observées [15,29]. Dans ces deux types de complexes, les effets stériques des groupes insérés sont en effet comparables et le déplacement anisotrope des protons méthyle après insertion doit être au moins du même signe pour une même famille.

Les valeurs opposées (avec un écart de 100 ppm), relevées pour les protons méthyle de **4b** et de **4c** doivent en conséquence être dues au déplacement de contact. Les influences électroniques des substituants portés par l'atome d'azote sur la force de la liaison uranium-azote et, de ce fait, sur la force de la liaison uranium-carbone seront d'autant plus faibles que le métal sera électroniquement et coordinativement saturé. Dans les composés triscyclopentadiényluranium, l'atome métallique est électroniquement riche (24 électrons); la variation de l'interaction U-N sera donc peu sensible aux effets électroniques des substituants du groupe isonitrile inséré et par suite, la longueur de la liaison U-C restera pratiquement inchangée dans les différents composés d'insertion: les déplacements chimiques des protons du groupe méthyle lié au carbone seront de même ordre. A l'inverse, dans les molécules tris(hexaméthylidisilylamido)uranium, l'atome d'uranium est électroniquement déficient (12 électrons), les interactions U-N, (donc la longueur de la liaison U-C), seront sensibles aux effets électroniques des substituants portés par l'atome d'azote et pourront conduire à de grandes variations de la valeur du terme de contact pour les protons du groupe méthyle.

La diminution de l'effet donneur du substituant porté par l'azote a pour conséquence un déplacement vers les champs forts de ces signaux. Si on se rappelle

\* Pour les molécules de symétrie axiale, et on peut considérer que les molécules pseudotétraédriques Cp<sub>3</sub>U et (HMS)<sub>3</sub>U possèdent un axe de symétrie C<sub>3</sub> dans la mesure où l'ensemble UCN s'inverse rapidement [24], le déplacement anisotrope se réduit à:

$$(\Delta \nu_{\text{pseudo}}/\nu)_i = -(X_Z - X_X) \left[ (3 \cos^2 \theta_i - 1) / r_i^3 \right]$$

La fonction ci-dessus s'annule lorsque le noyau *i* est sur un cône de demi-angle au sommet 54° 7. De part et d'autre de cette surface, le déplacement dipolaire change de signe.

TABLEAU 3

RMN  $^1\text{H}$  DES PRODUITS D'INSERTION DE NITRILES DANS 1:5 ET DANS 2:6

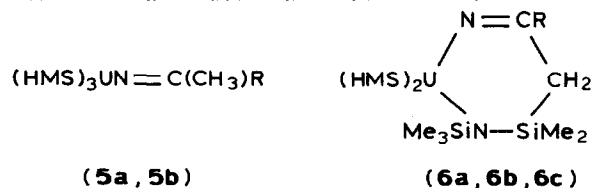
| Composé                                      | Protons                              |                           |                   |                                    |                                                |
|----------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                              | $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^a$ | $\text{Me}_3\text{SiN}^b$ | $\text{SiMe}_2^c$ | $\text{CH}_3^d$ ou $\text{CH}_2^e$ | Autres                                         |
| <b>5a</b><br>$\text{R}=\text{CH}_3$          | -3.49                                |                           |                   | -35.96                             | -35.96, s, 3H                                  |
| <b>5b</b><br>$\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ | -4.04                                |                           |                   | -28.87                             | -33.26, q, 2H<br>-4.62, m, 2H<br>-1.37, t, 3H  |
| <b>6a</b><br>$\text{R}=\text{CH}_3$          | -5.94                                | -18.30                    | 6.01              | 25.21                              | -38.39, s, 3H                                  |
| <b>6b</b><br>$\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ | -6.41                                | -19.66                    | 6.49              | 37.27                              | -23.10, q, 2H<br>-19.21, m, 2H<br>-9.98, t, 2H |
| <b>6c</b><br>$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ | -6.06                                | -18.15                    | 7.56              | 24.19                              | -11.26, d, 2H<br>-1.41, t, 2H<br>6.49, t, 1H   |

<sup>a</sup> Singulet, 54H. <sup>b</sup> Singulet, 9H. <sup>c</sup> Singulet, 6H. <sup>d</sup>  $\text{CH}_3$  de **5a** et **5b**, singulet, 3H. <sup>e</sup>  $\text{CH}_2$  de **6a**, **6c**; signal élargi:  $\nu_{1/2} \approx 20-30$  Hz.

que les protons méthyle de  $(\text{HMS})_3\text{UCH}_3$  résonnent à champ fort ( $-220$  ppm) et que le signal d'un groupe  $\text{CH}_3$  en  $\beta$  de l'uranium serait attendu \* (par analogie avec les alkyltriscyclopentadiényluranium [7] vers  $-30$  ppm, le déplacement vers les champs forts pourrait traduire la diminution de la part de l'hybride de résonance carbénoïde **B** en faveur de la structure de type **A** et l'augmentation du caractère covalent de la liaison uranium-carbone.

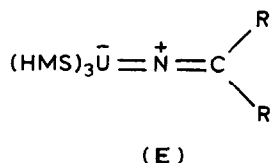
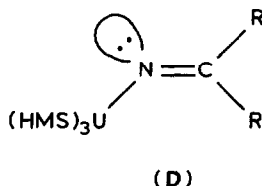
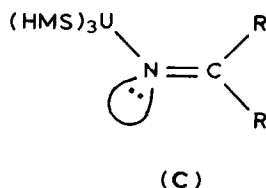
On observe un déplacement dans le même sens, bien que quantitativement moins important pour les composés bis(pentaméthylcyclopentadiényl)uranium et ce résultat paraît en bon accord avec l'environnement électronique intermédiaire (18 électrons) de l'atome d'uranium dans ces composés.

**Nitriles.** Le composé **1** réagit avec les nitriles aliphatiques; le groupe nitrile s'insère normalement dans la liaison uranium-carbone pour donner les composés **5**. La réaction est complète en 2 h avec l'acétonitrile et en 60 h avec le butyronitrile mais aucune réaction n'est observée avec le benzonitrile. Dans les mêmes conditions, le métallacycle **2** réagit rapidement avec ces nitriles pour donner les métallacycles **6**. L'analyse RMN (Tableau 3) des composés **5** et **6** obtenus établit l'insertion du groupe nitrile dans la liaison uranium-carbone et leur structure, de type azométhine [18], est confirmée par la présence dans leur spectre IR d'une bande intense vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration  $\text{C}=\text{N}$ .



(**a** :  $\text{R} = \text{CH}_3$  ; **b** :  $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$  ; **c** :  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  )

\* Les composés  $(\text{HMS})_3\text{UR}$ ,  $\text{R} = \text{alkyle CH}_3$ , sont facilement obtenus par réaction des lithiens ou des magnésiens correspondants sur  $(\text{HMS})_3\text{UCl}$  à  $-70^\circ\text{C}$ , mais ces composés se décomposent très rapidement dès que la température s'élève [28] et n'ont donc pu être isolés.



Les deux groupes méthyle de **5a** apparaissent équivalents (un seul singulet d'intensité 6): Ceci suggère soit une interconversion rapide entre les deux formes **C** et **D**, soit une structure du type "ylure-hétéroallène" (**E**).

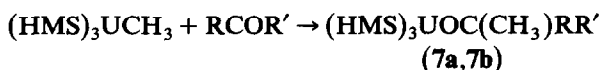
Ces possibilités structurales ont d'ailleurs été proposées en chimie du titane [30] et du scandium [31].

A  $-90^{\circ}\text{C}$ , les groupes méthyle de **5a** résonnent selon deux singulets très élargis:  $\delta -6$  et  $+5$  ppm. Cette anisochronie établit la prédominance de l'équilibre  $\text{C} \rightleftharpoons \text{D}$ . On remarquera toutefois que "l'épimérisation"  $\text{C} \rightleftharpoons \text{D}$  peut passer par un intermédiaire du type **E**.

L'obtention exclusive de **5a**, ainsi que la formation du seul composé **6a**, au départ du métallacycle **2** exclut la possibilité de réaction de la forme acide de l'acétonitrile; cette réaction conduirait à partir de **1** ou **2** au même composé selon:



**Composés carbonylés.** Le composé **1**, en solution benzénique ou chloroformique, réagit instantanément avec les aldéhydes à température ambiante. A basse température:  $-70^{\circ}\text{C}$ , dans le chloroforme, la réaction est plus lente (10 min environ). Dans les mêmes conditions, les cétones aliphatiques réagissent beaucoup plus lentement; avec l'acétophénone, le rendement est de 30% après 3 jours, à  $20^{\circ}\text{C}$ , tandis que le benzoylferrocène ne réagit pas après 7 jours. Le composé **1** est également inerte vis-à-vis des esters. (Il est évidemment impossible d'élever la température pour accélérer le processus car la réaction d'insertion est totalement supplée par la réaction de cyclisation décrite précédemment, elle-même suivie d'une réaction d'insertion dans **2**). A partir des aldéhydes et des cétones, on obtient les composés alkoxy **7a** et **7b**.



Ceux-ci sont isolés quantitativement (**7b**, excepté) sous forme de poudres microcristallines brunes par évaporation du solvant. Leur structure est établie par spectroscopie de RMN (Tableau 4). L'insertion du composé carbonylé dans la

TABLEAU 4

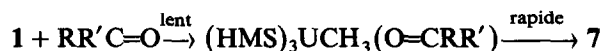
CARACTÉRISTIQUES RMN  $^1\text{H}$  DES COMPOSÉS  $(\text{HMS})_3\text{UOCRR}'\text{CH}_3$ ; **7a** ET **7b** (obtenus à partir de **1** et des aldéhydes et des cétones ou de **1** ou **2** et des alcools correspondants)

| Composé                             | Protons                      |                |               |                                                                          |
|-------------------------------------|------------------------------|----------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------|
|                                     | $\text{SiMe}_3$ <sup>a</sup> | H <sup>b</sup> | $\text{CH}_3$ | R,R'                                                                     |
| <b>7a</b> <sub>1</sub> <sup>c</sup> | -3.22                        | 3.72,m         | -5.40, d, 3H  | -3.0, dt, 3H; -6.55, m, 1H<br>-8.71, m, 1H                               |
| <b>7a</b> <sub>2</sub>              | -3.19                        | 11.56,m        | -5.18, d, 3H  | -8.80, m, 2H; -6.65, m, 2H<br>-1.18, m, 1H; -0.41, m, 2H<br>-0.13, m, 3H |
| <b>7a</b> <sub>3</sub>              | -3.42                        | 7.30,q         | -2.35, d, 3H  | 7.25, t, 1H; 4.96, m, 4H<br>1.45, d, 2H                                  |
| <b>7a</b> <sub>4</sub>              | -3.51                        | 10.84,q        | 4.21, d, 3H   | 2.46, s, 5H; -7.22, m, 1H<br>-3.78, m, 1H; -2.23, m, 1H<br>-0.20, m, 1H  |
| <b>7b</b> <sub>1</sub>              | -3.37                        |                | 2.90, s, 9H   |                                                                          |
| <b>7b</b> <sub>2</sub>              | -4.82                        |                | 9.40, s, 3H   | 10.87, m, 4H; 6.41, dd, 6H                                               |
| <b>7b</b> <sub>3</sub>              | -4.49                        |                |               |                                                                          |
| <b>7b</b> <sub>4</sub>              | -3.59                        |                | 1.85, s, 3H   | 2.99, s, 2H; 7.35, m, 5H                                                 |
| <b>7b</b> <sub>5</sub>              | -4.43                        |                | 12.23, s, 3H  | 5.03, s, 5H; 5.21, m, 1H<br>3.97, m, 1H; 3.12, m, 1H<br>2.15, m, 1H      |

<sup>a</sup> Singulet, 54H. <sup>b</sup> 1h. <sup>c</sup> **7a** (aldéhydes), R = H; **7a**<sub>1</sub>, R' =  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; **7a**<sub>2</sub>, R' =  $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ; **7a**<sub>3</sub>, R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; **7a**<sub>4</sub>, R' =  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$ ; **7b** (cétones); **7b**<sub>1</sub>, R = R' =  $\text{CH}_3$ ; **7b**<sub>2</sub>, R = R' =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ; **7b**<sub>3</sub>, R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; **7b**<sub>4</sub>, R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; **7b**<sub>5</sub>, R =  $\text{CH}_3$ , R' =  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$ .

liaison uranium-carbone est établie formellement par la morphologie du signal des protons du groupe méthyle qui apparaît comme un doublet dans les composés **7a** et comme une singulet dans les composés **7b** et par le déplacement chimique de ce signal qui est déblindé d'environ 210 ppm par rapport à **1**.

La réaction de **1** avec les cétones a été suivie par RMN; les spectres montrent la diminution progressive des signaux de **1** et l'augmentation des signaux de **7b** à l'exclusion de tout autre signal. Il apparaît remarquable que la présence des adduits  $(\text{HMS})_3\text{UCH}_3(\text{O}=\text{CRR}')$  n'ait pu être mise en évidence dans le milieu réactionnel. Ces adduits sont toutefois très vraisemblablement les composés intermédiaires dans la réaction d'insertion mais la seconde étape doit être très rapide:



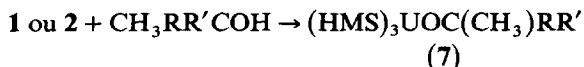
L'hydrolyse des composés **7** conduit quantitativement aux alcools secondaires et tertiaires correspondants [32,33].



#### Réaction avec les composés à hydrogène "acide"

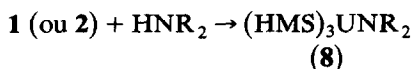
**Alcools et phénols.** La réaction de **1** est rapide avec les alcools primaires et secondaires ainsi qu'avec les phénols même stériquement encombrés; elle est par contre beaucoup plus lente avec les alcools tertiaires: la réaction avec l'alcool ferrocénique  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{COH}$  n'est complète qu'après 7 jours. Dans ce

dernier cas, il est en fait très difficile de faire la part de la réaction directe de **1** et de la réaction du métallacycle formé à partir de **1** (vide supra).

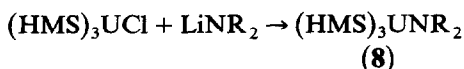


Cette réaction de **2** a été utilisée comme moyen d'identification des composés d'insertion des aldéhydes et des cétones dans la liaison uranium-carbone de **1** (voir Tableau 4).

*Amines.* La réaction de **1** est pratiquement instantanée avec la diéthylamine et le pyrrole, plus lente avec les autres amines hétérocycliques: **2** h avec l'indole, pas de réaction après 24 h avec le carbazole mais le composé **8d** a été facilement obtenu à partir du métallacycle **2**.



Après réaction en solution benzénique et concentration du solvant, on isole les composés **8**, cristaux brun-clair excessivement sensibles à l'oxygène. Ils sont identifiés par spectroscopie de RMN (Tableau 5) et par comparaison avec des échantillons authentiques préparés à partir de  $(\text{HMS})_3\text{UCl}$  et des amines lithiées.



On remarque que les 54 protons des groupes silylamido résonnent en un singulet étroit pour **8a** (diéthylamine) alors que ces mêmes protons résonnent en signaux larges pour **8c** (indole) ( $\Delta\nu_{1/2} + 100$  Hz) et ne sont pas décelables à 25°C dans le spectre de **8d** (carbazole) mais apparaissent en un signal très large:  $\Delta\nu_{1/2}$  600 Hz à 80°C. Cet élargissement est dû à une rotation restreinte des groupes silylamido.

Le reste pyrrolyle présente l'intéressante particularité de se lier à un métal de transition, soit comme un ligand monohapto analogue d'un dialkylamido, soit comme un ligand pentahapto analogue d'un cyclopentadiényle; on rencontre ces deux types des coordination dans le tétrakis(2,5 diméthylpyrrolyl)uranium [34]. Les composés **8** présentent vraisemblablement une structure monohapto; en effet, nous

TABLEAU 5

CARACTÉRISTIQUES RMN  $^1\text{H}$  DES COMPOSÉS  $(\text{HMS})_3\text{UNR}_2$  (**8**)

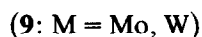
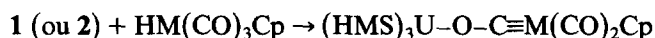
| Composé                     | protons<br>$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>a</sup> | Reste amido                                                                                                        |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>8a</b><br>(diéthylamine) | -2.80                                               | -1.07, tl <sup>b</sup> , 6H; 5.55, ql, 4H                                                                          |
| <b>8b</b><br>(pyrrole)      | -2.34                                               | -49.75, ml, 2H( $\alpha$ ); -9.0, ml, 2H( $\beta$ )                                                                |
| <b>8c</b><br>(indole)       | -2.3<br>$\Delta\nu_{1/2}$ 100 Hz                    | -65.5, ml, 1H( $\alpha$ ); -25.2, dl, 1H( $\beta$ )<br>-11.20, m, 1H; -2.27, ml, 1H<br>-0.82, ml, 1H; 1.26, ml, 1H |
| <b>8d</b><br>(carbazole)    | -2 <sup>c</sup><br>$\Delta\nu_{1/2}$ 600 Hz         | -13.20, ml, 2H; 0.41, ml, 2H<br>1.65, ml, 2H; 1.85, d, 2H                                                          |

<sup>a</sup> Singulet, 54H. <sup>b</sup> dl, tl, ml, ql: signaux élargis, 15 Hz <  $\Delta\nu_{1/2}$  < 35 Hz. <sup>c</sup> Signal relevé à 80°C.

avons observé qu'il est impossible d'isoler le pentahaptocyclopentadiényltris(hexaméthylsilylamido)uranium à partir de  $(\text{HMS})_3\text{UCl}$  et de cyclopentadiénylesodium [33] ou à partir de **2** et de cyclopentadiène [19] bien que le ligand  $\eta^5$ -cyclopentadiényle soit un meilleur donneur d'électrons que le ligand  $\eta^5$ -pyrrolyle [34].

L'attribution des signaux aux protons  $\alpha$  et  $\beta$  des restes pyrrolyle et indolyle se fait sans ambiguïté en comparant les intensités relatives et les déplacements chimiques des signaux des trois composés **8b**, **8c** et **8d**. Les protons  $\alpha$  résonnent aux champs forts et les protons  $\beta$  sont les plus déblindés. On retrouve ici, considérablement amplifiée, la séquence observée avec les composés diamagnétiques [35,36]. Les signaux des protons benzéniques apparaissent comme des massifs élargis (même à 80 °C) et leur attribution n'a pu être réalisée.

*Hydrures métalliques.* L'action des hydrures métalliques sur le métallacycle **2** et sur les composés cyclopentadiényluranium mono- et dialkyle a déjà été rapportée [19,37]. De façon analogue, **1** réagit rapidement avec les hydrures à caractère acide du molybdène et du tungstène:



Dans les composés binucléaires **9**, les deux métaux ne sont pas en interaction directe mais sont séparés par un pont isocarbonyle caractérisé par sa basse fréquence de vibration IR (environ 1580  $\text{cm}^{-1}$ ).

## Conclusion

La relative stabilité de la liaison uranium-carbone du composé **1** en fait un réactif de type Grignard hautement sélectif. Il pourra donc être utilisé dans des réactions chimiosélectives de méthylation des aldéhydes. D'autre part, l'encombrement stérique des trois groupes silylamido semble en faire un substrat de choix pour atteindre un degré élevé de sélectivité dans des réactions stéréosélectives de méthylation des composés carbonyles.

## Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été réalisées sous atmosphère d'argon. Les solvants sont desséchés et désoxygénés sur le complexe benzophénone-sodium puis redistillés directement dans le ballon réactionnel. Les spectres de RMN ont été tracés sur spectromètre JEOL FX 100 ou BRUCKER 400 WH. Les échantillons sont dissous dans le benzène et les glissements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane, les valeurs négatives vers les champs forts.

Les lettres s, d, t, q et m, utilisées pour préciser la multiplicité des signaux désignent respectivement un singulet, un doublet, un triplet, un quartet, un multiplet. La lettre 1 qui suit la multiplicité indique que ce signal est élargi. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons conservés sous argon en tubes scellés par la Laboratoire de Microanalyses du CNRS à Lyon.

Les spectres IR ont été relevés sur un spectromètre Perkin-Elmer 580B à partir d'échantillons préparés en boîte à gants, en dispersion dans le nujol, entre lames d'iodure de césium.

Le composé **1** est préparé selon Andersen [15]. Excessivement sensible à l'oxygène et photochimiquement peu stable, il est conservé au froid et à l'obscurité.

Le métallacycle **2** est préparé selon le mode opératoire déjà décrit [17].

#### *Monoxyde de carbone et isonitriles*

*Tentatives de préparations de  $(HMS)_3UOCCH_3$  (**3**).* 0.5 g (0.68 mmol) de **1** sont dissous dans 10 ml de benzène et placés sous pression de monoxyde de carbone (10 à 100 bars). Après 12 h, la solution est évaporée et analysée en RMN.

Dans les essais à 20 et 30 bars, on obtient de faibles quantités de **3** à côté d'une importante destruction.

*$(HMS)_3U(CNtBu)CH_3$  (**4a**).* A 0.57 g (0.78 mmol) de **1** dissous dans 40 ml de pentane, on ajoute à 0 °C 0.1 ml (0.86 mmol) de t-butylisonitrile. Après 1 h d'agitation, le pentane est évaporé sous pression réduite, le résidu sec est extrait par 2 × 10 ml de pentane. Après concentration et refroidissement, on isole 0.48 g de cristaux bruns (76%). (Trouvé: C, 35.01; H, 7.90; N, 6.39; Si, 19.84; U, 29.37.  $C_{24}H_{67}Si_6N_4U$  calc.: C, 35.25; H, 8.20; H, 6.85; Si, 20.56; U, 29.13%.)

*$(HMS)_3U(CNC_6H_{11})CH_3$  (**4b**).* Dans les mêmes conditions que ci-dessus, à partir de 0.6 g (0.82 mmol) de **1** et de 0.1 ml (0.81 mmol) de cyclohexylisonitrile, on isole 0.52 g de cristaux bruns (77%).

*$(HMS)_3U(CNC_6H_5(CH_3)_2)CH_3$  (**4c**).* A partir de 0.6 g (0.82 mmol) de **1** et de 0.107 g (0.82 mmol) de diméthyl-2,6 phénylisonitrile, on isole 0.53 g de cristaux brun foncé (75%).

#### *Nitriles*

*$(HMS)_3UN=C(CH_3)_2$  (**5a**).* A 1 g (1.36 mmol) de **1** dissous dans 10 ml de benzène, on ajoute 78.2  $\mu$ l (1.5 mmol) d'acétonitrile. Après 2 h, le benzène est évaporé sous pression réduite et le résidu rouge est extrait par 2 × 5 ml de pentane. Après concentration et refroidissement à -70 °C, on isole 0.75 g de cristaux rouges (71%).

*$(HMS)_3UN=C(C_3H_7)CH_3$  (**5b**).* Un mode opératoire analogue fournit 0.62 g de cristaux rouges (57%). Trouvé: C, 34.00; H, 8.25; N, 6.54; U, 29.27.  $C_{23}H_{64}Si_6N_4U$  calc.: C, 34.41; H, 7.98; N, 6.98; U, 29.67%.

*$(HMS)_2UN=C(CH_3)CH_2Si(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$  (**6a**).* 0.57 g (0.79 mmol) de **2** sont dissous dans 10 ml de pentane. On ajoute à -20 °C, 47 ml d'acétonitrile et on laisse remonter la température. La solution est concentrée à 5 ml et refroidie à -70 °C. On isole 0.48 g de cristaux bruns (80%).

*$(HMS)_2UN=C(C_3H_7)CH_2Si(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$  (**6b**).* Le même mode opératoire que ci-dessus fournit 0.45 g de cristaux brun clair (64%).

*$(HMS)_2UN=C(C_6H_5)CH_2Si(CH_3)_2NSi(CH_3)_3$  (**6c**).* Dans les mêmes conditions, on obtient 0.67 g de cristaux bruns (77%).

#### *Aldéhydes et cétones*

*$(HMS)_3UOC(CH_3)RR'$  (**1**), mode opératoire général.* A 0.5 g (0.68 mmol) de **1** dissous dans 10 ml de benzène, on ajoute à 0 °C un équivalent de RCOR'. Après une période d'agitation de 1 à 72 h selon le composé carbonylé, on évapore le benzène et extrait le résidu avec 2 × 10 ml de pentane. La solution est concentrée et refroidie à -70 °C. Le Tableau 6 récapitule les différents essais.

TABLEAU 6  
RÉACTIONS DE 1 ET DES COMPOSÉS CARBONYLÉS À 20 °C DANS LE PENTANE

| R                             | R'                                                            |                   | Temps<br>(h) | Rendement<br>(%) |
|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|--------------|------------------|
| H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                 | propanol          | 1            | 85               |
| H                             | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                | hexanal           | 1            | 82               |
| H                             | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                                | heptanal          | 1            | 83               |
| H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | benzaldéhyde      | 1            | 75               |
| H                             | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> FeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> | ferrocenealdéhyde | 1            | 72               |
| CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                                               | propanone         | 1            | 83               |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                 | 2-pentanone       | 6            | 78               |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                 | cyclohexanone     | 24           | 75               |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                | 4-heptanone       | 6            | 73               |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                | 2-heptanone       | 6            | 74               |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | acétophénone      | 72           | 30               |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>                                 | phényl-2propanone | 12           | 80               |
| CH <sub>3</sub>               | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> FeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> | acétylferrocène   | 12           | 72               |

#### Alcools et phenols

(HMS)<sub>3</sub>UOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**7b<sub>1</sub>). 1.2 g (1,63 mmol) de **1** sont dissous dans 10 ml de benzène. On ajoute à -70 °C 0.15 ml (1.63 mmol) d'alcool t-butylique dissous dans 5 ml de benzène. La solution est agitée 12 h à température ambiante puis filtrée sur célite. Après évaporation du benzène, on ajoute 5 ml de pentane et refroidit à -30 °C. On isole 0.89 g de cristaux marron foncé (69%).**

(HMS)<sub>3</sub>UO(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (**7b<sub>6</sub>). Dans les mêmes conditions que ci-dessus, on additionne à une solution de **1** une quantité stoechiométrique de diméthyl-2,6 phénol. Cristaux marron (68%).**

(HMS)<sub>3</sub>UOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (**7b<sub>5</sub>). Voie a: dans les mêmes conditions, après 7 jours de réaction, on isole des cristaux jaune brun (62%).**

Voie b: à 0.5 g (0.7 mmol) de **2** dissous dans 10 ml de benzène, on ajout goutte à goutte une solution de 0.16 g (0.7 mmol) d'acétylferrocène dans 5 ml de benzène. Le solvant est immédiatement évaporé, le résidu dissous dans 10 ml de pentane. Après concentration et cristallisation à -70 °C, on isole 0.55 g de cristaux jaune brun (83%).

#### Amines

(HMS)<sub>3</sub>UN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (**8a**). On ajoute à -70 °C, à une solution de 1 g (1.36 mmol) de **1** dans 10 ml de pentane, 0.14 ml (1.36 mmol) de diéthylamine diluée dans 3 ml de pentane. Après 2 h d'agitation et retour à température ambiante, la solution est filtrée sur célite, concentrée et refroidie à -70 °C. On obtient 0.83 g de cristaux brun clair (77%). Trouvé: C, 35.91; H, 7.33; N, 6.67; Si, 19.84; U, 28.72. C<sub>24</sub>H<sub>64</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>4</sub>U calc.: C, 35.38; H, 7.86; N, 6.87; Si, 20.64; U, 29.24%.

(HMS)<sub>3</sub>UNC<sub>4</sub>H<sub>4</sub> (**8b**). A 0.74 g (1 mmol) de **1** dissous dans 10 ml de pentane, on ajoute 70 µl de pyrrole. Après 1 h, la solution est filtrée sur célite, concentrée à 2 ml et refroidie à -70 °C. On obtient 0.55 g de cristaux bruns (70%).

(HMS)<sub>3</sub>UNC<sub>8</sub>H<sub>6</sub> (**8c**). Comme précédemment, après 2 h de réaction et traitement, on isole de cristaux bruns (65%).

Ces 3 composés sont également obtenus à partir de **2** selon le même mode opératoire et avec des rendements voisins.

(HMS)<sub>3</sub>UUNC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> (**8d**). 0.94 g (1.3 mmol) de **2** sont dissous dans 10 ml de pentane. On ajoute à  $-70^{\circ}\text{C}$  0.21 g (1.3 mmol) de carbazole dissous dans 5 ml de pentane. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sur célite, concentrée à 5 ml et refroidie. On isole 0.8 g de cristaux bruns (70%).

#### Hydrures métalliques

(HMS)<sub>3</sub>UOC≡Mo(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (**9a**). 1.1 g (1.5 mmol) de **1** sont dissous dans 10 ml de tétrahydrofurane. On ajoute à température ambiante 0.37 g (1.5 mmol) de HMo(CO)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), agite 1 h et ajoute 15 ml de pentane; le précipité vert-jaune est filtré, lavé au pentane et séché: 1 g (70%). IR (nujol): 1929, 1820, 1579 cm<sup>-1</sup>. Trouvé: C, 32.33; H, 6.10; N, 4.14; Si, 16.67; U, 20.31; Mo, 10.14. C<sub>26</sub>H<sub>59</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>Mo calc.: C, 32.40; H, 6.13; N, 4.36; Si, 17.45; U, 24.71; Mo, 9.96%.

(HMS)<sub>3</sub>UOC≡W(CO)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (**9b**). Le même mode opératoire fournit une poudre vert-jaune (72%). IR (nujol): 1932, 1813, 1585 cm<sup>-1</sup>. Trouvé: C, 29.17; H, 5.49; N, 3.77; Si, 15.49; U, 18.14; W, 21.23. C<sub>26</sub>H<sub>59</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>UW calc.: C, 29.26; H, 5.61; N, 4.60; Si, 15.99; U, 22.65; W, 17.49%.

Ces deux composés sont préparés avec des rendements voisins à partir du métallacycle **2**.

#### Remerciements

Les auteurs remercient Mr. D. Arnoult pour son assistance technique.

#### References

- 1 T.J. Marks et V.W. Day, *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f Elements Chemistry*, D. Reidel publishing company, Dordrecht, Hollande, 1985, p. 115.
- 2 E.A. Maata et T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3576.
- 3 M.Y. He, R.L. Burwell and T.J. Marks, *Organometallics*, 2 (1983) 566.
- 4 T.J. Marks et R.D. Fischer, *Organometallics of the f-elements*, D. Reidel publishing company, Dordrecht, Hollande, 1979, p. 113.
- 5 W.J. Evans, D.J. Wilks et D.R. Stanley, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2655.
- 6 G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone et E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1982, Vol. 3, 261.
- 7 T.J. Marks, A.M. Seyam et J.R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1972) 5529.
- 8 T.J. Marks et W.A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 703.
- 9 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maatta, A.M. Seyam et T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6650.
- 10 G. Erker, T. Muhlenbernd, R. Benn et A. Ruffiska, *Organometallics*, 5 (1986) 402.
- 11 J.W. Bruno, T.J. Marks et L.R. Morss, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6824.
- 12 J.W. Bruno, G.M. Smith, T.J. Marks, C.K. Fair, A.W. Schultz et J.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 40.
- 13 C.M. Fendrick et T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 425.
- 14 G.M. Smith, H. Suzuki, D.C. Sonnenberger, V.W. Day et T.J. Marks, *Organometallics*, 5 (1986) 549.
- 15 H.W. Turner, R.A. Andersen, A. Zalkin et D.M. Templeton, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1221.
- 16 S.J. Simpson, H.W. Turner et R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2991.
- 17 A. Dormond, A. Elbouadili, A. Aaliti et C. Moïse, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C1.
- 18 S.J. Simpson et R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4063.
- 19 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moïse, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1985) 914.
- 20 N. Tebbe, G.W. Parshall et G.S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3611.
- 21 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moïse, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) sous presse.
- 22 G. Paolucci, G. Rossetto, P. Zanella, K. Yünlü et R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 363.

- 23 A. Dormond, A. Elbouadili et C. Moïse, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1984) 749.
- 24 P. Zanella, G. Paolucci, G. Rossetto, F. Benetollo, A. Polo, R.D. Fischer et G. Bombieri, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1985) 96.
- 25 G.N. Lamar, W.W. Horrocks et R.H. Holm dans NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York, 1973.
- 26 R.D. Fischer dans Fundamental and Technological Aspects of Organo-f Elements Chemistry, D. Reidel Publishing company, Dordrecht, Hollande, 1985, p. 277.
- 27 C. Wong, T. Yen et T. Lee, Acta Crystallogr., 18 (1965) 340.
- 28 J. Leong, K.O. Hodgson et K.N. Raymond, Inorg. Chem., 12 (1973) 1329.
- 29 R.A. Andersen, A. Zalkin et D.H. Templeton, Inorg. Chem., 20 (1981) 622.
- 30 M.R. Collier, M.F. Lappert et J.Mc Meeking, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7 (1971) 689.
- 31 J.E. Bercaw, D.L. Davies et P.T. Wolczanski, Organometallics, 5 (1985) 443.
- 32 A. Dormond, A. Aaliti et C. Moïse, Tetrahedron Lett., 1986.
- 33 A. Aaliti, Thèse, Dijon, 1986.
- 34 T.J. Marks et J.R. Kolb, J. Organomet. Chem., 82 (1974) C35.
- 35 R.B. King et A. Efrety, J. Organomet. Chem., 20 (1969) 264.
- 36 A. Kilner dans Advan. Organomet. Chem., 10 (1972) 138.
- 37 A. Dormond et C. Moïse, Polyhedron, 4 (1985) 595.