

## LES SILA-2 PHOSPHÉTANNES PRECURSEURS DE SILA-PHOSPHIMINES

C. COURET, J. ESCUDIE, J. SATGE\*, J.D. ANDRIAMIZAKA et B. SAINT-ROCH

*Laboratoire de chimie des organominéraux, E.R.A. no. 829 du C.N.R.S. Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 7 mai 1979)

### Summary

The first 2-silaphosphetane was synthesized by reaction of butyllithium with a  $\beta$ -chlorosilylphosphine, followed by intramolecular cyclisation. Physicochemical data show the existence of an equilibrium between the monomeric form (2-silaphosphetane) and the dimeric form (2,6-disila-1,5-diphosphocane). Thermic decomposition under reduced pressure of the 2-dimethylsila-1-phenylphosphetane, through a  $\beta$ -elimination process, leads to the dimethylsilaphenylphosphimine; this new species with a Si—P double bond has been characterized by formation of the dimer  $(\text{Me}_2\text{SiPPh})_2$  and by insertion reaction of the 2-silaphosphetane into the Si—P bond.

### Résumé

Le premier sila-2 phosphétanne a été synthétisé par action du butyllithium sur une phosphine  $\beta$ -chlorosiliciée suivie d'une réaction de cyclisation intramoléculaire. Les données physicochimiques montrent l'existence d'un équilibre entre les formes monomère (sila-2 phosphétanne) et dimère (disila-2,6 diphosphocanne-1,5). La décomposition thermique sous pression réduite du diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne conduit par un processus de  $\beta$ -élimination à la diméthylsila-phénylphosphimine; cette nouvelle espèce à double liaison Si—P a été caractérisée par la formation du dimère  $(\text{Me}_2\text{SiPPh}_2)_2$  et par réaction d'insertion dans la liaison Si—P du sila-2 phosphétanne.

### Introduction

Nous avons décrit récemment la synthèse et la caractérisation d'une germanophosphimine  $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{PPh}]$  premier exemple d'entité à germanium doublement lié et phosphore dicoordiné, obtenue par réaction d'échange entre un disila-2,5 phénylphospholanne et le diméthylchlorogermane [1].

Les hétérocycles organométalliques à 4 chaînons peuvent constituer égale-

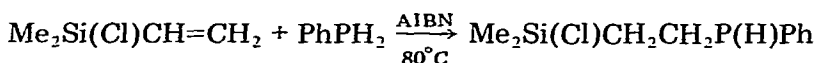
ment d'excellents précurseurs d'espèces à double liaison  $p_\pi-p_\pi$  métal IVB-hétéroélément. Ainsi les germa-2 oxétannes conduisent après décomposition thermique aux germanones  $[R_2Ge=O]$  [2,3], des intermédiaires germa-2 thiocyclobutanes ont été postulés comme précurseurs de germathiones  $[R_2Ge=S]$  [3,4] et les germa-2 azétidines ont constitué la première source de germa-imines  $[R_2Ge=NR']$  [5].

Dans le domaine du silicium la thermolyse de cyclodisilazanes offre une voie d'accès aux sila-imines  $[R_2Si=NR']$  [6]; la formation de silanones  $[R_2Si=O]$  [7-11] a souvent été invoquée dans la décomposition de sila-2 oxétannes et celle de silathiones  $[R_2Si=S]$  à partir de sila-2 thiocyclobutanes [12] ou de cyclodisilathianes [13].

Dans ce memoire nous décrivons la synthèse du premier sila-2 phosphétanne qui conduit par une réaction de  $\beta$ -élimination à la diméthylsilaphénylphosphimine  $[Me_2Si=PPh]$  intermédiaire de structure originale à double liaison silicium-phosphore.

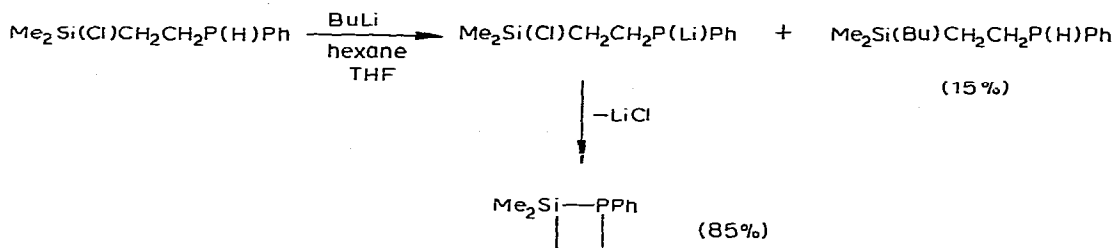
### Résultats et discussion

Le diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne a été synthétisé par action d'un organolithien sur le phénylphosphino-1 (diméthylchlorosila)-2 éthane; cette phosphine  $\beta$ -chlorosiliciée est obtenue par addition radicalaire de la phénylphosphine au diméthylvinylchlorosilane:



Dans cette dernière réaction on note la formation d'une certaine quantité ( $\approx 30\%$ ) de dérivé de diaddition  $[Me_2Si(Cl)CH_2CH_2]_2PPh$  qui peut être facilement séparé du produit principal par distillation fractionnée.

L'action du butyllithium sur le phénylphosphino-1 (diméthylchlorosila)-2 éthane conduit à la cyclisation attendue, après élimination de chlorure de lithium à partir du dérivé P-lithié initialement formé; on observe toutefois un faible pourcentage d'alkylation directe du silicium par l'organolithien:

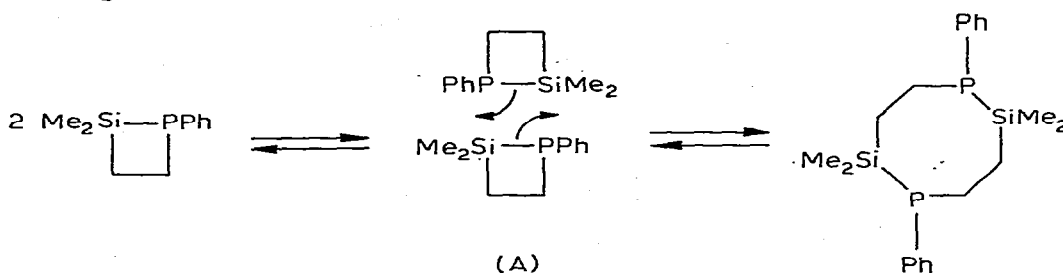


### Etude structurale du diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne

Les études chimiques et physicochimiques ci-après montrent l'existence d'un équilibre entre les formes monomère (sila-2 phosphétanne) et dimère (disila-2,6 diphosphocanne-1,5).

Le dérivé obtenu présente une assez grande viscosité qui peut découler d'un certain degré d'association intermoléculaire dans un état intermédiaire (A) entre la forme monomère et la forme dimère ou de la présence prépondérante de la forme dimère.

Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  présente un signal unique à  $\delta -78$  ppm/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  (sol-

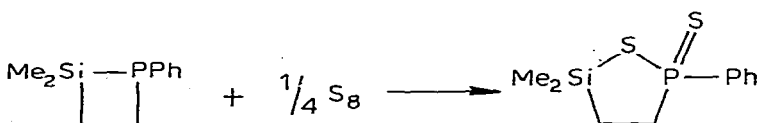


vant  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) compatible avec la forme dimère; cependant la RMN du phosphore devrait distinguer les diastéréoisomères comme cela a été notamment observé dans la dimérisation d'hétérocycles phosphorés à 5 [14], 6 [15] et 7 chaînons [16], mais il est possible que la symétrie de la molécule dimère et l'éloignement des centres chiraux atténuent leur différenciation.

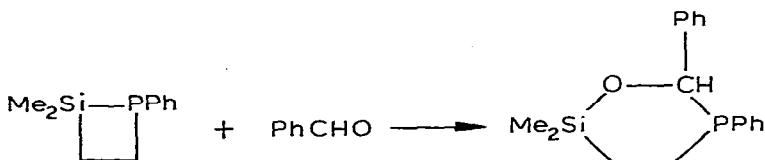
En RMN du proton, les groupements méthyles liés au silicium résonnent sous la forme d'un massif complexe (de  $-0.02$  à  $0.41$  ppm) plutôt compatible avec la forme dimère (existence de diastéréoisomères). Il a en effet été observé sur divers exemples d'hétérocycles siliciés ou germaniés homologues tels que les diméthylsila-2 et germa-2 phospholanes [20,21], que les groupements méthyles diastéréotopes liés au métal présentent des signaux simples (doublets) analysables au premier ordre.

Le spectre de masse montre la présence d'un pic à  $m/e$  194 attribuable au pic moléculaire du phosphétanne silicié; on ne note, par contre, aucun signal caractéristique de la forme dimère à  $m/e$  388.

L'action du soufre sur le diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne conduit au dithiophosphinate silicié correspondant:



Le benzaldéhyde donne à partir du même dérivé, après addition 1,2 sur la liaison silicium-phosphore, l'hétérocycle à 6 chaînons attendu sous ses deux formes diastéréoisomères:

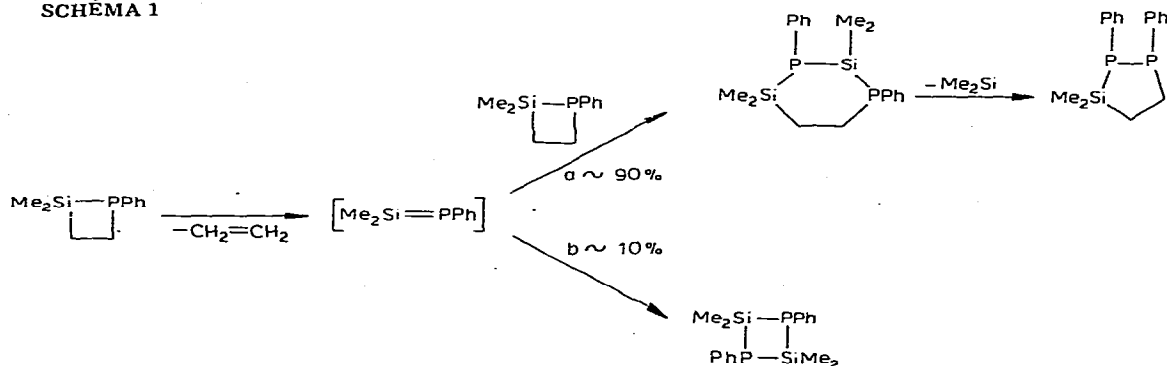


Ces deux dernières réactions ne peuvent toutefois constituer un argument décisif en faveur de la forme monomère à 4 chaînons puisqu'il a été montré, notamment dans le cas des oxétannes germaniés, que les cycles monomères ou dimères conduisent généralement, après expansion de cycle, aux seuls adduits de la forme monomère [17-19].

L'existence de l'équilibre entre les formes monomère et dimère est confirmé par l'influence de la pression sur la stabilité thermique de cet hétérocycle. En

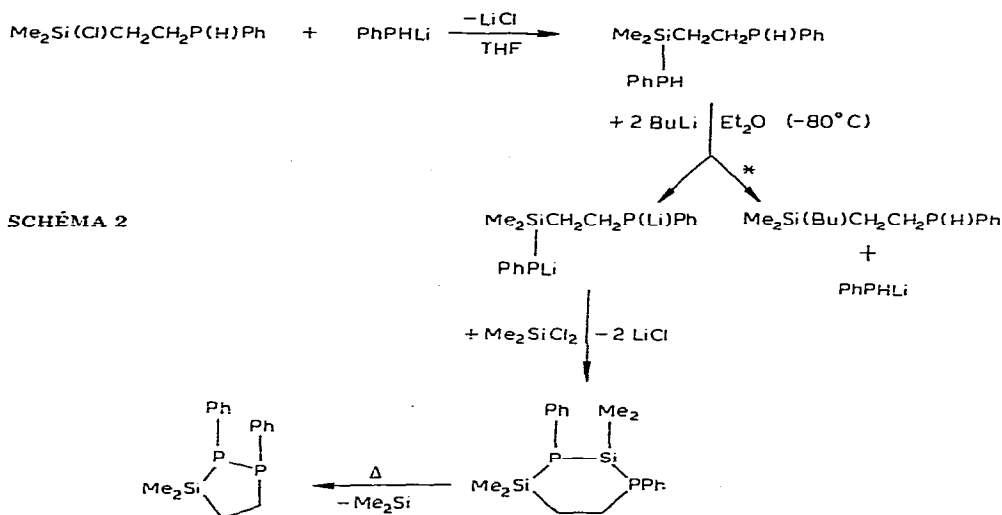
effet le chauffage prolongé à 150°C sous pression (tube scellé) ne provoque aucune décomposition, l'équilibre étant déplacé vers la forme dimère à 8 chaînons très stable thermiquement. Par contre sous pression réduite cet équilibre est normalement déplacé vers la forme monomère, qui se décompose après quelques minutes à 100°C par un processus de  $\beta$ -élimination. La distillation sous 0.1 mmHg conduit ainsi au diméthylsila-3 diphényl-1,2 diphospholanne-1,2 et au bis (diméthylsila)-2,4 diphényl-1,3 diphosphétanne-1,3 (Schéma 1).

SCHÉMA 1



La silaphosphimine intermédiaire peut réagir ensuite sur une deuxième molécule de silaphosphétanne (voie a) avec formation de disila-2,4 diphosphorinanne-1,3, ce dernier conduisant, après perte d'une molécule de diméthylsilylène, au sila-2 diphospholanne-1,3.

Un premier argument en faveur de ce mécanisme de décomposition est apporté par la présence, à côté des produits de la réaction, d'un faible pourcentage du dérivé  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Bu})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$  (IR:  $\nu(\text{Si}-\text{H})$  2130  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta(^{31}\text{P})$  -90 ppm) dont la formation ne peut découler que d'une insertion de diméthylsilylène dans la liaison P-H du dérivé  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Bu})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{H}$  présent dans le milieu.



\* Nous avons noté à ce stade de la synthèse une réaction annexe de clivage (30%) de la liaison silicium-phosphore par le butyllithium.

Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons réalisé la synthèse du même disila-2,4 diphosphorinane-1,3 par une autre voie, selon le Schéma 2.

Le bis(diméthylsila)-2,4 diphényl-1,3 diphosphorinane-1,3 a été parfaitement caractérisé (cf. partie expérimentale); chauffé à 150°C sous pression réduite ( $10^{-2}$  mmHg) il conduit, après départ de diméthylsilylène, au diméthylsila-3 diphényl-1,2 diphosphorinane-1,2, identique à celui obtenu dans la décomposition du diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne (voie a).

Le bis(diméthylsila)-2,4 diphényl-1,3 diphosphétanne-1,3 ( $\text{Me}_2\text{SiPPh}$ )<sub>2</sub> caractérisé dans la réaction de décomposition du diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne constitue le produit de dimérisation de la sila-phosphimine intermédiaire (voie b).

## Partie expérimentale

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

Les spectres IR ont été effectués sur spectrophotomètre 457 à réseaux. Les spectres de RMN <sup>1</sup>H ont été enregistrés sur spectromètres Varian T60 à 60 mégacycles ou Bruker WP 90 à 90 MHz; les déplacements chimiques ( $\delta$ , ppm) sont donnés par rapport au TMS pris comme référence interne; seuls les signaux caractéristiques ont été décrits. Les spectres de RMN <sup>31</sup>P ont été réalisés sur spectromètres Perkin—Elmer R 10 à 24.3 MHz ou Bruker WP 90 à 36.4 MHz; les déplacements chimiques sont donnés par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 85% pris comme référence externe et notés négatifs vers les champs forts.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au laboratoire de microanalyse du CNRS à Montpellier; le dosage du phosphore, parfois variable en présence de silicium, n'a pas été reporté.

### Synthèse du diméthylsila-2 phényl-1 phosphétane

*Préparation du phénylphosphino-1 (diméthylchlorosila)-2 éthane.* Un mélange de 19.09 g (0.1584 mol) de diméthylvinylchlorosilane  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$ , de 17.41 g (0.1584 mol) de phénylphosphine et de 0.1 g d'azobis(isobutyronitrile) est chauffé pendant 15 h à 80°C en tube scellé. La distillation du mélange réactionnel conduit ensuite à 14.92 g de phénylphosphino-1 (diméthylchlorosila)-2 éthane  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}$  (rdt. 41%) (Eb. 101°C/0.8 mmHg; IR  $\nu(\text{PH})$  2300  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN (sans solvant):  $\text{Me}_2\text{Si}$  0.30 (s)  $\delta(^{31}\text{P})$  -41.5 ppm. Analyse Tr.: C, 51.93; H, 6.88; Cl, 15.60.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ClPSi}$  calc.: C, 52.05; H, 6.99; Cl, 15.37%.) et à 6.50 g de dérivé de diaddition  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{PPh}$  (rdt. 28%) (Eb. 149—150°C/0.8 mmHg; RMN (solvant  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\text{Me}_2\text{Si}$  0.33 (s);  $\delta(^{31}\text{P})$  -13 ppm. Analyse: Tr.: C, 47.62; H, 7.07; Cl, 20.33  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{PSi}_2$  calc.: C, 47.84; H, 7.17; Cl, 20.19%.

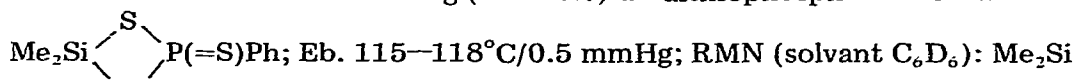
*Préparation du sila-2 phosphétanne.* 3.32 g de phénylphosphino-1(diméthylchlorosila)-2 éthane (0.0144 mol), en solution dans 30 ml de THF, sont placés dans un ballon sous forte agitation; 10.93 ml d'une solution à 83.2 g l de butyllithium dans l'éther (0.0144 mol) sont ajoutés en 1 h. La coloration orange éphémère du milieu réactionnel et le dégagement du butane confirment la formation du dérivé  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Li})\text{Ph}$  qui se cyclise presque instantanément en

sila-2 phosphétanne avec élimination de chlorure de lithium. Le chlorure de lithium est séparé par centrifugation et le solvant est évaporé sous vide; il reste un mélange visqueux qui est identifié par RMN (solvant  $C_6D_6$ ) au phénylphosphino-1 (diméthyl-n-butylsila)-2 éthane  $Me_2Si(Bu)CH_2CH_2P(H)Ph$  (15%) ( $Me_2Si$  0.01 (s);  $\delta(^{31}P)$  -40 ppm ( $^1J(P-H)$  204 Hz)) et au diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne (85%) ( $Me_2Si$  -0.02-0.41 (m);  $\delta(^{31}P)$  -78 ppm).

La distillation du mélange réactionnel permet d'isoler le phénylphosphino-1 (diméthyl-n-butylsila)-2 éthane (0.44 g; rdt. 12%) (Eb. 105-110°C/0.2 mmHg. Analyse: Tr.: C, 62.17; H, 9.97.  $C_{14}H_{23}PSi$  calc.: C, 62.62; H, 9.98%), le diméthylsila-3 diphényl-1,2 diphospholanne-1,2 (1.59 g; rdt. 73%) (Eb. 135-140°C/0.2 mmHg. Analyse: Tr.: C, 63.08; H, 6.41.  $C_{16}H_{20}P_2Si$  calc.: C, 63.56; H, 6.67%. RMN (solvant  $C_6D_6$ ):  $Me_2Si$  -0.18 (d) ( $^3J(P-H)$  2.0 Hz) et 0.15 (d) ( $^3J(P-H)$  8.2 Hz);  $\delta(^{31}P)$  P(Si) -105 ppm ( $^1J(P-P)$  253.1 Hz); P(C) -0.35 ( $^1J(P-P)$ : 253.1 Hz \*) et le bis(diméthylsila)-2,4 diphényl-1,3 diphosphétanne-1,3 (0.12 g; rdt. 5%) (Eb. 165-170°C/0.2 mmHg;  $\delta(^{31}P)$  -124.4 (solvant  $C_6D_6$ ) \*\*).

#### Action du soufre sur le diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne

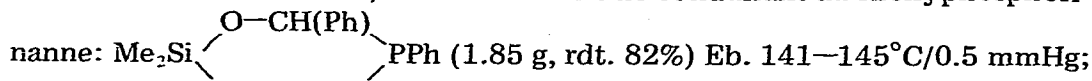
Le soufre (0.48 g) est ajouté par petites fractions à 1.48 g (0.0076 mol) de diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne en solution dans 5 ml de THF; la réaction est exothermique (35°C). A la fin de l'addition le solvant est évaporé sous vide et la distillation conduit à 1.53 g (rdt. 78%) du dithiophosphinate silicié



0.25 (s) et 0.37 (s);  $\delta(^{31}P)$  +85 ppm. Analyse: Tr.: C, 46.62; H, 5.93.  $C_{10}H_{13}PS_2Si$  calc.: C, 46.47; H, 5.85%.

#### Action du benzaldéhyde sur le diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne

Le benzaldéhyde (0.80 g, 0.0075 mol), en solution dans 2 ml de THF, est ajouté progressivement à 1.46 g (0.0075 mol) de silaphosphétanne, en solution dans 5 ml du même solvant; la réaction est légèrement exothermique (30°C). Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant une heure. Après avoir chassé le solvant sous vide, le résidu est distillé conduisant au siloxyphosphorinanne:



Analyse: Tr.: C, 67.45; H, 6.98.  $C_{17}H_{21}OPSi$  calc. C, 67.97; H, 7.05%. RMN (solvant  $C_6D_6$ ): isomère Z (33%)  $Me_2Si$  0.09 (s) et 0.12 (s); O-CH 5.65 (d) ( $^2J(P-H)$  15.2 Hz);  $\delta(^{31}P)$  -7 ppm; isomère E (67%)  $Me_2Si$  0.18 (s) et 0.21 (s); O-CH 5.05 (d) ( $^2J(P-H)$  5.8 Hz);  $\delta(^{31}P)$  -18 ppm.

#### Synthèse du bis(diméthylsila)-2,4 diphényl-1,3 diphosphorinanne-1,3

A 3.76 g (0.0163 mol) de phénylphosphino-1 (diméthylchlorosila)-2 éthane  $Me_2Si(Cl)CH_2CH_2P(H)Ph$ , en solution dans 10 ml d'éther, sont ajoutés goutte à

\* Il est à noter que comme dans le cas des sila-3 et germa-3 diphosphorinannes-1,2 [22] l'analyse des spectres de RMN  $^1H$  et  $^{31}P$  ne permet de déceler qu'un seul diastéréoisomère.

\*\* Cet hétérocycle a été récemment décrit par West et al. [3].

goutte 10 ml d'une solution de lithiophénylphosphine  $\text{PhP(H)Li}$  préparée à partir de 1.80 g (0.0163 mol) de phénylphosphine et de 1.04 g (0.0163 mol) de butyllithium (solution à 15% dans l'hexane). A la fin de l'addition le chlorure de lithium formé est éliminé par centrifugation. Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  de la solution confirme la formation de l'adduit  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{P(H)Ph}]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P(H)Ph}$  ( $\delta(\text{P(H)Si}) -126$  ( $^1J(\text{P-H})$  206 Hz);  $\delta(\text{P(H)CH}_2) -40$  ( $^1J(\text{P-H})$  206.5 Hz)).

A la solution précédente, refroidie à  $-80^\circ\text{C}$ , sont ajoutés progressivement 2.08 g (0.0325 mol) de butyllithium (solution à 15% dans l'hexane). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 h. 2.09 g (0.0162 mol) de diméthylchlorosilane sont ensuite introduits puis on laisse le milieu réactionnel revenir lentement à la température ambiante. La formation du disila-2,4 diphosphori-

$$\begin{array}{c} \text{PhMe}_2 \\ | \\ \text{P}-\text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{Me}_2\text{Si} \quad \text{PPh} \end{array}$$
 nanne-1,3 sous ses deux formes diastéréoisomères est confir-

mée par RMN  $^{31}\text{P}$ : 1er forme:  $\delta(\text{Si-P-Si}) -144.5$ ;  $\delta(\text{Si-P-C}) -75$  ( $^2J(\text{P-P})$  39 Hz); 2eme forme:  $\delta(\text{Si-P-Si}) -145.7$ ;  $\delta(\text{Si-P-C}) -76$  ( $^2J(\text{P-P})$  40 Hz).

La distillation du mélange réactionnel conduit essentiellement au phénylphosphino-1(diméthyl n-butylsila)-2 éthane (0.70 g; rdt. 17%; Eb.  $105-110^\circ\text{C}/0.2$  mmHg) et au diméthylsila-3 diphenyl-1,2 diphospholanne-1,2 (1.72 g; rdt. 35%; Eb.  $135-140^\circ\text{C}/0.2$  mmHg, déjà isolés précédemment.

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Bu})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$ , dérivé d'insertion de  $\text{Me}_2\text{Si}$  dans la liaison  $\text{P-H}$  de  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Bu})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ , a également été caractérisé.

## Bibliographie

- 1 C. Couret, J. Satgé, J.D. Andriamizaka et J. Escudie, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) C35.
- 2 H. Lavayssière, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) C9.
- 3 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssière, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Act.*, 62 (1979) 152.
- 4 H. Lavayssière, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) C59.
- 5 M. Rivière-Baudet, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) C23.
- 6 D.R. Parker, Thèse, Université de Californie, 1976, Diss. Abstr. Int. B, 37 (1977) 4470.
- 7 C.M. Colino, R.D. Bush, D.N. Roark et L.H. Sommer, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 29.
- 8 C.M. Colino, R.D. Bush et L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7371.
- 9 W. Ando, A. Sekiguchi et T. Migita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7159.
- 10 P.B. Walkovich et W.P. Weber *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 231.
- 11 L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin et V.M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.*, 88 (1975) 18.
- 12 L.H. Sommer et J. McLick, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 171.
- 13 H.S. Dilanjan Soysa et W.P. Weber, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) C1.
- 14 J.P. Dutasta, A.C. Guimaraes, J. Martin et J.B. Robert, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1519.
- 15 J.P. Albrand, J.P. Dutasta et J.B. Robert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4584.
- 16 J.P. Dutasta, A.C. Guimaraes et J.B. Robert, *Tetrahedron Lett.*, 9 (1977) 801.
- 17 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 272 (1971) 2081.
- 18 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C67.
- 19 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 92 (1973) 321.
- 20 C. Couret, J. Escudie, J. Satgé et G. Redoulès, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 279 (1974) 225.
- 21 C. Couret, J. Escudie, J. Satgé et G. Redoulès, *Synt. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 7 (1977) 99.
- 22 J. Escudie, C. Couret et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, (sous presse).
- 23 R.T. Oakley, D.A. Stanislawski et R. West, *J. Organometal. Chem.*, 157 (1978) 389.