

REACTIONS D'INSERTION DE GERMYLENES DANS LA LIAISON GERMANIUM—PHOSPHORE DE GERMYLPHOSPHINES ET DE GERMAPHOSPHOLANNES

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

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

(Reçu le 16 juillet 1974)

Summary

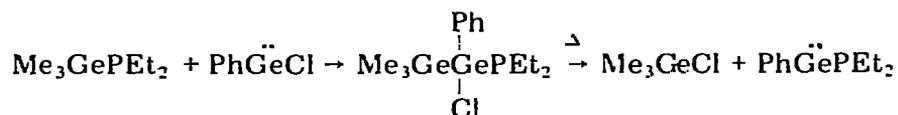
The mono- or di-halogenated germylenes (e.g. phenylchlorogermylene and difluorogermylene) insert into the germanium—phosphorus bond of germylphosphines to form phosphorylated digermanes. The phenylchlorogermylene adducts, which are stable at room temperature, lead by thermal α -elimination to phosphorylated germylenes. The addition of difluorogermylene to the diastereoisomers of 2-methylphenylgerma-1-phenylphospholane, which has chiral germanium and phosphorus atoms, showed that this non-stereospecific reaction proceeds by nucleophilic attack of phosphorus at the germanium atom of germylene, followed by rupture of the germanium—phosphorus bond and formation of a dipolar intermediate.

Résumé

Les germylènes mono- ou dihalogénés, tels que le phénylchlorogermylène et le difluorogermylène, s'insèrent dans la liaison germanium—phosphore des germylphosphines avec formation de digermanes phosphorés. Les adduits du phénylchlorogermylène, stables à la température ambiante, subissent thermiquement une réaction d' α -élimination conduisant à des germylènes phosphorés. L'addition du difluorogermylène sur les diastéréoisomères du méthylphénylgerma-2, phényl-1 phospholanne, à germanium et phosphore chiraux, a permis de préciser le mécanisme de l'insertion; cette réaction non stéréospécifique implique une attaque nucléophile initiale du phosphore sur l'atome de germanium du germylène suivie de la rupture de la liaison germanium—phosphore avec passage par un intermédiaire dipolaire.

Introduction

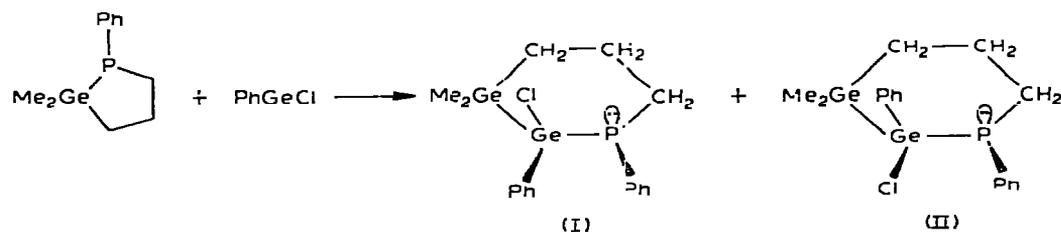
Nous avons décrit dans un récent mémoire [1] l'insertion du phénylchlorogermylène dans la liaison germanium—phosphore des germylphosphines linéaires $R_3GePR'_2$:



Nous présentons ici les réactions du phénylchlorogermylène et du difluorogermylène avec les germylphosphines acycliques et avec les germaphospholanes récemment décrits [2].

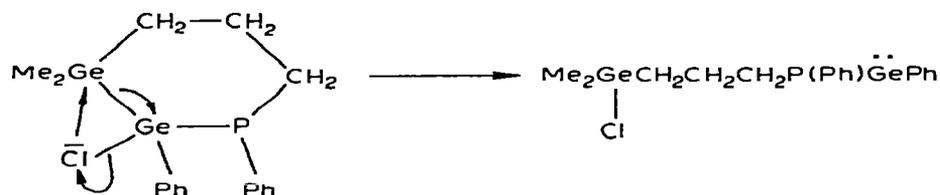
Résultats et discussion

Le phénylchlorogermylène $PhGeCl$ s'insère facilement au sein du benzène dans la liaison germanium—phosphore du diméthylgerma-2 phényl-1 phospholane et conduit à des digermanes phosphorés cycliques à 6 chaînons diastéréoisomères (I et II).

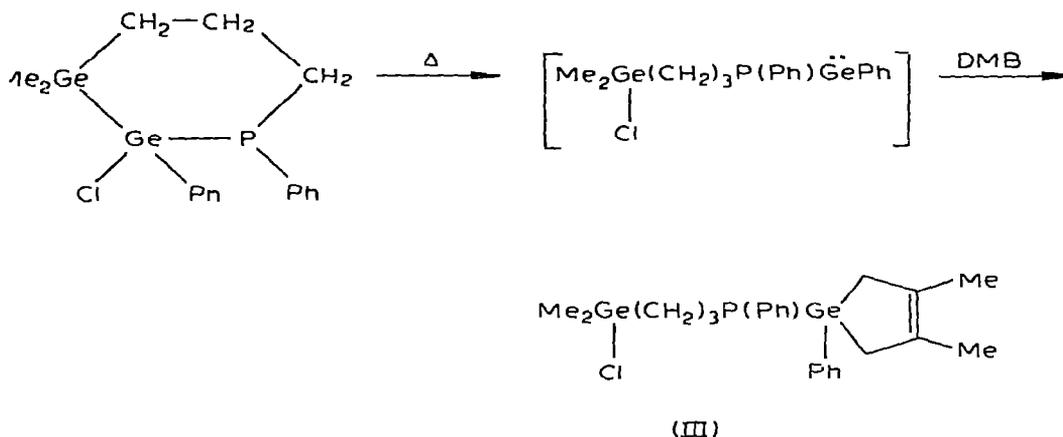


L'analyse de la réaction par RMN permet de noter la disparition totale des deux doublets méthyles caractéristiques du germaphospholane de départ [2] et l'apparition de nouveaux signaux $Me_2Ge<$ attribués aux digermaphosphannes d'insertion. Leur complexité interdit toutefois d'évaluer leur pourcentage relatif (cette complexité peut-être due à l'existence de diverses conformations des 2 diastéréoisomères).

La distillation sous 10^{-2} mm de mercure ne permet pas d'isoler les dérivés d'insertion. Il semble par analogie avec les germylphosphines acycliques [1] que l'adduit obtenu subisse thermiquement une réaction d' α -élimination et conduise à un germylène phosphoré :

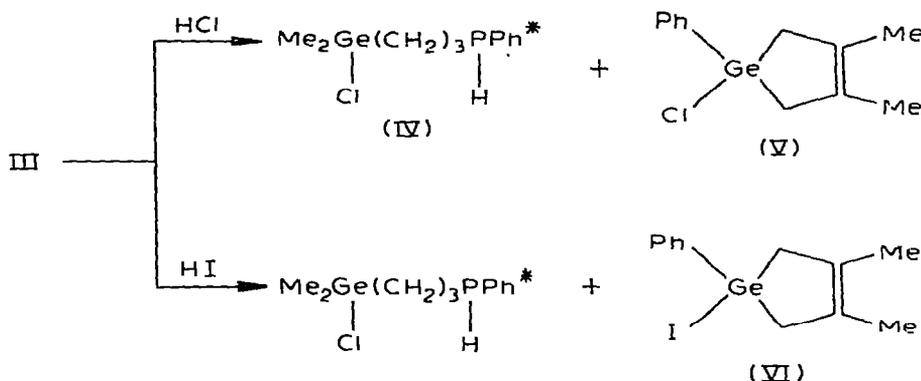


La formation intermédiaire de ce germylène a été mise en évidence après réaction de cycloaddition sur le diméthyl-2,3 butadiène.



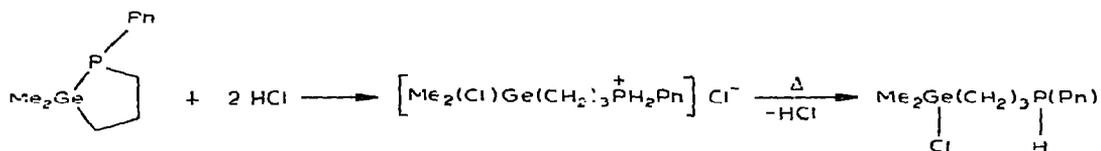
Cette nouvelle germylphosphine a été isolée par distillation et identifiée par spectrométrie de RMN, par analyse élémentaire et par voie chimique.

L'action des hydracides qui clivent la liaison germanium—phosphore et conduisent à des halogénogermacyclopentènes et à une phénylphosphine γ -germaniée constitue une preuve chimique de la formation de l'adduit de cycloaddition.

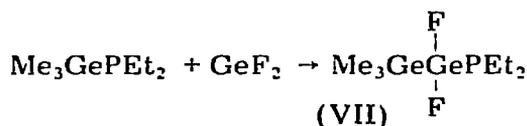


RMN (solvant C_6D_6): IV, $\delta(Me_2)$ 0.53×10^{-6} (s); V, $\delta(Me)$ 1.96×10^{-6} (s); VI, $\delta(Me)$ 2.27×10^{-6} (s). Les phénylchloro- et -iodogermacyclopentènes V et VI ont été identifiés à leurs références [3, 4].

* Ce dérivé est analogue à celui isolé dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le diméthylgerma-2 phényl-1 phospholane [5].



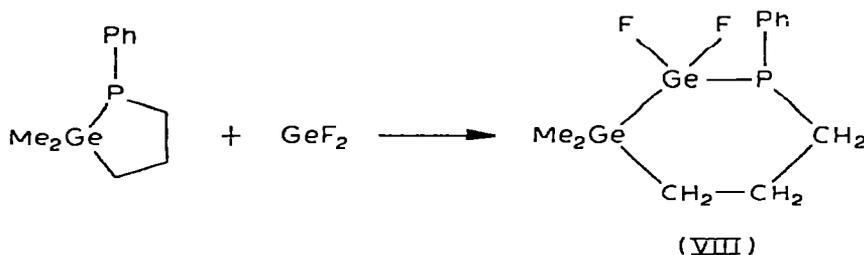
Le difluorogermylène réagit facilement, au sein du dioxanne, sur la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine, $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$, et conduit au digermane phosphoré et fluoré attendu (VII) (RMN (CD_3COCD_3 + dioxanne): $\delta(\text{Me}_3)$ 0.52×10^{-6} (s)).



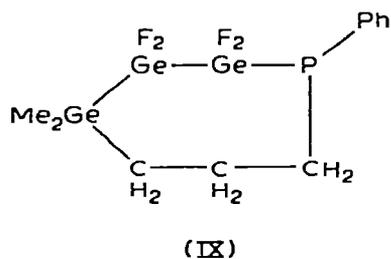
La distillation sous pression réduite (10^{-2} mm Hg) ne permet pas d'isoler le dérivé d'addition, celui-ci se décomposant très rapidement.

Nous n'avons cependant pas pu mettre en évidence, comme dans le cas des dérivés d'insertion du phénylchlorogermylène [1], une réaction d' α -élimination avec formation de Me_3GeF et du germylène FGePEt_2 .

L'addition du difluorogermylène au diméthylgerma-2 phényl-1 phospholanne conduit, à l'inverse de la réaction précédente, à un adduit stable, le difluorogerma-2 diméthylgerma-3 phényl-1 phosphanne, qui a été isolé avec un rendement de 83 %.



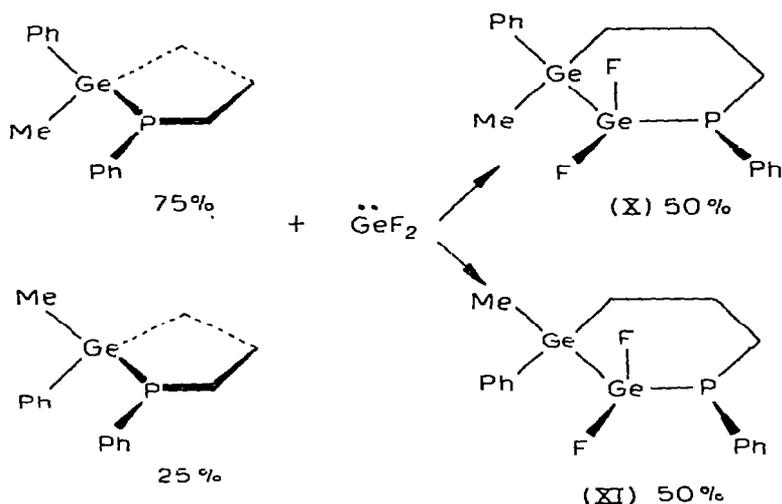
Il faut signaler également la formation, dans toutes les expériences, d'une quantité variable, du dérivé de diinsertion: le diméthylgerma-4 bis(difluorogerma)-2,3 phényl-1 phosphéanne IX (RMN (solvant dioxanne) : $\delta(\text{Me}_2)$ 0.63×10^{-6} (s) (6H); $\delta(\text{Ph})$ de 7.20 à 8.05×10^{-6} (m) (5H)).



Afin de déterminer le mécanisme de l'insertion des germylènes dans la liaison germanium-phosphore, nous avons étudié l'addition du difluorogermylène sur les diastéréoisomères du méthylphénylgerma-2 phényl-1 phospholanne $\text{Me}(\text{Ph})\text{Ge}^+(\text{CH}_2)_3\text{P}^-\text{Ph}$. Les pourcentages de chaque diastéréoisomère sont de 75 % pour le germaphospholanne dans lequel les 2 phényles sont en position "anti" et de 25 % pour le germaphospholanne dans lequel les deux phényles sont en position "syn" [2].

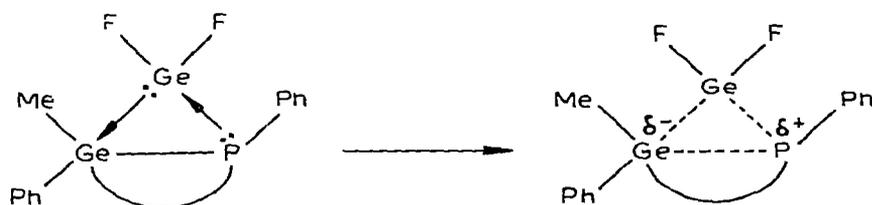
Après addition de la quantité stoechiométrique de difluorogermylène le

pourcentage des digermaphosphannes diastéréoisomères formés est identique (50/50):



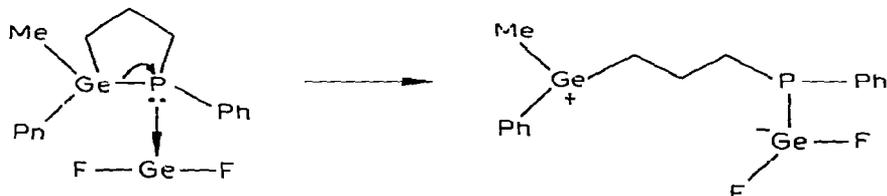
Deux mécanismes peuvent être envisagés:

(1) un mécanisme concerté à trois centres consécutif à l'attaque nucléophile du phosphore sur l'atome de germanium du germylène suivie de l'attaque nucléophile de ce dernier atome sur le germanium du germaphospholanne:



Un tel mécanisme serait analogue à celui proposé pour les réactions d'insertion des germylènes dans la liaison germanium-oxygène [6].

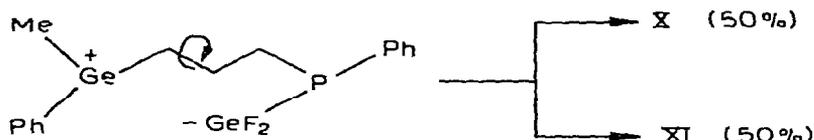
(2) une attaque nucléophile du phosphore sur l'atome de germanium du germylène suivie de la rupture de la liaison Ge-P:



Le premier mécanisme impliquerait que l'atome de germanium du germaphospholanne passe par un état d'hybridation sp^3d (bipyramide à base triangulaire) tandis que l'atome de phosphore serait tétraédrique (ion phosphonium). Si l'on considère que ces deux atomes vicinaux doivent également être liés au germanium du germylène, ce mécanisme à trois centres apparaît géométrique-

ment tout à fait improbable. La réaction serait en outre stéréospécifique.

Le deuxième mécanisme, attaque nucléophile du phosphore sur le germanium du germylène avec rupture de la liaison Ge—P et formation d'un intermédiaire dipolaire, semble donc le plus probable.



La libre rotation de l'intermédiaire réactionnel explique la non-stéréospécificité de la réaction et la formation des digermaphosphannes diastéréoisomères dans les mêmes proportions.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été réalisés sur appareil Varian A-60. Les déplacements chimiques vers les champs faibles sont donnés par rapport au TMS comme référence interne. Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur chromatographe Aérograph A-90-P, colonne SE 30 sur chromosorb gaz vecteur hélium.

Les analyses élémentaires ont été faites par le laboratoire de microanalyse du CNRS. Les analyses du phosphore n'ont pu être reportées car elle donnent parfois des résultats légèrement variables en présence de germanium.

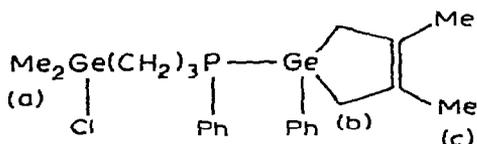
Addition du phénylchlorogermylène au diméthylgerma-2 phényl-1 phospholanne

Le phénylchlorogermylène a été préparé selon la méthode décrite par deux d'entre nous: action du méthanolate de sodium sur le phényldichlorogermane [7]. L'addition du phénylchlorogermylène à la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine a été signalée dans un mémoire précédent [1].

A 1.95 g (0.008 mole) de germaphospholanne sont ajoutés progressivement 3.84 cm³ d'une solution benzénique de phénylchlorogermylène à 2 moles par litre. L'addition provoque une légère élévation de température (30°)

Une analyse de RMN confirme la disparition du germaphospholanne de départ et la formation quasi-quantitative des diastéréoisomères I et II (RMN (solvant C₆H₆): δ (Me₂) de 0.18 à 0.50 × 10⁻⁶ (multiplet complexe)).

Au milieu réactionnel sont ajoutés, 1.90 g (0.023 mole) (excès 200 %) de diméthyl-2,3 butadiène; le mélange est alors mis en tube scellé et chauffé à 115° pendant 14 heures. La distillation fractionnée conduit ensuite à 1.79 g du dérivé III (Rdt. 45 %; Eb. 128-130°/4 × 10⁻² mm Hg; RMN (solvant CD₃COCD₃): δ_a 0.51 × 10⁻⁶ (s); δ_b 1.78 × 10⁻⁶ (s); δ_c 1.67 × 10⁻⁶ (s); Analyse trouvée C, 53.70; H, 6.45; Cl, 7.05. C₂₃H₃₂ClGe₂P calc.: C, 53.11; H, 6.20; Cl, 6.82 %.)



Addition du difluorogermylène GeF_2 aux germylphosphines

Le difluorogermylène a été préparé d'après la méthode de Muetterties et Castle [8] par action de l'acide fluorhydrique gazeux sur le germanium.

Action du difluorogermylène sur la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine, $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$

Le difluorogermylène: 1.27 g (0.011 mole) $\text{GeF}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, en solution dans le dioxanne (2.4 moles/litre), est ajouté lentement et à la température ambiante à 2.38 g (0.011 mole) de diéthyl(triméthylgermyl)phosphine.

La réaction est immédiate et on note une élévation de température du milieu réactionnel (37°).

Le milieu prend une teinte rouge brique. L'analyse de RMN (cf. partie théorique) montre l'apparition du dérivé d'insertion.

La distillation sous pression réduite (10^{-2} mm Hg) ne permet pas d'isoler le dérivé d'addition mais conduit à plusieurs produits de décomposition non identifiés.

Action du difluorogermylène sur le diméthylgerma-2 phényl-1 phospholanne

Le difluorogermylène: 0.66 g (0.006 mole), en solution dans le dioxanne (3 moles/litre), est ajouté lentement à la température ambiante à 1.52 g de germaphospholanne (0.006 mole). La réaction est immédiate et légèrement exothermique (35°).

Après concentration et distillation on isole 1.83 g du dérivé d'insertion VIII (Rdt. 83 %; Eb. $135^\circ/5 \times 10^{-2}$ mm; RMN (solvant CD_3COCD_3): $\delta(\text{Me}_2)$, 0.45×10^{-6} (s) (6H); $\delta((\text{CH}_2)_3)$ de 0.90 à 2.0×10^{-6} (m) (6H); $\delta(\text{Ph})$ de 7.20 à 8.05×10^{-6} (m) (5H). Analyse: trouvé C, 37.0; H, 4.4; F, 10.1. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{Ge}_2\text{P}$ calc.: C, 36.35; H, 4.72; F, 10.46%).

Bibliographie

- 1 P. Rivière, J. Satgé, G. Doussé, M. Rivière-Baudet et C. Couret, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 339.
- 2 C. Couret, J. Escudé, J. Satgé et G. Redoulès, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 279 (1974) 225
- 3 P. Rivière, Thèse Toulouse, 1971.
- 4 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 270 (1970) 237.
- 5 C. Couret, J. Escudé et J. Satgé, résultats non publiés.
- 6 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 7 M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 599.
- 8 E.L. Muetterties et J.E. Castle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18 (1971) 148.
- 9 J. Satgé, P. Rivière et A. Boy, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 278 (1974) 1309.