

Preliminary communication

DIMETALLA(IVB)-2,5 PHOSPHOLANNES ET METALLA(IVB)-2 DIPHOSPHOLANNES-1,3

C. COURET, J. SATGE, J. ESCUDIE et J.D. ANDRIAMIZAKA

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

(Reçu le 7 mars 1977)

Summary

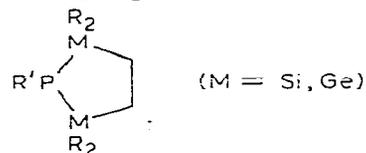
Synthesis of new 2,5-dimetallaphospholanes (M = Si, Ge) are described. A dynamic NMR study shows that the inversion barrier of phosphorus is considerably lowered by the two metal atoms linked (M = Si or Ge). Exchange reactions between 2-dimetalla-1,3-diphospholanes (M = Si, Ge) and covalent dichlorides of Groups IVB or VB lead to the corresponding diphospholanes. Exchange reactions between GeCl_2 -dioxane complex and 2-sila-1,3-diphospholane permit to isolate a stable 2-germylene-1,3-diphospholane.

Nous avons décrit précédemment la préparation et les principales caractéristiques des premiers métalla(IVB)phospholannes de structure

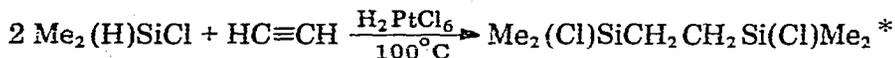


(M = Si, Ge, Sn) [1, 2]. Une méthode de préparation assez analogue permet d'at-

teindre les phospholannes disiliciés et digermaniés du type:

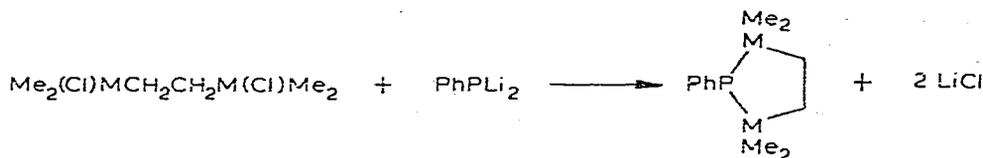


Les dichlorures disiliciés et digermaniés précurseurs de ces hétérocycles sont obtenus par action directe du dialkylchlorosilane ou -germane correspondant sur l'acétylène en présence de catalyseur:



*Piccoli et al. [3] ont obtenu ce dérivé par addition du diméthylchlorosilane au diméthylvinylchlorosilane.

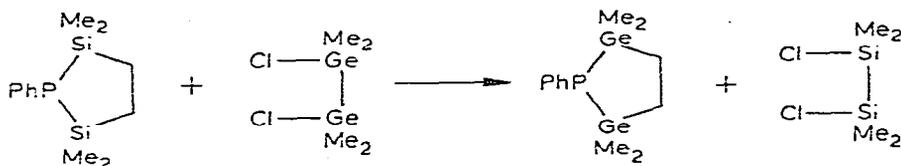
L'addition des dichlorures dimétallés en milieu pentanique à la dilithiophénylphosphine conduit ensuite aux disila-2,5 et digerma-2,5 phospholanes avec de bons rendements ($\approx 65\%$):



Une étude de RMN dynamique ^1H du bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne et du bis(diméthylgerma)-2,5 phényl-1 phospholanne permet de déterminer la température de coalescence des méthyles diastéréotopes liés au métal et de calculer la hauteur de la barrière d'inversion du phosphore dans ces hétérocycles.

Les valeurs trouvées ($\text{M} = \text{Si}$, $\Delta G^\ddagger_{-17} = 13.2 \text{ kcal/mole}$; $\text{M} = \text{Ge}$, $\Delta G^\ddagger_{+78} = 19.0 \text{ kcal/mole}$), comparées à celles des phospholanes monométallés [4] montrent que la présence d'un atome métallique supplémentaire abaisse considérablement la hauteur de la barrière d'inversion du phosphore. Elles confirment en outre que les différences observées sont essentiellement dues à l'électronégativité du métal [4].

Le digerma-2,5 phospholanne peut être obtenu également par réaction d'échange entre le disila-2,5 phospholanne et le dichlorure digermanié:



De nombreuses réactions d'échange du même type ont déjà été réalisées au laboratoire notamment à partir d'oxazolidines, imidazolidines et dioxolanes germaniés et de divers dichlorures covalents des groupes IVB, VB et VIB [5].

TABLEAU 1

REACTIONS D'ÉCHANGE RÉALISÉES ET LES HÉTÉROCYCLES OBTENUS

Réactifs de départ	Me_2GeCl_2	Me_2SnCl_2	SiCl_4	PhPCl_2	PhAsCl_2
$\text{M} = \text{Si}^a, \text{ou Ge}$	$\text{M} = \text{Si}$	$\text{M} = \text{Si}$	$\text{M} = \text{Si}$	$\text{M} = \text{Si, Ge}$	$\text{M} = \text{Si, Ge}$

^aRéf. 6. ^bConforme à réf. 7. ^cConforme à réf. 8.

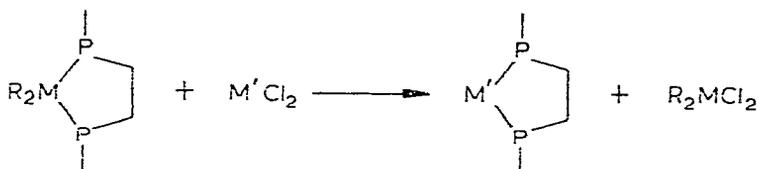
TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES HETEROCYCLES ISOMES

Eb. (°C/mmHg) [F. (°C)]	RMN ¹ H (δ, ppm; J, Hz; Ref. int. TMS)			δ(CH ₂ -P)	δ(Ph)	RMN ³¹ P (δ, ppm; ref. ext. H ₃ PO ₄) δ(³¹ P)
	δ(Me)	J(P-Me)	δ(Me')			
92/0.6	0.22(d)	5.2	0.22(d)	1.02(d)	7.0-7.55(m)	+170.5
103/0.7	0.28(d)	1.8	0.36(d)	1.25-1.37(m)	6.95-7.40(m)	+171
[92-110]	-0.075(t)	1.25	0.70(t)	1.53-3.0(m)	6.70-7.55(m)	+63.7
	0.33(t)	3.9	0.33(t)			+71.3
[157-165]	-13(t)	1.2	0.53(t)	1.10-2.60(m)	6.50-7.67(m)	+77.2
	0.22(t)	2.0	0.22(t)			+90.5
[65-70]	-	-	-	1.73-2.77(m)	7.05-8.22(m)	+76.0
[120-128]	-	-	-	1.27-2.87(m)	6.25-8.10(m)	+22.3
	-	-	-			+28.2

^aSolvent CD₃COCD₃ ^bSolvent C₆D₆

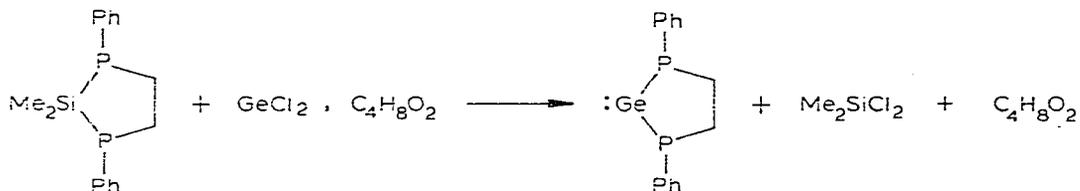
Nous avons étendu ces réactions aux métalla(IVB)-2 diphospholannes-1,3; elles ont lieu selon le schéma général:



Nous n'avons pas observé, à la température ambiante, de réversibilité notable des réactions d'échange étudiées (à la précision de la RMN près).

Les principales réactions d'échange réalisées et les hétérocycles obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

Une réaction d'échange du même type effectuée à partir du diméthylsila-2 diphospholanne-1,3 et du complexe $\text{GeCl}_2/\text{dioxane}$ conduit au germylène-2 diphospholanne-1,3 remarquablement stable:



Signalons que parallèlement à nos travaux, Issleib et coll. ont reporté les réactions d'échange entre une silyldiphosphine linéaire et des dérivés dihalogénés [8].

Les principales caractéristiques physicochimiques des nouveaux hétérocycles isolés dans ce travail sont indiqués dans le Tableau 2.

Bibliographie

- 1 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C, 279 (1974) 225.
- 2 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem., 7 (1977) sous presse.
- 3 W.A. Piccoli, G.G. Haberland et R.L. Merker, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 1882.
- 4 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, Angew. Chem., 88 (1976) 445; Int. Ed. Engl., (1976) 429.
- 5 G. Dousse, H. Lavayssière et J. Satgé, J. Organometal. Chem., 88 (1975) C35.
- 6 K. Issleib et W. Böttcher, Z. Anorg. Allg. Chem., 406 (1974) 176.
- 7 M. Baudler, J. Vesper et H. Sandmann, Z. Naturforsch. B, 27 (1972) 1007.
- 8 K. Issleib et W. Böttcher, Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem., 6 (1976) 179.