

Journal of Organometallic Chemistry, 111 (1976) 263–268
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REACTIONS D'INSERTION D'HETERO-CUMULENES 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 Cédex (France)

(Reçu le 5 décembre 1975)

Summary

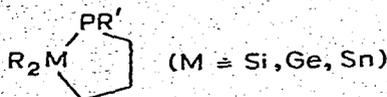
Heterocumulenes easily react with germaphospholanes; we observed the rapid insertions of carbon sulphide, after opening of the C=S bond, and of phenyl isothiocyanate, after opening of the C=N bond, in the intracyclic germanium—phosphorus bond. Ketenes easily add to germaphospholanes with exclusive formation of *O*-germylated derivatives. The insertion reactions of ketene are thermally reversible, but the adduct of diphenylketene to the 2-dimethylgerma-1-phenylphospholane could be isolated. The stabilities of germyoxyphosphepanes depend on their conformation; the boat conformation induces a four-centre decomposition mechanism (β effect).

Résumé

Les hétérocumulènes réagissent aisément avec les germaphospholannes; nous avons observé les insertions rapides du sulfure de carbone, après ouverture d'une liaison C=S, et de l'isothiocyanate de phényle, après ouverture de la liaison C=N, dans la liaison germanium—phosphore intracyclique. Les cétènes s'additionnent aussi facilement aux germaphospholannes avec formation exclusive des dérivés *O*-germaniés. Les réactions d'insertion du cétène sont thermiquement réversibles; par contre le dérivé d'addition du diphenylcétène au diméthylgerma-2-phényl-1 phospholanne a pu être isolé. La stabilité des germyoxyphosphépannes semble fortement liée à leur conformation, la conformation bateau favorisant un mécanisme de décomposition à quatre centres (effet β).

Introduction

Nous avons réalisé récemment [1] la synthèse des premiers métal IVB-phospholannes du type:

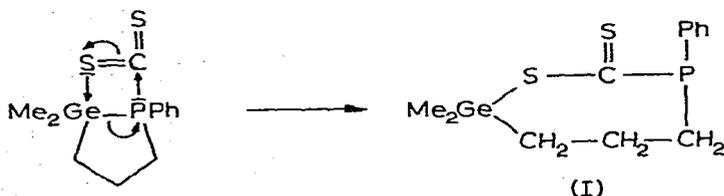


Les insertions 1,1 des germylènes [2] et des nitrènes organiques [3] dans la liaison germanium—phosphore intracyclique ont été décrites ainsi que l'insertion 1,2 d'aldéhydes [4] et de dérivés éthyléniques à double liaison activée comme l'acrylonitrile et l'acrylate de méthyle [5].

Nous présentons ici les réactions d'insertion 1,2 d'hétérocumulènes tels que le sulfure de carbone, l'isothiocyanate de phényle, le cétène et le diphenylcétène dans la liaison germanium—phosphore de germaphospholanes.

Partie théorique

A l'inverse du gaz carbonique qui ne réagit pas, le sulfure de carbone s'insère dans la liaison germanium—phosphore du diméthylgerma-2 phényl-1 phospho avec ouverture d'une double liaison C=S et formation d'un dérivé à liaison Ge—S:

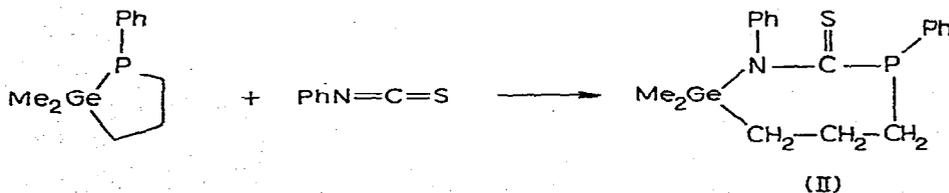


Une réaction du même type a été observée sur les germylphosphines acycliques [6] ainsi que sur les silyl- [7] et stannylphosphines [8].

Comme nous l'avons déjà signalé [6], le mécanisme généralement admis dans ce type de réaction implique le passage par un état de transition tétracentrique avec attaque nucléophile du phosphore sur le carbone positif du sulfure de carbone et coordination simultanée entre les doublets libres du soufre et les orbitales 4d vacantes du germanium.

Le phosphépane thiogermanié d'addition, stable dans un domaine de température assez large, se décompose au-dessus de 150°C.

L'isothiocyanate de phényle $\text{PhN}=\text{C}=\text{S}$ conduit par ouverture de la liaison C=N puis insertion à des germaphosphépanes à liaison Ge—N stables:

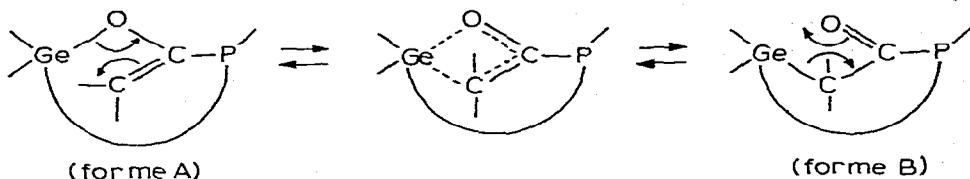


En RMN les rapports d'intégration des protons méthyles, méthylènes et phényles confirment l'addition 1,1. Le spectre infrarouge présente les absorptions à 1550 cm^{-1} caractéristique du motif R—N—C=S [9,10] et $\nu(\text{C}=\text{S})$ à 1190 cm^{-1} . La très grande sensibilité à l'hydrolyse de l'adduit II semble confirmer la présence d'une liaison Ge—N.

Une addition du même type a été également observée sur les silyl- [7] et sur les stannylphosphines [8] ainsi que sur les germylphosphines acycliques [6].

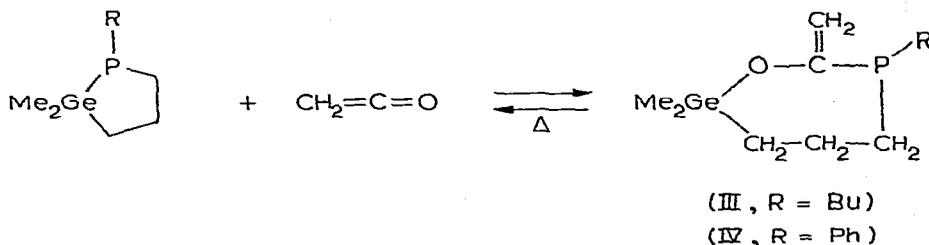
Signalons que l'isocyanate de phényle réagit aussi sur les germaphospholannes mais conduit à des dérivés de polyinsertion instables (hétérocycles à 9, 11, 13... chaînons); l'addition de nouvelles molécules de PhNCO est plus rapide sur la liaison Ge-N du dérivé d'insertion préalablement formé que sur la liaison Ge-P du dérivé initial (phénomène déjà observé dans le cas des germylphosphines acycliques [6]).

Dans l'action des cétènes sur les germaphospholannes, nous pouvions attendre soit une addition sur le groupement carbonyle avec formation de germyoxyphosphéannes (forme A), soit une réaction d'addition sur la double liaison C=C conduisant à des céto germaphosphéannes (forme B). Un équilibre germanotropique entre les deux formes pouvait également être envisagé:



Cas du cétène

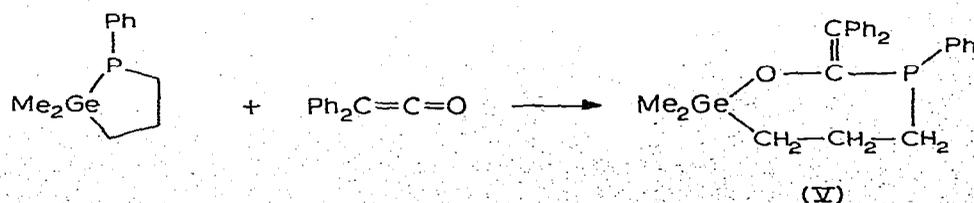
Les germaphospholannes se condensent sur le cétène avec formation exclusive de germyoxyphosphéannes (A).



Ces adduits qui n'ont pu être isolés (la distillation redonnant les dérivés de départ) ont été caractérisés par spectrométrie IR et de RMN (cf. partie expérimentale).

Cas du diphenylcétène

Le diphenylcétène conduit, après une réaction de même type, au germyoxyphosphéanne correspondant:



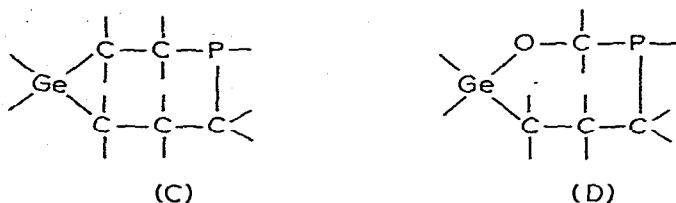
Ce dérivé, contrairement au précédent, s'est avéré parfaitement stable à la distillation; nous n'avons en outre jamais observé d'isomérisation du dérivé *O*-germanié (A) en *C*-dérivé (B), quelles que soient les conditions expérimentales.

Considérations sur la stabilité des germa- et germoxyphosphépannes

La stabilité des germa- et germoxyphosphépannes obtenus après insertion de réactifs dipolaires 1,2 dans la liaison Ge—P des germaphospholannes appelle quelques remarques:

Les germaphosphépannes du type C (obtenus par addition d'acrylonitrile et d'acrylate de méthyle aux germaphospholannes) sont stables et facilement isolables [5].

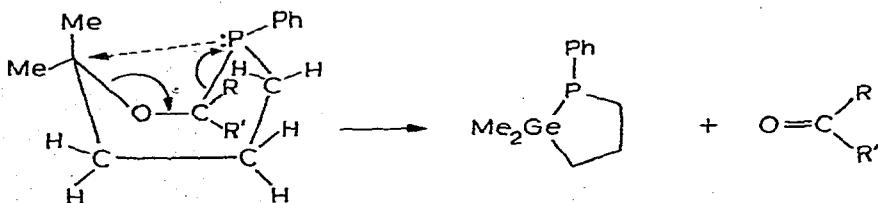
Les germoxyphosphépannes du type D (obtenus par addition des aldéhydes et du cétène aux germaphospholannes) sont généralement instables (au-delà de 100°C environ) et leur distillation conduit aux dérivés de départ.



On peut penser que l'instabilité de ces derniers dérivés est liée à la fois à leur conformation particulière et à la fragilité de la liaison Ge—O—C. Les cycles à 7 chaînons sont surtout caractérisés par leur grande plasticité conformationnelle [11]. L'examen des modèles moléculaires montre, en accord avec la théorie, que plusieurs conformères (formes flexibles) sans contrainte d'angle peuvent être construits: des formes chaises, multiples par pseudo-rotation, et des formes bateaux également flexibles.

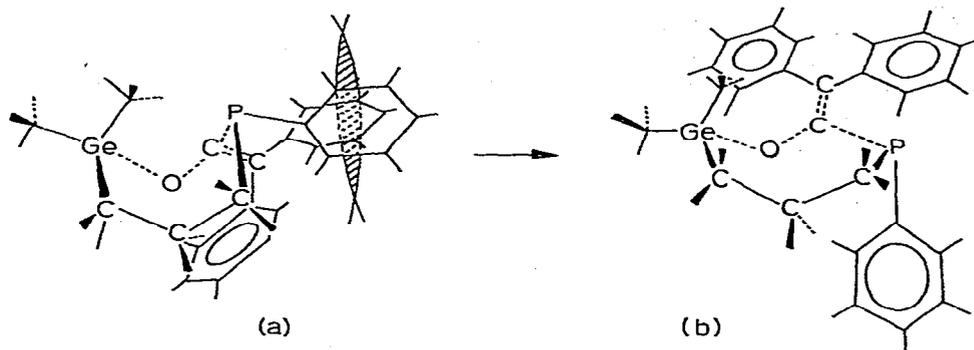
Pour que la décomposition des germoxyphosphépannes en germaphospholannes ait lieu, il est nécessaire que les atomes de germanium et de phosphore soient les plus proches possibles, c'est à dire que le germoxyphosphépanne adopte une conformation bateau.

On peut dès lors envisager un mécanisme à 4 centres avec attaque nucléophile du phosphore sur l'atome de germanium et transfert électronique concerté analogue à l'effet β bien connu en chimie organogermanique [12]:



A l'inverse, les germaphosphépannes sont stables; l'atome de germanium lié à un atome de carbone est nettement moins électrophile que lié à un atome d'oxygène, ce qui défavorise l'attaque nucléophile du phosphore sur le métal. D'autre part il est connu que le clivage hétérolytique de la liaison Ge—O est beaucoup plus facile que celui de la liaison Ge—C [13].

Le fait que le germyoxyphosphépane obtenu par addition du diphénylcétène au germaphospholanne soit stable constitue un argument supplémentaire en faveur du mécanisme proposé: il est en effet nettement visible sur les modèles moléculaires que cet hétérocycle ne peut adopter la conformation bateau (a); la gêne stérique entre l'un des phényles liés au carbone éthylénique et le phényle lié au phosphore déplace l'équilibre vers d'autres formes conformères plus stables et en particulier vers une forme chaise (b) dans laquelle ces deux substituants sont bien dégagés l'un par rapport à l'autre. Dans cette nouvelle conformation le germanium et le phosphore sont trop éloignés pour permettre l'établissement de l'état de transition nécessaire à la décomposition suivant le mécanisme proposé (effet β).



Partie expérimentale

Les spectres de RMN ^1H 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 spectres infrarouges ont été enregistrés sur spectromètre Perkin—Elmer 457 à réseaux. Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur chromatographe Aerograph A-90-P, colonne SE 30 sur chromosorb, gaz vecteur hélium. Les microanalyses élémentaires ont été faites par le laboratoire de microanalyse du CNRS (Montpellier); les analyses du phosphore qui présentent des résultats parfois variables en présence de germanium n'ont pas été reportées.

Les diméthylgerma-2 phényl-1 (ou butyl-1) phospholannes utilisés dans ce travail ont été synthétisés par action des phényl- (ou butyl) phosphures de lithium RPLi_2 sur le dichlorure métallé $\text{Me}_2(\text{Cl})\text{Ge}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ suivant la méthode décrite dans [1].

Addition du sulfure de carbone au diméthylgerma-2 phényl-1 phospholanne

L'addition de 0.41 g (0.005 mol) de sulfure de carbone, en solution dans 2 ml d'éther, à 1.38 g (0.005 mol) de germaphospholanne, en solution dans 3 ml du même solvant, provoque une élévation de température du milieu réactionnel (35°C). Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite. Les spectres IR et de RMN effectués avant distillation prouvent la formation quantitative du dérivé d'insertion I attendu: IR: $\nu(\text{S—C=S})$ 1505, $\nu(\text{C=S})$ 1220 cm^{-1} , bande à 440 cm^{-1} attribuable à $\nu(\text{Ge—S})$. RMN: (solvant CD_3COCD_3): $\delta(\text{Me}_2)$ 0.40 (s, 2H) et 0.19 (s, 3H); $\delta(\text{Ph})$ 6.95—8.25 ppm (multiplet, 5H).

La distillation ne permet pas d'isoler le dérivé d'insertion mais conduit à un grand nombre de produits de décomposition non identifiés.

Addition de l'isothiocyanate de phényle au diméthylgerma-2 phényl-1 phospholanne

L'isothiocyanate de phényle: 0.80 g (0.006 mol), en solution dans 2 ml d'éther, est ajouté sous agitation à 1.50 g (0.006 mol) de germaphospholanne, en solution dans 3 ml du même solvant. Il apparaît un précipité jaune qui est lavé plusieurs fois au pentane. On isole ainsi 1.81 g (rdt. 78%) d'une poudre jaune identifiée au dérivé II. F. 97–100°C. IR: $\nu(\text{R-N-C=S})$ 1550, $\nu(\text{C=S})$ 1190 cm^{-1} . RMN (solvant CD_3COCD_3): $\delta(\text{Me}_2)$ 0.22 (pic large, 6H); $\delta(\text{Ph})$ 7.0–8.30 ppm (10H). Analyse Tr.: C, 56.43; H, 5.93; N, 3.48; S, 8.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{GeNPS}$ calc.: C, 55.72; H, 5.72; N, 3.61; S, 8.26%.

Addition du cétène au diméthylgerma-2 n-butyl-1 phospholanne

Le cétène est obtenu par cracking des vapeurs d'acétone sur filament nickel-chrome porté à 700–750°C.

Le diméthylgerma-2 n-butyl-1 phospholanne: 2.0 g (0.009 mol), en solution dans 10 ml de benzène, est introduit dans un petit ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant à boules et muni d'une entrée latérale permettant au cétène de buller dans la solution. Nous laissons le cétène buller pendant 15 min. La réaction est exothermique (45°C). Une fois le mélange revenu à la température ambiante, le solvant est éliminé sous vide et le dérivé d'insertion III est identifié par spectrométrie IR et de RMN; la distillation redonne les produits de départ. IR: $\nu(\text{C=C})$ 1575 cm^{-1} . RMN (solvant C_6D_6): $\delta(\text{Me}_2)$ 0.26 (s, 3H) et 0.28 (s, 3H); $\delta(\text{OC=CH}_2)$ 5.43 (d, d, 1H, $J_{gem}(\text{H-H})$ 1.25, $^3J_{cis}(\text{P-H})$ 8.5 Hz) et 5.41 ppm (d, d, 1H, $J_{gem}(\text{H-H})$ 1.25, $^3J_{trans}(\text{P-H})$ 25.5 Hz).

Addition du diphénylcétène au diméthylgerma-2 phényl-1 phospholanne

Le diphénylcétène 1.15 g (0.006 mol), en solution dans 2 ml d'éther, est ajouté lentement et sous agitation à 1.50 g (0.006 mol) de germaphospholanne, en solution dans 3 ml du même solvant. La réaction est légèrement exothermique (30°C). Une fois l'addition terminée et le mélange revenu à la température ambiante, on isole par distillation 1.67 g du dérivé d'insertion V (rdt. 63%). Eb. 170–175°C/0.2 mmHg. IR: $\nu(\text{C=C})$ 1570 cm^{-1} . RMN (solvant CD_3COCD_3): $\delta(\text{Me}_2)$ 0.06 (s, 3H) et 0.30 (s, 3H); $\delta(\text{Ph})$ 7.10–7.83 ppm (multiplet, 15H).

Bibliographie

- 1 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C, 279 (1974) 225.
- 2 C. Couret, J. Escudié, P. Rivière, J. Satgé et G. Redoulès, J. Organometal. Chem., 84 (1975) 191.
- 3 J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C, 280 (1975) 783.
- 4 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, J. Organometal. Chem., 94 (1975) C35.
- 5 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, résultats non publiés.
- 6 J. Satgé et C. Couret, C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C, 264 (1967) 2169.
- 7 E.W. Abel et I.H. Sabherwal, J. Chem. Soc. A, 5 (1968) 1105.
- 8 H. Schumann et P. Jutzi, Chem. Ber., 101 (1968) 24.
- 9 H.M. Randall, R.G. Fowler, N. Fuson et J.R. Dangle, Infrared determination of organic structures, Van Nostrand, New-York, 1949.
- 10 L.J. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen, London, 1962.
- 11 J.L. Pierre, Principe de stéréochimie organique statique, A. Colin (Ed.), Paris, 1971.
- 12 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, The Organic Compounds of Germanium, Wiley-Interscience, New-York, N.Y., 1971.
- 13 E.A.V. Ebsworth, Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Vol. 1, part. 1, A.G. MacDiarmid (Ed.), Marcel Dekker, Inc. New-York, N.Y. 1968, chapter 1.