

RÉACTIONS DES CÉTÈNES ET DU DICÉTÈNE AVEC LES GERMYL- ET SILYLPHOSPHINES

C. COURET, J. SATGÉ et F. COURET

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

(Reçu le 10 juin 1972)

SUMMARY

Ketenes add to germyl- and silylphosphines R_3MPe_2 with opening of the carbonyl group and formation of phosphorylated alkenoxygermanes or -silanes $R_3M-O-C-Pe_2$ ($R' = H, Ph$). These adducts are thermally stable and only the addition derivative of diphenylketene and Me_3SiPe_2 exhibits metallotropic isomerization to a C-derivative after prolonged heating. Hydrolysis of these addition compounds is a new approach to the acylphosphines $R_2CH-CO-Pe_2$.

Diketene also reacts with germyl- and silylphosphines with acyl-oxygen bond cleavage and formation of metallated and phosphorylated ketoenolates of the type $R_3M-O-C-CH_2-C-Pe_2$. These derivatives isomerize either partially ($M = Si$)

or completely ($M = Ge$) into $R_3M-O-C(CH_3)=CH-CO-Pe_2$. Their hydrolysis constitutes a new method of synthesis of the phosphorylated β -diketone $CH_3-C-CH_2-C-Pe_2$.

The ketoenolates from the addition reaction of the hydrosilylphosphine, $Me_2Si(H)Pe_2$, cyclize readily after partial isomerization by the intramolecular addition $Si-H$ to $C=O$, to give phosphorylated siladioxane and siladioxene. The conformation of these heterocyclic compounds has been studied.

RÉSUMÉ

Les cétènes s'additionnent aux germyl- et silylphosphines R_3MPe_2 avec ouverture du groupement carbonyle et formation d'alcénoxygermanes ou -silanes phosphorés $R_3M-O-C-Pe_2$ ($R' = H, Ph$). Ces adduits sont thermiquement stables

et seul le dérivé d'addition du diphenylcétène à Me_3SiPe_2 présente le phénomène de métallotropie en s'isomérisant en C-dérivé sous effet thermique prolongé. L'hydrolyse de ces composés d'addition est une nouvelle voie d'accès aux acyl-phosphines $R_2CH-CO-Pe_2$.

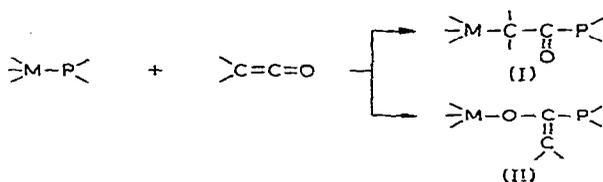
Le dicétène réagit également sur les germyl- et silylphosphines, après coupure acyl-oxygène, avec formation de céto-énolates métallés et phosphorés du type $R_3M-O-C-CH_2-C-PEt_2$; ces dérivés s'isomérisent partiellement ($M=Si$) ou totalement ($M=Ge$) en $R_3M-O-C(CH_3)=CH-CO-PEt_2$; leur hydrolyse constitue une méthode de synthèse inédite de la β -dicétone phosphorée: $CH_3-C-CH_2-C-PEt_2$.

Le cétoénolate issu de l'addition du dicétène à l'hydrosilylphosphine $Me_2Si(H)PEt_2$ se cyclise facilement, après isomérisation partielle, par addition intramoléculaire $Si-H/C=O$, pour conduire à un siladioxanne et un siladioxène phosphorés. La conformation de ces hétérocycles est étudiée.

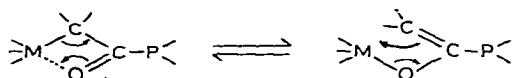
INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude générale de la réactivité des composés à liaison germanium-phosphore, avec divers réactifs insaturés dipolaires 1,2 et 1,4¹⁻⁴, les hétérocycles oxygénés^{5,6} et divers hétérocumulènes⁷, nous nous sommes intéressés dans ce dernier domaine à la réactivité des germyl- et silylphosphines vis à vis des cétones et du dicétène.

Dans l'action des cétones sur les phosphines du groupe IVb nous pouvions attendre soit une réaction d'insertion sur le groupement carbonyle avec formation d'alcénoxygermanes ou -silanes phosphorés, soit une réaction d'insertion sur la double liaison >C=C< :



Un équilibre du type métallotropique peut être également envisagé entre les deux formes:



Les germylamines $R_3GeNR'_2$ donnent un adduit du type (I) avec le cétène et un mélange des deux formes (I) et (II) avec le diphenylcétène; aucun équilibre n'est observé entre le C-dérivé et le O-dérivé dans ce dernier cas^{8,9}.

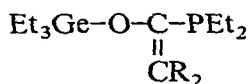
Dans le domaine des métal-phosphines du groupe IVb, Abel a observé l'addition exclusive de la diphenyl(triméthylsilyl)phosphine Me_3SiPPh_2 sur la double liaison éthylénique du cétène avec formation du C-dérivé (I): $Me_3SiCH_2COPPh_2$ ¹⁰.

Aucune réaction des cétènes sur les stannylphosphines n'a été signalée. Nous avons pour notre part décrit^{3,11}, les additions du cétène et du diphénylcétène aux gerylphosphines avec formation exclusive de *O*-dérivés (II).

Nous décrivons, dans ce mémoire, une extension de cette première étude aux cas des réactions du cétène, du diphénylcétène et du dicétène avec les métal-phosphines du type R_3MPe_2 ($M=Ge, Si$) et les hydrosilylphosphines $R_2Si(H)Pe_2$.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La diéthyl(triéthylgermyl)phosphine Et_3GePe_2 se condense sur le cétène et le diphénylcétène avec formation exclusive des *O*-dérivés :



Le mécanisme généralement admis dans ce type de réactions¹² correspond au passage par un état de transition tétracentrique, avec attaques nucléophiles du phosphore sur le carbone central positif du cétène et de l'oxygène sur le métal :

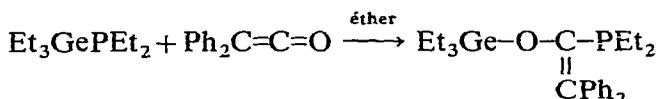


La structure des dérivés d'insertion a été établie par spectroscopie IR et de RMN, et par identification des produits d'hydrolyse.

Il faut souligner l'importante différence du mode de réactivité entre les gerylphosphines et les gerylamines qui donnent uniquement le *C*-dérivé avec le cétène, et un mélange *O*-dérivé, *C*-dérivé avec le diphénylcétène^{8,9}.

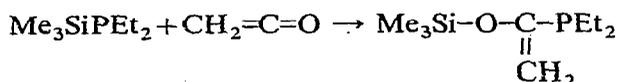
Cette différence peut être attribuée à une faible polarité de la liaison germanium-phosphore, les électronégativités du phosphore (2.1) et du germanium (2.05)^{13,14} étant très voisines; l'atome de germanium est donc peu électrophile et le processus réactionnel envisagé nécessite une attaque du germanium par un nucléophile fort qui ne peut être que l'oxygène.

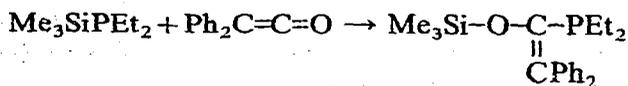
Dans la réaction du diphénylcétène avec la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine :



nous n'avons jamais noté d'isomérisation du *O*-dérivé en *C*-dérivé $Et_3Ge-C(Ph_2)-C-Pe_2$, quelles que soient les conditions expérimentales.

Nous avons observé, avec le cétène et le diphénylcétène, des réactions d'insertion du même type sur la liaison silicium-phosphore des silylphosphines





Même en présence d'un excès de cétène, nous n'avons jamais décelé la présence du diadduit $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\underset{\substack{\parallel \\ \text{CH}_2}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$ (III), isologue du dérivé signalé par Lutsenko

et coll., dans une réaction du même type, à partir de $\text{Me}_3\text{SiNR}'_2$ ^{15,16}.

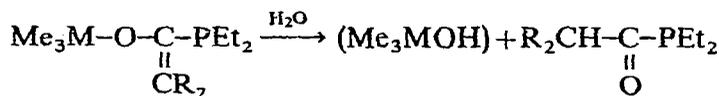
Nous verrons par contre que (III) est isolé dans l'addition directe de $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$ au dicétène.

Les alcénoxysilanes $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\underset{\substack{\parallel \\ \text{CR}_2}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$ (R = H, Ph) abandonnés pendant plusieurs mois, à la température ordinaire et en atmosphère inerte, ne subissent aucune isomérisation.

Nous avons par contre observé une isomérisation partielle du dérivé $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\underset{\substack{\parallel \\ \text{CPh}_2}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$ en $\text{Me}_3\text{Si}-\underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{C}}(\text{Ph}_2)\text{C}-\text{PEt}_2$, en cours de distillation, et le *O*-dérivé, chauffé à 250° pendant 48 h, s'isomérisé totalement en *C*-dérivé. La présence de traces de Me_3SiBr n'influence pas le processus d'isomérisation, contrairement aux amino-dérivés $\text{R}_3\text{Si}-\underset{\substack{\parallel \\ \text{CH}_2}}{\text{O}-\text{C}}-\text{NR}'_2$ du même type^{15,16}.

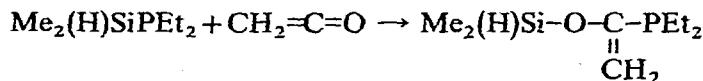
L'hydrolyse du mélange *O*-dérivé, *C*-dérivé en milieu homogène (eau-THF) montre la disparition très rapide du *C*-dérivé, le *O*-dérivé restant inchangé; ceci semble exclure un équilibre entre les deux formes; l'hydrolyse du *O*-dérivé n'est obtenue qu'après plusieurs heures à 80°.

L'hydrolyse de ces dérivés d'insertion germaniés ou siliciés constitue une voie d'accès inédite aux acylphosphines.



(M = Ge, Si; R = H, Ph)

L'addition du cétène à la diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiPEt}_2$ conduit à un dérivé d'insertion du même type, la liaison Si-H n'étant pas affectée:



Des essais de cyclisation de ce dérivé, par addition Si-H/C=C intra ou intermoléculaire, en présence de divers catalyseurs (H_2PtCl_6 , ZnCl_2 , AIBN) n'ont pas abouti; sous effet thermique et en présence d'acide chloroplatinique, nous avons uniquement noté une réaction de redistribution:

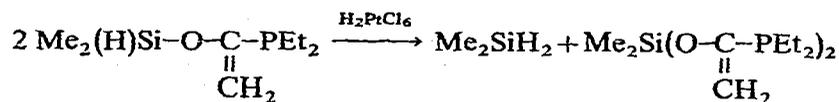
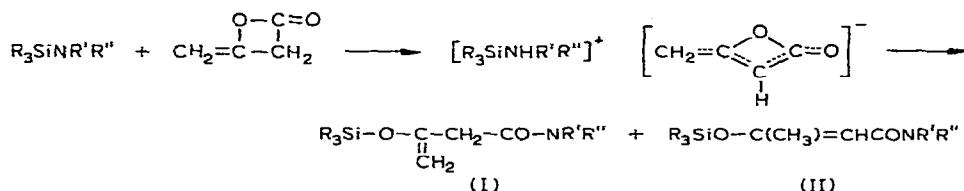


TABLEAU I
 CARACTÉRISTIQUES SPECTRALES DES ADDUITS DES CÉTÈNES AUX GERMYL- ET SILYLPHOSPHINES

Composé	IR (cm ⁻¹)		RMN (solvant CD ₃ COOD ₃ , référence interne TMS)		J(Hz)	J _{gem}	Autres signaux
	ν(C=C)	ν(=CH ₂)	ν(M-O-C)	δ · 10 ⁻⁶			
			(CH ₃)Si	=CH ₂	J(H-P)		
(C ₂ H ₅) ₂ GeOCP(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂	1575	1010		4.41 (d,d) et 4.43 (d,d)	9.5	0.75	
(C ₂ H ₅) ₂ GeOCP(C ₂ H ₅) ₂ C(C ₆ H ₅) ₂	1540	1010			30.0	0.75	
(CH ₃) ₂ SiOCP(C ₂ H ₅) ₂ CH ₂	1592	3103	1010	0.22 (s)	8.2	1.0	
(CH ₃) ₂ SiOCP(C ₂ H ₅) ₂ H CH ₂	1590	3103 ν(SiH): 2117	1010	0.25 (d) J(CH ₃ SiH): 2.75	8.75	1.25	δ(SiH): 4.82 (sept, d) J(CH ₃ SiH): 2.75 J(P-SiH): 1.25
(CH ₃) ₂ Si [-OCP(C ₂ H ₅) ₂] CH ₂	1590	3100	1010	0.31 (s)	8.0	1.0	
(CH ₃) ₂ SiOCP(C ₂ H ₅) ₂ C(C ₆ H ₅) ₂	1570	1030	1030	0.07 (s)	27.0	1.0	
(CH ₃) ₂ SiC(C ₆ H ₅) ₂ CP(C ₂ H ₅) ₂ O	ν(C=O): 1685			-0.08 (s)			

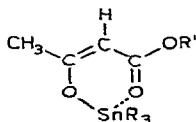
Après l'étude de la réactivité des geryl- et silylphosphines vis à vis de diverses lactones comme la β -propiolactone et la γ -butyrolactone, il nous a paru intéressant d'étudier les réactions de ces mêmes phosphines avec le dicétène (méthylène- β -propiolactone).

Quelques réactions du dicétène avec les dérivés à liaison métal IVb-azote sont décrites dans la littérature; à partir des dialcoylaminosilanes^{17,18} la réaction suivante est signalée :

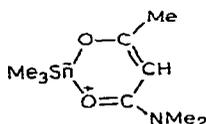


Les auteurs signalent également la présence du composé: $CH_3COCH-(SiR_3)CONR'R''$ provenant du réarrangement du composé (II).

Les trialcoylalcoxystannanes réagissent également avec le dicétène en conduisant aux énolates de trialcoylétain (forme II), fortement stabilisés par coordination¹⁹:



Le diméthylaminotriméthylstannane conduit de façon analogue au β -cétocnolate correspondant²⁰:



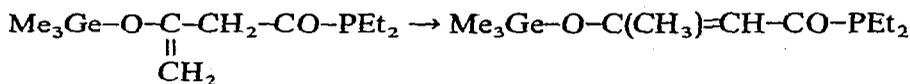
Nous avons déjà signalé la réaction d'ouverture de la β -propiolactone par les silyl-, geryl- et stannyphosphines avec rupture de la liaison alkyl-oxygène⁶. Les geryl- et silylphosphines réagissent, par contre, sur le dicétène avec coupure de la liaison acyl-oxygène et formation de la forme cétoénolate:



L'adduit silicié chauffé à 80° pendant 24 h en présence de quantités catalytiques d'acide sulfurique, s'isomérise partiellement (17%) en $Me_3Si-O-C(CH_3)=CHCO-PEt_2$ (Z, 33%; E, 67%).

Le β -cétocénolate germanié isologue $Me_3Ge-O-C \begin{array}{l} | \\ CH_2 \end{array} -CH_2-C \begin{array}{l} // \\ O \end{array} -PEt_2$ se forme exclusivement dans l'addition du dicétène à Me_3GePEt_2 , à basse température (-80°),

mais il s'isomérise totalement à la distillation, sous effet thermique, sans aucun catalyseur :



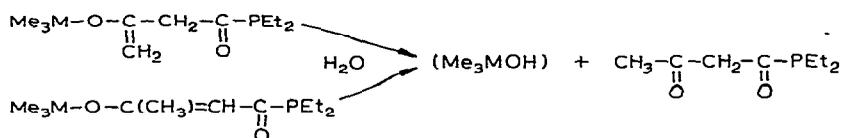
(Z, 30%; E, 70%)

Cette isomérisation, par analogie avec les aminosilanes, peut s'expliquer par passage par un intermédiaire phosphonium instable, dont la formation est facilitée par la faible acidité du dicétène :



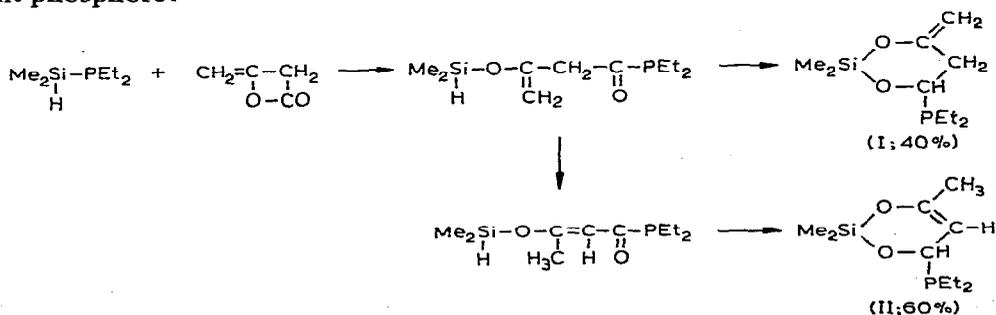
Cette isomérisation beaucoup plus facile dans le cas des cétoénolates germaniés que dans celui des cétoénolates siliciés peut être à une labilité beaucoup plus importante de la liaison germanium-oxygène, moins stabilisée par interaction $p\pi-d\pi$ que la liaison silicium-oxygène²¹.

L'hydrolyse des adduits $\text{Me}_3\text{M}-\text{O}-\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$ ou $\text{Me}_3\text{M}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$ en milieu tétrahydrofurane, conduit au dérivé $\text{CH}_3-\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$ et constitue une méthode de synthèse inédite de cette β -dicétone phosphorée.



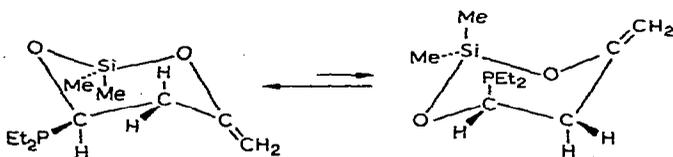
L'addition du dicétène à la diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{PEt}_2$ conduit au *O*-dérivé attendu : $\text{Me}_2\text{Si}-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array}}{\text{O}}-\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$.

Ce composé subit thermiquement à la distillation, une isomérisation partielle en $\text{Me}_2\text{Si}-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array}}{\text{O}}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{PEt}_2$ et les 2 isomères se cyclisent par addition intramoléculaire Si-H/C=O, avec formation de sila-2 dioxanne et sila-2 dioxène à substituant phosphoré :



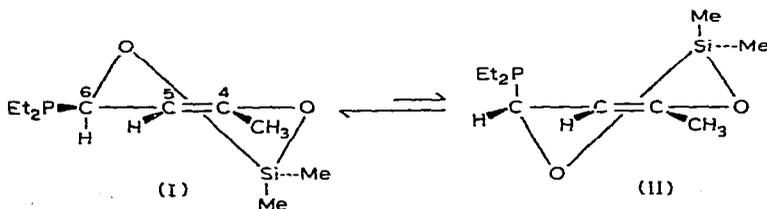
Il faut noter la facilité de la cyclisation de ces dérivés d'addition, qui a lieu simplement au cours de la distillation, en l'absence de catalyseur, contrairement aux dérivés d'addition des hydrosilylphosphines au diacétylène, à la γ -butyrolactone ou à l'anhydride succinique, qui ne se cyclisent qu'en présence de H_2PtCl_6 ou de $ZnCl_2$ ^{4,6}.

La conformation du méthylène-4, sila-2, dioxolanne-1,3, à substituant phosphoré (I) peut être vraisemblablement rapprochée de celle du méthylène cyclohexane décrite par Gerig²² et pour lequel a été admise, l'existence d'un équilibre conformationnel entre deux formes chaises; il est cependant probable que la très forte interaction diaxiale-1,3 entre l'un des méthyles liés au silicium et le groupement PEt_2 très volumineux, déplace l'équilibre vers la forme chaise dans laquelle ces deux substituants se trouvent en position équatoriale.



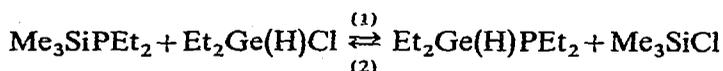
Des formes flexibles, avec le groupement PEt_2 équatorial, peuvent également être envisagées.

Si les spectres de ces composés ne permettent pas de trancher en faveur d'une conformation donnée, il n'en est pas de même pour le siladioxène (II), dont la conformation privilégiée peut être déterminée par l'étude du spectre de RMN. Cette molécule peut être rapprochée de celle du cyclohexène, qui adopte préférentiellement une conformation demi-chaise dissymétrique en équilibre conformationnel²³:



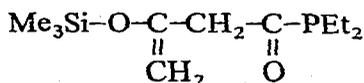
Il est cependant logique de penser que la forme (I), avec le groupement PEt_2 en position quasi-équatoriale est nettement privilégiée. Cette hypothèse est vérifiée par la valeur de la constante de couplage $^3J_{H_5-H_6}$ qui est égale à 0.2 Hz; cette faible valeur doit être reliée à une valeur de l'angle $\theta = (H_5 \widehat{C} H_6)$ telle que $90^\circ \leq \theta < 120^\circ$; de plus la constante $^3J_{P-H_5}$ égale à 8.6 Hz laisse prévoir un angle $\theta' = (P \widehat{C} H_5)$ tel que $0^\circ \leq \theta' < 30^\circ$.

Nous signalerons pour terminer que les réactions observées entre les hydrosilylphosphines et le dicétène n'ont pu être reproduites à partir de $Et_2Ge(H)PEt_2$. En effet, ce dérivé, préparé par réaction d'échange⁴:



et utilisé "in situ", s'est montré beaucoup moins réactif vis à vis du dicétène que Me_3SiPEt_2 , qui réagit préférentiellement, en déplaçant l'équilibre dans le sens (2). Le

résultat final correspond à la formation de l'adduit silicié:



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été réalisés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457. 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 et séparations chromatographiques ont été effectuées sur chromatographe A-90 et Autoprep 700 colonne SE-30 sur chromosorb, gaz vecteur hélium.

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

Le cétène est obtenu par cracking des vapeurs d'acétone sur filament nickel-chrome porté à 700–750°. 2.55 g (0.016 mole) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine en solution dans 10 ml d'éther de pétrole sont introduits dans un ballon de 100 ml surmonté de deux réfrigérants à boules et muni d'une entrée latérale permettant au cétène de buller dans la solution. Nous laissons le cétène barboter ainsi pendant 6 min. La réaction est légèrement exothermique (30°). Après concentration, la distillation conduit à 2.17 g d'un produit incolore identifié à $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\underset{\text{||}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$; Rdt. 79%.

Éb. 47°/0.2. (Trouvé: C, 52.43; H, 10.21; P, 14.8. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{OPSi}$ calc.: C, 52.90; H, 10.36; P, 15.16%).

(b) Addition du cétène à la diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine $\text{Me}_2\text{Si(H)PEt}_2$

Le dérivé d'addition $\text{Me}_2\text{Si(H)-O}-\underset{\text{||}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$ est obtenu après passage du cétène pendant 10 min dans 2.02 g (0.014 mole) de $\text{Me}_2\text{Si(H)PEt}_2$, en solution dans 10 ml d'éther de pétrole, et caractérisé par spectrométrie IR et de RMN (cf. Tableau 1); le mélange est ensuite mis en tube scellé, avec 2 gouttes d'acide chloroplatinique en solution M/50 dans le THF, et chauffé à 100° pendant 24 h. Un dégagement de diméthylsilane apparaît à l'ouverture du tube et la distillation de la fraction liquide conduit à 1.08 g de $\text{Me}_2\text{Si}(-\text{O}-\underset{\text{||}}{\text{C}}-\text{PEt}_2)_2$; Rdt. 50%. Éb. 85°/2 · 10⁻².

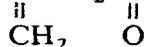
(c) Addition du diphenylcétène à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$

L'addition progressive de 3.19 g (0.016 mole) de diphenylcétène en solution dans 5 ml d'éther de pétrole à 2.66 g (0.016 mole) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine, provoque une élévation de température (50°). Le mélange revenu à la température ambiante est concentré puis distillé. On isole ainsi 4.34 g d'un produit jaune clair, qui cristallise dans le récepteur et que l'on identifie aux dérivés $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\underset{\text{||}}{\text{C}}-\text{PEt}_2$

(60%) et $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\underset{\text{||}}{\text{C}}(\text{Ph}_2)-\text{CO}-\text{PEt}_2$ (40%); Rdt. 74%. Éb. 135°/10⁻². (Trouvé: C, 70.14; H, 8.03; P, 8.2. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{OPSi}$ calc.: C, 70.75; H, 8.20; P, 8.69%).

(d) Addition du dicétène à la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine Me_3GePEt_2

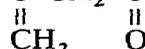
La diéthyl(triméthylgermyl)phosphine 2.40 g (0.011 mole) est refroidie à $-80^\circ C$ dans un mélange carboglace-acétone; le dicétène, 0.96 g (0.011 mole), est ensuite ajouté en une seule fois. Une analyse de RMN du mélange revenu lentement à température ordinaire, indique la formation exclusive du dérivé $Me_3Ge-O-C-CH_2-C-PEt_2$ mais la distillation conduit à 1.95 g du mélange des isomères Z et E:



$Me_3Ge-O-C(CH_3)=CH-CO-PEt_2$; Rdt. 58%, Éb. $94^\circ/2.5 \cdot 10^{-2}$. (Trouvé: C, 44.88; H, 7.69; P, 10.1. $C_{11}H_{23}GeO_2P$ calc.: C, 45.42; H, 7.97; P, 10.65%).

 (e) Addition du dicétène à la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine Me_3SiPEt_2

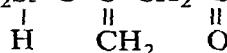
Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, à partir de 2.12 g (0.013 mole) de diéthyl(triméthylsilyl)phosphine et de 1.10 g (0.013 mole) de dicétène, on isole par distillation 2.47 g du dérivé d'addition $Me_3Si-O-C-CH_2-C-PEt_2$; Rdt. 77%,



Éb. $78^\circ/0.65$. (Trouvé: C, 52.85; H, 9.07; P, 12.3. $C_{11}H_{23}O_2PSi$ calc.: C, 53.63; H, 9.41; P, 12.57%).

 (f) Addition du dicétène à la diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine $Me_2Si(H)PEt_2$

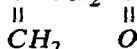
Le dicétène 1.30 g (0.015 mole) est ajouté à 2.22 g (0.015 mole) de diéthyl(hydrodiméthylsilyl)phosphine à -80° . Une analyse de RMN effectuée à la fin de la réaction indique la formation du dérivé $Me_2Si-O-C-CH_2-C-PEt_2$. On isole à la



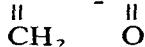
distillation 2.25 g du mélange des deux dérivés:



Rdt. 66%, Éb. $84^\circ/0.7$. (Trouvé: C, 51.43; H, 8.94; P, 13.0. $C_{10}H_{21}O_2PSi$ calc.: C, 51.69; H, 9.11; P, 13.33%).

 (g) Hydrolyse de $Me_3Si-O-C-CH_2-C-PEt_2$


On ajoute 0.2 g d'eau à 1.56 g (0.006 mole) du dérivé d'addition $Me_3Si-O-C-CH_2-C-PEt_2$ en solution dans 10 ml de tétrahydrofurane, puis on chauffe au

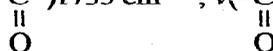


reflux du solvant pendant 30 min. Le mélange est ensuite concentré puis distillé, conduisant à 0.58 g d'un liquide jaune clair identifié à la β -dicétone

$CH_3-C-CH_2-C-PEt_2$; Rdt. 53%, Éb. $62^\circ/0.25$. (Trouvé: C, 55.92; H, 8.47; P, 17.3.



$C_8H_{15}O_2P$ calc.: C, 55.16; H, 8.68; P, 17.78%). IR: $\nu(CH_3-C-)$ 1735 cm^{-1} ; $\nu(-C-P-)$



1715 cm^{-1} . RMN (solvant C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)$ $1.87 \cdot 10^{-6}$ (s); $\delta(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)$ $2.65 \cdot 10^{-6}$ (d,d), $J(\text{CH}_2-\text{P})$ 3.6 Hz et $2.77 \cdot 10^{-6}$ (d,d), $J_{\text{gem}}(\text{CH}_2)$ 3.4 Hz.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Satgé et C. Couret, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.*, 267 (1968) 173.
- 2 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.*, 270 (1970) 351.
- 3 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 633.
- 4 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) C70.
- 5 C. Couret, J. Satgé et J. Escudié, *Syn. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 163.
- 6 C. Couret, J. Escudié et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 91 (1972) 429.
- 7 J. Satgé et C. Couret, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.*, 264 (1967) 2169.
- 8 J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Bull. Soc. Chim.*, (1968) 4093.
- 9 M. Rivière-Baudet, *Thèse*, Toulouse, 1972.
- 10 E. W. Abel et I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1105.
- 11 J. Satgé et C. Couret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 333.
- 12 M. F. Lappert et B. Prokai, *Advan. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 225.
- 13 A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
- 14 J. F. Labarre, M. Massol et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 736.
- 15 I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, A. S. Kostyuk, N. I. Savelyeva et V. K. Krygina, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 241.
- 16 A. S. Kostyuk, Yu. I. Baukov et I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 626.
- 17 L. I. Petrovskaya, E. I. Fedin, V. D. Sheludyakov et V. P. Kozyukov, *Zh. Strukt. Khim.*, 8 (1967) 51.
- 18 V. D. Sheludyakov, V. P. Kozyukov, L. I. Petrovskaya et V. F. Mironov, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, (1967) 185.
- 19 S. V. Ponomarev, E. V. Machigin et I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 548.
- 20 J. R. Horder et M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 173.
- 21 E. A. V. Ebsworth, *Organometallic Compounds of the Group IV elements*, Vol. 1, Part, 1, A. G. Mac Diarmid (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, N. Y., 1968, Chapter 1.
- 22 J. T. Gerig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1065.
- 23 R. Bucourt et D. Hainaut, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 258 (1964) 3305.