

Preliminary communication

LE DIMETHYL-1,1 GERMOLE

A. LAPORTERIE, G. MANUEL, J. DUBAC, P. MAZEROLLES et H. ILOUGHMANE

*Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. 829 du C.N.R.S., Université Paul-Sabatier,
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 16 février 1981)

Summary

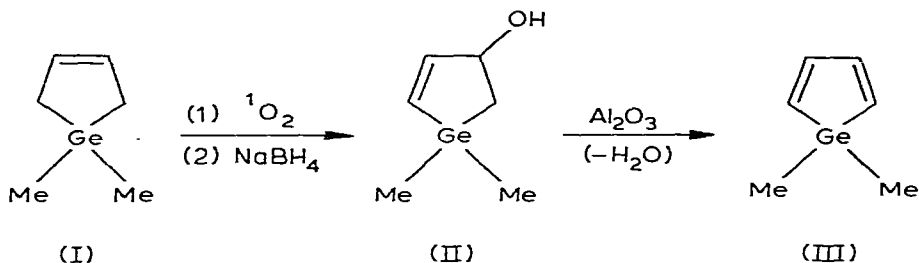
The first synthesis of an unsubstituted germole is described. Catalytic vacuum-flow dehydration (Al_2O_3 , 300°C , 0.01 mmHg) of 1,1-dimethyl-1-germacyclopent-4-ene-3-ol gives monomeric 1,1-dimethylgermole, which is characterized by its PMR spectrum at room temperature and by its Diels—Alder adduct with maleic anhydride.

La synthèse des métalloles C-non substitués du groupe IVB paraissait tout à fait hypothétique compte-tenu des échecs ou des travaux non reproductibles connus depuis une vingtaine d'années [1—5]. Des publications récentes relatives à la synthèse du silole lui-même par réaction de jets atomiques ^{31}Si avec le butadiène [6,7] et du méthyl-1 silole par thermolyse à 820°C d'un silacyclopentène [8] semblaient confirmer ces difficultés, ces deux siloles n'ayant pu être isolés sous forme monomère.

Si quelques dérivés polyphénylés du germole, tels que les tétraphényl-2,3,4,5 [9—11] ou les diphényl-2,5 germoles [12,13b,14] sont connus, aucun germole C-non substitué n'est, à notre connaissance, publié à ce jour. La débromhydratation du tétrabromo-1,1,3,4 germacyclopentane ou celle du diméthyl-1,1 bromo-2 germacyclopentène-3 conduit à la formation de polymères [5].

Après avoir décrit la synthèse du premier silole C-non substitué monomère, le diméthyl-1,1 silole et son identification spectroscopique et chimique [15], nous rapportons dans ce travail nos résultats relatifs à l'isologue germanié, le diméthyl-1,1 germole.

La photo-oxygénation/réduction du diméthyl-1,1 germacyclopentène-3 (I) conduit au diméthyl-1,1 germacyclopentène-4-ol-3 (II, Rdt. 70%) [16]. La déshydratation de cet alcool est réalisée dans les mêmes conditions que celle du diméthyl-1,1 silacyclopentène-4-ol-3 [15], sous pression réduite (0.01 mmHg), dans une colonne d'alumine (Prolabo No. 20 996) portée à 300°C . Le diméthyl-1,1 germole (III) est recueilli dans un piège refroidi à l'azote liquide.



Le spectre de RMN (^1H , 250 MHz, solvant CCl_4) du condensat, effectué à température ambiante, permet d'identifier le diméthyl-1,1 germole (III) comme unique produit de la réaction*. GeCH_3 , δ 0.38 ppm, singulet, 6 H; C(2)H et C(5)H, δ 6.20 ppm, 2 H; C(3)H et C(4)H, δ 6.85 ppm, 2 H. La figure de couplage du système AA'XX' des quatre protons éthyléniques (Fig. 1) est très voisine de celle observée pour l'isologue silicié [15]. Son interprétation, à partir de l'étude des constantes de couplage dans le cas de dérivés C-substitués du germole, sera publiée ultérieurement. Ce système éthylénique est comparable, au déplacement chimique près, à celui observé pour d'autres composés isologues tels que le furanne ou le thiophène [17–20].

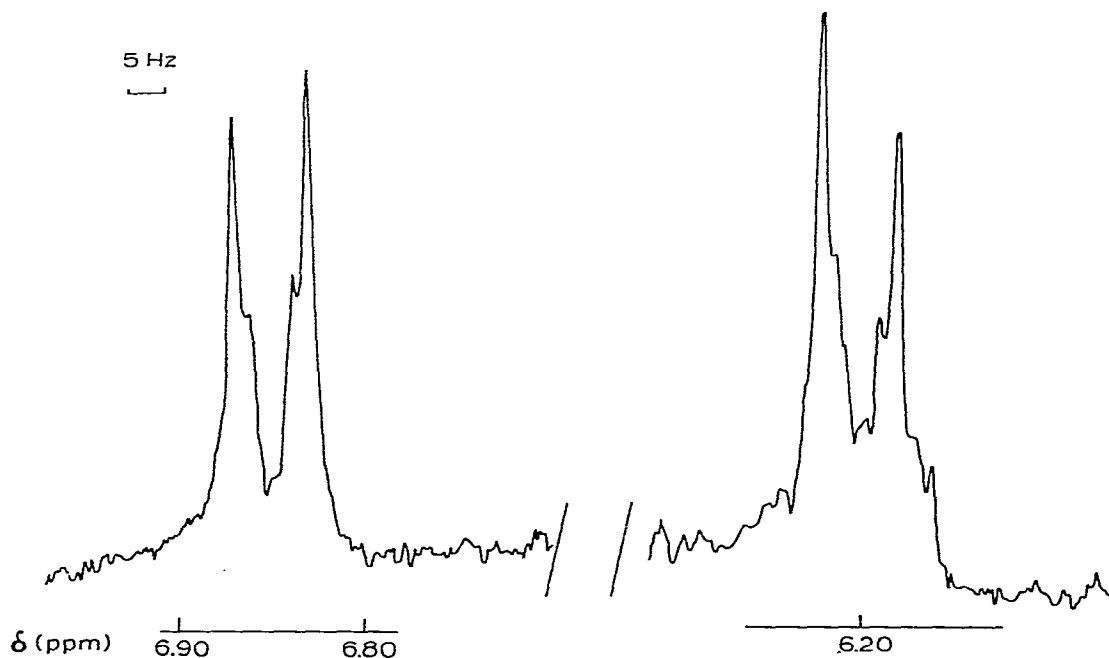
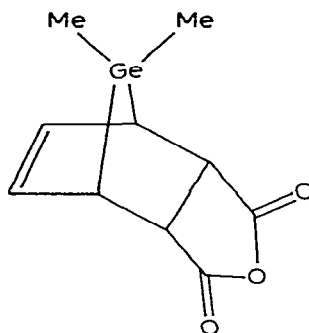


Fig. 1. Partie éthylénique (4 H) du spectre de RMN (^1H , 250 MHz, solvant CCl_4), effectué à température ambiante, du diméthyl-1,1 germole (III). La partie à champ fort présente exclusivement un singulet (6 H) à δ 0.38 ppm.

*Le rendement moyen de la synthèse de III (produit pur piégé après 5 expériences portant sur 0.01 mole d'alcool II chacune) est de 60%. Si l'alumine n'est pas suffisamment conditionnée (chauffage plusieurs heures sous vide), il peut aussi se former du butadiène.

Mis en solution dans CCl_4 , le germole III est traité, à température ambiante, par une quantité équimoléculaire d'anhydride maléique. L'adduit de Diels—Alder, le diméthyl-7,7 germa-7 bicyclo[2.2.1]heptène-5 anhydride dicarboxylique-2,3 (IV) est purifié par recristallisation dans le pentane (F. 102°C) et identifié par RMN (60 MHz, solvant CCl_4): GeCH_3 (*syn,anti*), δ 0.40 ppm, singulet, 3 H et δ 0.51, singulet, 3 H; C(1)H et C(4)H, δ 2.70, m, 2 H; C(2)H et C(3)H, δ 3.66, m, 2 H; C(5)H et C(6)H, δ 6.33, m, 2H. Ce spectre est tout à fait comparable à celui de l'adduit isologue du silicium récemment décrit [15]. Notons la présence des deux singulets GeCH_3 (*syn* et *anti*) qui permet d'envisager la formation du seul stéréoisomère IV-*endo*. Cette stéréochimie est aussi en accord avec celle observée lors de la cycloaddition du diméthyl-1,1 diphényl-2,5 germole avec l'anhydride maléique [12,13c].

(IV-*endo*)

Alors que le diméthyl-1,1 silole se polymérise totalement en 2 h en solution diluée et à température ambiante, en conduisant essentiellement à la forme dimère [15], nous avons remarqué que le germole isologue III présentait une stabilité thermodynamique bien supérieure. Dans les mêmes conditions de dilution, le spectre de RMN du diméthyl-1,1 germole n'évolue pas de manière sensible en 24 h. Quand on suit l'évolution de ce germole à l'état pur, on constate que la forme monomère subsiste à 20°C de façon majoritaire pendant 30 minutes.

La préparation de nouveaux germoles et l'étude de leurs propriétés sont en cours.

Bibliographie

- 1 J. Goubeau, T. Kalmar, et H. Hofmann, *Ann.*, 659 (1962) 39.
- 2 O.M. Nefedov et M.A. Manakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1963) 769.
- 3 (a) R.A. Benkeser, R.F. Grossman et G.M. Stanton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3716; (b) R.A. Benkeser, Y. Nagai, J.L. Noe, R.F. Cunico, et P.H. Gund, *ibid.*, 86 (1964) 2446.
- 4 Y. Nagai, H. Kono, H. Matsumoto, et K. Yamazaki, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1966.
- 5 J.V. Scibelli et M.D. Curtis, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 317.
- 6 R.J. Hwang et P.P. Gaspar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6626.
- 7 E.E. Siefert, K.L. Loh, R.A. Ferrieri, et Y.N. Tang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2285.
- 8 T.J. Barton et G.T. Burns, *J. Organometal. Chem.*, 179 (1979) C17.
- 9 F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.V. Matternas, et D.S. Lehman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5099.
- 10 N.K. Hota et C.J. Willis, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 89.
- 11 M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6011.

- 12 A. Laporterie, P. Mazerolles, et J. Dubac, Réunion des Sections Sud de la Société Chimique de France, Bordeaux, 23—25 Novembre 1972.
- 13 (a) A. Laporterie, Thèse d'Etat, Université Paul-Sabatier, No. 703. Toulouse. 1976; (b) id., pp. 55, 56; (c) id., p. 58.
- 14 T.J. Barton, A.J. Nelson, et J. Clardy, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 895.
- 15 A. Laporterie, P. Mazerolles, J. Dubac, et H. Houghmane, *J. Organometal. Chem.*, 206 (1981) C25.
- 16 A. Laporterie, J. Dubac, et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) C89.
- 17 J.A. Pople, W.G. Schneider, et H.J. Bernstein, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New-York, Chap. 11-6, 1959.
- 18 R.J. Abraham et H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 216.
- 19 V.J. Kowalewski et D.G. Kowalewski, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 266.
- 20 N.V. Riggs, *Austral. J. Chem.*, 16 (1963) 521.