

Preliminary communication

NOUVEAUX INTERMEDIAIRES DU GERMANIUM π -LIE: LES GERMAPHOSPHIMINES

C. COURET, J. SATGE, J.D. ANDRIAMIZAKA et J. ESCUDIE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université P. Sabatier, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 26 juin 1978)

Summary

The formation of new π -bonded germanium intermediates with dicoordinated phosphorus atoms, germaphosphimines [$R_2Ge=PR'$], has been observed in the exchange reaction between 2,5-disilaphospholanes and dialkyldihalogeno-germanes. These transient species have been clearly characterized by insertion and ring expansion reactions on ethylene oxide and sulfide with formation of new heterocycles 2-germa-3-oxylphospholanes and 2-germa-3-thiophospholanes.

Les premières espèces à double liaison $p_\pi-p_\pi$ germanium—hétéroélément ont été décrites récemment au laboratoire.

La thermolyse des oxétannes germaniés et des adduits des germadioxolanes, germoxazolidines et diazolidines aux dérivés carbonylés conduit à des germanones transitoires [$R_2Ge=O$] [1]. La formation de germathiones [$R_2Ge=S$] a été mise en évidence dans la décomposition d'adduits de germadiazolidines à l'isothiocyanate de phényle [2].

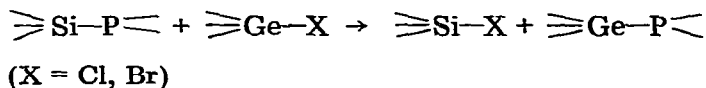
Les premières germa-imines [$R_2Ge=NR'$] ont été obtenues et caractérisées dans la décomposition par β -élimination d'azétidines germaniées [3] et dans les réactions entre germylènes et l'azoture de phényle, précurseur de phénylnitrène [4].

Les espèces à double liaison $p_\pi-p_\pi$ germanium—phosphore n'avaient encore jamais été mises en évidence.

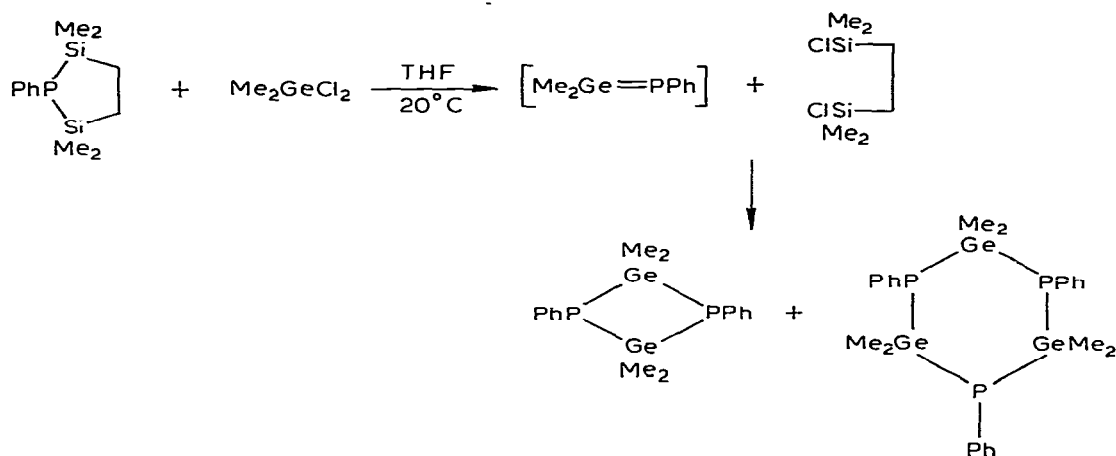
Les dimétalla-2,5 phospholanes de structure R_2P  (M = Si, Ge), que

nous avons décrits récemment [5], constituent d'excellents précurseurs d'intermédiaires du germanium π -lié à phosphore dicoordiné: les germaphosphimines, dans des réactions d'échange avec les dialkyldihalogénogermanes.

Rappelons que les réactions d'échange constituent, dans la chimie des phosphines organométalliques, une importante voie de synthèse; parmi elles les réactions entre silylphosphines et halogénures organogermaniés offrent un accès rapide et quasi-quantitatif à de nombreuses germylphosphines (voir inter alii [6-10]).



Dans la réaction d'échange entre le bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne et le diméthylchlorogermane ont été essentiellement caractérisées les formes cycliques dimères et trimères $(\text{Me}_2\text{Ge-PPh})_n$ ($n = 2, 3$) dont les proportions relatives, qui varient légèrement avec les conditions expérimentales, sont d'environ 75% pour $n = 2$ et 25% pour $n = 3$; ces germylphosphines cycliques à 4

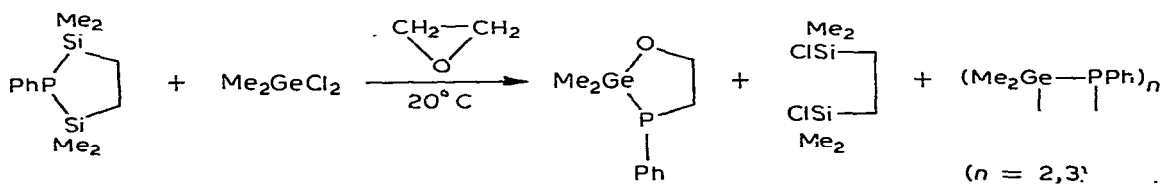


et 6 chaînons sont à rapprocher de structures analogues décrites par Schumann et al. [11].

L'intermédiaire réactionnel germaphosphimine $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{PPh}]$, de très courte durée de vie, n'a pu être mis en évidence par voie physicochimique; en effet une étude de RMN ^{31}P à température variable, effectuée entre -80°C et $+20^\circ\text{C}$, n'a pas permis de déceler la présence d'une entité à atome de phosphore dicoordiné (P^{II}).

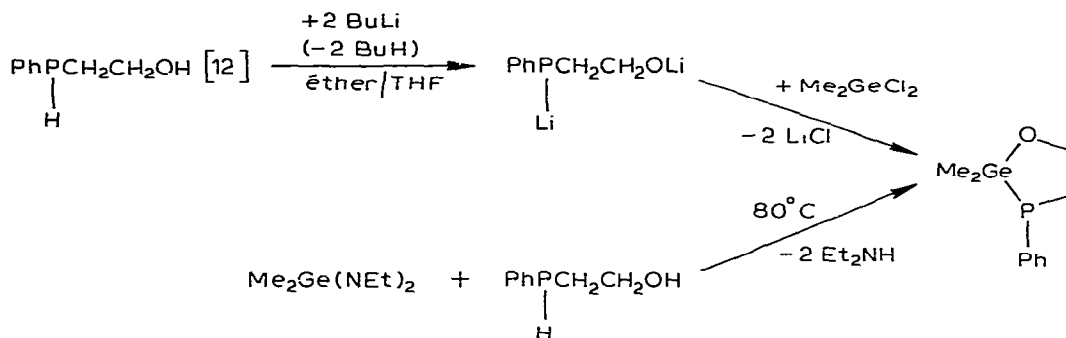
La germaphosphimine a par contre pu être caractérisée sans ambiguïté par voie chimique.

Dans la réaction d'échange entre le bis(diméthylsila)-2,5 phényl-1 phospholanne et le diméthylchlorogermane, effectuée en présence d'un large excès d'oxyde d'éthylène (300%), a été caractérisée, à côté des produits habituels de la réaction, une quantité assez importante ($\approx 50\%$) de digerma-2 oxy-3 phényl-1 phospholanne:

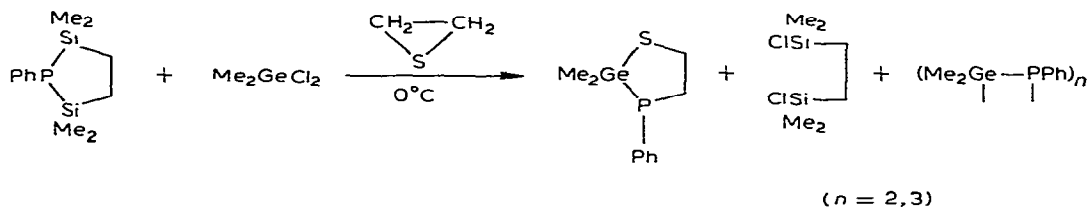


La formation de cet hétérocycle ne peut s'expliquer que par réaction directe entre l'intermédiaire réactionnel $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{PPh}]$ et l'oxyde d'éthylène; une réaction de caractérisation du même type a été décrite dans le cas des alkylgermanones [1].

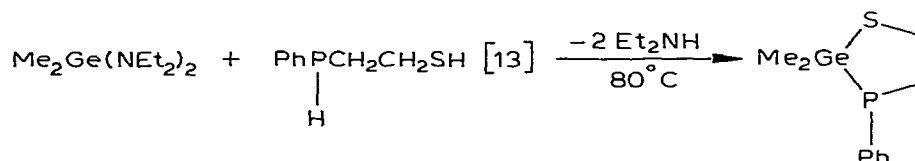
Le germoxyphospholanne a été caractérisé, en particulier, par comparaison avec un échantillon préparé indépendamment:



La même réaction d'échange, reproduite au sein du sulfure d'éthylène (excès 300%), a permis de mettre en évidence la formation de diméthylgerma-2 thio-3 phényl-1 phospholanne (environ 20%):



Le germathiophospholanne a été identifié à un échantillon préparé à partir du diméthyl-bis(diéthylamino)germane et de la (thio-2 éthyl) phénylphosphine:



Nous avons également tenté de caractériser l'intermédiaire germaphosphimine en présence de *N*-méthylaziridine; dans cette dernière réaction nous n'avons pu mettre en évidence la formation de diméthylgerma-2 aza-3 phényl-1 phospholanne, dont la synthèse a cependant pu être réalisée:

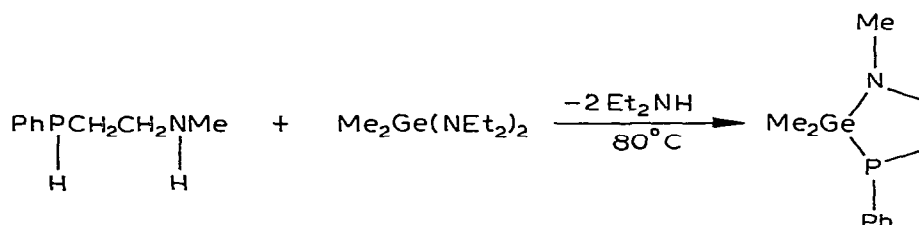
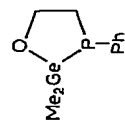
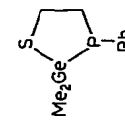
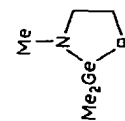


TABLEAU I

DONNEES CARACTERISTIQUES DES NOUVEAUX PHOSPHOLANES

Eb., (° C/mm Hg) (F., ° C)	RMN ¹ H (solvant C ₆ D ₆ ; ref. int. TMS; δ (ppm); J (Hz))			RMN ³¹ P		
	Me	³ J(P-Me)	Mc	³ J(P-Me)	Ph	
104/0.4		O-CH ₂	0.20(d)	0.57(d)	4.0	-101.8 (ref. ext. H ₃ PO ₄ , δ (ppm), solvant C ₆ D ₆)
		3.42-4.53(m)				
		P-CH ₂				
(73)		S-CH ₂	0.30(d)	0.64(d)	5.4	-73.2
		2.33-3.17(m)				
		P-CH ₂				
94/0.2		N-CH ₂	0.02(d)	0.45(d)	4.75	-87.5
		2.77-3.16(m)				
		P-CH ₂				
		N-Me	2.50(e)			

Les caractéristiques des nouveaux phospholanes isolés dans ces réactions sont consignées dans le Tableau 1.

Bibliographie

- 1 H. Lavayssière, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.*, 1978 (sous presse).
- 2 H. Lavayssière, J. Barrau, G. Dousse et J. Satgé, travaux non publiés.
- 3 M. Rivière-Baudet, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 1978 (sous presse).
- 4 P. Rivière, A. Cazes, A. Castel, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) C58.
- 5 C. Couret, J. Satgé, J. Escudié et J.D. Andramizaka, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) C5.
- 6 S. Craddock, E.A.V. Ebsworth, G. Davidson et L.A. Woodward, *J. Chem. Soc. A*, 8 (1967) 1229.
- 7 J.E. Drake, N. Goddard et J. Simpson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 361.
- 8 C. Couret, J. Satgé et F. Couret, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2274.
- 9 H. Schumann et L. Rösch, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 854.
- 10 H. Schumann et W.W. du Mont, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2261.
- 11 H. Schumann et H. Benda, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 333.
- 12 K. Issleib et H.R. Roloff, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2091.
- 13 K. Issleib et F. Ungváry, *Z. Naturforsch., B*, 22 (1967) 1238.