

## ADDITION DES GERMYL- ET SILYLPHOSPHINES AUX ALDEHYDES ET CETONES $\alpha$ -ETHYLENIQUES

C. COURET, J. ESCUDIE et J. SATGE\*

*Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cédex (France)*

NGUYEN TRONG ANH et G. SOUSSAN

*Université Paris-Sud, 91405 Orsay (France)*

(Reçu le 28 novembre 1974)

### Summary

Germyl- and silyl-phosphines  $R_3MPR'_2$  ( $M = Ge, Si$ ) generally add in 1-4 position to  $\alpha$ -ethylenic aldehydes and ketones with formation of phosphorus alkenoxy-germanes or -silanes. The  $\alpha$ -ethylenic aldehydes always lead to 1-4 *Z* and *E* adducts (*Z* preponderant),  $\alpha$ -ethylenic ketones exclusively to the *Z* isomer. This particular stereochemistry is explained by a mechanism involving initial nucleophilic attack of the metal phosphine on carbon 4, steric hindrance of the reaction intermediate and participation of a 6-center pseudo-cyclic complex. On the contrary 1-2 addition on the carbonyl group of the 9-fluorenone is exclusively observed.

The orientation of the additions (1-2 or 1-4) is interpreted in terms of Pearson (HSAB) theory.

### Résumé

Les germyl- et silylphosphines  $R_3MPR'_2$  ( $M = Ge, Si$ ) s'additionnent généralement en 1-4 sur les aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques avec formation d'alcénoxygermanes ou silanes phosphorés. Les aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques conduisent toujours aux adduits 1-4 *Z* et *E* (*Z* prépondérant), les cétones  $\alpha$ -éthyléniques à l'isomère *Z* exclusivement. Cette stéréochimie particulière est expliquée par un mécanisme impliquant l'attaque nucléophile initiale de la métalphosphine sur le carbone 4, une contrainte stérique au niveau de l'intermédiaire réactionnel et la participation d'un complexe pseudo-cyclique à 6 centres.

A l'inverse l'addition 1-2 sur le groupement carbonyle de la fluorénone-9 est exclusivement observée.

L'orientation des additions (1-2 ou 1-4) est interprétée dans le cadre de la théorie de Pearson (HSAB).

## Introduction

Nous avons exposé dans des mémoires précédents [1-4] les additions dipolaires 1-2 des germyl- et silylphosphines  $R_3MPR'_2$  ( $M = Ge, Si$ ) sur les aldéhydes et cétones saturés. Les aldéhydes conduisent facilement aux alcoxygermanes ou -silanes correspondants, tandis que les additions des dialcoylcétones, beaucoup plus difficiles, ne sont observées qu'avec les cétones à groupement carbonyle peu encombré ou activé par des groupements attracteurs d'électrons.

Nous développons dans ce mémoire les réactions des germyl- et silylphosphines avec les aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques.

## Partie théorique

### Aldéhydes $\alpha$ -éthyléniques

Dans l'addition des germyl- et silylphosphines  $R_3MPR'_2$  ( $M = Ge, Si$ ) aux aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques, nous pouvons attendre trois types de réactions: (i) une addition 1-2 sur la double liaison éthylénique activée, comme dans le cas des nitriles éthyléniques et des acrylates [5], (ii) une addition 1-2 sur le groupement carbonyle comme dans le cas des aldéhydes et de certaines cétones saturés [1-4] ou (iii) une addition 1-4 aux pôles des systèmes conjugués.

En fait, les germyl- et silylphosphines s'additionnent en 1-4 sur le crotonaldéhyde et le cinnamaldéhyde avec formation d'alcénoxygermanes ou -silanes phosphorés sous leurs deux formes géométriques *Z* et *E*:

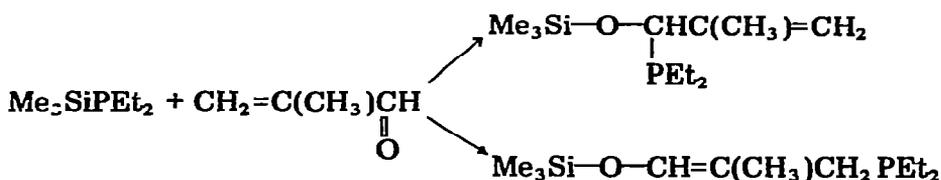


( $R = Me$  ou  $Et$ ;  $R' = Et$  ou  $Ph$ ;  $R'' = Me$  ou  $Ph$ )

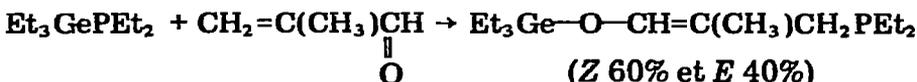
Les composés obtenus et quelques données physicochimiques sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

Dans la condensation de la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine  $Me_3SiPEt_2$  sur la méthacroléine, nous avons noté, outre l'addition 1-4: 48% (*Z* 70% et *E* 30%), une addition 1-2 sur le carbonyle: 52%.

La même réaction effectuée en présence de chlorure de zinc est sensiblement modifiée: addition 1-4: 57% (*Z* 5% et *E* 95%); addition 1-2: 43%.



L'action de la méthacroléine sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine ( $Et_3GePEt_2$ ) conduit exclusivement aux adduits 1-4:



Cette différence dans l'orientation de l'addition des germyl- et silylphos-

(suite à la p. 15)

TABLEAU 1

REACTIONS DES GERMYL- ET SILYLPHOSPHINES AVEC LES ALDEHYDES  $\alpha$ -ETHYLENIQUES

	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$
$\text{Et}_3\text{GePEt}_2$	add. 1-4 $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$ Z 60; E 40%	add. 1-4 $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}=\text{CHCHPEt}_2$   CH <sub>3</sub> Z 75; E 25%	add. 1-4 $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}=\text{CHCHPEt}_2$   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Z 63; E 37%
$\text{Me}_3\text{SiPR}'_2$ (R' = Et ou Ph)	add. 1-2 (67%) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}(\text{PEt}_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ add. 1-4 (43%) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$ Z 70; E 30%	add. 1-4 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}=\text{CHCHPh}_2$   CH <sub>3</sub> Z 67; E 33%	add. 1-4 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}=\text{CHCHPEt}_2$   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Z 70; E 30%

TABLEAU 2  
 CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ADDUITS OBTENUS A PARTIR DES GERMYL- ET SILYLPHOSPHINES ET DES ALDEHYDES  $\alpha$ -ETHYLENIQUES

Composé	Eb. (° C/mm Hg)	IR $\nu$ (C=C) (cm <sup>-1</sup> )	RMN <sup>a</sup> O-CH=		=CH-C-		=C(CH <sub>2</sub> )	
			Z	E	Z	E	Z	E
Et <sub>3</sub> Ge-O-CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub>	non distillé	1650	6.20	6.03			2.23	2.00
Et <sub>3</sub> Ge-O-CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )PEt <sub>2</sub>	93-95/0.15	1660		6.30 m	4.0 (oct.) J(OCH=CH) 4.5 J(=CH-CH) 10 J(=CH-P) 6	4.58 (oct.) J(OCH=CH) 12 J(=CH-CH) 9.6 J(=CH-P) 6		
Et <sub>3</sub> Ge-O-CH=CHCH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PEt <sub>2</sub>	113/0.15	1630	6.44 d J(OCH=CH) 5.25	6.40 d J(OCH=CH) 5.75		4.57 (oct.) J(OCH=CH) 5.5 J(=CH-CH) 11 J(=CH-P) 6		
Me <sub>3</sub> Si-O-CH(CH(PEt <sub>2</sub> ))C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	41/8 · 10 <sup>-1</sup>	1640	O-CH-4.40 d J(P-CH) 1			=CH <sub>2</sub> : 4.83 et 4.93 m J(H <sub>2</sub> C=C-C-P) 8		
Me <sub>3</sub> Si-O-CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub>	48-52/8 · 10 <sup>-2</sup>	1670		6.16 m				
Me <sub>3</sub> Si-O-CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )PPh <sub>2</sub>	146/9 · 10 <sup>-2</sup>	1650		6.33 m	4.52 J(OCH=CH) 6.5 J(=CH-P) 6 J(=CH-CH) 10.25	5.03 J(OCH=CH) 12 J(=CH-P) 6 J(=CH-CH) 9.25	2.23	2.03
Me <sub>3</sub> Si-O-CH=CHCH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )PEt <sub>2</sub>	121-123/7 · 10 <sup>-2</sup>	1645		6.25-6.55 m		4.83 (oct.) J(=CH-CH) 11 J(=CH-P) 4.75 J(OCH=CH) 6		

<sup>a</sup> Solvant CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>;  $\delta$  (ppm); constantes de couplage J (Hz).

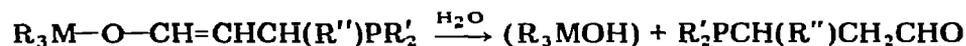
TABLEAU 3  
CARACTERISTIQUES IR DES ALDEHYDES  $\beta$ -PHOSPHORES

Aldéhydes $\beta$ -phosphorés	$\nu(\text{C=O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Et}_2\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$	1740
$\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$	1720
$\text{Et}_2\text{PCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CHO}$	1720
$\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	1720

phines sur la méthacroléine sera interprétée à la fin de ce mémoire à l'aide du concept de dureté et de mollesse des réactifs (HSAB)\*.

L'acroléine réagit également avec les germyl- et silylphosphines, mais les dérivés formés, très instables, se décomposent instantanément avec formation de résidus pâteux indistillables.

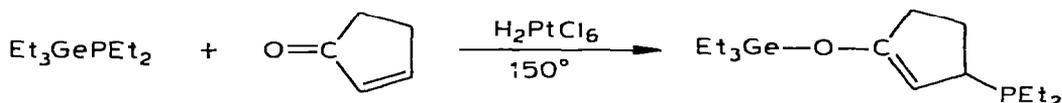
Les alcénoxygermanes et -silanes phosphorés obtenus conduisent après hydrolyse à des aldéhydes  $\beta$ -phosphorés très instables, qui n'ont pas été isolés mais caractérisés par leur spectre infrarouge (hydrolyse sur lames, Tableau 3):



#### Cétones $\alpha$ -éthyléniques

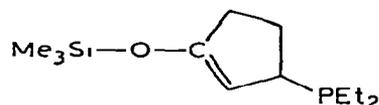
Nous avons étudié successivement l'action de la méthylvinylcétone, de la méthylpropénylcétone, de la méthylisopropénylcétone, de l'oxyde de mésityle, de la cyclopenténone et de la fluorénone-9 sur les germyl- et silylphosphines (voir aussi le Tableau 4 et, pour quelques propriétés des composés obtenus le Tableau 5).

Nous avons ainsi observé une addition 1-4 de la diéthyl(triéthylgermyl)-phosphine aux pôles du système conjugué de la cyclopentène-2 one-1:



Cependant, contrairement aux additions des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques, qui se font dans des conditions très douces, à la température ordinaire et sans catalyseur, cette réaction n'a lieu qu'à  $150^\circ$  et en présence d'acide chloroplatinique.

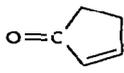
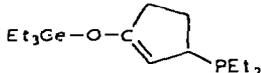
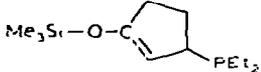
Une réaction analogue, étudiée à partir de  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$ , conduit beaucoup plus facilement (réaction exothermique) à l'alcénoxyasilane phosphoré isologue:



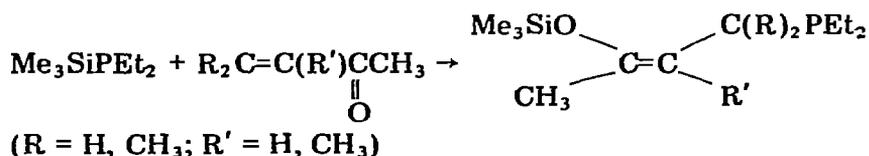
\* HSAB: des acides et bases durs et moux (Pearson [21]).

TABLEAU 4

REACTIONS DES GERMYL- ET SILYLPHOSPHINES AVEC LES CETONES  $\alpha$ -ETHYLENIQUES

Métal phosphine	Cétone $\alpha$ -éthylénique	
		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
$\text{R}_3\text{GePEt}_2$ (R = Me ou Et)		$\text{Me}_3\text{Ge}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{CH}_2\text{PEt}_2}{\text{C}}-\text{PEt}_2$
$\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$		$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{CH}_2\text{PEt}_2}{\text{C}}-\text{PEt}_2$

Les silylphosphines s'additionnent également en 1-4 aux pôles de la méthylvinylcétone, de la méthylpropénylcétone, de la méthylisopropénylcétone et de l'oxyde de mésityle, avec formation quasi exclusive de l'isomère *Z* (pourcentage au moins égal à 95%) :



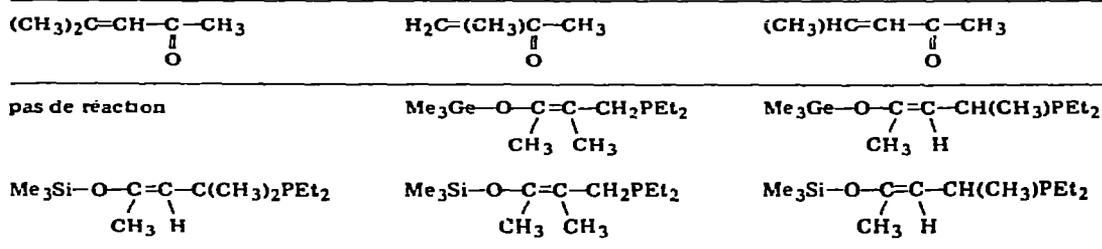
Les dérivés d'addition 1-4 de la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine à la méthylpropénylcétone et à la méthylisopropénylcétone:  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$  et  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$  sont obtenus avec de bons rendements (environ 70%). Comme pour les silylphosphines nous observons dans ces trois derniers cas, la formation quasi exclusive de l'isomère *Z*.

Par contre, les germylphosphines ne donnent aucune réaction avec l'oxyde de mésityle sous diverses conditions expérimentales (catalyseurs, solvants, température).

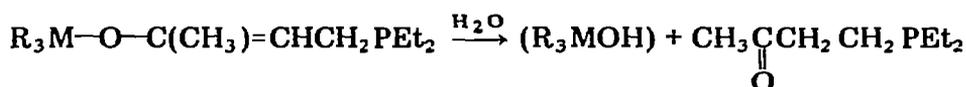
La nature de l'isomère d'addition éthylénique obtenu dans l'action des germyl- et silylphosphines sur les cétones  $\alpha$ -éthyléniques a été déterminée grâce aux spectres de RMN qui présentent des signaux  $=\text{C}-\text{CH}_3$  et  $=\text{C}-\text{CH}_2$  caractéristiques (Tableau 6). Nous avons en effet, constaté, pour chaque composé comportant le même motif, une nette différence dans les déplacements chimiques des signaux des isomères *Z* et *E* avec  $\delta(\text{CH}_3) (\text{Z}) > \delta(\text{CH}_3) (\text{E})$  et  $\delta(\text{CH}_2) (\text{Z}) > \delta(\text{CH}_2) (\text{E})$ , en parfait accord avec la règle de Naulet et Martin [6].

Une comparaison de ces signaux avec ceux des isomères *Z* et *E* formés dans l'addition de  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$  et  $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$  à la méthacroléine, permet de conclure, sans ambiguïté, à la formation quasi exclusive de l'isomère *Z* dans l'addition des silyl- et germylphosphines aux cétones  $\alpha$ -éthyléniques.

Une preuve chimique de l'addition 1-4, observée dans ce type de réactions est apportée par l'hydrolyse des alcénoxygermanes ou -silanes formés, qui conduisent quantitativement à des cétones  $\beta$ -phosphorées difficilement accessibles



par d'autres voies:



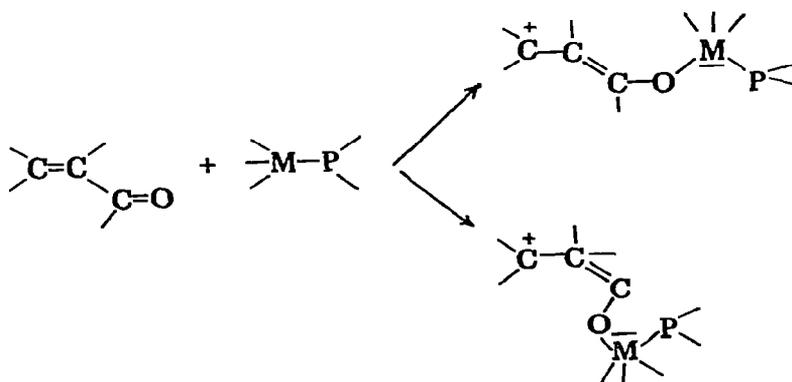
Les cétones  $\beta$ -phosphorées et quelques données physico-chimiques sont rassemblées dans le Tableau 7.

#### Mécanismes d'addition 1-4

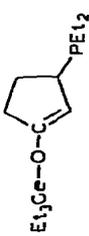
L'addition 1-4 observée dans l'action des germyl- et silylphosphines sur le système transoïde de la cyclopenténone et la formation d'isomères *E* à côté d'isomères *Z* dans les additions des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques sembleraient exclure un mécanisme concerté d'addition avec passage par un état de transition à 6 centres; par ailleurs, un mécanisme radicalaire ne peut être retenu, car ces réactions ne sont pas inhibées par le "galvinoxyl" [7].

Nous pouvons envisager par contre, comme mécanisme réactionnel, soit l'attaque nucléophile initiale de l'oxygène du carbonyle sur le métal, soit l'attaque nucléophile du phosphore sur le carbone terminal du système conjugué, avec dans les deux cas, passage par un dipôle intermédiaire.

Le premier mécanisme, impliquant l'attaque initiale de l'oxygène sur le métal, devrait conduire à la formation des isomères *Z* et *E* en quantités comparables, le dipôle intermédiaire n'ayant pas de conformation favorable particulière:



TABLAU 5. CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ADDUITS OBTENUS A PARTIR DES GERMYL- ET SILYLPHOSPHINES ET DES CETONES  $\alpha$ -ETHYLENIQUES 18

Composé	Eb. (°C/mm Hg)	IR $\nu(\text{C}=\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN <sup>a</sup> =CH	=C-CH <sub>2</sub> -	
				-O-C(CH <sub>3</sub> )=	=C(CH <sub>3</sub> )-
	112/0.12	1620	4.35 m	1.90-2.40 m	(=C-CH) 2.61 m
	66/8 · 10 <sup>-2</sup>	1035	4.63 m	1.00-2.40 m	(=C-CH) 2.07 m
Me <sub>3</sub> Si-O-C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub>	55/0.25	1065	4.46 m J(CH <sub>3</sub> -CH) 1 J(=CH-P) 4.5 J(=CH-CH <sub>2</sub> ) 7.75	2.20 d,d J(=CH-CH <sub>2</sub> ) 7.75 J(-CH <sub>2</sub> -P) 1	1.78 d,d J(CH <sub>3</sub> -CH) 1 J(CH <sub>3</sub> -P) 1
Me <sub>3</sub> Si-O-C(CH <sub>3</sub> )=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub>	82/5 · 10 <sup>-2</sup>	1660	4.18 q,d J(CH <sub>3</sub> -CH) 0.9 J(=CH-P) 3.75		1.73 d,d J(CH <sub>3</sub> -P) 2
Me <sub>3</sub> Ge-O-C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub>	72/2 · 10 <sup>-2</sup>	1662		2.18 q,d J(CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -) 0.8	1.72 q,d J(CH <sub>3</sub> -C=C-CH <sub>3</sub> ) 0.8
Me <sub>3</sub> Si-O-C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub>	52-53/1.5 · 10 <sup>-2</sup>	1672		J(-CH <sub>2</sub> -P) 2 2.18 q,d J(CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -) 0.8	J(CH <sub>3</sub> -P) 3.2 1.76 q,d J(CH <sub>3</sub> -C=C-CH <sub>3</sub> ) 1
Me <sub>3</sub> Ge-O-C(CH <sub>3</sub> )=CHCH(CH <sub>3</sub> )PEt <sub>2</sub>	73/2 · 10 <sup>-2</sup>	1655	4.13 q,d,d J(CH <sub>3</sub> -CH) 0.9 J(CH-CH) 10.2 J(CH-P) 4.4	J(-CH <sub>2</sub> -P) 2 (=C-CH) 2.67 q,d,d J(CH <sub>3</sub> -CH) 7.4 J(CH-CH) 10.2 J(CH-P) 2.6	J(CH <sub>3</sub> -P) 3.2 1.70 d,d J(CH <sub>3</sub> -CH) 0.9 J(CH <sub>3</sub> -P) 2.4
Me <sub>3</sub> Si-O-C(CH <sub>3</sub> )=CHCH(CH <sub>3</sub> )PEt <sub>2</sub>	68/3 · 10 <sup>-2</sup>	1670	4.26 q,d,d J(CH <sub>3</sub> -CH) 0.9 J(CH-CH) 10.4 J(CH-P) 4.5	(=C-CH) 2.65 (q,d,d) J(CH <sub>3</sub> -CH) 7.3 J(CH-CH) 10.4 J(CH-P) 2.6	1.78 d,d J(CH <sub>3</sub> -CH) 0.9 J(CH <sub>3</sub> -P) 2.3

<sup>a</sup> Solvant CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>;  $\delta$  (ppm); J (Hz).

TABLEAU 6

DETERMINATION PAR RMN DE LA NATURE (Z OU E) DES ISOMERES ETHYLENIQUES D'ADDITION

Composé	RMN <sup>a</sup>					
	$\delta(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=)$		$\delta(\text{C}=\text{CH}_2-)$		$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$	
	Z	E	Z	E	Z	E
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$			2.23	2.03	1.62	1.45
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{PEt}_2$	1.78		2.20			
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{PEt}_2$	1.73					
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$	1.78		2.18		1.66	
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$	1.79					

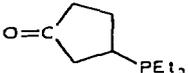
<sup>a</sup> Solvant  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ;  $\delta$  (ppm).

Ce mécanisme pourrait être retenu, à la rigueur, pour les réactions avec les aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques, dans lesquelles il se forme un pourcentage appréciable de forme *E*; cependant, la nette prédominance de l'isomère *Z* resterait difficilement explicable. En outre, les additions des germyl- et silylphosphines aux cétones  $\alpha$ -éthyléniques, qui conduisent essentiellement à l'adduit *Z*, vont à l'encontre de ce mécanisme.

Par ailleurs, il est connu que les cétones  $\alpha$ -éthyléniques adoptent une conformation privilégiée; ainsi à côté de la cyclopenténone qui est nécessairement *s-trans*, l'oxyde de mésityle est essentiellement *s-cis* [8-13], la méthylvinylcétone [14-16] et l'isopropénylméthylcétone [9,13,15-17] sont *s-trans*, tandis que la

TABLEAU 7

 CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES CETONES  $\beta$ -PHOSPHOREES

Cétone $\beta$ -phosphorée	Eb. (°C/mm Hg)	IR $\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN <sup>a</sup>	
			$\text{CH}_3-\text{C}-$ $\parallel$ $\text{O}$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ $\parallel$ $\text{O}$
	103/12	1741	<sup>b</sup>	2.13 m ( $\delta(^{31}\text{P}) + 10/\text{H}_3\text{PO}_4$ )
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$	55/0.25	1720	1.78 s <sup>c</sup>	2.25 t,d $J(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ 7.5 $J(-\text{CH}_2-\text{P})$ 9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PEt}_2$	66/0.3	1710	2.15 s <sup>b</sup>	2.69 d $J(-\text{CH}_2-\text{P})$ 8.25
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$	66/0.45	1710	1.88 s <sup>c</sup>	( $-\text{CH}-$ ) 2.37 m
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$	62/0.25	1718	1.92 s <sup>c</sup>	2.0-2.45 m

<sup>a</sup>  $\delta$  (ppm);  $J$  (Hz). <sup>b</sup> Solvant  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ . <sup>c</sup> Solvant  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

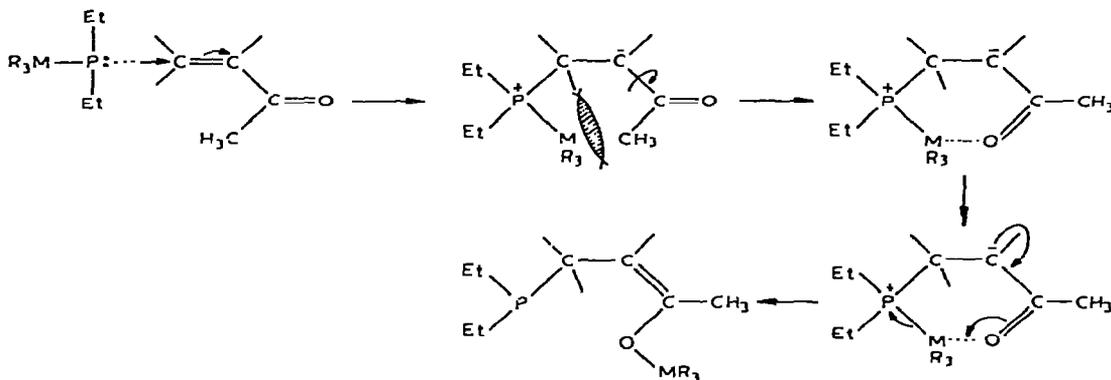
propénylméthylcétone [8,9] existe sensiblement dans les mêmes proportions sous les deux formes.

Il semble donc que l'isomérisation prépondérante en forme *Z* ait lieu au niveau de l'intermédiaire réactionnel et soit indépendante de la géométrie initiale de la cétone  $\alpha$ -éthylénique.

Nous envisageons, comme étape initiale de l'addition des métallophosphines aux dérivés carbonyles  $\alpha$ -éthyléniques, l'attaque nucléophile du phosphore sur le carbone éthylénique en bout de chaîne, avec formation d'un intermédiaire bipolaire mésomère:



Cependant, l'examen des modèles moléculaires montre dans le cas des cétones  $\alpha$ -éthyléniques une très forte gêne stérique, au niveau de l'intermédiaire réactionnel, entre le motif  $\text{>M-P}^+-\text{C}^--\text{C}$  et le méthyle lié au carbonyle, entraînant une conformation préférentielle de cet intermédiaire. Cette nouvelle conformation peut en outre être stabilisée par une coordination entre les doublets *p* de l'oxygène et les orbitales 3*d* ou 4*d* vacantes du métal, avec formation d'un intermédiaire pseudo-cyclique à 6 centres:



Ce mécanisme permet également d'expliquer la formation quasi exclusive de l'isomère *Z* avec les cétones  $\alpha$ -éthyléniques et les formations simultanées d'adduits *Z* et *E* avec les aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques, pour lesquels aucun empêchement stérique n'apparaît au niveau de l'intermédiaire réactionnel. Seule la coordination métal-oxygène entraîne une prédominance de l'isomère *Z*.

Rappelons aussi que la présence de chlorure de zinc modifie sensiblement la réaction de la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$  avec la méthacroléine. Les proportions relatives des isomères d'addition 1-4 passent de 70 à 5% pour l'isomère *Z* et de 30 à 95% pour l'isomère *E*.

Cette modification est un argument supplémentaire en faveur du mécanisme proposé; en effet, le chlorure de zinc, en se complexant avec les doublets libres de l'oxygène du groupement carbonyle, crée un encombrement stérique beaucoup

plus important que le méthyle et empêche toute coordination métal-oxygène.

La présence de chlorure de zinc favorise en outre l'addition 1-4 qui passe de 48 à 57%; un tel phénomène a été observé dans l'addition des organomagnésiens aux carbonyles conjugués, en présence de bromure cuivreux [18].

Un autre argument en faveur du mécanisme avancé est le fait que les germylphosphines ne donnent aucune réaction avec l'oxyde de mésityle sous diverses conditions expérimentales; dans ce cas, l'encombrement stérique sur le carbone 4 empêche l'attaque nucléophile de la germylphosphine sur cet atome.

Le fait que la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine réagisse avec l'oxyde de mésityle s'explique par l'encombrement stérique moins important de cette métalphosphine; cependant, la réaction est beaucoup plus difficile qu'avec les autres cétones  $\alpha$ -éthyléniques en raison de l'encombrement du carbone 4.

Une preuve du mécanisme ionique proposé dans les additions des germyl- et silylphosphines aux aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques semble apportée par l'étude des temps de réaction dans différents solvants.

Ces additions, en effet, sont très nettement accélérées en milieu polaire comme l'acétonitrile et ralenties en milieu apolaire comme le pentane; les temps de réaction\* de  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$  avec divers aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques ont été étudiés en CPV et consignés dans le Tableau 8.

La réaction de la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine avec l'oxyde de mésityle, effectuée sans solvant, nécessite un chauffage à  $80^\circ$  pendant 30 minutes; au sein de l'acétonitrile, le pourcentage d'addition avant chauffage est déjà de l'ordre de 50% et la réaction est totale après 15 minutes à  $80^\circ$ .

Dans le pentane, l'addition n'est complète qu'après 65 minutes à  $80^\circ$  et dans le tétrahydrofurane après 60 minutes à la même température.

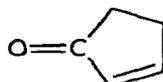
Les principaux résultats sont consignés dans le Tableau 9.

Les condensations des germyl- et silylphosphines sur les aldéhydes et cétones  $\alpha$ -éthyléniques appellent quelques commentaires.

Plusieurs auteurs ont suggéré qu'à côté des facteurs coulombiens et stériques, la mollesse ou la dureté des réactifs peuvent influencer l'orientation des additions d'organométalliques sur les dérivés carbonyles conjugués.

TABLEAU 8

TEMPS DE REACTION DE  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$  AVEC QUELQUES ALDEHYDES ET CETONES  $\alpha$ -ETHYLENIQUES DANS DIVERS SOLVANTS

Réactif	Solvant		
	Pentane	THF	$\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$	110 sec	80 sec	20 sec
	180 sec	150 sec	45 sec
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$	135 sec	120 sec	60 sec
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ (chauffage à $80^\circ$ )	65 min	59 min	15 min

\* Ce terme correspond au temps de fin de réaction (réaction totale).

TABLEAU 9

POURCENTAGES D'ADDITION DE  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$  SUR L'OXYDE DE MESITYLE DANS DIVERS SOLVANTS

Temps (t) (min)	% d'addition (après t min à 80°) dans		
	Pentane	THF	CH <sub>3</sub> CN
0	4	7.5	48
5	11	17	65
10	19	21	85
15	24	28.5	100
20	34	37	
25	40	46	
30	47.5	54	
40	60	71	
50	82.5	89	
60	94	100	
70	100		

Par ailleurs Gilman et Kirby [19] ont observé qu'un organométallique "réactif" s'ajoute de préférence en 1-2 tandis qu'un organométallique "peu réactif" tend à donner une addition 1-4.

Deux d'entre nous [20] ont expliqué ces résultats en admettant: (a) que le principe de Pearson [21,22] est applicable à ces réactions, et (b) qu'un organométallique "réactif" est dur, et qu'un organométallique "peu réactif" est mou.

La première hypothèse peut se justifier par le fait que les additions d'organométalliques sur les dérivés carbonylés conjugués étant généralement ioniques, ce que nous démontrons également dans ce mémoire, elles peuvent être considérées comme des réactions acide-base au sens de Pearson [21].

Nous avons montré précédemment [23] en accord avec la classification généralement admise [21,22] que l'atome de phosphore des métal IVB-phosphines est une base molle.

On sait aussi que dans les dérivés carbonylés conjugués, à quelques exceptions près, le carbone 4 est plus mou que le carbone 2 [20] (cf. Tableau 10).

On peut donc prévoir que le phosphore mou attaquera de préférence le carbone 4 mou, pour donner l'addition 1-4 (contrôle frontalier). C'est effectivement ce que nous avons généralement observé.

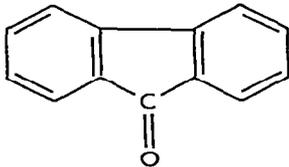
Cependant, dans l'action de  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$  sur la méthacroléine, nous avons également observé à côté de l'addition 1-4, une addition 1-2 sur le groupement carbonyle.

Or, nous pouvons remarquer dans le Tableau 10 (exemples 1 à 5) que le C(4) est toujours le carbone le plus mou (le coefficient de la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV) est le plus élevé); par contre, dans le cas de la méthacroléine (exemple 6) les coefficients de la BV du C(2) et du C(4) sont en première approximation identiques. Comme la charge  $q(2)$  du C(2) reste la plus grande, le carbone 4 est toujours le centre mou, mais la différence de mollesse est moins accentuée que dans les cas précédents.

On peut donc prévoir avec la méthacroléine une possibilité d'addition des silyl- et gerymlyphosphines compétitive entre les deux centres C(2) et C(4). C'est effectivement ce que nous avons observé avec les silylphosphines.

TABLEAU 10

COMPARAISON DE LA MOLLESSE DU CARBONE 2 ET DU CARBONE 4 DE QUELQUES DERIVES CARBONYLES  $\alpha$ -ETHYLENIQUES<sup>a</sup>

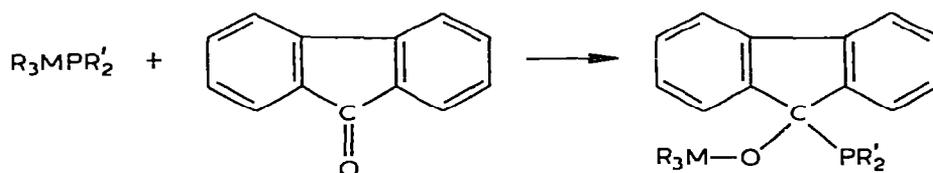
Dérivé carbonyle $\alpha$ -éthylénique	Energie de la BV <sup>b</sup> (en $\beta$ )	Coefficients BV		Charge	
		C(2)	C(4)	q(2)	q(4)
1 CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	-0.317	0.643	-0.666	0.39	0.36
2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCHO	-0.160	0.545	-0.572	0.38	0.26
3 CH <sub>2</sub> =CHCOCH <sub>3</sub>	-0.305	0.613	-0.676	0.43	0.29
4 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCOCH <sub>3</sub>	-0.49	0.625	-0.655	0.36	0.34
5 CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	-0.31	0.631	-0.652	0.42	0.21
6 CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CHO	-0.22	0.657	-0.657	0.43	0.26
7 	-0.005	0.557	-0.279	0.38	0.03

<sup>a</sup> Ces calculs ont été réalisés en utilisant la méthode de Hückel. Ils restent donc approximatifs mais suffisants pour rendre compte d'une tendance générale. <sup>b</sup> BV: plus basse orbitale moléculaire vacante.

Mais on sait aussi que dans les dérivés organométalliques la base (phosphore) est d'autant plus dure que l'acide (métal) est plus dur, c'est à dire que la liaison acide-base est plus ionique [20]\*. Le phosphore (électronégativité 2.1-2.2) lié au silicium (électronégativité 1.9 [24]) est donc plus dur que lorsqu'il est lié au germanium (électronégativité 2.00-2.05 [24,25]).

En conséquence et contrairement aux silylphosphines, les germylphosphines donnent avec la méthacroléine l'addition 1-4 exclusive.

Nous avons enfin confronté les germyl- et silylphosphines à la fluorénone-9 dont le carbone 2 est plus mou que le carbone 4 (cf. Tableau 10). Nous avons observé l'addition 1-2 sur le carbonyle:



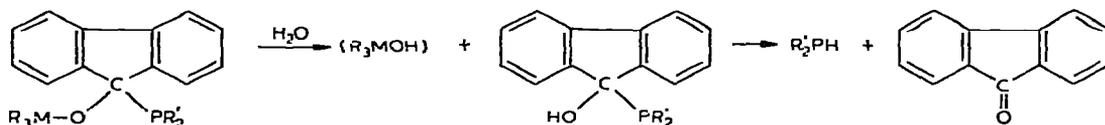
(R<sub>3</sub>M = Me<sub>3</sub>Ge et Me<sub>2</sub>(H)Si<sup>\*\*</sup>; R' = Et)

\* Ainsi les germylamines R<sub>3</sub>GeNR'<sub>2</sub>, qui possèdent un atome d'azote dont la dureté est encore accentuée par une polarisation de la liaison germanium-azote beaucoup plus importante que celle de la liaison germanium-phosphore, donnent simultanément les additions 1-2 et 1-4 avec les dérivés carbonyles conjugués [26].

\*\* L'utilisation de cette silylphosphine particulière se justifie par la multiplicité du signal Si-H en RMN <sup>1</sup>H permettant de déterminer la position de l'atome de phosphore et de ce fait l'orientation de l'addition. La structure de l'adduit germanié a été établie grâce à son spectre de RMN <sup>13</sup>C (cf. partie expérimentale).

L'orientation de l'addition ne contredit donc pas la théorie; en effet l'attaque en 2 est favorisée à la fois par le contrôle de charge ( $q(2) > q(4)$ ) et par le contrôle frontalier ( $C(2)BV > C(4)BV$ ); il n'est dès lors pas étonnant qu'un réactif mou attaque le carbone 2. Cependant l'addition conjuguée étant défavorisée par la destruction de l'aromaticité du noyau ce résultat expérimental ne constitue pas une preuve formelle de la validité de la théorie de Pearson dans nos réactions.

Une preuve chimique de l'orientation de ces dernières réactions (addition 1-2 sur le carbonyle) est apportée par l'hydrolyse des adduits obtenus qui conduit à l'alcool  $\alpha$ -phosphoré correspondant; cet alcool se décompose instantanément avec formation d'une dialcoylphosphine et de la fluorénone de départ:



L'hydrolyse des adduits 1-4 conduirait, comme nous l'avons montré précédemment, à une cétone  $\beta$ -phosphorée stable.

### Partie expérimentale

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

Les spectres de RMN  $^1H$  ont été enregistrés sur spectromètres Varian A60 et T60. Toutes les valeurs des déplacements chimiques ( $\delta$ (ppm)) sont données par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres en  $^{31}P$  ont été réalisés sur spectromètre Perkin-Elmer R 10 à 24 mégacycles, l'acide orthophosphorique étant choisi comme référence externe. Les spectres infrarouges 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.

Les spectres en  $^{13}C$  ont été tracés à Gif sur Yvette dans les services de Monsieur Lukacs que nous remercions vivement.

#### *Addition de la méthacroléine à la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine $Et_3GePEt_2$*

Un excès de méthacroléine (2.0 g) est placé dans un petit ballon équipé d'une entrée d'argon; une sortie plonge dans un deuxième ballon de 50 cm<sup>3</sup>, surmonté d'un réfrigérant et dans lequel est introduite la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine: 0.80 g (0.003 mol). La méthacroléine, chauffée doucement à la flamme molle, est entraînée par un faible courant d'argon et vient buller dans la germylphosphine. Le milieu réactionnel devient rapidement orangé. L'analyse CPV et les spectres IR et de RMN indiquent la formation des 2 isomères d'addition  $Et_3Ge-O-CH=C(CH_3)CH_2PEt_2$  (Z 60%, E 40%).

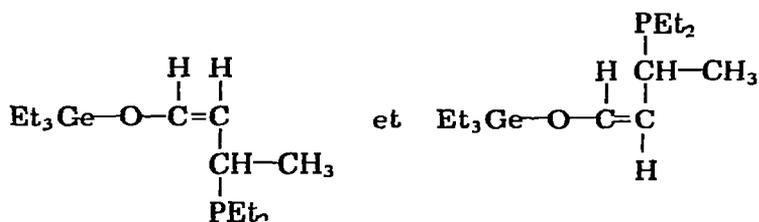
#### *Addition de la méthacroléine à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine $Me_3SiPEt_2$*

La méthacroléine, entraînée par un courant d'argon, dans le même dispositif que précédemment, vient buller dans 2.56 g (0.016 mol) de diéthyl(trimé-

thylsilyl)phosphine. Très rapidement, le milieu devient rouge orangé. Une analyse CPV indique la disparition de  $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$  et la formation de 3 produits; le mélange est distillé, deux fractions principales sont isolées et identifiées respectivement aux isomères d'addition 1-2 et 1-4 (*Z* et *E*) (Rdt. 90%). 1ère fraction: 1.46 g, Eb.  $48/8.10^{-2}$  mm Hg; 2ème fraction: 1.84 g, Eb.  $52/8.10^{-2}$  mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 56.12; H, 10.39.  $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{OPSi}$  calc.: C, 56.85; H, 10.84%.

*Addition du crotonaldéhyde à la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine  $\text{Et}_3\text{GePEt}_2$*

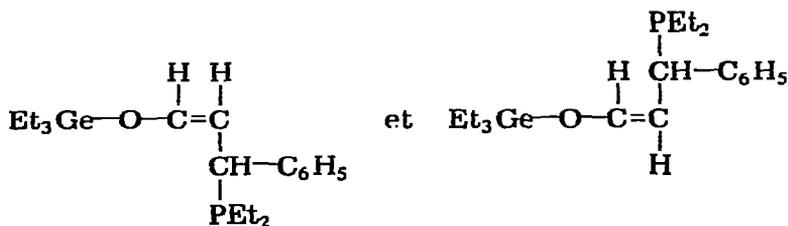
Le mélange de 1.97 g (0.028 mol) de crotonaldéhyde en solution dans  $5\text{ cm}^3$  d'éther sec à 7.0 g (0.028 mol) de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine, en solution dans  $15\text{ cm}^3$  du même solvant, est exothermique: la température s'élève rapidement à  $35^\circ$  et le mélange vire au rouge clair. L'analyse CPV révélant la disparition totale des produits de départ, le mélange est distillé, conduisant à 7.33 g d'un liquide incolore identifié au mélange des 2 isomères *Z* et *E*:



avec les pourcentages relatifs, donnés par le spectre de RMN, de 75 et 25%. (cf. partie théorique) Eb.:  $93-95^\circ/0.15$  mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 52.60; H, 9.68; P, 9.5.  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{GeOP}$  calc.: C, 52.72; H, 9.80; P, 9.71%.

*Addition du cinnamaldéhyde à la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine  $\text{Et}_3\text{GePEt}_2$*

L'addition de 3.17 g (0.024 mol) de cinnamaldéhyde à 6.06 g (0.024 mol) de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine est exothermique ( $30^\circ$ ) et nous recueillons à la distillation 6.62 g d'un liquide vert clair identifié au mélange d'isomères *Z* et *E*:

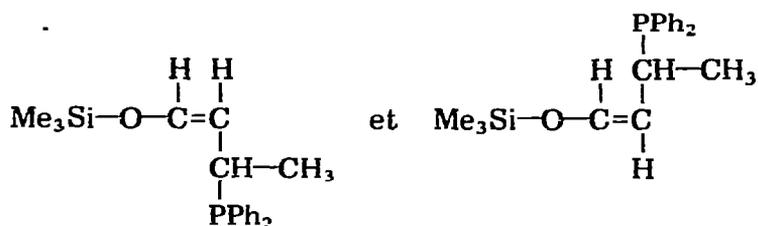


dont les proportions relatives, données par le spectre de RMN, sont respectivement de 63 et 37%. Analyse. Trouvé: C, 59.13; H, 8.67; P, 8.1.  $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{GeOP}$  calc.: C, 59.89; H, 8.73; P, 8.13%.

*Addition du crotonaldéhyde à la diphenyl(triméthylsilyl)phosphine  $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$*

On ajoute 0.29 g (0.004 mol) de crotonaldéhyde en solution dans  $3\text{ cm}^3$  d'éther à 1.07 g (0.004 mol) de diphenyl(triméthylsilyl)phosphine en solution dans  $4\text{ cm}^3$  du même solvant. La réaction est exothermique ( $35^\circ$ ). La distillation permet d'isoler 0.70 g d'un liquide jaune clair identifié au mélange des 2 isomères

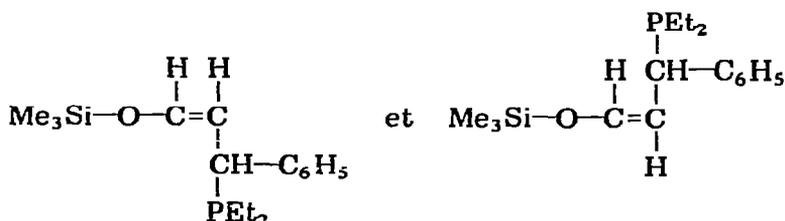
res *Z* et *E*:



avec les pourcentages relatifs de 67% de *Z* et 33% de *E*, donnés dans le spectre de RMN par l'intégration des différents signaux. (Rdt. 51%). Eb. 146/0.09 mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 69.30; H, 7.50.  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{OPSi}$  calc.: C, 69.47; H, 7.67%. IR  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1650  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$  1070  $\text{cm}^{-1}$  qui disparaissent par hydrolyse alors qu'apparaît la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à 1720  $\text{cm}^{-1}$  de l'aldéhyde  $\beta$ -phosphoré  $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ . RMN: voir partie théorique.

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

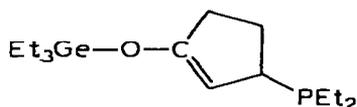
L'addition progressive de 1.40 g (0.011 mol) de cinnamaldéhyde, en solution dans 3  $\text{cm}^3$  d'éther, à 1.73 g (0.011 mol) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine, en solution dans 3  $\text{cm}^3$  du même solvant, est exothermique (35°). Une analyse CPV indique la disparition des produits de départ et la formation de 2 dérivés. Nous recueillons à la distillation 2.20 g (Rdt. 70%, Eb.: 121-123°/0.07 mm Hg), d'un liquide vert clair, extrêmement hygroscopique, qui vire rapidement au rouge foncé, bien que conservé en atmosphère inerte. L'analyse CPV effectuée immédiatement après distillation révèle la présence des 2 isomères *Z* et *E*:



dans les proportions relatives de 70% et 30%. IR  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1640  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$  1070  $\text{cm}^{-1}$  qui disparaissent par hydrolyse alors qu'apparaît la bande  $\nu(\text{C}=\text{O})$  à 1720  $\text{cm}^{-1}$  de l'aldéhyde  $\beta$ -phosphoré:  $\text{Et}_2\text{PCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CHO}$ . RMN: voir partie théorique.

*Addition de la cyclopentène-2 one-1 à la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine  $\text{Et}_3\text{GePEt}_2$*

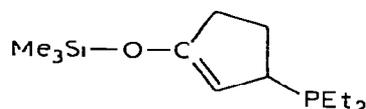
Nous ajoutons 0.2  $\text{cm}^3$  d'acide chloroplatinique en solution 0.02 *M* dans le THF à 5.08 g (0.020 mol) de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine et 1.67 g (0.020 mol) de cyclopentène-2 one-1. Mis en tube scellé et porté à 150° pendant 3 h, le mélange jaunit. La distillation permet alors d'isoler 3.71 g (Rdt. 55%) de:



Eb.: 112°/0.12 mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 54.08; H, 9.35.  $C_{15}H_{31}GeOP$  calc.: C, 54.43; H, 9.44%.

*Addition de la cyclopentène-2 one-1 à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine*  
 $Me_3SiPEt_2$

L'addition de 0.71 g (0.009 mol) de cyclopentène-2 one-1 à 1.43 g (0.009 mol) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine provoque une légère hausse de température (30°); la CPV indiquant une réaction totale, le mélange est distillé. Un produit incolore 1.52 g (Rdt. 71%) est isolé et identifié à



Eb.: 66°/0.06 mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 58.34; H, 10.03.  $C_{12}H_{25}OPSi$  calc.: C, 58.97; H, 10.31%.

*Addition de la méthylvinylcétone à la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine*  
 $Me_3GePEt_2$

On utilise le même appareillage que lors des réactions avec la méthacroléine. Un courant d'argon et de méthylvinylcétone bulle dans 1.80 g de diéthyl(triméthylgermyl)phosphine (0.009 mol) en solution dans 5  $cm^3$  de benzène sec, pendant 30 min. Le fractionnement sous vide ne permet pas d'isoler le dérivé d'insertion, mais seulement 0.90 g de la cétone d'hydrolyse:

$CH_3C(O)CH_2CH_2PEt_2$  (Rdt. 64%). Eb.: 55°/0.25 mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 59.43; H, 10.35.  $C_8H_{17}OP$  calc.: C, 59.98; H, 10.70%.

*Addition de la méthylvinylcétone à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine*  
 $Me_3SiPEt_2$

Un faible courant d'argon entraîne la méthylvinylcétone et vient buller dans 1.18 g (0.007 mol) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine en solution dans 5  $cm^3$  de benzène sec. Après 30 min, toute la silylphosphine a réagi et le mélange est concentré puis distillé; 1.17 g du dérivé d'addition:  $Me_3Si-O-C(CH_3)=CHCH_2PEt_2$  sont ainsi isolés (Rdt. 70%). Eb.: 74°/0.25 mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 56.12; H, 10.39.  $C_{11}H_{25}OPSi$  calc.: C, 56.85; H, 10.84%.

*Addition de l'oxyde de mésityle à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine*  $Me_3SiPEt_2$

Nous ajoutons 0.53 g (0.006 mol) d'oxyde de mésityle à 0.89 g (0.006 mol) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine. Après chauffage à 80° pendant 30 min en tube scellé, une analyse CPV indique la disparition des produits de départ. Le mélange est alors distillé conduisant à 0.88 g d'un dérivé extrêmement hydrolysable identifié à  $Me_3Si-O-C(CH_3)=CHC(CH_3)_2PEt_2$  (Rdt. 61%). Eb.: 82°/0.05 mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 59.80; H, 11.10.  $C_{13}H_{29}OPSi$  calc.: C, 59.95; H, 11.22%.

*Addition de la méthylisopropénylcétone à la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine*  
 $Me_3GePEt_2$

Dans les mêmes conditions que précédemment 0.48 g (0.006 mol) de méthylisopropénylcétone et la quantité stoechiométrique de  $Me_3GePEt_2$  (1.18 g) sont mélangés; la réaction est légèrement exothermique (30°); une fois revenu à

la température ambiante, le mélange est distillé et 1.20 g de  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$  isolés (Rdt. 72%). Eb.:  $72^\circ/0.02$  mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 48.97; H, 9.45.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{GeOP}$  calc.: C, 49.54; H, 9.36%.

*Addition de la méthylisopropénylcétone à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine*  
 $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$

L'addition de 1.06 g (0.013 mol) de méthylisopropénylcétone à 2.05 g (0.013 mol) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine n'est suivie d'aucune réaction; cependant, après une minute de contact, la température du mélange s'élève rapidement à  $80^\circ$ , nécessitant un refroidissement dans la glace, afin de contrôler la réaction. Après dix minutes de contact, une analyse CPV indique la disparition des réactifs de départ et la formation d'un produit unique d'addition. La distillation conduit à 2.86 g de  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$  (Rdt. 92%). Eb.:  $52-53^\circ/0.015$  mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 58.05; H, 10.92.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{OPSi}$  calc.: C, 58.49; H, 11.05%.

*Hydrolyse de  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$*

A 2.32 g de  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$ , en solution dans  $5\text{ cm}^3$  de THF, sont ajoutées deux gouttes d'eau. Après 3 h de contact, le mélange est distillé et 1.38 g de  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$  isolés (Rdt. 85%). Eb.:  $66^\circ/0.45$  mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 61.34; H, 10.45.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OP}$  calc.: C, 62.05; H, 10.99%.

*Addition de la méthylpropénylcétone à la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine*  
 $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$

Une réaction analogue à partir de 0.50 g (0.006 mol) de méthylpropénylcétone, et de 1.20 g (0.006 mol) de diéthyl(triméthylgermyl)phosphine conduit à 1.33 g de l'adduit  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$ . Eb.:  $73^\circ/0.02$  mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 49.01; H, 9.13.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{GeOP}$  calc.: C, 49.54; H, 9.36%.

*Addition de la méthylpropénylcétone à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine*  
 $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$

L'addition de 1.0 g (0.012 mol) de méthylpropénylcétone à 1.93 g (0.012 mol) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine est exothermique ( $80^\circ$ ). La distillation conduit ensuite à 2.13 g de l'adduit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$  (Rdt. 73%). Eb.:  $68-69^\circ/0.03$  mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 57.59; H, 10.82.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{OPSi}$  calc.: C, 58.49; H, 11.05%.

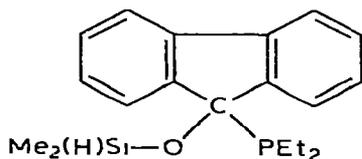
*Hydrolyse de  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$*

Après addition de deux gouttes d'eau à 1.83 g du dérivé  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$ , en solution dans  $5\text{ cm}^3$  de THF, concentration et distillation, on isole 1.06 g de  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$  (Rdt. 82%). Eb.:  $62^\circ/0.25$  mm Hg. Analyse. Trouvé: C, 62.83; H, 11.36.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OP}$  calc.: C, 62.05; H, 10.99%.

*Addition de la fluorénone-9 à la diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine*  
 $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiPEt}_2$

Un mélange constitué de 1.30 g de fluorénone-9, 1.07 g (0.007 mol) de diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine et de  $5\text{ cm}^3$  de benzène est abandonné à la température ambiante. Après 2 h de contact le milieu réactionnel, initialement

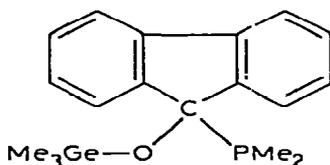
jaune, est totalement décoloré. Après concentration et distillation on isole 1.82 g (Rdt. 77%) du dérivé:



Eb.: 129°/0.3 mm Hg. IR  $\nu(\text{Si-O-C})$  1096  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si-H})$  2115  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $\delta$ (ppm) (solvant  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta(\text{Me}_2)$  -0.17 (d);  $J(\text{CH}_3\text{-Si-H})$  2.9 Hz;  $\delta(\text{Si-H})$  4.62 (sept, d);  $J(\text{CH}_3\text{-Si-H})$  2.9 Hz;  $J(\text{P-Si-H})$  0.4 Hz. Analyse. Trouvé: C, 69.02; H, 7.55.  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{OPSi}$  calc.: C, 69,47; H, 7.67%.

*Addition de la fluorénone-9 à la diméthyl(triméthylgermyl)phosphine*  
 $\text{Me}_3\text{GePMe}_2$

Un mélange constitué de 1.10 g (0.006 mol) de fluorénone-9, de 1.15 g (0.006 mol) de diméthyl(triméthylgermyl)phosphine et de 5  $\text{cm}^3$  de benzène est abandonné à la température ambiante jusqu'à décoloration totale du milieu réactionnel (2 h). On isole ensuite à la distillation 1.69 g (Rdt. 75%) de l'adduit:



Eb.: 134°/0.3 mm Hg IR:  $\nu(\text{Ge-O-C})$  1075  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ (ppm) (solvant  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta(\text{Me}_3\text{Ge})$  -0.04 (s);  $\delta(\text{PMe}_2)$  0.68 (d);  $J(\text{P-CH}_3)$  4.5 Hz. RMN  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{C}(9))$  86.8 ppm,  $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) \approx 5$  Hz. Analyse. Trouvé: C, 60.84; H, 6.50.  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{GeOP}$  calc.: C, 60.23; H, 6.46%.

## Bibliographie

- 1 J. Satgé et C. Couret, C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C, 267 (1968) 173.
- 2 J. Satgé et C. Couret, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 333.
- 3 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 270 (1970) 351.
- 4 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 633.
- 5 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, J. Organometal. Chem., 34 (1972) 83.
- 6 N. Naulet et G.J. Martin, Bull. Soc. Chim. Fr. (bimensuel), 11b (1970) 86.
- 7 P.D. Bartlett et T. Funahashi, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 2596.
- 8 E. Baldwin, J. Org. Chem., 30 (1965) 2423.
- 9 K. Noack et R.N. Jones, Canad. J. Chem., 39 (1960) 2201.
- 10 J.B. Bentley, K.B. Everard, R.J.B. Marsden et L.E. Sutton, J. Chem. Soc., (1949) 2957.
- 11 G.K. Estok et J.H. Stikes, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 2745.
- 12 R. Mecke et K. Noack, Chem. Ber., 93 (1960) 210.
- 13 R.L. Erskine et E.S. Waight, J. Chem. Soc., (1960) 3425.
- 14 S. Castellano et J.S. Waugh, J. Chem. Phys., 37 (1962) 1951.
- 15 J. Ronayne, M.V. Sargent et D.H. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 5288.
- 16 A.J. Jones et W.F. Madams, J. Chem. Soc. B., (1969) 810.
- 17 C.J. Timmons, Chem. Commun., (1955) 576.
- 18 A.J. Birch et R. Robinson, J. Chem. Soc., (1943) 501.

- 19 H. Gilman et R.H. Kirby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2046.
- 20 O. Eisenstein, J.M. Lefour, C. Minot, Nguyen Trong Anh et G. Soussan, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 274 (1972) 1310.
- 21 R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 581 et 643.
- 22 J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3871.
- 23 C. Couret, J. Escudié et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 91 (1972) 429.
- 24 A.L. Allred et E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269; A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17 (1961) 215.
- 25 J.F. Labarre, M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 736.
- 26 M. Rivière-Baudet, Thèse, Toulouse, 1972.