

SYNTHESE ET REARRANGEMENTS DE CYCLES α -FONCTIONNELS DU GERMANIUM: OXA-6 DIPHENYL-2,2 GERMA-2 BICYCLO[3.1.0] HEXANE ET DIPHENYL-1,1 GERMA-1 CYCLOPENTANOL-2. ETUDE COMPARATIVE AVEC LES DERIVES ISOLOGUES DU SILICIUM

GEORGES MANUEL, GUY BERTRAND et PIERRE MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques, F.L.O.S., Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 2 août 1977)

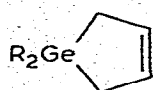
Summary

The synthesis of 1,1-diphenyl-1-germacyclopent-2-ene from its β -ethylenic isomer is described. 6-Oxa-2,2-diphenyl-2-germabicyclo[3.1.0]hexane, prepared by oxidation of the α -ethylenic ring with peracid, leads, by thermal rearrangement, to a mixture of 1-oxa-2-germacyclohex-5-ene and 1-germacyclopentan-3-one. 1,1-Diphenyl-1-germacyclopentan-2-ol, synthesised by hydroboration—oxidation from the germacyclopent-2-ene, gives on treatment with sodium 1-oxa-2,2-diphenyl-2-germacyclohexane and 4-diphenylhydrogermylbutan-1-ol. Results recorded with organogermanium rings are compared with isologous silicon derivatives.

Résumé

On décrit la synthèse du diphenyl-1,1 germa-1 cyclopentène-2 à partir de son isomère β -éthylénique. L'oxa-6 diphenyl-2,2 germa-2 bicyclo[3.1.0] hexane, obtenu par époxydation du cycle α -éthylénique correspondant, subit un réarrangement thermique en oxa-1 germa-2 cyclohexène-5 et en germa-1 cyclopentanone-3. Le diphenyl-1,1 germa-1 cyclopentanol-2, préparé par hydroboration—oxydation de l' α -germacyclopentène, se transforme, sur sodium, en oxa-1 diphenyl-2,2 germa-2 cyclohexane et en diphenylhydrogermyl-4 butanol-1. Les résultats enregistrés en série germaniée sont comparés à ceux observés en série siliciée isologue.

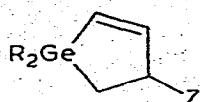
Les germa-1 cyclopentènes-3 du type A sont d'un accès facile et résultent généralement d'une cycloaddition-1,4 d'un dihalogénogermylène sur le butadiène-1,3 [1–4]. Par contre, les germa-1 cyclopentènes-2 de type B n'ont jamais, à notre connaissance, été isolés.



(A)

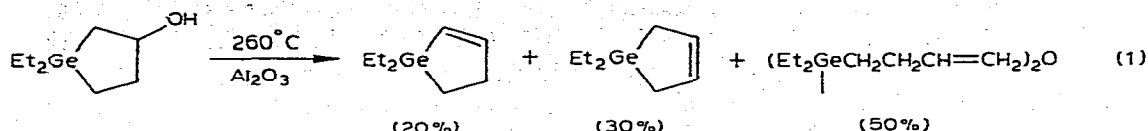


(B)

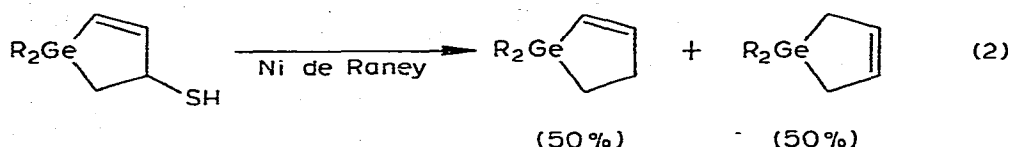


(C)

Certains cycles de type B ont cependant été caractérisés dans des mélanges obtenus soit par déshydratation thermique de germa-1 cyclopentanol-3 [5]:

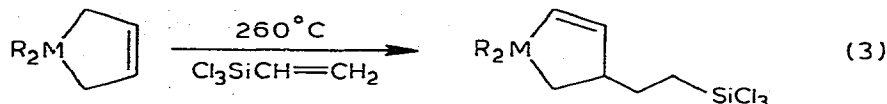


soit par désulfuration de thiols α -éthyléniques [6]:



(R = Me, Ph)

Il faut également mentionner, dans le domaine des germa-1 cyclopentènes-2, l'existence de composés du type C, obtenus par éne-synthèse [7,8]. Mais les énophiles utilisés en série germaniée (phényl-4 triazoline-1,2,4 dione-3,5 et azodicarboxylate d'éthyle) conduisent à des molécules difficilement exploitables. Nous avons vérifié que le vinyltrichlorosilane, énophile de choix en série siliciée [8], ne permet pas d'obtenir les cycles germaniés du type C avec Z = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$:



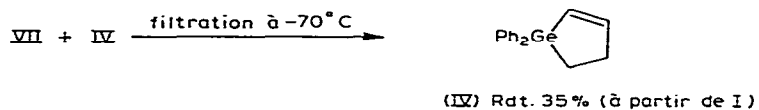
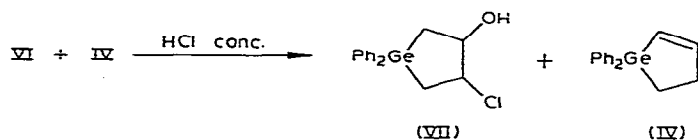
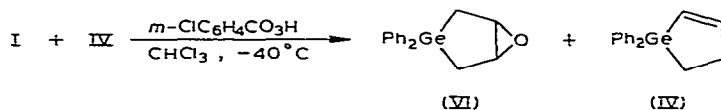
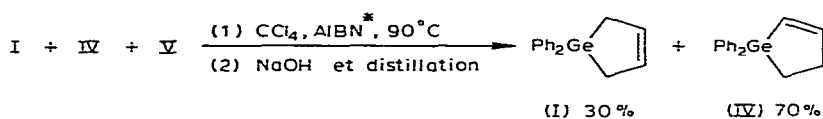
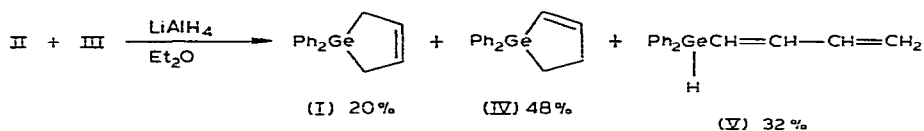
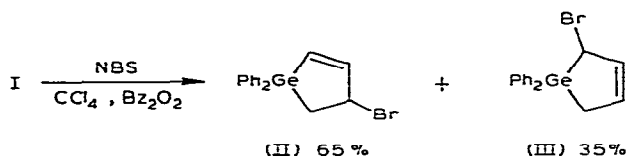
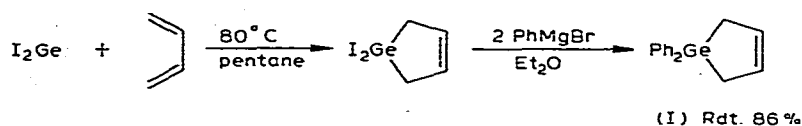
(R = Me, M = Si, Rdt. 60%; R = Me, M = Ge, Rdt. 0%)

Nous décrivons dans la première partie de ce travail une méthode de synthèse du diphenyl-1,1 germa-1 cyclopentène-2 à partir de son isomère β -éthylénique. Ce cycle α -insaturé permet d'accéder à de nouvelles classes de composés α -fonctionnels du germanium qui, compte tenu de la proximité de la fonction et de l'hétéroatome, peuvent donner lieu à des réactions de réarrangement qui feront l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

I. Synthèse du diphenyl-1,1 germa-1 cyclopentène-2

Les étapes de cette synthèse ont été regroupées dans le Schéma réactionnel 1. Le diphenyl-1,1 germa-1 cyclopentène-3 est obtenu par action du diiodogermyle sur le butadiène puis arylation par le bromure de phénylmagnésium. La deuxième étape est une bromation radicalaire par la *N*-bromosuccinimide (NBS) au reflux de CCl_4 : on caractérise en IR et dose en RMN du proton les deux

SCHEMA 1



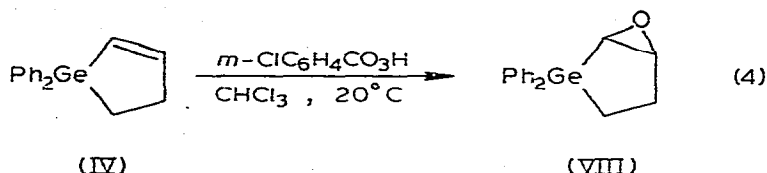
* AIBN = Azo-bis(isobutyronitrile)

produits cycliques II et III [10]. Leur réduction par l'alanate de lithium conduit à un mélange renfermant les deux isomères cycliques I et IV et le germane linéaire V. Ce dernier est éliminé après transformation en oxyde et le dérivé cyclique α -éthylénique séparé de son isomère β en mettant à profit leur différence de réactivité chimique. En effet, l'acide *m*-chloroperbenzoïque réagit préférentiellement à basse température sur le cycle β -éthylénique I et donne l'époxyde VI déjà décrit [9]. On traite alors le mélange à l'acide chlorhydrique concentré pour transformer VI en chlorhydrine VII. Celle-ci est séparée par filtration à froid de la solution pentanique. On obtient ainsi le cycle recherché IV avec un rendement, calculé à partir du précurseur I, de l'ordre de 35%.

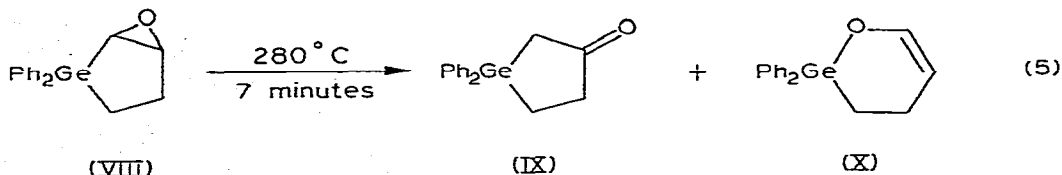
Le diphényl-1,1 sila-1 cyclopentène-2 isologue a été préparé par une méthode comparable, à partir de son isomère β -éthylénique [10].

II. Synthèse et réarrangement thermique de l'oxa-6 diphényl-2,2 germa-2 bicyclo[3.1.0]hexane

L'époxyde bicyclique VIII est obtenu par action de l'acide *m*-chloroperbenzoïque à température ambiante sur le cycle α -éthylénique IV:

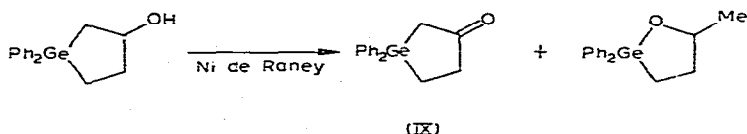


Cet époxyde, caractérisé en IR et RMN, est le siège, à 280°C , d'une réaction partielle (50%) de réarrangement qui conduit à la cétone β -germanée IX* et à l'oxagermacyclohexène X:

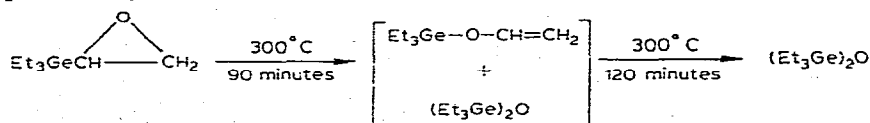


Un chauffage prolongé (20 minutes à 280°C) transforme le cycle X en germoxanes non identifiés**. La réaction 5 doit être comparée à la thermolyse de l'iso-

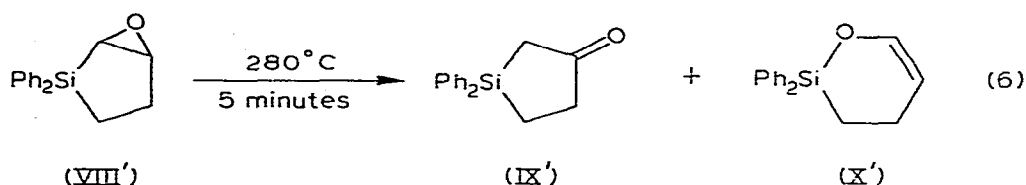
* La diphényl-1,1 germa-1 cyclopentanone-3 (IX) a été également caractérisé dans les produits issus de la réaction de transposition du diphényl-1,1 germa-1 cyclopentanol-3 sur nickel de Raney [9]:



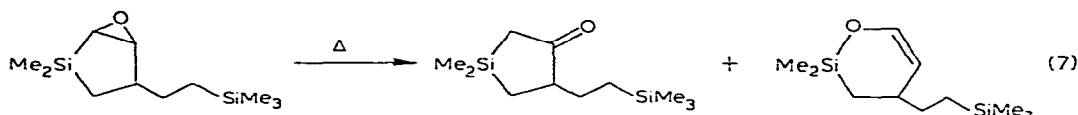
** Parallèlement à ce travail, nous avons vérifié que les époxydes linéaires α -germaniés se réarrangent par thermolyse en dérivés énoxylés et se transforment ensuite en germoxanes:



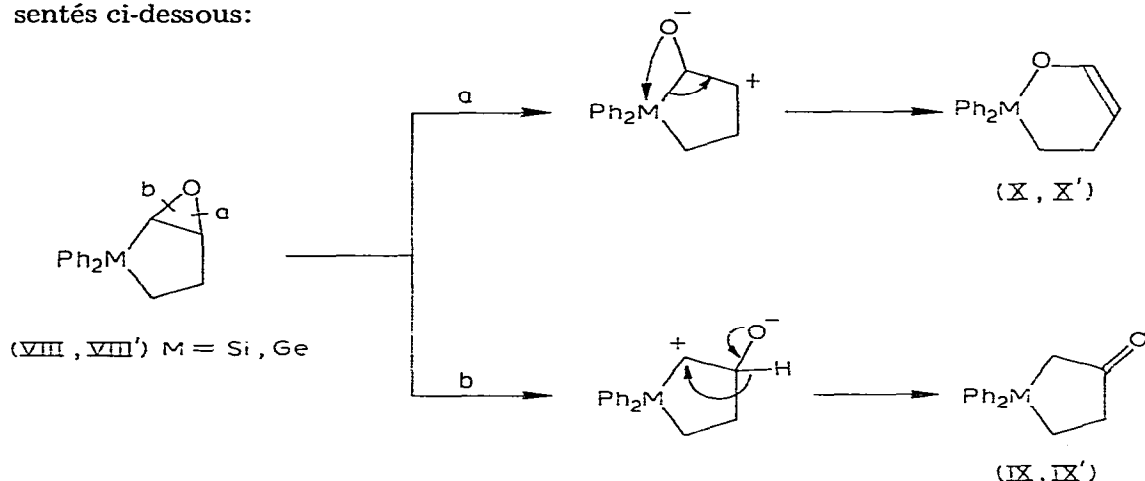
logue silicié qui est totale et rapide:



De plus, un chauffage prolongé ne conduit pas, dans ce cas, à la formation de siloxanes. La caractérisation des produits des types IX et X a été facilitée par l'étude de la réaction 7 déjà envisagée au laboratoire [12]:



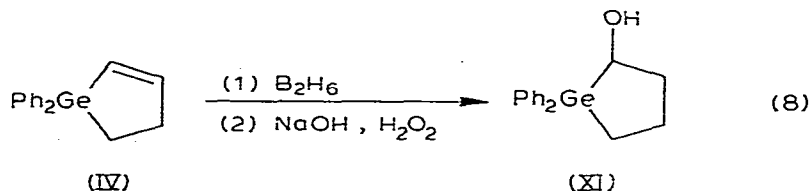
pour laquelle les produits formés par thermolyse sont séparables en chromatographie préparative en phase gazeuse et identifiés sans ambiguïté par voie spectrale. Pour rendre compte de la nature des produits formés au cours des réactions de thermolyse 5 et 6, nous proposons les deux processus ioniques a et b représentés ci-dessous:



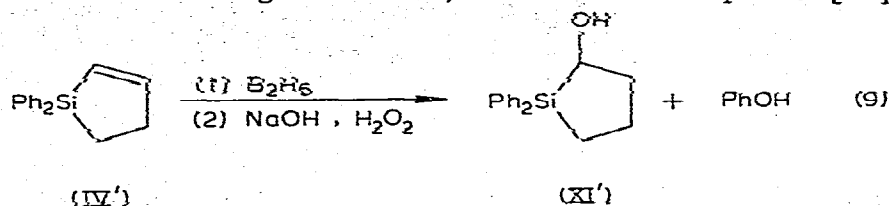
Les différences observées quand on remplace, dans des cycles isologues, Ge (cycle X) par Si (cycle X'), peuvent résulter, dans une certaine mesure, de la plus grande énergie de la liaison Si—O—C comparée à celle de la liaison Ge—O—C [13].

III. Synthèse et réarrangement chimique du diphenyl-1,1 germa-1 cyclopentanol-2

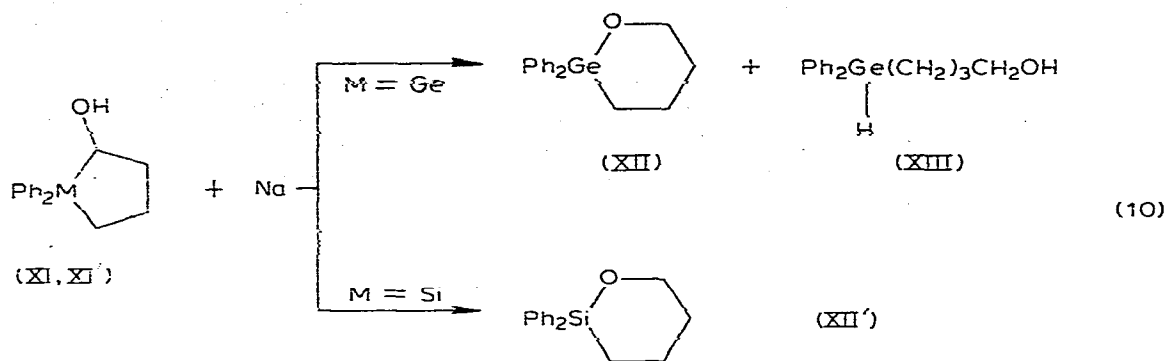
L'alcool cyclique du germanium a été obtenu au terme de la réaction d'hydroboration—oxydation effectuée sur le cycle α -éthylénique IV:



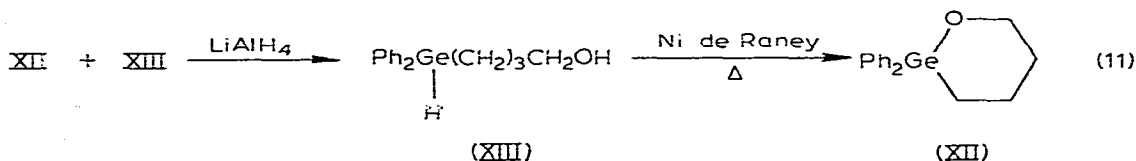
La réaction 8 est univoque et ne s'accompagne pas, à l'inverse de la réaction 9 concernant l'isologue silicié IV', de la formation de phénol [14]:



Nous avons fait réagir le sodium sur l'alcool XI, compte tenu des résultats observés avec XI' [14]. Mais dans le cas de $M = \text{Ge}$, la réaction conduit à un mélange d'oxagermacyclohexane XII et de germane XIII alors que pour $M = \text{Si}$, la réaction est univoque et conduit au seul cycle XII':



Le mélange XII + XIII a été réduit par LiAlH_4 et conduit à l'hydrure XIII. Celui-ci a été déshydrocondensé sur nickel de Raney en cycle oxygéné XII:



Pour tenter d'expliquer la formation du germane XIII dans la réaction 10, nous avons chauffé l'oxagermacyclohexane XII sur sodium dans les conditions où le germacyclopentanol XI réagit sur ce métal. Aucun dérivé à liaison Ge-H , issu d'un hypothétique composé à liaison Ge-Na , n'a pu ainsi être caractérisé. D'autre part, nous avons vérifié que le cycle XII ne subit pas de réaction d'hydrogénolyse ($\text{EtOH} + \text{Na}$) au niveau de la liaison Ge-O intracyclique. On est donc amené à penser que le germane XIII se forme à partir de l'alcool XI et non à partir du cycle XII, dans un processus qui reste à préciser.

Conclusion

À l'issue de cette étude, il apparaît que les réarrangements thermiques et chimiques d'hétérocycles α -fonctionnels impliquant le germanium et l'oxygène sont moins favorisés que ceux où le silicium et l'oxygène sont concernés. Mais,

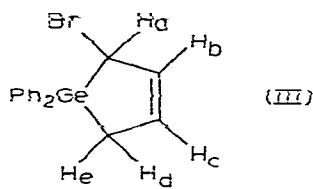
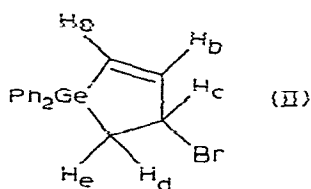
quelque soit l'hétéroatome M (M = Si, Ge), ces réactions illustrent la tendance à la formation de liaisons M—O—C à la place de liaisons M—C—O dans des processus qui ont le plus souvent lieu avec extension de cycle.

Partie expérimentale

Diphényl-1,1 germa-1 cyclopentène-2 (IV)

On fait réagir 20.0 g de *N*-bromosuccinimide sur 28.0 g de cycle β -éthylénique I, obtenu selon [5], au reflux de CCl_4 (200 ml) en présence d'une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle. On filtre, évapore, reprend au pentane, décante, évapore et obtient 40.5 g de liquide renfermant les cycles éthyléniques bromés II et III.

Diphényl-1,1 germa-1 bromo-4 cyclopentène-2 (II). Spectre IR: bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1560 cm^{-1} . Spectre RMN: système de quatre doublets correspondant à la partie AB du système ABX formé par H_a , H_b et H_c ; $\delta_a = 6.4 \times 10^{-6}$, $\delta_b = 7.0 \times 10^{-6}$, $J_{ab} = 9\text{ Hz}$; $J_{ac} = 1.5\text{ Hz}$; $J_{bc} = 2.5\text{ Hz}$; massifs à 5.2×10^{-6} correspondant à la partie X du système ABX précédent et à la partie X' du système A'B'X' formé par H_d , H_e et H_c ; à 2.0×10^{-6} (partie A'B' précédente); à 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge).

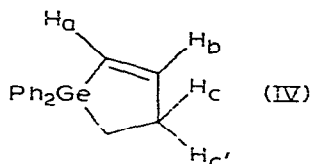
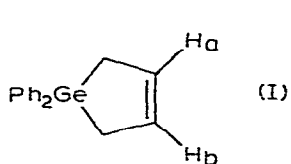


Diphényl-1,1 germa-1 bromo-2 cyclopentène-3 (III). Spectre IR: bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1600 cm^{-1} . Spectre RMN: massifs à 6.2×10^{-6} (H_b et H_c); à 4.3×10^{-6} (H_a); à 2.0×10^{-6} (H_d , H_e); à 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge). L'intégration des massifs à 5.2 et 4.3×10^{-6} permet de doser II et III dans le mélange: II, 65% et III, 35%.

Le mélange II + III est réduit par 4.0 g de LiAlH_4 dans Et_2O . Après traitements habituels et évaporation des solvants, on isole 27.6 g de liquide contenant le cycle I régénéré, le cycle IV recherché et le germane V. Les caractéristiques spectrales de ces trois isomères sont les suivantes:

Diphényl-1,1 germa-1 cyclopentène-3 (I). Spectre IR: bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1610 cm^{-1} . Spectre RMN: massif à 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge); signal fin à 6.0×10^{-6} (H_a , H_b) et pic aigu à 1.9×10^{-6} (CH_2GeCH_2).

Diphényl-1,1 germa-1 cyclopentène-2 (IV). Spectre IR: bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1570 cm^{-1} . Spectre RMN: massif à 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge), quatre triplets (partie AB d'un système ABXX' formé par H_a , H_b , H_c et H_c'); $\delta_a = 6.4 \times 10^{-6}$, $\delta_b = 7.0 \times 10^{-6}$; $J_{ac} \simeq J_{ac'} \simeq 3\text{ Hz}$; $J_{bc} \simeq J_{bc'} \simeq 2\text{ Hz}$; $J_{ab} \simeq 9\text{ Hz}$; massifs à 2.6×10^{-6} (H_c , H_c') et à 1.3×10^{-6} (GeCH_2).

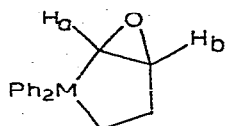


Diphénylhydrogermyl-4 butadiène-1,3 (V). Spectre IR: bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ à $1560\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{Ge-H})$ à 2060 cm^{-1} . Spectre RMN: massifs à 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge), entre 5.0 et 6.8×10^{-6} (5 protons éthyléniques) et à 5.6×10^{-6} (Ge-H).

Le mélange I + IV + V est traité en tube scellé à 90°C pendant 10 h, en présence de traces d'AIBN, par 33 g de CCl_4 . Le liquide ainsi obtenu après évaporation (30.2 g) est traité par 30 ml de soude 10 N. On reprend au pentane, chasse les solvants et distille entre 145 et 150°C sous 0.5 mmHg 13.9 g de liquide renfermant 70% de cycle α -éthylénique IV et 30% de cycle β -éthylénique I. Ce mélange est alors solubilisé dans 50 ml de CHCl_3 et introduit goutte à goutte dans une suspension de 3.3 g d'acide *m*-chloroperbenzoïque à 90%, refroidie à -40°C par circulation de méthanol. On maintient 10 h sous agitation magnétique puis évapore, reprend au pentane, filtre et traite la solution par NaOH à 5%. Après évaporation, on repère en RMN les signaux de l'époxyde VI: massif à 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge); pic à 3.5×10^{-6} (CH-CH); massif à 1.6×10^{-6} (CH_2GeCH_2). On introduit alors 10 ml de HCl concentré, extrait au pentane, évapore et caractérise, à côté du cycle IV, la chlorhydrine VII par son spectre RMN: massifs à 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge), à 4.2×10^{-6} (CH-CH), pic à 2.9×10^{-6} déplacé par D_2O (OH); massif entre 0.8 et 2.2×10^{-6} (CH_2GeCH_2). On élimine la chlorhydrine VII en refroidissant la solution pentanique à -70°C et en filtrant à froid le précipité formé. On chasse le solvant et obtient 9.8 g de cycle α -éthylénique IV. Rdt. 35% (à partir de I); 30% (à partir de GeI_2).

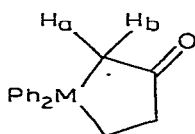
Oxa-6 diphényl-2,2 germa-2 bicyclo[3.1.0]hexane (VIII) et thermolyse

On traite 0.90 g de cycle α -éthylénique IV en solution dans CHCl_3 par 0.85 g de *m*- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$, sous agitation magnétique à 20°C pendant 6 h. On évapore, reprend au pentane, lave à la soude à 5%, décante et chasse le solvant. On obtient 0.83 g d'époxyde VIII. Rdt. 87%; n_D^{20} 1.6085. Spectre IR: bandes à 1485, 1435, 1105, 840, 750, 715 cm^{-1} . Spectre RMN: massif à 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge); doublet divisé à 3.5×10^{-6} (H_b); doublet à 3.1×10^{-6} (H_a), J_{ab} 4 Hz; massif entre 0.8 et 2.8×10^{-6} (GeCH_2CH_2).



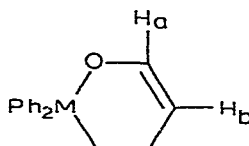
(VIII) M = Ge

(VIII') M = Si



(IX) M = Ge

(IX') M = Si



(X) M = Ge

(X') M = Si

On effectue la thermolyse de VIII en tube scellé et suit la réaction en RMN et IR. Un chauffage de 5 minutes à 260°C n'altère pratiquement pas l'époxyde VIII. Un chauffage de 7 minutes à 280°C permet de caractériser les cycles IX et X à côté du cycle VIII. La cétone IX donne en IR une bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1720 cm^{-1} . En RMN, on note un signal à allure de triplet à 1.5×10^{-6} (H_a , H_b). L'oxagerma-cyclohexène X est caractérisé en IR par une bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1625 cm^{-1} et en RMN, par un doublet divisé à 6.6×10^{-6} (H_a) et un massif à 4.5×10^{-6} (H_b).

Une thermolyse de 20 minutes à 280°C donne un liquide dont le spectre IR renferme des bandes à 1680 et 1720 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$) et à 850 cm^{-1} ($\nu(\text{GeOGe})$).

Oxa-6 diphényl-2,2 sila-2 bicyclo[3.1.0]hexane (VIII') et thermolyse

A partir de 11.5 g de $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$ réagissant, au reflux de Et_2O , sur 11.9 g de cycle α -éthylénique préparé selon [10], on obtient à la distillation 6.5 g d'époxyde (VIII'). Rdt. 51% (décomposition thermique partielle). Eb. $158^\circ\text{C}/1\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.5971. Spectre IR: disparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ intracyclique à 1560 cm^{-1} . Spectre RMN: massifs à 7.4×10^{-6} (Ph_2Si); entre 0.7 et 2.6×10^{-6} (SiCH_2CH_2); doublet détriplé à 3.5×10^{-6} (H_b), J_{ab} 4 Hz; doublet à 2.7×10^{-6} (H_a). L'époxyde VIII', chauffé 5 minutes à 280°C en tube scellé, est entièrement transformé en IX' et X'. Pour IX', on observe en IR une bande $\nu(\text{CO})$ à 1710 cm^{-1} et en RMN, un triplet déformé à 1.2×10^{-6} (H_a , H_b). Le cycle X' donne en IR une bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1630 cm^{-1} et en RMN, un doublet divisé à 6.4×10^{-6} (H_a) et un massif à 4.6×10^{-6} (H_b).

Diphényl-1,1 germa-1 cyclopentanol-2 (XI) et action du sodium

On soumet 4.3 g de cycle IV dans 60 ml de THF à l'action de B_2H_6 formé à partir de 6.9 g de BF_3 , Et_2O et de 2.0 g de BH_4Na en suspension dans 40 ml de diglyme. Après hydrolyse, on introduit 10 ml de soude 10 N puis 10 ml de H_2O_2 à 110 vol. On extrait au pentane, lave à l'eau et distille 3.5 g d'alcool XI. Rdt. 76%; Eb. $176^\circ\text{C}/0.8\text{ mmHg}$; n_D^{20} 1.6070. Spectre IR: bandes $\nu(\text{OH ass.})$ à 3350 cm^{-1} , $\nu(\text{OH libre})$ à 3580 cm^{-1} . Spectre RMN: massifs entre 7.0 et 7.5×10^{-6} (Ph_2Ge); triplet déformé à 4.2×10^{-6} (CHOH); pic à 2.6×10^{-6} déplacé par D_2O (OH); massifs à 1.8 et 1.2×10^{-6} ($\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

On introduit 0.2 g de sodium dans 1.0 g d'alcool XI et maintient 2 h à 90°C . On note en IR une bande intense $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ à 2020 cm^{-1} . On reprend à CCl_4 puis au pentane et, après évaporation, isole 0.90 g de liquide dont le spectre RMN présente les signaux attribuables aux composés XII et XIII. On réduit ce mélange par 0.5 g de LiAlH_4 dans Et_2O et, après traitements habituels, obtient le germane XIII qui présente en IR, les bandes $\nu(\text{OH})$ à 3350 cm^{-1} et $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ à 2020 cm^{-1} et en RMN, les massifs à 5.0×10^{-6} (GeH), 7.3×10^{-6} (Ph_2Ge), 3.4×10^{-6} (CH_2OH), 2.9×10^{-6} , déplacé par D_2O (OH) et entre 0.8 et 2.1×10^{-6} ($\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Le composé XIII est alors mis sur nickel de Raney et la déshydrocondensation a lieu en 4 h à 100°C . On reprend au pentane, décante soigneusement le nickel et caractérise le cycle XII. Spectre IR: les bandes $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{GeH})$ ont disparu. De nouvelles bandes apparaissent entre 1000 et 1100 cm^{-1} : $\nu(\text{GeOC})$. Spectre RMN: massif à 7.4×10^{-6} (Ph_2Ge), triplet déformé à 3.9×10^{-6} (OCH_2), massif entre 0.7 et 2.4×10^{-6} ($\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). Le composé XII chauffé 2 h à 90°C sur sodium reste inaltéré (IR, RMN), même en présence d'éthanol.

Bibliographie

- 1 O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov et A.I. Ioffe, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 25 (1976) 619.
- 2 V.F. Mironov et T.K. Gar, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 311.
- 3 P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 619.
- 4 M.D. Curtis et P. Wolber, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 431.
- 5 G. Manuel, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, No. 390, A04544, Toulouse.
- 6 A. Laporterie et G. Manuel, travaux non publiés.
- 7 M. Lesbre, A. Laporterie, J. Dubac et G. Manuel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 280 (1975) 787.
- 8 A. Laporterie, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 187.
- 9 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 147.
- 10 G. Manuel, P. Mazerolles et J.M. Darbon, *J. Organometal. Chem.*, 59 (1973) C7.

- 11 P. Rivière et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, **55** (1972) 1164.
- 12 M. Lesbre, G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **284** (1977) 709.
- 13 E.A.V. Ebsworth, in A.G. McDiarmid (Ed.), *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, vol. 1, part 1, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 14 G. Manuel, P. Mazerolles et J. Gril, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 335