

Journal of Organometallic Chemistry, 214 (1981) 311–317
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

UN NOUVEAU CYCLOPROPENYLGERMANE: REACTIONS DE CLIVAGE ET D'ISOMERISATION

M. MASSOL, J. BARRAU, S. MONTEVERDI et J. SATGE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 5 décembre 1980)

Summary

Reactions of various chlorides and alcohols with 2,2-dimethylcyclopropyl-3,3-dimethylcyclopropenylgermane, which was obtained in attempts to prepare a germacyclopropane, have been investigated.

Two reactions involving the cyclopropenyl substituent have been observed: cleavage of the Ge—C(cyclopropenyl) bond by HCl and cyclopropenyl ring opening either with isomerisation leading to germyldienes (with HCl or chlorosilane) or with condensation, giving substituted vinylgermanes (with alcohols).

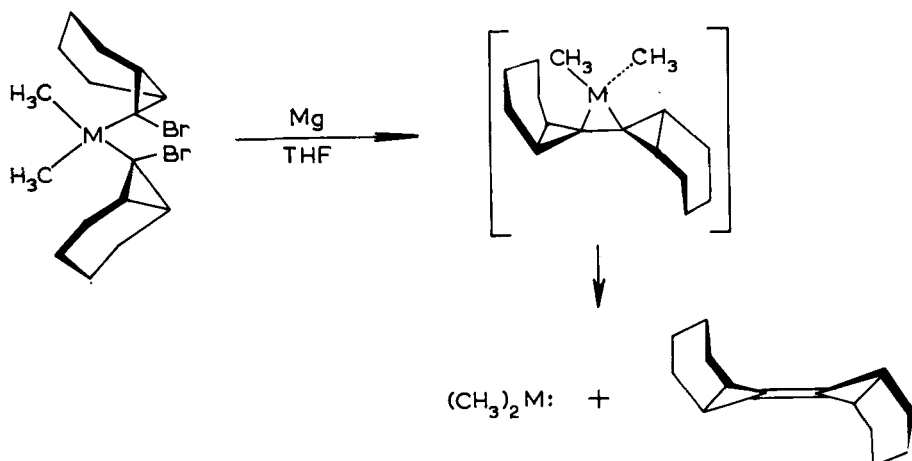
Résumé

Le cyclopropylcyclopropénylgermane obtenu lors de la tentative de synthèse de germacyclopropanes est confronté à divers chlorures et alcools.

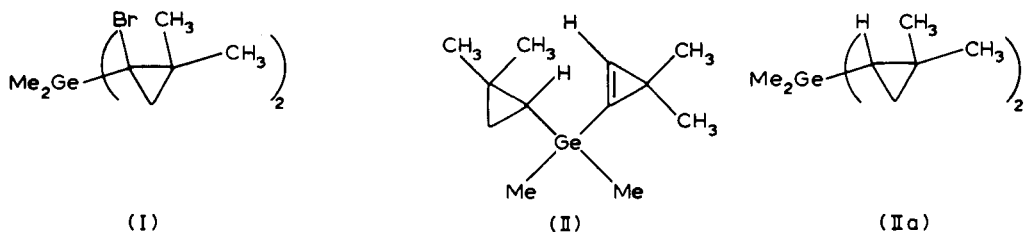
Deux réactions caractéristiques sont observées au niveau du substituant cyclique insaturé: l'une correspond au clivage de la liaison Ge—C en α de la double liaison (cas de HCl); l'autre à l'ouverture du cycle cyclopropénique avec isomérisation et obtention de diènes germaniés (clivage par HCl et chlorosilane) ou avec condensation dans l'action des alcools qui conduisent à des vinylgermanes substitués.

Nous avons récemment décrit l'action du magnésium en milieu éther ou THF sur divers bis(α -bromocyclopropyl)germanes [1]. Deux réactions caractéristiques ont été observées:

(1) Dans le cas des diméthyl-bis(*anti*-bromo-7 bicyclo[4.1.0] heptyl-7)germanes et -stannanes, on note une réaction de cyclisation avec formation transitoire des germa- et stannacyclopropanes correspondants qui se décomposent en libérant de l'*anti*-7,7'-bis(norcaranylidene) et l'espèce divalente métallée correspondante.



(2) Dans le cas des diméthyl-bis(bromo-1 diméthyl-2,2 cyclopropyl)germanes et -stannanes (I, M = Ge ou Sn) on observe essentiellement en milieu THF, la réduction des liaisons C—Br tandis qu'en présence de diéthyléther on note, dans le cas du germanium, la formation de diméthyl (diméthyl-3,3 cyclopropenyl)-(diméthyl-2,2 cyclopropyl)germane(II) en plus du dérivé IIa provenant de la réduction.

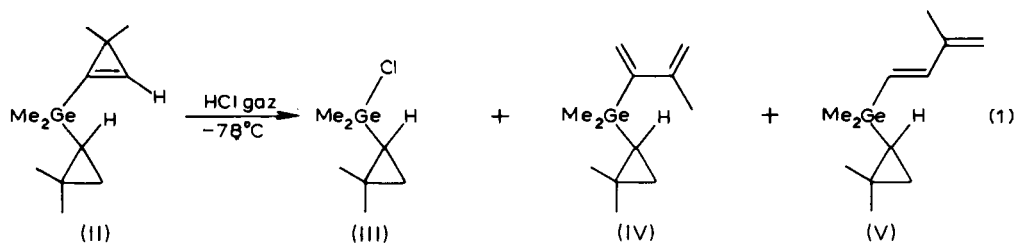


Résultats et Discussion

Dans ce travail nous abordons, en le confrontant à divers chlorures et alcools, l'étude de la réactivité chimique du cyclopropenylgermane II qui, à notre connaissance, constitue le premier élément isolé d'une nouvelle classe de dérivés organométalliques stables.

1. Action de divers chlorures

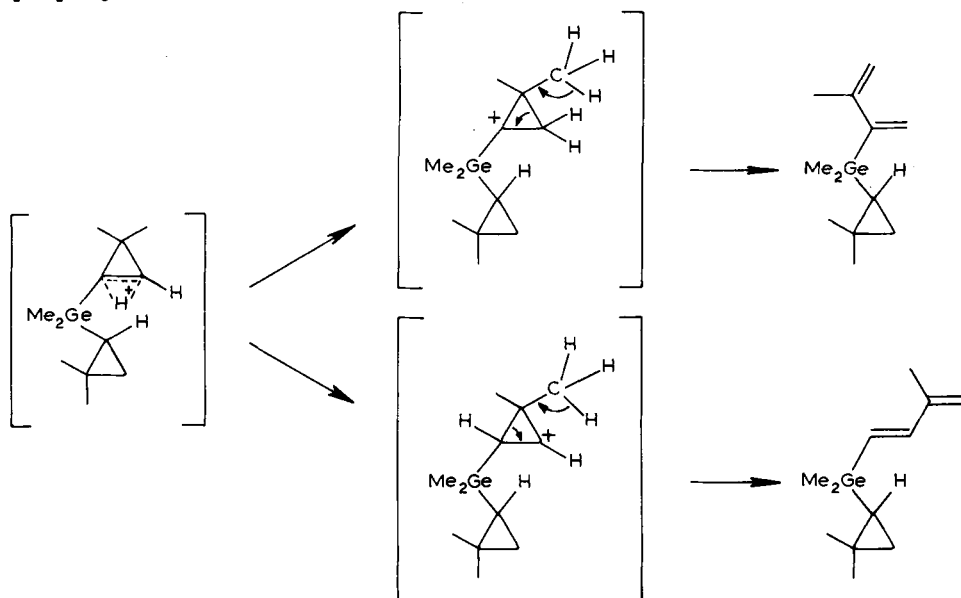
L'action du chlorure d'hydrogène à -78°C se traduit par la formation de trois dérivés (III, IV et V) isolables par chromatographie préparative en phase vapeur.



Ces dérivés proviennent: (a) Du clivage de la liaison Ge—C=C, affaiblie [2] et polarisée par le caractère nettement insaturé du groupe cyclopropénique en α du germanium (dérivé III). (b) Et du clivage d'une liaison C—C endocyclique, très fragile, du substituant cyclopropényle [3—5] (dérivés IV et V).

Si le chlorure germanié II correspond à la fixation d'un atome de chlore sur le germanium, avec départ du substituant cyclopropénique, les diènes IV et V ne paraissent résulter que d'une isomérisation du dérivé insaturé de départ.

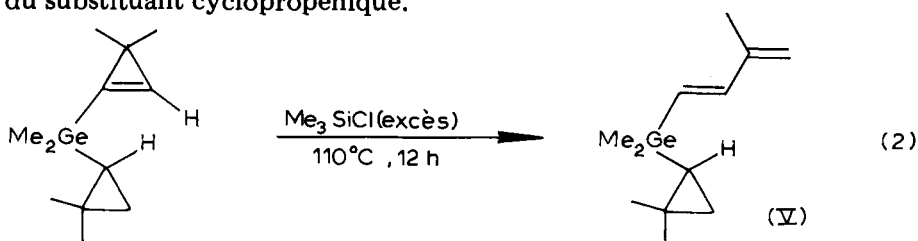
Une telle réaction d'isomérisation pourrait être due à la formation d'un carbocation intermédiaire provenant de l'addition de H^+ sur le groupement cyclopropényle selon le schéma ci-dessous:



Il faut noter que tous les essais d'isomérisation sous effet thermique ou sous UV ont échoué. La stabilité thermique de II est relativement importante (séparation en CPV à $120^\circ C$).

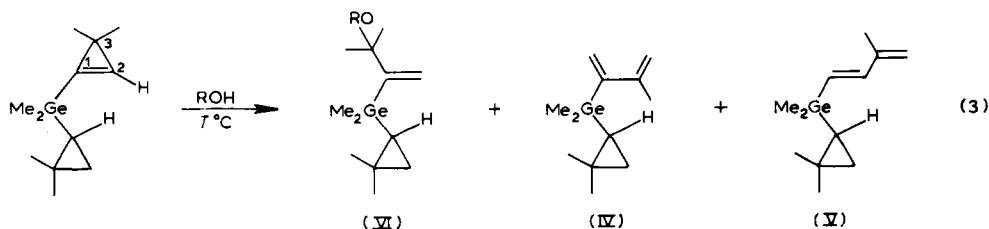
La thermolyse vers $200^\circ C$ ou l'irradiation prolongée sous UV se traduisent cependant par la disparition du produit germanié. L'étude des produits de polymérisation s'avère très difficile et n'a pas été examinée en détail. Il faut noter que les dérivés cyclopropéniques en général, subissent une rapide décomposition avec polymérisation dès la température ordinaire [6]. Dans notre cas la relative stabilité du dérivé germanié cyclopropénique II est probablement due à des facteurs stériques.

L'action du triméthylchlorosilane qui se traduit par l'obtention exclusive du dérivé V, fait également songer, comme dans l'action de HCl, à une isomérisation du substituant cyclopropénique.



II. Action des alcools

La confrontation du cyclopropénylcyclopropylgermane avec divers alcools est résumée par l'équation 3.



R	T (°C)	% relatifs en		Rdt (%)
		(VI)	(VII) et (VIII)	
Me	50	~100	-	80
Et	100	80	20	45
Ph	100	-	~100	35

Avec le méthanol à 50°C, on observe la formation exclusive du dérivé VI selon une réaction classique [7] de condensation du réactif après clivage de la liaison C—C endocyclique du substituant cyclopropényle. Cette sélectivité de la réaction provient vraisemblablement d'un processus dans lequel l'attaque nucléophile du méthanol sur le carbone-3 électropositif du cycle insaturé se fait du côté de la liaison C(2)—C(3), la moins encombrée stériquement. Par contre, à l'inverse du méthanol, le phénol ne conduit pratiquement pas au dérivé de condensation attendu; sous effet thermique prolongé (100°C, 36 h) la réaction permet d'isoler uniquement les dérivés diéniques d'isomérisation IV et V. Avec l'éthanol (excès de 10%), à 100°C, outre la réaction de clivage on observe la formation des dérivés diéniques d'isomérisation IV et V.

Cette évolution de réaction nous paraît en accord avec l'hypothèse d'une approche nucléophile de l'alcool sur le cycle insaturé. En effet avec le phénol à caractère nucléophile moins prononcé, mais aussi plus acide, l'attaque du sommet 3 ne doit pas avoir lieu, le clivage d'une liaison C—C endocyclique intervient alors préférentiellement pour conduire aux systèmes diéniques.

Ces premiers résultats permettent donc de constater: (a) Que la réactivité du cycle cyclopropénique est comparable à celle des dérivés isologues carbonés [7—10], et se traduit surtout par l'ouverture du cycle soit au cours d'une isomérisation, soit lors de la condensation d'un réactif; cette dernière réaction devient prépondérante lors de l'attaque des réactifs basiques (tel que le méthanol) selon un processus vraisemblablement concerté.

(b) Que la présence d'un atome métallique alcoyl substitué semble retentir sur l'ouverture du cycle, en particulier en augmentant la stabilité en phase liquide pure ou en solution dans CCl₄. (Notons que les cyclopropènes se décomposent rapidement dans CCl₄).

Ces quelques aperçus sur la réactivité de ce type de dérivé germanié montrent l'originalité de leur chimie liée aux effets réciproques d'un métal et du substituant cyclopropénique.

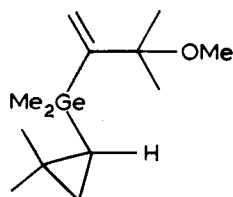
1090(m), 1070(m), 1040(m), 1000(m), 950(F), 900(F), 860(F), 840(F), 810(F), 765(m), 665(f), 620(F), 520(m), 475(m) cm^{-1} .

(2) Action du triméthylchlorosilane

Dans un tube préalablement séché à la flamme et sous atmosphère d'azote on introduit 1.42 g du mélange 50/50 II/IIa (soit 2.9 mmol de II) et 0.432 g (4.1 mmol) de triméthylchlorosilane. Le tube scellé est porté à 110°C pendant 15 h. Par distillation on recueille à 50°C/0.15 mmHg, 1.30 g d'une fraction contenant le dérivé IIa inchangé et le composé V obtenu pur par chromatographie préparative sur colonne 8 pouces SE 30 à 150°C (0.40 g, Rdt. 56%).

(3) Action des alcools

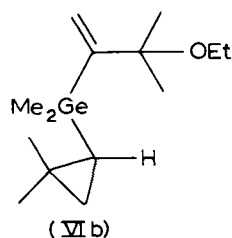
(a) *Cas du méthanol.* Dans un ballon de 25 ml préalablement séché à la flamme et sous atmosphère d'azote on introduit 2.361 g de mélange (50/50) de dérivés II et IIa (soit 3.69 mmol de dérivé II) et 0.165 g (5.1 mmol) de méthanol. Le tout est porté à 50°C pendant 2 h. Par distillation on recueille 2.12 g d'une fraction distillant entre 40–55°C/0.15 mmHg. Par chromatographie pré-



(VI a)

parative (colonne 8 pouces SE 30 à 120°C) on isole 0.85 g de composé VIa (Rdt. 80%). $n_D^{20} = 1.431$; Analyse: Trouvé: C, 57.70; H, 9.56. $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Ge}$ calc.: C, 57.65; H, 9.66%. RMN: $\delta(=\text{CH}_2)$ singulet à 5.85 ppm; $\delta(\text{OMe})$ singulet à 3.08 ppm; $\delta(\text{C}-\text{CMe}_2)$: 2 singulets à 1.10 et 1.03 ppm; cyclopropyle $\delta(\text{Me}_2\text{C})$: singulet à 1.20 ppm; $\delta(\text{MeGe})$ singulet à 0.20 ppm. IR: 3057(m), 2980(F), 2950(F), 2880(F), 2825(F), 2740(f), 1615(f), 1470(f), 1485(m), 1420(f), 1380(F), 1368(F), 1340(m), 1315(f), 1242(F), 1220(m), 1177(F), 1140(m), 1130(m), 1070(F), 1040(f), 1010(F), 1000(m), 945(F), 925(f), 910(m), 870(m), 800(m), 840(m), 820(F), 770(f), 750(f), 715(f), 617(F).

(b) *Cas de l'éthanol.* Cette réaction a été suivie en RMN. Dans un tube RMN on introduit 0.787 g de mélange (50/50) II et IIa (soit 1.23 mmol de II) et 0.078 g (1.7 mmol) d'éthanol. Le tube scellé est maintenu à 100°C pendant 24 h. Après élimination de l'éthanol en excès par évaporation sous vide, la chromatographie analytique montre la disparition du dérivé de départ (II) et la formation d'un produit plus lourd. La RMN de ce mélange brut dans CCl_4/TMS fait apparaître un pic à 5.88 ppm des 2 protons éthyléniques; un quadruplet correspondant au groupement CH_2 de OCH_2CH_3 centré à 3.29 ppm, un système complexe centré à 1.16 ppm correspondant aux différents groupements méthyles et un singulet à 0.23 ppm correspondant aux méthyles sur le germanium du produit de condensation VIb. La présence en outre de signaux caractéristiques des dérivés IV et V d'isomérisation permet par intégration d'évaluer les proportions relatives des deux dérivés, de condensation (VIb) et d'isomérisation (IV et V) à 80% et 20%.



(c) *Cas du phénol.* Dans un tube préalablement séché à la flamme et sous atmosphère d'azote on introduit 2.60 g de mélange (50/50) de dérivé II et IIa (soit 1.30 g (5.4 mmol) de II). On ajoute alors 0.540 g (5.5 mmol) de phénol. Le tube scellé est porté à 105°C pendant 36 h. Par distillation nous recueillons 2.10 g d'une fraction passant à 30°C/4 × 10⁻² mmHg. Par chromatographie préparative nous isolons 0.64 g du mélange des deux isomères IV et V.

Remerciements

Nous remercions le Professeur D. Seyferth (M.I.T.) pour l'intérêt qu'il a pris à la réalisation de ce travail, et pour ses suggestions dans la rédaction du manuscrit.

Bibliographie

- 1 D. Seyferth, M. Massol, J. Barrau et S. Monteverdi, *J. Organometal. Chem.*, **185** (1980) 307.
- 2 M. Leabre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, New York, 1971, Chap. 2-2 et 2-3.
- 3 A.J. Schipperijn et P. Smael, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas*, **92** (1973) 1121.
- 4 A.J. Schipperijn et P. Smael, *Rec. Trav., Chem. Pays-Bas*, **92** (1973) 1159.
- 5 A.J. Schipperijn et P. Smael, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas*, **92** (1973) 1298.
- 6 F. Fisher et D.E. Applequist, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 2089.
- 7 G.L. Closs, *Adv. Alicyclic Chem.*, **1** (1966) 53.
- 8 H.H. Stechl, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 2681.
- 9 R. Srinivasan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6250.
- 10 R. Srinivasan et S. Boue, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 203.