

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 II-METALLA-2 (OXA-, THIA- ou AZA-)-3 PHOSPHOLANNES

J. D. Andriamizaka^a; J. Escudié^a; C. Couret^a; J. Satgé^a

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

To cite this Article Andriamizaka, J. D. , Escudié, J. , Couret, C. and Satgé, J.(1982) 'METALLA IVb-PHOSPHOLANNES II-METALLA-2 (OXA-, THIA- ou AZA-)-3 PHOSPHOLANNES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 12: 3, 279 – 286

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208078960

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208078960>

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 II-METALLA-2 (OXA-, THIA- ou AZA-)-3 PHOSPHOLANNES

J. D. ANDRIAMIZAKA, J. ESCUDIÉ, C. COURET 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)

2-sila-, germa- or stanna- 3-(oxa-, thia- or aza-) phospholanes have been synthesized by reactions of dihalometalla-IVb compounds with dilithiated β -phosphorus alcohols, thiols or amines $\text{HYCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NMe}$). Germa- and stanna- heterocycles can also be obtained from germyl- or stannyldiamines and the same β -phosphorus alcohols, thiols or amines. 2-sila 3-(oxa- or thia-) phospholanes are of particular interest for their decomposition reaction leading to silanone $[\text{R}_2\text{Si}=\text{O}]$ or silathione $[\text{R}_2\text{Si}=\text{S}]$ and phosphirane.

Des sila-, germa- et stanna-2 (oxa-, thia- ou aza-)-3 phospholannes sont préparés par réactions entre des dihalogénures organométalliques et les dérivés dilithiés d'alcools, thiols ou amines β -phosphorés $\text{HYCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NMe}$). Les hétérocycles germaniés et stanniques peuvent aussi être obtenus à partir de germyl- ou stannyldiamines et des mêmes alcools, thiols ou amines β -phosphorés. Les sila-2 (oxa- ou thia-)-3 phospholannes présentent un intérêt particulier par leur mode de décomposition en silanone $[\text{R}_2\text{Si}=\text{O}]$ ou silathione $[\text{R}_2\text{Si}=\text{S}]$ et phosphirane.

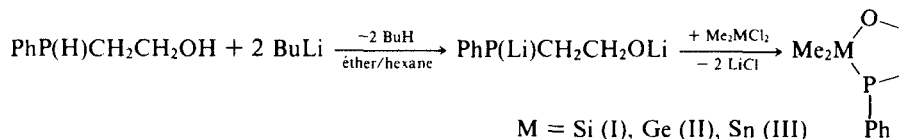
INTRODUCTION

Au cours de notre étude des phospholannes siliciés, germaniés et stanniques, nous avons décrit plusieurs hétérocycles de structure originale tels que les métalla-2 phospholannes,^{1,2} les dimétalla-2,5 phospholannes,^{3,4} les métalla-2 diphospholannes-1,3^{3,4} et les métalla-3 diphospholannes-1,2.⁴

Nous rapportons ici la synthèse et quelques aspects du comportement chimique de phospholannes d'un type nouveau: les métalla-2 (oxa-, thia ou aza-)-3 phospholannes.

RESULTATS ET DISCUSSION

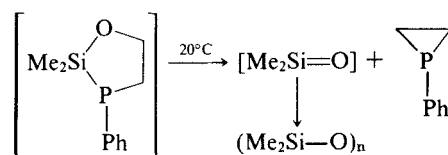
Les diméthylsila- (germa- et stanna-)-2 oxa-3 phospholannes ont été synthétisés par voie organolithienne à partir du phénylphosphino-2 éthanol:†



* Authors to whom all correspondence should be addressed.

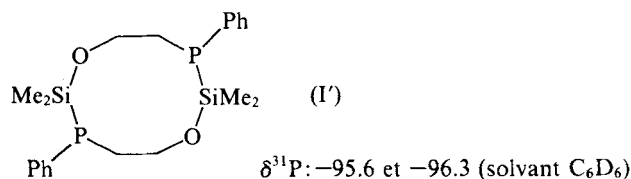
† préparé selon 5.

Le diméthylsila-2 oxa-3 phényl-1 phospholanne n'a pu toutefois être isolé sous sa forme monomère, peu stable à la température ambiante. En effet la cyclisation effectuée à 20°C conduit principalement à la diméthylsilanone et au phénylphosphirane, à côté de 20% de la forme dimère à 10 chaînons:



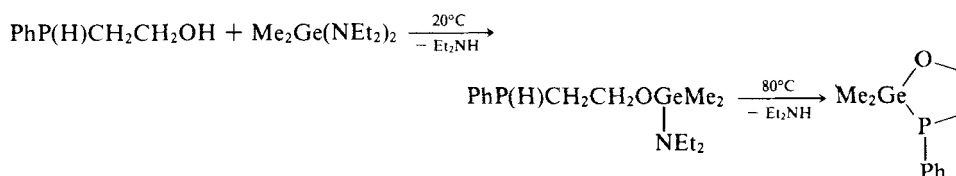
La diméthylsilanone donne essentiellement les polysiloxanes trimères et tétramères.

Par contre l'addition du diméthylchlorosilane au dilithien $\text{PhP}(\text{Li})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ à 0°C permet d'atteindre exclusivement la forme dimère parfaitement stable:



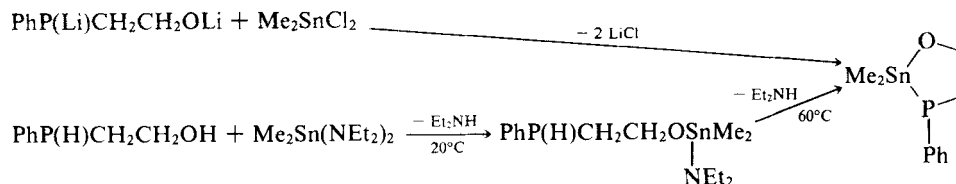
Il semble donc à la lueur de ces résultats expérimentaux qu'à basse température la réaction de dimérisation prédomine sur la réaction de décomposition.

Le diméthylgerma-2 oxa-3 phényl-1 phospholanne isologue a pu être obtenu à la fois par la voie précédente et par clivage des liaisons $\text{Ge}-\text{N}$ d'une germyldiamine par les groupements $\text{P}-\text{H}$ et $\text{O}-\text{H}$ du phénylphosphino-2 éthanol:

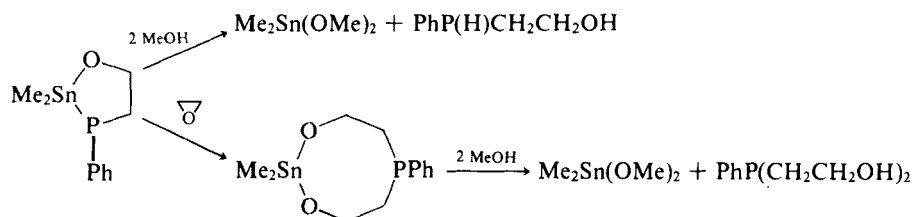


Le rendement de cette dernière synthèse est élevé ($\approx 90\%$). Il convient de signaler que le même germa-2 oxa-3 phospholanne a été isolé dans l'action de la diméthylgerma-2 phénylphosphimine $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{PPh}]$ sur l'oxyde d'éthylène.⁶

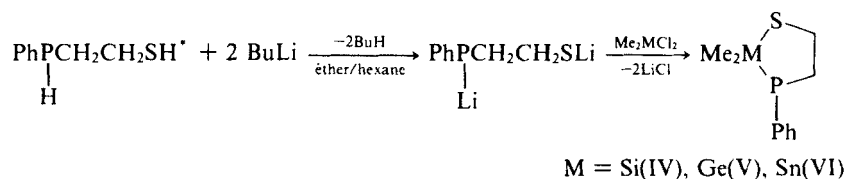
Les deux méthodes décrites précédemment ont permis également de préparer le diméthylstanna-2 oxa-3 phényl-1 phospholanne:



Comme de nombreux dérivés stanniques cycliques à liaison $\text{Sn}-\text{O}$, ce dérivé est très peu soluble dans les solvants organiques usuels; son analyse spectrale présentant de ce fait quelques difficultés, il a été caractérisé par action du méthanol et de l'oxyde d'éthylène:

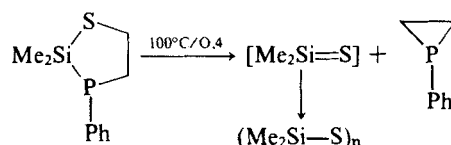


Les deux méthodes de synthèse décrites précédemment dans le cas des hétéro-cycles oxygénés ont également permis la préparation des métalla-2 thia-3 phospholannes.



Cette dernière synthèse constitue la seule voie d'accès au diméthylsila-2 thia-3 phényl-1 phospholanne; on note également la formation de 10% de la forme dimère.

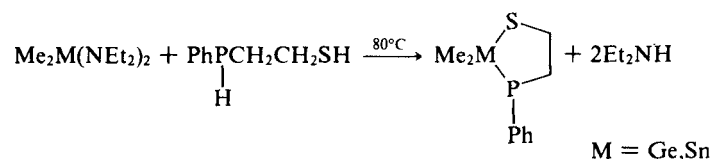
Lors de la distillation du mélange réactionnel, nous avons observé une décomposition partielle de l'hétérocycle avec formation de phényl-1 phosphirane et de diméthylsilathione:



La diméthylsilathione donne essentiellement les silathianes dimères et trimères $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{S})_n$ $n = 2, 3$.

L'addition du diméthylchlorosilane au dilithien, effectuée à 0°C, conduit à la formation d'environ 20% de monomère (cycle à 5 chaînons) et 80% de dimère (cycle à 10 chaînons) $(\text{IV}')\delta^{31}\text{P}$: -84.3 et -85.6 (solvant C_6D_6).

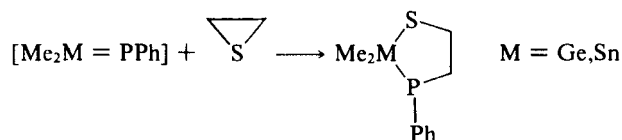
Les réactions de clivage des liaisons $\text{Ge}-\text{N}$ et $\text{Sn}-\text{N}$ de germyl- et stannyl-diamines par les groupements $\text{P}-\text{H}$ et $\text{S}-\text{H}$ du phénylphosphino-2 éthanethiol donnent facilement les germathia- et stannathiaphospholannes correspondants; ces réactions qui ont lieu avec d'excellents rendements ont été utilisées préférentiellement:



Signalons que les mêmes germa-2 et stanna-2 thia-3 phospholannes ont été isolés

* préparé selon 7.

et caractérisés dans l'action directe des diméthylgerma- et stannaphosphimines sur le thiirane:^{6,8}

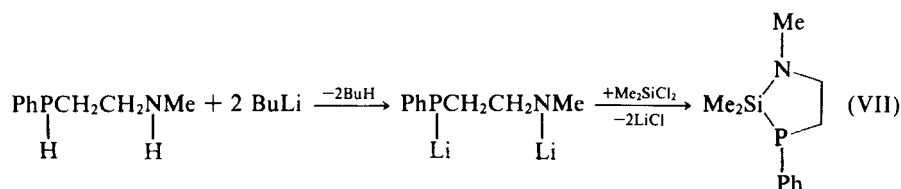


L'hétérocycle germanié, contrairement à son homologue silicié, est particulièrement stable et a pu être isolé par distillation fractionnée. Chauffé à 200°C pendant 36 heures, il ne subit aucune modification.

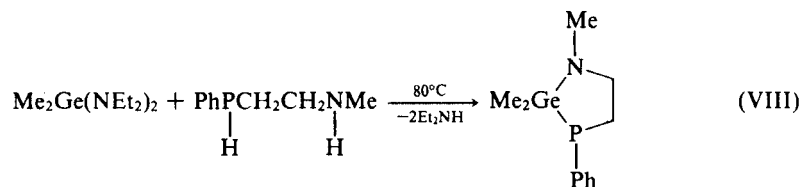
Par contre, le stanna-2 thia-3 phospholanne, placé dans les mêmes conditions, conduit à de nombreux dérivés de dégradation non identifiés ainsi qu'à la formation d'étain métallique.

La β -aminophosphine $\text{PhP(H)CH}_2\text{CH}_2\text{N(H)Me}$ a été synthétisée selon une méthode décrite dans la littérature pour le dérivé N-éthylé.⁹

Comme dans le cas des sila-2 oxa-3 ou thia-3 phospholannes, les sila-2 aza-3 phospholannes ne peuvent être obtenus que par voie organolithienne:



Par contre, la réaction de la même β -aminophosphine sur le diméthylbis(diéthyl-amino)germane constitue une excellente méthode d'accès au germa-2 aza-3 phospholanne isologue:



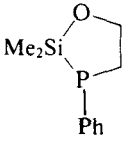
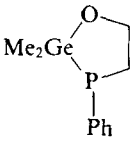
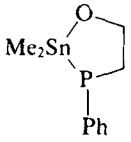
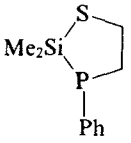
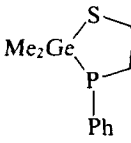
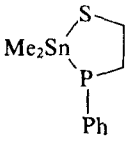
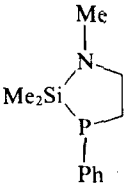
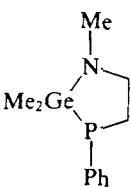
A l'inverse des hétérocycles précédents, les stanna-2 aza-3 phospholannes, très instables, n'ont pu être obtenus.

Les principales caractéristiques de RMN ^1H et ^{31}P des phospholannes synthétisés sont rassemblées dans le tableau.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été conduites en atmosphère d'argon et au sein de solvants absolus. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur spectromètres VARIAN EM 360 A (^1H) à 60 MHz et BRUKER WH 90 (^{31}P) à 36.4 MHz; les déplacements sont comptés positifs vers les champs faibles par rapport au TMS ou à H_3PO_4 à 85%. Les analyses centésimales ont été effectuées 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.

Caractéristiques de RMN des métalla-2 (oxa- ou thia- ou aza-) 3 phospholannes

Métalla-2 oxa-3 (thia-3), (aza-3) phospholannes	δ ·ppm δ Me	J·Hz $^3J(P-Me)$	solvant C ₆ D ₆	ref. int. TMS δ Me'	$^3J(P-Me')$	$\delta^{31}P$ ppm ref. ext. H ₃ PO ₄
 I			instable			—
 II	0.20(d)	1.20	0.57(d)	4.0		−101.8
 III			insoluble après cristallisation			−102.0 (solvant THF)
 IV	0.10(d)	1.5	0.48(d)	7.1		−79.1
 V	0.30(d)	1.4	0.64(d)	5.4		−73.2
 VI	0.16(d)	1.0	0.46(d)	2.2		−86.3
 VII	0.01(d)	1.55 (N—Me): 2.42(s)	0.39(d)	7.9		−93.7
 VIII	0.02(d)	1.6 (N—Me): 2.50(s)	0.45(d)	4.75		−87.5

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

Diméthylsila-2 oxa-3 phényl-1 phospholanne (I)

A 2.94 g (45.9 mmoles) de butyllithium (solution à 15% dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte 3.54 g (23.0 mmoles) de phénylphosphino-2 éthanol⁵ en solution dans 20 ml d'éther anhydre. La réaction est exothermique (35°C). Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 heures.

L'introduction lente de 2.96 g (23.0 mmoles) de diméthylchlorosilane, en solution dans un large excès d'éther (50 ml), au lithien ainsi préparé entraîne la formation abondante de chlorure de lithium qui est éliminé par centrifugation. Tous les solvants de la phase surnageante sont chassés sous pression réduite et remplacés par 5 ml de benzène anhydre. Le spectre de RMN ³¹P permet d'identifier le phénylphosphiranne¹⁰ à -236 ppm (80%) et à -95.6 et -96.3 ppm les diastéréoisomères de la forme dimère du cycle attendu (20%).

L'addition du diméthylchlorosilane effectuée à 0°C conduit exclusivement à la forme dimère stable I'; ce dérivé se présente sous la forme d'une huile visqueuse qui n'a pu être cristallisée:

Analyse: C₂₀H₃₀O₂P₂Si₂: Calc % C: 57.11 H: 7.19
Tr C: 56.78 H: 7.01

Cryométrie dans le benzène: 401 (Théor.: 420)

Diméthylgerma-2 oxa-3 phényl-1 phospholanne (II)

Un mélange constitué de 3.0 g (12.1 mmoles) de diméthyl bis(diéthylamino)germane Me₂Ge(NEt₂)₂ et de 1.87 g (12.1 mmoles) de phénylphosphino-2 éthanol PhP(H)CH₂CH₂OH est chauffé à 80°C en tube scellé pendant 12 heures. Après évaporation de la diéthylamine sous pression réduite, la distillation conduit à 2.67 g de II (Rdt 86%).

E_b0.4: 104°C

Analyse: C₁₀H₁₅GeOP Calc % C: 47.14 H: 5.93
Tr C: 47.08 H: 5.86

Cet hétérocycle a également été synthétisé par action du diméthylchlorogermane sur le dérivé dilithié PhP(Li)CH₂CH₂OLi (Rdt 73%).

Diméthylstanna-2 oxa-3 phényl-1 phospholanne (III)

A 1.82 g (11.8 mmoles) de phénylphosphino-2 éthanol, en solution dans 20 ml d'éther anhydre, sont ajoutés très lentement 3.47 g (11.8 mmoles) de diméthyl bis(diéthylamino)stannane, en solution dans 10 ml du même solvant. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 30 mn. Le précipité blanc formé, filtré sous courant d'argon, conduit à 2.67 g d'une poudre blanche identifiée à PhP(H)CH₂CH₂OSn(NEt₂)Me₂:

RMN (solvant C₆H₅CN) Me₂Sn: 0.10(s); NEt₂: 1.03(t) et 3.27(q)
³J(CH₂CH₃): 7.6 Hz; OCH₂: 3.3-4.3 (m)
PCH₂: 1.6-2.8 (m)

δ³¹P: -56.4(d) ¹J(PH): 209 Hz

Chauffé en tube scellé pendant 8 heures à 60°C au sein du benzène, ce dernier dérivé conduit à un produit limpide que les analyses spectrales permettent d'identifier au cycle attendu (cf. partie théorique).

L'addition d'un excès de pentane conduit à une poudre blanche insoluble dans tous les solvants organiques usuels:

P.f: 145-150°C

Analyse: C₁₀H₁₅OPSn Calc % C: 39.78 H: 5.34
Tr C: 38.99 H: 5.26

Le même hétérocycle a également été synthétisé par action du diméthylchlorostannane (3.0 g, 13.6 mmoles) sur le dérivé dilithié PhP(Li)CH₂CH₂OLi préparé à partir de 2.10 g (13.6 mmoles) de phénylphosphino-2 éthanol et de 1.74 g (27.2 mmoles) de butyllithium (solution à 15% dans l'hexane).

Diméthylsila-2 thia-3 phényl-1 phospholanne (IV)

A 2.63 g (41.1 mmoles) de butyllithium en solution à 15% dans l'hexane sont ajoutés très lentement 3.50 g (20.6 mmoles) de phénylphosphino-2 éthanethiol en solution dans 25 ml d'éther anhydre. La réaction

est nettement exothermique (40°C). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 3 heures. L'addition de 2.65 g (20.6 mmoles) de diméthylchlorosilane en solution dans 40 ml d'éther anhydre entraîne la formation d'un précipité blanc abondant de chlorure de lithium qui est éliminé par centrifugation. Après évaporation des solvants, la distillation fractionnée permet d'isoler à côté du phénylphosphirane (1.0 g, Rdt 36%) 1.50 g d'un produit blanc cristallisé identifié à IV:

Eb_{0.1}: 100°C P.F: 52°C

Analyse:	C ₁₀ H ₁₅ PSSi	Calc %	C: 53.07	H: 6.68	S: 14.14
	Tr		C: 52.86	H: 6.58	S: 14.10

L'addition du diméthylchlorosilane effectuée à 0°C conduit à la formation de 20% de monomère et de 80% de dimère (IV'); ce dernier dérivé se présente sous la forme d'une huile visqueuse qui n'a pu être cristallisée:

Analyse:	C ₂₀ H ₃₀ P ₂ S ₂ Si ₂	Calc %	C: 53.07	H: 6.68	S: 14.14
	Tr		C: 52.69	H: 6.43	S: 13.97

Cryométrie dans le benzène: 440 (Théor. 452)

Diméthylgerma-2 thia-3 phényl-1 phospholanne (V)

Un mélange constitué de 3.56 g (14.4 mmoles) de diméthyl bis(diéthylamino)germane et de 2.45 g (14.4 mmoles) de phénylphosphino-2 éthanethiol est chauffé en tube scellé à 80°C pendant 12 heures. La distillation conduit ensuite à 3.24 g de V (Rdt 83%):

Eb_{0.1}: 115°C P.F: 73°C

Analyse:	C ₁₀ H ₁₅ GePS	Calc %	C: 44.35	H: 5.58	S: 11.81
	Tr		C: 44.20	H: 5.51	S: 11.70

Diméthylstanna-2 thia-3 phényl-1 phospholanne (VI)

Un mélange de 1.98 g (6.7 mmoles) de diméthyl bis(diéthylamino)stannane et de 1.15 g (6.7 mmoles) de phénylphosphino-2 éthanethiol est chauffé à 80°C en tube scellé pendant 2 heures. Après refroidissement, il apparaît un produit cristallisé blanc qui filtré et recristallisé dans le benzène conduit à 1.78 g (Rdt 57%) de VI:

P.F: 80°C

Analyse:	C ₁₀ H ₁₅ PSSn	Calc %	C: 37.90	H: 4.77	S: 10.09
	Tr		C: 37.53	H: 4.44	S: 10.06

Synthèse du (N-méthylamino)-1 phénylphosphino-2 éthane

Le (N-méthylamino)-1 phénylphosphino-2 éthane a été préparé selon la méthode décrite pour le dérivé N-éthylé.⁹

PhP(H)CH₂CH₂N(H)Me: Eb_{0.2}: 75°C

RMN ¹ H (solvant C ₆ D ₆)	Me: 2.20 (s)	NH: 0.74 (s)	CH ₂ N: 1.60–2.10 (m)
	CH ₂ P: 2.30–2.80 (m)	PH: 4.20 (t,d)	¹ J(PH): 210 Hz
	³ J(CH ₂ PH): 6.6 Hz	Ph: 7.0–7.63 (m)	

RMN ³¹P (solvant C₆D₆): –60.0

Analyse:	C ₉ H ₁₄ NP	Calc %	C: 64.65	H: 8.44	N: 8.38	P: 18.52
	Tr		C: 64.52	H: 8.30	N: 8.17	P: 18.72

Diméthylsila-2 méthylaza-3 phényl-1 phospholanne (VII)

Le dilithien PhP(Li)CH₂CH₂N(Li)Me est obtenu par addition de 3.27 g (19.6 mmoles) de (N-méthylamino)-1 phénylphosphino-2 éthane, en solution dans 40 ml d'éther anhydre, à 2.50 g (39.1 mmoles) de butyllithium (solution à 15% dans l'hexane). Le mélange réactionnel est abandonné à la température ambiante sous agitation pendant 2 heures. L'addition lente de 2.53 g (19.6 mmoles) de diméthylchlorosilane, en solution dans 50 ml d'éther, à ce lithien provoque la formation abondante de chlorure de lithium. Après centrifugation, la distillation permet d'isoler 2.70 g (Rdt 62%) d'un liquide incolore identifié à VII:

Eb_{0.4}: 100°C

Analyse:	C ₁₁ H ₁₈ NPSi	Calc %	C: 59.16	H: 8.12	N: 6.27
	Tr		C: 59.10	H: 8.09	N: 6.36

Diméthylgerma-2 méthylaza-3 phényl-1 phospholanne (VIII)

Un mélange constitué de 2.64 g (10.7 mmoles) de diméthyl bis (diéthylamino)germane et de 1.79 g (10.7 mmoles) de (N-méthylamino)-1 phénylphosphino-2 éthane est chauffé en tube scellé à 80°C pendant 6 heures. La distillation fractionnée conduit ensuite à 2.04 g (Rdt 71%) d'un liquide incolore identifié à VIII:

Eb_{0.2} 94°C

Analyse:	C ₁₁ H ₁₈ GeNP	Calc %	C: 49.33	H: 6.77	N: 5.23
	Tr		C: 49.26	H: 6.69	N: 5.37

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, *C. R. Acad. Sci.*, **279** (C), 225 (1974).
2. C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, **7**, 99 (1977).
3. C. Couret, J. Satgé, J. Escudié et J. D. Andriamizaka, *J. Organometal. Chem.*, **132**, C5 (1977).
4. J. D. Andriamizaka, C. Couret, J. Escudié et J. Satgé, *Phosphorus and Sulfur* (voir mémoire précédent).
5. K. Issleib et H. R. Roloff, *Chem. Ber.*, **98**, 2091 (1965).
6. C. Couret, J. Satgé, J. D. Andriamizaka et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, **157**, C35 (1978).
7. K. Issleib et F. Ungvary, *Z. Naturforsch.*, **B 22**, 1238 (1967).
8. C. Couret, J. D. Andriamizaka, J. Escudié et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **208**, C3 (1981).
9. K. Issleib, R. Kümmel, H. Oehme et I. Meissner, *Chem. Ber.*, **101**, 3612 (1968).
10. S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyser, D. G. Rowsell et R. Tang, *Tetrahedron*, **25**, 1097 (1969).