

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. STEREOCHIMIE DE REACTIONS DE SUBSTITUTION ELECTROPHILE. II

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

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

To cite this Article Escudie, J. , Couret, C. , Thaoubane, S. A. and Dubac, J.(1984) 'EVOLUTION CONFIGURATIONNELLE DU PHOSPHORE DANS DES REACTIONS METTANT EN JEU DES LIAISONS PHOSPHORE-SILICIUM OU PHOSPHORE-GERMANIUM. STEREOCHIMIE DE REACTIONS DE SUBSTITUTION ELECTROPHILE. II', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 20: 1, 87 – 92

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077614

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077614>

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. STEREOCHIMIE DE REACTIONS DE SUBSTITUTION ELECTROPHILE. II

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

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux,

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

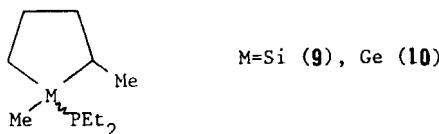
(Received November 29, 1983)

Many electrophilic substitution reactions on P—Si or P—Ge bond of 2-methyl-1-trimethylsilyl (or germyl)-3-phospholenes (**5**, **6**) with unsaturated dipolar reagents (aldehydes, heterocumulenes, ethylenic esters and nitriles), protonic derivatives (methanol, benzylthiol, acetic and benzoic acids) and trimethylchlorogermane have been carried out. These reactions are regiospecific and stereospecific, and proceed in all cases via inversion of configuration at phosphorus.

Plusieurs réactions de substitution électrophile au niveau des liaisons P—Si ou P—Ge de méthyl-2-triméthylsilyl (ou germyl)-1 phospholènes-3 (**5**, **6**) avec des réactifs dipolaires insaturés (aldehydes, hétérocumulènes, esters et nitriles éthyéniques), des dérivés protoniques (méthanol, benzylthiol, acides acétique et benzoïque) et le triméthylchlorogermane ont été étudiées. Ces réactions sont régiospécifiques et stéréospécifiques, et font intervenir dans tous les cas l'inversion de configuration au niveau de l'atome de phosphore.

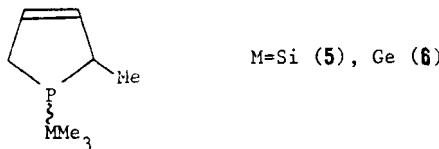
INTRODUCTION

A partir de stéréo-modèles géométriques, les diméthyl-1,2 diéthylphosphino-1 sila- (ou germa-)cyclopentanes (**9**, **10**),³ nous avons récemment étudié la stéréochimie, *au niveau des atomes de silicium et de germanium*, de réactions de substitution du groupement diéthylphosphino.^{1,2}



M=Si (**9**), Ge (**10**)

La stéréochimie, *au niveau du phosphore*, en particulier celle des réactions d'addition des silyl- (ou germyl)-phosphines à divers composés insaturés et des réactions de clivage par des réactifs protoniques, est envisagée à partir des stéréo-modèles **5** et **6** dont la préparation a été décrite dans le mémoire précédent.⁵



M=Si (**5**), Ge (**6**)

TABLEAU I

Composé de départ	Réactif	Produits $\text{PC}_5\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{P} \begin{array}{c} \text{C=C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \text{H}_3$	RMN Solvant C_6D_6 Réf. int. TMS		
			$\text{CH}_3 \text{---} \text{C}^a \delta (10^{-6})$	$(^3J_{\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}}, J_{\text{CH}_3 \text{---} \text{C---P}}) \text{ (Hz)}$	$Z/E (\%)^d$
$\mathbf{5} Z/E: 8/92$	HCHO	$\text{Me}_3\text{Si---O---CH}_2\text{---PC}_5\text{H}_8$	1.09 (7.0,10.4)	0.98 (7.6,18.4)	85/15 65/35
"	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C=O}$	$\text{Me}_3\text{Si---O---C---PC}_5\text{H}_8$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1.32 (7.4,7.4)	0.92 (6.8,18.8)	80/20 5/95
"	$\text{MeN}=\text{C=O}$	$\text{Me}_3\text{Si---N---C---PC}_5\text{H}_8$ $\quad \quad \quad \mid$ $\quad \quad \quad \text{Me} \quad \text{O}$	0.95 (6.8,7.2)	c c	c c
"	$\text{CH}_2=\text{CH---CN}$	$\text{Me}_3\text{Si---CH---CH}_2\text{---PC}_5\text{H}_8$ $\quad \quad \quad \mid$ $\quad \quad \quad \text{CN}$	1.04 ^b (7.6,10.0)	c c	c c
"	$\text{CH}_2=\text{CH---COOMe}$	$\text{Me}_3\text{Si---CH---CH}_2\text{---PC}_5\text{H}_8$ $\quad \quad \quad \mid$ $\quad \quad \quad \text{COOMe}$	1.10 ^b (7.4,9.2)	1.09 ^b (7.4,17.0)	85/15 10/90
"	MeOH	$\text{HPC}_5\text{H}_8 (+ \text{Me}_3\text{SiOMe})$	1.13 (6.9,10.6)	0.97 (7.2,17.8)	90/10 60/40

"	MeCOOH	HPC ₃ H ₈ (+ Me ₃ SiOCOMe)	1.13 (6.9,10.6)	0.97 (7.2,17.8)	90/10	60/40
"	Me ₃ GeCl	Me ₃ Ge—PC ₃ H ₈ (+ Me ₃ SiCl)	1.16 (7.4,10.2)	1.17 (7.2,18.2)	60/40	9/91
6Z/E: 9/91	HCHO	Me ₃ Ge—OCH ₂ —PC ₃ H ₈	1.09 (6.8,10.0)	0.99 (7.6,18.8)	90/10	65/35
"	(C ₆ H ₅) ₂ C=CO	Me ₃ Ge—O—C—PC ₃ H ₈	1.38 C(C ₆ H ₅) ₂	1.18 (8.0,8.0) (7.6,19.2)	60/40	5/95
"	MeN=CO	Me ₃ Ge—N—C—PC ₃ H ₈	1.03 Me O	0.91 (7.4,7.4) (7.6,18.8)	80/20	10/90
"	MeOH	HPC ₃ H ₈ (+ Me ₃ GeOMe)	1.13 (6.9,10.6)	0.97 (7.2,17.8)	85/15	60/40
"	C ₆ H ₅ CH ₂ SH	HPC ₃ H ₈ (+ Me ₃ Ge—SCH ₂ C ₆ H ₅)	1.13 (6.9,10.6)	0.97 (7.2,17.8)	90/10	60/40
"	C ₆ H ₅ COOH	HPC ₃ H ₈ (+ Me ₃ Ge—OCOC ₆ H ₅)	1.13 (6.9,10.6)	0.97 (7.2,17.8)	85/15	60/40

^a Dans tous les cas, le signal Me—C se présente sous la forme d'un doublet de doublet.^b Les adduits issus de l'acrylonitrile et de l'acrylate de méthyle ont un centre d'asymétrie supplémentaire qui n'a pas d'influence sur les signaux C—Me (Z ou E).^c Immédiatement après réaction, seul l'isomère Z est détecté. L'évolution du mélange vers le rapport thermodynamique n'a pas pu être établie en raison de l'apparition de nombreux produits de décomposition.^d Le rapport d'isomères Z/E dans chacun des produits est déterminé immédiatement après réaction (colonne I); il évolue vers le rapport thermodynamique d'isomères (colonne II).

RESULTATS ET DISCUSSION

Le Tableau I rassemble les résultats expérimentaux de l'analyse stéréochimique des réactions de ces stéréo-modèles **5** et **6** avec des aldéhydes, des hétérocumulènes, des dérivés éthyléniques à double liaison activée par des groupements attracteurs d'électrons, et des réactifs protoniques.

Toutes les réactions de substitution étudiées sont rapides et quantitatives; elles ont été effectuées directement dans le tube de RMN, à la température ambiante, sur des mélanges équimoléculaires de réactifs. Les adduits ont été caractérisés d'après leurs spectres de RMN (^1H et ^{31}P) par comparaison avec les données de dérivés d'addition du même type déjà préparés à partir des silyl- ou germylphosphines **9** et **10**¹⁻³ ou de germa-2 phospholannes.⁴

La régiospécificité de ces réactions a déjà été discutée dans le cas d'autres métalla_{IV_b}-phosphines,⁴ et dans le cas des stéréo-modèles **9** et **10**.² L'addition aux réactifs insaturés $\text{X} = \text{Y}$ correspond toujours à la fixation sur l'atome de phosphore du centre électrophile, c'est-à-dire de l'atome porteur du plus gros coefficient de la plus basse orbitale vacante (BV): le carbone du carbonyle du formol, de l'isocyanate de méthyle, du diphenyl cétène, et le carbone-1 de l'acrylonitrile et de l'acrylate de méthyle. Dans le cas des cumulènes $\text{X} = \text{Y} = \text{Z}$, l'atome d'oxygène des cétènes se lie au métal, alors que c'est l'atome d'azote, avec les isocyanates, comme cela a déjà été observé à partir d'autres métalla_{IV_b}-phosphines.²

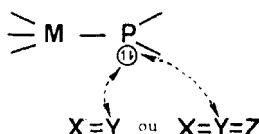
La stéréochimie mise en jeu au niveau de l'atome de phosphore est établie par RMN du proton, en suivant l'évolution des signaux du groupement $\text{C}-\text{CH}_3$, et en déterminant la configuration des adduits grâce aux valeurs des constantes de couplage $^3J_{\text{P}-\text{C}-\text{CH}_3}$.⁵

Les résultats que nous avons obtenus appellent les remarques suivantes:

—le mélange de diastéréoisomères obtenu évolue vers un rapport thermodynamique;

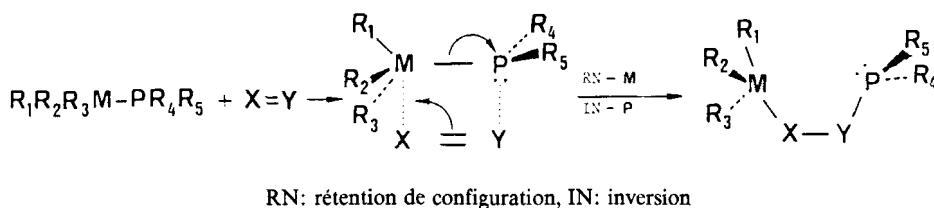
—la stéréochimie observée au niveau de l'atome de phosphore est l'*inversion* de configuration dans tous les cas.

Il a été souligné que la stéréochimie d'une réaction examinée sur des stéréo-modèles géométriques doit l'être à partir des deux isomères **Z** et **E**.⁶ Il ne nous a pas été possible d'obtenir un mélange enrichi **5** ou **6**—**Z** > **E**. Toutefois, le produit majoritaire obtenu étant dans tous les cas l'isomère **Z** (produit cinétique), la stéréochimie du processus réactionnel (inversion de configuration) est bien établie. Le rapport d'isomères évolue ensuite vers le rapport thermodynamique (cf. Tableau I).



Y: centre électrophile du réactif insaturé (porteur du plus gros coefficient de la plus basse orbitale vacante).²

SCHÉMA 1



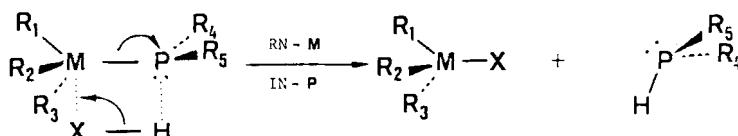
SCHEMA 2

Les insertions-1,2 de réactifs insaturés dans la liaison métal_{IVb}-phosphore ont été préalablement décrites,⁴ et font intervenir la *rétention* de configuration au niveau du silicium ou du germanium.² Le mécanisme proposé impliquerait deux étapes qui pourraient être plus ou moins synchrones:² (i) attaque électrophile du réactif insaturé (par sa BV) sur les électrons *n* de l'atome de phosphore (Schéma 1), (ii) rupture de la liaison P—Si (ou Ge) par attaque de la plus haute orbitale occupée (HO) du système insaturation sur l'orbitale σ_{P-M}^* , et formation de la liaison M—X (Schéma 2).

L'étape ii détermine la stéréochimie au niveau de l'atome M (Si, Ge), alors que l'étape i (Schéma 1) détermine à la fois la *régiospécificité* de l'addition sur XY ou XYZ, et la *stéréochimie* au niveau de l'atome de phosphore. La régiospécificité de l'addition des métalla_{IVb}-phosphines à certains réactifs insaturés, en particulier les acrylates, exclut l'intervention initiale de l'étape ii.² Par conséquent, le mécanisme proposé, déjà solidement étayé,^{2,4} se trouve confirmé par la stéréochimie observée au niveau de l'atome de phosphore. En effet, le mécanisme décrit implique cette stéréochimie (Schéma 2).

En ce qui concerne l'action des réactifs protoniques sur les stéréomodèles **9** et **10**, la stéréochimie au niveau du métal n'a pu être déterminée que dans certains cas, par suite de l'instabilité configurationnelle des adduits.² La rétention de configuration semble être la stéréochimie prédominante. Avec les stéréo-modèles **5** et **6** il nous a été possible de déterminer la stéréochimie de ces réactions au niveau de l'atome de phosphore, et, ici encore, l'inversion de configuration a été observée. Comme précédemment, un mécanisme impliquant l'attaque électrophile de l'hydrogène du réactif protonique sur l'atome de phosphore conduit à l'inversion de configuration de celui-ci (Schéma 3).

A ce jour seules des réactions de substitution nucléophile dans les systèmes optiquement actifs contenant un atome de phosphore trivalent avaient été étudiées,⁷ les travaux que nous rapportons ici constituent, à notre connaissance, le premier exemple de stéréochimie observé au niveau d'un phosphore trivalent lié à un atome à caractère métallique lors d'une substitution électrophile.



SCHEMA 3

REMERCIEMENTS

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

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Escudié, C. Couret, J. Dubac, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, 3507 (1979).
2. J. Dubac, J. Escudié, C. Couret, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron*, **37**, 1141 (1981).
3. J. Dubac, J. Escudié, C. Couret, J. Cavezzan, P. Mazerolles et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **174**, 263 (1979).
4. (a) C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoules, *J. Organometal. Chem.*, **94**, C35 (1975); (b) id., *ibid.*, **111**, 263 (1976); (c) id., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **95**, 240 (1976).
5. C. Couret, J. Escudié et S. A. Thaoubane, *Phosphorus and Sulfur* (mémoire précédent, partie I).
6. J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem. Libr.*, **12**; *Organometal. Chem. Rev.*, 149 (1981).
7. (a) K. D. Berlin, T. H. Austin, M. Peterson et M. Nagabhushanam, *Top. Phosphorus Chem.*, **1**, 17 (1964); (b) A. G. Kirby et S. G. Warren, "The Organic Chemistry of Phosphorus," Elsevier, New York, N.Y. chap. 8 (1967); (c) M. Mikolajczyk, *Pure and Appl. Chem.* **52**, 959 (1980) et références citées.