

## MÉCANISME ET STÉRÉOCHIMIE DE L'ADDITION DES GERMYLAMINES AUX ESTERS DE L'ACIDE ACÉTYLÈNE DICARBOXYLIQUE

M. RIVIÈRE-BAUDET et J. SATGÉ

Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse-Cédex (France)

(Reçu le 17 novembre 1972)

### SUMMARY

Dimethyl(triorganogermyl)amines  $R_3GeNMe_2$  add to the triple bond of acetylenedicarboxylic esters, leading to the two isomers, *Z* and *E* adducts. The mechanism, of an ionic nature, involves an initial nucleophilic attack of the nitrogen atom onto an acetylenic carbon and formation of a bipole in equilibrium under two forms *Z* and *E* by an allenic intermediate form. Hydrolysis and alcoholysis of these derivatives lead to the more stable enamine  $ROCO(H)C=C(NMe_2)COOR$  which has the *E* form. Mechanisms of these reactions are also discussed.

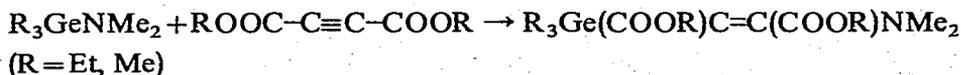
### RÉSUMÉ

Les diméthyl(triorganogermyl)amines  $R_3GeNMe_2$  s'additionnent sur la triple liaison carbone-carbone des esters de l'acide acétylène dicarboxylique avec formation des deux isomères d'addition *Z* et *E*. Le mécanisme unique de cette réaction, de nature ionique, implique l'attaque nucléophile initiale de l'azote sur un carbone acétylénique et la formation d'un ion bipolaire en équilibre sous ses deux formes *Z* et *E* par l'intermédiaire d'une forme allénique. L'hydrolyse et l'alcoolyse très rapides de ces dérivés conduit à l'énamine  $ROCO(H)C=C(NMe_2)COOR$  de forme *E*, la plus stable. Les mécanismes de ces dernières réactions sont également discutés.

### INTRODUCTION ET DISCUSSION

Dans le cadre d'une étude générale des réactions d'addition des germylamines sur divers composés insaturés<sup>1-6</sup>, nous nous sommes intéressés au cas des réactions des germylamines avec les esters de l'acide acétylène dicarboxylique.

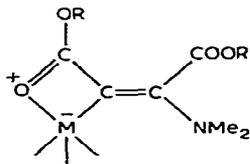
Les diméthyl(trialcoylgermyl)amines réagissent facilement sur l'acétylène dicarboxylate d'éthyle ou de méthyle. Nous observons dans tous les cas, la formation du dérivé d'addition sur la triple liaison  $C\equiv C$ .



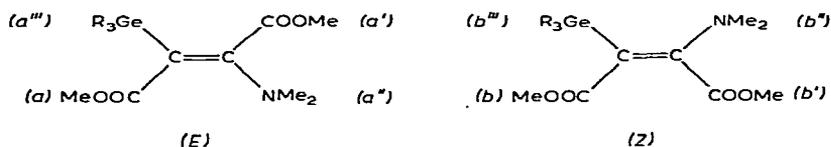
On observe sur les spectres de ces dérivés : en IR, le dédoublement des bandes

$\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (cf. partie expérimentale) et en RMN, deux systèmes de signaux distincts pour les protons des groupements méthyles:  $\text{Me}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{COOMe}$ .

Le dédoublement des bandes d'absorption  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en IR pourrait être dû à une association intramoléculaire par coordination des doublets libres de l'oxygène avec les orbitales d vacantes du métal:



Ce type de coordination est fréquemment observé en chimie du Groupe IVB<sup>7,8</sup>. Cependant, elle devrait disparaître avec une élévation de la température ou dans un solvant basique complexant comme la pyridine ou le DMSO. Or, même en présence de ces solvants, nous observons toujours en RMN deux systèmes de signaux pouvant correspondre à deux espèces chimiques distinctes (cf. Tableau 1). D'autre part, l'analyse chromatographique en phase vapeur du produit d'addition de la diméthyl(triéthylgermyl)amine sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle (colonne SE 30, 10 pieds, programmation de température 6°/min) a permis de mettre en évidence deux composés. Nous sommes donc vraisemblablement en présence de deux isomères géométriques *Z* et *E*.



L'attribution en RMN des signaux correspondant aux structures *Z* et *E* (Tableau 1) est possible si l'on se réfère à l'effet d'anisotropie diamagnétique des carbonyles des deux groupements esters. En effet, dans le composé *E*, les protons des méthyles sur le germanium (pour  $\text{R}=\text{Me}$ ) sont soumis à l'effet d'anisotropie de deux groupements carbonyles et vont donc résonner à champ plus faible que les protons correspondant de la forme *Z* influencés par un seul groupement carbonyle. Ces attributions sont en accord avec les observations de Dolfini<sup>9</sup> et Jackman<sup>10</sup> pour des structures analogues.

L'attribution des signaux des protons méthyles des groupements esters pour les structures *Z* et *E* est faite en fonction des intégrations respectives de ces signaux et comparativement aux intégrations des signaux  $\text{Me}_3\text{Ge}$  de ces deux formes. Dans chacun de ces isomères, le signal  $\text{COOMe}$  le plus déblindé sera celui porté par le carbone lié à l'azote; le signal du groupement  $\text{COOMe}$  porté par le carbone lié au groupement germanié à effet  $+I$  résonnera à champ plus fort.

Les signaux des formes *Z* et *E* pour  $\text{R}=\text{Et}$  ou  $\text{Ph}$  ont été attribués de façon analogue. Notons que dans le cas où  $\text{R}=\text{Ph}$ , nous observons une réaction secondaire d'addition de  $\text{Ph}_3\text{GeNMe}_2$  sur les groupements carbonyles (cf. partie expérimentale).

Winterfeldt et Preuss<sup>11</sup> dans l'étude de l'addition de l'aziridine sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle, et George et Lappert<sup>7</sup> dans celle des amines métallées du Groupe IVB sur l'acétylène dicarboxylate d'éthyle, proposent pour expliquer la

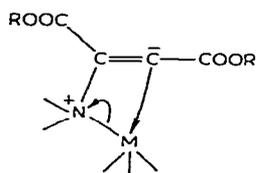
TABLEAU 1

$R_3GeNMe_2$	Solvant <sup>a</sup>	E				Z				Z et E (%)
		a	a'	a''	a'''	b	b'	b''	b'''	
R = Et	CCl <sub>4</sub>	3.59 (s)	3.69 (s)	2.64 (s)		3.60 (s)	3.74 (s)	2.70 (s)		Z, 67
	CH <sub>3</sub> CN	3.59 (d)=0.6	3.77 (d)=0.4	2.70 (s)		3.60 (s, e)	3.80 (s, e)	2.70 (s)		E, 33
	DMSO	3.59 (s, e)	3.71 (s, e)	2.70 (s)		3.60 (s, e)	3.76 (s, e)	2.70 (s)		
R = Me	sans	3.56 (s)	3.69 (s)	2.71 (s)	0.32 (s)	3.59 (s)	3.75 (s)	2.71 (s)	0.20 (s)	
	CCl <sub>4</sub>	3.59 (s)	3.69 (s)	2.71 (s)	0.33 (s)	3.60 (s)	3.74 (s)	2.71 (s)	0.21 (s)	Z, 62
	DMSO	3.54 (s)	3.70 (s)	2.76 (s)	0.32 (s)	3.43 (s)	3.78 (s)	2.71 (s)	0.20 (s)	E, 38
	Pyridine	3.64 (s)	3.79 (s)	2.70 (s)	0.38 (s)	3.67 (s)	3.80 (s)	2.71 (s)	0.35 (s)	
R = Ph	CCl <sub>4</sub>	3.48 (s)	3.73 (s)	2.62 <sup>b</sup> (s)		3.50 <sup>b</sup> (s)	3.79 (s)	2.70 (s)		Z, 50 E, 50

<sup>a</sup> Étude de l'effet de solvant sur les déplacements chimiques du mélange d'isomères obtenu en mélangeant  $R_3GeNMe_2$  et  $MeOOC-C\equiv C-COOMe$  en proportions stoechiométriques, à température ordinaire. Les solutions étudiées sont de même concentration; (d) dédoublement du signal dans le solvant en Hz; (e) élargi.

<sup>b</sup> En raison des pourcentages identiques des formes Z et E, les déplacements chimiques  $a''$  et  $b''$  ont été attribués par comparaison à ceux de  $Et_3Ge(COOMe)C=C(COOMe)NMe_2$  (Z et E).

formation du dérivé de *cis*-addition (forme Z) un mécanisme où l'étape initiale est l'attaque nucléophile de l'azote sur l'un des carbones acétyléniques suivie d'un transfert électronique cyclique représenté ci-dessous :



(M = H, Si, Ge, Sn)

Dans cette hypothèse, il faudrait pour expliquer la formation du dérivé E supposer : (1) soit une isomérisation thermique de la forme Z en forme E, dans les conditions de la réaction; (2) soit l'existence d'un second mécanisme d'addition conduisant directement à l'isomère E.

Une étude des pourcentages relatifs des isomères Z et E, obtenus dans la réaction de la diméthyl(triéthylgermyl)amine sur l'acétylène dicarboxylate d'éthyle, montre que les proportions respectives d'isomères Z et E ne varient pratiquement pas avec la température de la réaction (*cf.* Tableau 2).

D'autre part, nous pensons, en accord avec Huisgen *et al.*<sup>12</sup>, que l'hypothèse d'une concurrence de la *cis*-addition à quatre centres avec une *trans*-addition de type

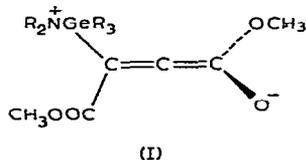
TABLEAU 2

ÉTUDE DE LA PROPORTION DES ISOMÈRES D'ADDITION DES GERMYLAMINES À L'ACÉTYLÈNE DICARBOXYLATE D'ÉTHYLE OU DE MÉTHYLE, EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE OU DU SOLVANT

Réactifs de départ	Conditions du mélange		Conditions opératoires avant enregistrement du spectre RMN		%		Valeur moyenne (%)	
	T(°C)	Solvant	T(°C)	Temps	Z	E	Z	E
Et <sub>3</sub> GeNMe <sub>2</sub> + EtOOC≡CCOOEt	20	sans	20	5 min	70	30		
	20	sans	20	3 j	70	30		
	-70	sans	60	15 min	69	31	67±3	33±3
	-70	sans	20	5 min	69	31		
	0	éther	20	24 h	67	33		
20	sans	distillé			64	36		
Me <sub>3</sub> GeNMe <sub>2</sub> + MeOOC≡CCOOMe	20	sans	20	5 min	62	38		
	20	pyridine	20	5 min	64	36	62±2	38±2
	20	DMSO	20	5 min	60	40		

ionique doit être écartée. En effet, la concurrence de ces deux mécanismes devrait avoir pour conséquence une forte dépendance du rapport Z/E avec la polarité du solvant, ce qui n'est pas observé (cf. Tableau 2).

Un mécanisme unique, faisant appel à un stade intermédiaire commun, est donc le plus probable. Les deux isomères formés seraient alors les produits cinétiques d'une addition impliquant comme étape initiale l'attaque nucléophile de l'azote sur l'un des carbones acétyléniques et conduisant à un Zwitterion s'équilibrant par l'in-



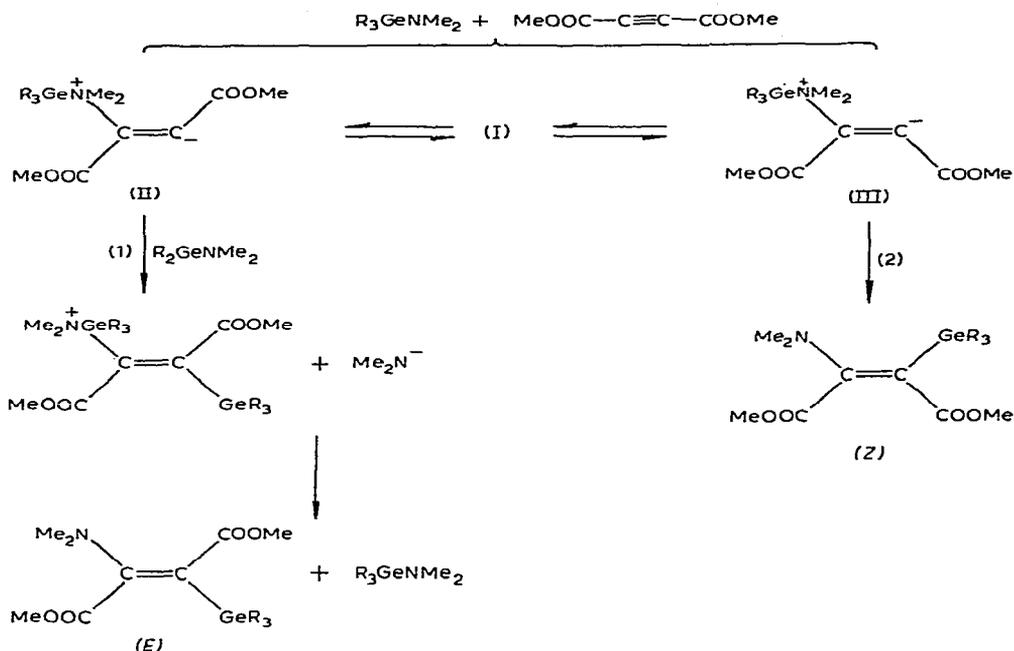
termédiaire d'un ion bipolaire de structure allénique (I) en chacune des formes limites (II) et (III) qui conduisent respectivement aux isomères d'addition E et Z, comme montré en haut de la page ci-dessus.

Selon Herbig *et al.*<sup>12</sup>, qui proposent un mécanisme semblable pour l'addition des amines aux esters de l'acide acétylène dicarboxylique, la formation de (E) (réaction (1)), nécessiterait la présence d'une deuxième molécule d'amine, alors que la formation de (Z) pourrait se faire également par un processus intramoléculaire.

Le pourcentage des isomères Z et E dépendrait alors de la vitesse relative des réactions (1) et (2).

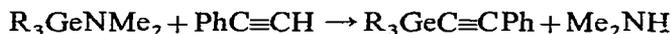
Nous avons pu vérifier que l'étape initiale de la réaction était bien l'attaque nucléophile de l'azote sur un des carbones acétyléniques. En effet, Et<sub>3</sub>GeNPh<sub>2</sub>, dans lequel l'azote est encombré et "peu basique", ne réagit pas sur l'acétylène dicarboxylate de méthyle, même après plusieurs heures de chauffage à 60°.

Notons que ces réactions d'addition des germylamines sur l'acétylène di-

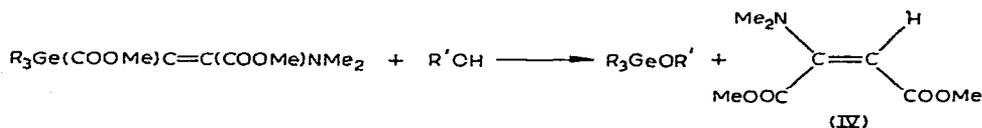


carboxylate de méthyle ou d'éthyle constituent les seuls exemples d'addition sur une triple liaison carbone-carbone, que nous ayons observés.

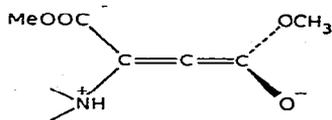
En particulier, nous n'avons pu mettre en évidence, dans les mêmes conditions expérimentales, de réaction d'addition sur le diphenylacétylène. Rappelons également qu'un acétylénique vrai comme le phénylacétylène réagit comme un réactif protonique avec clivage de la liaison germanium-azote et formation de phényléthynylgermane<sup>1</sup>.



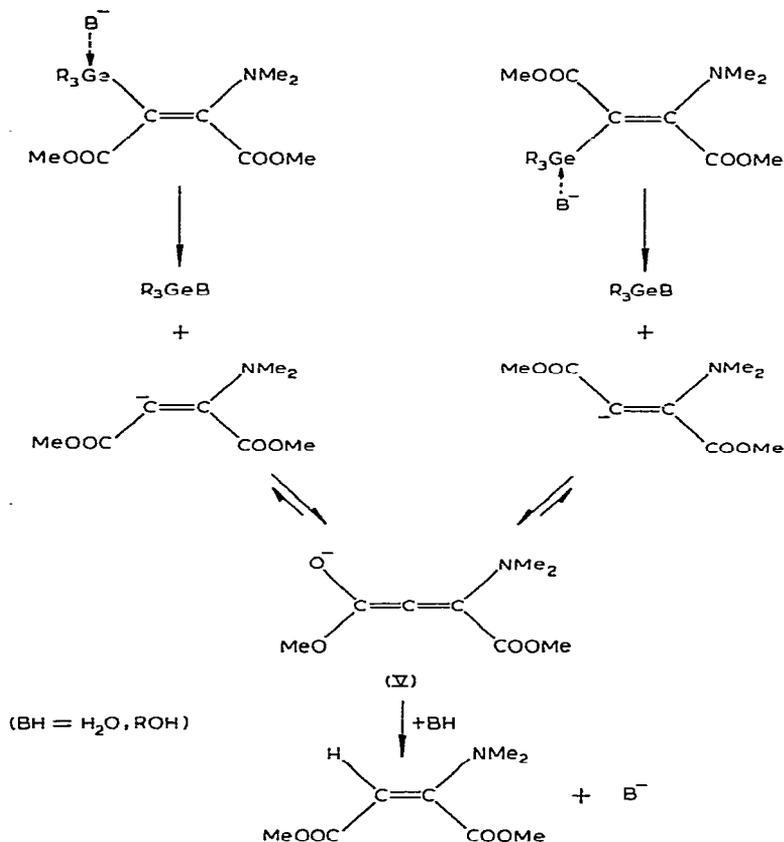
Les isomères d'addition *Z* et *E* des germylamines aux esters de l'acide acétylène dicarboxylique présentent une grande réactivité vis à vis de l'eau ou des alcools. Dans tous les cas, nous observons la formation de l'oxyde de trialkoylgermanium ou de l'alcoxygermane correspondant, et de l'énamine sous sa forme la plus stable<sup>13</sup>, la forme *E*.



L'énamine IV a été identifiée à celle obtenue par Huisgen *et al.*<sup>13</sup> dans l'addition de la diméthylamine à l'acétylène dicarboxylate de méthyle. Ces auteurs n'ont jamais obtenu que la seule forme *E*. Comme d'autre part, Dolfini<sup>9</sup> propose pour l'addition des amines secondaires aux esters de l'acide acétylène dicarboxylique, le passage par un ion bipolaire:

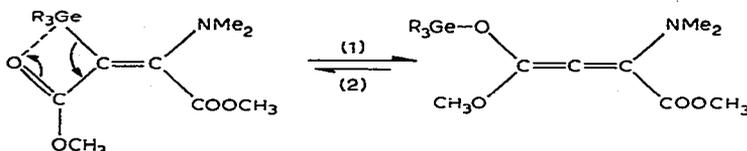


suivi de la formation de l'anion de Michaël correspondant; il semble probable que l'hydrolyse ou la méthanolyse des deux composés germaniés *Z* et *E* passe par un intermédiaire réactionnel commun: un anion de Michaël (V). Ce dernier conduirait dans ce cas, après protonation, à l'énamine la plus stable (forme *E*)<sup>13</sup>.



La grande sensibilité de ces dérivés d'addition à l'hydrolyse et à l'alcoolyse peut s'expliquer par l'affaiblissement déjà signalé<sup>14-16</sup> de la liaison Ge-C dans les composés  $\alpha$ -fonctionnels de structure  $\text{>Ge-CH}_2\text{-X}$  (X = fonctions ester, nitrile, cétone, etc...) dans lesquels la conjugaison  $\sigma$ - $\pi$  facilite les attaques nucléophiles sur le métal.

Ces hydrolyses et alcoolyse très rapides peuvent aussi être la conséquence de la participation d'une forme *O*-germaniée issue d'un équilibre de type germanotropique<sup>17</sup>.



Le clivage de la liaison Ge-O, entraînant un déplacement de l'équilibre dans le sens (1), conduirait directement à l'anion de Michaël.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### 2-(Diméthylamino)-3-(triéthylgermyl)maléate (-fumarate) d'éthyle

A 4.07 g (0.020 mole) de diméthyl(triéthylgermyl)amine, sont ajoutés 3.60 g (0.020 mole) d'acétylène dicarboxylate d'éthyle. Le mélange est fait à  $-70^{\circ}$  puis laissé revenir à température ordinaire. La distillation conduit alors à 4.34 g d'un mélange d'isomères de 2-(diméthylamino)-3-(triéthylgermyl)maléate et -fumarate d'éthyle  $\text{Et}_3\text{Ge}(\text{COOEt})\text{C}=\text{C}(\text{COOEt})\text{NMe}_2$  dans les proportions respectives de 64 et 36%. Rdt. 60%.  $\text{Éb}_{16} = 185^{\circ}$ . (Trouvé: C, 51.15; H, 8.31; N, 3.54.  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{GeNO}_4$  calc.: C, 51.38; H, 8.36; N, 3.75%.) IR:  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1550 et 1590  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1700 et 1730  $\text{cm}^{-1}$  (bandes larges). RMN:  $\delta(\text{NMe}_2)$ ,  $2.70 \cdot 10^{-6}$ , Z (64%);  $\delta(\text{NMe}_2)$ ,  $2.63 \cdot 10^{-6}$ , E (36%).

##### 2-(Diméthylamino)-3-(triéthylgermyl)maléate (-fumarate) de méthyle

A 3.04 g (0.014 mole) de diméthyl(triéthylgermyl)amine sont ajoutés 2.10 g (0.014 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle. La réaction est exothermique. La distillation du mélange réactionnel conduit à 2.86 g du mélange d'isomères de 2-(diméthylamino)-3-(triéthylgermyl)maléate et -fumarate de méthyle:  $\text{Et}_3\text{Ge}(\text{COOMe})\text{C}=\text{C}(\text{COOMe})\text{NMe}_2$ . Rdt. 57%.  $\text{Éb}_{17} = 171^{\circ}$ . (Trouvé: C, 48.37; H, 7.89; N, 4.15.  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{GeNO}_4$  calc.: C, 48.60; H, 7.87; N, 4.05%.) IR:  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1560 et 1585  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1695 et 1730  $\text{cm}^{-1}$  (bandes larges). (RMN cf. Tableau 1).

##### 2-(Diméthylamino)-3-(triméthylgermyl)maléate (-fumarate) de méthyle

A 3.38 g (0.021 mole) de diméthyl(triméthylgermyl)amine, sont ajoutés 2.98 g (0.021 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle. La réaction est exothermique. La distillation du mélange réactionnel conduit à 3.98 g de 2-(diméthylamino)-3-(triméthylgermyl)maléate (-fumarate) de méthyle  $\text{Me}_3\text{Ge}(\text{COOMe})\text{C}=\text{C}(\text{COOMe})\text{NMe}_2$ . Rdt. 62%.  $\text{Éb}_{10} = 138^{\circ}$ . (Trouvé: C, 45.85; H, 6.68; N, 4.28.  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{GeNO}_4$  calc.: C, 45.62; H, 6.70; N, 4.43%.) IR:  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1550 et 1585  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1690 et 1735  $\text{cm}^{-1}$ . (RMN cf. Tableau 1).

##### 2-(Diméthylamino)-3-(triphénylgermyl)maléate (-fumarate) de méthyle

A 0.31 g (0.001 mole) de diméthyl(triphénylgermyl)amine dans 2 ml de  $\text{CCl}_4$  est ajouté 0.126 g (0.001 mole) d'acétylène dicarboxylate de méthyle.

Le spectre de RMN du mélange réactionnel juste après mélange n'indique aucune réaction, seuls les signaux de la diméthyl(triphénylgermyl)amine à  $\text{NMe}_2$ :  $2.68 \cdot 10^{-6}$  (s) et celui de l'acétylène dicarboxylate de méthyle à  $3.69 \cdot 10^{-6}$  sont observés.

Après 5 h à 36°, 26 % des produits de départ n'ont pas réagi, on observe 17 % d'addition sur la triple liaison  $C\equiv C$  et 57 % d'addition sur le carbonyle suivie de décomposition.

Après 3 h à 120°, les produits de départ ont disparu ; on note 25 % d'addition sur la triple liaison  $C\equiv C$  (RMN cf. Tableau 1) et 75 % d'addition sur le carbonyle con-

duisant à  $Ph_3Ge-O-C(OMe)(NMe_2)-C\equiv C-COOMe$  (RMN (solvant  $CCl_4$ ):  $\delta$ ,  $3.36 \cdot 10^{-6}$ , attribuable à  $COOMe$ ;  $\delta$ ,  $2.84 \cdot 10^{-6}$ , attribuable à  $OMe$ ;  $\delta$ ,  $2.40 \cdot 10^{-6}$ , attribuable à  $NMe_2$ ) suivie de la décomposition conduisant à  $(Ph_3Ge)_2O$  et à l'aminal  $(Me_2N)_2C(OMe)-C\equiv C-COOMe$  ( $\delta(NMe_2)$ , 2.97 et  $3.02 \cdot 10^{-6}$ ; solvant  $CCl_4$ ) suivant un mécanisme de décomposition déjà signalé<sup>6,2</sup>.

#### REFERENCES

- 1 J. Satgé, M. Lesbre et M. Baudet, *C.R. Acad. Sci.*, 259 (1964) 4733.
- 2 M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 89 (1970) 1281.
- 3 J. Satgé et M. Rivière-Baudet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4093.
- 4 M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 1356.
- 5 M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 257.
- 6 M. Rivière-Baudet, *Thèse*, Toulouse, 1972.
- 7 T. A. George et M. F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 327.
- 8 M. J. Janssen, J. G. A. Luijten et G. J. M. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 90.
- 9 J. E. Dolfini, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1298.
- 10 L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, New York, N.Y., 1959 p. 121.
- 11 E. Winterfeldt et H. Preuss, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 689.
- 12 K. Herbig, R. Huisgen et H. Huber, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2546.
- 13 R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl et H. Huber, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2526.
- 14 J. Satgé, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 519.
- 15 F. Rijkens, M. J. Janssen, W. Drenth et G. J. M. Van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 347.
- 16 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, London-New York, 1971.
- 17 I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, I. Yu. Belavin et A. N. Tvogorov, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 229.