

Wir danken den Herren *K. Alt*, Drs. *H. Sauter*, *T. Winkler* und *H. Wagner* für die Instrumental- und Elementaranalysen, welche in den physikalischen und mikroanalytischen Laboratorien der *Ciba-Geigy AG* durchgeführt worden sind.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *G. Schetty & F. Steiner*, *Helv.* 57, 2149 (1974).  
 [2] *G. Schetty*, *Helv.* 53, 1437 (1970).  
 [3] *G. Schetty*, *Chimia* 18, 244 (1964).  
 [4] *Houben-Weyl*, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 10/3, 321 (1965), Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

### 143. Réactivité des silyl- et germylphosphines vis-à-vis de divers composés à insaturation C=N : imines, $\alpha$ -diimines, N-acylimines et céténimines

par **Claude Couret, Françoise Couret, Jacques Satgé et Jean Escudlé**

Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, Toulouse (France)

(7 III 75)

**Summary.** Silylphosphines  $R_3SiPR'_2$  add on the C=N group of aldimines yielding phosphinylated silylamines of the structure  $\text{>Si-N-C-P}$ . Hydrolysis of these adducts leads to the corresponding substituted aminomethyl-phosphines.

In the reaction between  $\alpha$ -diimines and silylphosphines or silyldiphosphines  $R_2Si(PR'_2)_2$  the acyclic 1/1 and 1/2 addition compounds have been characterized. The adduct 1/1 obtained by the action of diethyl-hydrodimethylsilyl-phosphine on di-*tert*-butylimino-ethane undergoes in the presence of *Wilkinson's* catalyst,  $(Ph_3P)_3RhCl$ , an intramolecular Si-H/C=N cyclisation leading to a phosphinylated siladiazolidine.

Silylphosphines add to N-acylimines in 1,4 position to form phosphinylated siloxyimines. The methanolysis of the latter derivatives is a novel method of preparation of phosphinylated amides.

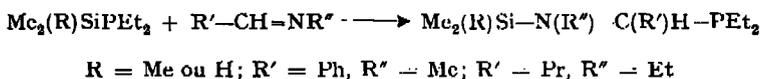
Silyl- and germylphosphines react on the C=N groupement of cetimines. The hydrolysis of the adducts (N-metallated enamines) leads to C-phosphinylated imines.

**INTRODUCTION.** – Après l'étude des réactions des germyl- et silylphosphines avec les dérivés carbonylés tels que les aldéhydes et cétones saturés [1], les aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques [2] et les dérivés  $\alpha$ -dicarbonylés [3], nous avons étudié la réactivité de ces métalphosphines vis-à-vis de l'insaturation  $\text{>C=N-}$  des imines, des  $\alpha$ -diimines, du système conjugué  $\text{>C=N-C=O}$  des N-acylimines et du système cumulé  $\text{>C=C=N-}$  des céténimines.

**RÉSULTATS ET DISCUSSION.** – Le groupement «imino» se situe électroniquement entre la double liaison éthylénique et le groupement carbonyle. Nous avons effectivement constaté que sa réactivité était supérieure à celle des alcènes non activés qui ne réagissent pas avec les germyl- et silylphosphines, mais inférieure à celle de la plupart des dérivés carbonylés.

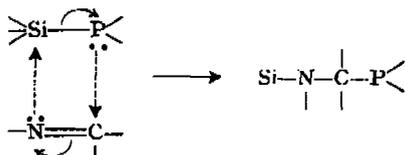
Seules les silylphosphines, beaucoup plus réactives que les germylphosphines, se condensent sur les dérivés à insaturation  $\text{>C=N-}$ ; cependant, comme les silylphosphines, les germylphosphines s'additionnent facilement aux céténimines dont la grande réactivité vis-à-vis des métal-IV<sub>b</sub>-phosphines est à rapprocher de celle des cétènes [4].

**A. Aldimines.** - Après un chauffage prolongé vers  $120^{\circ}$ <sup>1)</sup>, les aldimines  $R'-CH=N-R''$  se condensent sur la liaison silicium-phosphore des silylphosphines, avec formation de silylamines phosphorées à enchaînement  $\text{>Si-N-C-P<}$ :



Les silylamines phosphorées isolées dans ces réactions ont été caractérisées par RMN.<sup>-1</sup>H et <sup>-31</sup>P. Ainsi le spectre RMN.<sup>-31</sup>P. du dérivé d'addition de la N-benzylidène-méthylamine à la diéthyl-triméthylsilyl-phosphine présente un signal caractéristique d'un phosphore tricoordiné à  $+26,5 \cdot 10^{-6}$  par rapport à l'acide phosphorique pris comme référence externe.

Le mécanisme généralement admis dans ce type d'addition dipolaire 1,2 [5] implique le passage par un état de transition tétracentrique, consécutif aux attaques nucléophiles du phosphore sur le carbone électrophile de l'imine, et de l'azote sur le métal, avec transfert électronique concerté:



Notons que ces réactions sont sensiblement accélérées en présence de chlorure de zinc; cet acide de *Lewis*, en se complexant avec le doublet libre de l'azote, accroît le caractère électrophile du carbone de l'insaturation et facilite l'attaque nucléophile du phosphore sur ce même atome.

Il faut signaler enfin que les imines ne donnent aucune réaction avec les gerylphosphines, malgré un chauffage à  $150^{\circ}$  pendant plusieurs jours en présence de divers catalyseurs (AIBN<sup>2)</sup>,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ).

La plus faible réactivité des gerylphosphines dans ce type de réaction doit être reliée à la fois à une forte stabilisation de la liaison germanium-phosphore par effet  $p\pi-d\pi$  et  $d\pi-d\pi$  et à une énergie de la liaison Si-N (79,9 kcal) supérieure à celle de la liaison Ge-N (64,3 kcal) [6].

Les principaux adduits isolés dans l'action des aldimines sur les silylphosphines et leurs caractéristiques de RMN. sont consignés dans la partie expérimentale.

L'hydrolyse du dérivé d'addition  $\text{Me}_3\text{Si-N(Me)-CH(Ph)-PEt}_2$  conduit au triméthylsilanol et à l'amine  $\alpha$ -phosphorée correspondante:



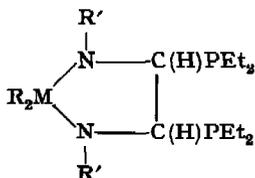
L'amine  $\alpha$ -phosphorée isolée dans cette réaction a été identifiée par spectrométrie IR. et de RMN. - IR.  $\nu(\text{N-H})$ :  $3395 \text{ cm}^{-1}$ . - RMN. (solvant  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta\text{Me}$ :  $2,23 \cdot 10^{-6}$  (s);  $\delta\text{NH}$ :  $3,66 \cdot 10^{-6}$ ;  $\delta\text{CH}$ :  $3,64 \cdot 10^{-6}$  (d);  $^2J(\text{CH-P}) = 1,5 \text{ Hz}$ ;  $\delta^{31}\text{P}$ :  $+6,5 \cdot 10^{-6}/\text{H}_3\text{PO}_4$ .

<sup>1)</sup> Le temps de chauffage varie avec la silylphosphine utilisée et suivant l'emploi ou l'absence de catalyseur (cf. partie expérimentale).

<sup>2)</sup> Azo-bis-isobutyronitrile.

Il faut noter que cette réaction d'hydrolyse constitue une méthode de synthèse inédite d'amines  $\alpha$ -phosphorées.

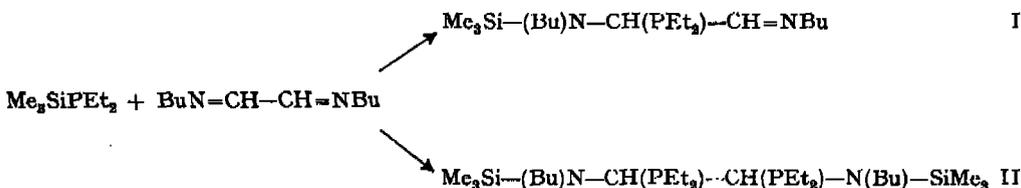
**B.  $\alpha$ -Diimines.** – Après l'étude de la condensation des métaldiphosphines  $R_2M-(PEt_2)_2$  ( $M = Si, Ge$ ) et des hydrométal phosphines  $R_2(H)MPe_2$  sur les dérivés  $\alpha$ -dicarbonylés, ce qui conduit à des germa- ou siladioxolannes à substituants phosphorés [3], nous avons voulu étendre ce type de réactions aux  $\alpha$ -diimines  $R'N=CH-CH=NR'$ , dans le but d'obtenir des germa- ou siladiazolidines à substituants phosphorés, du type:



Les  $\alpha$ -diimines se sont révélées peu réactives. Comme les imines, elles ne donnent notamment aucune réaction avec les germlyphosphines; dans leur réaction avec  $Me_3Si(PEt_2)_2$ , seuls les dérivés d'addition  $1/1$  et  $1/2$  non cycliques ont pu être caractérisés avec certitude. La formation d'un faible pourcentage de cycle n'est cependant pas à exclure.

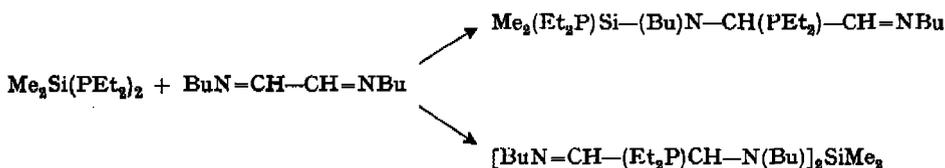
Les  $\alpha$ -diimines ont été préparées selon la méthode décrite par *Kliegman & Barnes* [7], par réaction du glyoxal avec les amines primaires.

1. *Addition de silylphosphines à une  $\alpha$ -diimine.* La diéthyl-triméthylsilyl-phosphine  $Me_3SiPEt_2$  s'additionne sur les liaisons  $>C=N-$  du di-butylimino-éthane après chauffage en tube scellé, à  $60^\circ$  pendant 5 jours, en présence de  $ZnCl_2$ . On observe la formation des adduits  $1/1$  et  $1/2$ :



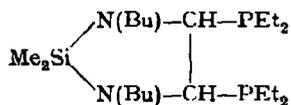
La réaction effectuée avec un excès de silylphosphine conduit au seul dérivé II.

2. *Addition de silyldiphosphines à des  $\alpha$ -diimines.* Dans l'action de  $Me_2Si(PEt_2)_2$  sur le di-butylimino-éthane les adduits  $1/1$  et  $1/2$  ont été parfaitement caractérisés (en IR. nous observons une bande de vibration  $\nu(C=N)$  à  $1670\text{ cm}^{-1}$ ).



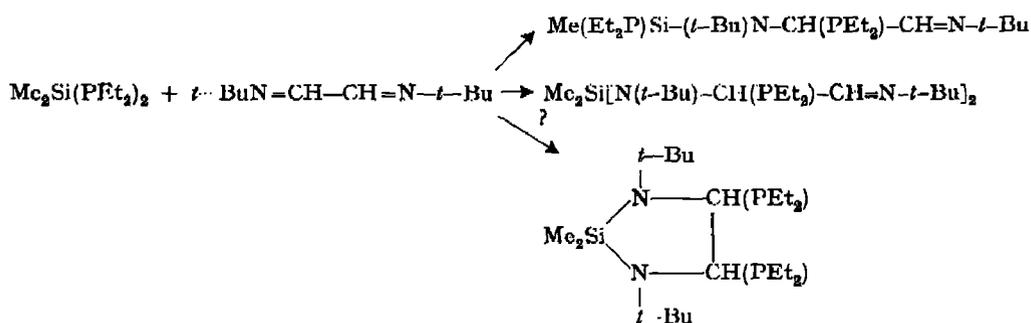
Il faut signaler que l'adduit  $1/1$  reste inchangé après un chauffage prolongé en présence de  $ZnCl_2$ .

La présence de la sila-2-diazolidine-1,3 à deux substituants phosphorés:



ne peut être décelé en RMN., les signaux caractéristiques N-CH éventuels résonnant dans le massif complexe des signaux  $>\text{N}-\text{CH}$  et  $>\text{N}-\text{CH}_2$  des dérivés acycliques.

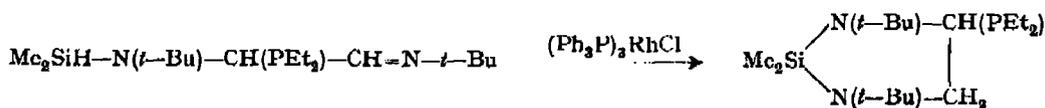
Pour tenter de simplifier cette partie du spectre, nous avons opéré sur le di-*tert*-butylimino-éthane  $t\text{-BuN}-\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-t\text{-Bu}$ :



Comme dans la réaction précédente, seuls les dérivés acycliques ont été parfaitement caractérisés, mais la présence dans le spectre de RMN. d'un massif supplémentaire très complexe entre  $3,20$  et  $3,42 \cdot 10^{-6}$  ne permet pas d'exclure la présence de la siladiazolidine attendue.

3. *Addition des  $\alpha$ -diimines aux hydrosilylphosphines.* La condensation de la diéthylhydrodiméthylsilyl-phosphine  $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiPEt}_2$  sur le di-*tert*-butylimino-éthane conduit au dérivé d'insertion attendu:  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})-\text{N}(t\text{-Bu})-\text{CH}(\text{PEt}_2)-\text{CH}=\text{N}-t\text{-Bu}$  (IR.:  $\nu(\text{Si}-\text{H})$  2155,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1640  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cet adduit, chauffé 48 h à  $100^\circ$  en présence de catalyseur de *Wilkinson* conduit, par addition intramoléculaire  $\text{Si}-\text{H}/\text{C}=\text{N}$ , à la siladiazolidine correspondante (rendement 12%). - RMN. (solvant  $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta\text{Me}_2$   $0,07 \cdot 10^{-6}$  (s) et  $0,08 \cdot 10^{-6}$  (s) 6H;  $\delta\text{CH}_2$   $2,92 \cdot 10^{-6}$  (m) 2H;  $\delta\text{CH}$   $3,45 \cdot 10^{-6}$  (m) 1H.



**C. N-Acylimines.** - Comme exemple, nous avons choisi la N-acylcétimine  $\text{MeC}(\text{O})-\text{N}=\text{CPh}_2$ , préparé selon la méthode décrite par *Banfield et al.* [8] par réaction de la diphenylcétimine avec l'anhydride acétique en milieu pyridinique.

Ce dérivé s'est montré assez réactif vis-à-vis des silylphosphines qui se condensent en 1,4 avec formation de siloxyimines phosphorées:



Par analogie avec les réactions des silyl- et germylphosphines avec les aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques [2], on peut envisager pour cette dernière réaction un mécanisme d'addition impliquant le passage par un intermédiaire pseudocyclique à 6 centres.

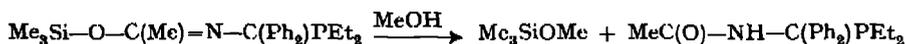
La structure du dérivé d'addition est caractérisée en IR. par la bande de vibration  $\nu(\text{C}=\text{N})$  à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ; en RMN., le groupement  $\text{O}-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$  résonne normalement sous la forme d'un doublet à  $\delta = 1,88 \cdot 10^{-6}$ ,  $^5J(\text{CH}_3-\text{P}) = 1 \text{ Hz}$ .

L'absence en IR. de vibration  $\nu\text{C}=\text{O}$  et en RMN. d'un signal méthyle (doublet) caractéristique du motif  $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$ , excluent respectivement les additions 1,2 sur l'insaturation  $>\text{C}=\text{N}-$  ou sur le carbonyle.

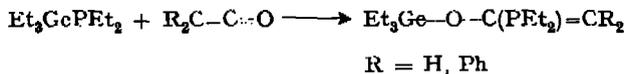
Pas plus que les imines, les N-acylimines n'ont réagi avec les germylphosphines, malgré un chauffage prolongé et l'emploi de divers catalyseurs ( $\text{AIBN}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ).

Dans la réaction d'hydrolyse de l'adduit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{Me})-\text{N}-\text{C}(\text{Ph}_2)\text{PEt}_2$ , on observe simultanément la rupture hydrolytique de la liaison  $\text{Si}-\text{O}$  et celle d'une liaison  $\text{P}-\text{C}$  avec formation de l'amide  $\text{MeC}(\text{O})-\text{NH}(\text{CHPh}_2)$  (F.  $154^\circ$ ).

Par contre, la réaction de méthanolyse permet d'isoler l'amide phosphoré correspondant (pour ses caractéristiques spectrales voir la partie expérimentale):



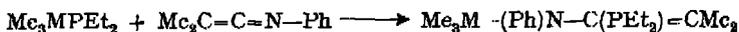
**D. Céténimines.** – Les réactions des germyl- et silylphosphines avec certains hétérocumulènes ont été étudiées dans notre laboratoire [4] [5]. L'addition sur le groupement carbonyle des cétènes, avec formation d'alcénoxygermanes phosphorés a notamment été décrite:



Pour compléter notre étude de la réactivité des germyl- et silylphosphines vis-à-vis des dérivés à insaturation  $>\text{C}=\text{N}-$  (imines,  $\alpha$ -diimines, N-acylimines) nous avons étudié les réactions de ces mêmes phosphines avec les céténimines  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ .

La céténimine utilisée,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ , a été préparée suivant la méthode décrite par *Singer & Davis* [10], par déshydratation de l'amide secondaire correspondant sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  en milieu triéthylamine.

Cet hétérocumulène s'est révélé très réactif vis-à-vis des germyl- et silylphosphines, et l'addition exclusive sur l'insaturation  $>\text{C}=\text{N}-$  a été observée:



Les dérivés d'addition présentent en IR. une bande de vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  inférieure à  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de ce type de composés (tableau 1).

En RMN., les méthyles  $-\text{CMe}_2$  résonnent normalement sous la forme de 2 doublets (couplage avec le phosphore), ce qui confirme la structure proposée (tableau 1).

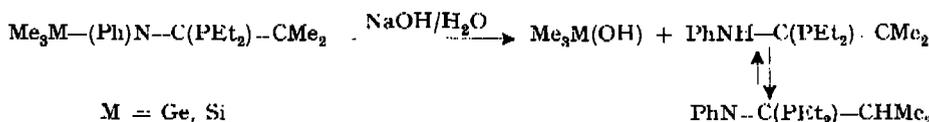
Tableau 1. *Caractéristiques IR. et de RMN. des énamines N-métallées*

	IR. $\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{Me}_3\text{M}) \cdot 10^{-6}$	RMN. (solvant $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) $\delta(-\text{C}-\text{Me}) \cdot 10^{-6}$
$\text{Me}_3\text{Ge-N(Ph)-C(PEt}_2\text{)=CMe}_2$	1592	0,51 (s)	1,65 (d) $^4J(\text{CH}_3-\text{P}) = 0,7 \text{ Hz}$ ; 2,14 (d) $^4J(\text{CH}_3-\text{P}) = 1 \text{ Hz}$ ; 1,69 (d) $^4J(\text{CH}_3-\text{P}) = 0,7 \text{ Hz}$ ;
$\text{Me}_3\text{Si-N(Ph)-C(PEt}_2\text{)=CMe}_2$	1593	0,30 (s)	2,29 (d) $^4J(\text{CH}_3-\text{P}) = 1 \text{ Hz}$

Les dérivés isolés dans ces réactions sont particulièrement stables et sont difficilement hydrolysables.

La stabilité des liaisons Si-N et Ge-N est certainement due dans ce cas à la délocalisation du doublet de l'azote sur le système du noyau phényle et sur la double liaison C-C.

La réaction d'hydrolyse n'est observée qu'après traitement par la soude caustique diluée (0,1N):



Cette réaction constitue une méthode de synthèse originale d'imines phosphorées.

**PARTIE EXPÉRIMENTALE.** Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été réalisées sur chromatographes *Aerograph A 90 P*, gaz vecteur hélium, détection par thermistance, colonne SE 30 sur chromosorb.

Les spectres de RMN.<sup>1</sup>H ont été enregistrés sur spectromètres *Varian A 60* et *T 60*. Toutes les valeurs des déplacements chimiques sont données par rapport au tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les spectres RMN.<sup>31</sup>P ont été réalisés sur spectromètre *Perkin-Elmer R 10* à 24 MHz, l'acide orthophosphorique étant choisi comme référence externe. Les spectres IR. ont été effectués sur spectrographes *Perkin-Elmer 337* et *457* à réseaux.

Les analyses élémentaires ont été faites au laboratoire de microanalyse du CNRS à Thiais.

**A. Aldimines.** - 1. *Addition de la N-benzylidène méthylamine à la diéthyl-triméthylsilyl-phosphine Me<sub>3</sub>SiPEt<sub>2</sub>.* Un mélange de 1,56 g (0,013 mol) de N-benzylidène-méthylamine et de 2,12 g (0,013 mol) de diéthyl-triméthylsilyl-phosphine est mis en tube scellé, en présence de 0,02 g de chlorure de zinc, et chauffé 48 h à 120°; 2,65 g (rdt 72%) de dérivé d'addition sont ensuite isolés par distillation et identifiés à Me<sub>3</sub>SiN(Me)CH(Ph)PEt<sub>2</sub>. Eb. 95°/0,25 Torr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{NPSi}$	Calc. C 64,01	H 10,03	N 4,98	P 11,00%
(281,44)	Tr. „ 63,72	„ 9,97	„ 4,97	„ 4,88 „ 10,7 %

2. *Addition de la N-benzylidène-méthylamine à la diéthyl-hydrodiméthylsilyl-phosphine Me<sub>2</sub>(H)SiPEt<sub>2</sub>.* Une réaction analogue à la précédente, à partir de 2,30 g (0,016 mol) de diéthyl-hydrodiméthylsilyl-phosphine, 1,85 g (0,016 mol) de N-benzylidène-méthylamine et 0,02 g de ZnCl<sub>2</sub>, permet d'isoler, après un chauffage de 15 h à 120°, 3,32 g (80%) de Me<sub>2</sub>(H)SiN(Me)CH(Ph)PEt<sub>2</sub>, Eb. 87°/0,25 Torr.

3. *Addition de la N-propylidène-éthylamine à la diéthyl-triméthylsilyl-phosphine Me<sub>3</sub>SiPEt<sub>2</sub>.* Un mélange de 1,96 g (0,012 mol) de diéthyl-triméthylsilyl-phosphine, 1,19 g (0,012 mol) de N-propylidène-éthylamine et 0,02 g de ZnCl<sub>2</sub>, chauffé 48 h à 120° puis distillé fournit 1,68 g (53%) de Me<sub>3</sub>SiN(Et)CH(Pr)PEt<sub>2</sub>, Eb. 83°/0,3 Torr.

4. *Addition de la N-propylidène-éthylamine à la diéthyl-hydrodiméthylsilyl-phosphine Me<sub>2</sub>(H)-SiPEt<sub>2</sub>.* L'addition de 1,05 g (0,011 mol) de N-propylidène-éthylamine à 1,63 g (0,011 mol) de diéthyl-hydrodiméthylsilyl-phosphine est exothermique (45°). Le mélange revenu à la température ambiante, est distillé conduisant à 2,39 g (89%) de Me<sub>2</sub>(H)SiN(Et)CH(Pr)PEt<sub>2</sub>, Eb. 70°/0,45 Torr.

Les caractéristiques spectrales des dérivés d'addition des aldimes aux silylphosphines sont consignées dans le tableau 2.

Tableau 2. *Caractéristiques spectrales de RMN. des dérivés d'addition des aldimes aux silylphosphines*

Composé	RMN. (solvant $CD_3COCD_3$ , référence interne tétraméthylsilane)			
	$\delta(\text{MeSi})$	$\delta \cdot 10^{-6}$ $\delta(\text{N}(\text{Me}))$	$J$ (Hz) $\delta(\text{NCH})$	$\delta(\text{Si}(\text{H}))$
$\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{CH}(\text{Ph})\text{PEt}_2$	0,07 (s)	2,48 (d) $J(\text{CH}_3-\text{N}-\text{H})$ - 1	4,18 (d) $J(\text{CH}_3-\text{P})$ - 7	
$\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Et})\text{CH}(\text{Pr})\text{PEt}_2^a)$	0,14 (s)	-	de 2,9 à 3,3 (m)	
$\text{Me}_2(\text{H})\text{SiN}(\text{Me})\text{CH}(\text{Ph})\text{PEt}_2$	0,13 (d) $J(\text{CH}_3-\text{Si}-\text{H})$ = 2,75	2,47 (d) $J(\text{CH}_3-\text{N}-\text{H})$ = 0,7	4,12 (d) $J(\text{CH}_3-\text{P})$ = 6,75	4,64 (sept) $J(\text{CH}_3-\text{Si}-\text{H})$ = 2,75
$\text{Me}_2(\text{H})\text{SiN}(\text{Et})\text{CH}(\text{Pr})\text{PEt}_2$	0,17 (d) $J(\text{CH}_3-\text{Si}-\text{H})$ = 3	...	de 2,9 à 3,5 (m)	4,49 (sept) $J(\text{CH}_3-\text{Si}-\text{H})$ = 3

<sup>a)</sup> Solvant  $C_6H_6$ .

**B.  $\alpha$ -Dilimines.** - *Addition du di-butylimino-éthane à la diéthyl-triméthylsilyl-phosphine*  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$ . Un mélange de 1,74 g (0,011 mol) de diéthyl-triméthylsilyl-phosphine, 1,82 g (0,011 mol) de di-butylimino-éthane et de 0,02 g de  $\text{ZnCl}_2$  est mis en tube scellé et chauffé 5 jours à 60°. On obtient à la distillation (Eb. 94° → 124°/0,6 Torr) 2,33 g d'un mélange des adduits 1/1:  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Bu})\text{CH}(\text{PEt}_2)\text{CH}=\text{NBU}$  et 1/2:  $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Bu})\text{CH}(\text{PEt}_2)\text{CH}(\text{PEt}_2)\text{N}(\text{Bu})\text{SiMe}_3$ .

**C. N-Acylimines.** - *Addition de la diphenyl-N-acétylimine à la diéthyl-triméthylsilyl-phosphine*  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$ . L'addition de 2,1 g (0,009 mol) de diphenyl-N-acétylimine, dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'éther, à 1,50 g (0,009 mol) de diéthyl-triméthylsilyl-phosphine provoque une légère élévation de température (30°). La réaction est complétée par 1 h de chauffage au reflux. Après concentration, la distillation fournit 1,83 g (51%) de  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{Me})=\text{N}-\text{C}(\text{Ph})_2\text{PEt}_2$ , Eb. 122°/0,03 Torr.

$C_{23}H_{32}NO\text{PSi}$  Calc. C 68,53 H 8,37 N 3,63 P 8,03%  
(385,54) Tr. .. 67,97 .. 8,21 .. 3,59 .. 7,9 %

*Méthanolyse de l'adduit.* A 1,60 g (0,004 mol) d'adduit on ajoute en une fois 0,13 g (0,004 mol) de méthanol. Après une réaction exothermique (35°), un produit cristallisé apparaît; il est identifié par spectrométrie IR. et de RMN, à  $\text{MeCONHC}(\text{Ph})_2\text{PEt}_2$  (F 97%). - IR.  $\nu(\text{N}-\text{H})$ : 3300  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1660  $\text{cm}^{-1}$ . - RMN. (solvant  $CD_3COCD_3$ ):  $\delta(\text{CH}_3-\text{C}(\text{O}))$ :  $2 \cdot 10^{-6}$  (s);  $\delta(\text{N}-\text{H})$ :  $3,90 \cdot 10^{-6}$ .

$C_{19}H_{24}NOP$  Calc. C 72,82 H 7,72 N 4,47 P 9,88%  
(313,36) Tr. .. 72,13 .. 7,65 .. 4,38 .. 9,6 %

**D. Céténimines.** - 1. *Addition de la N-phényl-diméthylcéténimine à la diéthyl-triméthylsilyl-phosphine*  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$ . On ajoute progressivement 0,93 g (0,006 mol) de N-phényl-diméthylcéténimine à 1,04 g (0,006 mol) de diéthyl-triméthylsilyl-phosphine; la réaction est nettement exothermique (60°). Le mélange, revenu à la température ambiante, est distillé, ce qui conduit à 1,37 g (70%) d'un produit jaune identifié à  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}(\text{Ph})-\text{C}(\text{PEt}_2)-\text{CMe}_2$ , Eb. 125°/0,04 Torr.

$C_{17}H_{30}N\text{PSi}$  Calc. C 66,40 H 9,83 N 4,56 P 10,07%  
(307,48) Tr. .. 65,84 .. 9,71 .. 4,48 .. 9,7 %

2. *Addition de la N-phényl-diméthylcéténimine à la diéthyl-triméthylgermyl-phosphine*  $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$ . La réaction de 0,45 g (0,003 mol) de la même céténimine avec 0,64 g (0,003 mol) de diéthyl-triméthylgermyl-phosphine, effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, conduit après distillation à 0,73 g (67%) de  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{PEt}_2)-\text{CMe}_2$ , Eb. 106°/0,03 Torr.

$C_{17}H_{30}\text{GeNP}$  Calc. C 58,00 H 8,59 N 3,98 P 8,80%  
(351,99) Tr. .. 57,43 .. 8,38 .. 3,79 .. 8,4 %

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. Satgé, C. Couret & J. Escudé, J. organometal. Chemistry* 24, 633 (1970).  
 [2] *C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, Nguyen Trong Anh & G. Soussan, J. organometal. Chemistry* 91, 11 (1975).  
 [3] *C. Couret, J. Satgé & F. Couret, Inorg. Chemistry* 11, 2274 (1972); *C. Couret, J. Satgé, J. Escudé & F. Couret, J. organometal. Chemistry* 57, 287 (1973).  
 [4] *C. Couret, J. Satgé & F. Couret, J. organometal. Chemistry* 47, 67 (1973).  
 [5] *M. F. Lappert & B. Prokai, Advan. organometal. Chemistry* 5, 225 (1967).  
 [6] *K. Jones & M. F. Lappert, «Organotin Compounds», vol. 2, 509–580, Ed. A. Sawyer, Marcel Dekker, Inc., New York 1971.*  
 [7] *J. M. Kliegman & R. K. Barnes, Tetrahedron* 26, 2555 (1970).  
 [8] *J. E. Banfield, G. M. Brown, F. H. Duvéy, W. Davies & T. H. Ramsey, Austral. J. sci. Res. 1A,* 330 (1948).  
 [9] *J. Satgé & C. Couret, C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 264, 2169 (1967).  
 [10] *L. A. Singer & G. A. Davies, J. Amer. chem. Soc.* 89, 598 (1967).

## 144. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

147. Mitteilung<sup>1)</sup>

## Über eine unerwartete Umwandlung in der Chlorothricin-Reihe

von Andreas Gerhard, René Muntwyler und Walter Keller-Schierlein

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(28. IV. 75)

*Summary.* The O-methyl derivative **II** of chlorothricin aglycone is rearranged by alcoholic sodium hydroxide to the dihydronaphthaline **III**. The structure of the product is proven by spectroscopic investigations, dehydrogenation to the naphthaline derivatives **VI** and **VIII**, and by a spectroscopic comparison (UV., <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR.) with the synthetic analogues **XXVII** and **XXVIII** resp. The synthesis of the latter two compounds is described.

Im Verlaufe der Untersuchungen zur Strukturaufklärung des Macrolid-Antibioticums Chlorothricin [2] wurde dessen Aglykon-methylester (**I**) bzw. der Methyläther **II** u. a. mit alkoholischer Natronlauge umgesetzt. Man erhielt Produkte mit völlig veränderten spektroskopischen Eigenschaften, die zunächst nicht interpretiert werden konnten. Erst anhand der vollständigen Strukturformel des Aglykons [3], die im wesentlichen durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde, und durch zusätzliche chemische Untersuchungen und spektroskopische Befunde liess sich die Natur dieser Umwandlungen erkennen. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Umlagerung des Methyläthers **II** zum Dihydronaphthalinderivat **III** durch alkoholische Natronlauge und eine Veresterung mit Diazomethan.

Das in ca. 90% Ausbeute isolierbare kristalline Produkt zeigte im UV.-Spektrum nicht mehr das für den Tetrensäuremethyläther charakteristische Maximum bei 225 nm, sondern drei starke Maxima bei 230, 236 und 297 nm, die ungefähr dem Chromophor eines substituierten Zimtsäureesters entsprechen (Zimtsäuremethyl-ester: 287 nm, log  $\epsilon$  4, 28 [4]).

1) 146. Mitt. s. [1].