

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

METALLA IVb-PHOSPHOLANNES I. Dimetalla-2,5 Phospholannes, Metalla-2 Diphospholannes-1,3 et Metalla-3 Diphospholannes-1,2

J. D. Andriamizaka^a; C. Couret^a; J. Escudie^a; J. Satge^a

^a Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA 829 du CNRS, Université P. Sabatier, Toulouse cedex

To cite this Article Andriamizaka, J. D. , Couret, C. , Escudie, J. and Satgé, J.(1982) 'METALLA IVb-PHOSPHOLANNES I. Dimetalla-2,5 Phospholannes, Metalla-2 Diphospholannes-1,3 et Metalla-3 Diphospholannes-1,2', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 12: 3, 265 — 278

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208078959

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208078959>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

METALLA IVb-PHOSPHOLANNES

I. Dimetalla-2,5 Phospholannes, Metalla-2 Diphospholannes-1,3 et Metalla-3 Diphospholannes-1,2

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

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA 829 du CNRS,
Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex*

(Received July 21, 1981)

We present the synthesis of novel sila-, germa- and stanna-phospholanes: 2,5-dimetallaphospholanes, 2-metalla 1,3-diphospholanes and 3-metalla 1,2-diphospholanes. Preparation and characterization reactions of the first stable diphosphorus germylene are also described.

Nous décrivons dans ce mémoire la synthèse de nouveaux sila-, germa- et stannaphospholanes: dimétalla-2,5 phospholannes, métalla-2 diphospholannes-1,3 et métalla-3 diphospholannes-1,2. Nous exposons également la préparation et les réactions de caractérisation du premier germylène diphosphoré stable.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude générale des phospholannes organométalliques du groupe IVb, nous avons décrit la synthèse^{1,2} et une étude physicochimique³ de sila-, germa- et stanna-2 phospholannes. La chimie des germa-2 phospholannes a également été largement étudiée.^{2,4}

Plus récemment, nous avons exposé, dans une communication préliminaire⁵ nos premiers résultats dans le domaine des phospholannes dimétallés et des métalladiphospholannes.

Nous décrivons dans ce mémoire la synthèse de métalla IVb-phospholannes de structures diverses: dimétalla-2,5 phospholannes, métalla-2 diphospholannes-1,3 et métalla-3 diphospholannes-1,2.

La synthèse et les réactions de caractérisation du premier germylène diphosphoré sont également exposées.

RESULTATS ET DISCUSSION

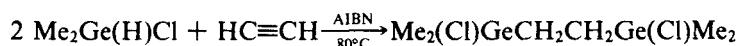
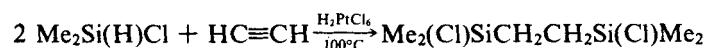
Les métalla IVb-phospholannes ont été synthétisés, soit par des méthodes d'hétérocyclisation classiques de la chimie organométallique telles que l'action des phosphines lithiées sur les halogénures métallés ou les réactions d'échange Si-P/M-X (M = Si, Ge, Sn) à partir des silaphospholannes, soit dans le cas des métalla-3 diphospholannes-1,2 par des voies plus originales comme l'insertion de phosphinidène dans la liaison métal-phosphore de métalla-2 phosphétannes ou la décomposition thermique de dimétalla-2,4 diphosphorinannes-1,3.

* Author to whom all correspondence should be addressed.

Dimétalla-2,5 phospholannes

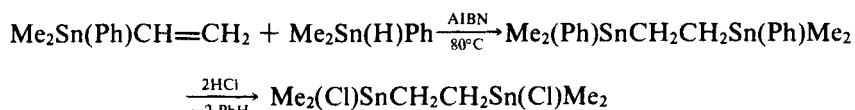
La synthèse des dimétalla-2,5 phospholannes à partir d'halogénures organométalliques et de lithiophosphines nécessite la préparation de dichlorures dimétallés du type $R_2(Cl)MCH_2CH_2M(Cl)R_2$.

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

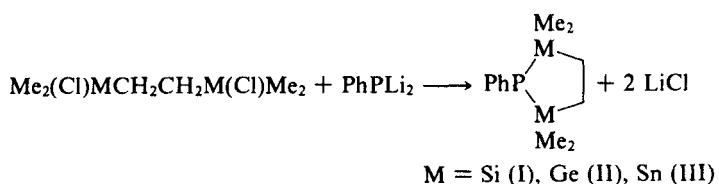


Le bis (diméthylchlorosilyl)-1,2 éthane peut être également obtenu par addition du diméthylchlorosilane au diméthylvinylchlorosilane.⁶

Le dichlorure distannique ne peut être atteint par la méthode utilisée dans le cas du silicium et du germanium en raison de la faible stabilité du diméthylchlorostannane. Il a été préparé selon une méthode assez comparable à celle mise au point par Gielen et coll. dans le cas de (dialkylchlorostannylyl)-1 chloro-3 propanes:⁷



L'addition du dichlorure dimétallé à la dilithiophénylphosphine est effectuée à grande dilution dans l'éther ou le pentane:

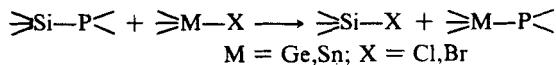


Cette méthode nous a permis d'obtenir les bis(diméthylsila-, germa- et stanna-)2,5 phényl-1 phospholannes avec de bons rendements.

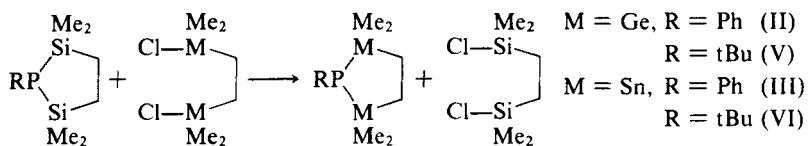
La forte affinité du silicium pour les halogènes ainsi que les différences d'énergie de liaison métal-hétéroélément sont à la base de nombreuses réactions d'échange.

Dans ce domaine les réactions d'échange Si-P/Ge-X ou Si-P/Sn-X sont connues depuis plusieurs années⁸ (et réf. citées) et mises en oeuvre toutes les fois que les réactions plus classiques de création des liaisons germanium-phosphore ou étain-phosphore ne sont pas utilisables, ou présentent quelques difficultés.

Elles ont lieu selon le schéma général:

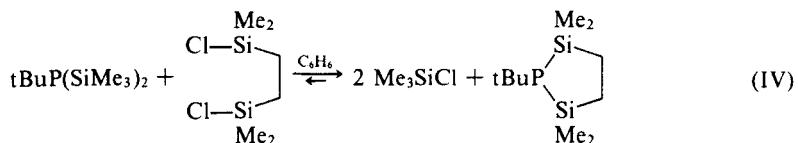


L'action d'un bis(diméthylsila)-2,5 phospholanne sur les dichlorures digermaniés et distanniques décrits plus haut, conduit aux digerma- et distanna-2,5 phospholannes correspondants:



Ces réactions d'échange présentent l'avantage sur les réactions classiques de préparation d'être infiniment plus rapides et quasi quantitatives.

Une réaction d'échange du type Si-P/Si-X entre la tert-butyl bis(triméthylsilyl)-phosphine et le bis(diméthylchlorosilyl)-1,2 éthane effectuée au sein du benzène conduit au bis(diméthylsila)-2,5 tert-butyl-1 phospholanne:

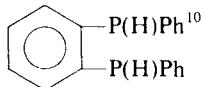


Le triméthylchlorosilane est distillé, en même temps que le solvant, au fur et à mesure de sa formation.

Métalla-2 diphospholannes-1,3

La synthèse des métalla-2 diphospholannes-1,3 par action d'un chlorure organométallique sur le dérivé lithié d'une phosphine nécessite la préparation de β -diphosphines secondaires.

Le bis(phénylphosphino)-1,2 éthane $\text{Ph}(\text{H})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}^9$ et l'ortho bis(phénylphosphino)benzène



ont été synthétisés par des méthodes connues.

Les dérivés lithiés correspondants sont normalement obtenus par action du butyllithium sur la diphosphine au sein du tétrahydrofurane:

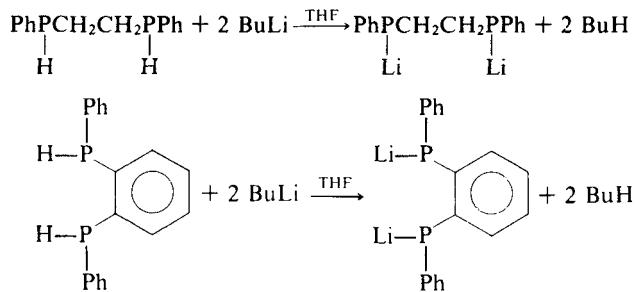
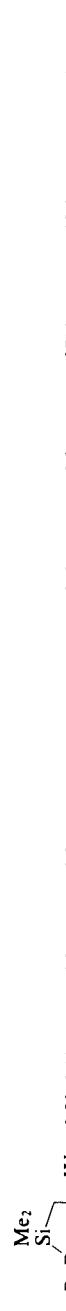


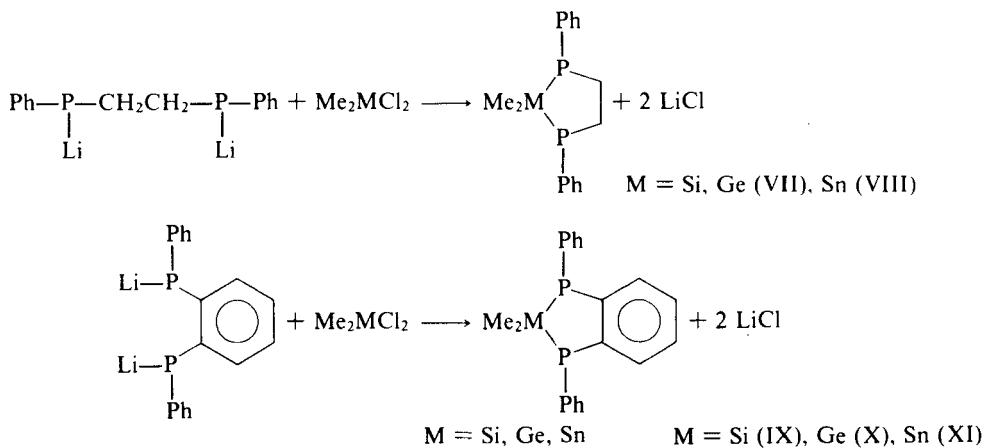
TABLEAU I

Caractéristiques de RMN des dimétalla-2,5 phospholannes

Dimétalla-2,5 phospholannes	Me	$^1\text{J}(\text{P}-\text{Me})$	RMN ^1H (solvant C_6D_6^* ou toluène D_6^* ; $\delta \cdot \text{ppm}$ J-H ₂); t°: 25°C $^3\text{J}(\text{P}-\text{Me}')$ CH ₂	$^3\text{J}(\text{P}-\text{CH}_2)$	tBu	$^3\text{J}(\text{P}-\text{C}-\text{Me})$	RMN ^{31}P (δ · ppm)*				
	I	0.24(d)*	5.2	0.24(d)	5.2	1.02(d)	2.4	—	—	—	—170.5
	II	0.26(d)*	1.8	0.38(d)	6.0	1.25-1.37 (m)	—	—	—	—	—171.0
	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—190.0
	IV	0.29(d)**	4.8	0.29(d)	4.8	0.30(d)	3.2	1.27(d)	13.0	—	—131.2
	V	0.27(d)**	6.25	0.52(d)	1.5	0.80-1.09 (m)	—	1.17(d)	12.2	—	—127.0
	VI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—161.0

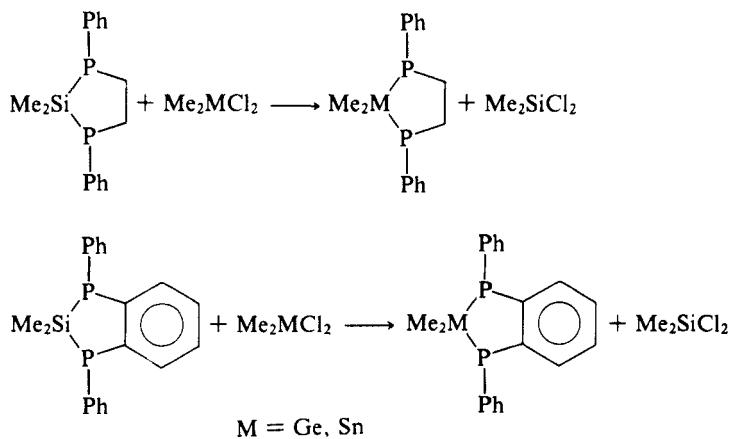
Me: méthyle trans/doublet du phosphore. Me': méthyle cis

L'addition des diméthylchlorosilane, -germane ou -stannane, à grande dilution dans l'éther ou le pentane, conduit ensuite aux métalla-2 diphospholannes-1,3 avec des rendements supérieurs à 60%:



Il convient de signaler que parallèlement à nos travaux, Issleib *et coll.* ont publié la préparation du diméthylsila-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3, du diéthylgerma-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 et, par une méthode légèrement différente, des diéthyl- et dibutylstanna-2 diphenyl-1,3 diphospholannes-1,3.¹¹

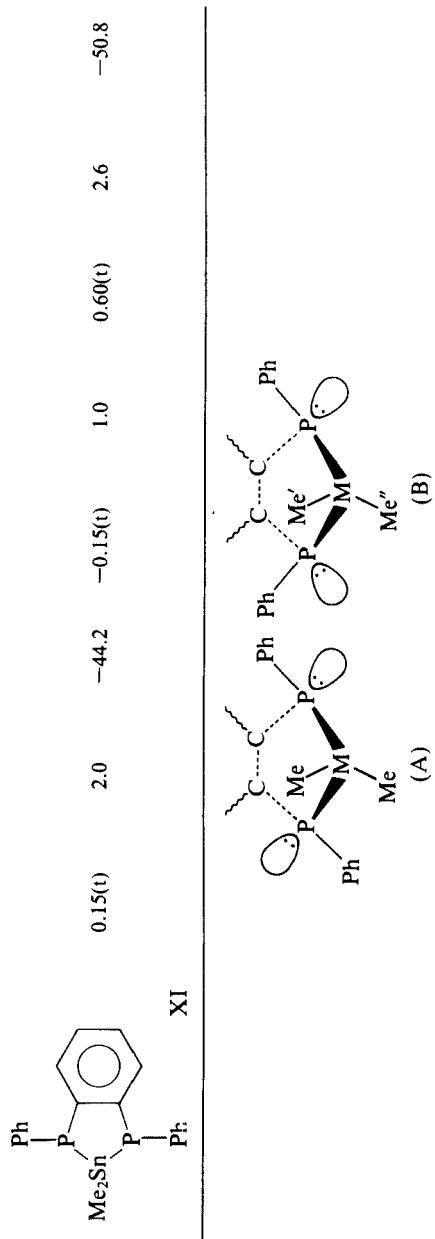
Comme dans le cas des dimétalla-2,5 phospholannes, les réactions d'échange Si-P/Ge-Cl ou Si-P/Sn-Cl constituent d'excellentes méthodes de préparation des métalla-2 diphospholannes-1,3. Nous avons ainsi par cette voie obtenu les diméthylgerma-2 et les diméthylstanna-2 diphospholannes-1,3 à partir du diméthylsila-2 diphospholanne-1,3 et des diméthyldichlorogermane et diméthyldichlorostannane respectivement:



Comme toutes les réactions d'échanges de ce type, les rendements sont quasi-quantitatifs.

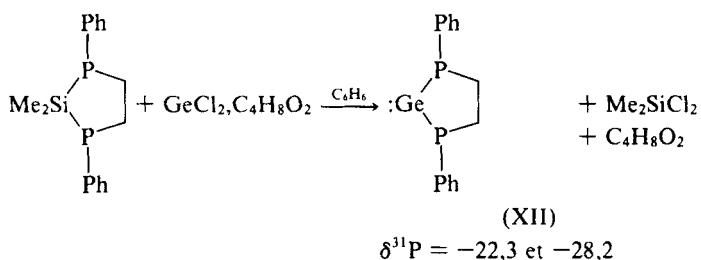
TABLEAU II
Caractéristiques de RMN des métalla-2 diphospholannes-1,3

	RMN^1H (A) Me	RMN^1H (B) $^3\text{J}(\text{P}-\text{Me})$	$\delta^{31}\text{P}$ réf. ext. H_3PO_4	RMN^1H (solvant C_6D_6 ; $\delta \cdot \text{ppm}$ J / Hz) $^3\text{J}(\text{P}-\text{Me}')$	$\delta^{31}\text{P}$ réf. ext. H_3PO_4
Metalla-2- diphospholanes-1,3	0.33(t)	3.9	-71.3	-0.075(t)	1.25
Ph				0.70(t)	5.75
VII					-63.7
Ph					
Ph					
Ph					
VIII					
Ph					
Ph					
Ph					
VIII					
Ph					
Ph					
Ph					
IX					
Ph					
Ph					
X					
Ph					
Ph					
Ph					

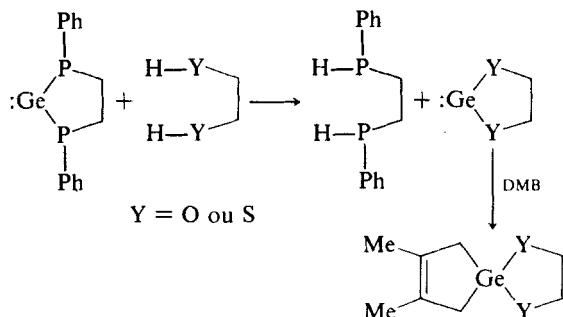


Germylène germanium (II)-2 diphospholanne-1,3

Nous avons préparé le premier germylène diphosphoré stable par réaction d'échange. Le complexe dichlorogermylène-dioxane réagit instantanément au sein du benzène sur le diméthylsila-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 avec formation quantitative de diméthylchlorosilane, de dioxane et du germylène diphosphoré attendu:



La formation du germylène dans cette réaction a été mise en évidence sans ambiguïté, à la fois par une analyse spectrale et par réaction chimique. En effet, l'action de l'éthylène glycol ou de l'éthane dithiol conduit facilement aux germylènes dioxygénés ou disoufrés correspondants. Ces germylènes dioxygénés ou disoufrés ont été caractérisés par leur produit de cycloaddition sur diméthyl-2,3 butadiène:



Les germylènes cycliques dioxygénés et disoufrés ainsi que leurs dérivés de cycloaddition sur diméthyl-2,3 butadiène ont été également préparés par d'autres voies dans notre laboratoire.^{12,13}

Métalla-3 diphospholannes-1,2

Les sila-3 ou germa-3 diphospholannes-1,2 ont pu être obtenus avec de bons rendements par insertion de phénylphosphinidène dans la liaison silicium (ou germanium)-phosphore de sila-2 (ou germa-2) phosphétannes:

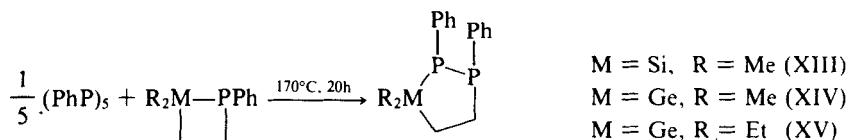
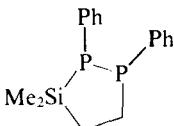
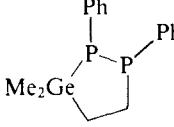
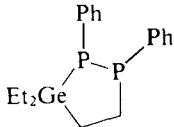


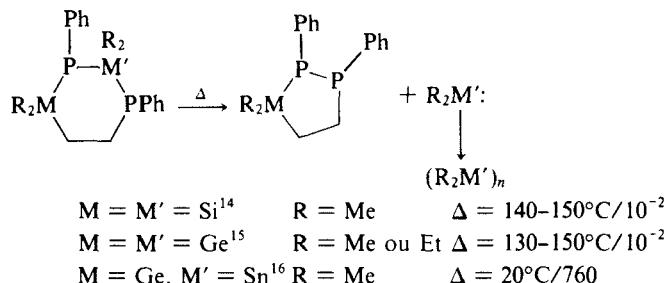
TABLEAU III

Caractéristiques de RMN des métalla-3 diphospholannes-1,2

Métalla-3 diphospholannes-1,2	RMN ^1H (solvant $\text{C}_6\text{D}_6 \cdot \delta \cdot \text{ppm J} \cdot \text{Hz}$)	RMN ^{31}P réf. ext. H_3PO_4			
	Me $^3\text{J}(\text{P}-\text{Me})$	Me' $^3\text{J}(\text{P}-\text{Me}')$	P—C	P—M $^1\text{J}(\text{P}-\text{P})$	
	-0.18(d)	2.0	0.15(d)	8.2	-0.35(d) -105.0(d) 253.1
	-0.02(d)	2.0	0.29(d)	6.0	3.5(d) -101.2(d) 270.9
	-	-	-	-	1.5(d) -103.7(d) 270.6

Me: méthyle trans/doublet du phosphore en α , Me': méthyle cis.

La décomposition thermique des dimétalla-2,4 diphosphorinannes-1,3 permet également d'accéder aux métalla-3 diphospholannes-1,2, par perte d'une entité carbenoïde $\text{R}_2\text{M}'$: ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$):



Ces réactions sont univoques et quantitatives.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été effectuées en atmosphère d'argon et au sein de solvants absolus. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur spectromètres VARIAN EM 360 A à 60 MHz (^1H) ou BRUKER WH 90 à 36.4 MHz (^{31}P); les déplacements chimiques sont comptés positifs vers les champs faibles par rapport au TMS ou à H_3PO_4 à 85%. Les analyses centésimales ont été faites au centre de microanalyse du CNRS à Vernaison (69) France. Les analyses du phosphore parfois variables en présence de silicium, de germanium ou d'étain n'ont pas été rapportées.

Bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne (I)

Le dilithien PhPLi est préparé par addition de 16.25 g (147.6 mmoles) de phényl phosphine PhPH₂, en solution dans 50 ml de tétrahydrofurane, à 250 ml d'une solution 1.20 N de butyllithium (300 mmoles) dans l'éther. Le mélange réactionnel est ensuite porté au reflux des solvants pendant 4 heures.

Le bis(diméthylchlorosilyl)-1,2 éthane (31.77 g; 147.6 mmoles) en solution dans 600 ml de pentane, est ajouté très lentement et sous agitation au dilithien préparé précédemment. Le mélange est ensuite chauffé au reflux des solvants pendant 4 heures. La solution est alors centrifugée, puis concentrée et le bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne est isolé par distillation: 22.34 g (Rdt 60%).

Eb_{0,6}: 92°C

Analyse: C₁₂H₂₁PSi₂: Calc % C: 57.09 H: 8.39
Tr C: 56.86 H: 8.41

Bis(diméthylsila)-2,5 tert-butyl-1 phospholanne (IV)

Cet hétérocycle est préparé par une réaction d'échange réalisée à partir de 4.0 g (17.1 mmoles) de bis(triméthylsilyl)tert-butylphosphine et de 3.67 g (17.1 mmoles) de bis(diméthylchlorosilyl)-1,2 éthane au sein du benzène anhydre. Une réaction d'équilibre entre produits et réactifs s'établit à la température ambiante. Une distillation lente permet d'éliminer le benzène et le triméthylchlorosilane au fur et à mesure de sa formation. Le fractionnement sous vide du résidu conduit ensuite à un liquide incolore identifié au bis(diméthylsila)-2,5 tert-butyl-1 phospholanne attendu (3.0 g, Rdt 76%).

Eb_{0,2}: 54°C

Analyse: C₁₀H₂₅PSi₂: Calc % C: 51.66 H: 10.84
Tr C: 51.43 H: 10.78

Synthèse du bis(diméthylchlorogermyl)-1,2 éthane Me₂Ge(Cl)CH₂CH₂Ge(Cl)Me₂

Un mélange de 11.33 g (81.5 mmoles) de diméthylchlorogerme Me₂GeHCl, de 1.10 g (42.3 mmoles) d'acétylène et de 50 mg d'azobisisobutyronitrile est chauffé à 80°C pendant 10 heures. La distillation fractionnée permet d'isoler 8.70 g de dichlorure digermanié (Rdt 70%).

Eb₇: 90°C

P.F: 74°C

RMN ¹H (solvant C₆H₆) δMe₂Ge: 0.40 (s) [12 H]δCH₂: 0.83 (s) [4 H]

Analyse: C₆H₁₆Cl₂Ge₂: Calc % C: 23.68 H: 5.30 Cl: 23.30
Tr C: 23.40 H: 5.21 Cl: 23.48

Bis(diméthylgerma)-2,5 phényl-1 phospholane (II)

Dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'homologue silicié, à partir de 2.71 g de phénylphosphine (24.6 mmoles) dans 20 ml de tétrahydrofurane, de 49.6 ml d'une solution 0.99 N de butyllithium (49.2 mmoles) dans l'éther et de 7.50 g (24.6 mmoles) de bis(diméthylchlorogermyl)-1,2 éthane dans 150 ml de pentane, on isole 4.37 g de bis(diméthylgerma)-2,5 phényl-1 phospholane: (Rdt 52%).

Eb_{0,7}: 103°C

Analyse: C₁₂H₂₁Ge₂P: Calc % C: 42.20 H: 6.20
Tr C: 41.90 H: 6.36

Cet hétérocycle a également été préparé par la réaction d'échange réalisée à partir de 3.10 g (12.3 mmoles) de bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne et de 3.75 g (12.3 mmoles) de bis(diméthylchlorogermyl)-1,2 éthane dans 10 ml de benzène. La réaction est instantanée et univoque. Nous obtenons par distillation 4.17 g de bis(diméthylgerma)-2,5 phényl-1 phospholanne identique au dérivé isolé précédemment (Rdt 89%).

Bis(diméthylgerma)-2,5 tert-butyl-1 phospholanne (V)

Ce produit est également obtenu par réaction d'échange à partir de 2.35 g (10.0 mmoles) de bis(triméthylsilyl)tert-butylphosphine et de 3.04 g (10.0 mmoles) de bis(diméthylchlorogermyl)-1,2 éthane au sein de 20 ml de benzène anhydre. La réaction est instantanée et univoque. Nous obtenons par distillation 2.74 g d'un liquide incolore légèrement visqueux identifié au produit attendu (Rdt 85%).

Eb_{0,2}: 67°C

Analyse: C₁₀H₂₅Ge₂P: Calc % C: 37.36 H: 7.83
Tr C: 37.33 H: 7.75

Synthèse du diméthylvinylphénylstannane: Me₂Sn(Ph)CH=CH₂

Le mélange obtenu après addition de 17.80 g (84.2 mmoles) de diméthylvinylchlorostannane Me₂Sn(Cl)CH=CH₂ à (126.0 mmoles) de bromure de phénymagnésium au sein du tétrahydrofurane est maintenu au reflux du solvant pendant 2 heures. Après hydrolyse et extraction à l'éther, la distillation fractionnée permet d'isoler 17.18 g d'un liquide incolore identifié à Me₂Sn(Ph)CH=CH₂ (Rdt 80%).

Eb_{1,2}: 95°C

RMN ¹H (solvant C₆D₆): δMe₂: 0.25 (s)
²J(¹¹⁹Sn—CH₃): 55.4 Hz
²J(¹¹⁷Sn—CH₃): 53.0 Hz

Analyse: C₁₀H₁₄Sn: Calc % C: 47.48 H: 5.57
Tr C: 47.46 H: 5.56

Synthèse du diméthylphénylstannane: Me₂Sn(H)Ph

A 6.78 g d'alanate de lithium (excès de 50%) en suspension dans 50 ml d'éther, sont ajoutés à 0°C 73.30 g (239.5 mmoles) de diméthylphénylbromostannane en solution dans 200 ml du même solvant. A la fin de l'addition, le mélange est maintenu un quart d'heure à 0°C puis 3 heures à la température ambiante. Après hydrolyse, extraction au pentane et séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, on isole par distillation 32.42 g de Me₂Sn(H)Ph (Rdt 60%).

Eb_{0,5}: 48°C

RMN ¹H (solvant C₆D₆): δMe₂: 0.20 (d) ³J(CH₃SnH): 2.3 Hz
δSnH: 5.36 (sept)
²J(¹¹⁹Sn—CH₃): 57.4 Hz
²J(¹¹⁷Sn—CH₃): 54.8 Hz

IR: νSn—H: 1837 cm⁻¹

Analyse: C₈H₁₂Sn: Calc % C: 42.35 H: 5.32
Tr C: 42.03 H: 5.13

Synthèse du bis(diméthylphénylstannylyl)-1,2 éthane Me₂(Ph)SnCH₂CH₂Sn(Ph)Me₂

Un mélange de 9.32 g (36.8 mmoles) de diméthylvinylphénylstannane Me₂Sn(Ph)CH=CH₂, de 8.37 g (36.9 mmoles) de diméthylphénylstannane Me₂Sn(H)Ph et de 50 mg d'azobisisobutyronitrile est chauffé en tube scellé à 80°C pendant 12 heures. Après élimination des produits légers par distillation, on obtient 10.14 g d'un produit extrêmement visqueux identifié au bis(diméthylphénylstannylyl)-1,2 éthane (Rdt brut: 57%).

RMN ¹H (solvant CD₃COCD₃): δMe₂Sn: 0.20 (s) [12 H]
δCH₂: 1.23 (s) [4 H]
δPh: 7.00–7.50 (m) [10 H]
²J(¹¹⁹Sn—CH₃): 52.0 Hz
²J(¹¹⁷Sn—CH₃): 49.4 Hz

Synthèse du bis(diméthylchlorostannylyl)-1,2 éthane Me₂(Cl)SnCH₂CH₂Sn(Cl)Me₂

A 10.14 g (21.1 mmoles) du bis(diméthylphénylstannylyl)-1,2 éthane précédemment préparé est ajouté goutte à goutte 1.54 g (42.2 mmoles) d'une solution 5N d'acide chlorhydrique dans l'éther. On note une

réaction nettement exothermique (40°C) et l'apparition de cristaux blancs après refroidissement. Nous isolons par filtration 5.0 g de dichlorure distannique (Rdt 60%).

P.F.: 121°C

RMN ^1H (solvant C₆H₆): δMe₂Sn: 0.36 (s) [12 H] $^2\text{J}(\text{Me}_2\text{Sn}-\text{CH}_3)$: 55.0 Hz
δCH₂: 1.30 (s) [4 H] $^2\text{J}(\text{Me}_2\text{Sn}-\text{CH}_3)$: 53.2 Hz

Analyse: C₆H₁₆Cl₂Sn₂: Calc % C: 18.17 H: 4.06 Cl: 17.88
Tr C: 18.14 H: 4.05 Cl: 17.65

Bis(diméthylstanna)-2,5 phényl-1 phospholanne (III)

Le distannaphospholanne, peu stable, a dû être préparé exclusivement par réaction d'échange entre le bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne et le bis(diméthylchlorostannylyl)-1,2 éthane.

A 3.20 g (12.7 mmoles) de bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne, en solution dans 5 ml de benzène, est ajoutée goutte à goutte une quantité équimoléculaire d'une solution benzénique de bis(diméthylchlorostannylyl)-1,2 éthane. Une réaction nettement exothermique a lieu (50°C). L'addition terminée, le mélange prend une teinte jaune. Cette coloration évolue dans le temps vers le noir. Le produit se décompose par distillation. Le spectre de RMN ^{31}P immédiatement après mélange, montre la présence d'un signal à -190 ppm correspondant au déplacement chimique du produit attendu (cf. partie théorique).

Bis(diméthylstanna)-2,5 tert-butyl-1 phospholanne (VI)

Ce dérivé a été préparé par une réaction d'échange effectuée à partir de 1.26 g (5.4 mmoles) de bis(triméthylsilyl)tert-butylphosphine et de 2.13 g (5.4 mmoles) de bis(diméthylchlorostannylyl)-1,2 éthane au sein de 5 ml de benzène anhydre. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant une heure. Le solvant et le triméthylchlorosilane formé sont ensuite chassés sous pression réduite. Le spectre de RMN ^{31}P (solvant C₆D₆) du résidu présente un signal à -161.2 ppm, attribuable à l'hétérocycle attendu (cf. partie théorique).

Diméthylgerma-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 (VII)

Ce dérivé est obtenu par réaction d'échange à partir de 2.90 g (9.6 mmoles) de diméthylsila-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 et de 1.66 g (9.6 mmoles) de diméthylchlorogerme, au sein de 5 ml de benzène anhydre. La réaction est instantanée et univoque. Nous obtenons par distillation 2.82 g d'un liquide incolore qui cristallise dans le récepteur. Ce dérivé est identifié au diméthylgerma-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 (Rdt 85%).

E_b_{0,3}: 178-180°C

P.F.: 92-110°C (mélange des 2 diastéréoisomères)

Analyse: C₁₆H₂₀GeP₂: Calc % C: 55.40 H: 5.81
Tr C: 55.27 H: 5.68

Diméthylstanna-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 (VIII)

Ce produit s'obtient comme précédemment en faisant réagir 3.02 g (10.0 mmoles) de diméthylsila-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 avec 2.20 g (10.0 mmoles) de diméthylchlorostannane Me₂SnCl₂, au sein de 10 ml de tétrahydrofurane anhydre. Les cristaux blancs qui apparaissent après 20 mn d'agitation sont filtrés sous atmosphère inerte et recristallisés dans le benzène; nous isolons ainsi 2.16 g (Rdt 55%) de diméthylstanna-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3.

P.F.: 157-165°C (mélange des 2 diastéréoisomères)

Analyse: C₁₆H₂₀P₂Sn: Calc % C: 48.90 H: 5.13
Tr C: 48.70 H: 5.09

Diméthylsila-2 orthobenzo-4,5 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 (IX)

81 ml d'une solution 0.99 N de butyllithium dans l'éther (80.0 mmoles) sont ajoutés à 11.76 g (40.0 mmoles) d'ortho bis(phénylphosphino)benzène dans 30 ml de tétrahydrofurane. Après addition d'une

solution de diméthyldichlorosilane (5.16 g, 40.0 mmoles) dans 30 ml de pentane, nous distillons rapidement sur petite colonne de vigreux. Le produit obtenu se solidifie; il est recristallisé dans le pentane: 7.01 g (Rdt 50%).

P.F.: 65–70°C (mélange des 2 diastéréoisomères)

Analyse: C₂₀H₂₀P₂Si: Calc % C: 68.55 H: 5.75
Tr C: 68.20 H: 5.70

Diméthylgerma-2 orthobenzo-4,5 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 (X)

Il s'obtient avec un rendement de 70% par réaction d'échange, en quantité équimoléculaire, entre le di-phospholanne silicié correspondant (3.50 g, 10.0 mmoles) et le diméthyldichlorogermane (1.73 g, 10.0 mmoles).

P.F.: 96–101°C (mélange des 2 diastéréoisomères)

Analyse: C₂₀H₂₀GeP₂: Calc % C: 60.82 H: 5.10
Tr C: 60.56 H: 5.15

Diméthylstanna-2 orthobenzo-4,5 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 (XI)

Il s'obtient avec un rendement de 76% par réaction d'échange en quantité équimoléculaire entre le di-phospholanne silicié correspondant (3.20 g, 9.1 mmoles) et le diméthyldichlorostannane (2.01 g, 9.1 mmoles).

P.F.: 80–86°C (mélange des 2 diastéréoisomères)

Analyse: C₂₀H₂₀P₂Sn: Calc % C: 54.46 H: 4.57
Tr C: 54.22 H: 4.40

Germylène germanium(II)-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 (XII)

On fait réagir 1.55 g (5.1 mmoles) de diméthylsila-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3 en solution dans 5 ml de benzène anhydre avec 1.18 g (5.1 mmoles) de complexe GeCl₂/dioxane¹⁷ dissous dans 5 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel se colore en jaune. Une fois l'addition terminée, l'agitation est maintenue pendant 24 heures. Des cristaux jaunes abondants apparaissent. Les solvants, le tétrahydrofurane et le diméthyldichlorosilane, sont chassés sous vide. Le résidu jaune est repris par du toluène anhydre. La filtration sous atmosphère inerte conduit à 1.04 g (Rdt 64%) d'une poudre jaune correspondant au germylène germanium(II)-2 diphenyl-1,3 diphospholanne-1,3.

P.F.: 120–128°C (décomposition)

RMN (solvant CD₃COCD₃): δCH₂CH₂: 1.27 à 2.87 (m) [4 H]
δPh: 6.25 à 8.10 (m) [10 H]
³¹P: -22.3 et -28.2

Analyse: C₁₄H₁₄GeP₂: Calc % C: 53.07 H: 4.45
Tr C: 52.87 H: 4.38

Diméthylsila-3 diphenyl-1,2 diphospholanne-1,2 (XIII)

Un mélange de 0.97 g (5.0 mmoles) de diméthylsila-2 phényl-1 phosphétanne¹⁴, en solution dans 5 ml de benzène, et de 0.54 g (1.0 mmole) de pentaphénylcyclopentaphosphine est chauffé en tube scellé à 170°C pendant 20 heures. La distillation conduit ensuite à 0.94 g (Rdt 62%) de diméthylsila-3 diphenyl-1,2 diphospholanne-1,2.

E_b0,2: 140°C

Analyse: C₁₆H₂₀P₂Si: Calc % C: 63.55 H: 6.66
Tr C: 63.44 H: 6.45

Diméthylgerma-3 diphenyl-1,2 diphospholane-1,2 (XIV)

Cet hétérocycle est préparé selon la méthode décrite pour son homologue silicié à partir de 1.19 g (5.0 mmoles) de diméthylgerma-2 phényl-1 phosphétanne¹⁵ et de 0.54 g (1.0 mmole) de pentaphénylcyclopentaphosphine. La distillation permet d'isoler 1.14 g (Rdt 67%) du produit attendu.

E_b_{0,4}: 160°C

Analyse: C₁₆H₂₀GeP₂: Calc % C: 55.40 H: 5.81
Tr C: 55.28 H: 5.66

Diéthylgerma-3 diphenyl-1,2 diphospholane-1,2 (XV)

Ce dérivé a été isolé avec un rendement de 71% par une réaction identique à la précédente

E_b_{0,4}: 182°C

Analyse: C₁₈H₂₄GeP₂: Calc % C: 57.66 H: 6.45
Tr C: 58.06 H: 6.58

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoules, *C.R. Acad. Sci. (C)*, **274**, 225 (1974).
2. C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoules, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, **7**, 99 (1977).
3. C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoules, *Angew. Chem.*, **88**, 445 (1976) Int. Ed., **15**, 429 (1976).
4. a) C. Couret, J. Escudié, P. Rivière, J. Satgé et G. Redoules, *J. Organometal. Chem.*, **84**, 191 (1975).
b) J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. (C)*, **280**, 783 (1975).
c) C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoules, *J. Organometal. Chem.*, **94**, C35 (1975).
d) C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoules, *J. Organometal. Chem.*, **111**, 263 (1976).
e) C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoules, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **95**, 240 (1976).
f) J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **91**, 205 (1978).
g) C. Couret, J. P. Picard et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **141**, 35 (1977).
h) J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **98**, 461 (1979).
5. C. Couret, J. Satgé, J. Escudié et J. D. Andriamizaka, *J. Organometal. Chem.*, **132**, C5 (1977).
6. W. A. Piccoli, G. G. Haberland et R. L. Merker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1882 (1960).
7. M. Gielen et J. Topart, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **80**, 655 (1971).
8. a) S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, G. Davidson et L. A. Woodward, *J. Chem. Soc. A*, **8**, 1229 (1967).
b) J. E. Drake, N. Goddard et J. Simpson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **4**, 361 (1968).
c) C. Couret, J. Satgé et F. Couret, *Inorg. Chem.*, **11**, 2274 (1972).
d) H. Schumann et L. Rösch, *Chem. Ber.*, **107**, 854 (1974).
e) H. Schumann et W. W. du Mont, *Chem. Ber.*, **108**, 2261 (1975).
9. K. Issleib et H. Weichmann, *Chem. Ber.*, **101**, 2197 (1968).
10. F. G. Mann et A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1637 (1972).
11. K. Issleib et W. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **406**, 178 (1974); *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, **6**, 179 (1976).
12. J. Satgé et G. Dousse, *J. Organometal. Chem.*, **61**, C26 (1973).
13. G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1381 (1977).
14. C. Couret, J. Escudié, J. Satgé, J. D. Andriamizaka et B. Saint-Roch, *J. Organometal. Chem.*, **182**, 9 (1979).
15. J. Escudié, C. Couret, J. D. Andriamizaka et J. Satgé, Travaux non publiés.
16. C. Couret, J. D. Andriamizaka, J. Escudié et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **208**, C3 (1981).
17. J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, **56**, 1 (1973).