

Preliminary communication

HÉTÉROCYLES DU GERMANIUM, DU PHOSPHORE (III), DE L'ARSENIC — (III) ET DU SOUFRE A LIGAND AMINOACIDE OU HYDROXYACIDE

H. LAVAYSSIERE, G. DOUSSE et J. SATGE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cedex (France)

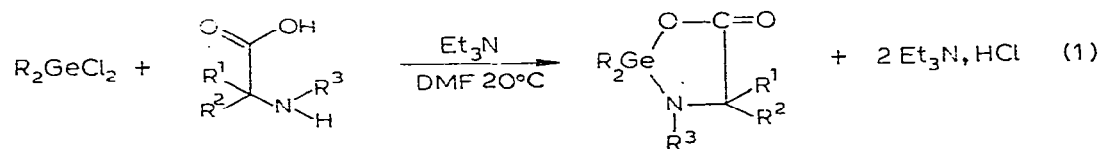
(Reçu le 5 juillet 1977)

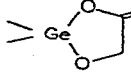
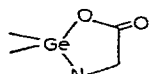
Summary

Two ways of obtaining germaoxooxaazalodines and germaoxodioxalanne are described. Exchange reactions between these derivatives and the dichlorides PhPCl_2 , PhAsCl_2 , SOCl_2 lead in good yield to the corresponding phosphorus(III), arsenic(III) and sulphur derivatives, these compounds being impossible to prepare via any other route.

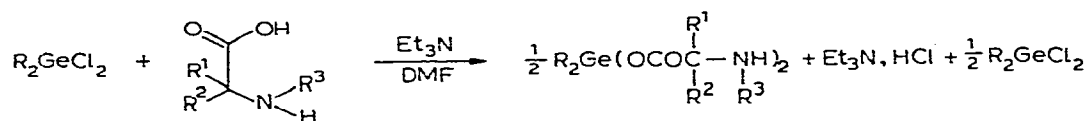
Cette étude s'inscrit dans un cadre général concernant la chimie des hétérocycles germaniés entreprise au laboratoire. Nous avons déjà réalisé la synthèse et étudié quelques aspects de la réactivité des dioxolannes [1], oxazolides et diazolidines [2—4]. Nous décrivons ici les premiers hétérocycles germaniés à ligands aminoacides (germaoxazolidones) ou hydroxyacides (germadioxolannes)*.

Deux voies permettent d'accéder aux oxazolidones et dioxolannes germaniées. A partir de dichlorures germaniés R_2GeCl_2 par réaction de déshydrohalogénéation avec l' α -aminoacide en présence de triéthylamide au sein du DMF (réaction 1).



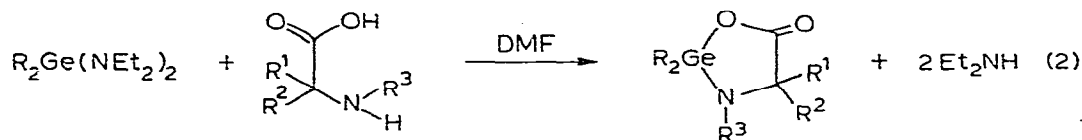
*Nous nommons germa-2 oxazolidones-1,3,5, les composés du type  la nomenclature officielle voudrait qu'on les nomme: germa-2 oxo-5 oxa-1 aza-3 olidine. De même pour les dérivés du type  on propose le terme trivial de germa-2 dioxolanne-1,3,5.

Les α -aminoacides en solution dans le DMF où ils existent sous forme libre sont ajoutés lentement aux dichlorures germaniés. Après réaction et séparation du chlorhydrate de triéthylamine, le DMF est chassé sous vide; le résidu est ensuite repris par du benzène et précipité par addition d'un hydrocarbure aliphatique (pentane ou hexane). Si par contre, l'on additionne ces dichlorures germaniés à une solution d' α -aminoacide dans le DMF, on observe presque exclusivement la formation de diaminoesters germaniés.



Il semble que l'oxazolidone préalablement formée soit clivée au niveau de la liaison Ge—N par l'acide aminé en excès dans le milieu.

A partir des *gem*-diamines germaniées $R_2Ge(NR'_2)_2$ ou des cyclogermazanes $(R_2GeN(R))_3$ on peut également accéder aux oxazolidones germaniées mais avec de moins bons rendements (réaction 2).



La synthèse des dioxolones germaniées peut être réalisée de manière analogue à partir des α -hydroxyacides selon la réaction 1 ou 2, avec de bons rendements dans les deux cas.

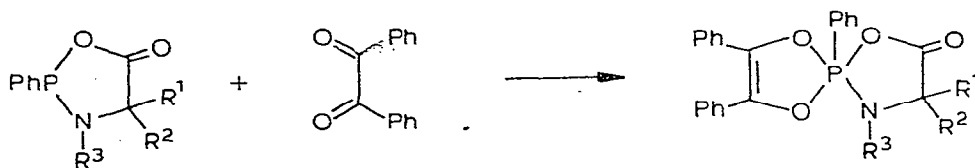


La chimie des dérivés du phosphore tricoordiné renfermant le ligand aminoacide et un radical carboné (aliphatique ou arylique) n'est pas encore connue; seules quelques oxazolidones phosphorées à liaison P—X (X = Cl, Br) [8] et P—OR (R = Ph, C₃H₇) [9] sont décrites.

Les réactions d'échange entre les oxazolidones et dioxolones germaniées et les organodichlorophosphines permettent d'accéder facilement à température ambiante aux oxazolidones et dioxolones phosphorées. La disparition totale des produits de départ laisse à penser une réaction totale non réversible à température ambiante.



Les déplacements chimiques en ^{31}P sont compatibles avec les structures du phosphore tricoordiné [10]. Ces oxazolidones phosphorées confrontées à une α -dicétone (benzyle) conduisent aux spirophosphoranes correspondants suivant une réaction classique des dérivés du phosphore tricoordiné [11].



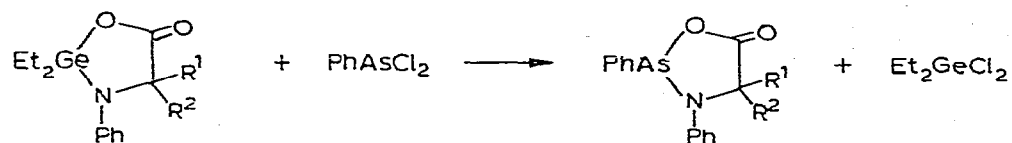
Le déplacement chimique $\delta(^{31}\text{P}) + 40$ ppm (ref. ext. H_3PO_4) est spécifique d'un P^{V} [12].

A partir de la tétraméthyl-2,2,4,4 germa-2 dioxolonne-1,3,5 et de PhPCl_2 , nous avons pu synthétiser le diméthyl-4,4 phényl-5 dioxophospholonne-1,3,2,5.

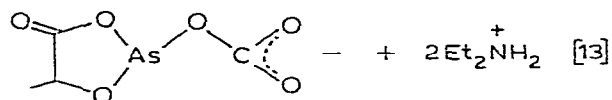


Ce dérivé phosphoré tricoordiné à "ligand" hydroxyacide est d'une stabilité inférieure à celle des oxazolidones isologues; il a été cependant caractérisé sans ambiguïté en RMN ^{31}P et en ^1H et par analyse élémentaire.

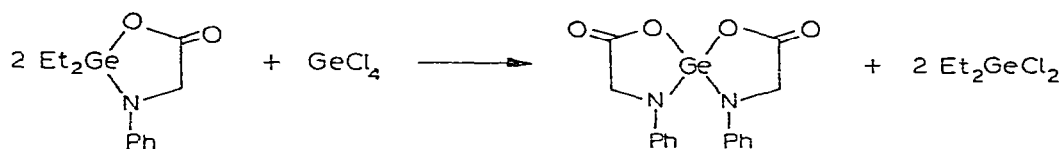
Par une réaction d'échange identique à partir de PhAsCl_2 , nous avons pu synthétiser les oxazolidones et les dioxolonne arséniées.



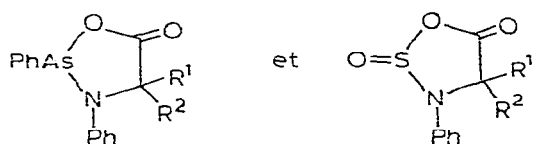
A notre connaissance, seuls ont été synthétisés des dérivés de l'arsenic à ligands hydroxyacides dy type:



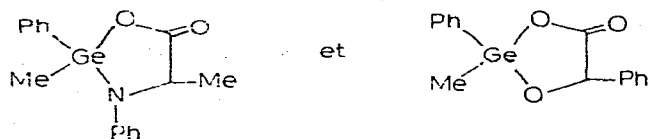
Une réaction du même type conduit au sulfite à partir de SOCl_2 . Un spirogermane à ligand aminoacide a été obtenu toujours par réaction d'échange entre la diéthyl-2,2 phényl-3-germa-2 oxazolidone-1,3,5 et le tétrachlorure de germanium.



Signalons que lorsque l'hétérocycle renferme 2 centres d'asymétrie cas de:



on n'isole qu'un seul couple de diastéréoisomères bien que les deux couples apparaissent en cours de synthèse. Ce phénomène déjà signalé dans le cas des oxazolidones siliciées [14] paraît avoir un caractère assez général puisque nous l'avons observé dans le cas d'oxazolidones et dioxolones germaniées des types:



Le problème de ces molécules à ligand optiquement actif est actuellement en cours d'étude.

Nous n'avons pas observé dans toutes les réactions d'échange étudiées, de réversibilité notable à la température ambiante (contrôle RMN et chromatographique). En particulier le spirogermane décrit ci-dessus en présence d'un excès de Et_2GeCl_2 ne redonne pas les produits initiaux (GeCl_4 et la diéthyl-oxazolidone germaniée).

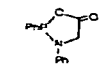
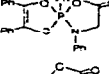
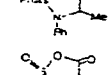
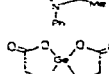
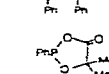
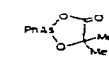
TABLEAU 1
OXAZOLIDONES ET DIOXOLONNES GERMANIEES

Produits	Voies d'accès	Rdt. (%)	RMN δ (ppm)
	1	40	$\delta(\underline{\text{CH}}_2)$ 3.90s (C_6D_6)
	2	26	
	1	60	$\delta(\underline{\text{CHCH}}_3)$ 3.90q (C_6D_6) $\delta(\underline{\text{CHCH}}_3)$ 1.45d J 6.75 Hz
	2	34	
	1	50	$\delta(\underline{\text{CH}})$ 5.21s (50%) } (C_6D_6) 5.10s (50%) } $\delta(\underline{\text{CH}})$ 5.25s (70%) } (CDCl_3) 5.06s (30%) }
	1	60	
	1	60	
	1	45	$\delta(\text{NH})$ 4.91s ($\text{DMSO}-d_6$) $\delta(\underline{\text{CH-N}})$ 3.46d $\delta(\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2)$ entre 1.63 et 2.33m
	1	45	$\delta(\text{NH})$ 6.3s ($\text{DMSO}-d_6$) $\delta(\text{CH}_3)$ 1.31s
	2	58	$\delta(\underline{\text{MeGe}})$ 0.92s (CDCl_3) $\delta(\underline{\text{MeC}})$ 1.45s
	2	86	$\delta(\underline{\text{MeC}})$ 1.47s (CDCl_3)

Nous signalerons l'apport important que représente les réactions d'échange à partir de divers hétérocycles germaniés qui permettent d'accéder à des hétérocycles isologues du phosphore(III) et de l'arsenic(III), pratiquement inaccessibles par d'autres voies, en particulier dans le cas des oxazolidones et dioxolonnes. Cette remarquable facilité d'échange à partir des dérivés

TABLEAU 2

OXAZOLIDONES ET DIOXOLONNES ORGANOMINÉRALES OBTENUES PAR REACTION D'ÉCHANGE

Produits	Rdt. (%)	RMN δ (ppm)
	60	$\delta(\underline{\text{CH}}_A)$ 3.93 $\delta(\underline{\text{CH}}_B)$ 4.03 $\delta(^{31}\text{P})$ -141.5 (CDCl ₃) J_{AB} 17 Hz
	62	$\delta(\underline{\text{CH}}_3)$ 4.13s $J(\text{PCH}_3)$ 10 Hz $\delta(^{31}\text{P})$ +40 (CDCl ₃)
	50	$\delta(\underline{\text{CH}}\text{Me})$ 4.03q J 7.3 Hz $\delta(\underline{\text{CH}}_3\text{CH})$ 1.38d (DMSO-d ₆)
	35	$\delta(\underline{\text{CH}}\text{Me})$ 4.18q J 7 Hz $\delta(\underline{\text{CH}}\underline{\text{CH}}_3)$ 1.43d (DMSO-d ₆)
	37	$\delta(\underline{\text{CH}}_2)$ 3.73s (DMSO-d ₆) $\delta(\underline{\text{CH}}_3)$ 1.0s (C ₆ H ₆) $\delta(\underline{\text{CH}}_3)$ 1.28s $\delta(^{31}\text{P})$ -172
	42	$\delta(\underline{\text{CH}}_3\text{C})$ 1.38s (CDCl ₃) $\delta(\underline{\text{CH}}_3\text{C})$ 1.5s

germaniés semble pouvoir être reliée à l'électronégativité anormalement élevée du germanium [15].

Les oxazolidones et dioxolonnes organominérales isolées dans ce travail sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2. Les analyses élémentaires C,H,N,P,As sont correctes à $\pm 0.3\%$ près.

Remerciements

Nous remercions Monsieur A. Muñoz, Maître de recherches au CNRS Toulouse pour les discussions utiles sur la chimie des dérivés phosphorés.

Bibliographie

- 1 J. Satgé et G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 2406 et réf. citées.
- 2 G. Dousse, J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.* 3 (1973) 11 et réf. citées.
- 3 G. Dousse, H. Lavyssière et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 280 (1975) 1227.
- 4 G. Dousse, H. Lavyssière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) C35.
- 5 A. Lehmann, T. Koetzle et W. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2657.
- 6 J. Barrow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1968) 86.
- 7 R. Maggi, Brevet 1592564; *Chem. Abstr.*, 74 (1974) 31753P.
- 8 A. Muñoz, B. Garrigues et R. Wolf, Communication personnelle.
- 9 M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, V. Mark et J.R. van Wazer, ³¹P nuclear magnetic resonance, topics in phosphorus chemistry, Wiley, New York, 1967, Vol. 5, p. 264.
- 10 F. Ramirez, M. Naghabushanam et C.P. Smith, *Tetrahedron*, 24 (1968) 1785 et réf. citées.
- 11 M. Kosolapff et L. Maier, *Organic phosphorus compounds*, Wiley, New York, 1973, Vol. 5, p. 270.
- 12 P. Maroni, Y. Madaule et J.G. Wolf, *Phosphorus*, 6 (1975) 43.
- 13 J.F. Klebe et H. Finkbeiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4740 et 90 (1968) 7255.
- 14 A.L. Allred et E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269 et 20 (1961) 167.