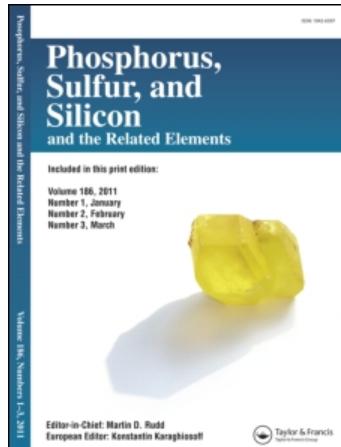


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

EVOLUTION CONFIGURATIONNELLE DU PHOSPHORE DANS DES REACTIONS METTANT EN JEU DES LIAISONS PHOSPHORE-SILICIUM OU PHOSPHORE-GERMANIUM. SYNTHESE DES STEREO MODELES. I

C. Couret^a; J. Escudie^a; S. A. Thaoubane^a

^a Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA n° 829 du CNRS, Université P. Sabatier, Toulouse Cedex, France

To cite this Article Couret, C. , Escudie, J. and Thaoubane, S. A.(1984) 'EVOLUTION CONFIGURATIONNELLE DU PHOSPHORE DANS DES REACTIONS METTANT EN JEU DES LIAISONS PHOSPHORE-SILICIUM OU PHOSPHORE-GERMANIUM. SYNTHESE DES STEREO MODELES. I', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 20: 1, 81 – 86

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077613

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077613>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

EVOLUTION CONFIGURATIONNELLE DU PHOSPHORE DANS DES REACTIONS METTANT EN JEU DES LIAISONS PHOSPHORE-SILICIUM OU PHOSPHORE-GERMANIUM. SYNTHESE DES STEREO MODELES. I

C. COURET, J. ESCUDIE et S. A. THAOUBANE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA n° 829 du CNRS,
Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France*

(Received November 29, 1983)

Stereochemical systems with Si—P or Ge—P bond permitting the stereochemical study of the reaction process at the level of the phosphorus atom were synthesized.

The structural analysis of these new stereomodels (**5-8**) was solved from NMR data (^1H , ^{13}C , ^{29}Si and ^{31}P).

Des systèmes stéréochimiques à liaison Si—P ou Ge—P, permettant l'analyse stéréochimique des processus réactionnels au niveau de l'atome de phosphore, ont été synthétisés.

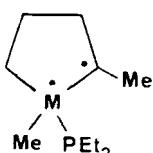
L'analyse structurale de ces nouveaux stéréomodèles (**5-8**) a été réalisée à partir des données de RMN (^1H , ^{13}C , ^{29}Si et ^{31}P).

INTRODUCTION

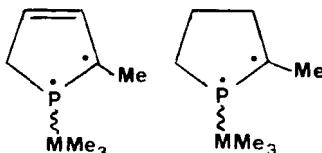
Les premiers systèmes stéréochimiques à liaisons Si—P ou Ge—P juxtacycliques: les diméthyl-1,2 diéthylphosphino-1 sila (ou germa)-cyclopentanes (**A**) ont été décrits récemment.¹ Ces modèles ont permis l'analyse stéréochimique au niveau du métal, de nombreuses réactions mettant en jeu des liaisons silicium- ou germanium-phosphore.^{2,3} L'étude des réactions d'addition de ces dérivés à divers réactifs insaturés a montré que ces réactions sont régiospécifiques et stéréospécifiques et procèdent avec rétention de la configuration du métal.^{2,3}

La stéréochimie du déplacement nucléophile du groupe diéthylphosphino étudiée à partir de ces modèles, indique également le plus souvent une rétention de la configuration du silicium ou du germanium; seules les réactions avec les alcools et les acides ne sont pas stéréospécifiques.³

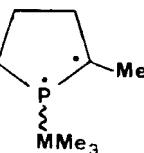
L'évolution configurationnelle du phosphore dans ces réactions n'étant pas connue, nous avons synthétisé de nouveaux stéréomodèles: les triméthylsilyl- et triméthylgermyl-1 méthyl-2 phospholènes-3 (**5, 6**) et phospholannes (**7, 8**) dont la



A



5, 6

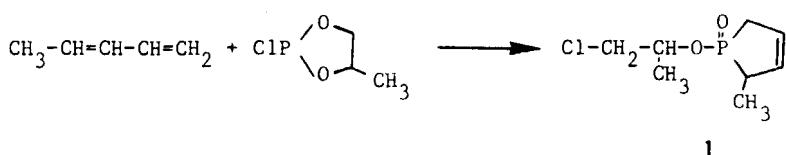


7, 8

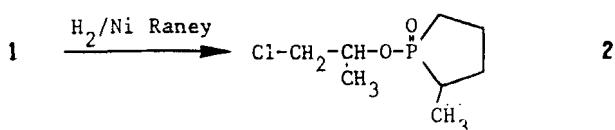
préparation est décrite dans ce mémoire; ils constituent des modèles de choix pour une étude de la stéréochimie, au niveau de l'atome de phosphore, de réactions mettant en jeu des liaisons silicium- ou germanium-phosphore.

RESULTATS ET DISCUSSION

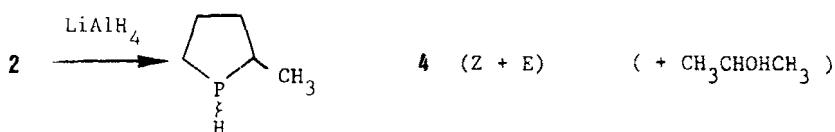
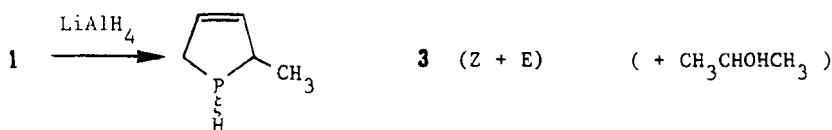
Les chlorophosphites réagissent avec les diènes conjugués pour conduire à des oxydes de phospholènes-3 par un réarrangement de type Arbuzov.⁴ Ainsi à partir du pipérylène et du chlorophosphite propylène glycol, on peut isoler l'oxyde de méthyl-2-(α -méthyl β -chloroéthoxy)-1 phospholène-3 **1**:



L'hydrogénéation catalytique de **1** en présence de nickel de Raney conduit à l'oxyde de phospholanne **2**:

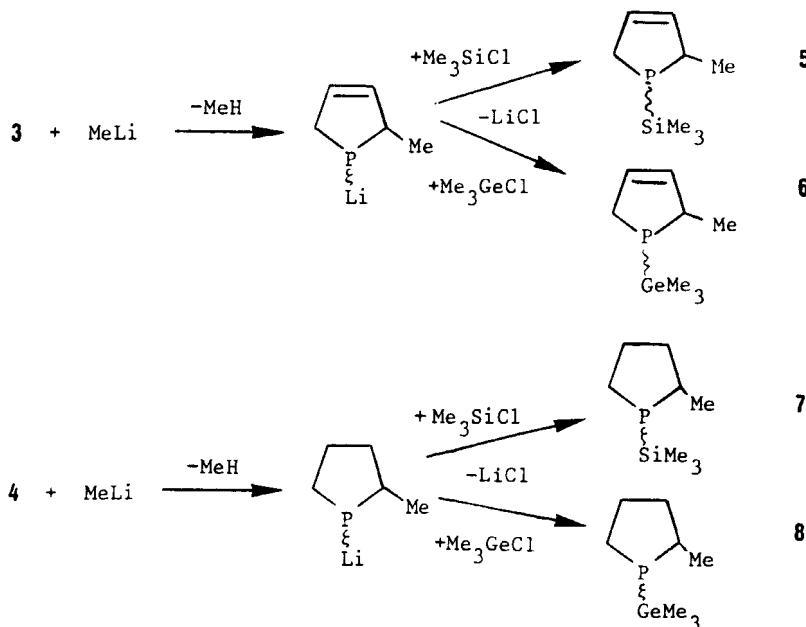


La réduction de **1** et **2** par l'aluminohydrure de lithium permet d'atteindre les phosphines correspondantes sous leurs deux formes diastéréoisomères



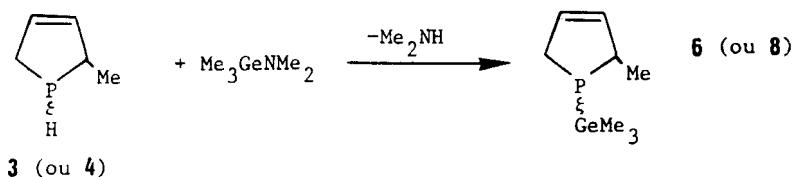
Les phosphines **3** et **4** réagissent facilement avec le méthyllithium avec formation de lithiophosphines, qui par action du triméthylchlorosilane (ou -germane) con-

duisent aux stéréomodèles **5**, **6**, **7** et **8**:

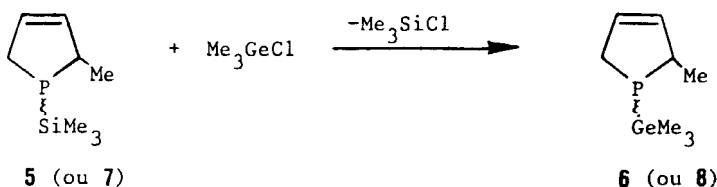


Le clivage de la liaison germanium-azote de trialkylgermylamines par les phosphines primaires et secondaires est une excellente voie d'accès aux germylphosphines (**5** et références citées).

Ainsi les stéréomodèles **6** et **8** peuvent être obtenus avec d'excellents rendements à partir respectivement des phosphines **3** et **4** et de la diméthyl-(triméthylgermyl)amine:



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 germylphosphines⁶; **6** et **8** peuvent ainsi être obtenus aisément à partir de **5** et **7**:



ANALYSE CONFIGURATIONNELLE

Les stéréomodèles **3–8**, possédant deux centres chiraux, l'atome de phosphore et l'un des carbones intracycliques en α , existent sous la forme de deux couples de diastéréoisomères Z et E.*

Les configurations ont été attribuées en RMN du proton grâce aux constantes de couplage $^3J(P-C-CH_3)$; il a été en effet montré à partir d'une série de méthyl-1 et phényl-1 phospholènes que cette constante de couplage était de l'ordre de 10 Hz pour le diastéréoisomère Z et de 18 Hz pour le E.⁷ Des valeurs très proches sont relevées dans les dérivés **3–8**.

La configuration du phosphore peut donc être déterminée sans ambiguïté et la stéréochimie des réactions mettant en jeu les liaisons Si—P et Ge—P de ces stéréomodèles peut être facilement suivie par l'observation des signaux C—CH₃.

Ces mêmes signaux permettent de déterminer les pourcentages relatifs des phosphines **3** et **4** qui sont de l'ordre de Z/E ≈ 60/40 (l'isomère Z ayant H et CH₃ en cis). Par la résonance du proton des signaux Me₃Si ou Me₃Ge, on peut connaître l'abondance relative des isomères géométriques de **5–8** qui varient de Z/E = 10/90 à Z/E = 5/95.

Les deux diastéréoisomères peuvent être différenciés en RMN du ¹³C dans la plupart des cas et en RMN du ³¹P dans tous les cas; il convient de remarquer que le signal ³¹P le plus blindé est toujours celui de l'isomère E, phénomène déjà observé dans d'autres méthyl-2 phospholènes P-substitués.⁸

La RMN du ²⁹Si distingue les deux diastéréoisomères de **5**; par contre, seul l'isomère E de **7** a été observé.

Toutes les données de RMN sont consignées dans le Tableau 1.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN EM 360A à 60 MHz; les valeurs des déplacements chimiques ($\delta 10^{-6}$) sont données par rapport au TMS pris comme référence interne.

Les spectres de RMN ³¹P ont été réalisés sur spectromètre BRUKER WH 90 à 36.4 MHz; les déplacements chimiques sont donnés par rapport à H₃PO₄ pris comme référence externe et comptés positivement vers les champs faibles.

Les spectres de RMN ¹³C (15.08 MHz) ont été enregistrés sur spectromètre WP 60 et ceux du ²⁹Si (17.88 MHz) sur spectromètre BRUKER WH 90, avec, dans les deux cas, le TMS comme référence interne.

L'oxyde de méthyl-2 (α -méthyl β -chloroéthoxy)-1 phospholène-3 **1** a été préparé suivant la méthode décrite.⁴

Oxyde de méthyl-2 (α -méthyl β -chloroéthoxy)-1 phospholanne 2. 46.15 g (221 mmoles) de **1**, en solution dans 100 ml de méthanol, sont hydrogénés en présence de nickel de Raney en 15 heures dans un autoclave (pression initiale de H₂: 100 bars). Après élimination du catalyseur par filtration, le mélange est distillé, conduisant à 35.20 g de **2** (Rdt. 76%) Eb_{0,1}; 113–120°C. Analyse: C₈H₁₆ClO₂P; Calc., C, 45.61; H, 7.66; Cl, 16.83; P, 14.70.³ Tr., C, 45.47; H, 7.59; Cl, 16.21; P, 14.01.

Méthyl-2 phospholène-3 3. L'oxyde de phospholène **1** (41.87 g, 201 mmoles) est ajouté goutte à goutte à 15.31 g (402 mmoles) d'aluminohydure de lithium au sein de l'éther éthylique. Après 4 heures de chauffage au reflux du solvant, le mélange réactionnel est hydrolysé, la phase organique extraite et séchée sur sulfate de sodium. On isole ensuite par distillation fractionnée 10.01 g d'isopropanol (Rdt. 83%) et

*Pour une revue récente sur les stéréo-modèles géométriques organométalliques IVb, voir la référence 10.

TABLEAU I

	Caractéristiques de RMN: δ 10 ⁻⁶ (J Hz)				
	¹ H MeM (³ J _{P-Me})	¹³ C { ¹ H} ³ J _{Me-CH})	²⁹ Si { ¹ H} ² J _{Me-P})	¹ H Solvant C ₆ D ₆	³¹ P
3 E			0.97 (dd, 7.2, 17.8)		-62.0 (191.2)
3 Z			1.13 (dd, 6.9, 10.6)		-47.7 (190.2)
5 E		0.07 (d, 4.0)	1.20 (dd, 7.2, 17.8)	-2.21 (d, 11.7)	4.77 (d, 23.5)
5 Z		0.11 (d, 4.0)	1.22 (dd, 7.4, 10.4)	0.39 (d, 11.7)	5.76 (d, 23.5)
6 E		0.15 (d, 3.2)	1.17 (dd, 7.2, 18.2)	-2.31 (d, 8.8)	-73.0
6 Z		0.20 (d, 3.2)	1.16 (dd, 7.4, 10.2)	0.02 (d, 8.8)	-58.6
4 E			1.03 (dd, 6.6, 17.0)		-56.6 (196.6)
4 Z			1.12 (dd, 7.0, 9.0)		-46.6 (190.4)
7 E		0.07 (d, 4.0)	1.18 (dd, 7.0, 18.2)	-1.50 (d, 11.7)	4.50 (d, 26.5)
7 Z		0.10 (d, 4.2)	a	1.83 (d, 12.7)	a
8 E		0.19 (d, 3.2)	1.17 (dd, 6.7, 18.4)	-1.33 (d, 8.8)	-66.4
8 Z		0.24 (d, 3.2)	a	a	-59.4

^aCes signaux n'ont pu être analysés avec certitude en raison de la faible abondance du stéréoisomère minoritaire (5 à 10%).

13.67 g de **3** (Rdt. 68%). Eb.: 114–116°C. Analyse: C₅H₉P: Calc., C, 60.00; H, 9.06; P, 30.94. Tr., C, 59.72; H, 8.97; P, 31.25. IR: ν_{P-H} : 2265 cm⁻¹.

Méthyl-2 phospholanne 4. Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, la réduction de 19.48 g (92 mmoles) de **2** par 7.03 g (185 mmoles) de LiAlH₄ conduit à 5.91 g de **4** (Rdt. 63%). Eb₂₀₀: 74–76°C. Analyse: C₅H₁₁P: Calc., C, 58.81; H, 10.86; P, 30.33. Tr., C, 59.02; H, 10.91; P, 30.78. IR: ν_{P-H} : 2292 cm⁻¹ (E); 2285 cm⁻¹ (Z).

Méthyl-2 triméthylsilyl-1 phospholène-3 5. À 5.70 g (57 mmoles) de méthyl-2 phospholène-3 **3**, en solution dans 25 ml d'éther éthylique, sont ajoutés lentement 36 ml (57 mmoles) d'une solution de méthyllithium 1.6 N dans le même solvant. À la fin de l'addition, le mélange réactionnel est porté au reflux de l'éther pendant 3 heures. À cette solution sont alors ajoutés 6.18 g (57 mmoles) de triméthylchlorosilane dans 15 ml d'éther. Après avoir éliminé le chlorure de lithium formé par centrifugation, on isole par distillation 7.90 g de **5** (Rdt. 81%). Eb₂₀: 78–80°C. Analyse: C₈H₁₁PSi: Calc., C, 55.78; H, 9.95. Tr., C, 55.37; H, 9.82.

Méthyl-2 triméthylgermyl-1 phospholène-3 6. Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, 8.22 g de **6** (Rdt. 79%) sont isolés à partir de 4.81 g (48 mmoles) de **3**, de 30 ml d'une solution de méthyllithium 1.6 N dans l'éther et de 7.35 g (48 mmoles) de triméthylchlorogermane. Eb₂₀: 94–96°C. Analyse: C₈H₁₁GeP: Calc., C, 44.32; H, 7.91. Tr., C, 44.83; H, 8.01.

6 a également été obtenu par une réaction d'échange réalisée à partir de 2.05 g (11.9 mmoles) de **5** et de 1.82 g (11.9 mmoles) de triméthylchlorogermane au sein de 5 ml de benzène. 2.19 g de **6** ont été isolés (Rdt. 85%).

Méthyl-2 triméthylsilyl-1 phospholanne 7. Dans les mêmes conditions expérimentales que pour la synthèse de **5**, à partir de 7.78 g (76 mmoles) de **4**, de 47.5 ml d'une solution 1.6 N de méthyllithium dans l'éther et de 8.25 g (76 mmoles) de triméthylchlorosilane, on isole par distillation 9.78 g de **7** (Rdt. 74%). Eb₂₀: 78–81°C. Analyse: C₈H₁₉PSi: Calc., C, 55.13; H, 10.99. Tr., C, 55.72; H, 11.13.

Méthyl-2 triméthylgermyl-1 phospholanne 8. La distillation d'un mélange de 1.74 g (10 mmoles) de **7** et 1.53 g (10 mmoles) de triméthylchlorogermane permet d'isoler, après avoir chassé le triméthylchlorosilane formé, 1.72 g (Rdt. 79%) de **8**. Eb₁₇: 82–84°C. Analyse: C₈H₁₉GeP: Calc., C, 43.91; H, 8.75. Tr., C, 43.29; H, 8.54.

Une réaction d'échange réalisée à partir de 0.80 g (7.8 mmoles) de **4** et 1.26 g (7.8 mmoles) de diméthyl(triméthylgermyl)amine conduit, après départ de la diméthylamine formée, à 1.47 g de **8** (Rdt. 86%).

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur J. Satgé pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour de fructueuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

- J. Dubac, J. Escudie, C. Couret, J. Cavezzan, P. Mazerolles et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **174**, 263 (1979).
- J. Escudie, C. Couret, J. Dubac, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3507 (1979).
- J. Dubac, J. Escudie, C. Couret, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron*, **37**, 1141 (1981).
- N. A. Razumova et A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, **33**, 771 (1962).
- (a) M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley Interscience, New York, N.Y. (1971); (b) I. Schumann-Ruidisch et J. Kuhlmeij, *J. Organometal. Chem.*, **26**, 16P (1969).
- (a) H. Schumann et L. Rösch, *Chem. Ber.*, **107**, 854 (1974); (b) H. Schumann et W. W. Du Mont, *Chem. Ber.*, **108**, 2261 (1975); (c) C. Couret, J. Satgé, J. D. Andriamizaka et J. Escudie, *J. Organometal. Chem.*, **157**, C35 (1978).
- L. D. Quin et T. B. Barket, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4303 (1970).
- G. Scott, P. J. Hammond, C. D. Hall et J. D. Bramblett, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 882 (1977).
- Le dosage du phosphore, souvent variable en présence de silicium ou de germanium, n'est rapporté que pour les molécules ne contenant pas ces éléments.
- J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem. Libr. 12, Organometal. Chem. Rev.*, **149** (1981).