

Journal of Organometallic Chemistry, 209 (1981) 25–36
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

LA REACTION S_N -Ge. ETUDE STEREOCHIMIQUE A PARTIR DES DIMETHYL-1,2 GERMACYCLOPENTANES *

JACQUES DUBAC, JACQUES CAVEZZAN, ANDRE LAPORTERIE et PIERRE MAZEROLLES

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)

(Reçu le 22 septembre 1980)

Summary

The stereochemistry of the nucleophilic substitution of various functional 1,2-dimethylgermacyclopentanes $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Ge}(\text{Me})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{SR}, \text{NR}_2, \text{PR}_2$) by reducing reagents ($\text{LiAlH}_4, \text{LiBH}_4$), Grignard and organolithium compounds is studied. It depends both on the nucleophile and the leaving group. The results agree completely with those obtained in silicon series using optical $\text{NpPhRSi}^*\text{X}$ or geometrical $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{Me})\text{X}$ isomers.

Résumé

La stéréochimie de la substitution nucléophile de plusieurs diméthyl-1,2 germacyclopentanes fonctionnels $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Ge}(\text{Me})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{SR}, \text{NR}_2, \text{PR}_2$) par les agents réducteurs ($\text{LiAlH}_4, \text{LiBH}_4$), les réactifs de Grignard et les organolithiens est étudiée. Elle dépend à la fois du nucléophile et du groupe partant. Les résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus en série siliciée à partir d'isomères optiques $\text{NpPhRSi}^*\text{X}$ ou géométriques $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{Me})\text{X}$.

Introduction

La plus faible électronégativité des atomes de silicium et de germanium par rapport au carbone entraîne une gamme plus étendue des réactions de substitution nucléophile qui constituent, avec les réactions radicalaires, les principaux mécanismes de substitution au niveau de l'hétéroatome dans la chimie des organosilanes et des organogermanes.

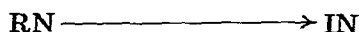
Les réactions S_N -Si sont en général stéréospécifiques, et se produisent souvent

* Travaux préliminaires, voir [1].

avec rétention de configuration, ce qui est plus rare dans la chimie du carbone. La stéréochimie des réactions S_N -Si dépend essentiellement de trois facteurs [2-5] *:

(a) La nature du groupement partant X dans $\geq\text{Si-X}$: les "mauvais partants" (H, PR_2 , OR) sont substitués avec rétention prédominante, et les "bons partants" (Br, Cl) le sont surtout avec inversion (Echelle de Sommer-Corriu) [2-5]:

$\text{X} = \text{H}, \text{PR}_2 < \text{OR} < \text{F}, \text{SR} < \text{Cl}, \text{Br}.$



(b) La nature du réactif nucléophile: les nucléophiles durs (au sens de la théorie HSAB de Pearson) orientent la stéréochimie vers la rétention, et les mous vers l'inversion [4].

(c) La structure du substrat: la réaction S_N -Si au niveau d'une liaison Si-X exocyclique d'un silacycloalcane (principalement avec les silacyclobutanes [6]) peut être orientée vers la rétention de configuration du silicium, et au niveau d'une liaison endocyclique vers l'inversion [7].

Les données de la littérature concernant la réaction S_N -Ge sont, à notre avis, assez incomplètes. Les groupements fonctionnels nucléofuges étudiés [8-14] sont insuffisants pour l'établissement d'une bonne corrélation avec la série siliciée. On y trouve même quelques résultats en désaccord apparent avec l'échelle de Sommer-Corriu:

(a) La réduction par LiAlH_4 /éther et l'alkylation par $n\text{-BuLi}$ de $\text{NpPhEtGe-NC}_4\text{H}_4$ (N-pyrrolyle) ont lieu avec inversion de configuration du germanium [11], alors que la réduction de $\text{NpPhMeSi-NC}_4\text{H}_8$ (N-pyrrolidinyle) fait intervenir la rétention de configuration du silicium [15].

(b) L'allyllithium réagit sur NpPhRSi-OMe en retenant la configuration de Si [4b], et sur NpPh-i-PrGe-OMe en inversant celle de Ge [13b].

Par ailleurs, au cours de leurs travaux théoriques récents sur la réaction S_N2 au niveau du carbone et du silicium, Anh et Minot [16] pensent qu'"il n'est pas possible d'affirmer que les composés du germanium, de l'étain et du plomb donneront nécessairement plus de rétention de configuration que les composés du silicium" [16a, p. 107].

Enfin, il est établi que l'acidité de Lewis de l'atome Ge est plus faible que celle des atomes Si et Sn [17].

Pour toutes ces raisons, il nous a semblé intéressant d'aborder une étude systématique de la stéréochimie de la réaction S_N -Ge à partir d'un stéréo-modèle donné, le diméthyl-1,2-germacyclopentane, et des groupements fonctionnels nucléofuges accessibles.

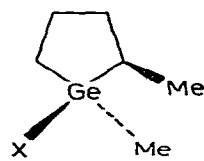
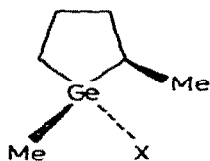
Synthèse et mode d'utilisation du stéréo-modèle **

Les deux isomères géométriques (ou les mélanges inverses $Z > E$ et $Z < E$) de tous les dérivés fonctionnels du diméthyl-1,2-silacyclopentane $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Si}(\text{Me})\text{X}$

* La référence [4] rassemble les mises au point les plus récentes dans ce domaine; voir aussi [16].

** Nous allons publier dans ce Journal une mise au point sur la terminologie, le mode d'utilisation et l'analyse configurationnelle des stéréo-modèles géométriques organométalliques dérivés des métallacycloalcane [18]. Le lecteur s'y reportera. Voir aussi [6,19-22].

peuvent être préparés ($X = H, F, Cl, Br, OR, SR, NR_2, PR_2, R, Ar, etc.$) [19–21]. Il n'en est pas de même dans la série isologue du germanium par suite de l'instabilité configurationnelle des dérivés halogénés [1,22] et de la passivité du diméthyl-1,2 germacyclopentane (I) vis à vis de certains réactifs [21].



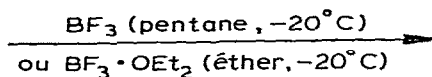
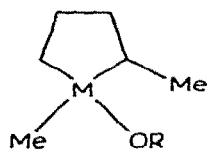
Isomère $Z(X = H)$ ou $E(X \neq H)$

Isomère $E(X = H)$ ou $Z(X \neq H)$

($X = H$ (I), F (II), Cl (III), Br (IV), OMe (V), OEt (VI), $O-i-Pr$ (VII), SEt (VIII), $S-t-Bu$ (IX), NMe_2 (X), NEt_2 (XI), PEt_2 (XII), Et (XIII), Ph (XIV), $CH_2CH=CH_2$ (XV), $n-Bu$ (XVI)).

Dans le but de placer les trois halogènes, F, Cl et Br dans l'échelle des groupes nucléofuges liés au germanium nous avons poursuivi la synthèse des diméthyl-1,2 halogéno-1 germacyclopentanes à isomère géométrique préférentiel [22a].

Les méthodes de séparation des isomères géométriques ou de synthèse stéréospécifique que nous avons appliquées antérieurement avec succès au diméthyl-1,2 fluoro-1 silacyclopentane [19,21], ont conduit au rapport thermodynamique du fluorogermane II- Z/E 45/55 (ce rapport n'évolue pas après traitement par un agent d'épimérisation).



($M = Si, R = i-Pr, Z/E$ 10/90 ;

$M = Ge, R = i-Pr$ (VII), Z/E 20/80)

($M = Si, Z/E$ 80/20 ;

$M = Ge$ (II), Z/E 45/55)

Les isomères Z et E du chlorure III sont préparés par action du tétrachlorure de carbone sur les isomères géométriques de l'hydrure I [22a], les autres voies décrites conduisant à une épimérisation très rapide du produit. Les épimères du bromure IV n'ont pu être obtenus que sous forme de rapport thermodynamique Z/E 55/45 [22a].

Il est bien établi que le milieu réactionnel et la structure de l'organosilane jouent un rôle fondamental dans le processus d'isomérisation des dérivés halogénés par extension de la coordination du silicium [13e,f,23,24]. La faible stabilité configurationnelle des édifices tétracoordinés halogénés chiraux du germanium a déjà été soulignée et discutée [13e,f,22a]; la structure cyclique est probablement un facteur de déstabilisation supplémentaire [24].

Les isomères Z et E du dérivé phosphoré XII peuvent être préparés [20]. Pour les dérivés à liaison $Ge-O, Ge-N$ ou $Ge-S$ (V à XI) seuls les rapports $Z < E$ ont été utilisés [22b].

Résultats (Tableaux 1 à 3) et discussion

(a) Influence du groupement partant

Dans la série acyclique le comportement des chlorogermanes NpPhRGeCl a été largement étudié [8–10, 11, 13a] et, comme les chlorosilanes [2–4] ils conduisent au cours des réactions de substitution nucléophile à une inversion de configuration de l'hétéroatome. Nous avons limité notre étude du chlorogermane III aux réactions de réduction (réactions 1–3), et observé effectivement la même stéréochimie. Le chlore lié au germanium est un "bon partant" dans la réaction $S_N\text{-Ge}$.

Quelques réactions de substitution portant sur les halogénogermanes II et IV stéréoisomériquement peu enrichis ont été effectuées [1a] (par exemple la réduction par LiAlH_4 *), mais la stéréochimie ne peut être prise en considération par suite de l'erreur lors de la mesure des rapports Z/E par RMN voisins de 1 [17b, 22], et de la valeur du rapport thermodynamique Z/E dans I qui est aussi voisin de l'unité [22a].

Les fluorogermanes et les bromogermanes optiquement actifs étant inconnus **, il n'est pas possible de placer les groupements partants F et Br dans l'échelle de Sommer–Corriu.

Le comportement des nucléofuges RO^- et RS^- est tout à fait semblable à celui observé en série siliciée à partir des stéréo-modèles acycliques NpPhRSiX ($\text{X} = \text{OR}, \text{SR}$), aussi bien vis à vis des réducteurs que des organolithiens et magnésiens: les alcoxygermanes donnent plus de rétention que les alkylthiogermanes.

Il faut noter une variation de la stéréospécificité avec la taille du groupement partant, en particulier lors de la réduction des dérivés alcoxylés, l'encombrement pouvant orienter vers l'inversion (réactions 4, 7, 10 et 5, 8, 11) ou vers la rétention (réactions 6, 9, 12) selon le réducteur. Ce point sera discuté plus loin.

Les groupements NR_2 et PR_2 ne laissent pas apparaître la dualité de mécanisme des groupements OR et SR. Le premier stéréo-modèle à liaison Si-P que nous avons récemment décrit [20] a un comportement identique [5] à celui du dérivé XII à liaison Ge-P . D'autre part, la réduction par LiAlH_4 de $\text{NpPhMeSi-NC}_4\text{H}_8$ a lieu avec rétention prédominante de la configuration du silicium [15], comme celle du dérivé XI à liaison Ge-N .

Les hydrogénogermanes donnent avec la plupart des organolithiens des réactions de métallation [25] ***, ce qui les différencie des hydrogénosilanes, de sorte que le nucléofuge H^- lié au germanium ne peut figurer dans l'échelle ci-après. Toutefois, nous avons souligné la similitude stéréochimique des réactions de I et du diméthyl-1,2-silacyclopentane avec Et_2PLi [20], ces réactions conduisant toutes deux aux phosphines M-PR_2 avec rétention de configuration de l'hétéroatome. Nous pensons qu'il n'est pas trop hasardeux de placer l'hydro-

* II-Z/E 45/55 réduit par LiAlH_4 /éther donne I-Z/E 55/45, mais III-Z/E 50/50 et IV-Z/E 55/45 conduisent respectivement à I-Z/E 52/48 et 55/45 [22a].

** Un échec a déjà été signalé dans la série du naphtylphényléthylgermane [11].

*** L'action des organomagnésiens sur les hydrogénogermanes [13d] a lieu avec rétention de configuration du germanium, mais la réaction nécessite un catalyseur.

TABLEAU 1

STEREOCHIMIE DES REACTIONS DE REDUCTION DE DIVERS DIMETHYL-1,2 GERMACYCLO-PENTANES FONCTIONNELS $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Ge}(\text{Me})\text{X}$: >Ge-X

Réaction	Composé de départ	Z/E	Réducteur ^a	Produit Ge-H(I) Z/E	Stereo-chimie prédominante (% SS) ^b
1	>Ge-Cl (III)	70/30	A	65/35	IN (87%)
2			B	68/32	IN (94%)
3			C	68/32	IN (94%)
4	>Ge-OMe (V)	30/70	A	70/30	RN (100%)
5			B	42/58	IN (70%)
6			C	30/70	IN (100%)
7	>Ge-OEt (BI)	30/70	A	68/32	RN (94%)
8			B	40/60	IN (75%)
9			C	38/62	IN (80%)
10	>Ge-O-i-Pr (VII)	20/80	A	70/30	RN (85%)
11			B	22/78	IN (92%)
12			C	45/55	IN (58%)
13			D	70/30	RN (85%)
14			E	62/38	RN (70%)
15	>Ge-SEt (VIII)	32/68	A	32/68	IN (100%)
16			B	35/65	IN (92%)
17			C	32/68	IN (100%)
18			D	45/55	IN (64%)
19			F	58/42	RN (70%)
20	>Ge-S-t-Bu (IX)	20/80	A	20/80	IN (100%)
21			B	20/80	IN (100%)
22			C	20/80	IN (100%)
23			D	30/70	IN (83%)
24			F	45/55	IN (58%)
25	>Ge-NEt_2 (XI)	20/80	A	75/25	RN (90%)
26			B	80/20	RN (100%)
27			C	25/75	IN (90%)
28	>Ge-PEt_2 (XII)	30/70	A	70/30	RN (100%)
29			B	62/38	RN (80%)
30			C	30/70	IN (100%)

^a (A) LiAlH_4 /ether; (B) LiAlH_4 /THF; (C) LiBH_4 /ether; (D) $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (Dibah)/ether, hexane; (E) $\text{LiAlH}_4 + \text{LiBr}$ /THF; (F) Dibah + LiBr /ether, hexane. ^b Selon [16a].

gène lié au germanium parmi les "mauvais partants", au voisinage de NR_2 et PR_2 .

De l'ensemble des résultats expérimentaux consignés dans les Tableaux 1, 2 et 3, et des travaux sur les chlorogermanes acycliques [11,13a], il ressort que l'échelle des groupements nucléofuges liés au germanium est analogue à celle de Sommer et Corriu pour les mêmes groupements liés au silicium:

(H), NR_2 , $\text{PR}_2 < \text{OR} < \text{SR} < \text{Cl}$

$\text{RN} \longrightarrow \text{IN}$

(b) Influence du nucléophile

Réactions de réduction (Tableau 1). Notre choix s'est porté sur LiAlH_4 et

TABLEAU 2

STEREOCHIMIE DE L'ACTION D'ORGANOMAGNESIENS SUR DIVERS DIMETHYL-1,2 GERMA-CYCLOPENTANES FONCTIONNELS $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Ge}(\text{Me})\text{X}$: >Ge-X

Réaction	Composé de départ	Z/E	Réactif ^a	Produit >Ge-R Z/E	Stéréochimie prédominante (% SS)
31	>Ge-OMe (IV)	30/70	A	XII-32/68	RN (98%)
32			B	XIII-30/70	RN (100%)
33			C	XIV-62/38	IN (80%)
34	>Ge-OEt (V)	30/70	A	XII-30/70	RN (100%)
35			B	XIII-30/70	RN (100%)
36			C	XIV-65/35	IN (85%)
37	>Ge-O-i-Pr (VI)	20/80	A	XII-22/78	RN (97%)
38			B	XIII-23/77	RN (95%)
39			C	XIV-70/30	IN (83%)
40	>Ge-SEt (VII)	32/68	A	pas de réaction	
41			C	XIV-65/35	IN (92%)
42	>Ge-S-t-Bu (VIII)	20/80	A	pas de réaction	
43			C	XIV-75/25	IN (92%)
44	>Ge-NMe_2 (IX)	25/75	C	XIV-30/70	RN (90%)
45	>Ge-NEt_2 (X)	20/80	A	XII-25/75	RN (92%)
46			B	XIII-25/75	RN (92%)
47			C	XIV-30/70	RN (83%)
48	>Ge-PEt_2 (XI)	30/70	A	pas de réaction	
49		30/70	C	XIV-35/65	RN (88%)
		60/40	C	XIV-55/45	RN (75%)

^a (A) EtMgBr /éther; (B) PhMgBr /éther; (C) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ /éther..

TABLEAU 3

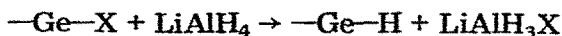
STEREOCHIMIE DE L'ACTION D'ORGANOLITHIENS SUR DIVERS DIMETHYL-1,2 GERMACYCLO-PENTANES FONCTIONNELS $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Ge}(\text{Me})\text{X}$: $-\text{Ge-X}$

Réaction	Composé de départ	Z/E	Réactif ^a	Produit >Ge-R Z/E	Stéréochimie prédominante (% SS)
50	>Ge-OMe (IV)	30/70	A	XV-30/70	RN (100%)
51			B	XIV-35/65	RN (85%)
52	>Ge-OEt (V)	30/70	A	XV-30/70	RN (100%)
53			B	XIV-38/62	RN (80%)
54	>Ge-O-i-Pr (VI)	20/80	A	XV-20/80	RN (100%)
55			B	XIV-35/65	RN (78%)
56	>Ge-S-t-Bu (VIII)	20/80	A	XV-22/78	RN (97%)
57			B	XIV-80/20	IN (100%)
58	>Ge-NEt_2 (X)	20/80	A	pas de réaction	
59			B	XIV 25/75	RN (90%)
60	>Ge-PEt_2 (XI)	30/70	A	XV-30/70	RN (100%)
		60/40	A	XV-60/40	RN (100%)
61	>Ge-PEt_2 (XI)	30/70	B	XIV-32/68	RN (95%)
		60/40	B	XIV-55/45	RN (75%)

^a (A) $n\text{-BuLi}$ /éther, hexane; (B) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Li}$ /éther.

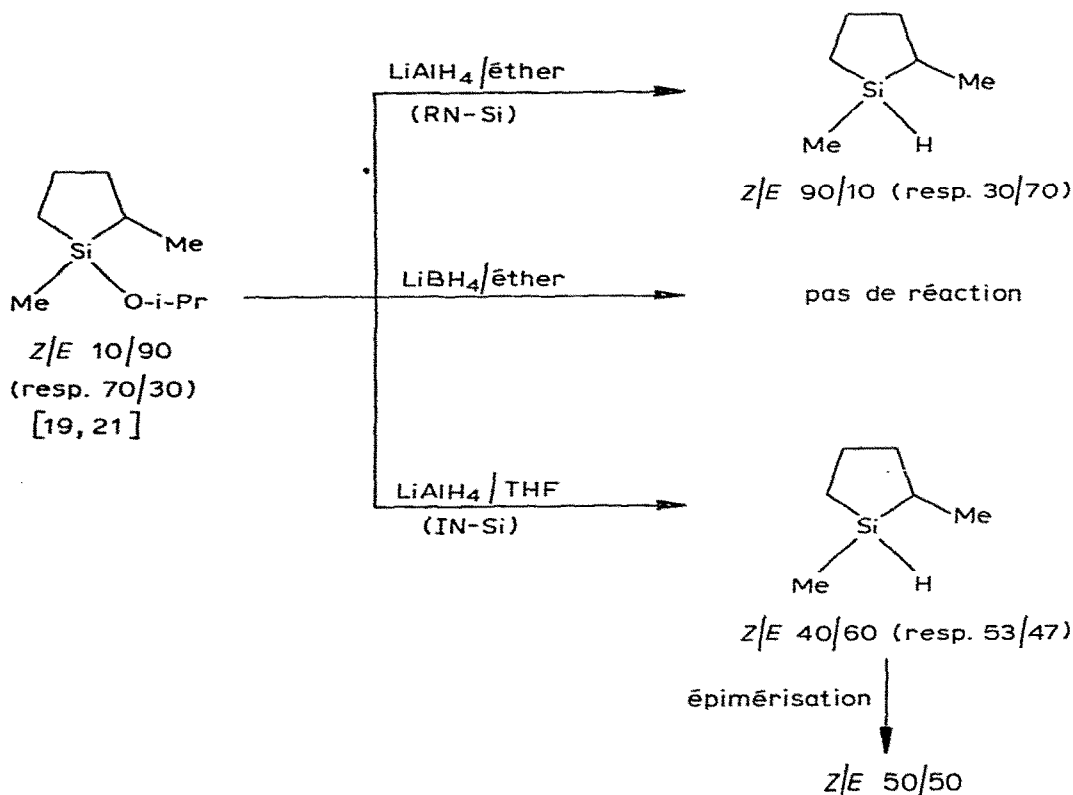
LiBH_4 pour plusieurs raisons fondamentales: la stéréochimie de la réduction des organosilanes NpPhRSiX par LiAlH_4 et divers alanes a été décrite [2–4,26]; ces deux réducteurs sont des réducteurs nucléophiles, plus sensibles aux facteurs électroniques qu'aux gênes stériques [27]; ils conduisent à une régiosélectivité différente lors de la réduction des α -étones [28,29].

Durand et Huet [30] ont interprété la différence de régiosélectivité observée dans la réduction par LiAlH_4 de dérivés carbonylés avec les conditions opératoires, par un effet de durcissement (HSAB) du réactif dû aux groupes alcoxy provenant du carbonyle réduit, et qui remplacent progressivement les hydrogènes du réducteur. Il est donc nécessaire d'utiliser le réactif LiAlH_4 (ou LiBH_4) en excès et en phase homogène pour obtenir effectivement la réduction par LiAlH_4 (ou LiBH_4):



et éviter l'intervention des autres alanes LiAlH_3X , LiAlH_2X_2 (ou boranes).

Aux concentrations utilisées ($\sim 0.2 \text{ M}$), LiAlH_4 dans Et_2O existe sous forme de molécules dimères peu dissociées en ions [31], alors que dans le THF [32], ce réducteur existe sous forme de paires d'ions solvatés. LiBH_4 est à l'état de paires d'ions de contact dans l'éther et le THF [32], avec un certain caractère covalent. Le DIBAH, qui a été utilisé dans l'éther, est sous forme de monoéthérate dans ce solvant ($i\text{-Bu}_2\text{AlH} \cdot \text{OEt}_2$) [33].



Les résultats consignés dans le Tableau 1 montrent que la tendance à réduire les organogermanes avec inversion croît dans l'ordre: DIBAH/éther < LiAlH₄/éther < LiAlH₄/THF < LiBH₄/éther. LiBH₄ inverse la configuration de tous les organogermanes fonctionnels. Jean et Lequan [14] ont observé qu'un méthoxygermane acyclique est réduit avec rétention par LiAlH₄ dans l'éther, et avec inversion dans le THF. La réduction par LiAlH₄/THF n'est pas utilisée sur les organosilanes fonctionnels optiquement actifs par suite de la racémisation de l'hydrogénosilane formé [34]. Nous avons toutefois déterminé la stéréochimie de réduction d'un alcoxysilane par LiAlH₄/THF (mesure rapide des rapports d'isomères géométriques par CPV en cours de réaction selon [19]), et il est clair que l'utilisation de ce solvant modifie la stéréochimie au niveau de Si par rapport à l'éther (Schéma 1).

Un effet de sel (LiBr) a été mis en évidence comme en série siliciée [26]. La réduction par LiAlH₄/THF en présence de LiBr (10 éq. pour 1 éq. d'organogermane) du dérivé alcoylé VII (réaction 14) conduit à une stéréochimie prédominante orientée vers la rétention de configuration, alors qu'en l'absence de ce sel (réaction 11), c'est l'inversion qui est observée. Il en est de même dans la série des dérivés soufrés. Ce sel ne provoque pas un changement total de stéréochimie lors de la réduction par DIBAH/Et₂O dans le cas du composé IX (réactions 23 et 24), mais la part de rétention est accrue (58% d'inversion au lieu de 83%). Le changement de stéréochimie est obtenu avec le composé VIII: 64% d'inversion pour la réaction 18 et 70% de rétention pour la réaction 19. Il y a dans ces dernières réactions un effet stérique assez net du groupement Ge-S-t-Bu par rapport au groupement Ge-SEt.

Réactions avec RMgX et RLi (Tableaux 2 et 3). Les organométalliques utilisés ont été choisis afin d'offrir les meilleurs points de comparaison avec la chimie du silicium. Tous les résultats consignés dans les Tableaux 2 et 3 sont en parfait accord avec les stéréochimies observées sur les organosilanes du type NpPhRSiX (X = OMe, SMe ou SPh) [2-4], et le diméthyl-1,2 diéthylphosphino-1 silacyclopentane [5]. Les organomagnésiens et lithiens sont sans action sur les dérivés à liaison Si-N. Leur réactivité vis à vis des composés à liaisons Ge-N ou Ge-P est faible ou nulle.

Comme en série siliciée [4], la tendance à substituer les organogermanes avec inversion croît dans l'ordre: RLi < RMgX et RM ou PhM < \sphericalangle M. Le butyllithium et le bromure d'allylmagnésium sont les organométalliques qui donnent respectivement le plus de rétention et le plus d'inversion.

(c) Interprétation

Après cette étude expérimentale, l'analogie mécanistique entre la réaction

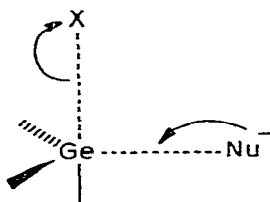


Fig. 1. S_N2-Ge(RN)



Fig. 2. S_N2-Ge(IN)

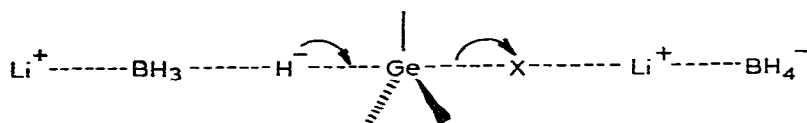


Fig. 3

S_N2-Si et la réaction S_N2-Ge est évidente. On peut donc considérer que la réaction d'un organogermane avec un réactif nucléophile se traduit par une dualité entre deux mécanismes, l'un impliquant la rétention (Fig. 1), l'autre l'inversion (Fig. 2) de configuration du germanium.

Les facteurs contrôlant la réactivité seraient les mêmes que pour la réaction S_N2-Si [4,16]. Dans le cadre de la théorie des orbitales frontières, la force motrice de la réaction serait l'interaction entre la plus haute orbitale occupée du nucléophile (HO), et la plus basse vacante du substrat (BV) ou une orbitale superjacente [16]. Certes la nature de l'orbitale la plus basse vacante d'un organogermane peut être discutée, avec éventuellement une contribution des orbitales vacantes $4d$, énergétiquement proches des orbitales de valence $4s$ et $4p$. L'éventualité d'une participation des orbitales $3d$ à la réaction S_N2-Si n'a pas été retenue [16].

La HO du nucléophile joue un rôle déterminant comme le montre la différence de stéréochimie observée entre $LiBH_4$ et $LiAlH_4$ (BH_4^- a une HO plus basse que AlH_4^- [29]), et entre l'anion allylique (structure de la HO [35], réactivité [36]) et les alkylanions.

Les effets de complexation (cation, solvant) sont importants comme lors de la réaction d'addition nucléophile aux dérivés carbonyles [29], ce qui a déjà été discuté pour la réaction S_N2-Si [4,16]. On conçoit aisément un mécanisme S_N2-Ge (IN) avec assistance électrophile du cation lithium (Fig. 3), analogue à celui décrit par Sommer et coll. [37] pour la réaction S_N2-Si .

Les facteurs stériques ne jouent pas un rôle négligeable comme nous l'avons fait remarquer plus haut. Une attaque frontale du nucléophile selon le mécanisme S_N2-Ge (RN) de la Fig. 2, est défavorisée par un groupement partant X volumineux (réactions 4, 7, 10; 5, 8, 11; 18 et 23; 19 et 24), alors que l'assistance électrophile empêchée (Fig. 3) peut provoquer l'effet inverse (réactions 6, 9, 12).

Conclusion

L'étude stéréochimique de la réaction de substitution nucléophile au niveau de l'atome de germanium permet de dégager les conclusions suivantes:

Le déroulement stéréochimique de la réaction S_N-Ge dépend très largement du groupement nucléofuge lié à l'atome de germanium et de la nature électronique du nucléophile.

L'échelle de Sommer et Corriu des groupements nucléofuges liés au silicium s'applique aussi à la réaction S_N-Ge .

Les mécanismes S_N-Si [4,16] avec rétention ou inversion de configuration

de l'hétéroatome sous l'influence des niveaux énergétiques de la plus haute orbitale moléculaire occupée du nucléophile, et de la plus basse vacante du substrat peuvent être transposés à la réaction S_N-Ge , avec toutefois une possibilité d'intervention des orbitales $4d$, énergétiquement proches de l'orbitale $\sigma^*(Ge-X)$.

Partie expérimentale

Le diméthyl-1,2 germacyclopentane et ses dérivés utilisés dans ce travail ont déjà été décrits [20,22] sauf le fluorure.

Diméthyl-1,2 fluoro-1 germacyclopentane (II)

1er essai. A 5 g (0.023 mol) de diméthyl-1,2 isopropoxy-1 germacyclopentane (VII *Z/E* 20/80) [20b] en solution dans l'éther est ajouté 1.2 g d'éther tri-fluoroborane à 50%. On laisse sous agitation pendant 12 h et on vérifie par CPV que la réaction est terminée. La distillation conduit à 2.9 g de dérivé fluoré II. Rdt. 73%. Eb. 95–98°C/100 mmHg. RMN (1H , 60 MHz, CCl_4): Ge-CH₃, δ 0.66 et 0.63 ppm, doublets d'intensité relative 45/55.

2e essai. Un ballon de 250 cm³ contenant 0.5 g (2.3 mmol) de diméthyl-1,2 isopropoxy-1 germacyclopentane (VII *Z/E* 20/80) en solution dans le pentane, et balayé par un courant d'argon est refroidi à -20°C. On fait barboter le tri-fluorure de bore gazeux pendant quelques minutes. On suit l'évolution de la réaction par CPV et RMN (1H). Le dérivé fluoré II se forme comme précédemment avec un rapport d'isomères géométriques égal à 45/55.

3e essai. La même réaction, effectuée à l'aide de BF_3 gazeux sans solvant, conduit au même résultat.

Epimérisation. Le diméthyl-1,2 fluoro-1 germacyclopentane (II) issu de 1er essai est traité par une petite quantité de méthanol, à température ambiante. Une analyse par RMN (1H) indique une épimérisation rapide au niveau du germanium: un seul doublet Ge-CH₃.

Après élimination sous vide de l'agent d'épimérisation, le dérivé II récupéré présente toujours un rapport d'isomères *Z/E* égal à 45/55. Il s'agit bien du rapport thermodynamique.

Réactions de réduction (Tableau 1)

Les solutions d'agent réducteur sont préparées en laissant une nuit sous agitation un excès de $LiAlH_4$ ou $LiBH_4$ en présence du solvant (Et_2O ou THF). La solution limpide surnageante est traitée selon Felkin [38] et immédiatement utilisée pour la réaction. La molarité des solutions est d'environ 0.027 *M* ($LiAlH_4/Et_2O$), 0.018 *M* ($LiAlH_4$, THF), 0.066 *M* ($LiBH_4/Et_2O$).

Les réactions ont lieu sous atmosphère d'azote. La quantité de solution réductrice, prélevée à la seringue, est en excès de 100% par rapport au composé de départ (x mol pour $2x$ mol respectivement). Dans chaque expérience la quantité de dérivé germanié utilisée est de l'ordre de 200 à 400 mg. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante et les analyses stéréochimiques effectuées par chromatographie en phase vapeur (selon [22a]) après hydrolyse de prélèvements fractionnés jusqu'à la fin de la réaction.

Réactions avec les organométalliques

La quantité de composé germanié de départ utilisée est de 1 à 2 g dans chaque expérience. La solution du réactif (dosée par iodométrie), prélevée à la seringue, est en excès de 100% par rapport au composé de départ (2x mol pour x mol respectivement). Les analyses stéréochimiques sont effectuées par RMN (voir [18b,22]) après hydrolyse et concentration.

Avec les organomagnésiens, au reflux de l'éther, les rendements des réactions dépassent toujours 80%, sauf pour les réactions 44 à 47, 49 (30 à 40%). Les dérivés à liaison Ge—S ou Ge—P ne donnent pas de réaction de substitution notable avec EtMgBr ou PhMgBr.

Le n-butyllithium est employé en solution dans le mélange éther/hexane (~1 M) puis dilué 5 fois par de l'éther anhydre. L'allyllithium est préparé selon Seyferth [39] à partir de l'allyltriphénylétain et du phényllithium.

Les réactions 50, 52, 54, 56 ont lieu en solution étherée au reflux pendant une nuit. Le rendement en diméthyl-1,2 n-butyl-1 germacyclopentane (XVI) [22b] après hydrolyse, extraction à l'éther et séchage sur sulfate de sodium est de 80 à 90%.

La réaction 60 a lieu en solution étherée dans un tube scellé sous argon, à 70°C pendant 10 jours. Le rendement, après hydrolyse du mélange réactionnel, extraction et séchage est de 40%.

L'action de l'allyllithium au reflux de l'éther (24 h) conduit après hydrolyse, filtration de Ph₄Sn, extraction et séchage, à un rendement en diméthyl-1,2 allyl-1 germacyclopentane (XV) [22b] d'environ 80% pour les réactions 51, 53, 55 et 57 et de 40% pour les réactions 59 et 61.

Appareillages spectrométriques et chromatographiques

Ils sont décrits dans les références antérieurs (voir [22] par exemple).

Remerciements

Nour remercions vivement le Professeur R. Corriu et ses collaborateurs, le Professeur G. Royo et le Dr. C. Guérin, pour de fructueuses discussions concernant la réaction S_N-Si, et pour nous avoir communiqué deux publications non parues [4b,7].

Bibliographie

- (a) J. Cavezzan, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse, No. 2317, 1980; (b) J. Dubac, J. Cavezzan, A. Laporterie et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) C15; (c) id., Third Internat. Conf. Organometal. and Coord. Chem. of Ge, Sn and Pb, Dortmund (21–25 July 1980).
- L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- R.H. Prince, Nucleophilic Displacement at Some Main Group Elements, M.T.P., *Int. Rev. Sci. Inorg. Chem.*, Ser. One, 9 (1972) 353.
- (a) R.J.P. Corriu, *J. Organometal. Chem. Libr., Organometal. Chem. Rev.*, 9 (1980) 357; (b) R.J.P. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 231.
- J. Dubac, J. Escudié, C. Couret, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron*, sous presse.
- (a) J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 282 (1976) 253; (b) id., *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 271 et réf. citées.
- R. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- R.W. Bott, C. Eaborn et I.D. Varma, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 614.
- A.G. Brook et G.J.D. Peddle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1869.

- 10 C. Eaborn, P. Simpson et I.D. Varma, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1133.
- 11 C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 251.
- 12 C. Eaborn, R.E.E. Hill, P. Simpson, A.G. Brook et D.M. Macrae, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 241.
- 13 (a) F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 395; (b) 65 (1974) 343; (c) 65 (1974) 349; (d) 74 (1974) 49; (e) F.H. Carré, R.J.P. Corriu et R.B. Thomassin, *Chem. Commun.*, (1968) 560; (f) F. Carré, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 101.
- 14 A. Jean et M. Lequan, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1517.
- 15 L.H. Sommer et J.D. Citron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5797.
- 16 (a) N.T. Anh et C. Minot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 103; (b) C. Minot, Thèse, Université de Paris-Sud (Orsay), No. 1938 (A), 1977.
- 17 D.P. Graddon et B.A. Rana, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 157 et réf. citées.
- 18 (a) J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, sous presse; (b) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et J. Cavezzan, *ibid.*, sous presse.
- 19 (a) F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 187; (b) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, F. Cartledge et J.M. Wolcott, *ibid.*, 154 (1978) 203.
- 20 J. Dubac, J. Cavezzan, P. Mazerolles, J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) 263.
- 21 J. Dubac, P. Mazerolles, J. Cavezzan, J.P. Quintard et M. Péreyre, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 261.
- 22 (a) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et J. Cavezzan, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 163; (b) 165 (1979) 175.
- 23 R.J.P. Corriu et M. Henner-Leard, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 1.
- 24 F.K. Cartledge, B.G. McKinnie et J.M. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 7.
- 25 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, London, 1971.
- 26 (a) R.J.P. Corriu, J.M. Fernandez et C. Guérin, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3391; (b) R.J.P. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 165.
- 27 (a) R. Guyon et P. Villa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 145; (b) (1977) 152, et réf. citées.
- 28 J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot et N.T. Anh, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3015.
- 29 J.M. Lefour, et A. Loupy, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2597 et réf. citées.
- 30 J. Durand et J. Huet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Part II, (1978) 428.
- 31 P. Gorin, J.C. Marchon, J. Tranchant, S. Kovacevic et J.P. Marsault, *Bull. Soc. Chim. France*, (1970) 3790.
- 32 (a) E.C. Ashby, F.R. Dobbs et H.P. Hopkins, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2823; (b) 97 (1975) 3158.
- 33 G. Hoffman et G. Schomberg, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 1101.
- 34 (a) G.J.D. Peddle, J.M. Shafir et S.M. McGeachin, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 505; (b) F. Meganem, A. Jean et M. Lequan, *ibid.*, 74 (1974) 43.
- 35 T. Clark, E.D. Jemmis, P.V.R. Schleyer, J.S. Binkley et J.A. Pople, *J. Organometal. Chem.*, 150 (1978) 1.
- 36 M. Gaudemar, *Tetrahedron*, 32 (1976) 1689.
- 37 L.H. Sommer, C.M. Golino, D.N. Roark et R.D. Busch, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C3.
- 38 H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1951) 347.
- 39 D. Seyferth et M.A. Weiner, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V (1973) 452.