

Journal of Organometallic Chemistry, 221 (1981) 271–277
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTION DES DERIVES DU PHOSPHORE TRICOORDONNE SUR LES GERMANONES ET GERMATHIONES: OXYDATION DES PHOSPHINES

J. BARRAU, H. LAVAYSSIERE, G. DOUSSE, C. COURET et J. SATGÉ

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 12 juin 1981)

Summary

Desulfuration reactions of germadithiolanes by trialkylphosphines lead to germathiones via intermediate germathietanes. The formation of germylènes finally observed arises from reduction of germathiones by trialkylphosphines. Analogous reduction reactions of germanones by three coordinated linear and cyclic phosphorus compounds are also described.

Résumé

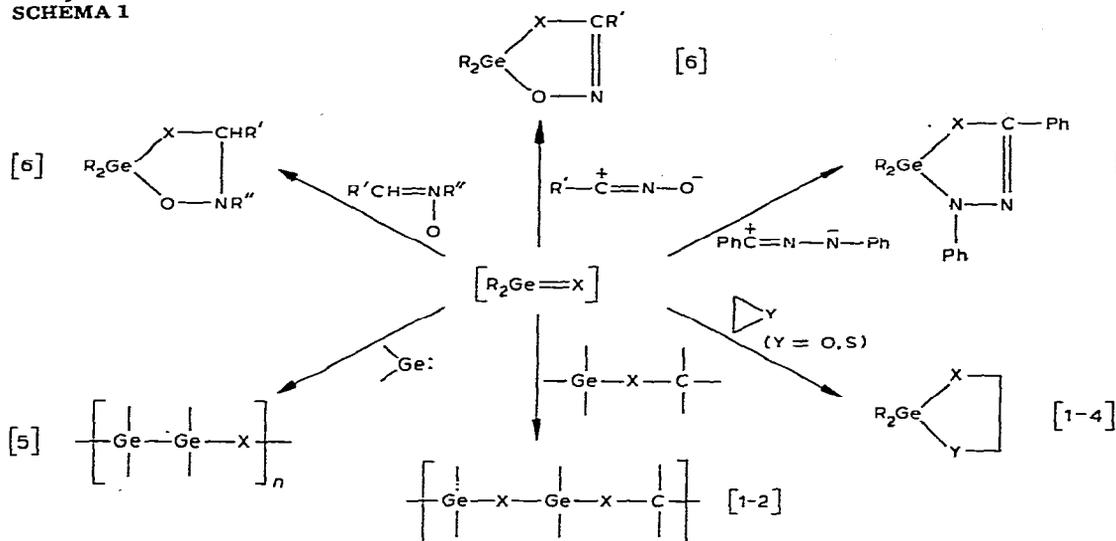
Les réactions de désulfuration de dithiolanes germaniés conduisent à des germathiones via des germathiétanes intermédiaires. La formation de germylènes finalement observée résulte de la réduction de ces germathiones. Une réduction analogue de germanones a pu être mise en évidence avec des dérivés organophosphorés tricoordonnés linéaires et cycliques.

Nous avons récemment montré que les germanones et germathiones peuvent être générées, soit par réaction de décomposition à partir de dérivés linéaires des types oxydes et sulfures et à partir de divers modèles cycliques [1–4], soit par oxydation et sulfuration directe de germylènes [5].

Ces espèces intermédiaires à germanium doublement lié >Ge=X ($X = \text{O}, \text{S}$) se polymérisent très rapidement mais peuvent être parfaitement caractérisées in situ (Schéma 1).

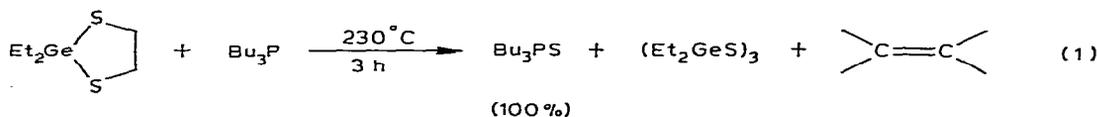
Dans ce travail nous étendons l'étude de la réactivité chimique de ces espèces >Ge=X en les confrontant à des trialkylphosphines.

SCHEMA 1



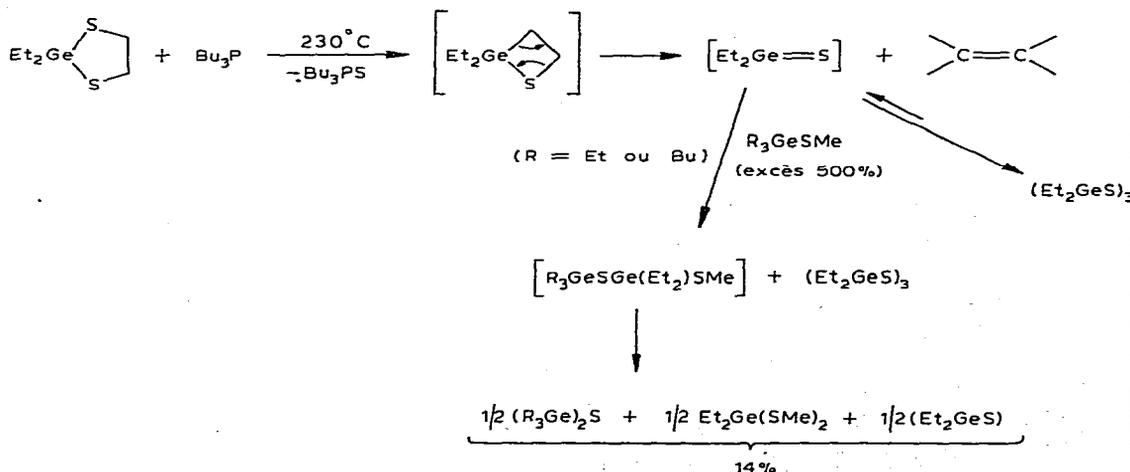
Résultats et discussion

Au cours des réactions de synthèse du germathiétanne $\text{Et}_2\text{GeSCH}_2\text{CH}_2$, par désulfuration du dithiolanne germanié $\text{Et}_2\text{GeSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ par la tributylphosphine utilisée en quantité stoechiométrique [2] on constate que toute la phosphine est consommée alors qu'il reste 27% de dithiolanne dans le milieu réactionnel.



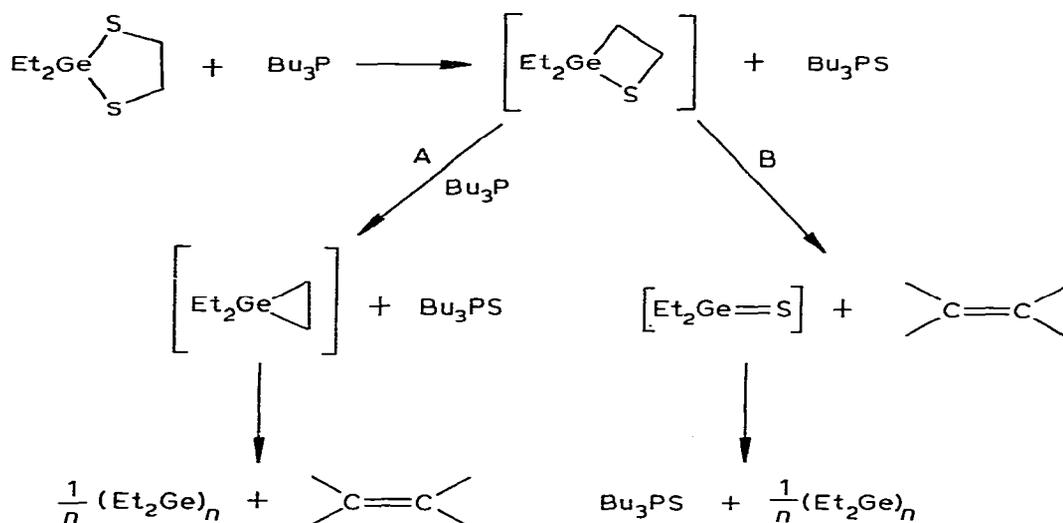
La formation de germathiétanne intermédiaire au cours de cette réaction est incontestable puisque la germathione issue de la décomposition peut être caractérisée sous forme de trimère et par condensation sur R_3GeSMe (Bu_3P est sans effet sur ce composé dans les conditions expérimentales utilisées) (schéma 2).

SCHEMA 2

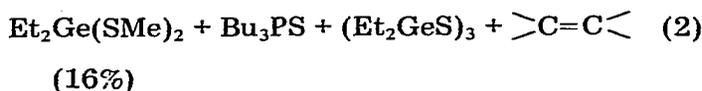
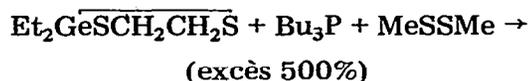


Le bilan réactionnel de l'expérience réalisée en l'absence de R_3GeSMe peut correspondre après formation de germathiétanne: à une désulfuration directe par Bu_3P de cet hétérocycle intermédiaire (Schéma 3, voie A) conduisant à Bu_3PS et à un germacyclopropane intermédiaire instable [7] libérant de l'éthylène et le germylène Et_2Ge : qui se polymérise, mais aussi à une sulfuration de la tributylphosphine par la germathione provenant de la décomposition du germathiétanne (Schéma 3, voie B).

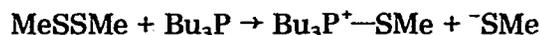
SCHEMA 3



Nous avons tenté de caractériser le diéthylgermylène qui peut provenir de ces deux voies, par addition oxydante [8] sur le diméthyldisulfure.



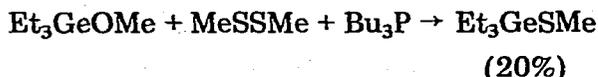
Si la formation du bis(méthylthio)diéthylgermanium correspondant à l'insertion du germylène dans la liaison $-S-S-$ du diméthyldisulfure est bien observée, son origine peut, cependant, être également attribuée à l'action sur le dithiolane ou sur le cyclogermathiane $(Et_2GeS)_3$ de l'anion thiolate MeS^- . Il a en effet été démontré [9] que cet anion pouvait être généré par attaque nucléophile de la phosphine sur le diméthyldisulfure.



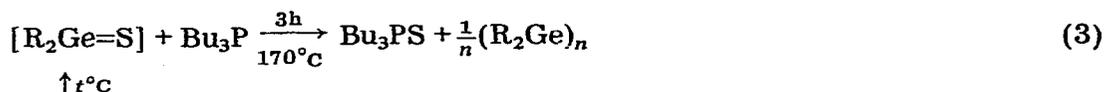
Nous avons vérifié qu'une attaque nucléophile de l'anion MeS^- ainsi

généré pouvait bien avoir lieu sur une liaison $-Ge-X-$ ($X = O$ ou S); en effet

en présence de $MeSSMe$ et de Bu_3P on peut passer du méthoxytriéthylgermane au méthylthiotriéthylgermanium avec un rendement de l'ordre de 20%.



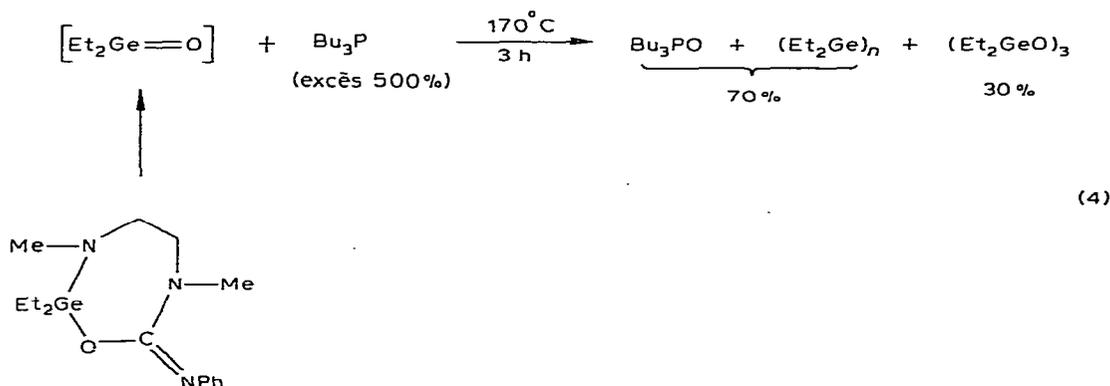
La possibilité de sulfuration de la phosphine par la germathione (Schéma 3, voie B) a été vérifiée par ailleurs à partir de germathiones issues de cyclotrigermathianes.



R = Me, 10%, R = Et, 16%

Il faut souligner que dans les mêmes conditions la tributylphosphine est sans effet sur des sulfures du type $\text{R}_3\text{GeSGeR}_3$ (R = Et ou Me).

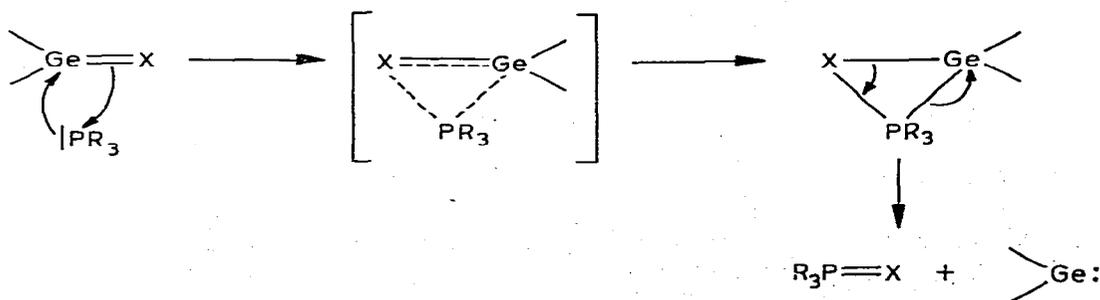
Comme les germathiones, les germanones oxydent la tributylphosphine; ainsi à 170°C la germanone générée à partir de l'adduit de la réaction $\text{PhNCO} + \text{Et}_2\text{GeN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})$ [1] conduit avec un rendement de 70% à l'oxyde de tributylphosphine Bu_3PO et à 30% de $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$.



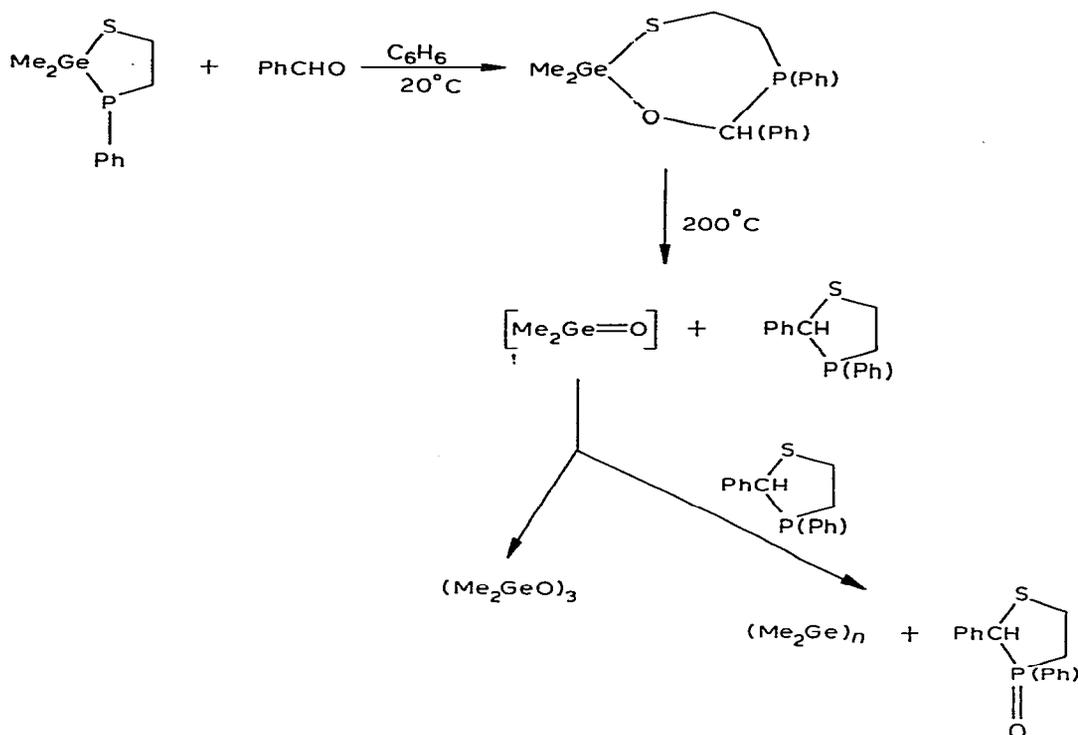
Nous avons vérifié que la tributylphosphine est sans action sur $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$.

Une oxydation de même type a pu être mise en évidence par ailleurs à partir d'un dérivé organophosphoré tricoordonné cyclique (Schéma 4).

Un mécanisme d'insertion biphile procédant par un intermédiaire instable à phosphore pentavalent permet vraisemblablement de rendre compte de ces réactions de désoxygénation ou désulfuration.



SCHEMA 4



A l'appui de cette hypothèse notons que le rendement croît avec le caractère nucléophile de la phosphine (Ph_3P est sans action) et les effets inducteurs +I sur le germanium (Rdt. plus élevé avec Et_2GeS que Me_2GeS).

Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été réalisées en atmosphère inerte d'argon. Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur spectromètres VARIAN T60 et EM 360 A (TMS référence interne). Les spectres ^{31}P ont été réalisés sur spectromètre Bruker WP 90 à 36.4 mégacycles (H_3PO_4 référence externe).

Les pourcentages relatifs des divers constituants d'un mélange ont été déterminés par mesure des aires des pics chromatographiques et par comparaison avec celles d'un mélange étalon.

1. $\text{Et}_2\text{Ge}=\text{S} + \text{Bu}_3\text{P}$

Action de Bu_3P sur $\text{Et}_2\text{GeSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$. Un tube scellé sous argon contenant 0.084 g (4.15×10^{-4} mole) de tributylphosphine et 0.092 g (4.15×10^{-4} mole) de diéthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 est maintenu 3 h à 230°C . Une analyse CPV du mélange réactionnel donne la composition suivante: Bu_3PS (Rdt. 100%); $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ (Rdt. 35%); il reste 27% de $\text{Et}_2\text{GeSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$.

Action de Bu_3P sur $\text{Et}_2\text{GeSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ en présence de Et_3GeSMe . 3.10 g (0.0139 mole) de diéthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 et 2.82 g (0.0139 mole)

de tributylphosphine sont chauffés à 230°C pendant 3 h dans un tube scellé en présence de 14.4 g (0.0695 mole) de méthylthiotriéthylgermane. Le fractionnement du mélange réactionnel permet de recueillir à côté de l'excès de Et_3GeSMe , 0.437 g de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ (Rdt. 14%), 0.78 g de $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{S}$ (Rdt. 16%) et 3.16 g de Bu_3PS (Rdt. 97%).

Action de Bu_3P sur $(\text{R}_2\text{GeS})_3$. Cas de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$: l'analyse CPV du mélange de 0.082 g (2×10^{-4} mole) de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ et 0.60 g (3×10^{-3} mole) de Bu_3P maintenu 3 h à 170°C, révèle la formation de Bu_3PS (Rdt. 10%).

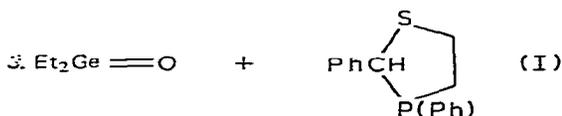
Cas de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$: De la même façon que précédemment 0.219 g de tributylphosphine (1.08×10^{-3} mole) et 0.033 g de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ (0.72×10^{-4} mole) maintenus à 170°C pendant 3 h conduisent à Bu_3PS (Rdt. 16%).

Tentative de caractérisation de Et_2Ge . (a) 2.00 g de diéthyl-2,2 germa-2 dithiolane-1,3 (0.009 mole), 1.82 g de Bu_3P (0.009 mole) et 4.24 g de diméthyldisulfure (excès 500%) sont chauffés en tube scellé à 230°C pendant 3 h. La distillation de ce mélange réactionnel sous 20 mmHg conduit à 0.32 g de $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ (Rdt. 16%) à côté de 2.02 g de Bu_3PS (Rdt. 96%) et de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$.

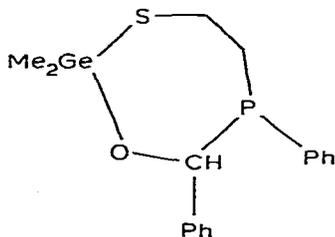
(b) Action du diméthyldisulfure sur Et_3GeOMe en présence de Bu_3P . 1.14 g de Et_3GeOMe (0.006 mole), 1.21 g de tributylphosphine (0.006 mole) et 2.82 g de diméthyldisulfure (excès 500%) sont maintenus en tube scellé à 210°C pendant 3 h. Les analyses de RMN et CPV du mélange réactionnel permettent alors de caractériser la formation de méthylthiotriéthylgermanium (Rdt. 21%).

3. $\text{Et}_2\text{Ge}=\text{O} + \text{Bu}_3\text{P}$

A 0°C et sous agitation 2.21 g d'isocyanate de phényle (0.0186 mole) en solution dans 5 cm³ de benzène, sont ajoutés goutte à goutte à 4.03 g (0.0186 mole) de diméthyl-1,3 diéthyl-2,2 germa-2 diazolidine-1,3. Après concentration du benzène sous pression réduite 30 mmHg on ajoute 18 g de tributylphosphine (excès 500%). Le tout est maintenu à 170°C pendant 3 h. Soumis à la distillation, ce mélange réactionnel conduit à 2.76 g de Bu_3PO (Rdt. 68%) et 0.74 g de $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$ (Rdt. 27%) à côté de polymères $(\text{Et}_2\text{Ge})_n$.

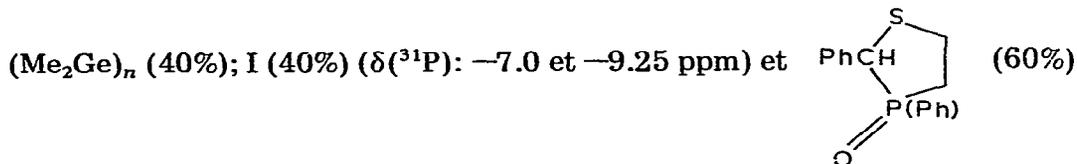


L'addition progressive de 0.70 g (6.5 mmoles) de benzaldéhyde à 1.80 g de diméthylgerma-2 thia-3 phényl-1 phospholanne, en solution dans 2 ml de benzène, provoque une légère élévation de température du milieu réactionnel ($\approx 30^\circ\text{C}$). Le mélange est ensuite agité pendant une heure puis analysé par spec-



trométrie. La RMN du ^{31}P en particulier, indique la formation quantitative de l'adduit attendu, sous ses deux formes diastéréoisomères: $\delta(^{31}\text{P})$: -3.2 et -8.0 ppm/ H_3PO_4 .

Après évaporation du solvant sous vide, le mélange est chauffé à 200°C pendant 15 h, en tube scellé; son analyse par CPV et RMN ^1H et ^{31}P permet de mettre en évidence la formation des dérivés suivants: $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ (60%);



($\delta(^{31}\text{P})$: $+39.2$ et $+40.6$ ppm) Le diphenyl-1,2 thia-3 phospholanne obtenu dans cette réaction est conforme à la littérature [10].

Bibliographie

- 1 H. Lavayssière, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) C9.
- 2 H. Lavayssière, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) C59.
- 3 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssière, G. Dousse et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 10 (1980) 515.
- 4 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssière, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979) 152.
- 5 J. Barrau, M. Bouchaut, A. Castel, A. Cazes, G. Dousse, H. Lavayssière, P. Rivière et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 9 (1979) 273.
- 6 H. Lavayssière, G. Dousse, J. Barrau, M. Traoré et J. Satgé, *Angew. Chem. Int. Ed.* sous presse.
- 7 D. Seyferth, M. Massol, J. Barrau, S. Monteverdi, *J. Organometal. Chem.*, 185 (1980) 307.
- 8 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 281 (1975) 835.
- 9 A.J. Kirby et S.G. Warren, *The Organic Chemistry of Phosphorus*, p. 98 Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1967.
- 10 K. Issleib et H.J. Hannig, *Phosphorus*, 3 (1973) 113.