

## 285. Réactions d'addition-élimination à partir d'hétérocycles germaniés du type $R_2Ge$ , I. Cas des dioxolannes germaniés

par Gabriel Dousse, Hélène Lavayssière et Jacques Satgé

Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, Toulouse (France)

(20. VI. 75)

### Addition-elimination reactions from germanium heterocycles $R_2Ge$ , I. Germa-

**dioxolanes ( $X=Y=O$ ).** *Summary.* The reactivity of 2-germa-1,3-dioxolanes is studied with unsaturated compounds such as carbonyl compounds (aldehydes and ketones) or heterocumulenes (PhNCO, PhNCS). The formation of mono- and di-insertion derivatives is observed. The structure of these adducts is established and their decomposition process, at atmospheric pressure or at high pressure, is precised.

The mechanism of these addition-elimination reactions is established from 4,5-disubstitued germadioxolanes. The reaction takes place under steric control. The consecutive elimination reaction proceeds by a mechanism of intramolecular nucleophilic substitution.

**Introduction.** – Divers procédés de synthèse permettent d'accéder aux dioxolannes germaniés et notamment, l'action de diols- $\alpha$  sur les dialkyl-bis(dialkylamino)-germanes [1]. Les dioxolannes germaniés sont généralement monomères à l'exception de ceux dérivés de l'éthanediol par exemple, qui sont dimères par association [1]. Ces associations intermoléculaires sont très labiles et ces hétérocycles réagissent généralement sous leur forme monomère.

Nous avons décrit les réactions d'addition des aldéhydes ou cétones sur la liaison Ge–O d'alcoxytrialkylgermanes [2] avec formation des acétals germaniés correspondants. Ces dérivés se décomposent avec formation d'oxyde de trialkylgermanium, d'aldéhyde ou de cétone initiale et d'acétal carboné.

Ces réactions d'addition procèdent vraisemblablement d'un mécanisme à quatre centres avec attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcoxygermane sur l'atome de carbone du groupement carbonyle et simultanément coordination de l'oxygène du carbonyle avec le germanium (2).

La liaison Ge–O des alcoxygermanes réagit également avec divers hétérocumulènes tels que PhNCO [3] ou les carbodiimides [4].

Dans le présent mémoire nous avons étudié la réactivité des dioxolannes germaniés qui renferment deux liaisons Ge–O, vis-à-vis de ces mêmes réactifs insaturés. La nature, la stabilité et le mécanisme de décomposition des adduits formés sont précisés.

**Résultats.** – Le diéthyl-2,2-germa-2-dioxolanne-1,3 s'additionne sur l'isocyanate de phényle et conduit aux dérivés de mono- et di-addition dans les proportions relatives de 60% et 40%. La réaction est réversible. Les dérivés de mono- et di-insertion ont été caractérisés par voies chimique et spectrographique.

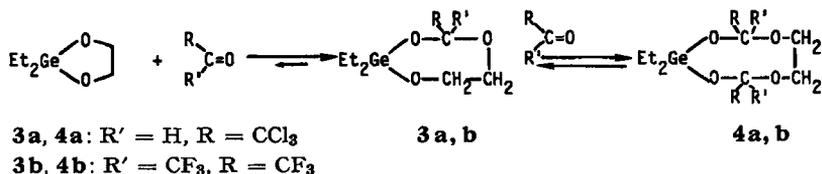


Le sulfure de carbone ne réagit pas avec les dioxolannes germaniés même à température élevée (200°) et en présence de catalyseurs du type acide de *Lewis* (AlCl<sub>3</sub> ou ZnCl<sub>2</sub>).

Les aldéhydes et les cétones s'additionnent sur les alcoxygermanes avec formation de l'acétal germanié correspondant [2]. Lorsque le groupement carbonyle est activé par des groupements électroattracteurs ((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Cl<sub>3</sub>CCHO, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CHO), l'addition est exothermique et totale à température ambiante.

Par contre, la présence d'un catalyseur du type acide de *Lewis* est nécessaire dans l'addition des aldéhydes ou cétones non activés.

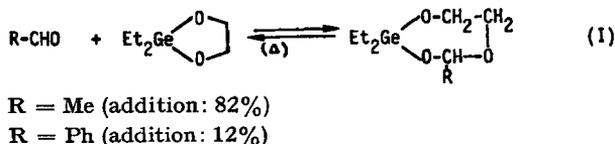
Le chloral et l'hexafluoroacétone s'additionnent aux dioxolannes germaniés pour conduire aux dérivés de mono-insertion puis aux dérivés de di-insertion.



Par chauffage à pression ordinaire, **3a** et **4a** redonnent les produits de départ. Dans les mêmes conditions, **3b** redonne **4b** avec libération d'une molécule d'hexafluoroacétone qui a été caractérisée par condensation sur le méthoxytriéthylgermane. Le produit **3b** est suffisamment stable pour être distillé.

Les aldéhydes et les cétones non activés tels que CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO ne s'additionnent aux dioxolannes germaniés qu'en présence d'un catalyseur du type acide de *Lewis* (ZnCl<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>).

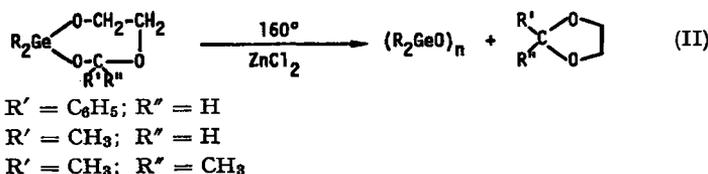
L'acide de *Lewis* se complexe sur l'oxygène du carbonyle et accroît de ce fait le caractère électrophile de l'atome de carbone fonctionnel.



Comme cela a été observé dans le cas du chloral, les trioxépannes dérivés du benzaldéhyde et de l'acétaldéhyde redonnent, par chauffage à pression ordinaire les produits de départ.

Aucune réaction n'est observée avec l'acétone, même en présence de divers catalyseurs et sous reflux de celle-ci, vraisemblablement à cause de la forte réversibilité de la réaction d'addition.

Par contre, en tube scellé, la réaction d'addition est accompagnée d'un autre type de décomposition. A 160°, le mélange dioxolanne germanié/dérivé carbonylé/acide

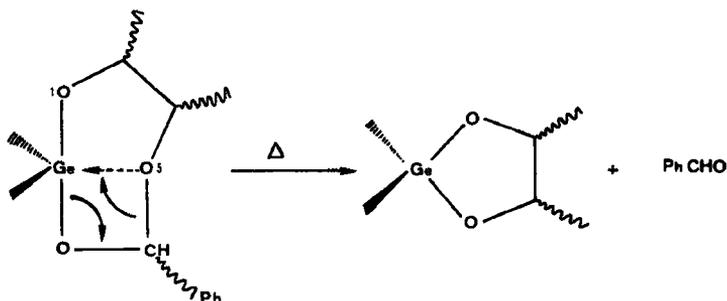


de *Lewis* ( $ZnCl_2$  ou  $H_2PtCl_6$ ) se décompose avec formation d'oxyde de dialkyl-germanium et du dioxolanne carboné correspondant.

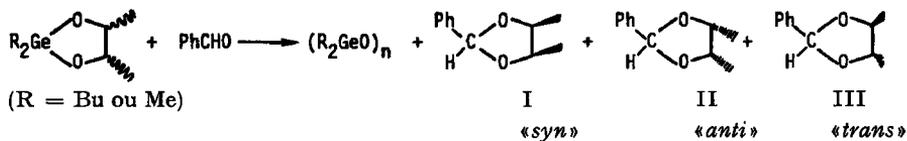
Les produits de mono- ou di-addition du chloral ou de l'hexafluoroacétone se sont montrés stables dans les mêmes conditions.

**Discussion.** – *Interprétation des réactions d'élimination à partir des trioxépannes germaniés.* Pour les réactions du type (I), il est raisonnable de penser que la grande flexibilité du cycle trioxépane à 7 chaînons permet à l'atome d'oxygène 5, le plus basique, de se coordiner avec l'atome de germanium, ce qui amorce le processus concerté à quatre centres de  $\beta$ -élimination [7] (Réactions du type  $SNi-Si$  [8]).

Schéma 1



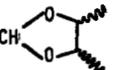
Dans le but de préciser le mécanisme des réactions de décomposition du type (II) nous avons réalisé l'insertion d'aldéhydes sur un modèle stéréochimique bien défini de dioxolannes germaniés  $R_2Ge$  issu d'un mélange 1:1 *érythro*/*thréo* de butanediol-2,3.

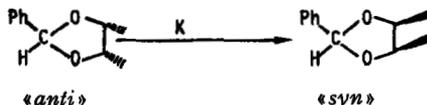


L'évolution de la réaction est consignée dans le tableau ci-dessous:

| Temps de réaction<br>(catalyseur) $T^\circ = 160^\circ$ | Isomères | Pourcentages relatifs<br>des isomères obtenus | Rapport<br><i>syn/anti</i> |
|---|----------|---|----------------------------|
| 20 min.<br>( $H_2PtCl_6$ )                              | I        | 69  | 4,6                        |
|   | II       | 15  |                            |
|   | III      | 16  |                            |
| 48 h<br>( $H_2PtCl_6$ )<br>( $ZnCl_2$ )                 | I        | 32  | 1,6                        |
|   | II       | 20  |                            |
|   | III      | 48  |                            |

Après 20 minutes de chauffage à  $160^\circ$  en tube scellé, l'analyse chromatographique montre que seul l'isomère *cis* du dioxolanne germanié a complètement réagi. Il y a parallèlement formation prépondérante de l'isomère «*cis-syn*» carboné correspondant (I) dans un rapport *syn/anti* = 4,6 (*cf.* tableau).

Cet isomère est le produit cinétique de la réaction. En effet, si nous ajoutons au milieu réactionnel un agent isomérisant tel que  $ZnCl_2$ , l'équilibre thermodynamique donne un rapport «*cis-syn*» (I)/«*cis-anti*» (II) compris entre 1,6 et 2. Ces résultats sont en accord avec les conclusions d'*Eliel et al.* [9], qui ont constaté lors d'une étude entreprise sur l'isomérisation de dioxolannes carbonés du type  $PhCH$   que la constante d'équilibre entre les isomères «*syn*» et «*anti*», en présence de  $BF_3 \cdot Et_2O$  est de 1,91.

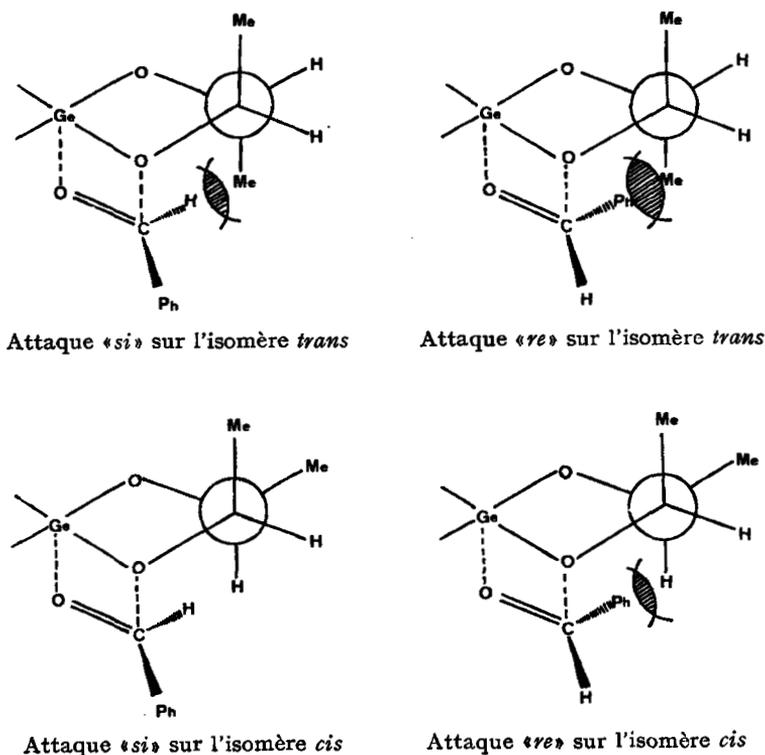


De même, la synthèse de dioxolannes carbonés effectuée par action du benzaldéhyde sur le diol correspondant en présence d'un acide protonique ( $H_2SO_4$  ou  $H_2PtCl_6$ ), conduit à un rapport d'isomères *syn/anti* voisin de 2.

L'ensemble des résultats expérimentaux peut s'expliquer en considérant les différentes possibilités d'attaque de l'aldéhyde considéré sur les isomères *cis* ou *trans* du dioxolanne germanié:

– l'attaque du benzaldéhyde sur la liaison Ge-O du côté des groupes méthyle en position 4 ou 5 des isomères *cis* ou *trans* n'a pas été retenue en raison des fortes inter-

Schéma 2



actions stériques qui en résulteraient (l'isomère *trans* s'étant avéré être beaucoup moins réactif que l'isomère *cis*);

– seule une attaque préférentielle du côté opposé aux groupes méthyle des C(4) ou C(5) sera envisagée avec attaque de l'aldéhyde par sa face «*si*» ou «*re*» [10].

Il ressort de l'examen de ces schémas que l'attaque «*si*» du benzaldéhyde sur l'isomère «*cis*» est la plus favorisée.

Les attaques «*si*» sur l'isomère *trans* et «*re*» sur l'isomère *cis* ont des interactions à effets comparables entre le proton du benzaldéhyde et le méthyle-C(4) d'une part, le phényle du benzaldéhyde et le proton-C(4) du dioxolanne d'autre part.

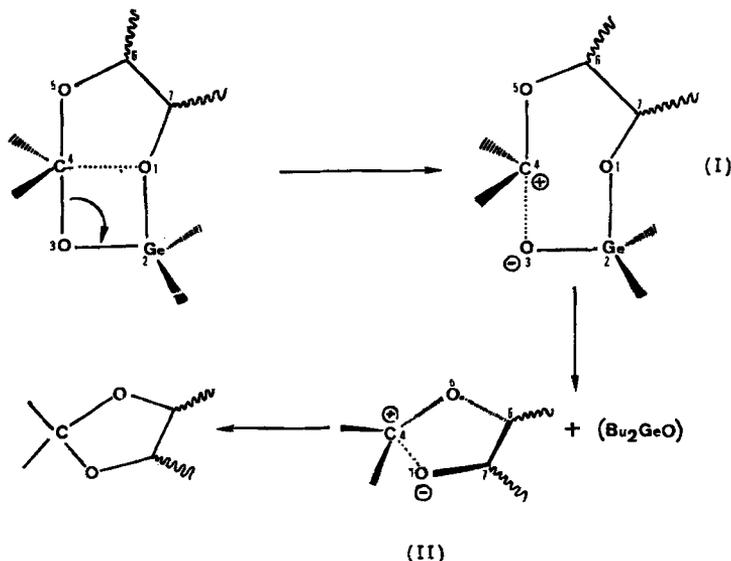
L'attaque «*re*» sur l'isomère *trans* apparaît être la plus défavorisée.

La décomposition du trioxépane germanié avec formation du dioxolanne carboné et d'oxyde de dibutylgermanium procède vraisemblablement d'une substitution nucléophile intramoléculaire avec rétention de configuration au niveau du C(4).

Ce mécanisme débiterait par la rupture de la liaison C(4)–O(3) et formation d'une paire ionique complexe (I). L'anion de cette paire se réarrangerait ensuite avec élimination de l'oxyde de dibutylgermanium et formation d'un nouvel anion (II) sans dissociation de la paire ionique.

Finalement, la paire ionique ainsi formée fusionne avec formation d'une liaison C(4)–O(1) covalente [11] [12].

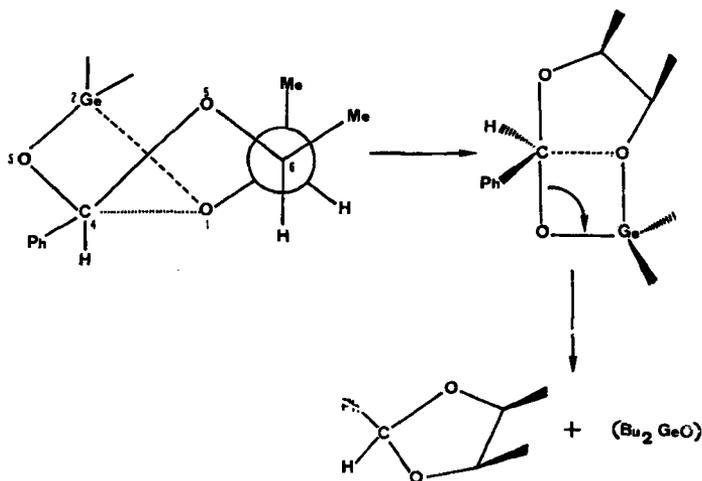
Schéma 3



L'examen des modèles moléculaires montre que la conformation du cycle trioxépane la plus favorable à l'élimination est une conformation «*chaise*» de façon à minimiser les interactions entre les différents substituants du cycle à 7 chaînons avec, dans tous les cas, le groupement phényle en position équatoriale. Seule sera présentée à titre d'exemple, la formation du dioxolanne carboné «*cis-syn*» issu de la décomposition du diméthyl-6,7-dibutyl-2,2-phényl-4-germa-2-trioxépane-1,3,5.

L'attaque «*si*» du benzaldéhyde sur l'isomère *cis* du dioxolanne germanié conduit au trioxépane-1,3,5. Par élimination, seul le dioxolanne carboné «*cis-syn*» est obtenu.

Schéma 4



### Partie expérimentale

Les spectres IR. ont été réalisés sur spectrophotomètres *Perkin Elmer* 337 et 457, les spectres <sup>1</sup>H-RMN. ont été enregistrés sur spectromètres *Varian* A 60 et T 60. Les déplacements chimiques sont donnés en valeurs  $\delta$  (ppm) par rapport au TMS.

Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur chromatographe A9OP<sub>4</sub> détection par thermistance, colonne SE 30 sur chromosorb (20%).

1. *Addition de l'isocyanate de phényle sur le diéthyl-2,2-germa-2-dioxolanne-1,3.* – 1.1. *Préparation des produits d'addition.* A 2,94 g (0,0154 mol) de dioxolanne germanié (pur ou en solution dans le benzène) sont ajoutés lentement et sous agitation, 1,83 g (0,0154 mol) d'isocyanate de phényle. Une réaction exothermique a lieu. Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel devient très visqueux. Une analyse infra-rouge du milieu montre la disparition complète de la bande caractéristique  $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{O})$  à 2260  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que l'analyse RMN. montre qu'à côté de signaux complexes, subsiste le signal caractéristique du dioxolanne de départ. Un essai de distillation redonne les produits de départ.

1.2. *Hydrolyse des dérivés d'insertion.* L'hydrolyse a lieu, par addition de 1,10 g (0,0616 mol) d'eau en solution dans 10  $\text{cm}^3$  de THF et conduit à un précipité blanc. Après filtration et recristallisation dans le toluène, on recueille 2,11 g d'un produit cristallisé identifié à un mélange 56:44 de mono- (1) et dicarbamate (2).

RMN. du mélange 1 + 2 (DMSO). 1: vers 3,63,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ; vers 4,14, *m*,  $\text{CH}_2\text{O}$ ; 4,77, *t*,  $J(\text{CH}_2-\text{OH}) = 5$  Hz, OH; signal pour NH dans le massif des protons phényles. 2: 4,37, *s*,  $\text{CH}_2\text{O}$ ; signal pour NH dans le massif des protons phényles.

Le dicarbamate (2) a été identifié à un échantillon pur préparé par action de l'isocyanate de phényle sur l'éthanol (rapport molaire 2:1). (Rdt. = 70% après recristallisation dans le toluène). F. 154°.

|  |         |         |        |         |         |
|--|---------|---------|--------|---------|---------|
| $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ | Calc. % | C 64,00 | H 5,33 | O 21,33 | N 9,33% |
|  | Tr.     | „ 63,77 | „ 5,39 | „ 21,43 | „ 9,40% |

1.3. *Stabilité thermique des dérivés d'addition obtenus.* Un mélange équimoléculaire d'isocyanate de phényle et de dioxolanne germanié (0,0138 mol) est soumis aux essais suivants: – chauffé pendant 16 h, en tube scellé, à 100°, le mélange est resté inchangé (contrôle IR. et RMN.); – chauffé pendant 19 h, en tube scellé, à 180°, le mélange réactionnel devient visqueux et de couleur brune. L'ouverture du tube est accompagnée d'un dégagement gazeux.

Le fractionnement sous pression réduite conduit à 0,58 g (0,0031 mol) de dioxolanne de départ. (Eb. 85°/13 Torr), et à une deuxième fraction (Eb. 200–210°/0,15 Torr) d'un produit cristallisé (F. 162°) non identifié.

Tableau 1

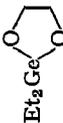
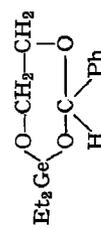
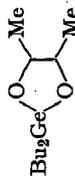
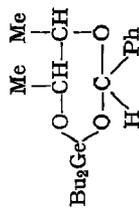
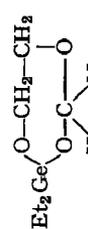
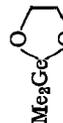
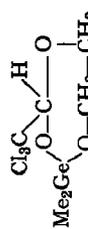
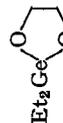
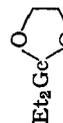
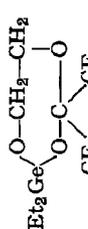
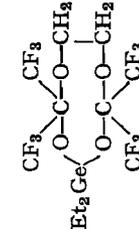
| Réactifs  | Catalyseur                | % d'addition | Conditions expérimentales |                              | Dérivé d'addition  | RMN. $\delta$ (ppm) Ref. TMS.<br>(solvant $\text{CCl}_4$ )   |
|---|---------------------------|--------------|---------------------------|------------------------------|--|--|
|   |                           |              | durée                     | temp. ( $^{\circ}\text{C}$ ) |  |  |
|    | $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ | 12           | 18 h                      | 25                           |   | 5,83, s (CH)<br>vers 3,75, m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ )   |
|    | $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ | 15           | 16 h                      | 25                           |   | 5,71, s (CH)   |
|    | $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ | 86           | 23 h                      | 25                           |   | 4,9, q (CH) $J_{\text{OH-CH}_2} = 5 \text{ Hz}$<br>1,25, d ( $\text{CH}_2$ )<br>vers 3,63, m ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) |
|    | sans                      | 100          | très courte 4             |                              |   | 5,0, s (CH)  |
|    | $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ | 0            | 8 j                       | 25                           | -  | -  |
|    | sans                      | 100          | saturation                |                              |   | vers 4,0, m ( $\text{CH}_2$ )  |
|  | sans                      | 100          | saturation                |                              |  | 4,17, s ( $\text{CH}_2$ )  |

Tableau 2

| Trioxépannes<br>germaniés | Conditions<br>expérimentales |              | Catalyseur   | Produit de<br>décomposition | Rdt. (%)   | RMN. $\delta$ (ppm) Ref. TMS.  |
|---------------------------|------------------------------|--------------|--|-----------------------------|------------|--|
|                           | durée                        | temp. (°C)   |  |                             |            |  |
|                           | 15 h                         | 150          | ZnCl <sub>2</sub>  |                             | 80         | 5,67, s (CH)<br>vers 3,9, m (OCH <sub>2</sub> )<br>(solvant CCl <sub>4</sub> )                                       |
|                           | 20 min<br>(48 h)             | 160<br>(160) | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub><br>(ZnCl <sub>2</sub> ) |                             | 69<br>(32) | 5,71, s (CH)   |
|                           |                              |              |  |                             | 15<br>(20) | 6,06, s (CH)   |
|                           |                              |              |  |                             | 16<br>(48) | 5,90, s (CH)<br>(solvant CDCl <sub>3</sub> )   |
|                           | 10 h                         | 150          | ZnCl <sub>2</sub>  |                             | 86         | 4,95, q (CH), J = 4,9 Hz<br>1,30, d (CH <sub>3</sub> )<br>entre 3,72 (OCH <sub>2</sub> ) et 4,01, m<br>(produit pur) |
|                           | 40 h                         | 160          | ZnCl <sub>2</sub>  | (pas de décomposition)      | -          | -  |
|                           | 12 h                         | 160          | ZnCl <sub>2</sub>  |                             | 85         | 1,27, s (CH <sub>3</sub> )<br>3,83, s (OCH <sub>2</sub> ), (solvant CCl <sub>4</sub> )                               |
|                           | 40 h                         | 160          | ZnCl <sub>2</sub>  | (pas de décomposition)      | -          | -  |

– après chauffage en tube scellé pendant 16 h à 180° et en présence de  $ZnCl_2$ , on observe la formation d'un précipité blanc. Ce dernier, après filtration et recristallisation dans un mélange acétone/chloroforme est identifié à un polymère:  $(-N(Ph)-COO-CH_2-CH_2-)_n$ , F. 216°.

2. *Addition des dérivés carbonylés sur des dioxolannes germaniés.* – 2.1. *A pression normale.* L'action des dérivés carbonylés sur les divers dioxolannes germaniés est conduite suivant le protocole général suivant: on introduit sous atmosphère inerte le dioxolanne germanié, à l'état pur ou en solution benzénique, dans un ballon à deux voies surmonté d'un réfrigérant et protégé par une colonne à chlorure de calcium. Puis sous agitation à 4–5° on ajoute le dérivé carbonylé goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome. L'évolution de la réaction est suivie par spectres IR. (diminution d'intensité de la bande d'absorption C=O) et par RMN. Ces diverses techniques permettent de mettre en évidence, le dérivé d'addition.

Avec l'acétaldéhyde et le benzaldéhyde, l'addition a lieu en présence de 0,1 ml d'une solution de  $H_2PtCl_6$  m/50 dans le THF. Le chloral et l'hexafluoroacétone s'insèrent sans catalyseur sur les dioxolannes germaniés. Dans tous les cas, l'addition conduit à un trioxépane germanié qui, soumis à la distillation, redonne, à l'exception des dérivés d'insertion de  $(CF_3)_2CO$ , les produits de départ (cf. *Tableau 1*).

Pour l'addition de l'hexafluoroacétone on procède comme suit: dans 5,04 g (0,0264 mol) de diéthyl-2,2-germa-2-dioxolanne-1,3, on introduit sous agitation magnétique, un courant d'hexafluoroacétone. Une réaction exothermique a lieu. Le courant gazeux est maintenu jusqu'à saturation (0,0528 mol d'hexafluoroacétone est absorbée dans le milieu). Le milieu réactionnel est ensuite chauffé progressivement jusqu'à 80°; on observe un dégagement d'hexafluoroacétone qui, après condensation sur le triéthylméthoxygermane conduit à 9,12 g (0,0256 mol) de  $Et_3GeO-C(CF_3)_2OCH_3$  [2] (Rdt. 97%).

Le résidu soumis à la distillation conduit à 8,77 g (0,0246 mol) (Rdt.: 93%) de bis-(trifluorométhyl)-4,4 diéthyl-2,2-germa-2-trioxépane-1,3,5. Eb. 86–87°/10 Torr,  $n_D^{20} = 1,3981$ .

|                     |         |         |        |         |          |
|---------------------|---------|---------|--------|---------|----------|
| $C_9H_{14}F_6GeO_3$ | Calc. % | C 30,28 | H 3,92 | O 13,46 | F 31,96% |
|                     | Tr.     | „ 30,04 | „ 3,96 | „ 13,40 | „ 31,11% |

2.2. *Sous pression.* Un mélange équimoléculaire de dérivé carbonylé (acétaldéhyde, benzaldéhyde, acétone) et de dioxolanne germanié, en présence de quelques cristaux de  $ZnCl_2$  anhydre, est placé un tube scellé et chauffé à des températures  $\geq 160^\circ$ . Après réaction, le tube est refroidi et son contenu soumis à la distillation, donne le dioxolanne carboné correspondant et l'oxyde de diéthylgermanium tétramère. Eb. 147–150°/10 Torr. (cf. *Tableau 2*).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Satgé & G. Dousse, *Helv.* 55, 2406 (1972).
- [2] G. Dousse & J. Satgé, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 90, 221 (1971).
- [3] G. Dousse, Thèse 3° cycle, Toulouse 1969.
- [4] Y. Ishii, K. Itoh, A. Nakamura & S. Sakai, *J. chem. Soc. chem. Commun.* 1967, 224.
- [5] T. Mukaiyama, T. Fujisawa, H. Nohira & T. Hyugaji, *J. org. Chemistry* 27, 3337 (1962).
- [6] T. Fujisawa, Y. Tamura & T. Mukaiyama, *Bull. chem. soc. Japan* 37, 793 (1964).
- [7] M. Lesbre, P. Mazerolles & J. Satgé, «The Organic Compounds of Germanium» Wiley. Interscience New York, N.Y. 1971.
- [8] L. H. Sommer, «Stereochemistry Mechanism and Silicon», McGraw Hill, New York, N.Y. 1965.
- [9] W. Willey, G. Binsch & E. Eliel, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 5394 (1970).
- [10] J. L. Pierre, «Principes de stéréochimie organique statique», Ed. Armand Colin, Paris, 1971.
- [11] E. L. Eliel, «Substitution at Saturated Carbon Atoms», in M. S. Newman «Steric Effects in Organic Chemistry», J. Wiley, New York 1956, chap. 2, p. 61–83.
- [12] J. Mathieu & R. Panico, «Mécanismes réactionnels en Chimie organique». Ed. Hermann Paris 1972, p. 324–325.