

Preliminary communication

LE DIMETHYL-2,7-GERMA-5 SPIRO[4.4]NONADIENE-2,7

PIERRE MAZEROLLES*, FABIENNE GREGOIRE et GEORGES MANUEL

*Laboratoire des Organométalliques, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul-Sabatier
 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

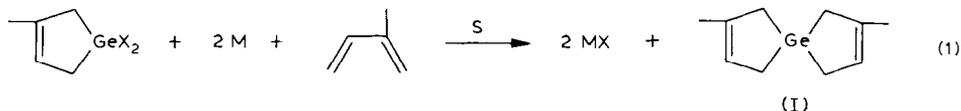
(Reçu le 1er septembre 1984)

Summary

The synthesis of 2,7-dimethyl-5-germaspiro[4.4]nona-2,7-diene, the first derivative of a novel series of cyclic organogermanium compounds was carried out by mixed-bimolecular cyclization in a convenient solvent. The product was characterized by IR, 250 MHz PMR and mass spectroscopy.

Deux silaspiroonadiènes, le sila-5 spiro[4.4]nonadiène-2,7 [1–3,5] et le diméthyl-2,7-sila-5 spiro[4.4]nonadiène-2,7 [2,4] sont décrits dans la littérature. Ils sont habituellement obtenus par action du tétrachlorosilane [1,3] ou d'un dichlorodialcoxysilane [2,4] sur le magnésium en présence du diène convenable au sein du tétrahydrofurane [1,2,4] ou du toluène [3]; le sila-5 spiro[4.4]nonadiène-2,7 se forme également par action du sila-1-cyclopentène-3-ylidène-1 sur le butadiène et par co-condensation du même diène et de vapeurs de silicium [5].

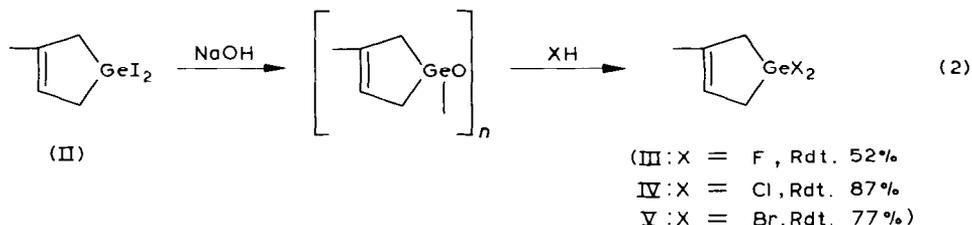
Ces méthodes de synthèse ne paraissant pas applicables à la préparation des dérivés germaniés correspondants, nous avons envisagé d'étudier l'action d'un germacyclopentène dihalogéné sur un métal alcalin, en présence d'isoprène, au sein de différents solvants (éq. 1.).



(X = F, Cl, Br, I; M = Na, Li; S = Et₂O, THF ou mélange Et₂O / THF)

Le méthyl-3 diiodo-1,1-germa-1-cyclopentène-3 (X = I) est obtenu avec un rendement quantitatif par action de GeI₂ sur l'isoprène sans solvant [6]. Les

dérivés dibromé et dichloré (X = Br, Cl), qui ont été isolés par action du dérivé diiodé sur le sel d'argent approprié dans l'heptane [6] ou du trichloro-germane sur l'isoprène (X = Cl) [7,8], ainsi que le dérivé difluoré, non décrit, ont été plus aisément obtenus par hydrolyse du dérivé diiodé et traitement de l'oxyde correspondant par un excès de solution aqueuse concentrée d'hydracide à température ambiante (éq. 2, les rendements sont calculés par rapport à GeI_2).



Le méthyl-3-difluoro-1,1-germa-1-cyclopentène-3 est un liquide incolore, très hydrolysable. Eb. 84–85°C/15 mmHg; n_D^{20} : 1,4516. Analyse: Trouvé: C, 33,51; H, 4,76; F, 21,01. $\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_2\text{Ge}$ calc.: C, 33,60; H, 4,51; F, 21,26%.

Il a été montré [9] que la disilylation-1,4 de l'isoprène conduit préférentiellement à l'isomère *cis* lorsque le sodium est utilisé au sein du THF; on pouvait donc espérer que ces conditions expérimentales favoriseraient la réaction de cyclisation (éq. 1).

Le dérivé diiodé (II) réagit exothermiquement sur un mélange d'isoprène et de sodium en milieu THF et le métal disparaît rapidement, mais seule, la formation de polymères est observée; dans le cas du dérivé dichloré (IV), la réaction est plus lente mais conduit également à des polymères; cependant, le germaspiroonadiène attendu a pu être caractérisé à l'état de traces.

Lorsqu'on utilise le lithium dans l'éther, le dérivé dichloré (IV) réagit lentement; le chlorure de lithium se dépose progressivement et le spiranne (I) est isolé du milieu réactionnel avec un faible rendement (8%).

En remplaçant l'éther par le tétrahydrofurane, la réaction est plus rapide et exothermique, mais le rendement en germaspiradiène reste faible. Par contre, en utilisant le mélange éther/THF (5/1) qui avait permis la synthèse des disila-1,2 et digerma-1,2 cyclohexadiènes-3 [10], le germaspiradiène (I) a pu être isolé chromatographiquement pur avec un rendement acceptable (27%).

Dans ce même solvant, toujours en présence de lithium, le rendement de I est sensiblement le même lorsqu'on utilise le dérivé dibromé V; par contre, il est nettement plus faible dans le cas du difluorure (III) et du diiodure (II).

Le diméthyl-2,7-germa-5-spiro[4.4]nonadiène-2,7 est un liquide incolore, stable à l'air. Eb. 105–107°C/13 mmHg; n_D^{20} : 1,5306. Analyse: Trouvé: C, 57,65; H, 7,97. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ge}$ calc.: C, 57,52; H, 7,72%. Spectre de masse: pic moléculaire (^{74}Ge) à $m/e = 210$ (13%); le pic de base (100%) correspond au fragment $m/e = 142$ résultant de l'élimination d'un cycle dans la molécule. Spectre infrarouge: bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ intense à 1635 cm^{-1} (1640 cm^{-1} pour le dérivé silicié correspondant [2,4]; 1637 cm^{-1} pour le triméthyl-1,1,3-germa-1-cyclopentène-3 [11]). Spectre de RMN: (250 MHz, δ ppm TMS, CDCl_3) singulets élargis: 5.63 (2H, =C–H); 1.80 (6H, CH_3); 1.71 (4H, $\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$); 1.61 (4H, $\text{Ge}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$).

La synthèse décrite dans cette note sera optimisée et étendue à la préparation des autres termes de la série, symétriques ou non, diversement substitués.

Bibliographie

- 1 R.G. Salomon, *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 3602.
- 2 D. Terunuma, S. Hatta, T. Araki, T. Ueki, T. Okazaki et Y. Suzuki, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, **50** (1977) 1545.
- 3 W.J. Richter, *Synthesis*, (1982) 1102.
- 4 D. Terunuma, S. Hatta et T. Araki, *Chem. Lett.*, (1974) 1321.
- 5 P.P. Gaspar, Yue-Shen Chen, A.P. Helfer, P. Konieczny, E.C.L. Ma et S.H. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 7344.
- 6 P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 327.
- 7 V.F. Mironov et T.K. Gar, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **152** (1963) 1111.
- 8 V.F. Mironov et T.K. Gar, *Isvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, (1966) 482.
- 9 D.R. Weyenberg, L.H. Toporcer et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 1975.
- 10 P. Mazerolles, M. Joanny et G. Tourrou, *J. Organomet. Chem.*, **60** (1973) C3.
- 11 G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J.P. Pradel, *J. Organomet. Chem.*, **61** (1973) 147.