

Preliminary communication

REACTIONS D'INSERTION D'ALDEHYDES DANS LA LIAISON GERMANIUM—PHOSPHORE DE GERMAPHOSPHOLANNES

C. COURET, J. ESCUDIE, J. SATGE et G. REDOULES

Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse-Cedex (France)

(Reçu le 26 mai 1975)

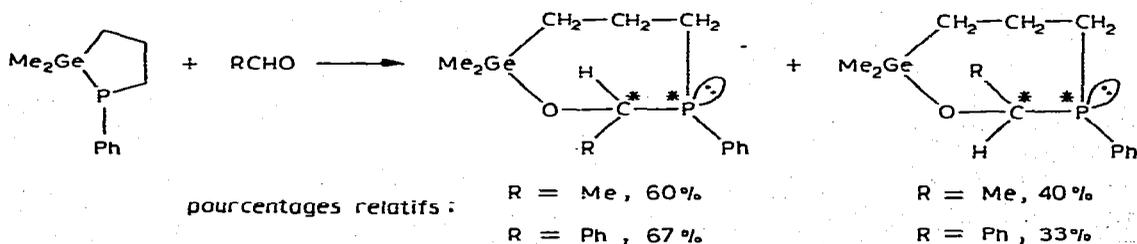
Summary

The 1,2-addition reactions of aldehydes with the germanium—phosphorus bond of germaphospholanes lead to diastereoisomeric germyoxyphosphepanes. An asymmetric induction of the chiral phosphorus atom is observed with preferential formation of sterically favoured diastereoisomers. This stereochemistry seems to derive from the four centered insertion concerted mechanism.

Nous avons décrit précédemment les insertions 1, 2 de réactifs insaturés tels que les aldéhydes et certains dérivés éthyléniques dans la liaison germanium—phosphore des germylphosphines $R_3GePR'_2$ [1, 2]. Il avait été proposé un mécanisme d'addition tétracentrique initié par l'attaque nucléophile du phosphore sur le carbone électrophile de l'insaturation.

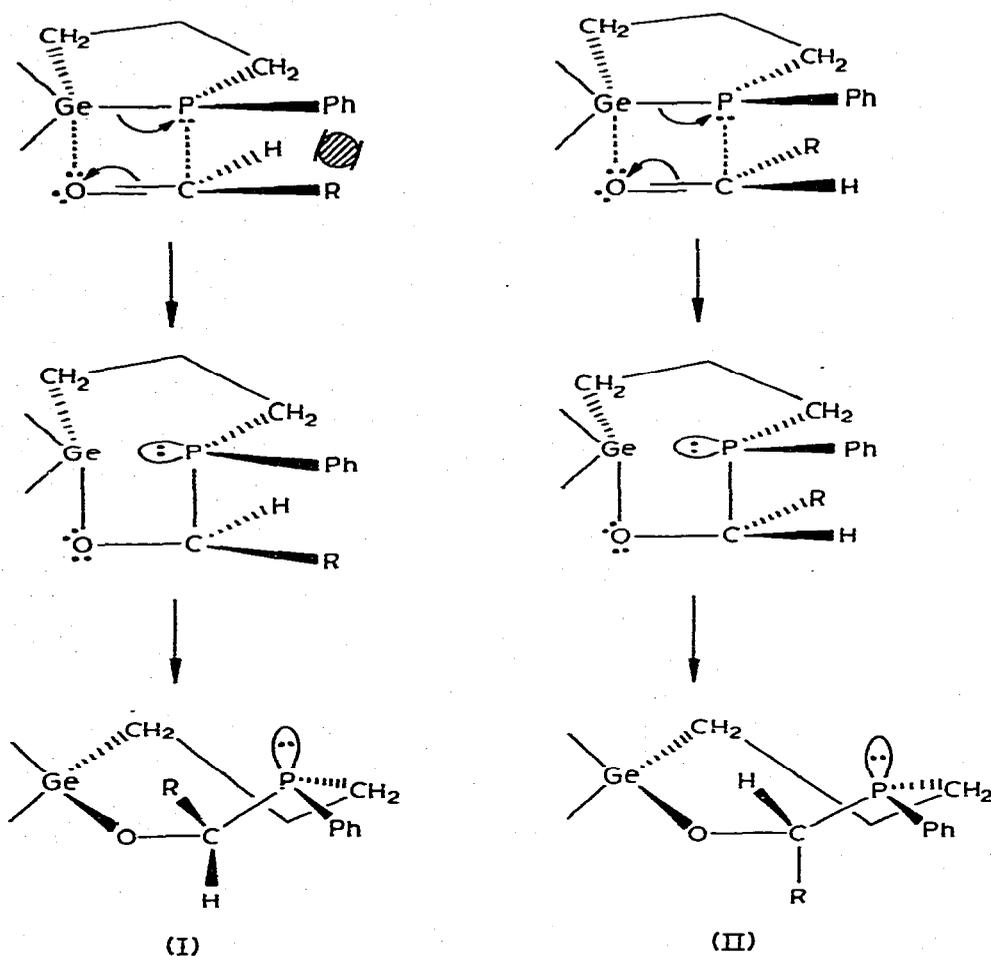
Nous avons observé des insertions 1, 2 du même type dans la liaison germanium—phosphore intracyclique des germaphospholanes; ces réactions conduisent à de nouveaux hétérocycles germaniés et phosphorés à 7 chaînons. L'étude de leur stéréochimie permet d'apporter un argument en faveur du mécanisme tétracentrique concerté proposé pour ce type de réactions d'insertion.

Les aldéhydes comme l'acétaldéhyde ou le benzaldéhyde s'additionnent aisément (réaction quasi-quantitative) sur la liaison germanium—phosphore du diméthylgerma-2 phényl-1 phospholanne avec formation de germyoxyphosphépanes diastéréoisomères.



Le mécanisme de ces réactions d'insertion dipolaires 1, 2 semble impliquer le passage par un état de transition tétracentrique consécutif à l'attaque nucléophile du phosphore sur le carbone positif du carbonyle et de l'oxygène sur le métal avec transfert électronique concerté.

L'induction asymétrique du phosphore chiral entraîne, à partir d'un mélange racémique de germaphospholanes, la formation de pourcentages nettement différents de diastéréoisomères d'insertion; le mécanisme proposé permet d'expliquer cette stéréochimie: l'addition du carbonyle de l'aldéhyde sur la liaison Ge-P du germaphospholane s'effectue de façon préférentielle par la face "ré" en raison de la gêne stérique entre le groupement R de l'aldéhyde et le phényle lié au phosphore; cette gêne stérique est comme attendu plus importante pour le benzaldéhyde (pourcentages relatifs 67/33) que pour l'acétaldéhyde (60/40).



SCHEMA 1

L'attaque nucléophile préalable du phosphore sur le dérivé carbonylé, avec passage par un intermédiaire bipolaire $\equiv \overset{\ominus}{\text{P}} - \overset{\oplus}{\text{C}} - \text{O}^-$, conduirait à un mélange équimoléculaire de diastéréoisomères. Le contrôle stérique de la réaction que nous

avons observé implique une coordination simultanée germanium—oxygène (cf. Schéma 1).

Les diastéréoisomères ont été caractérisés et leur pourcentage relatif a été évalué par RMN, à l'aide de la constante de couplage ${}^2J(\text{P-C-H})$ et du déplacement chimique du proton O—CH—P; les valeurs de J , qui dépendent de l'angle α que fait ce proton avec la direction du doublet libre du phosphore sont en bon accord avec la courbe ${}^2J(\text{P-C-H}) = f(\alpha)$ publiée par Gagnaire et coll. pour plusieurs hétérocycles phosphorés [3].

R = Me. (I): $\delta(\text{O-C-H}) 4.03 \times 10^{-6}$ (t,d), ${}^2J(\text{P-C-H}) 2$ Hz;

(II): $\delta(\text{O-C-H}) 4.24 \times 10^{-6}$ (t,d), ${}^2J(\text{P-C-H}) 6$ Hz.

R = Ph. (I): $\delta(\text{O-C-H}) 4.17 \times 10^{-6}$ (d); ${}^2J(\text{P-C-H}) 4$ Hz;

(II): $\delta(\text{O-C-H}) 5.04 \times 10^{-6}$ (d), ${}^2J(\text{P-C-H}) 12$ Hz.

Bibliographie

1 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 633.

2 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 83.

3 J.P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin et J.B. Robert, *Bull. Soc. Chim. France*, 1 (1969) 40.