

RÉACTIVITÉ DES DIALCOYL(TRIALCOYLGERMYL)PHOSPHINES AVEC DIVERS DÉRIVÉS CARBONYLÉS

J. SATGÉ, C. COURET ET J. ESCUDIÉ

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, Toulouse (France)

(Reçu le 13 mai 1970)

SUMMARY

Aldehydes condense on the germanium-phosphorus bond of diethyl(triethylgermyl)phosphine with opening of the C=O double bond and formation of phosphorus alkoxygermanes of the structure $\equiv\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}-\text{P}=\text{}$. The insertion derivatives of chloral and bromal are unstable and decompose via a β -elimination process.

The addition of dialkylketones is far more difficult and only the ketones with a little hindered carbonyl group, such as cyclopentanone, or those activated by electron-attracting groups, such as hexafluoro-, hexachloroacetone, 1,1,3,3-tetrafluoro-1,3-dichloro- or 1,3,3-trifluoro-1,1,3-trichloropropanone lead to insertion derivatives which are not very stable [with the exception of $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$], which have been characterized by their transposition, decomposition, oxidation or hydrolysis products.

α -Ethylenic aldehydes and ketones such as crotonaldehyde, cinnamaldehyde and 2-cyclopentene-1-one give 1,4-dipolar additions on their conjugated system, with formation of phosphorus enoxygermanes; hydrolysis of these derivatives leads to γ -phosphorus aldehydes or ketones. An addition mechanism involving an ionic cleavage of the germanium-phosphorus bond is considered.

Ketenes insert in the germanium-phosphorus bond through an exclusive opening of the carbonyl group. Hydrolysis of the phosphorus enoxygermanes which are thus formed leads to " α -phosphoryl-ketones" which are also isolated by the action of germylphosphines on acid anhydrides.

RÉSUMÉ

Les aldéhydes se condensent sur la liaison germanium-phosphore de la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine avec ouverture de la double liaison C=O et formation d'alcoxygermanes phosphorés de structure $\equiv\text{Ge}-\text{O}-\text{CH}-\text{P}=\text{}$. Les dérivés d'insertion du chloral et du bromal sont instables et se décomposent par un processus de β -élimination.

L'addition des dialcoylcétones est beaucoup plus difficile et seules les cétones à groupement carbonyle peu encombré, comme la cyclopentanone, ou activé par des groupements attracteurs d'électrons, comme l'hexafluoro-, l'hexachloroacétone, la 1,1,3,3-tétrafluoro-1,3-dichloro- ou la 1,3,3-trifluoro-1,1,3-trichloropropanone conduisent à des dérivés d'insertion peu stables [sauf dans le cas de $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{O}$], qui ont

été caractérisés par leurs produits de transposition, décomposition, oxydation ou hydrolyse.

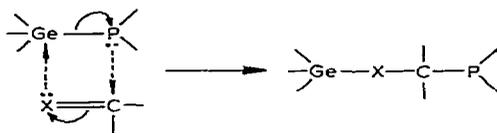
Les aldéhydes et cétones α -éthyléniques tels que le crotonaldéhyde, le cinnamaldéhyde et la 2-cyclopentène-1-one donnent des additions dipolaires-1,4 aux pôles de leur système conjugué, avec formation d'énoxygermanes phosphorés; l'hydrolyse de ces dérivés conduit aux aldéhydes ou cétones γ -phosphorés. Un mécanisme d'addition impliquant une rupture ionique de la liaison germanium-phosphore est proposé.

Les cétènes s'insèrent dans la liaison germanium-phosphore par ouverture exclusive du groupement carbonyle. L'hydrolyse des énoxygermanes phosphorés ainsi formés conduit aux " α -phosphorylcétones", que l'on isole également dans l'action des mêmes germylphosphines sur les anhydrides d'acide.

INTRODUCTION

Nous avons exposé en 1967 les premières réactions d'insertion de réactifs dipolarophiles insaturés sur la liaison germanium-phosphore des dialcoyl- et diphenyl(trialcoylgermyl)phosphines $R_3GePR'_2$ et R_3GePPh_2 ¹. Les réactions de CS_2 , $PhNCO$ et $PhNCS$ sont analogues à celles observées sur la liaison étain-phosphore des stannylphosphines^{2,3} ainsi que sur la liaison germanium-azote des germylamines⁴. De notables différences sont par contre notées, dans la réactivité des germylphosphines et des silylphosphines, vis à vis de CO_2 , $PhNCO$ et des cétènes⁵. Une interprétation de cette différence de réactivité sera donnée dans cet exposé.

Le mécanisme d'addition proposé pour ces réactions d'insertion dipolaires-1,2 correspond au passage par un état de transition tétracentrique avec attaque nucléophile du phosphore sur le carbone positif du substrat insaturé, suivie de l'attaque nucléophile de l'azote, de l'oxygène ou du soufre sur le métal, avec transfert électronique concerté.



($x = O, S, N$)

Les réactions d'insertion dipolaires-1,2 sur le groupement carbonyle des aldéhydes, cétones et cétènes relèvent du même mécanisme^{6,7}; par contre un mécanisme d'addition dipolaire-1,4 est envisagé dans l'addition des aldéhydes et cétones α -éthyléniques^{8,9}.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Action des aldéhydes

Les aldéhydes tels que le butanal ou le benzaldéhyde s'additionnent aisément sur la liaison germanium-phosphore de la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine avec

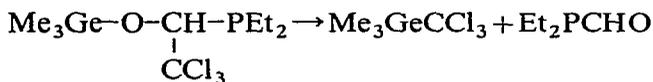
formation d'alcoxygermanes phosphorés $\text{Et}_3\text{Ge-OC(R)H-PEt}_2$ stables (rendement moyen 70%). Les spectres IR de ces dérivés d'insertion montrent les bandes $\nu(\text{Ge-O-C})$ à 1010 cm^{-1} [$\text{R} = -(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$] et 1005 cm^{-1} ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) qui disparaissent rapidement par hydrolyse. Le spectre de RMN du dérivé d'insertion du butanal présente, outre le massif des protons éthyloxy et propyles entre δ 0.7 et 1.85 ppm, le signal du proton $\equiv\text{Ge-O-CH-P=}$ sous la forme d'un multiplet complexe à δ 3.82. Le triplet dédoublé logiquement attendu n'est pas nettement observé, vraisemblablement à cause de l'asymétrie du carbone. Dans le spectre du dérivé d'insertion du benzaldéhyde $\text{Et}_3\text{Ge-OC(C}_6\text{H}_5\text{)H-PEt}_2$ par contre, le signal du même proton apparaît sous forme d'un doublet à δ 4.90; $J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P})$ 2.25 Hz.

Les réactions d'addition des aldéhydes halogénés tels que le chloral ou le bromal sur $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$ sont extrêmement exothermiques et l'addition progressive de l'aldéhyde doit se faire à très basse température pour contrôler la réaction. Dans ces réactions le dérivé d'insertion n'a jamais pu être isolé. Il se forme une quantité prépondérante d'halogénures de triméthylgermanium Me_3GeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

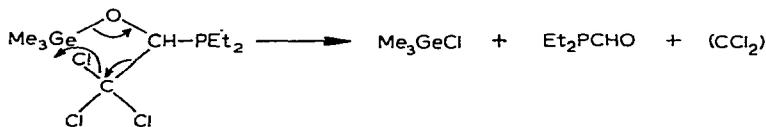
Dans le cas du chloral nous avons en outre caractérisé en CPV du (trichlorométhyl)triméthylgermane $\text{Me}_3\text{GeCCl}_3$. Le spectre de RMN du milieu réactionnel semble indiquer la formation de l'aldéhyde phosphoré Et_2PCHO $\delta(\text{CHO})$ 7.25 (d) $J(^{31}\text{P-C-}^1\text{H})$ 7 Hz. En outre le dichlorocarbène a été caractérisé en présence de cyclooctène par la formation du 9,9-dichlorobicyclo[6.1.0]nonane



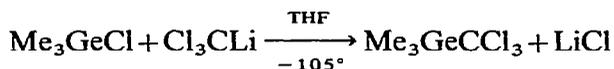
La formation de ces dérivés procède vraisemblablement suivant deux types de décomposition du dérivé d'insertion. Le premier serait analogue à la β -élimination signalée à partir des dérivés d'insertion du chloral sur les silylamines et stannylamines¹⁰ et avec les méthoxystannanes¹¹:



Le deuxième type de décomposition qui paraît être prépondérant (~95%) serait du type suivant:



Nous avons vérifié que le chlorure de triméthylgermanium et le dichlorocarbène ne proviennent pas de la décomposition de $\text{Me}_3\text{GeCCl}_3$, car ce dérivé préparé indépendamment par la méthode de Hoeg *et al.*¹².



s'est révélé assez stable thermiquement et également stable dans les conditions de

TABLEAU I

 DONNÉES DE RMN ^{19}F ET ^{31}P

Composé	$\delta(^{31}\text{P})^a$	$\delta(^{19}\text{F})^b$	$J(\text{P-F})$ (Hz)
$\text{Et}_3\text{Ge-O-C}(\text{CF}_3)_2\text{PEt}_2$		-3.80(d)	12.4
$\text{Et}_3\text{Ge-C}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Et}_2$	-16	-8.56(d)	25.3
$\text{Et}_3\text{Ge-O-C}(\text{CF}_3)_2\text{PPh}_2$		-4.03(d)	10.9
$\text{Et}_3\text{Ge-C}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Rh}_2$	-8	-9.02(d)	34.8

 a Référence H_3PO_4 . b Référence CF_3COOH .

constante $J(\text{P-F})$ beaucoup plus forte 25.3 Hz (ou 34.8 Hz).

Une structure de type (II) ne peut être envisagée car les constantes de couplage $J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$ à travers 4 liaisons ne sont pas de cet ordre ; elles seraient plutôt en accord avec un couplage P(IV)-F , à travers 3 liaisons [isomère (III)]. D'autre part, le spectre du mélange en RMN ^{31}P montre un signal caractéristique d'un composé du phosphore tétracoordonné ($\delta = -16$ ou $-8/\text{H}_3\text{PO}_4$). Le signal de l'isomère (I) à phosphore tricoordonné n'apparaît pas, vraisemblablement à cause de la faible concentration de cet isomère dans le mélange. Le spectre IR montre une bande intense vers 1190 cm^{-1} , qui malheureusement se superpose, dans cette région, aux vibrations C-F, et qui ne peut être attribuée de ce fait, de façon univoque, à la vibration PO. Les données RMN ^{19}F et ^{31}P , essentiellement, semblent indiquer la formation de l'isomère (III) qui pourrait résulter d'un réarrangement du type Arbuzov à partir de l'isomère (II) préalablement formé. Cependant la formation de l'isomère (II) est difficile à expliquer avec le mécanisme d'addition proposé, et l'on ne peut exclure la formation de l'isomère (III) par transposition de l'isomère (I). Les variations des conditions expérimentales : température, solvants (éther, benzène, THF), catalyseurs [ZnCl_2 , H_2PtCl_6 , Azobis(isobutyronitrile)] n'affectent pas la structure des isomères formés ni leurs pourcentages relatifs qui varient de 5 à 10% pour l'isomère (I) et de 90 à 95% pour l'isomère (III).

Ces résultats sont à rapprocher de ceux relevés par Abel et Sabherwal⁵ dans l'action de l'hexafluoroacétone sur $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$.

La condensation de l'hexachloroacétone est très exothermique et ne donne pas de dérivé d'insertion stable. A partir du milieu réactionnel rougeâtre qui se prend en masse, nous avons uniquement caractérisé le chlorure de triéthylgermanium. L'action de la 1,3,3-trifluoro-1,1,3-trichloro- ou de la 1,1,3,3-tétrafluoro-1,3-dichloropropanone sur $\text{Et}_3\text{GePEt}_2$ et $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$ aboutit aussi à des mélanges complexes dans lesquels seul R_3GeCl a été caractérisé.

Action des aldéhydes et cétones α -éthyléniques

L'addition des aldéhydes et cétones α -éthyléniques sur la liaison germanium-phosphore de la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine a été également étudiée. Nous pouvions nous attendre dans ce cas à l'addition sur la double liaison éthylénique activée (cf. addition de l'acrylonitrile¹) ou à l'addition sur le groupement carbonyle.

Nous avons, en fait, observé dans le cas du crotonaldéhyde et du cinnamal-déhyde une addition-1,4 aux pôles du système conjugué, avec formation des énoxygermanes sous leurs deux formes géométriques *cis* et *trans* :

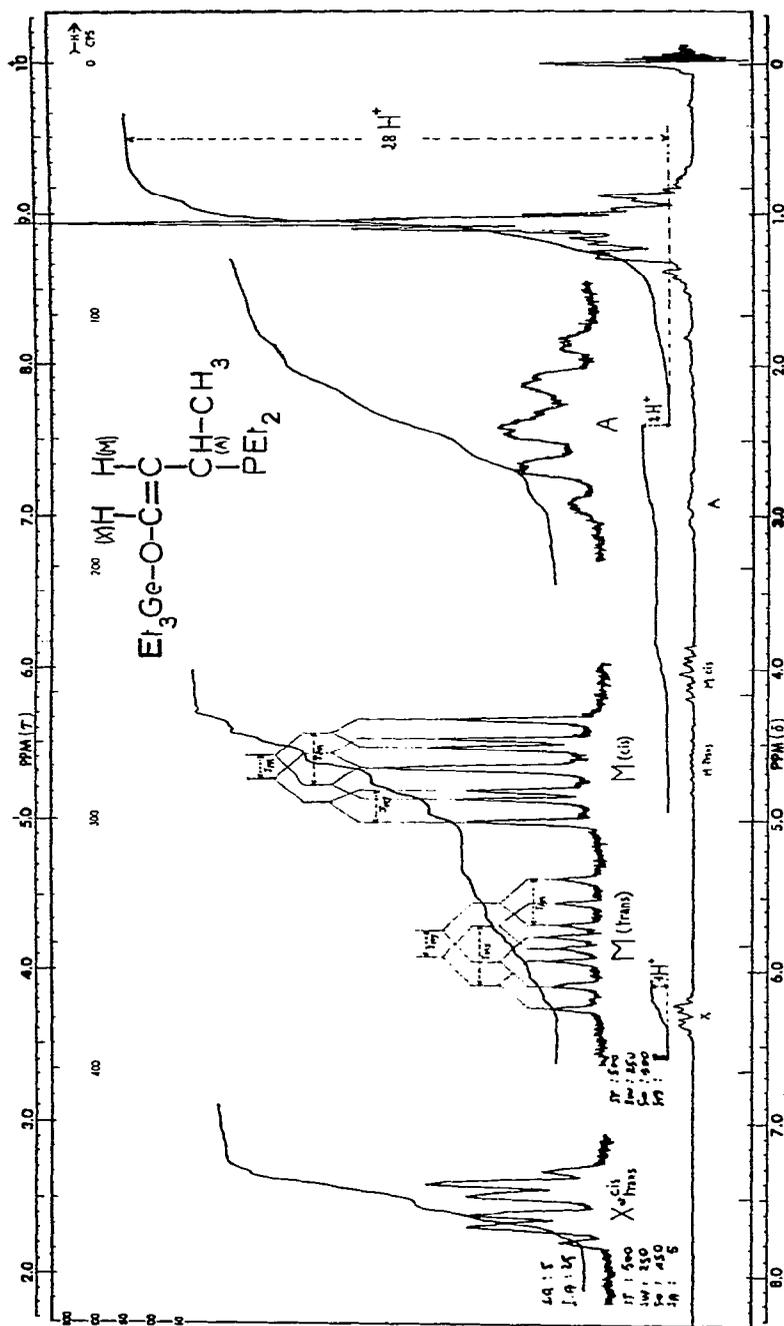
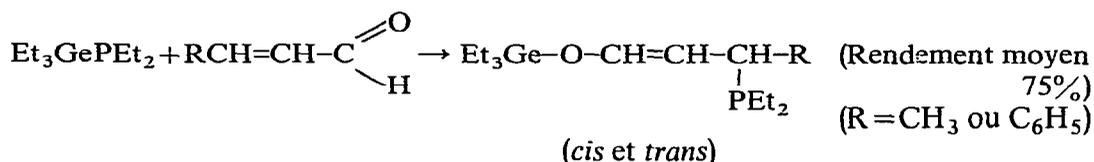
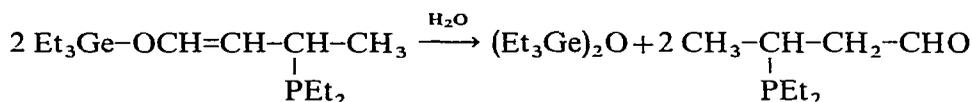


Fig. 1. Spectre de RMN de $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$.

Proton *M* (*cis*): octet centré à δ 4.58; Proton *M* (*trans*): octet centré à δ 4.58; $J(MX)$ 12 Hz; $J(AM)$ 9.5 Hz et $J(M-^31\text{P})$ 5 Hz. Proton *X* (*cis* et *trans*): multiplet complexe (centré à δ 6.30), en raison de la présence des deux isomères et de couplages à longue distance.



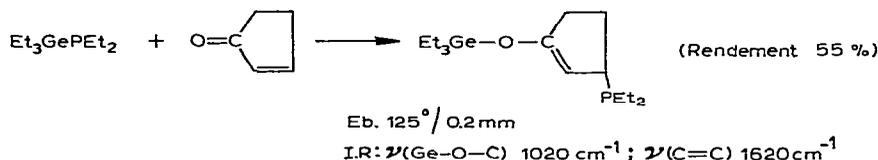
Les isomères d'addition éthyléniques de l'aldéhyde crotonique (Eb 93–95°/0.15 mm) présentent dans leur spectre IR les vibrations de valence $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1660 cm^{-1} et $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$ à 1010 cm^{-1} qui disparaissent par hydrolyse alors qu'apparaissent les absorptions $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge})$ à 850 cm^{-1} et $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1740 cm^{-1} de l'aldéhyde γ -phosphoré :



Le spectre de RMN (voir Fig. 1) confirme la présence de deux isomères *cis* et *trans* en proportions relatives de 75% et 25% d'après l'intégration des signaux des protons *M*.

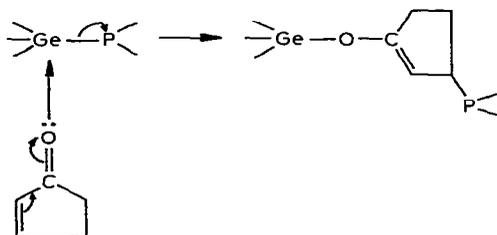
L'aldéhyde cinnamique conduit à deux isomères d'addition *cis* et *trans* dans les proportions relatives 63–37% (*cf.* partie expérimentale).

Le même type d'addition-1,4 a été observé dans l'action de la 2-cyclopentène-1-one sur $\text{Et}_3\text{GePEt}_2$, mais contrairement à l'addition des aldéhydes α -éthyléniques qui se fait dans des conditions très douces : température ordinaire et sans catalyseur, cette réaction a lieu à 150° et en présence de H_2PtCl_6 :



Cette réaction sur le système transoïde de la cyclopenténone, ainsi que la formation d'isomères d'addition *trans* à côté d'isomères *cis*, dans l'addition du crotonaldéhyde ou du cinnamaldéhyde, semble exclure un mécanisme concerté d'addition avec passage par un état de transition à 6 centres. Un mécanisme d'addition radicalaire ne peut être également retenu car ces réactions ne sont pas inhibées par le galvinoxyl.

Nous pouvons envisager dans ces dernières réactions une scission ionique de la liaison germanium–phosphore consécutive à une attaque nucléophile de l'oxygène du carbonyle sur le germanium.



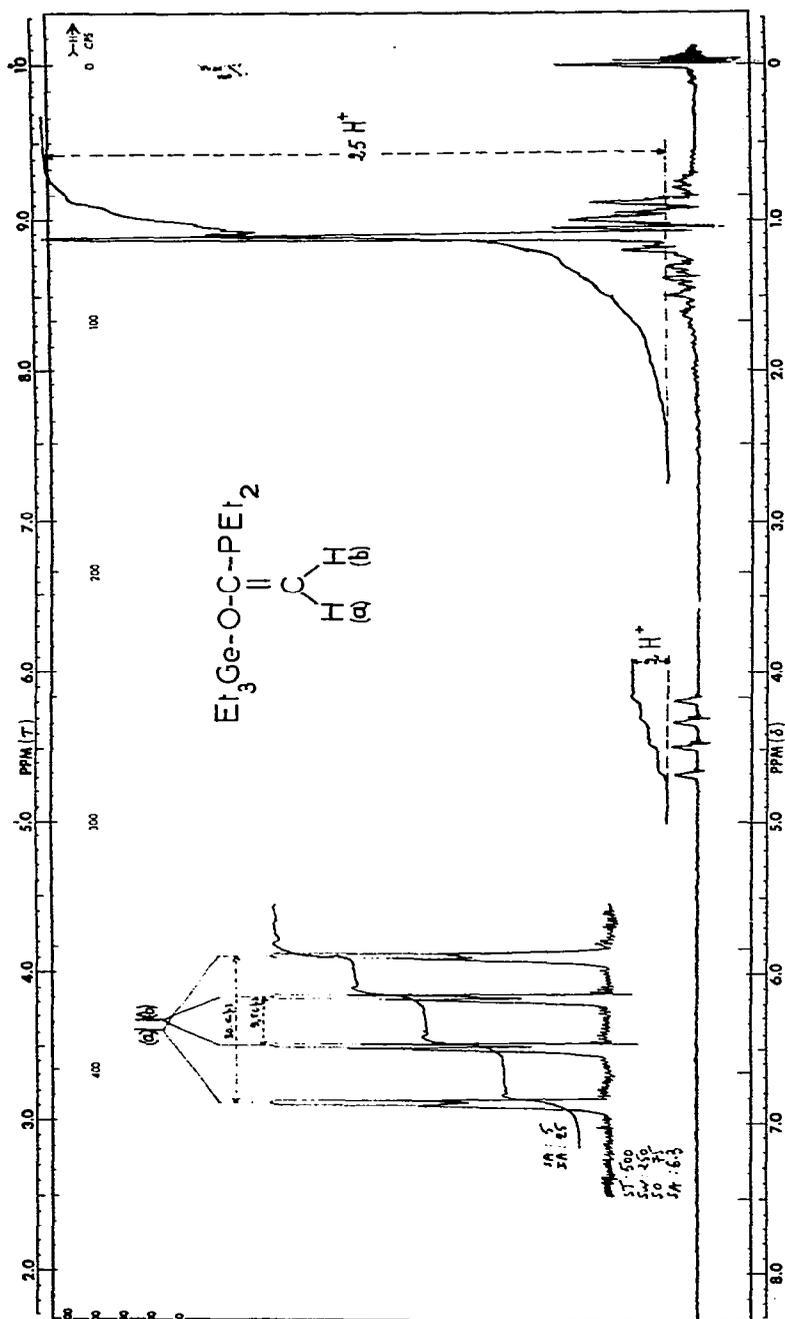
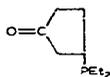


Fig. 2. Spectres de RMN de $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}(\text{H}_2)=\text{C}(\text{H})-\text{PEt}_2$.

L'hydrolyse du dérivé d'addition de la 2-cyclopentène-1-one conduit normalement à la cyclopentanone phosphorée

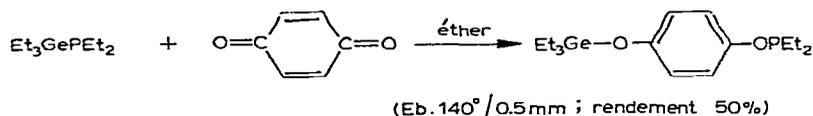


et à l'oxyde de triéthylgermanium.

Nous soulignons que ces dernières réactions sont une méthode de synthèse inédite des aldéhydes et cétones γ -phosphorés, très difficilement accessibles par d'autres voies.

Dans la série des cétones éthyléniques conjuguées, la vinylméthylcétone se polymérise immédiatement au contact des germylphosphines et l'oxyde de mésityle ne donne aucune réaction, vraisemblablement pour des raisons d'encombrement stérique.

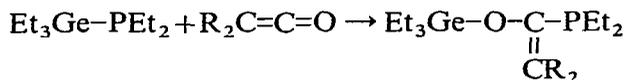
Dans l'action de la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine sur la *p*-benzoquinone nous n'avons pas observé d'addition-1,4 mais une réduction de la quinone, avec formation d'un dérivé germanié et phosphoré de l'hydroquinone :



Le spectre IR confirme la formation d'une liaison Ge-O-C (absorption à 1050 cm^{-1} qui disparaît par hydrolyse) et P-O-C (aromatique) à 1240 cm^{-1} . Le spectre de RMN (solvant CD_3COCD_3) présente le massif des protons éthyliques de δ 0.9 à 1.2 et les signaux des 4 protons du cycle à δ 6.57-6.60.

Action des cétènes

Le cétène et le diphenylcétène s'insèrent sur la liaison germanium-phosphore de la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine par ouverture exclusive de la double liaison C=O avec formation d' α -énoxygermanes phosphorés stables :



(R = H ou C_6H_5)

Aucune réaction de transposition de ces énoxygermanes en dérivés $\text{Et}_3\text{Ge-C}(\text{R}_2)\text{C}(\text{O})\text{-PEt}_2$ n'a été observée.

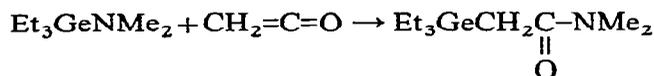
Les spectres IR et RMN confirment la structure des dérivés d'addition :

IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ très abaissé à 1575 cm^{-1} ; $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$ 1010 cm^{-1}

RMN: H_a quartet centré à δ 4.43; $J(\text{P}-\text{H}_a)_{\text{trans}}$ 30 Hz et $J(\text{H}_a-\text{H}_b)$ 0.75 Hz

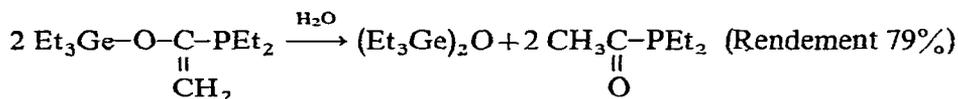
H_b quartet centré à δ 4.41; $J(\text{P}-\text{H}_b)_{\text{cis}}$ 9.5 Hz

Nous notons une différence importante de réactivité entre les germylphosphines d'une part et les silylphosphines⁵ et germylamines⁴ d'autre part, où l'addition sur la double liaison carbone-carbone du cétène est exclusive :

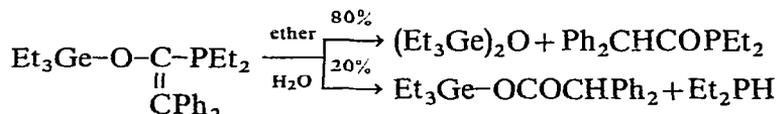


Ceci peut être attribué à une faible polarité de la liaison germanium-phosphore comparativement aux liaisons Si-P et Ge-N [les électronégativités du phosphore (2.1) et du germanium (2.0-2.05)^{15,16} sont très voisines] ainsi qu'aux interactions $p_{\pi}-d_{\pi}$ qui semblent plus fortes dans Ge-P que dans Ge-N ou Si-P¹⁷. Toutes ces raisons font que dans les germylphosphines le germanium est peu électrophile et l'addition des cétènes, dans le processus réactionnel envisagé nécessite une attaque nucléophile assez forte sur le germanium, qui ne peut avoir lieu que par l'oxygène.

L'hydrolyse des énoxygermanes formés conduit à l'oxyde de triéthylgermanium et aux α -phosphorylcétone



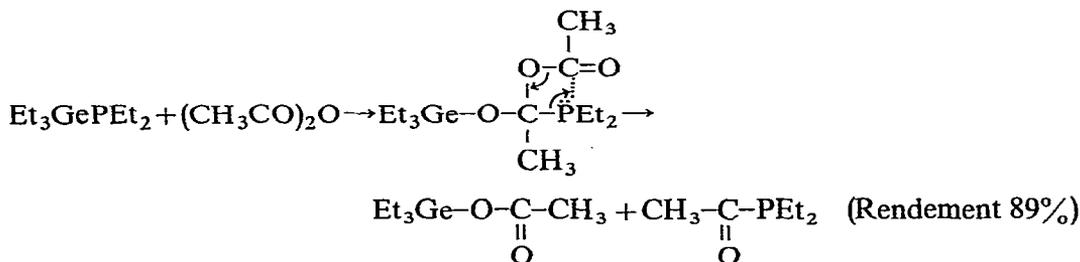
L'hydrolyse en milieu étheré du dérivé d'addition du diphenylcétène $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{O}-\text{C}(\text{PEt}_2)=\text{CPh}_2$ conduit également à l' α -phosphorylcétone correspondante, la diéthyl(diphénylacétyl)phosphine, mais dans les produits d'hydrolyse sont également caractérisés le diphénylacétate de triéthylgermanium et la diéthylphosphine qui proviennent vraisemblablement de la coupure hydrolytique de la liaison phosphore-carbone :



$\text{Ph}_2\text{CHCOPEt}_2$: IR $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1650 cm^{-1} ;

RMN $\delta(\text{CH})$ 5.71(d); $J[\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{P}]$ 1 Hz

La diéthyl(acétyl)phosphine et la diéthyl(diphénylacétyl)phosphine sont obtenues avec de hauts rendements dans l'action directe de la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine sur les anhydrides acétique et diphénylacétique respectivement :



On peut également envisager, dans ces derniers cas, une addition préalable sur le carbonyle avec réarrangement intramoléculaire du dérivé d'addition.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été réalisés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 337. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareil Varian A-60. Les déplacements chimiques vers les champs faibles sont donnés par rapport au TMS.

Les analyses et séparations chromatographiques ont été effectuées sur chromatographe Aerograph A-90-P et Autoprep 700 colonne SE-30 sur Chromosorb, gaz vecteur hélium.

Action du butanal sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine

L'addition progressive de 1.10 g (0.0153 mole) de butanal à 3.80 g (0.0153 mole) de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine, provoque une élévation de température (45°). Après une heure de contact, le mélange, revenu à la température ambiante, est rectifié sous vide. On isole ainsi 3.18 g (65%) de $(C_2H_5)_3GeOCH(CH_2CH_2CH_3)-P(C_2H_5)_2$, Eb. 85°/0.15 mm. (Trouvé: C, 52.39; H, 10.12; P, 9.4. $C_{14}H_{33}GeOP$ calc.: C 52.38; H, 10.36; P, 9.65%.)

Action du benzaldéhyde sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine

Dans les mêmes conditions que précédemment, 1.33 g (0.0125 mole) de benzaldéhyde sont ajoutés lentement à la quantité stoechiométrique 3.12 g de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine.

L'addition est exothermique (55°); le mélange est ensuite chauffé à 150° pendant une heure, pour compléter la réaction. La distillation permet d'obtenir 3.03 g (68%) de $(C_2H_5)_3GeOCH(C_6H_5)P(C_2H_5)_2$, Eb. 117°/0.09 mm. (Trouvé: C, 57.72; H, 8.75; P, 8.5. $C_{17}H_{31}GeOP$ calc.: C, 57.51; H, 8.80; P, 8.72%.)

Action de l'hexafluoroacétone sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine (sans solvant)

La diéthyl(triéthylgermyl)phosphine (3.49 g, 0.0140 mole) est introduite dans un ballon de 50 ml, muni d'un thermomètre et surmonté d'un réfrigérant. Par l'entrée latérale, nous faisons buller l'hexafluoroacétone. La réaction est très exothermique (105°). Au bout de 15 min, le mélange est revenu à la température ambiante. Nous distillons et recueillons ainsi 4.95 g (85%) de dérivés d'addition, mélange des deux isomères: $(C_2H_5)_3Ge-O-C(CF_3)_2-P(C_2H_5)_2$ et $(C_2H_5)_3Ge-C(CF_3)_2P(O)(C_2H_5)_2$, Eb. 73-4°/0.12 mm. (Trouvé: C, 37.56; H, 6.09; P, 7.3. $C_{13}H_{25}F_6GeOP$ calc.: C, 37.63; H, 6.07; P, 7.46%.)

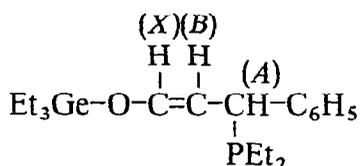
Les données IR et RMN de ces derniers composés sont indiquées dans la partie théorique.

Action de l'aldéhyde cinnamique sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine

L'addition de 3.17 g (0.0240 mole) d'aldéhyde cinnamique, en solution dans 10 ml d'éther, à 6.06 g (0.0243 mole) de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine, en solution dans 15 ml du même solvant, est légèrement exothermique (30°). Après 15 min de contact, l'analyse CPV indiquant la disparition des produits de départ, le mélange est distillé, conduisant à 6.62 g (72%) d'un liquide vert clair identifié au mélange d'isomères *cis-* et *trans-* $(C_2H_5)_3Ge-OCH=CH-CH(C_6H_5)P(C_2H_5)_2$, Eb. 113°/0.15 mm. (Trouvé: C, 59.13; H, 8.67; P, 8.1. $C_{19}H_{33}GeOP$ calc.: C, 59.89; H, 8.73; P, 8.13%.)

Le spectre IR présente les vibrations de valence $\nu(C=C)$ à 1630 cm^{-1} et $\nu(Ge-O-C)$ à 1010 cm^{-1} qui disparaissent après hydrolyse tandis qu'apparaissent les absorptions caractéristiques $\nu(Ge-O-Ge)$ de $(Et_3Ge)_2O$ à 850 cm^{-1} et $\nu(C=O)$ à 1720 cm^{-1} de l'aldéhyde γ -phosphoré $(C_2H_5)_2P-CH(C_6H_5)CH_2-CHO$.

Le spectre de RMN des deux isomères d'insertion présente les signaux suivants :



Proton (X)*cis*. Doublet centré à δ 6.44; $J(BX)$ *cis* 5.25 Hz.

Proton (X)*trans*. Doublet centré à δ 6.40; $J(BX)$ *trans* 5.75 Hz.

Proton (A). Quartet centré à δ 4.14; $J(AB)$ 11 Hz; $J(A-^{31}\text{P})$ 4 Hz.

Proton (B). Octet centré à δ 4.57; $J(AB)$ 11 Hz; $J(B-^{31}\text{P})$ 5 Hz; $J(BX)$ 5.5 Hz
(valeur moyenne *cis* et *trans*).

L'intégration des signaux des protons X a permis d'évaluer la proportion relative des isomères: *cis* (63%) et *trans* (37%).

Action du cétène sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine

Le cétène est obtenu par cracking des vapeurs d'acétone sur filament nickel/chrome porté à 700–750°. La diéthyl(triéthylgermyl)phosphine (5.60 g, 0.0225 mole) en solution dans 15 ml d'éther, est introduite dans un ballon de 100 ml surmonté de deux réfrigérants à boules et muni d'une entrée latérale permettant au cétène de buller dans la solution. Nous laissons le cétène barboter ainsi pendant dix minutes (rendement en cétène: 0.25 mole/h). Le mélange réactionnel devient jaune-orangé et la température monte lentement jusqu'à 30°. Une analyse CPV indique la disparition de la germylphosphine. Après concentration, nous recueillons à la distillation 2.88 g (58%) de produit d'insertion $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge-O-C}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]=\text{CH}_2$, Eb. 89°/0.35 mm. (Trouvé: C, 49.30; H, 9.25; P, 10.3. $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{GeOP}$ calc.: C, 49.54; H, 9.36; P, 10.65%.)

Les données spectrales RMN et IR de ce composé sont analysées dans la partie théorique.

Hydrolyse du dérivé d'insertion. Un mélange de 4.15 g (0.0143 mole) de dérivé d'insertion $\text{Et}_3\text{Ge-O-C}(\text{PEt}_2)=\text{CH}_2$ et de 1.0 g (excès) d'eau distillée est agité fortement pendant 15 min à la température ordinaire. La phase organique est ensuite extraite à l'éther, séchée sur tamis moléculaire, concentrée et distillée. Le fractionnement nous permet d'isoler 1.49 g (79%) de diéthylacétylphosphine $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P-C}(\text{CH}_3)=\text{O}$, Eb. 70°/16 mm; n_D^{20} 1.4746; IR $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690 cm^{-1} ; RMN $\delta(\text{CH}_3)$ 2.04(d); $J(\text{CH}_3-\text{CO}-^{31}\text{P})$ 5.5 Hz et 2.01 g (85%) d'oxyde de triéthylgermanium $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$, Eb. 128°/16 mm.

Action du diphenylcétène sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine

La diéthyl(triéthylgermyl)phosphine (5.80 g, 0.0233 mole) en solution dans 15 ml d'éther, est ajoutée, en une seule fois à 4.53 g (0.0233 mole) de diphenylcétène en solution dans 10 ml d'éther. Le mélange revenu à température ambiante, est concentré et distillé; 6.90 g (74%) de produit d'insertion $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOC}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, de coloration jaune, sont ainsi isolés. Eb. 154°/4 × 10⁻² mm; n_D^{20} 1.5793; IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1540 cm^{-1} ; $\nu(\text{Ge-O-C})$ 1010 cm^{-1} . (Trouvé: C, 65.10; H, 8.05; P, 7.2. $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{GeOP}$ calc.: C, 65.05; H, 7.96; P, 6.99%.)

Action de l'anhydride acétique sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine

L'anhydride acétique (1.82 g, 0.0178 mole) est ajouté à 4.43 g (0.0178 mole) de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine. La température s'élève rapidement à 75°. Nous laissons revenir le mélange à la température ambiante : une analyse CPV indique alors la complète disparition des produits de départ. Nous obtenons à la distillation 2.03 g (89%) de (diéthyl)acétylphosphine $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ identique à celle obtenue après hydrolyse du dérivé d'insertion du cétène (Eb. 63°/10 mm; n_D^{20} 1.4746; d_4^{20} 1.0010) et 3.68 g (94%) d'acétate de triéthylgermanium $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOC}(\text{O})\text{CH}_3$ (Eb. 73°/10 mm; n_D^{20} 1.4415).

La première fraction de distillation: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ a été purifiée par chromatographie préparative en phase gazeuse sur Aerograph Autoprep colonne 10 pieds SE 52 sur Chromosorb: température de la colonne: 170°, gaz vecteur: hélium.

Préparation du (trichlorométhyl)triméthylgermane $(\text{CH}_3)_3\text{GeCCl}_3$

Appareillage. Nous utilisons un ballon de 250 ml à 3 voies, équipé d'un agitateur mécanique central, d'une ampoule latérale de 50 ml réfrigérée extérieurement par une gaine remplie d'un mélange neige carbonique/acétone. La troisième tubulure nous permet d'introduire un thermomètre et de faire passer un courant continu d'argon. Le ballon est refroidi par un bain d'éther, plongé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Pendant la durée de l'expérience, la température du milieu réactionnel varie de -100 à -110°.

Réaction. 11.61 g (0.0363 mole) d'une solution (à 20%) de butyllithium dans l'hexane, réfrigérés par le mélange acétone carboglace sont ajoutés goutte à goutte, en 30 min, à 5.59 g (0.0363 mole) de CCl_4 en solution dans 100 ml de THF. A la fin de l'addition, une coloration rouge pâle apparaît. Le mélange est laissé sous agitation mécanique pendant 1 h. 7.17 g (0.0363 mole) de bromure de triméthylgermanium en solution dans 10 ml de pentane sont ensuite introduits, goutte à goutte, en une demi-heure. Le milieu réactionnel devient vert. Après une heure d'agitation, il vire au jaune clair. Le mélange, revenu à la température ambiante, est concentré puis distillé et 3.30 g (40%) de $(\text{CH}_3)_3\text{GeCCl}_3$ sont ainsi isolés, Eb. 155°/760 mm; F. 25°.

Le coeur de distillation a été purifié en chromatographie préparative en phase gazeuse, température de la colonne: 150°, gaz vecteur: hélium. (Trouvé: C, 20.45; H, 3.90; Cl, 44.84. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Ge}$ calc.: C, 20.35; H, 3.84; Cl, 45.06%.) IR: $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ 715 cm^{-1} ; RMN (solvant CCl_4): $\delta(\text{CH}_3)$ 0.52 (s).

REMERCIEMENTS

Nous remercions M.M. J. P. Laurent, département de chimie inorganique, J. Barrans et R. Wolf, laboratoire de chimie physique II, Faculté des Sciences de Toulouse, pour leur aide dans l'enregistrement et l'interprétation des spectres de RMN ^{19}F et ^{31}P de nos dérivés ainsi que Monsieur M. Massol pour sa participation à l'étude spectrale de RMN ^1H de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. SATGÉ ET C. COURET, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 264 (1967) 2169.
- 2 H. SCHUMANN, P. JUTZI ET M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 812.

- 3 H. SCHUMANN ET P. JUTZI, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 24.
- 4 J. SATGÉ, M. LESBRE ET M. BAUDET, *C.R. Acad. Sci.*, 259 (1964) 4733.
- 5 E. W. ABEL ET I. H. SABHERWAL, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1105.
- 6 J. SATGÉ ET C. COURET, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 173.
- 7 J. SATGÉ ET C. COURET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 333.
- 8 J. SATGÉ, C. COURET ET J. ESCUDIÉ, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 270 (1970) 351.
- 9 J. SATGÉ ET C. COURET, in M. I. BRUCE AND F. G. A. STONE (Eds.), *Progress in Organometallic Chemistry, Abstr. 4th Int. Conf. Organometal. Chem.*, Bristol (1969), p. M6.
- 10 K. ITOH, M. FUKUI ET Y. ISHII, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3867.
- 11 A. G. DAVIES ET W. R. SYMES, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 394.
- 12 D. F. HOEG, D. I. LUSK AND A. L. CRUMBLISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4147.
- 13 J. W. EMSLEY, J. FEENEY ET L. H. SUTCLIFFE, *High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- 14 J. SATGÉ ET M. RIVIERE-BAUDET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4093.
- 15 A. L. ALLRED ET E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
- 16 J. F. LABARRE, M. MASSOL ET J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 736.
- 17 C. COURET ET J. SATGÉ, résultats non publiés.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 633-646