

Preliminary communication

MISE EN EVIDENCE DE LA PREMIERE STANNAPHOSPHIMINE

C. COURET, J.D. ANDRIAMIZAKA, J. ESCUDIÉ et J. SATGÉ*

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse cedex (France)

(Reçu le 3 décembre 1980)

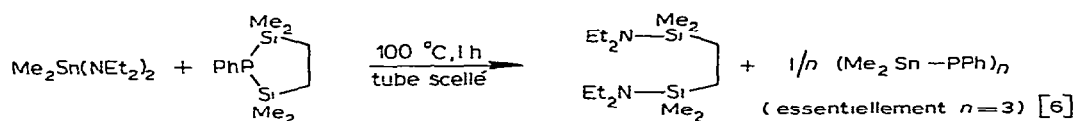
Summary

Dimethylstanna(phenyl)phosphimine [$\text{Me}_2\text{Sn}=\text{PPh}$], first example of species with sp^2 tin and dicoordinated phosphorus has been obtained in exchange reactions between organotindiamines (or dialkyldihalotin) and 2,5-disilaphospholanes it has been characterized by formation of its trimer and by insertion reactions into strained heterocycles such as thiirane and 2-germaphosphetane with formation of stannathiaphospholane and stannagermadiphosphorinane respectively.

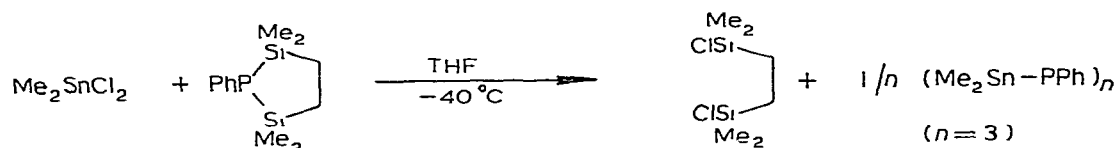
Les sila- et germaphosphimines [$\text{R}_2\text{M}=\text{PR}'$] ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$), intermédiaires à silicium ou germanium sp^2 et phosphore dicoordonné (P^{II}), ont été mises en évidence pour la première fois dans notre laboratoire. La diméthylsila(phényl)-phosphimine [$\text{Me}_2\text{Si}=\text{PPh}$] a été caractérisée dans la décomposition thermique du diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne [1] et la diméthylgerma(phényl)-phosphimine [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{PPh}$], obtenue par réaction d'échange entre le diméthyl-dichlorogermane et un disila-2,5 phényl-1 phospholanne, a pu être condensée sur des petits cycles tendus tels que l'oxiranne et le thiiranne avec expansion de cycle et formation d'hétérocycles germaniés à 5 chaînons $\text{Me}_2\text{GeP}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}$) [2]. La décomposition thermique du diméthylgerma-2 phényl-1 phosphétanne conduit par un processus de β -élimination à la même germaphosphimine [3]. Les espèces organométalliques possédant un atome d'étain sp^2 doublement lié à un hétéroélément sont quasiment inconnues; seuls ont été décrits des *N*-(stannylène)arylsulfonamides $\text{ArSO}_2\text{N}=\text{SnR}_2$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$), dérivés à double liaison étain—azote [4, 5]. Nous exposons ici des réactions d'échange entre des dérivés organostanniques et un disila-2,5 phospholanne qui constituent la première voie d'accès aux stannaphosphimines.

Le diméthyl bis(diéthylamino)stannane chauffé à 100°C pendant une heure sous pression (tube scellé), en présence de bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne, conduit presque quantitativement au bis[diméthyl(diéthylamino)sila]-1,2 éthane et à la stannylphosphine trimère, ainsi qu'à un faible pourcen-

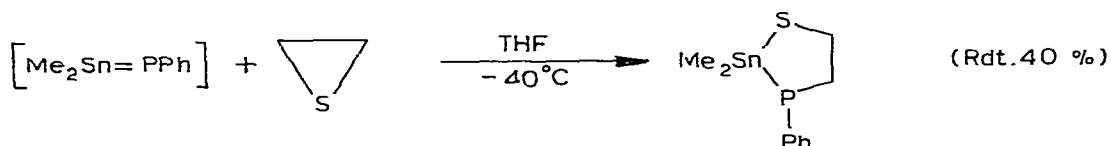
tage de stannylphosphines cycliques de degré de condensation supérieur:



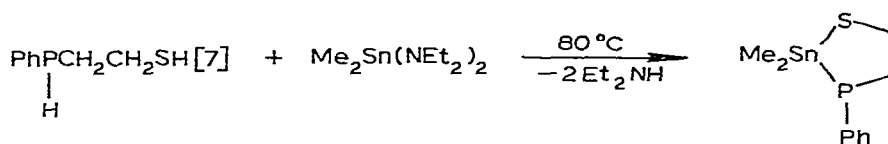
Une réaction d'échange du même type a été observée entre le diméthylchlorostannane et le même disilaphospholane:



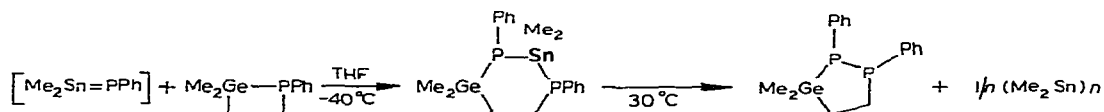
Il est raisonnable de penser que la stannylphosphimine $[\text{Me}_2\text{Sn}=\text{PPh}]$ constitue l'intermédiaire réactionnel de ces réactions d'échange. Afin de vérifier cette hypothèse, la réaction précédente a été effectuée au sein d'un large excès de thiirane; nous avons observé la formation, à côté des produits habituels de la réaction, du diméthylstanna-2 thia-3 phényl-1 phospholane, issu de la condensation directe de la diméthylstanna(phényl)phosphimine sur le thiirane:



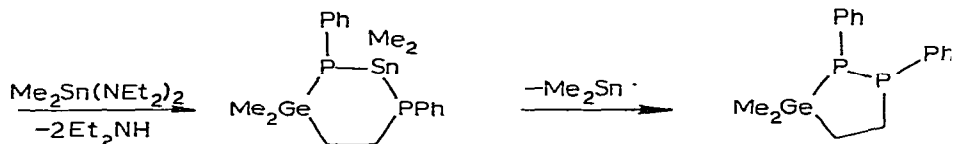
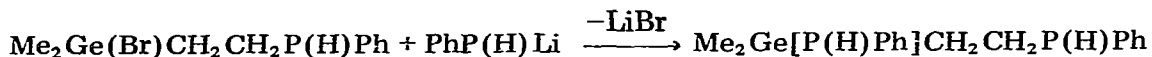
Il a été vérifié par ailleurs que, dans les mêmes conditions expérimentales, le trimère $(\text{Me}_2\text{Sn}-\text{PPh})_3$ ne réagit pas sur le thiirane. Le stannathiaphospholane a été identifié à un échantillon préparé à partir du diméthyl bis(diéthylamino)-stannane et du thio-1 phénylphosphino-2 éthane:



La diméthylstanna(phényl)phosphimine, obtenue par la même voie au sein d'un large excès (200%) de diméthylgerma-2 phényl-1 phosphétanne, conduit au diméthylstanna-2 diméthylgerma-4 diphenyl-1,3 diphosphorinane-1,3; cet hétérocycle subit à la température ambiante une perte de diméthylstannylène pour donner le diméthylgerma-3 diphenyl-1,2 diphospholane-1,2 stable:



Nous avons vérifié que le diphosphorinane germanié et stannique, préparé par une autre voie, présentait bien le même mode de décomposition:



Il se confirme donc que la perte d'une molécule d'espèce divalente avec formation de métalla-3 diphospholanne-1,2, déjà observée à partir des hétérocycles siliciés [2] et germaniés [3] homologues, constitue le processus général de décomposition des dimétalla-2,4 diphosphorinanes-1,3.

De nouvelles réactions de caractérisation des stannaphosphimines ainsi que leur application en synthèse organométallique sont actuellement en cours d'étude.

Bibliographie

- 1 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, J.D. Andriamizaka et B. Saint-Roch, *J. Organometal. Chem.*, **182** (1979) 9.
- 2 C. Couret, J. Satgé, J.D. Andriamizaka et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, **157** (1978) C35.
- 3 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et J.D. Andriamizaka, Résultats non publiés.
- 4 A.M. Pinchuk et A.M. Khmaruk, *Zh. Obsh. Khim.*, **44** (1974) 1651.
- 5 A.M. Khmaruk et A.M. Pinchuk, *Zh. Obsh. Khim.*, **48** (1978) 1748.
- 6 H. Schumann et H. Benda, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 845; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7** (1968) 812.
- 7 K. Issleib et F. Ungvary, *Z. Naturforsch. B*, **22** (1967) 1238.