

Journal of Organometallic Chemistry, 165 (1979) 163–173
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

NOUVEAUX CYCLOGERMANES A ISOMERE GEOMETRIQUE PREFERENTIEL, LES DIMETHYL-1,2 GERMACYCLOPENTANES: SYNTHESE DES PRECURSEURS *

JACQUES DUBAC, PIERRE MAZEROLLES, MONIQUE JOLY et JACQUES CAVEZZAN

*Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077
Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 29 juin 1978)

Summary

Several 2-methylgermacyclopentanes have been obtained from 1,4-dibromopentane and germanium halides by the Grignard procedure. The synthesis of 1,2-dimethylgermacyclopentane is realized in good yields in five steps from diphenyldibromogermane; the configurationally stable geometric isomers can be separated by chromatography or spinning band distillation. Attempts for stereospecific synthesis of 1,2-dimethyl-1-halogenogermacyclopentanes are also reported.

The proposed configurations are supported by ^1H and ^{13}C NMR data.

Résumé

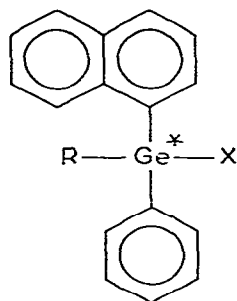
Plusieurs méthyl-2 germacyclopentanes ont été préparés à partir du dimagnésien du dibromo-1,4 pentane et d'halogénures de germanium. La synthèse du diméthyl-1,2 germacyclopentane est réalisée en cinq étapes à partir du diphényldibromogermane avec de bons rendements; les isomères géométriques, configurationnellement stables, sont séparables par chromatographie ou distillation sur colonne à bande tournante. Des essais de synthèses stéréospécifiques de diméthyl-1,2 halogéno-1 germacyclopentanes sont aussi rapportés.

Les configurations proposées sont étayées par des données de RMN (^1H et ^{13}C).

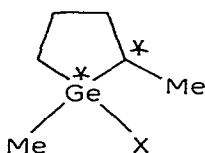
Les dérivés optiquement actifs de l' α -naphtylphénylsilane et de l' α -naphtylphénylgermane (I) ont été largement utilisés pour l'étude stéréochimique des

* Travaux préliminaires, voir réf. 1. Tirés-à-part non disponibles.

processus réactionnels au niveau des atomes de silicium [2 et ref. cit.] et de germanium [3–11].



(I)



(II)

En 1972, nous avons rapporté que la stéréochimie d'une réaction au niveau de l'atome de silicium peut être abordée par l'analyse du rapport d'isomères géométriques dans les silacycloalcanes convenablement substitués, et proposé des méthodes de synthèses stéréosélectives [12,13]. Le développement des travaux dans la série du silacyclobutane a montré une influence rétentrice du cycle à quatre chaînons sur la stéréochimie des réactions S_N-Si [12d,13–15], et des difficultés dans la détermination de la stéréochimie des réactions du type S_E [13,14b,16,17], qui sont peu (ou pas) stéréospécifiques.

Cartledge et nous-mêmes [18] avons observé que ces inconvénients n'apparaissent plus avec les dérivés du silacyclopentane, qui se comportent comme ceux de l' α -naphtylphénylsilane vis à vis des réactifs nucléophiles, et qui permettent plus aisément l'étude des réactions du type S_E , telles que la rupture par le brome [19a] ou le trioxyde de soufre [17] de la liaison Si–C (aryle).

Bien que les travaux soient à ce jour moins étendus [20], il semble que les dérivés du t-butyl-4 silacyclohexane puissent aussi convenir à ces analyses stéréochimiques à partir d'isomères géométriques.

Nous avons envisagé d'étendre cette étude à la chimie organogermanique par la synthèse de diméthyl-1,2 germacyclopentanes (II) à stéréoisomère préférentiel. Le choix de la série germa (ou sila)-cyclanique 1,2-diméthylée est subordonné à la nécessité de corréler les configurations d'isomères géométriques par spectrométrie de RMN. Or, c'est dans la série des diméthyl-1,2 cycloalcanes et leurs dérivés que la résonance magnétique du proton [21–23], et surtout celle du ^{13}C [24–30], sont capables d'assurer ces corrélations.

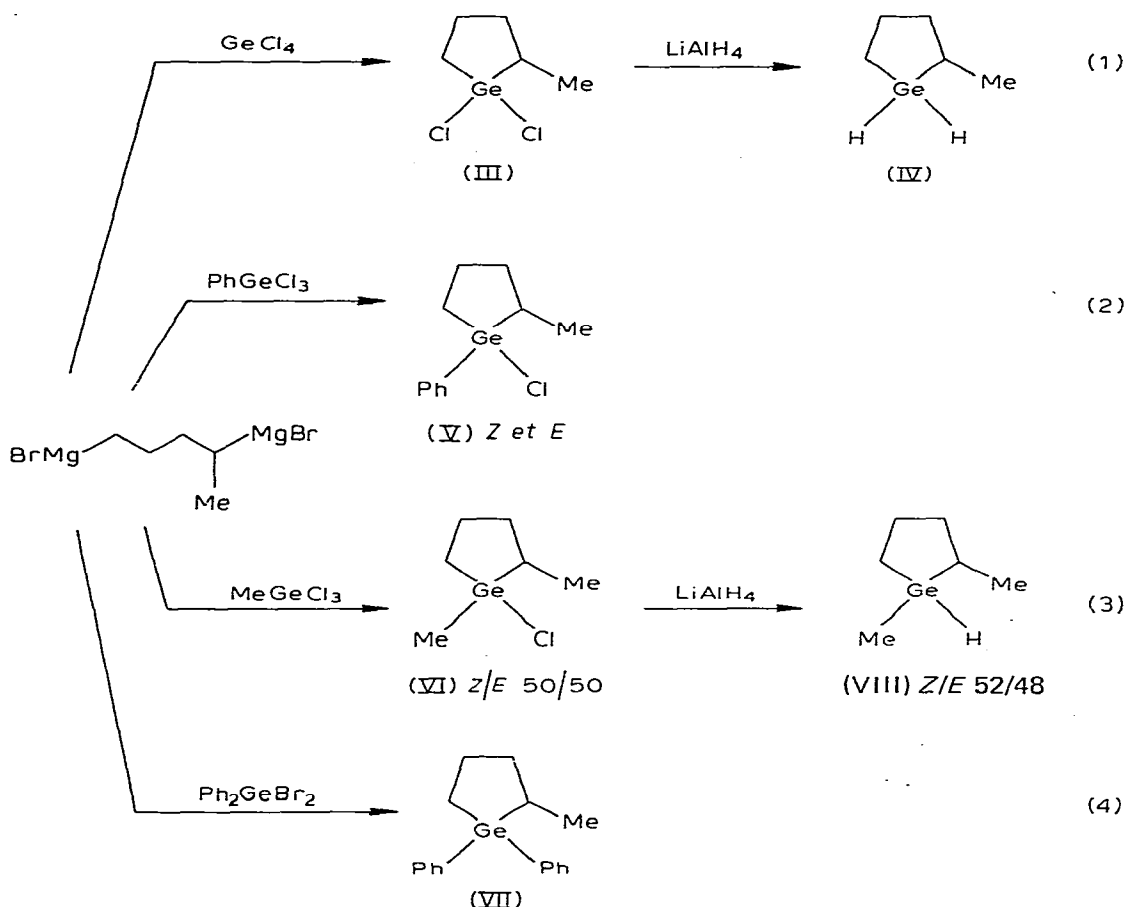
Nous décrivons dans ce mémoire la synthèse du précurseur de cette nouvelle série de composés du type II, le diméthyl-1,2 germacyclopentane, la séparation de ses isomères géométriques, et quelques réactions d'halogénéation.

Résultats expérimentaux

La cyclisation bimoléculaire des dimagnésiens par les polyhalogénures de germanium constitue une voie d'accès aux germacycloalcanes à 5 ou 6 chaînons [31–33]. Le schéma 1 rassemble les résultats obtenus à partir du dimagnésien du dibromo-1,4 pentane.

La synthèse du diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII) peut être envisagée

SCHEMA 1

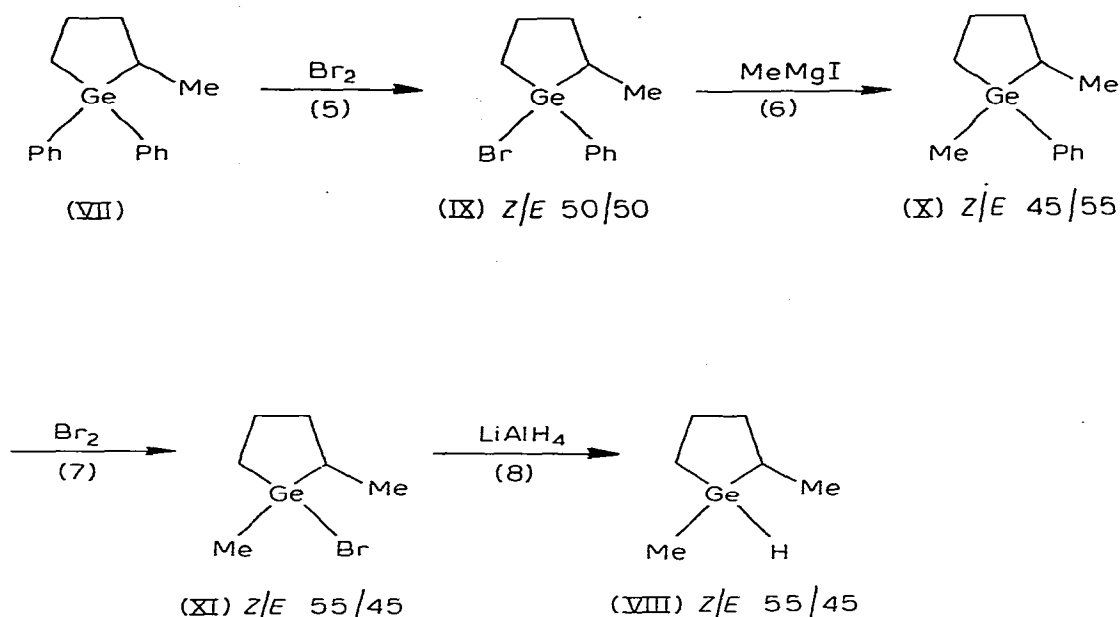


à partir des composés IV–VII selon des méthodes que nous avons décrites dans la série du germacyclopentane [31–33]. Ainsi, la réduction du chlorure VI par LiAlH_4 fournit directement le diméthyl-1,2 germacyclopentane. Toutefois, le rendement de la cyclisation du dimagnésien du dibromo-1,4 pentane étant plus élevé en utilisant Ph_2GeBr_2 (solvant C_6H_6) plutôt que les autres halogénures (Schéma 1, réaction 4) comme dans la série du germacyclopentane [32,33], nous décrivons aussi la synthèse du germane VIII à partir du dérivé diphenylé VII (Schéma 2).

La séparation des isomères géométriques *Z* et *E* du diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII) a été effectuée par des techniques physico-chimiques (voir partie expérimentale). La CPV permet une bonne séparation de ces isomères, et la distillation fractionnée sur colonne à bande tournante conduit à des fractions enrichies en l'un des deux isomères, cet enrichissement étant jugé suffisant pour l'étude stéréochimique des mécanismes réactionnels au niveau de l'atome de germanium.

Bien qu'ils se racémisent plus rapidement que les halogénosilanes isologues [39], les halogénogermanes sont des intermédiaires de synthèse de germanes

SCHEMA 2



asymétriques [3–5,7b,10]. Les réactions conduisant au diméthyl-1,2 chloro-1 (ou bromo-1) germacyclopentane (Schémas 1 et 2) n'étant pas stéréosélectives, nous avons envisagé la synthèse de ces dérivés halogénés à stéréoisomère préférentiel à partir du diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII) préalablement enrichi en isomère *Z* ou *E*. Les agents d'halogénéation des hydrogénogermes sont nombreux [40]. Nous en avons choisi quelques-uns sur des critères expérimentaux, la température de la réaction devant être suffisamment basse pour éviter l'épimérisation de l'halogénogermane formé (Tableau 1).

L'action de l'éther chlorométhylque, en présence de chlorure d'aluminium, est faiblement stéréospécifique; une épimérisation rapide du chlorogermane VI intervient en quelques minutes, probablement due au catalyseur. Le chlorure de sulfuryle conduit à une stéréochimie un peu plus nette, impliquant la rétention de la configuration du germanium. Le tétrachlorure de carbone est réduit lentement en chloroforme, à la température ambiante, par le diméthyl-1,2 germacyclopentane; la configuration du germanium est encore conservée. L'action du chlore gazeux, qui retient aussi la configuration du germanium, a lieu avec la même stéréochimie que sur les germanes acycliques [4,5,7b]. Des expériences ont été conduites à partir de mélanges inverses d'isomères VIII-*Z/E* afin de vérifier que les rapports d'isomères chlorés VI-*Z/E* formés ne sont pas thermodynamiques.

La synthèse stéréospécifique du diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane (XI) à partir d'un mélange enrichi d'isomères géométriques VIII-*Z/E* n'a pas été possible, ni par l'action du brome, ni par celle du bromoforme (Tableau 1). Le rapport d'isomères obtenu XI-*Z/E* est thermodynamique. Traités, à température ambiante, par un agent de racémisation des halogénogermes (HMPT;

TABLEAU 1

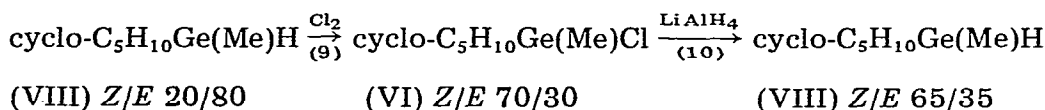
STÉRÉOCHIMIE DES RÉACTIONS D'HALOGÉNATION DU DIMÉTHYL-1,2 GERMACYCLOPENTANE (c-C₅H₁₀Ge(Me)H)

e-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)H Z/E	Réactif	Solvant et cond. expérimentales ^a	Produit	Z/E	Stéréo- chimie prédomi- nante
20/80	Cl ₂	CCl ₄ (-20°C)	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Cl	70/30	Rétention
70/30	Cl ₂	CCl ₄ (-20°C)	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Cl	33/67	Rétention
20/80	CCl ₄	20°C	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Cl	72/28*	Rétention
70/30	CCl ₄	20°C	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Cl	35/65	Rétention
20/80	SO ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆ (20°C)	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Cl	55/45	Rétention
70/30	SO ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆ (20°C)	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Cl	40/60	Rétention
70/30	ClCH ₂ OMe	cat.: AlCl ₃ (20°C)	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Cl	42/58	Rétention
20/80	Br ₂	CCl ₄ (-20°C)	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	53/47	Epimérisation
70/30	Br ₂	CCl ₄ (-20°C)	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	Epimérisation
20/80	CHBr ₃	20°C	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	Epimérisation
70/30	CHBr ₃	20°C	c-C ₅ H ₁₀ Ge(Me)Br	55/45	Epimérisation

^a Ces réactions ont été effectuées sur quelques mg de substance et la stéréochimie déterminée par RMN (¹H). Toute tentative de séparation par distillation du produit halogéné provoque son épimérisation. Les rapports thermodynamiques Z/E pour le chlorogermane VI et le bromogermane XI sont respectivement 50/50 et 55/45 (voir partie expérimentale).

MeOH) le bromogermane XI conduit à un rapport d'isomères Z/E égal à 55/45, et le chlorogermane VI à un rapport 50/50.

Le premier cycle de Walden en série organogermanique a été décrit à partir du (+)-α NpPhMeGeH par chloration-réduction [4]. Les isomères géométriques du diméthyl-1,2 germacyclopentane donnent un cycle comparable avec la même stéréochimie globale, l'inversion de la configuration du germanium:



Analyse configurationnelle

Le diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII) existe sous la forme de deux couples d'isomères géométriques Z et E par suite de la présence des deux centres asymétriques, les atomes de germanium et de carbone porteurs des groupements méthyles. L'analyse par CPV (voir partie expérimentale) montre, comme dans le cas du diméthyl-1,2 silacyclopentane [18], la présence des deux isomères Z et E. Les spectres de RMN (¹H) de l'isomère VIIIA, le moins retenu sur la colonne chromatographique utilisée, et de l'autre isomère VIIIB, le plus retenu, sont caractérisés par un doublet GeMe respectivement situé à δ 0.22 ppm et 0.15 ppm (solvant C₆H₆). Par analogie avec le blindage réciproque de deux groupements méthyles en position *cis*, portés par deux carbones adjacents dans les cycloalcanes [21-23], nous attribuons aux isomères VIIIA et VIIIB les configurations respectives E et Z. Ce blindage est relativement plus important sur les spectres de résonance du ¹³C, comme l'indiquent les travaux sur les méthylcyclopentanes et leurs dérivés [29,30], et permet, dans le cas des dérivés α-diméthylés, d'éta-

TABLEAU 2

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DU ^{13}C DANS LES DIMETHYL-1,2 CYCLOPENTANE [30]^a, DIMETHYL-1,2 SILACYCLOPENTANE ET DIMETHYL-1,2 GERMACYCLOPENTANE^b

Composé		$\delta \text{C}(1)$	$\delta \text{C}(2)$	$\delta \text{C}(3)$	$\delta \text{C}(4)$	$\delta \text{C}(5)$	$\delta \text{Me}(1)$	$\delta \text{Me}(2)$
Diméthyl-1,2	<i>Z</i>	37.7	37.7	33.3	23.3	33.3	15.2	15.2
cyclopentane	<i>E</i>	42.8	42.8	35.1	23.4	35.1	18.8	18.8
Diméthyl-1,2	<i>Z</i>		17.3	37.3	25.4	11.0	-7.6	15.0
silacyclopentane	<i>E</i>		20.3	37.3	25.7	10.9	-5.0	16.9
Diméthyl-1,2	<i>Z</i>		19.4	38.5	26.7	12.7	-8.6	16.4
germacyclopentane	<i>E</i>		22.7	38.5	26.9	12.7	-5.4	18.6

^a Les déplacements chimiques, donnés par rapport à CS_2 , sont corrigés ici par rapport au TMS ($\delta(\text{CS}_2)$ 192.8 ppm). ^b Spectres réalisés à 15.08 MHz en découplage total, sur des produits en solution à environ 25% dans C_6D_6 .

blir avec un maximum d'assurance les corrélations de configuration d'isomères géométriques. Les données comparées de RMN (^{13}C) relatives aux dérivés 1,2-diméthylés du cyclopentane [30], du sila- et germacyclopentane sont rassemblées dans le Tableau 2. Les signaux GeMe des deux isomères *Z* et *E* du diméthyl-1,2 germacyclopentane (δ -8.6 et -5.4 ppm), et de ses dérivés (voir mémoire ci-après) séparés de plusieurs dizaines de Hz, et situés dans une région du spectre totalement dépouillée seront, comme dans la série du silacyclopentane [17,18b], systématiquement utilisés pour l'analyse configurationnelle de ces composés.

Quelques remarques sur la stéréochimie des réactions au niveau du germanium

Bien que le but essentiel de ce travail soit la synthèse de nouveaux cyclogermanes à isomère géométrique préférentiel, la stéréochimie des réactions 9, 10 et du Tableau 1 appelle quelques remarques.

Les halogénogermanes optiquement actifs se racémisent plus facilement que les halogénosilanes isologues [39], et les dérivés bromés plus aisément que les chlorés [43]. Effectivement, par suite de l'épimérisation du bromogermane XI, nous n'avons pu déterminer la stéréochimie des réactions de bromation du diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII). Un échec a déjà été signalé dans la série du naphtylphényléthylgermane [7b]. En ce qui concerne le dérivé chloré VI, son épimérisation est beaucoup moins rapide, et la stéréochimie des réactions de chloration du diméthyl-1,2 germacyclopentane a pu être étudiée par RMN.

Plusieurs de ces réactions ont été préalablement mises en oeuvre pour l'halogénéation du diméthyl-1,2 silacyclopentane [18]. Il faut noter une stéréospécificité plus faible dans la série germaniée par rapport aux isologues siliciés, comme avec les dérivés du type I [2b,3-5]. Cette diminution de la stabilité configurationnelle des édifices tétracoordinés des éléments du Groupe IV, du carbone à l'étain (le premier halogénure triorganostannique optiquement actif a été décrit récemment par Gielen et Tondeur [41]) semble correspondre à une stéréomutation par extension de la coordination de l'élément [39,41,43,44 et réf. cit.], qui peut avoir lieu aussi bien selon un processus intermoléculaire que par l'intervention du milieu réactionnel.

Le chlorure de sulfuryle et l'éther chlorométhylque, à partir d'un mélange VIII-*Z/E* à isomère préférentiel, conduisent à une épimérisation notable du germanium. Toutefois, ces réactions paraissent retenir la configuration de cet atome. L'action du chlore gazeux et du tétrachlorure de carbone sont davantage stéréospécifiques et, comme en série acyclique [4,5,7b,45] font intervenir la rétention prédominante de la configuration du germanium. La chloration par CCl_4 des hydrogénogermes est une réaction radicalaire qui nécessite un initiateur, et une température de 80°C avec l' α -naphtylphénylméthylgermane [45]. Les hydrogénogermacycloalcanes [31–33], surtout les dérivés du germacyclobutane [33,42], ont un pouvoir réducteur accentué. La réaction de l'hydrure VIII avec CCl_4 , à la lumière, dure plusieurs heures. Elle est inhibée par l'hydroquinone, et instantanée en présence de peroxyalate de *t*-butyle à température ambiante *. L'intermédiaire réactionnel germanié serait alors le radical diméthyl-1,2 germacyclopentyle (*Z* ou *E*), et la rétention de la configuration du germanium observée au cours de la réaction prouve la structure pyramidale et la stabilité configurationnelle de ce radical.

Conclusion

Nous avons décrit la synthèse des précurseurs de la série des diméthyl-1,2 germacyclopentanes. Pour l'un d'entre eux, le diméthyl-1,2 germacyclopentane lui-même, les isomères géométriques, de bonne stabilité configurationnelle, peuvent être séparés. Pour ses dérivés chloré ou bromé cette séparation a échoué par suite d'une épimérisation thermique rapide. Comme dans la série des silacycloalcanes [12,18] nous allons tenter de mettre à profit cette épimérisation des dérivés halogénés du diméthyl-1,2 germacyclopentane par des synthèses stéréosélectives.

Partie expérimentale

Les chromatographies analytiques en phase gazeuse ont été effectuées sur l'appareil Girdel 3000 (gaz vecteur He, détection thermique); colonne A: 20% SE 30/chrom. W, $20' \times 1/4''$; colonne B: 20% SE 30/chrom. W, $10' \times 1/4''$. Pour les chromatographies préparatives, nous avons utilisé l'appareil Varian-Aerograph 712 (gaz vecteur N_2 , détection par ionisation de flamme); colonne C: 15% SE 30/chrom. W, $50' \times 3/8''$.

L'analyse spectrométrique par RMN (^1H) a été réalisée sur les appareils Varian T 60 et Bruker WH 90, celle par RMN (^{13}C) sur Bruker WP 60, en découplage total.

Les rapports d'isomères géométriques ont été déterminés par intégration des signaux GeMe en RMN (^1H). Des essais préliminaires portant sur des mélanges de méthylgermanes ont montré que l'erreur sur le rapport *Z/E* est comprise entre 8 et 10%. Les mesures des rapports *Z/E* ont parfois été réalisées aussi par CPV. Une erreur de l'ordre de 10% sur ces mesures est acceptable, et le rapport *Z/E* calculé est significatif de la composition du mélange.

* Des réactions radicalaires de ce type sont en cours d'étude avec le Laboratoire de Chimie Organique B de l'Université d'Aix-Marseille (Prof. J.-M. Surzur).

Les résultats de l'analyse centésimale des produits nouveaux décrits ci-après sont en bon accord avec les formules proposées.

Méthyl-2 germacyclopentane (IV)

Réaction 1. Un réacteur de 6 l muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un agitateur mécanique, et relié à un tube à CaCl_2 , est purgé à l'azote. On y introduit 138.5 g (0.646 mol) de tétrachlorure de germanium en solution étherée (2 l) que l'on maintient sous agitation. Une solution de dimagnésien, préparée à partir de 148.6 g (0.646 mol) de dibromo-1,4 pentane, dans 2 l d'éther anhydre, est ajoutée goutte à goutte (3 h). Le reflux de la solution est maintenu 48 h. Elle est ensuite filtrée et distillée. On recueille 153 g d'un produit brut (Eb. 60—120°C/15 mmHg), lequel est traité, en solution étherée, par 50 g (1.317 mol) d'hydrure LiAlH_4 , selon une technique de synthèse du germacyclopentane déjà décrite [31].

Après un reflux, sous atmosphère d'azote, de 24 h, hydrolyse et extractions à l'éther, on obtient après concentration lente de l'éther et distillation, 9.3 g de méthyl-2 germacyclopentane (IV). Rdt. 10% par rapport à GeCl_4 . Eb. 70—72°C/300 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, C_6H_6): GeH , δ 3.9 et 4.0 ppm (2 massifs d'égale intensité: proton GeH *cis* ou *trans* par rapport au groupement C-Me). La CPV et la RMN (GeH_3 , δ 3.6 ppm, triplet) indiquent la présence d'une impureté (10%) dans cette fraction de distillation correspondant probablement au n-pentylgermane.

Méthyl-2 phényl-1 chloro-1 germacyclopentane (V)

Réaction 2. Le dimagnésien est préparé à partir de 148.6 g (0.646 mol) de dibromo-1,4 pentane dans l'éther. Après un reflux de 5 h, l'éther est chassé au bain-marie. Quand la solution est suffisamment concentrée (une seule phase gris foncé), on y ajoute à froid 2 l de benzène anhydre. Cette solution benzénique est ajoutée goutte à goutte à 150 g (0.584 mol) de phényltrichlorogermane dilué dans 2 l de benzène anhydre, en utilisant le même réacteur que précédemment. Après un reflux de 72 h, la solution est filtrée et concentrée. On recueille 31.5 g de dérivé V. Rdt. 21%. Eb. 92—95°C/0.4 mmHg. L'analyse par CPV (Colonne A, 210°C) indique la présence des deux isomères géométriques, mais leur temps de rétention est trop voisin pour permettre le dosage.

Diméthyl-1,2 chloro-1 germacyclopentane (VI)

Réaction 3. La réaction de cyclisation est réalisée dans l'éther anhydre sur 19.4 g (0.10 mol) de méthyltrichlorogermane et du dimagnésien obtenu à partir de 23 g (0.10 mol) de dibromo-1,4 pentane. Après un reflux de 48 h, filtration et concentration, on recueille 3.67 g de dérivé VI. Rdt. 19%. Eb. 100—105°C/65 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): GeMe , δ 0.75 et 0.81 ppm (singulets d'égale intensité).

Réaction 9. On traite sous courant d'azote sec, à -20°C, selon Eaborn et al. [6], 1 g (6.3 mmol) de diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII, *Z/E* 20/80) issu de la distillation sur colonne à bande tournante de ce composé (voir ci-dessous), en solution dans 10 cm³ de CCl_4 , par une solution de chlore dans le même solvant. L'addition lente de celle-ci est arrêtée dès que le milieu réactionnel a pris une teinte jaune pâle. Les isomères VI-*Z* et *E* n'ayant pu être séparés par CPV,

l'analyse stéréochimique de la réaction est effectuée par RMN immédiatement après avoir chassé une bonne partie du solvant sous vide. RMN (^1H , 60 MHz, CCl_4): GeMe, δ 0.75 et 0.81 ppm (singulets, int. rel. 30/70).

L'épimérisation rapide (1 seul singulet GeMe (^1H) et RMN) intervient quand ce composé est traité par une petite quantité de HMPT ou de méthanol. Le chlorogermane VI séparé de la solution donne alors VI-Z/E 50/50.

Méthyl-2 diphenyl-1,1 germacyclopentane (VII)

Réaction 4. Même technique de préparation que celle du composé V à partir de 147 g (0.38 mol) de diphenyldibromogermane (préparé selon [32,33]), 148.6 g (0.646 mol) de dibromo-1,4 pentane et 40 g (1.64 mol) de magnésium. Dans ce cas, après un reflux de la solution benzénique de 72 h, on hydrolyse et on extrait au pentane. La phase organique est séchée sur CaCl_2 et distillée. Après deux distillations du produit, on recueille 50.8 g de dérivé diphenylé VII. Rdt. 45%. Eb. 134–135°C/0.1 mmHg.

Diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII)

Réaction 8. Dans un ballon de 1 l à 3 tubulures muni d'un réfrigérant relié à un tube à CaCl_2 , d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique, on introduit 3 g (0.079 mol) d'hydrure LiAlH_4 et 250 cm^3 d'éther anhydre. On purge à l'azote et ajoute goutte à goutte, sous agitation, 20.82 g (0.088 mol) de diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane XI (Z/E 55/45). Reflux 24 h. L'hydrolyse est effectuée en refroidissant le mélange au bain de glace. Après extractions, la solution organique est concentrée lentement sur colonne Vigreux de 60 cm. Le résidu est fractionné sur colonne Vigreux de 20 cm. Poids de produit VIII obtenu: 12.52 g. Rdt. 90%. Eb. 78–82°C/200 mmHg. RMN (^1H , 60 MHz, C_6H_6): GeMe, δ 0.22 et 0.15 ppm (doublets, int. rel. 45/55); GeH, δ 4.0 et 4.2 ppm (massifs d'int. rel. 45/55). CPV (Colonne A, 90°C): 2 pics d'int. rel. i_1/i_2 45/55; temps de rétention t_1/t_2 0.884.

Réactions 3 et 10. La réduction, par la même technique, de 3.40 g (0.0176 mol) de diméthyl-1,2 chloro-1 germacyclopentane (VI, Z/E 50/50) conduit aussi au diméthyl-1,2 germacyclopentane VIII (2.24 g). Rdt. 80%. CPV (Colonne A, 90°C): mêmes pics d'int. rel. 48/52.

La réduction immédiate, par la même technique, du chlorogermane VI (Z/E 70/30) issu de la réaction 9, conduit au diméthyl-1,2 germacyclopentane VIII (Z/E 65/35).

Séparation des isomères géométriques. La séparation des isomères géométriques VIII-Z et E est effectuée par CPPV à l'aide de la colonne C montée sur l'appareil Varian-Aerograph 712. L'enrichissement en isomères géométriques du distillat obtenu par réduction du bromogermane XI (réaction 8) est réalisé sur colonne à bande tournante Nester—Faust 2 712 520. On isole des fractions de 0.5 g qui sont analysées par CPV (Colonnes A et B). A partir de 12 g de diméthyl-1,2 germacyclopentane (VIII, Z/E 55/45), on obtient 1.5 g d'un mélange Z/E 20/80, des fractions intermédiaires moins enrichies, et une fraction résiduelle non distillée Z/E 90/10 de 2 g. L'analyse spectrométrique par RMN (^{13}C) du produit VIII (Tableau 2) a été effectuée sur les fractions extrêmes de cette distillation.

Méthyl-2 phényl-1 bromo-1 germacyclopentane (IX)

Réaction 5. A 50.48 g (0.17 mol) de méthyl-2 diphenyl-1,1 germacyclopentane (VII) en solution dans 1 l de bromure d'éthyle sec, on ajoute goutte à goutte et à la température de la glace fondante 27.17 g (0.17 mol) de brome en solution dans 200 cm³ du même solvant. Le mélange est maintenu agité pendant 10 h à l'abri de la lumière. La distillation fournit 45.9 g de dérivé IX. Rdt. 90%. Eb. 93–95°C/0.05 mmHg. RMN (¹H, 90 MHz, CCl₄): CMe, δ 1.06 et 1.30 ppm, doublets d'intensité égale (IX-Z/E 50/50), resp. J 7.5 et 5.5 Hz. CPV (Colonne A, 220°C): pics trop voisins (t_1/t_2 0.932) pour confirmer le dosage Z/E.

Diméthyl-1,2 phényl-1 germacyclopentane (X)

Réaction 6. A 0.31 mol d'iodure de méthylmagnésium en solution étherée, on ajoute 44.9 g (0.15 mol) de bromogermène IX (Z/E 50/50). Reflux 24 h. Après les opérations habituelles et séchage de la solution organique sur CaCl₂, la distillation conduit à 32.8 g de dérivé méthylé X. Rdt. 88%. Eb. 124–127°C/15 mmHg. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): GeMe, δ 0.49 et 0.42 ppm (singulets, int. rel. 45/55). CPV (Colonne A, 200°): 2 pics mal séparés, t_1/t_2 0.929.

Diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane (XI)

Réaction 7. Même technique de bromation que pour la synthèse du composé IX. Réactifs: 23.06 g (0.098 mol) de diméthyl-1,2 phényl-1 germacyclopentane (X, Z/E 45/55) et 15.68 g (0.098 mol) de brome. Poids de XI obtenu 20.82 g. Rdt. 89%. Eb. 82–88°C/20 mmHg. La séparation du bromobenzène (Eb. 55°C/20 mmHg) formé au cours de cette réaction et du produit XI a été effectuée par distillation lente sur colonne Vigreux de 15 cm. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): GeMe, δ 0.93 et 0.88 ppm (singulets, int. rel. 44/45).

L'épimérisation rapide (1 seul singulet GeMe (¹H) en RMN) intervient quand ce composé est traité par une petite quantité de HMPT ou de méthanol. Le bromogermène XI séparé de la solution donne un rapport XI-Z/E inchangé (55/45).

Bibliographie

- (a) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et F. Piau, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C 69; (b) J. Dubac, P. Mazerolles et J. Cavezzan, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3255.
- (a) L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New York, (1965); (b) R.H. Prince, *Nucleophilic Displacement at some Main Group Elements*, M.T.P., Inorg. Chem., Ser. One, Vol. 9, 1972, p. 37; (c) R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243.
- 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, 2338, 3051.
- F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 395.
- C. Eaborn, P. Simpson et I.D. Varma, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1133.
- (a) C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Simpson, *Chem. Commun.*, (1968) 1077; (b) id., *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 251, 267, 275.
- C. Eaborn, R.E.E. Hill, P. Simpson, A.G. Brook et D.M. Macrae, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1968) 241.
- (a) A. Jean et M. Lequan, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1517; (b) id., *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C3; (c) id., *ibid.*, 50 (1973) 75; (d) M. Lequan et Y. Besace, *ibid.*, 61 (1973) C 23.
- (a) F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 343; (b) id., *ibid.*, 65 (1974) 349; (c) id., *ibid.*, 74 (1974) 49.
- (a) R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 55; (b) id., *ibid.*, 40 (1972) 73.
- (a) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 525; (b) id., *ibid.*, (1972) 3495; (c) id., *Tetrahedron*, 30 (1974) 749; (d) id., *ibid.*, 30 (1974) 759.

- 13 B. Serres, Thèse de Spécialité, Université P. Sabatier (no. 1301), Toulouse, 1972.
- 14 (a) B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2637 et 6819; (b) B.G. McKinnie, Thesis, Louisiana State University 1975, *Diss. Abstr. Int. B.*, **36** (1976) 3391.
- 15 (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.
- 16 B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 1534.
- 17 J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **153** (1978) 289.
- 18 (a) F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3593; (b) F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **154** (1978) 187 et 203; (c) J.M. Wolcott, Thesis, Louisiana State University, 1975, *Diss. Abstr. Int. B.*, **36** (1976) 3399.
- 19 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) C18; (b) id., *ibid.*, **128** (1977) C21.
- 20 (a) H. Sakurai et M. Murakami, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 5080; (b) id., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **49** (1976) 3185.
- 21 F.A.L. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 747.
- 22 H. Booth, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **5** (1969) 149; *Tetrahedron*, **22** (1966) 615.
- 23 R.C. Fort et P. Schleyer, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 789.
- 24 D.K. Dalling et D.M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 6612.
- 25 G.W. Buchanan et J.B. Stothers, *Can. J. Chem.*, **47** (1969) 3605.
- 26 J.D. Roberts, F.J. Weigert, J.I. Kroschwitz et H.J. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 1338.
- 27 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 28 J.B. Lambert, D.A. Netz, Hsiang-ning Sun et K.K. Lilianstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3378.
- 29 J.B. Stothers et C. Tan, *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 308.
- 30 M. Christl, H.J. Reich et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3463.
- 31 P. Mazerolles, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1907.
- 32 P. Mazerolles, J. Dubac et M. Lesbre, *J. Organometal. Chem.*, **5** (1966) 35.
- 33 J. Dubac, Thèse, Université P. Sabatier, no. C.N.R.S. 2604, (1969).
- 34 J.R. Durig et J.N. Willis Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, **32** (1969) 320; J. Laane, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 1946; J. Durig, W.J. Lafferty et V.F. Kalinsky, *J. Phys. Chem.*, **80** (1976) 1199.
- 35 H.M. Seip, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 440.
- 36 E.C. Thomas et V.W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 4327.
- 37 J.R. Durig et J.N. Willis Jr., *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 6108.
- 38 J.R. Durig, Y.S. Li et L.A. Carreira, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 2393.
- 39 (a) F.H. Carré, R.J.P. Corriu et R.B. Thomassin, *Chem. Commun.*, (1968) 560; (b) F. Carré, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 101.
- 40 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, J. Wiley, London 1971, pp. 267-269.
- 41 M. Gielen et Y. Tondeur, *Nouveau Journal de Chimie*, **2** (1978) 117.
- 42 P. Mazerolles, J. Dubac et M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **266** (1968) 1794.
- 43 R.J.P. Corriu et M. Henner-Leard, *J. Organometal. Chem.*, **65** (1974) C39.
- 44 R.J.P. Corriu et M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 1.
- 45 H. Sakurai et K. Mochida, *Chem. Commun.*, (1971) 1581.