

Journal of Organometallic Chemistry, 141 (1977) 35–42
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ADDITION DE SILYL- ET GERMYLPHOSPHINES AUX BENZOYLSILANES

C. COURET, J. SATGE *

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (France)

et J.-P. PICARD

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (no. 35), Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France).

(Reçu le 23 mai 1977)

Summary

Silyl- and germyl-phosphines add to the carbonyl group of benzoyltrimethylsilanes. C-Silylated alkoxygermane, which results from germylphosphines, rearranges into a C-germylated alcoxysilane. Addition reactions of 2-sila- or 2-germa-phospholanes to benzoylsilanes lead to disila- or silagermaphosphhepanes with preferential diastereoisomeric structures. This stereochemistry seems to result from the asymmetric induction of the chiral phosphorus atom and the steric control in the tetracentric transition state.

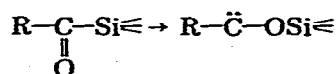
Résumé

Les silyl- et germylphosphines s'additionnent sur le groupe carbonyle des benzoyltriméthylsilanes. L'alcoxygermane C-silié obtenu à partir de germylphosphines se transpose en alcoxysilane C-germanié. Les réactions d'addition des sila-2 ou germa-2 phospholanes aux benzoylsilanes conduisent à des disila- ou silagermaphosphépanes à diastéréoisomères préférentiels. Cette stéréochimie semble découler de l'induction asymétrique du phosphore chiral et d'un contrôle stérique au niveau de l'état de transition tétracentrique.

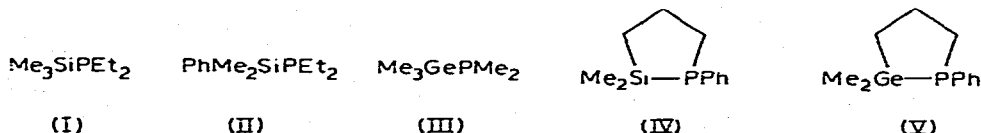
Dans le cadre de nos travaux sur la réactivité de la liaison métal IVB—phosphore, nous avons montré qu'elle s'additionne très facilement aux aldéhydes saturés mais qu'elle ne donne aucune réaction avec les cétones correspondantes sauf dans quelques cas très particuliers [1–3].

L'objet de ce mémoire est de présenter nos résultats concernant l'action de ces mêmes liaisons M—P (M = Si, Ge) sur les acylsilanes. L'intérêt de ces com-

posés réside dans la nature particulière de leur carbonyle [4,5] et la dualité de leur comportement vis-à-vis de divers réactifs [6-8]; les acylsilanes en effet ont une tendance marquée à réagir sous la forme isomère siloxycarbène:



Résultats



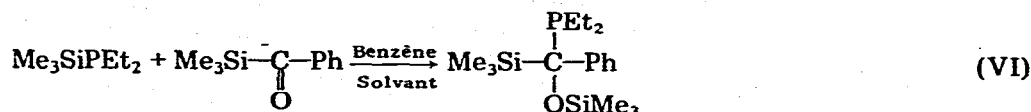
Nous avons envisagé l'action des phosphines et phospholanes: I-V sur les pivaloyl- et benzoyltriméthylsilanes.

Le pivaloyltriméthylsilane $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{SiMe}_3$ n'a donné aucune réaction avec les silyl- et germylphosphines, même sous irradiation UV qui aurait pu faire intervenir la forme siloxycarbène plus réactive.

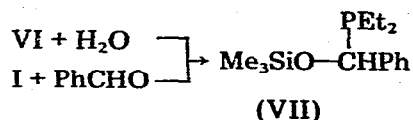
Par contre les benzoylsilanes $\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{SiMe}_3$ et *o*-MePh- $\text{C}(=\text{O})-\text{SiMe}_3$ réagissent.

(1) Addition de $\text{Me}_3\text{SiPEt}_2$ (I)

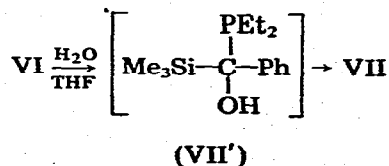
Nous observons la formation du produit d'addition VI. La réaction exo-



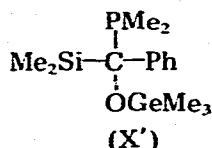
thermique est quasi-quantitative. L'hydrolyse de VI par une quantité stœchiométrique d'eau au sein du THF conduit à l'alcoxysilane α -phosphoré VII identique à celui obtenu par action de I sur le benzaldéhyde [2]:



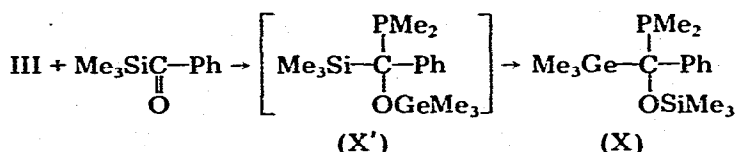
Nous pensons que l'obtention de VII peut s'expliquer par la formation initiale du carbinol α -silié, α -phosphoré VII' qui subirait ensuite une isomérisation classique [6] conduisant à VII:



La formation de ce dernier est inattendue: en effet, le produit résultant de l'addition directe au carbonyle devrait être l'alcoxygermane X' et non l'alcoxy-silane X:

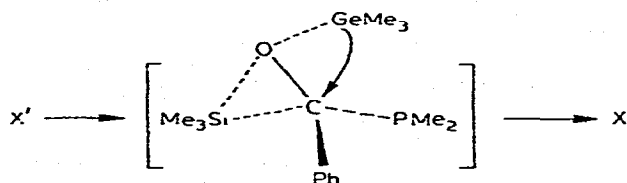


La formation de X pourrait s'expliquer par l'insertion de la forme carbène dans la liaison Ge-P; une telle réaction nous paraît cependant improbable, compte-tenu de ce que nous avons observé avec les silylphosphines. Nous pensons que le schéma suivant est plus vraisemblable: formation effective de X' qui s'isomériserait en X par échange de métal:



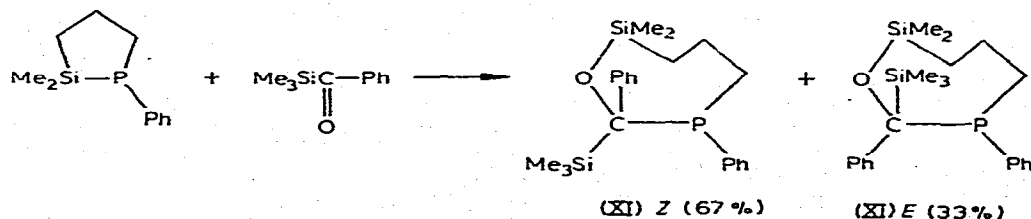
L'existence d'une telle isomérisation a déjà été mise en évidence notamment dans le cas des alcoolates du type Si-C-OM (M= Na, Mg) et un mécanisme a été proposé [9-12].

La transposition que nous observons doit vraisemblablement relever d'un mécanisme apparenté favorisé par une assistance nucléophile du phosphore au niveau du germanium:

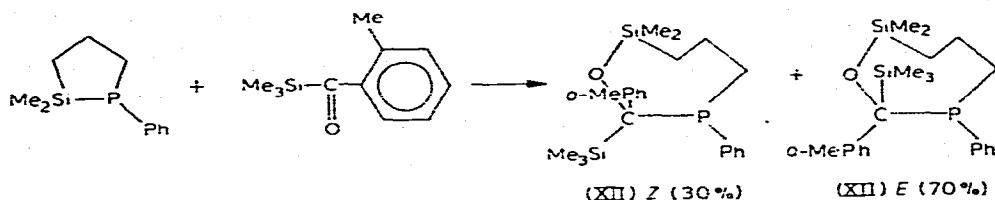


(4) Addition du diméthyl sila-2 phényl-1 phospholanne (IV):

(a) Au benzoylsilane. Le silaphospholanne IV réagit moins facilement que la silylphosphine linéaire I; nous n'observons en effet la formation du produit d'addition XI, sous forme de deux diastéréoisomères, qu'après 15 h de chauffage à 80-100°C:

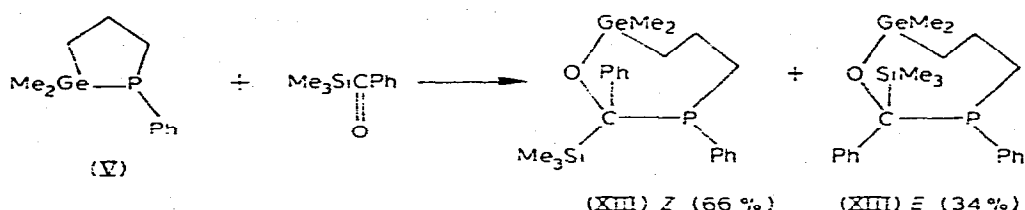


(b) à l'*o*-méthylbenzoyltriméthylsilane. De la même façon, nous obtenons le produit d'addition XII, mais la distribution des deux diastéréoisomères est inversée:



(5) Addition du diméthylgerma-2 phényl-1 phospholanne (V)

Comme le silaphospholanne, le germaphospholanne donne dans les mêmes conditions, l'homologue germanié XIII de XI avec une répartition sensiblement identique des diastéréoisomères:



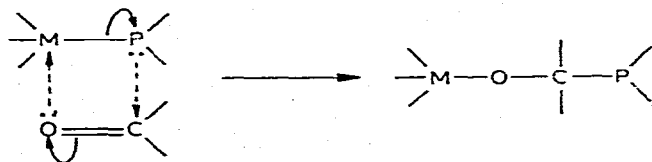
Nous remarquerons que contrairement à ce qu'il se passe dans le cas de la germylphosphine III, et bien que la réaction soit conduite dans des conditions plus dures, nous n'observons aucun échange entre le germanium et le silicium dans le produit d'addition XIII, probablement à cause des contraintes stériques imposées par la structure cyclique. Ceci semble confirmer indirectement le schéma proposé pour expliquer l'isomérisation de X' en X.

Notons enfin que V ne donne aucune réaction avec l'*o*-méthylbenzoyltriméthylsilane, même après chauffage à 100°C pendant 48 h.

Mécanisme de l'addition

Rappelons que nous avons montré que l'acylsilane réagit sous sa forme dérivé carbonyle et non sous celle du carbène isomère.

Dans les réactions des aldéhydes avec les silyl- et germylphosphines [1,2] et les germaphospholannes [13], nous avons admis un mécanisme concerté d'addition à quatre centres:



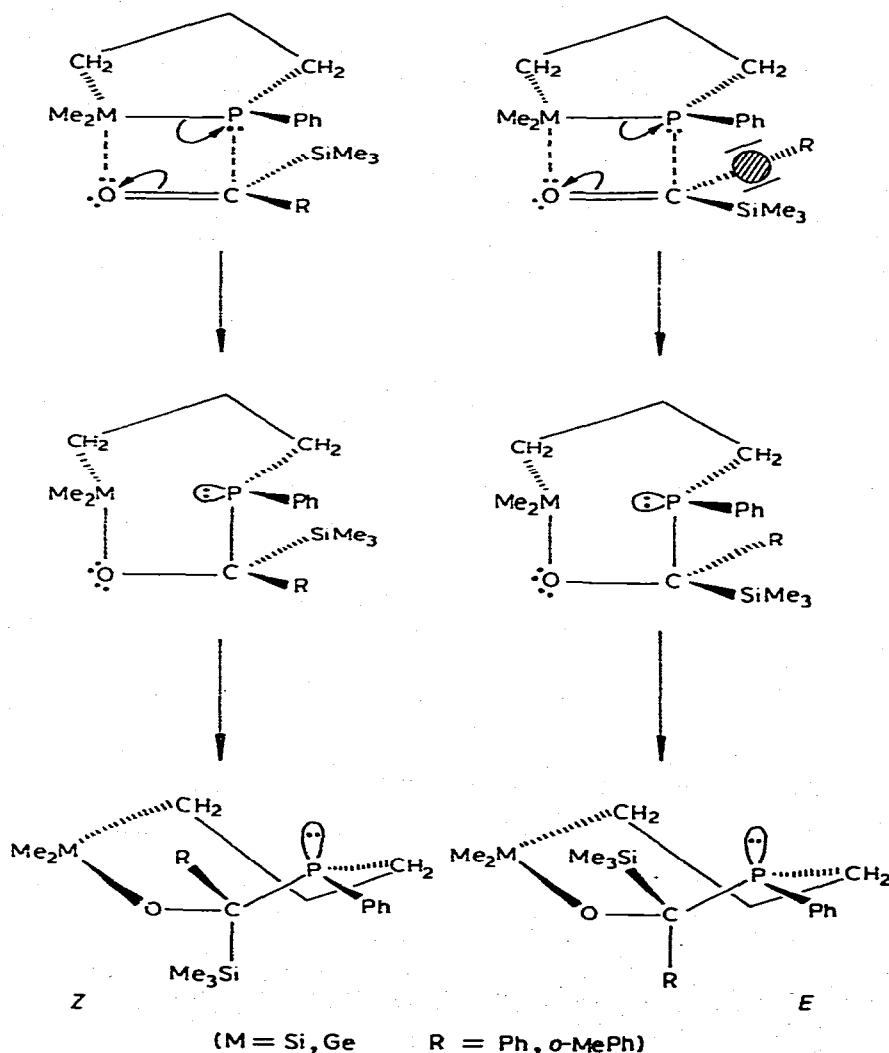
Les réactions avec les acylsilanes semblent relever du même mécanisme. En effet:

(1) Ce mécanisme met en jeu, simultanément à la coordination oxygène—

métal, une attaque du doublet du phosphore sur le carbone électrophile du carbonyle. Dans le cas du pivaloylsilane le plus faible caractère électrophile de ce dernier et la présence du groupe t-butyle plus encombrant défavorisent l'approche du phosphore; il n'est pas anormal alors que cet acylsilane ne réagisse pas.

(2) L'induction asymétrique du phosphore chiral entraîne, à partir d'une mélange racémique de métallaphospholannes, la formation des diastéréoisomères d'addition en pourcentages nettement différents; le mécanisme proposé permet d'expliquer le contrôle stérique au niveau de l'état de transition et la stéréochimie de la réaction: l'addition du carbonyle sur la liaison Ge-P s'effectue préférentiellement par la face "ré", le groupement triméthylsilyl du benzoylsilane se révélant dans ce cas stériquement plus encombrant que le groupement phényle (Schéma 1).

SCHEMA 1. MECANISME DE L'ADDITION DES METALLAPHOSPHOLANNES AUX ACYLSILANES.



Une confirmation de l'influence du contrôle stérique sur la stéréochimie de l'addition est apportée par les réactions du diméthylsila-2 phényl-1 phosphorane avec le benzoyl- ($R = Ph$) et l'*o*-methylbenzoyltriméthylsilane ($R = o-MePh$), réactions dans lesquelles la distribution des diastéréoisomères d'addition est inversée: $R = Ph$: Z 67%, E 33%; $R = o-MePh$: Z 30%, E 70%.

Partie expérimentale

Les acylsilanes et les métal IVb-phosphines utilisés dans ce travail ont été préparés suivant les méthodes décrites [14–17].

Les spectres de RMN 1H ont été réalisés sur un appareil Varian T 60; les déplacements chimiques vers les champs faibles sont donnés par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres de RMN ^{31}P ont été tracés sur spectromètre Perkin–Elmer R 10 à 24.3 MHz, l'acide phosphorique à 85% étant choisi comme référence externe.

Additions: procédure générale

La métalphosphine et la quantité équimoléculaire d'acylsilane, en solution dans un volume de benzène égal à celui des réactifs, sont mélangés, puis chauffés en tube scellé à 100°C pour compléter la réaction d'addition. Le temps de chauffage est de 2 h dans le cas de la diéthyl(triméthylsilyl)phosphine (I) et de 15 h dans tous les autres cas.

Les principales caractéristiques des adduits obtenus sont consignées dans les Tableaux 1 et 2.

Les adduits XI, XII et XIII n'ont pas été distillés pour éviter l'inversion thermique du phosphore qui rendrait impossible l'étude de la stéréochimie des réactions d'addition qui leur donne naissance. Le dosage des pourcentages relatifs des diastéréoisomères Z et E a été effectué à partir des spectres de RMN ^{31}P et 1H (sur les pics Me_3Si) dans chaque cas.

Hydrolyse de VI: 1.83 g de VI sont traités par la quantité stœchiométrique d'eau au sein du THF à l'ébullition pendant 15 h. Après distillation des produits

TABLEAU 1
CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ADDUITS VI, VIII ET IX

	VI, M = Si	VIII, M = Si	IX, M = Ge
Eb. (°C/mmHg)	122/0.5	155/0.1	117/0.5
RMN 1H (δ , ppm; J(Hz)) ^a			
Me–M	0.23 (s, 9H)	0.10 (2, 9H)	0.23 (s, 9H)
	0.45 (s, 9H)	0.37 (s, 6H)	0.28 (s, 9H)
Me ₂ P			0.75 (d, J(P–H): 4.6)
			et 1.02 (d, J(P–H): 5.2)
Et ₂ P	0.76–2.12 (m, 10H)	0.61–1.90 (m, 10H)	
Ph	6.95–7.82 (m, 5H)	6.83–7.78 (m, 10H)	6.93–7.55 (m, 5H)
RMN ^{31}P (δ , ppm) ^a	0.0	+0.5	+58.0

^a Solvant C₆D₆.

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES ADDUITS XI, XII ET XIII

	XI, M = Si		XII, M = Si		XIII, M = Ge	
	Z	E	Z	E	Z	E
RMN ^1H (δ , ppm) ^a						
Me ₃ Si	0.12 (s)	0.32 (s)	-0.03 (s)	0.0 (s)	-0.22 (s)	-0.06 (s)
Me ₂ M	0.10 (s)	0.60 (s)	-0.05 (s)	0.03 (s)	-0.04 (s)	0.15 (s)
	0.38 (s)	0.63 (s)	0.10 (s)	0.06 (s)	0.19 (s)	0.27 (s)
Me-Ph			2.17 (s)	2.15 (s)		
Ph	6.85-7.57 (m)		6.79-7.53 (m)		6.93-7.62 (m)	
RMN ^{31}P (δ , ppm) ^c	+1.0	+2.5	+11.0	+13.0	+3.8	+5.2

^a Solvant C₆D₆.

légers nous recueillons VII (1.07 g; rdt. 77%) identifié par comparaison avec un échantillon préparé par une autre voie [2].

Action de CH₃COOH sur VIII: 1.78 g de VIII sont traités par la quantité stœchiométrique d'acide acétique au reflux pendant 12 h. L'analyse CPV du mélange réactionnel indique par référence l'absence de CH₃COOSiMe₃ et la présence de CH₃CCOSiMe₂Ph. Ce dernier est récupéré par distillation (0.63 g, rdt 73%). Nous recueillons ensuite VII.

Conclusion

Cette étude montre que les acylsilanes réagissent avec les silyl- et germylphosphines sous la forme de dérivés carbonylés. Les réactions d'addition sont du même type que celles observées à partir des silyl- et germylphosphines et des aldéhydes et cétones aliphatiques; comme dans ce dernier cas, un contrôle stérique avec induction asymétrique du phosphore chiral au niveau de l'état de transition conduit à des métallaphosphépannes à diastéréoisomères préférentiels.

Bibliographie

- 1 J. Satgé, C. Couret et J. Escudié, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 633.
- 2 C. Couret, Thèse Toulouse, 1973.
- 3 E.W. Abel et I.H. Sabherwal, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1105.
- 4 A.G. Brook, *Adv. Organometal. Chem.*, **7** (1968) 95.
- 5 H. Bock, H. Alt et H. Seidl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 357.
- 6 A.G. Brook, *Acc. Chem. Res.*, **7** (1974) 77.
- 7 R. Calas, J.-P. Picard et F. Bernadou, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) 49.
- 8 H. Watanabe, N. Ohsawa, M. Sawai, Y. Fukusawa, H. Matsumoto et J. Nagai, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 173.
- 9 A.G. Brook, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 1886.
- 10 A.G. Brook, C.M. Warner et M.E. McGriskin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 981.
- 11 A.G. Brook et B. Iachia, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 827.
- 12 T.H. Chan et E. Windkor, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 75.
- 13 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, *J. Organometal. Chem.* **94** (1975) C35.
- 14 J.-P. Picard, Thèse d'Etat, Bordeaux 1976; n. C.N.R.S. 11 529. R. Calas, J.-P. Picard, Y. Limouzin et J.-C. Maire, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 15 G. Fritz et G. Poppenburg, *Angew. Chem.* **72** (1960) 208; **75** (1963) 297.
- 16 J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, **280** (1975) 783.
- 17 C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et G. Redoulès, *C.R. Acad. Sci. Paris. Sér. C* **279** (1974) 225.