

### Preliminary communication

## LA REACTION $S_N$ -Ge; STEREOCHIMIE DE LA REDUCTION DE DIMETHYL-1,2 GERMACYCLOPENTANES FONCTIONNELS PAR L'ALUMINOHYDRURE ET LE BOROHYDRURE DE LITHIUM

J. DUBAC, J. CAVEZZAN, A. LAPORTERIE et P. MAZEROLLES

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

(Reçu le 20 juin 1980)

### Summary

The stereochemical outcome of the reduction reactions of functional 1,2-dimethylgermacyclopentanes  $\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{Ge}(\text{Me})-\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}, \text{SR}, \text{NR}_2, \text{PR}_2$ ) depends closely on the electronic character of the nucleophile ( $\text{LiAlH}_4$  or  $\text{LiBH}_4$ ), and the nature of the leaving group. A striking analogy with the  $S_N$ -Si reaction is revealed.

Les données de la littérature concernant la réaction de substitution nucléophile au niveau de l'atome de germanium sont assez disparates, et contiennent quelques observations qui laisseraient à penser que l'échelle des groupements nucléofuges liés au silicium de Sommer et Corriu [1-3] pourrait ne pas s'appliquer en totalité: la réduction par  $\text{LiAlH}_4$ /éther et l'alkylation par  $n\text{-BuLi}$  de  $\text{NpPhEtGeNC}_4\text{H}_4$  ( $\text{NC}_4\text{H}_4 = N\text{-pyrrolyle}$ ) ont lieu avec inversion de configuration du germanium [4], alors que la réduction de  $\text{NpPhMeSiNC}_4\text{H}_8$  ( $\text{NC}_4\text{H}_8 = N\text{-pyrrolidinyle}$ ) fait intervenir la rétention de configuration du silicium [5]; l'allyllithium réagit sur  $\text{NpPhRSiOMe}$  en retenant la configuration de Si [3], et sur  $\text{NpPhRGeOMe}$  [6] en inversant celle de Ge.

Les organogermanes optiquement actifs à fonction  $\text{Ge}-\text{F}$ ,  $\text{Ge}-\text{Br}$ ,  $\text{Ge}-\text{SR}$ ,  $\text{Ge}-\text{NR}_2^*$  et  $\text{Ge}-\text{PR}_2$  étant inconnus, les groupements fonctionnels étudiés sur les stéréo-modèles  $\text{NpPhRGeX}$  [4,6,9] sont insuffisants pour l'établissement d'une bonne corrélation avec la série siliciée.

Plusieurs raisons supplémentaires justifient notre étude. Si l'orbitale  $\sigma^*(\text{Ge}-\text{X})$  intervient dans la réaction  $S_N$ -Ge, l'allongement de la liaison  $\text{Ge}-\text{X}$  par rapport à  $\text{Si}-\text{X}$ , et la mise en jeu d'orbitales de valence plus diffuses, peuvent entraîner une orientation rétentrice de la stéréochimie, mais un accroissement de la polarisabilité une orientation inverse [10]. L'intervention des orbi-

\*On connaît  $\text{Ge}-\text{SPh}$  et  $\text{Ge}-\text{NC}_4\text{H}_4$  [4], mais non  $\text{Ge}-\text{SR}$  et  $\text{Ge}-\text{NR}_2$ .

TABLEAU 1

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

Réaction	Composé de départ	Z/E	Réducteur <sup>a</sup>	Produit $\text{Ge}-\text{H}$ Z/E	Séréochimie prédominante <sup>b</sup> (% SS)
1	$\text{Ge}-\text{Cl}$	70/30	A	65/35	IN (87)
2	—	—	B	68/32	IN (94)
3	—	—	C	68/32	IN (94)
4	$\text{Ge}-\text{OMe}$	30/70	A	70/30	RN (100)
5	—	—	B	42/58	IN (70)
6	—	—	C	30/70	IN (100)
7	$\text{Ge}-\text{OEt}$	30/70	A	68/32	RN (94)
8	—	—	B	40/60	IN (75)
9	—	—	C	38/62	IN (80)
10	$\text{Ge}-\text{O-i-Pr}$	20/80	A	70/30	RN (85)
11	—	—	B	22/78	IN (92)
12	—	—	C	45/55	IN (58)
13	$\text{Ge}-\text{SEt}$	32/68	A	32/68	IN (100)
14	—	—	B	35/65	IN (92)
15	—	—	C	32/68	IN (100)
16	$\text{Ge}-\text{S-t-Bu}$	20/80	A	20/80	IN (100)
17	—	—	B	20/80	IN (100)
18	—	—	C	20/80	IN (100)
19	$\text{Ge}-\text{NEt}_2$	20/80	A	75/25	RN (90)
20	—	—	B	80/20	RN (100)
21	—	—	C	25/75	IN (90)
22	$\text{Ge}-\text{PEt}_2$	30/70	A	70/30	RN (100)
23	—	—	B	62/38	RN (80)
24	—	—	C	30/70	IN (100)

<sup>a</sup> (A)  $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ ; (B)  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ ; (C)  $\text{LiBH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ : les réactions sont effectuées à l'aide de solutions de réducteur homogènes et titrées. <sup>b</sup> IN = inversion, RN = rétention.

tales vacantes  $4d$ , énergétiquement plus proches de  $\sigma^*(\text{Ge}-\text{X})$  que ne le sont les orbitales  $3d$  de  $\sigma^*(\text{Si}-\text{X})$ , ne doit pas être exclue. Par ailleurs, l'acidité de Lewis de l'atome Ge [11] paraît inférieure à celle de l'atome Si.

*Choix du stéréo-modèle et analyse configurationnelle.* Les stéréo-modèles géométriques dérivés du diméthyl-1,2 germacyclopentane utilisés dans ce travail ont été antérieurement décrits [12–14]. Comme dans nos travaux précédents mettant en oeuvre des stéréo-modèles géométriques de ce type [12–17] pour l'analyse stéréochimique des réactions au niveau de l'hétéroatome Si ou Ge, les corrélations de configuration sont réalisées par spectrométrie de RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ )\*.

*Influence du nucléophile.* Notre choix s'est porté sur  $\text{LiAlH}_4$  et  $\text{LiBH}_4$  pour plusieurs raisons: tous deux sont des réducteurs nucléophiles [18]; la composition des solutions étherées ( $\text{Et}_2\text{O}$  et  $\text{THF}$ ) est connue [19,20]; la différence de nucléophilie entre borohydrures et aluminohydrures a été étudiée vis à vis des dérivés carbonylés [21]; et la stéréochimie des réactions de réduction des organosilanes par  $\text{LiAlH}_4$  et divers alanes a été décrite [1–3,22].

Le comportement des composés fonctionnels  $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Ge}(\text{Me})-\text{X}$  du Tableau 1 vis à vis de  $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$  est tout à fait analogue à celui des organosilanes optiquement actifs [3,22]. C'est la rétention de configuration du germanium qui est le plus souvent observée.

\*Une mise au point sur cette méthode est en cours de réalisation [25].

$\text{LiBH}_4$ , qui semble ne pas réagir avec les organosilanes, inverse la configuration du germanium dans tous les dérivés germaniés étudiés. Compte-tenu de la différence de comportement des nucléophiles  $\text{AlH}_4^-$  et  $\text{BH}_4^-$  [18,21] vis à vis des sites électrophiles, il semble que la stéréochimie des réactions de réduction des organogermanes par ces réactifs soit influencée par le niveau énergétique de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) du nucléophile [21b]. En outre, le changement de stéréochimie (inversion) dans le cas de la réduction par  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$  des alcoxygermanes (réactions 5, 8, 11), comme avec  $\text{NpPhMeGe-OMe}$  [9], quel que soit l'encombrement du groupe alcoyle, semble significative de ce type de mécanisme [3,21b].

*Influence du groupement nucléofuge.* Les diméthyl-1,2 halogéno-1 germacyclopentanes sont configurationnellement instables [13]. Les voies de synthèse du chlorure ont été publiées [13a]. Les essais de préparation du diméthyl-1,2 fluoro-1 germacyclopentane à isomère nettement préférentiel ont échoué\*. Les dérivés à liaison  $\text{Ge-OR}$ ,  $\text{Ge-SR}$ ,  $\text{Ge-NR}_2$  ou  $\text{Ge-PR}_2$  sont configurationnellement stables dans les milieux réactionnels utilisés [13,14].

Les groupements partants  $\text{Cl}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{SR}$  liés au germanium se comportent comme lorsqu'ils sont liés au silicium dans les silanes acycliques [1-3] ou les silacyclopentanes [15,17,24]:  $\text{Cl}$  et  $\text{SR}$  donnent plus d'inversion que  $\text{OR}$ . Les groupements  $\text{NR}_2$  et  $\text{PR}_2$  ne laissent pas apparaître la dualité de mécanismes des groupements  $\text{OR}$  et  $\text{SR}$ . Le premier stéréo-modèle à liaison  $\text{Si-P}$  récemment décrit [14] a un comportement identique à celui du dérivé à liaison  $\text{Ge-P}$  vis à vis des réducteurs [23].

La comparaison de la stéréochimie des réactions de réduction des organosilanes optiquement actifs  $\text{NpPhRSi-X}$  et des organogermanes  $\text{MeC}_4\text{H}_7\text{Ge(Me)-X}$  est très favorable à une analogie de mécanisme  $\text{S}_\text{N-Si}$  et  $\text{S}_\text{N-Ge}$ .

Nous poursuivons ce travail par l'étude de la stéréochimie des réactions de substitution faisant intervenir les organométalliques  $\text{RMgX}$  et  $\text{RLi}$ .

## Bibliographie

- 1 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw-Hill, New-York, 1965.
- 2 R.H. Prince, *Nucleophilic Displacement at Some Main Group Elements*, M.T.P. Int. Rev. Sci., Inorg. Chem., Ser. One, 9 (1972) 35.
- 3 (a) R.J.P. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 231; (b) R.J.P. Corriu, *ibid.*, 9 (1980) 357.
- 4 C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 251.
- 5 L.H. Sommer et J.D. Citron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5797.
- 6 F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 343.
- 7 A.G. Brook et G.J.D. Peddle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1869.
- 8 C. Eaborn, P. Simpson et I.D. Varma, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1133.
- 9 A. Jean et M. Lequan, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1517.
- 10 Nguyen Trong Anh et C. Minot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 103.
- 11 D.P. Craddon et B.A. Rana, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 157 et réf. cit.
- 12 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et F. Piau, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C69.
- 13 (a) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et J. Cavezzan, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 163; (b) 165 (1979) 175.
- 14 J. Dubac, J. Cavezzan, P. Mazerolles, J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) 263.
- 15 (a) F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 187; (b) 154 (1978) 203.

\*L'action de  $\text{BF}_3$  (solvant pentane ou sous forme d'éthérate à  $-20^\circ\text{C}$ ) sur le diméthyl-1,2 isopropoxy-1 germacyclopentane (*Z/E* 20/80) [13b] conduit au rapport thermodynamique *Z/E* 45/55 pour le dérivé fluoré. Cette méthode a été par contre appliquée avec succès à la synthèse du diméthyl-1,2 fluoro-1 silacyclopentane [24].

- 16 J. Dubac, G. Dousse, J. Barrau, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4499.
- 17 J. Escudié, C. Couret, J. Dubac, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 3507.
- 18 R. Guyon et P. Villa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1977) 145, 152.
- 19 P. Gorin, J.C. Marchon, J. Tranchant, S. Kovacevic et J.P. Marsault, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 3790.
- 20 (a) E.C. Ashby, F.R. Dobbs et H.P. Hopkins, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2823; (b) 97 (1975) 3158.
- 21 (a) J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot et Nguyen Trong Anh, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 3015; (b) J.M. Lefour et A. Loupy, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2597.
- 22 (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.
- 23 J. Dubac, J. Escudié, C. Couret, J. Cavezzan, J. Satgé et P. Mazerolles, *Tetrahedron*, sous presse.
- 24 J. Dubac, P. Mazerolles, J. Cavezzan, J.P. Quintard et M. Péreyre, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 261.
- 25 J. Dubac et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.