

RÉACTIONS DES GERMYL- ET SILYLPHOSPHINES AVEC LES α -DICÉTONES

C. COURET, J. SATGÉ, J. ESCUDIÉ et F. COURET

Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077-Toulouse-Cedex (France)

(Reçu le 16 décembre 1972)

SUMMARY

The germyl- and silylphosphines R_3MPe_2 ($M=Ge, Si$) condense by a dipolar 1,2-addition to one of the carbonyl groups of the α -diketones and lead to phosphorus ketoalcoxygermanes or -silanes. The action of germyl- and silyldiphosphines $R_2M(PEt_2)_2$ on the diacetyl compound leads to acyclic derivatives from 1,1- and 1,2-addition to the carbonyl group as well as to the cycloaddition derivatives: the 2-germa or 2-sila-1,3-dioxolanes with two phosphorus substituents and of *trans-threo* structure. The same metal dioxolanes of identical configuration are isolated by direct condensation of the metal dichlorides R_2MCl_2 ($M=Ge, Si$) with the diphospholium derivative of the diacetyl.

The condensation of the hydrometalphosphines $R_2(H)MPe_2$ ($M=Ge, Si$) with the diacetyl compound leads to mono-insertion derivatives with an $M-H$ bond, which cyclise by intramolecular addition ($M-H/C=O$) with formation of germa- or siladioxolane diastereoisomers with a phosphorus substituent (predominantly *E* isomer). The mechanism and the stereochemistry of these cycloaddition reactions are determined.

The reactions of the silylphosphines with pentane-2,3-dione and cyclohexane-1,2-dione are also described.

RÉSUMÉ

Les germyl- et silylphosphines R_3MPe_2 ($M=Ge, Si$) se condensent par addition dipolaire 1-2 sur l'un des groupements carbonyles des α -dicétones en conduisant à des cétoalcoxygermanes ou -silanes phosphorés. L'action des germyl- et silyldiphosphines $R_2M(PEt_2)_2$ sur le diacétyle conduit aux dérivés acycliques de condensation 1-1 et 1-2 sur le groupement carbonyle ainsi qu'aux dérivés de cycloaddition: les germa-2 ou sila-2 dioxolannes-1,3 à deux substituants phosphorés, de structure *trans-thréo*. Ces mêmes métal-dioxolannes, de configuration identique, sont isolés par condensation directe des dichlorures métalliques R_2MCl_2 ($M=Ge, Si$) sur le dérivé diphospholithié du diacétyle.

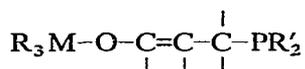
La condensation des hydrométal-phosphines $R_2(H)MPe_2$ ($M=Ge, Si$) sur le diacétyle conduit aux dérivés de monoinsertion à liaison $M-H$, qui se cyclisent par addition intramoléculaire $M-H/C=O$, avec formation de germa- ou siladioxolannes à substituant phosphoré diastéréoisomères (isomère *E* prépondérant). Le mécanisme

et la stéréochimie de ces réactions de cycloaddition sont précisés.

Les réactions des silylphosphines avec la pentanedione-2,3 et la cyclohexanedione-1,2 sont également décrites.

INTRODUCTION

Les germyl- et silylphosphines R_3MPeT_2 se condensent par addition dipolaire 1-2 sur le groupement carbonyle des aldéhydes pour conduire à des alcoxygermanes et -silanes phosphorés $R_3M-OCH(R')PEt_2$ ($M=Ge^{1,2}$, $M=Si^3$). La condensation de ces mêmes phosphines sur le groupement carbonyle des cétones est beaucoup plus difficile et seules les cétones à carbonyle activé (hexafluoroacétone) ou peu encombré (cyclopentanone) réagissent^{1,4,5}. L'addition dipolaire 1-4 des germyl- et silylphosphines sur les systèmes conjugués des aldéhydes et cétones α -éthyléniques avec formation d'alcénoxygermanes¹ et -silanes³ phosphorés

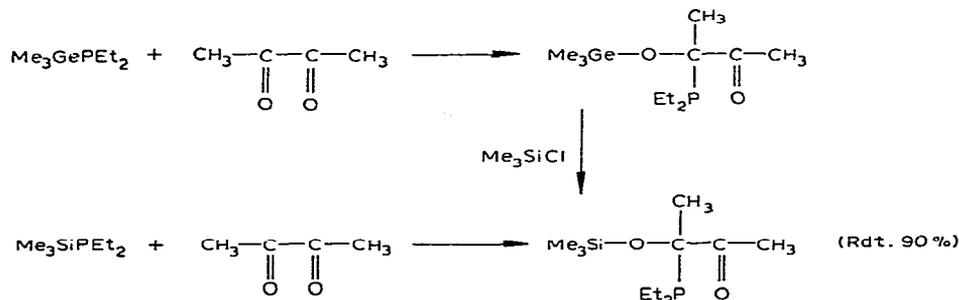


est généralement observée. Après ces premiers résultats, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement des phosphines germaniées et siliciées des types R_3MPeT_2 , $R_2M(PeT_2)_2$ et $R_2(H)MPeT_2$, vis à vis de dérivés α -dicarbonylés comme le diacétyle, la pentane-2,3-dione et la cyclohexane-1,2-dione. Les premiers résultats concernant le diacétyle ont été signalés dans une courte communication⁶. L'action de ces mêmes phosphines sur le glyoxal a été décrite par ailleurs⁷.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Addition du diacétyle aux germyl- et silylphosphines R_3MPeT_2

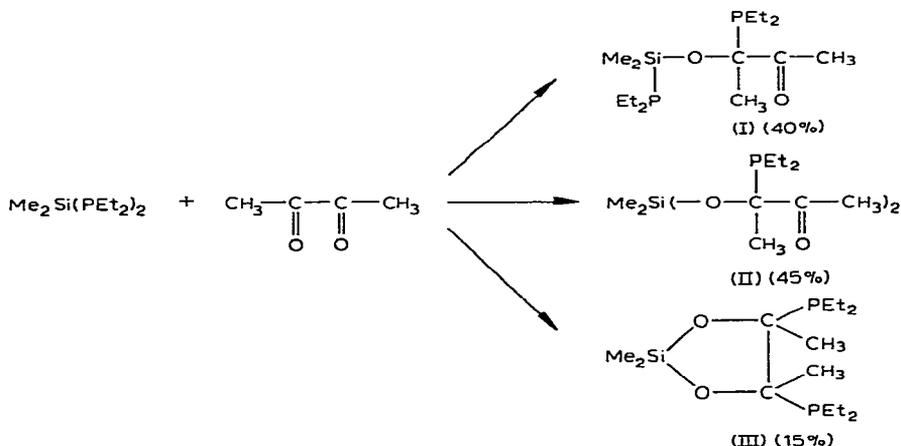
Les germyl- et silylphosphines donnent une addition dipolaire 1-2 sur l'un des groupements carbonyles du diacétyle; cette addition semble facilitée, dans ce dérivé, par le caractère nettement électrophile des atomes de carbone des carbonyles. Cependant, le composé d'insertion germanié peu stable, a été caractérisé dans une réaction d'échange avec Me_3SiCl par la formation du dérivé silicié isologue; ce dernier, parfaitement stable, peut être facilement obtenu par addition du diacétyle à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine:



L'adduit silicié a été caractérisé par spectrométrie IR et de RMN (*cf.* partie expérimentale).

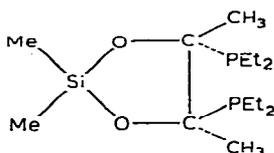
Addition du diacétyle aux germyl- et silyldiphosphines $R_2M(PEt_2)_2$

Après avoir constaté la grande réactivité des silylphosphines vis à vis des α -dicétones, nous avons condensé sur le diacétyle une silylphosphine à deux liaisons silicium-phosphore: $Me_2Si(PEt_2)_2$, dans le but d'obtenir un siladioxolanne à substituants phosphorés. La réaction de $Me_2Si(PEt_2)_2$ avec le diacétyle en excès conduit en fait à trois dérivés de condensation : les dérivés d'addition 1-1 et 1-2 acycliques et le dérivé d'addition 1-1 cyclique attendu :

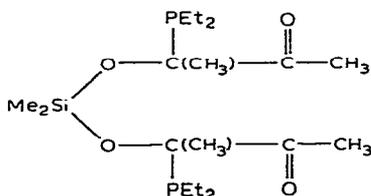


La distillation fractionnée du mélange réactionnel nous a permis d'isoler deux fractions principales: la première est constituée par le dérivé cyclique et le dérivé de monoinserterion, non séparables par distillation, mais bien différenciés en CPV. L'analyse élémentaire de cette fraction confirme l'addition 1-1.

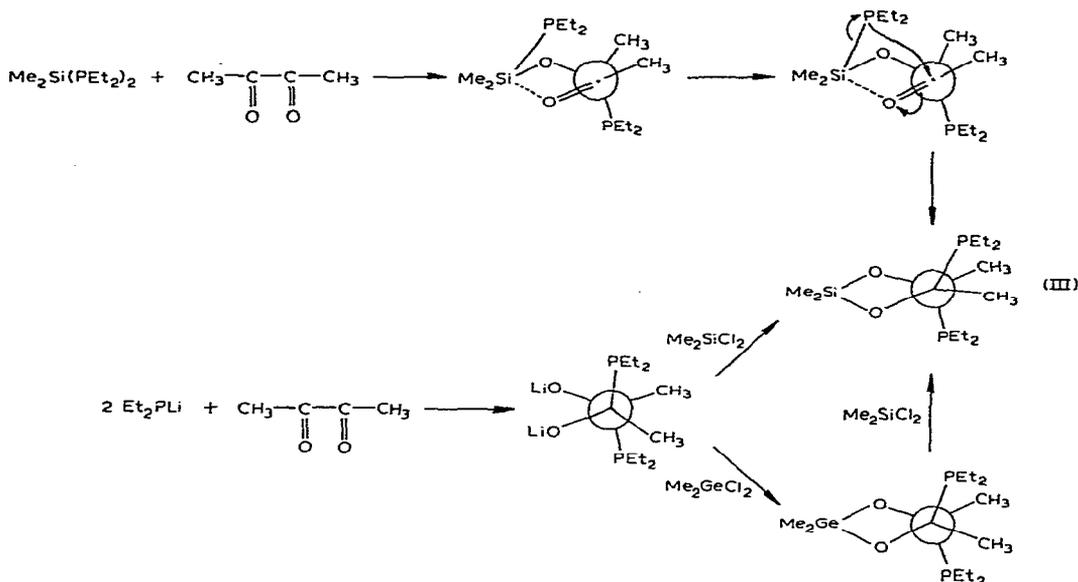
Le spectre IR montre une bande $\nu(C=O)$ à 1700 cm^{-1} attribuable au dérivé de monoinserterion (I). Dans le spectre de RMN (voir partie expérimentale), les protons $(CH_3)_2Si$ du dérivé cyclique résonnent sous la forme d'un singulet à $\delta 0.23 \times 10^{-6}$, ce qui semble indiquer une structure *trans-thréo*:



La deuxième fraction renferme un dérivé unique qui est l'adduit 1-2:



Le 2-sila-1,3-dioxolanne à substituants phosphorés (III) a pu être isolé par ailleurs à partir du dérivé diphospholithié du diacétyle et du dichlorodiméthylsilane :



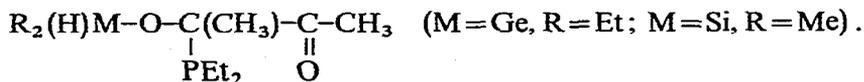
Il présente dans les deux cas la même configuration *trans-thréo* ; en effet, dans son spectre de RMN, les groupements méthyles liés au silicium sont magnétiquement équivalents (axe de symétrie C_2) et résonnent sous la forme d'un singulet. On peut envisager un mécanisme de cyclisation débutant par une coordination oxygène-silicium, suivie d'une attaque nucléophile du phosphore sur le carbone du carbonyle, avec passage par un état de transition à quatre centres ; cette dernière attaque a lieu, conformément à la règle d'induction asymétrique de Cram ("rigid model")⁸ du côté le moins encombré, c'est-à-dire en *anti* du groupement PEt_2 .

Le dérivé germanié cyclique correspondant, qui se forme en faible quantité dans la condensation directe de $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{PEt}_2)_2$ sur le diacétyle, a pu être isolé à partir de Me_2GeCl_2 et du dérivé dilithié. Il présente toujours la même configuration que le dérivé silicié et la réaction d'échange à partir de ce dérivé et de Me_2SiCl_2 conduit facilement au siladiodioxolanne isologue.

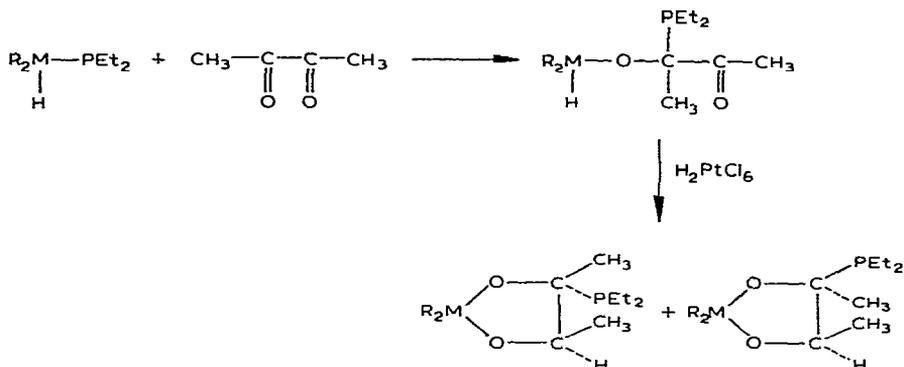
La haute stéréospécificité de toutes ces réactions, au moins égale à 95% (limite de précision de la RMN), s'explique par le très fort encombrement des groupements PEt_2 , qui rend très difficile leur présence en position *cis* l'un par rapport à l'autre.

Addition du diacétyle aux hydrogermyl- et hydrosilylphosphines $\text{R}_2(\text{H})\text{MPe}_2$

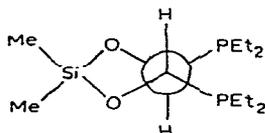
La condensation des hydrométalosphosphines $\text{R}_2(\text{H})\text{MPe}_2$ sur le diacétyle conduit, sans catalyseur, au dérivé de monoinsertion :



Ces dérivés, sous effet thermique et en présence de H_2PtCl_6 , conduisent par addition intramoléculaire $\text{M-H}/\text{C=O}$ à des sila- ou germadioxolannes :

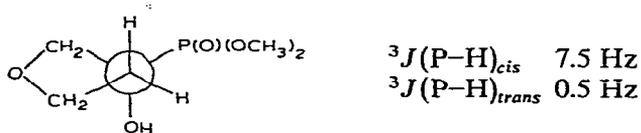


Nous obtenons dans ce cas, les deux diastéréoisomères: le premier ayant PEt_2 et H en *cis*, avec une constante de couplage ${}^3J(\text{P-H})$ de 8.5 Hz; cette constante est identique à celle relevée dans le dérivé de condensation du glyoxal sur $\text{Me}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$:



dans lequel PEt_2 et H sont exclusivement en position *cis*⁷. Dans le deuxième diastéréoisomère, avec les groupements PEt_2 et H en *trans*, la constante de couplage ${}^3J(\text{P-H})$ est égale à 0.5 Hz.

La grande différence entre les constantes de couplage ${}^3J(\text{P-H})_{cis}$ et ${}^3J(\text{P-H})_{trans}$ est du même ordre que celle signalée par Benzra et Ourisson⁹, dans l'hydroxyphosphonate :

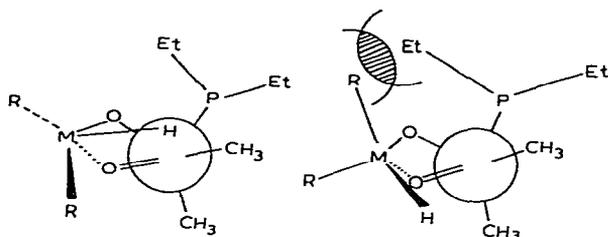


$$\begin{aligned} {}^3J(\text{P-H})_{cis} & 7.5 \text{ Hz} \\ {}^3J(\text{P-H})_{trans} & 0.5 \text{ Hz} \end{aligned}$$

La présence des deux diastéréoisomères est détectable par analyse chromatographique en phase vapeur (colonne de 20 pieds SE 30 sur Chromosorb). Leurs pourcentages respectifs ont été évalués.

Le premier diastéréoisomère est nettement prédominant: 70% dans le cas du silicium, et 85% dans le cas du germanium. Cette stéréosélectivité élevée peut s'expliquer par une certaine contrainte stérique au niveau de l'intermédiaire réactionnel. Nous pouvons en effet envisager, dans le cas de l'addition de la liaison métal-hydrogène sur le carbonyle, un mécanisme à quatre centres, analogue à celui proposé pour les métal-diphosphines; la cyclisation débiterait par l'attaque nucléophile de l'oxy-

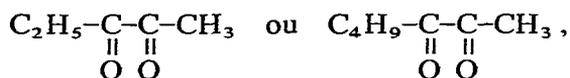
gène du carbonyle sur le métal; cette coordination oxygène-métal rigidifie l'état de transition :



L'examen des modèles moléculaires montre alors une importante gêne stérique entre le groupement PEt_2 et l'un des groupements alcoyles liés au métal. Cette gêne stérique semble orienter préférentiellement l'attaque nucléophile de l'oxygène sur le métal dans l'un des trièdres formés par les liaisons M-H , M-O et M-R avec la liaison M-H du même côté que PEt_2 par rapport au plan du pseudo-cycle; ceci entraîne la formation prépondérante du composé ayant PEt_2 et H en position *cis* (isomère *E*). Signalons que l'augmentation de la taille du groupement R_2M accroît la stéréospécificité de la réaction de cyclisation ($\text{M} = \text{Si}$, $\text{R} = \text{Me}$: 70/30; $\text{M} = \text{Ge}$, $\text{R} = \text{Et}$: 85/15). Cette constatation est un argument supplémentaire en faveur du mécanisme proposé.

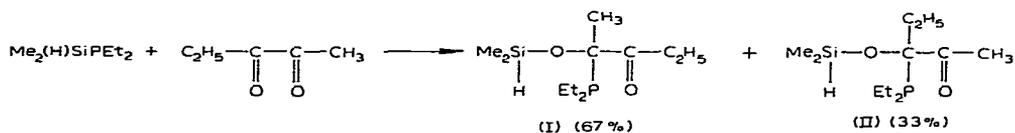
L'étude détaillée de la stéréochimie des réactions de condensation des germyl- et silylphosphines sur le diacétyl a permis de mieux préciser les mécanismes. La stéréospécificité élevée des réactions de cyclisation (formation de l'isomère *E* exclusive avec les métaldiphosphines $\text{R}_2\text{M}(\text{PEt}_2)_2$ et prépondérante avec les hydrométal-phosphines $\text{R}_2(\text{H})\text{MPEt}_2$) ne peut s'interpréter que par une coordination préalable oxygène-métal et une contrainte stérique au niveau de l'intermédiaire réactionnel pseudo-cyclique.

Afin de modifier éventuellement le pourcentage des isomères, en créant une compétition stérique au niveau des groupements carbonyles, nous avons étudié les réactions d' α -dicétones différemment substituées, telles que



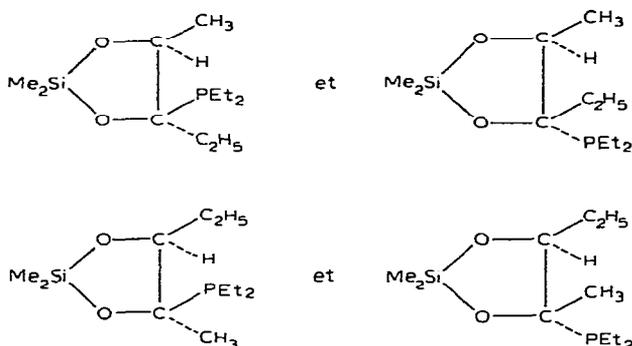
avec $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiPEt}_2$.

Ainsi la pentane-2,3-dione réagit sur la diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine avec formation des deux dérivés linéaires :



Le spectre IR du mélange présente les bandes de vibration $\nu(\text{SiH})$ à 2135 cm^{-1} et $\nu(\text{C=O})$ de 1700 à 1705 cm^{-1} (bande large). Les données de RMN sont consignées dans la partie expérimentale.

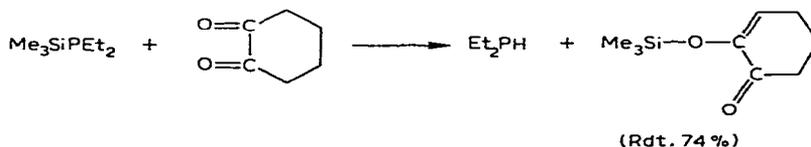
Ces composés, comme dans le cas du diacétyle, se cyclisent par addition intramoléculaire Si-H/C=O, après chauffage à 100° pendant 48 h en présence de H₂PtCl₆. La disparition dans le spectre infrarouge des bandes de vibration $\nu(\text{Si-H})$ et $\nu(\text{C=O})$, et l'apparition dans le spectre de RMN des signaux O-CH prouvent la formation de 2-sila-1,3-dioxolannes à substituant phosphoré. Les protons O-CH résonnent, entre 3.5 et 4.3×10^{-6} , sous la forme d'un multiplet très complexe (28 pics théoriques) et il n'est pas possible d'apprécier le pourcentage relatif de chaque diastéréoisomère vraisemblablement formé :



Cas de la cyclohexane-1,2-dione

Il faut noter que les dicétones autres que les α -dicétones ne réagissent pas avec les geryml- et silylphosphines, sous diverses conditions expérimentales : ainsi l'acétylacétone ne donne aucune réaction même par sa forme énolique.

Par contre, la cyclohexane-1,2-dione, qui se présente essentiellement sous forme énolique, clive la liaison silicium-phosphore de la diéthyl(triméthylsilyl)-phosphine avec formation de diéthylphosphine et d'un cétoalcénoxysilane cyclique :



Après ces derniers essais, il semble que seuls les dérivés α -dicarbonylés, non énolisables, à C=O activé par une faible conjugaison et par l'effet attracteur du deuxième groupement carbonyle, puissent donner des additions ou cycloadditions dipolaires avec les métal IVb-phosphines. Il faut cependant signaler qu'aucune réaction n'a jamais été observée entre le benzile et ces mêmes phosphines métallées. Ceci peut s'expliquer par les effets stériques mais aussi par les effets mésomères donneurs des phényles qui rendent les carbones des carbonyles moins électrophiles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été réalisés sur spectromètre Perkin-Elmer 337. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareil Varian A-60. Les déplacements

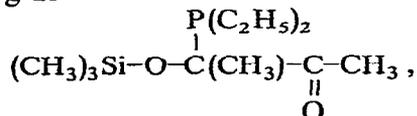
chimiques vers les champs faibles sont donnés par rapport au TMS, pris comme référence interne. Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur appareil Aérograph A-90 colonne SE 30 sur Chromosorb, gaz vecteur hélium.

Les gemylphosphines $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$, $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{PEt}_2)_2$ ont été préparées par réaction de Et_2PLi sur Me_3GeCl ou Me_2GeCl_2 suivant la méthode décrite dans la préparation de $\text{Et}_3\text{GePEt}_2$ ¹⁰; $\text{Et}_2(\text{H})\text{GePEt}_2$ a été préparé par la réaction d'échange: $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2 + \text{Et}_2(\text{H})\text{GeCl} \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{SiCl} + \text{Et}_2(\text{H})\text{GePEt}_2$, ce dérivé assez instable est utilisé *in situ*.

Les silylphosphines $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$ et $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiPEt}_2$ ont été décrites par Fritz^{11,12}.

Addition du diacétyle à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$

L'addition progressive de 1.73 g (0.020 mole) de diacétyle à 3.25 g (0.020 mole) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine est très exothermique (70°). Une analyse CPV indiquant la disparition des produits de départ, le mélange est distillé, conduisant à 4.50 g de



Éb_{0.15} 56° (Rdt. 90%). (Trouvé: C, 53.30; H, 10.20; P, 12.2. $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PSi}$ calc.: C, 53.19; H, 10.15; P, 12.47%). IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1710 cm^{-1} . RMN (solvant C_6H_6):

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$, δ 0.20×10^{-6} (singulet);

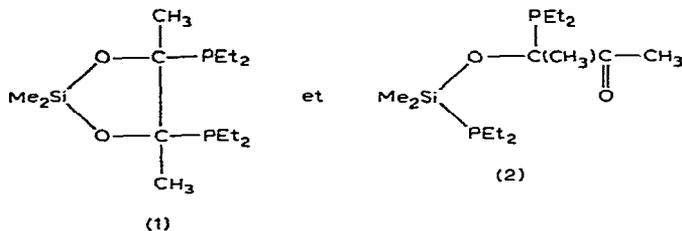
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$, δ de 0.6 à 1.5×10^{-6} (multiplet);

$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{P}$, δ 1.41×10^{-6} (doublet), $^3J(\text{P}-\text{CH}_3)$ 11 Hz;

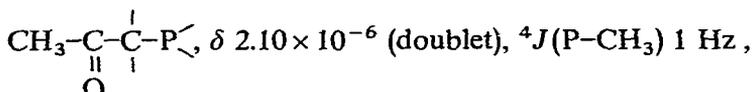
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{P}$, δ 2.03×10^{-6} (doublet) $^4J(\text{P}-\text{CH}_3)$ 1.5 Hz.

Addition du diacétyle au diméthylbis(diéthylphosphino)silane $\text{Me}_2\text{Si}(\text{PEt}_2)_2$

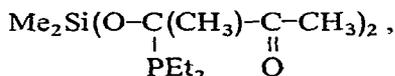
On ajoute très lentement 2.31 g (0.027 mole) de diacétyle, en solution dans 10 ml d'éther, à la quantité stœchiométrique 6.38 g de diméthylbis(diéthylphosphino)silane. Le diacétyle se décolore et la température du mélange réactionnel monte à 40°. Une analyse CPV révélant la disparition incomplète de la phosphine de départ, on ajoute à nouveau 0.90 g (0.010 mole) de diacétyle. Le chromatogramme indique la formation de 3 dérivés d'addition. La distillation permet d'isoler 2 fractions: (1) la première fraction (3.30 g) est un liquide jaune clair, identifié au mélange d'isomères:



Éb_{0.3} 117–119°. (Trouvé: C, 52.14; H, 9.89; P, 19.5. C₁₄H₃₂O₂P₂Si calc.: C, 52.17; H, 9.93; P, 19.23%) RMN(1) (solvant CD₃COCD₃): (CH₃)₂Si, 0.23 × 10⁻⁶ (singulet). IR(2): ν(C=O) 1700 cm⁻¹. RMN(2) (solvant C₆H₆): (CH₃)₂Si–P<, δ 0.25 × 10⁻⁶ (doublet), ³J(P–Si–CH₃) 3–4 Hz ;



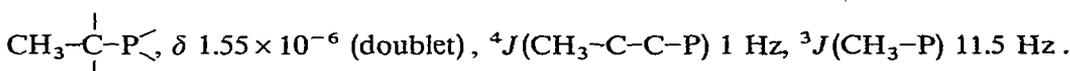
(2) la deuxième fraction (4.05 g) de couleur jaune-orangé est identifiée au dérivé:



Éb_{0.3} 157°. (Trouvé: C, 52.47; H, 9.33; P, 14.8. C₁₈H₃₈O₄P₂Si calc.: C, 52.94; H, 9.31; P, 15.18%) IR: ν(C=O) 1700 cm⁻¹; RMN (solvant C₆H₆):

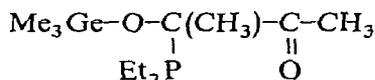
(CH₃)₂Si<, δ 0.33 × 10⁻⁶ (pic large);

CH₃–C=O, δ 2.10 × 10⁻⁶ (doublet) ;



Addition du diacétyle à la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine Me₃GePEt₂

Le dérivé d'addition du diacétyle à la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine



instable, est caractérisé dans la réaction d'échange avec le chlorotriméthylsilane Me₃SiCl, par la formation du dérivé silicié isologue. L'addition de 0.76 g (0.088 mole) de diacétyle à 1.82 g (0.088 mole) de Me₃GePEt₂ et 0.95 g (0.088 mole) de Me₃SiCl ne provoque aucune réaction. Le mélange est alors mis en tube scellé et chauffé à 100° pendant 5 h*. La distillation conduit à 0.90 g (Rdt. 41%) du dérivé



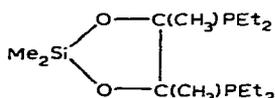
identique à celui obtenu dans la condensation du diacétyle sur Me₃SiPEt₂.

Réaction du dichlorodiméthylsilane avec le dérivé diphospholithié du diacétyle

Le lithien Et₂PLi est préparé par addition de 1.50 g (0.017 mole) de diéthylphosphine Et₂PH, en solution dans 10 ml de THF, à 5.33 g d'une solution de butyllithium à 20% dans l'hexane. Après avoir chauffé le mélange au reflux des solvants pendant 2 h, on ajoute 0.71 g (0.008 mole) de diacétyle en solution dans 10 ml de THF en une seule fois. Après un nouveau chauffage d'une heure à reflux, 1.07 g (0.008 mole)

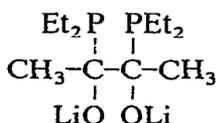
* Nous avons vérifié que la réaction d'échange Me₃SiCl–Me₃GePEt₂ avec formation de Me₃SiPEt₂ n'avait pas lieu. En effet, ce mélange reste inchangé, après chauffage à 100° pendant 20 h.

de dichlorodiméthylsilane, en solution dans 20 ml d'éther de pétrole sont ajoutés, goutte à goutte, sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite concentré puis distillé, conduisant à 0.53 g du 2-siladioxolanne:

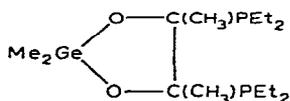


Éb_{0.11} 100° (Rdt. 20%). Ce dérivé est identique à celui obtenu par condensation du diacétyle sur Me₂Si(PET₂)₂. De nombreux polymères résultant de réactions intermoléculaires restent au fond du ballon de distillation.

Réaction du dichlorodiméthylgermane avec le dérivé diphospholithié du diacétyle
Le dilithien



est préparé dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, à partir de 5.70 g (0.063 mole) de Et₂PH, et de 16.21 g (0.063 mole) d'une solution de butyllithium à 25% dans l'hexane. Après addition de 5.50 g (0.032 mole) de dichlorodiméthylgermane, en solution dans 10 ml d'éther de pétrole, nous obtenons par distillation fractionnée 1.21 g d'un dérivé identifié à:

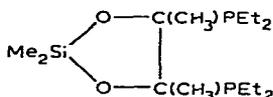


Éb_{0.45} 150° (Rdt. 10%). (Trouvé: C, 45.37; H, 8.58; P, 16.3. C₁₄H₃₂GeO₂P₂ calc.: C, 45.82; H, 8.79; P, 16.88%.)

Une grande quantité de polymères indistillables restent au fond du ballon de distillation.

Addition de dichlorodiméthylsilane

Le spectre de RMN effectué après addition d'un excès de Me₂SiCl₂ à l'adduit précédemment obtenu révèle la disparition du singulet Me₂Ge< à δ 0.67 × 10⁻⁶ du 2-germadioxolanne, l'apparition de Me₂GeCl₂ (δMe₂ 1.15 × 10⁻⁶) et du 2-siladioxolanne:

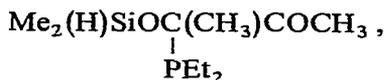


déjà isolé (δ(Me₂) 0.23 × 10⁻⁶).

Addition du diacétyle à la diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine Me₂(H)SiPEt₂

L'addition de 0.97 g (0.011 mole) de diacétyle à 1.67 g (0.011 mole) de Me₂(H)-

SiPEt₂ provoque une forte élévation de température (70°). Nous obtenons après fractionnement sous vide 1.85 g (Rdt. 70%) du dérivé



Éb_{2.5 × 10⁻²} → 54°. IR: ν(Si-H) 2130 cm⁻¹, ν(C=O) 1710 cm⁻¹

RMN (solvant CD₃COCD₃):

(CH₃)₂Si, δ 0.22 × 10⁻⁶ (d), ³J(CH₃-Si-H) 2.5 Hz ;

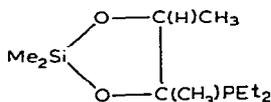
CH₃-C-P<, δ 1.56 × 10⁻⁶ (d), ³J(CH₃-P) 11.5 Hz ;

CH₃-C-C-P<, δ 2.18 × 10⁻⁶ (d), ⁴J(CH₃-P) 1.5 Hz ;

$$\begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array}$$

>Si-H, δ 4.86 × 10⁻⁶ (sept, d), ³J(CH₃-Si-H) 2.5 Hz,
⁴J(H-Si-P) 1 Hz.

L'adduit est placé en tube scellé, en présence de 2 gouttes d'acide chloroplatinique en solution M/50 dans le THF, et chauffé à 100° pendant 24 h. Une analyse IR indique la disparition totale des bandes de vibration ν(Si-H) à 2130 cm⁻¹ et ν(C=O) à 1710 cm⁻¹; le produit est alors distillé et 1.10 g d'un dérivé incolore sont ainsi isolés et identifiés aux siladioxolannes diastéréoisomères:



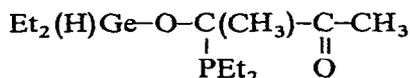
Éb_{3 × 10⁻²} 53° (Rdt. 60%). (Trouvé: C, 50.93; H, 9.76; P, 13.0. C₁₀H₂₃O₂PSi calc.: C, 51.25; H, 9.89; P, 13.12%.) RMN (solvant C₆H₆):

(CH₃)₂Si<, (Z) et (E) 0.13 (s) et 0.23 (s) ;

-O-CH: (Z) δ 4.17 × 10⁻⁶ (quart, d), ³J(CH₃-H) 6.5 Hz, ³J(H-P) 0.5 Hz ;
(E) δ 3.87 × 10⁻⁶ (quart, d), ³J(CH₃-H) 6.5 Hz, ³J(H-P) 8.5 Hz.

Addition du diacétyle à la diéthyl(hydrodiéthylgermyl)phosphine Et₂(H)GePEt₂

La diéthyl(hydrodiéthylgermyl)phosphine Et₂(H)GePEt₂ est préparée à partir de 1.32 g (0.008 mole) de Me₃SiPEt₂ et de 1.36 g (0.008 mole) de chlorodiéthylgermane et utilisée *in situ*. L'addition progressive de 0.69 g (0.008 mole) de diacétyle provoque une légère élévation de température (30°). Une partie du mélange réactionnel (2.96 g) est distillée, conduisant à 1.46 g du dérivé

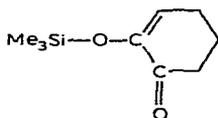


(Rdt. 64%). Éb_{0.65} 72°. (Trouvé: C, 46.34; H, 8.63; P, 9.9. C₁₂H₂₇GeO₂P calc.: C, 46.96; H, 8.87; P, 10.09%.) IR: ν(Ge-H) 2040 cm⁻¹, ν(C=O) 1690 cm⁻¹; RMN (solvant CD₃COCD₃):

>Si-H ,	$\delta 4.89 \times 10^{-6}$ (sept, d),	${}^4J(\text{P-CH}_2)$	0.6 Hz ;
		${}^3J(\text{CH}_3\text{-Si-H})$	2.8 Hz ,
		${}^4J(\text{H-Si-P})$	1 Hz ;
Composé II :			
$(\text{CH}_3)_2\text{Si-}$,	$\delta 0.23 \times 10^{-6}$ (doublet),	${}^3J(\text{CH}_3\text{-Si-H})$	2.8 Hz ;
-C-CH_3 ,	$\delta 2.19 \times 10^{-6}$ (doublet),	${}^4J(\text{P-CH}_3)$	1.5 Hz ;
>Si-H ,	$\delta 4.89 \times 10^{-6}$ (sept, d),	${}^3J(\text{CH}_3\text{-Si-H})$	2.8 Hz ,
		${}^4J(\text{H-Si-P})$	1 Hz .

Action de la cyclohexane-1,2-dione sur la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$

L'addition de 0.87 g (0.008 mole) de cyclohexane-1,2-dione à 1.27 g (0.008 mole) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine provoque une légère élévation de température (40°). Une analyse CPV indique la disparition des produits de départ; le mélange réactionnel est distillé, conduisant à 0.50 g de diéthylphosphine (Rdt. 71 %) et à 1.06 g (Rdt. 74 %) du dérivé :



Éb_{5 × 10⁻²} 60°.

(trouvé: C, 58.23; H, 8.59. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 58.65; H, 8.75%) IR: $\nu(\text{C=O})$ 1690 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$ 1630 cm^{-1} ; RMN(solvant CD_3COCD_3): $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$, $\delta 0.13 \times 10^{-6}$ (singulet), CH= , δ de 5.85 à 6.25 (multiplet).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 633.
- 2 J. Satgé et C. Couret, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 267 (1968) 173.
- 3 C. Couret, J. Escudié et J. Satgé, résultats non publiés.
- 4 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *C. R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 270 (1970) 351.
- 5 E. W. Abel et I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1105.
- 6 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C70.
- 7 C. Couret, J. Satgé et F. Couret, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2274.
- 8 D. J. Cram et R. Kopecky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2748.
- 9 C. Benzra et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1825.
- 10 C. Couret, J. Satgé et J. Escudié, *Syn. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 163.
- 11 G. Fritz et G. Poppenburg, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 208; *ibid.*, 75 (1963) 297; G. Fritz, M. Rocholl et G. Poppenburg, *Naturwiss.*, 49 (1962) 255.
- 12 G. Fritz, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 80; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 53. G. Fritz et G. Becker, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1968; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 1078.