

MECANISME ET STEREOCHIMIE DES REACTIONS D'ADDITION
DE SILYL- ET GERMYLPHOSPHINES A DIVERS REACTIFS INSATURES

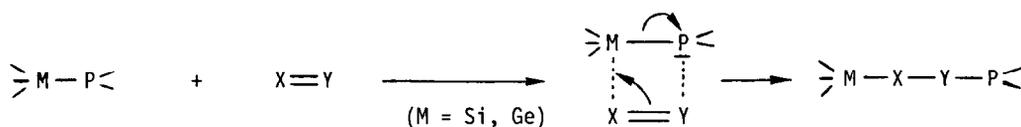
J. ESCUDIE⁺, C. COURET⁺, J. DUBAC⁺⁺, J. CAVEZZAN⁺⁺, J. SATGE⁺, et P. MAZEROLLES⁺⁺
Laboratoire de Chimie des Organominéraux⁺, Laboratoire des Organométalliques⁺⁺, EPA 829 du
CNRS, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex, France.

SUMMARY

Many addition reactions on Si-P or Ge-P bonds of 1,2-dimethyl 1-diethylphosphino-sila (or germa) cyclopentanes to unsaturated dipolar reagents (aldehydes, ketones, heterocumulenes, ethylenic esters and nitriles) have been carried out. These reactions, studied from mixtures of geometrical isomers (Z>E and Z<E), proceed via retention of configuration at silicon or germanium via a four centered-concerted mechanism.

De nombreuses réactions d'insertion d'espèces insaturées ou à déficience électronique dans les liaisons Si (ou Ge)-P de silyl- ou germylphosphines acycliques ou cycliques ont déjà été étudiées (1-4).

La stéréospécificité des réactions entre germa-2 phospholannes à diastéréoisomère préférentiel et divers aldéhydes ou hétérocumulènes a permis de proposer un mécanisme concerté d'addition avec passage par un état de transition tétracentrique (5):

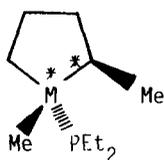


Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons envisagé d'étudier la stéréochimie de ces réactions au niveau de l'hétéroatome M, le mécanisme concerté impliquant la rétention de sa configuration. Les silyl- ou germylphosphines optiquement actives étant inconnues, nous avons utilisé pour cette étude les deux stéréo-modèles à isomère géométrique préférentiel dont nous venons de décrire la synthèse (6): les diméthyl-1,2 diéthylphosphino-1 sila (ou germa) cyclopentanes. Comme cela a déjà été signalé (6-10 et réf. cit.), l'utilisation de ce type de système stéréochimique est soumise à certaines conditions :

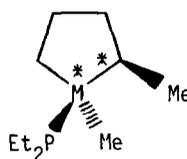
- en vue de différencier clairement les processus stéréospécifiques et les processus stéréosélectifs, il est nécessaire de réaliser l'étude stéréochimique sur les deux isomères géométriques (ou sur des mélanges enrichis Z>E et Z<E); la structure du stéréo-modèle ne doit pas induire une stéréochimie univoque, ce qui nécessite l'analyse préalable du comportement du modèle au cours de réactions de stéréochimie connue (7,9 et réf. cit.)

- les corrélations de configuration sont établies avec un maximum de probabilité si la fonction substituée sur l'hétéroatome est juxtacyclique.

Contrairement aux silacyclobutanes, qui ont une influence rétentrice sur la stéréochimie des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium (11-13), le cycle à cinq chaînons des métallacyclopentanes ($M = \text{Si}$ (7, 8), Ge (9)) n'introduit apparemment pas de facteur structural. Les dérivés du diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentane, déjà utilisés dans l'analyse stéréochimie de réactions variées au niveau de l'hétéroatome [S_R ou S_N-M (7, 9 et réf. cit.), S_E-C (8, 14)] sont des stéréo-modèles qui répondent aux critères mentionnés ci-dessus.



Isomère E



Isomère Z

$M = \text{Si}$ (I), Ge (II)

Les réactions d'addition étudiées (cf. tableau) sont très rapides et presque quantitatives. Elles ont été effectuées directement dans le tube de RMN, à la température ambiante, sur des mélanges équimoléculaires de silyl- ou germylphosphine et de réactif insaturé. Les adduits ont été caractérisés d'après leur spectre de RMN (^1H et ^{31}P), par comparaison avec les données de dérivés d'addition du même type déjà préparés à partir de silyl- ou germylphosphines acycliques (15) ou de germa-2 phospholannes (4, 5).

Les corrélations de configuration sont réalisées d'après la position relative des signaux de résonance magnétique des groupements M-Me (^1H et ^{13}C) dans les diastéréoisomères Z et E. Le groupement méthyle porté par l'atome de silicium ou de germanium est blindé lorsqu'il est en position cis (isomères I et II-E) par rapport au groupement méthyle lié au carbone vicinal; cet effet est particulièrement net en RMN du carbone 13 et cette technique doit être utilisée dans les cas où les signaux M-Me (^1H) Z et E sont très voisins ou confondus (7-13)

Dans tous les cas nous avons observé une réaction stéréospécifique, le plus souvent hautement stéréospécifique, qui a lieu avec rétention de la configuration de l'hétéroatome Si ou Ge. En utilisant les deux types de mélange I (ou II) $Z > E$ et $Z < E$, nous avons pu montrer que les rapports d'isomères géométriques dans les adduits sont bien le fait du processus réactionnel lui-même et que leur proportion relative n'est pas due à un processus stéréosélectif, thermodynamique par exemple.

Ce résultat, confronté à celui d'une étude similaire que nous avons réalisée à partir d'alcoxy-silanes, d'alcoxy- et de thiogermanes (10), confirme l'hypothèse d'un mécanisme par transfert cyclique, très proche du synchronisme, lors de l'addition à divers réactifs insaturés de silanes ou germanes fonctionnels à liaison M-O, M-S ou M-P ($M = \text{Si}, \text{Ge}$).

Tableau. Réactions et données spectrométriques de RMN des adduits

| Composé de départ (<i>a, b</i>) | Réactif | Adduit | RMN (<i>c, e</i>) | | ³¹ P (<i>d, e</i>) | | Z/E ^(b) |
|--------------------------------------|--------------------------|--|------------------------|-----------------|------------------------------------|--------|-----------------------------------|
| | | | M-Me Z | E | Z | E | |
| I - Z/E 10/90 (75/25) | PhCHO | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup OCH(Ph)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,13 | 0,09 | - 0,7 | - 1,0 | 16/84 (72/28) |
| I - Z/E 20/80 (75/25) | MeCHO | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup OCH(Me)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,28 (-1,76) | 0,28 (-3,91) | (-3,3; -4,3; -4,6; -5,1) | | 25/75 (^f) (70/30) |
| I - Z/E 10/90 (75/25) | PhCOMe | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup OC(Me)(Ph)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,17 | 0,15 | (+17,5; +17,9 +18,3; +18,5) | | 15/85 (70/30) |
| I - Z/E 20/80 (75/25) | CH ₂ =C=O | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup OC(=CH_2)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,10 | 0,08 | - 9 | - 10,5 | 15/85 (71/29) |
| I - Z/E 20/80 (75/25) | Ph ₂ C=C=O | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup OC(=CPh_2)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,03 (-1,76) | 0,03 (-4,51) | - 13,3 | - 14,1 | 22/78 (^g) (70/30) |
| I - Z/E 20/80 (75/25) | PhNCS | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup N(Ph)C(=S)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,68 | 0,59 | + 10 | + 10 | 22/78 (68/32) |
| I - Z/E 10/90 (75/25) | CS ₂ | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup SC(=S)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,66 | 0,55 | - 0,9 | - 1,5 | 12/88 (80/20) |
| I - Z/E 10/90 (75/25) | CH ₂ =CHCOOMe | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup CH(COOMe)CH_2PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,38 | 0,33 | - 20,3 | - 20,8 | 25/75 (57/43) |
| I - Z/E 10/90 (75/25) | CH ₂ =CH-CN | $c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup CH(CN)CH_2PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,23 | 0,17 | - 19 | - 21,6 | 15/85 (65/35) |
| II-Z/E 25/75 (60/40) | PhCHO | $c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OCH(Ph)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,28 | 0,26 | (-1,3; -0,9 -0,4; +0,1) | | 25/75 (55/45) |
| II-Z/E 25/75 (60/40) | MeCHO | $c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OCH(Me)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,40 | 0,34 | (-4,5; -5,3; -5,8; -7,8) | | 25/75 (53/47) |
| II-Z/E 25/75 (60/40) | CH ₂ =C=O | $c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OC(=CH_2)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,48 | 0,44 | - 7,5 | - 9 | 37/63 (54/46) |
| II-Z/E 25/75 (60/40) | Ph ₂ C=C=O | $c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OC(=CPh_2)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,29 | 0,27 | - 12,8 | - 12,8 | 25/75 (53/47) |
| II-Z/E 25/75 (60/40) | PhNCS | $c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup N(Ph)C(=S)PET_2 \\ \diagdown Me \end{matrix}$ | 0,70 | 0,64 | + 13 | - 1 | 25/75 (52/48) |

Tableau (suite) :

- (a) Synthèse et données spectrométriques de RMN des composés I et II : voir référence 6.
- (b) Les rapports Z/E donnés correspondent à deux expériences distinctes, la seconde entre parenthèses.
- (c) $\delta^1\text{H}$ et ^{13}C (entre parenthèses) relatifs au TMS; solvant C_6D_6 .
- (d) $\delta^{31}\text{P}$: référence externe H_3PO_4 à 85%, notés négatifs vers les champs forts.
- (e) Les produits issus des aldéhydes, de l'acétophénone, de l'acrylonitrile et de l'acrylate de méthyle ont un centre d'asymétrie supplémentaire qui n'a pas d'influence sur les signaux M-Me Z et E. Il n'a pas été possible d'attribuer les 4 diastéréoisomères en RMN ^{31}P .
- (f) Les pourcentages relatifs des diastéréoisomères ont été calculés d'après les résultats de la RMN ^{13}C , et ne peuvent donc être déterminés avec précision.
- (g) Pourcentage relatif des diastéréoisomères calculés d'après la RMN ^{31}P en prenant un délai entre deux impulsions très supérieur au temps de relaxation du noyau ^{31}P .

R E F E R E N C E S

- 1 C. COURET, J. ESCUDIE, P. RIVIERE, J. SATGE et G. REDOULES, *J. Organometal. Chem.* **84**, 191 (1975)
- 2 J. ESCUDIE, C. COURET et J. SATGE, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **280**, 783 (1975); *id. Bull. Soc. Chim. Fr.*, 361 (1978); *id.*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* (sous presse)
- 3 E. W. ABEL et J. H. SABHERWAL, *J. Chem. Soc. (A)*, 1105 (1968)
- 4 C. COURET, J. ESCUDIE, J. SATGE et G. REDOULES, *J. Organometal. Chem.*, **94**, C35 (1975); *id. ibid.*, **111**, 263 (1976); *id. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **95**, 240 (1976)
- 5 J. ESCUDIE, Thèse, Université P. Sabatier, Toulouse, n° 838 (1978)
- 6 J. DUBAC, J. ESCUDIE, C. COURET, J. CAVEZZAN, P. MAZEROLLES et J. SATGE, *J. Organometal. Chem.* (sous presse)
- 7 J. DUBAC, P. MAZEROLLES, M. JOLY, F.K. CARTLEDGE et J. M. WOLCOTT, *J. Organometal. Chem.*, **154**, 187 et 203 (1978)
- 8 J. DUBAC, P. MAZEROLLES et M. JOLY, *J. Organometal. Chem.*, **153**, 289 (1978)
- 9 J. DUBAC, P. MAZEROLLES, J. CAVEZZAN et M. JOLY, *J. Organometal. Chem.*, **165**, 163 et 175 (1979)
- 10 J. DUBAC, G. DOUSSE, J. BARRAU, J. CAVEZZAN, J. SATGE et P. MAZEROLLES, *Tetrahedron Lett.*, 4499 (1978)
- 11 J. DUBAC, P. MAZEROLLES et B. SERRES, *Tetrahedron Lett.*, 525 et 3495 (1972); *id.*, *Tetrahedron*, **30**, 749 et 759 (1974)
- 12 B. G. Mc KINNIE, N.S. BHACCA, F. K. CARTLEDGE et J. FAYSSOUX, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2637 et 6819 (1974); *id.*, *J. Org. Chem.*, **41**, 1534 (1976)
- 13 J. DUBAC, P. MAZEROLLES et P. FAGOAGA, *J. Organometal. Chem.*, **139**, 271 (1977)
- 14 J. DUBAC, P. MAZEROLLES et M. JOLY, *J. Organometal. Chem.*, **128**, C18 (1977)
- 15 C. COURET, Thèse, Université P. Sabatier, Toulouse, n°541, (1973)