

## COMPOSES ORGANOMETALLIQUES A CYCLE MOYEN

### IV\*. HYDROGERMYLATION TRANSANNULAIRE

PIERRE MAZEROLLES et ALFREDA FAUCHER

*Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 16 juillet 1974)

#### Summary

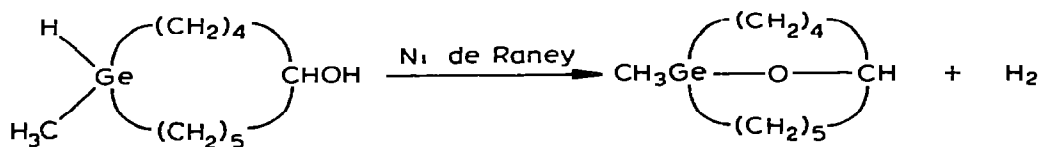
New medium-sized cyclic organogermanium compounds were synthesized. Transannular hydrogermylation was observed with 7-methyl-7-germacycloundecene, giving an organometallic bicyclic derivative.

#### Résumé

Nous avons synthétisé de nouveaux composés germaniés fonctionnels cycliques de taille moyenne et nous avons observé, dans le cas du méthyl-7 germa-7 cycloundécène une réaction d'hydrogermylation transannulaire conduisant à un dérivé bicyclique organométallique.

#### Introduction

Nous avons montré [1] que les cycles à onze chaînons renfermant un atome de germanium intracyclique se prêtent, par suite de la proximité spatiale des fonctions réagissantes, à des réactions transannulaires au niveau de l'hétéroatome. En particulier, nous avons décrit la déshydrocondensation catalysée du méthyl-6 germa-6 cycloundécanol,



\* Pour partie III voir Réf. 1.

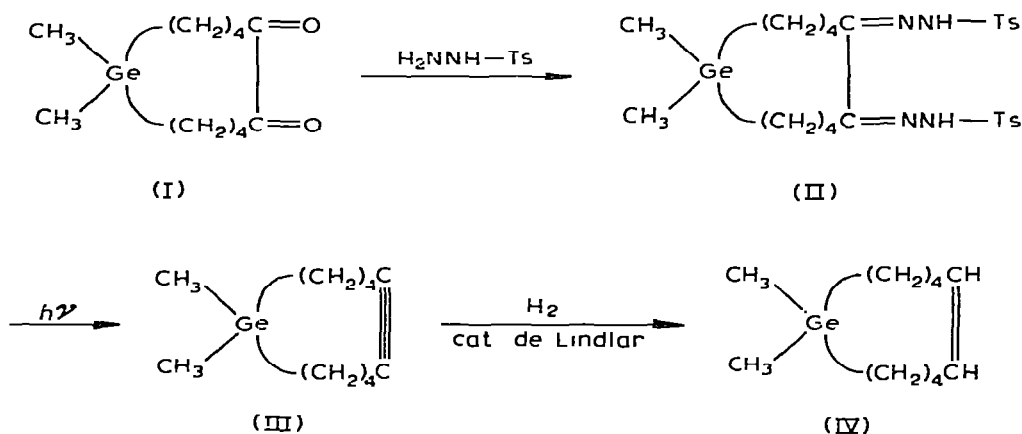
et la condensation de la méthyl-6 germa-6 cycloundécane:



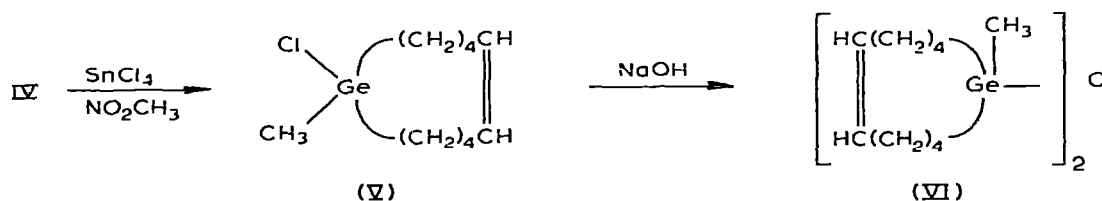
Nous avons poursuivi l'étude de telles interactions métal-fonction en mettant à profit la réactivité de la liaison Ge—H vis à vis des doubles liaisons éthyléniques.

### Synthèses

La synthèse du méthyl-7 germa-7 cycloundécène en vue de sa cyclisation intramoléculaire, a été effectuée en cinq étapes à partir de la dicétone germaïnée (I). Celle-ci, préparée selon réf. 2, est transformée en bis(tosylhydrazone) (II). La décomposition photochimique [3] de l'hydrazone (II) conduit au dérivé acétylénique correspondant (III). La semi-hydrogénation sur catalyseur de Lindlar [4] permet d'obtenir le diméthyl-7,7 germa-7 cycloundécène *cis* (IV):



Le clivage d'un groupement méthyle sur l'hétéroatome est réalisé par le chlorure stannique, en quantité stoechiométrique, dans le nitrométhane [5]. L'action de la soude aqueuse sur le chlorure (V) permet d'isoler, à la distillation, le germoxyane (VI). La réduction de VI (et de V) par l'alanate de lithium conduit à un mélange (30/70) de méthyl-7 germa-7 cycloundécène (VII) et de méthyl-1 germa-1 bicyclo[5.4.0]undécane (VIII):





## Partie expérimentale

### *Diméthyl-7,7 germa-7 cycloundécane-1,2 (I)*

On porte à reflux pendant 3 h un mélange renfermant 19.2 g (70 mmoles) de diméthyl-7,7 germa-7 cycloundécane-2 ol-1, 28.3 g d'acétate cuivrique, 140 ml d'acide acétique glacial à 50 % et 6 ml de méthanol. Après filtration, la phase organique est décantée, lavée avec une solution de chlorure de sodium, puis avec une solution de bicarbonate de sodium à 5 %, séchée et distillée. On obtient 15.2 g de dicétone I. Rdt. 80 %; Eb. 103°/0.3 mm;  $n_D^{20}$  1.4945;  $d_4^{20}$  1.1834. (Trouvé: C, 53.42; H, 7.96;  $RM_D$ , 66.7.  $C_{12}H_{22}O_2Ge$  calc.: C, 53.20; H, 8.18 %;  $RM_D$ , 67.4.)

### *Diméthyl-7,7 germa-7 cycloundécane-1 (III)*

#### *(a) Tosylhydrazone (II)*

On dissout 46.4 g (249 mmoles) de tosylhydrazine dans le minimum d'acide acétique glacial. On ajoute, sous agitation magnétique, 13.5 g (49 mmoles) de dicétone I, jusqu'à apparition du précipité. On filtre et sèche sous vide. Poids de tosylhydrazone obtenu: 27.3 g, Rdt. 90 %; (trouvé: C, 50.05; H, 6.16; N, 8.94; S, 10.25.  $C_{26}H_{38}N_4S_2O_4Ge$  calc.: C, 51.42; H, 6.31; N, 9.22; S, 10.56 %).

#### *(b) Diméthylgermacycloundécane (III)*

On ajoute à une solution de 7 g (11 mmoles) de tosylhydrazone dans 220 ml de méthanol, une solution de 1.4 g de soude dans 35 ml d'eau. Le mélange, irradié sous UV (lampe HANOVIA) est extrait en continu par un courant de pentane. La décomposition photochimique de la tosylhydrazone, suivie au moyen d'un nitromètre, est totale au bout de quatre jours. On isole à la distillation 2.85 g de cycle III chromatographiquement pur. Rdt. 82 %. Eb. 88°/0.08 mm;  $n_D^{20}$  1.5062;  $d_4^{20}$  1.1017. (Trouvé: C, 60.30; H, 9.12;  $RM_D$  64.5.  $C_{12}H_{22}Ge$  calc.: C, 60.33; H, 9.28 %;  $RM_D$ , 65.7.)

### *Diméthyl-7,7 germa-7 cycloundécène-1 (IV)*

3.48 g (14 mmoles) de composé acétylénique III sont dissous dans 50 ml d'éther anhydre. On ajoute 1 g de catalyseur de Lindlar et le mélange est agité en atmosphère d'hydrogène, à la pression atmosphérique. La quantité théorique d'hydrogène est absorbée en 1 h. Après filtration et élimination du solvant, on recueille 3.33 g d'éthylénique IV, exempt d'acétylénique III. Rdt. 95%; Eb. 87°/0.25 mm;  $n_D^{20}$  1.5021;  $d_4^{20}$  1.0776. (Trouvé: C, 59.95; H, 10.16;  $RM_D$ , 66.0.  $C_{12}H_{24}Ge$  calc.: C, 59.82; H, 10.04 %;  $RM_D$ , 66.9.)

### *Oxyde de bis(méthyl-7 germa-7 cycloundécène) (VI)*

On porte 3 h à l'ébullition un mélange renfermant 5.3 g (22 mmoles) de composé IV, 5.9 g (22 mmoles) de tétrachlorure d'étain et 50 ml de nitrométhane. Le nitrométhane et le trichlorométhylétain sont éliminés au bain-marie, à la trompe à eau puis à la pompe à palettes. Le chloro-7 méthyl-7 germa-7 cycloundécène obtenu n'est pas distillé mais traité par une solution concentrée de soude. Après refroidissement, on extrait au pentane. On obtient 3.9 g d'oxyde VI. Rdt. 38 %; Eb. 194°/0.25 mm;  $n_D^{20}$  1.5233;  $d_4^{20}$  1.1815. (Trouvé: C, 56.48; H, 9.01;  $RM_D$ , 121.0.  $C_{22}H_{42}OGe_2$  calc.: C, 56.49; H, 9.05 %;

$RM_D$ , 122.7.) Spectre RMN ( $CCl_4$ ): singulet ( $CH_3$ ) à  $0.30 \times 10^{-6}$ ; massif  $Ge(CH_2)_2$  entre  $0.70 \times 10^{-6}$  et  $1.30 \times 10^{-6}$ ; massif  $CH_2$  en  $\beta + \gamma$  de Ge entre  $1.20 \times 10^{-6}$  et  $1.8 \times 10^{-6}$ ; massif  $CH_2$  en  $\alpha$  de C=C entre  $1.6 \times 10^{-6}$  et  $2.5 \times 10^{-6}$ ; massif CH=CH entre  $5.2 \times 10^{-6}$  et  $5.5 \times 10^{-6}$ . Spectre IR: bande  $\nu(C=C)$  faible à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ; bande intense  $\nu(Ge-O-Ge)$  à  $850 \text{ cm}^{-1}$ .

*Méthyl-7 germa-7 cycloundécène (VII) et méthyl-1 germa-1 bicyclo[5.4.0]undécane (VIII)*

On ajoute à une suspension de 2.5 g de  $LiAlH_4$  dans 100 ml d'éther anhydre, 3.5 g (7 mmoles) d'oxyde (VI). Après 3 h d'ébullition, l'excès d'alanate de lithium est hydrolysé. La phase organique est extraite, séchée et distillée. On obtient 2.52 g d'un mélange des dérivés VII et VIII inséparables par distillation fractionnée. Pour éliminer le premier de ces deux constituants, on ajoute une trace d'AIBN et chauffe à  $80^\circ C$ . A la distillation, on récupère 1.11 g de fraction légère VIII exempte de VII. Rdt. 47 %; Eb.  $68^\circ / 0.04 \text{ mm}$ ;  $n_D^{20}$  1.5085;  $d_4^{20}$  1.1291; (Trouvé: C, 58.08; H, 9.95;  $RM_D$ , 59.9.  $C_{11}H_{22}Ge$  calc.: C, 58.23; H, 9.77 %;  $RM_D$ , 60.7). Spectre de masse: le pic moléculaire  $M^+$  apparaît à 228 pour l'isotope  $^{74}Ge$ . On note la présence de fragments germaniés caractéristiques, à  $m/e$  213, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 101 et 89.

### Bibliographie

- 1 P. Mazerolles et A. Faucher, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 195.
- 2 P. Mazerolles et A. Faucher, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 2134.
- 3 H. Meier et I. Menzel, *Synthesis*, 4 (1971) 215.
- 4 H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 446.
- 5 E.J. Bulten et J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 18.