

This article was downloaded by:

On: 29 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>

SYNTHESE ET ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE NOUVEAUX PHOSPHONATES ET DITHIAPHOSPHONATES GERMANIES CYCLIQUES

J. Barrau^a; G. Rima Et^a; J. Satge^a

^a Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, Cedex, France

To cite this Article Barrau, J. , Et, G. Rima and Satge, J.(1990) 'SYNTHESE ET ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE NOUVEAUX PHOSPHONATES ET DITHIAPHOSPHONATES GERMANIES CYCLIQUES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 54: 1, 23 — 29

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008042116

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008042116>

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.

SYNTHESE ET ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE NOUVEAUX PHOSPHONATES ET DITHIAPHOSPHONATES GERMANIES CYCLIQUES

J. BARRAU,[†] G. RIMA et J. SATGE[†]

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université
Paul Sabatier, 118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex, France*

(Received January 3, 1990; in final form February 8, 1990)

De nouveaux phosphonates (**1-6**) et dithiaphosphonates (**11**) germaniés cycliques des types oxo-2 dioxa- et thio-2 dithiaphosphagermetannes-1,3,2,4 sont obtenus à partir de dichlorures organogermaniés soit par réaction de déchlorhydratation avec l'acide phénylphosphonique, soit par action de l'anisyltrithiophosphonate d'ammonium. On observe une dimérisation des dioxaphosphagermetannes MeRGeOP(O)(Ph)O [$\text{R}=\text{Me}$ (**1**) ou Ph (**2**)] et une décomposition de $\text{Mes}_2\text{GeOP(O)(Me)O}$ (**5**) conduisant à $(\text{Mes}_2\text{GeO})_2$, $(\text{MePO}_2)_n$ et $\text{Mes}_2\text{GeOGe}(\text{Mes}_2)\text{OP(O)(Me)O}$ (**6**) via les espèces instables $[\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{O}]$ et $[\text{MePO}_2]$. Par contre $\text{Mes}_2\text{GeSP(S)(An)S}$ (**11**) est stable à température ambiante à l'état solide, et peut être isolé pur. Cet hétérocycle se décompose à 250°C pour donner les espèces transitoires $[\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{S}]$ et $[\text{AnPS}_2]$.

Key words: Germylated phosphonates and thiophosphonates, germylated heterocycles, germanone, germanethione.

New germylated cyclic phosphonates (**1-6**) and dithiaphosphonates (**11**) are synthesized from diorganogermanium dihalides by dehalogenating with phenylphosphonic acid or by reaction with ammonium anisyltrithiophosphonate. Dioxaphosphagermetanes MeRGeOP(O)(Ph)O [$\text{R}=\text{Me}$ (**1**) or Ph (**2**)] dimerize and $\text{Mes}_2\text{GeOP(O)(Me)O}$ (**5**) decomposes with formation of $(\text{Mes}_2\text{GeO})_2$, $(\text{MePO}_2)_n$ and $\text{Mes}_2\text{GeOGe}(\text{Mes}_2)\text{OP(O)(Me)O}$ (**6**) involving transient species $[\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{O}]$ and $[\text{MePO}_2]$. Dithiaphosphagermetane $\text{Mes}_2\text{GeSP(S)(An)S}$ (**11**) is stable at room temperature in the solid state. At 250°C this heterocycle decomposes leading to $[\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{S}]$ and $[\text{AnPS}_2]$ intermediates.

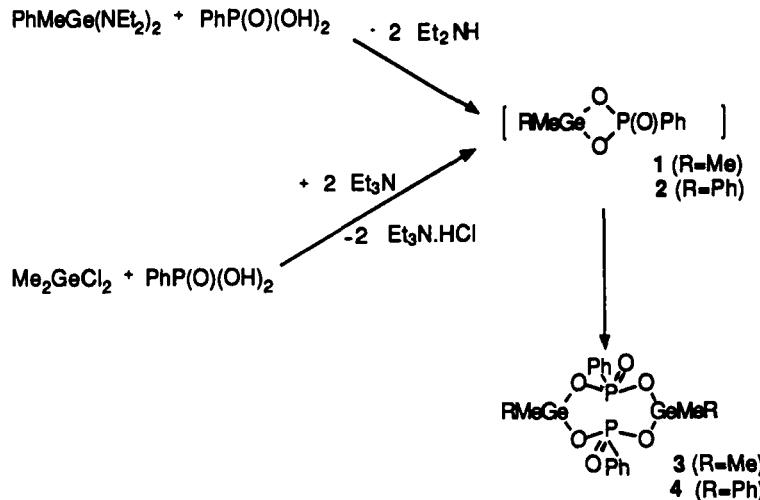
INTRODUCTION

Un des axes de recherche de notre laboratoire est l'étude des intermédiaires du groupe 14 à métal à degré de coordination non usuel des types $[\text{M}_{14}=\text{X}]$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$).^{1,2} Ces nouvelles fonctions organométalliques sont extrêmement instables et pour faire l'étude de leur réactivité, il est nécessaire de pouvoir les générer *in situ* à partir de précurseurs simples. Ces précurseurs sont en général des petits cycles tendus.³⁻¹⁴ Après l'étude de l'anisyl-2 diméthyl-4,4 thio-2 dithiaphosphagermetanne-1,3,2,4 et de l'anisyl-5 tetraméthyl-2,2,3,3 thio-5 dithiaphosphadigermolanne-1,4,5,2,3¹⁵ nous présentons dans ce travail l'étude de nouveaux phosphonates et thiophosphonates germaniés cycliques du type $\text{RR}'\text{GeXP(X)(R")X}$ ($\text{X}=\text{O}$, $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Me}$, Ph ou $\text{R}=\text{R}'=\text{Mes}$, $\text{R}''=\text{Me}$ ou Ph ; $\text{X}=\text{S}$, $\text{R}=\text{R}'=\text{Mes}$, $\text{R}''=\text{An}$).

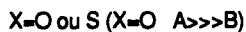
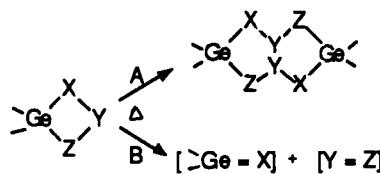
RESULTATS ET DISCUSSION

A. *Oxo-2 dioxaphosphagermetannes-1,3,2,4 RR'GeOP(O)(Ph)O.*

Les méthodes générales de synthèse d'hétérocycles métallés à enchaînement O—M_{1,4}—O ne permettent pas d'obtenir les oxo-2 dioxaphosphagermetannes-1,3,2,4 **1** et **2**. En effet seuls les dimères correspondants **3** et **4** sont isolés au terme des réactions de clivage des liaisons germanium-azote du bis(diéthylamino)méthyl-phénylgermanium par l'acide phénylphosphonique ou de déchlorhydratation entre le diméthyldichlorogermanium et l'acide phénylphosphonique en présence de triéthylamine.



D'une façon générale les hétérocycles à 4 chaînons du type $\text{Ge}-\text{X}-\text{Y}-\text{Z}$ ($\text{X}=\text{O}$ ou S , $\text{Y}=\text{Z}=\text{CH}_2$, $\text{Y}=\text{CH}_2$, $\text{Z}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{GeR}_2$, $\text{Z}=\text{CH}_2$; $\text{X}=\text{Z}=\text{S}$ $\text{Y}=\text{P}(\text{S})\text{An}$) subissent simultanément, sous effet thermique, une réaction de dimérisation (voie A) et une réaction de dissociation par moitié (voie B). (les hétérocycles oxygénés présentant une beaucoup plus grande tendance à la dimérisation qu'à la décomposition^{11,13,14}).

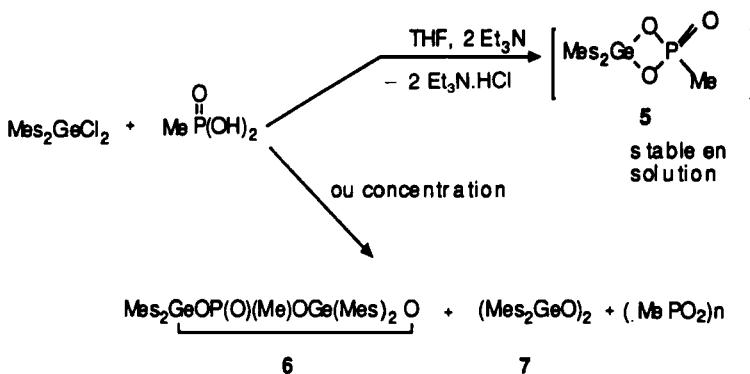


Les passages par les entités monomères **1** et **2** et leurs dimérisations quasi immédiates peuvent donc être postulés pour expliquer les formations de **3** et **4** au terme de ces réactions.

Dans cette hypothèse l'introduction de substituants encombrants sur le germanium doit, a priori, pouvoir empêcher, ou ralentir, la réaction de dimérisation et permettre donc de caractériser l'espèce monomère correspondante ou ses dérivés

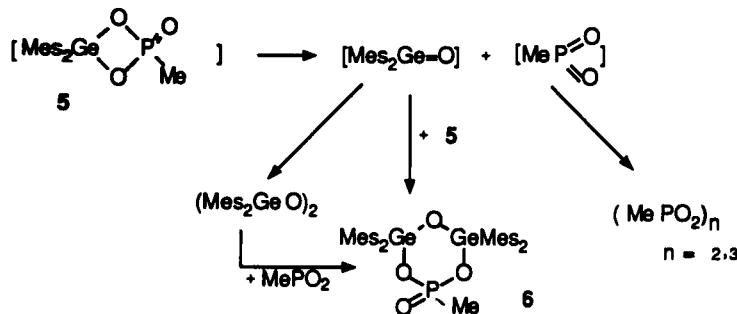
de décomposition. Nous avons ainsi tenté de synthétiser le méthyl-2 dimésityl-4,4-oxo-2 dioxaphosphagermétanne-1,3,2,4 Mes₂GeOP(O)(Me)₂O (**5**).

La réaction de déchlorhydratation entre l'acide phosphonique et le diméthyl-dichlorogermanium ne permet pas d'isoler l'hétérocycle **5** attendu. Cependant l'analyse par RMN (^{31}P) du mélange réactionnel, après élimination du chlorhydrate de triéthylamine révèle la présence d'un signal à $\delta = 12,94$ ppm (solution THF) qui disparaît lentement à température ambiante et rapidement à température plus élevée ou lors de toute tentative de distillation. Ce signal, caractéristique de la présence d'une espèce intermédiaire dans cette solution, correspond vraisemblablement au dioxaphosphagermétanne **5**. Cependant les seuls dérivés obtenus après concentration et cristallisations sélectives sont les hétérocycles germaniés **6,7** et $(\text{MePO}_2)_n$.

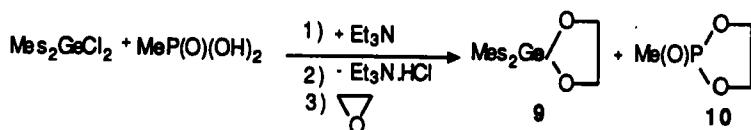


L'hétérocycle **6** a été caractérisé par RMN (^1H , ^{31}P), cryométrie et spectrométrie de masse. Le spectre de masse obtenu sous impact électronique (70 eV) révèle notamment la présence de l'ion moléculaire $[\text{M}]^{+}$ et des ions $[\text{Mes}_2\text{GeO}]^{+}$, $[\text{M}-\text{Mes}_2\text{GeO}]^{+}$ et $[\text{MePO}_2]^{+}$.

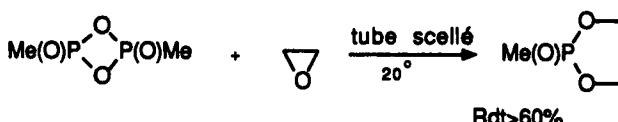
Le bilan réactionnel observé au cours de cette tentative de synthèse de **5** peut être interprété par une dimérisation et une décomposition de l'hétérocycle intermédiaire **5**; la décomposition conduit aux espèces monomères $[\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{O}]$ et $[\text{MePO}_2]$ par coupure par moitié comme cela a déjà été observé à partir de diverses autres structures hétérocycliques germaniés à 4 chaînons.⁹⁻¹⁴ Les insertions de l'espèce tricoordinée $[\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{O}]$ sur le dioxaphosphagermétanne **5**, ou de $[\text{MePO}_2]$ sur **7**, conduisent au trioxaphosphadigermanne **6**.



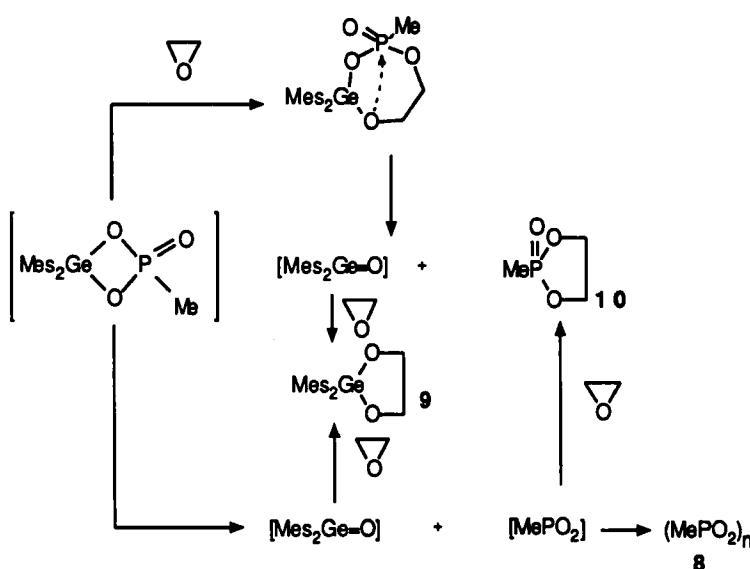
Nous avons tenté de mettre en évidence la formation intermédiaire de l'hétérocycle **5** par addition d'oxyde d'éthylène au mélange réactionnel juste après déchlorhydratation avant concentration. Cette addition d'oxiranne se traduit par l'obtention de dimésitylgermadioxolanne $\text{Mes}_2\text{GeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (**9**) et dioxaphospholanne-1,3,2 $\text{MeP}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (**10**). Ces hétérocycles représentent respectivement les adduits de l'oxiranne et des deux espèces π liées $[\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{O}]$ et $[\text{MePO}_2]$.



Cependant l'obtention du dioxaphospholanne-1,3,2 **10** n'est pas une preuve irréfutable de la condensation de l'intermédiaire monomère $[\text{MePO}_2]$ sur l'oxiranne puisque ce même hétérocycle peut être obtenu à partir du télomère $(\text{MePO}_2)_n$.

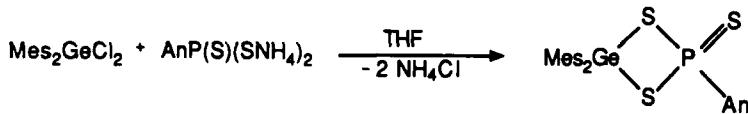


D'autre part une insertion directe de l'oxiranne sur le dioxaphosphagermétanne intermédiaire **5** avec formation d'un hétérocycle à 7 chaînons instable peut également expliquer la formation du dioxaphospholanne **10** et de la dimésitylgermanone $[\text{Mes}_2\text{Ge}=\text{O}]$.



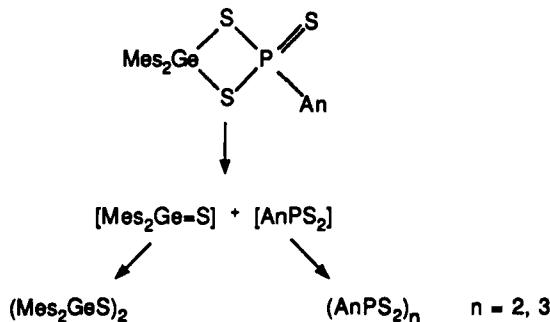
B. Anisyl-2 dimésityl-4,4 thio-2 dithiaphosphagermétanne-1,3,2,4
Mes₂GeSP(S)(An)S (11).

Contrairement au dérivé **5** le dithiaphosphagermétanne **11** a pu être isolé avec un rendement de 54% par action, au sein du THF anhydre de l'anisyltrithiophosphonate d'ammonium sur le dichlorodimésitylgermanium.



L'hétérocycle **11** est stable à température ambiante et a été caractérisé par RMN (¹H, ³¹P) et spectrométrie de masse. La fragmentation sous impact électronique conduit aux espèces monomères [Mes₂Ge=S] et [AnPS₂] à côté de l'ion moléculaire [M]⁺.

L'instabilité thermique observée est en accord avec ce comportement sous impact électronique. En effet l'hétérocycle **11** se décompose dès 250°C pour conduire essentiellement aux télomères (Mes₂GeS)₂ et (AnPS₂)_n probablement via les espèces intermédiaires [Mes₂Ge=S] et [AnPS₂].



PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été réalisées en atmosphère inerte (azote ou argon), dans des appareillages secs et en utilisant des solvants rigoureusement anhydres.

Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été réalisées sur appareil Intersmat IGC, 120 ML gaz vecteur hélium, colonne SE 30 sur chromosorb.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ¹H ont été enregistrés dans divers solvants sur spectromètres Varian EM 360 A à 60 MHz et Bruker W.P. 90 à 90 MHz; toutes les valeurs des déplacements chimiques (δ , ppm) sont donnés par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres de RMN ³¹P ont été tracés sur un spectromètre Bruker WP 90 36,4 MHz. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à H₃PO₄ pris comme référence externe. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse NERMAG R10-10H, sous impact électronique (70 eV, 19 eV). Les allures des massifs obtenus sont en parfait accord avec la distribution isotopique caractéristique du germanium.¹⁶

Me₂GeOP(O)(Ph)OGe(Me₂)OP(O)(Ph)O (3). 4 g (23 mmoles) de dichlorodiméthylgermanium en solution dans 20 ml de benzène anhydre sont ajoutés goutte à goutte sous agitation à un mélange de 3,64 g (23 mmoles) d'acide phénylphosphonique et de 4,65 g (46 mmoles) de triéthylamine en solution dans 200 ml de benzène anhydre. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 heures. Après élimination du chlorhydrate Et₃N-HCl par filtration sous argon, la solution est concentrée sous pression réduite (10 mm Hg). 50 ml de pentane anhydre sont ensuite ajoutés au concentrat; le précipité qui apparaît est recueilli par filtration, puis séché sous vide. On obtient ainsi 3,1 g de **3** (solide blanc extrêmement hygroscopique) (Rdt 51%).

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta\text{Me} = 0,76$ ppm (s), $\delta\text{Ph} = 7,16\text{--}8,13$ ppm (m); ^{31}P (C_6D_6): $\delta^{31}\text{P} = 11,9$ ppm. Spectre de masse $m/e = 503$ [$\text{M} - \text{Me}$] $^+$

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ge}_2$ Calc. % C 37,12 H 4,25 P 11,98
Tr. % 37,20 4,51 11,79

$\text{PhMeGeOP(O)(Ph)OGe(Ph)(Me)OP(O)(Ph)O}$ (4). A 1,33 g (8,45 mmoles) d'acide phénylphosphonique en solution dans 200 ml de benzène anhydre, on ajoute goutte à goutte 2 g (8,45 mmoles) de bis(diethylamino)méthylphénylgermanium en solution dans 20 ml de benzène anhydre. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 3 heures puis concentré sous pression réduite (10 mm Hg) et distillé. On recueille 2,3 g de 4 (Rdt 85%). Eb = 150–152°C/5.10 $^{-2}$ mm Hg.

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta\text{Me} = 1,1$ ppm (s) $\delta_{\text{Ph}} = 6,9\text{--}8,2$ ppm (m); ^{31}P (C_6D_6): $\delta^{31}\text{P} = 14,6$ ppm. Spectre de masse $m/e = 637$ [$\text{M} - \text{Me}$] $^+$

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{P}_2\text{Ge}_2$ Calc. % C 48,65 H 4,05 P 9,67
Tr. % C 48,72 H 4,22 P 9,85

$\text{Mes}_2\text{GeOGe}(\text{Mes})_2\text{OP(O)(Me)O}$ (6). A une solution de 0,5 g (5,24 mmoles) de MeP(O)(OH)_2 dans 150 ml de THF anhydre et 1,1 g (10,48 mmoles) de triéthylamine sont ajoutés goutte à goutte et sous agitation 2 g (5,24 mmoles) de $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ ¹⁶ en solution dans 10 ml de THF. L'addition terminée, le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 3 h. Après filtration sous argon pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine, le solvant est chassé sous pression réduite. Par recristallisation dans un mélange (pentane/éther: 1/1), on recueille 1,5 g de cristaux blancs de 6 (Rdt 70%). PF = 232–234°C.

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta\text{CH}_3\text{-P} = 1,3$ ppm (d); $\delta\text{CH}_3\text{(p)} = 2$ ppm (s); $\delta\text{CH}_3\text{(o)} = 2,58$ et 2,48 ppm (s); $\delta\text{C}_6\text{H}_2 = 6,5$ ppm (s), RMN ^{31}P (C_6D_6): $\delta^{31}\text{P} = 16,49$ ppm. $^{2}\text{J}_{\text{H-P}} = 17$ Hz.

Spectre de masse: $m/e = 732$ [$\text{Mes}_2\text{GeOGe}(\text{Mes})_2\text{OP(Me)O}$] $^+$.

Action de l'oxiranne sur 5. Comme précédemment 2 g de $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (5,24 mmoles) en solution dans 10 ml de THF sont ajoutés goutte à goutte à un mélange de 0,5 g (5,24 mmoles) de MeP(O)(OH)_2 et 1,1 g de Et_3N dans 150 ml de THF. Après élimination du chlorhydrate de triéthylamine, on ajoute 10 g d'oxiranne au milieu réactionnel. Ce mélange réactionnel est abandonné pendant 2 h sous agitation. L'analyse RMN révèle la disparition totale de 5. Le formation des dérivés 9 (45%) et 10,¹⁹ (31%) est mise en évidence par RMN et CPV (comparaisons avec des échantillons purs synthétisés par ailleurs).

9: RMN (C_6D_6): $\delta\text{Me(o)} = 2,55$ ppm (s), $\delta\text{Me(p)} = 2,08$ ppm (s), $\delta\text{C}_6\text{H}_2 = 6,65$ ppm, $\delta\text{OCH}_2 = 3,84$ ppm (s).

$\text{Mes}_2\text{GeSP(S)(An)S}$ (11). Un mélange de 1,41 g (5,22 mmoles) de $\text{AnP(S)(SNH}_4)_2$ ²⁰ et 2 g de $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (5,24 mmoles), dans 250 ml de THF anhydre, est porté au reflux pendant 6 h et sous agitation. Le mélange est maintenu 12 h sous agitation. La solution est filtrée pour éliminer NH_4Cl , puis le filtrat est concentré; le résidu est repris par 100 ml de pentane anhydre et filtré. Le précipité est recristallisé dans un mélange ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$: 1/1). On obtient 1,5 g de $\text{Mes}_2\text{GeSP(S)(An)S}$ (Rdt 54%). PF = 197–198°C.

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta\text{OMe} = 3,76$ ppm (s); $\delta\text{C}_6\text{H}_4\text{(An)} = 7,96$ ppm (dd) et 6,71 (dd), $^{2}\text{J}_{\text{P-H}} = 15$ Hz, $^{4}\text{J}_{\text{P-H}} = 3$ Hz, $^{3}\text{J}_{\text{H-H}} = 9$ Hz; $\delta\text{C}_6\text{H}_2\text{(Mes)} = 6,84$ ppm (s élargi), $\delta\text{Me(o)} = 2,63$ ppm (s) et 2,42 ppm (s), $\delta\text{Me(p)} = 2,26$ ppm (s) et 2,27 (s). RMN ^{31}P (CDCl_3): $\delta^{31}\text{P} = 54,64$ ppm.

Spectre de masse: $m/e = 546$ [$\text{Mes}_2\text{GeSP(S)(An)S}$] $^+$; $m/e = 344$ [$\text{Mes}_2\text{Ge=S}$] $^+$; $m/e = 202$ [AnPS_2] $^+$.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Satgé, *Adv. Organometal. Chem.*, **21**, 241 (1982).
2. J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé, *Chem. Rev.*, **90**, 283 (1990).
3. M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, *C. R. Heb. Séances Acad. Sci., Ser. C*, **272**, 2081 (1971).
4. J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, *Organometal. Chem.*, **30**, C 67 (1971).
5. J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssiére, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 152 (1979).
6. H. Lavayssiére, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.*, **161**, C 59 (1978).
7. J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssiére, G. Dousse et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **10**, 515 (1980).

8. J. Barrau, H. Lavayssiére, G. Dousse, C. Couret et J. Satgé. *J. Organometal. Chem.*, **221**, 271 (1981).
9. J. Barrau, G. Rima et J. Satgé. *J. Organometal. Chem.*, **252**, C 73 (1983).
10. J. Barrau, G. Rima et J. Satgé. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **14**, 21 (1984).
11. J. Barrau, G. Rima, M. El Amine et J. Satgé. *J. Chem. Res. (S)*, **30**, (1985).
12. J. Barrau, M. El Amine, G. Rima et J. Satgé. *J. Organometal. Chem.*, **277**, 323 (1987).
13. J. Barrau, N. Ben Hamida et J. Satgé. *J. Organometal. Chem.*, **282**, 315 (1985).
14. J. Barrau, N. Ben Hamida et J. Satgé. *Organometallics*, **6**, 659 (1987).
15. J. Barrau, M. El Amine, G. Rima et J. Satgé. *Can. J. Chem.*, **64**, 61 (1986).
16. A. Carrick, F. Glockling, *J. Chem. Soc., A*, 623 (1966).
17. H. Lavayssiére, J. Satgé, J. Barrau et M. Traoré. *J. Organometal. Chem.*, **240**, 335 (1982).
18. P. Rivier   et M. Rivier  -Baudet. *Organometal. Synth.*, 542. R. B. King and J. J. Eisch Ed.. Elsevier, **4**, (1988).
19. V. V. Korshak, I. A. Gribova et M. A. Andreeva, *Izv. Akad. Nauk, SSSR*, **631**, (1957).
20. E. Fluck et H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377**, 298 (1970).