

Addition 1,4 de divers organo- et organohalogénohydrogermanes sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone

P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, D. Guyot et Y.H. Ko

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A. du CNRS No. 477, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)

(Reçu le 9 juillet 1987)

Abstract

The thermal 1,4 addition of triorganohydrogermanes R_3GeH ($R = Et, Ph$) with 3,5-di-*t*-butylorthoquinone leads to their corresponding mono-*O*-germylated catechols in good yields. Similarly, the organohalohydrogermanes give the 2,2-diorgano- (or 2,2-organohalo)(6,8-di-*t*-butyl)-4,5-benzo-2-germa-1,3-dioxolanes after dehydrochlorination of transient mono-*O*-chlorogermlyated catechols. Since these reactions are only slightly dependent on solvent and radical initiators, the mechanism probably involves monoelectronic transfer with the formation of a radical anion pair in the first step. The ESR measurements show the transient formation of a paramagnetic *o*-semiquinonic species which supports the proposed mechanism.

Résumé

L'addition-1,4 induite thermiquement des triorganohydrogermanes R_3GeH ($R = Et, Ph$) sur la di-*t*-butyl 3,5-orthoquinone conduit avec de bons rendements aux catéchols mono-*O*-germaniés correspondants. La même réaction effectuée à partir d'organohalogénohydrogermanes conduit via la déchlorhydratation de catéchols mono-*O*-chlorogermaniés intermédiaires à des diorgano-2,2 (ou organo-halogéno-2,2) (di-*t*-butyl-6,8)benzo-4,5 germa-2 dioxolannes-1,3.

Le mécanisme de ces réactions, peu dépendantes de la nature du solvant et des initiateurs de réactions radicalaires, semble procéder par transfert monoélectronique impliquant dans l'étape initiale la formation d'une paire d'ions radicaux. L'étude par RPE du mélange réactionnel démontre en effet la formation transitoire d'une espèce paramagnétique de structure-*o*-semiquinonique.

Introduction

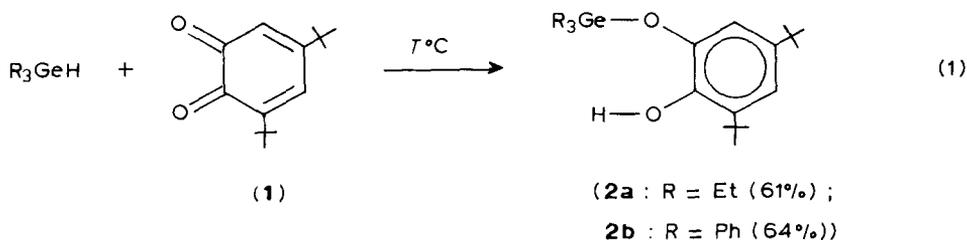
Dans des travaux précédents, il a pu être établi que l'orientation et le mécanisme de l'addition des organo- et organohalogénohydrogermanes sur divers systèmes

insaturés (>C=C< , >C=O , etc.) sont fortement dépendants de la polarité de la liaison >Ge-H , de la délocalisation électronique sur les systèmes insaturés étudiés, ainsi que des conditions expérimentales (solvants, catalyseurs) [1,2]. Il a été notamment observé que les hydrogermylations radicalaires des alcènes et des aldéhydes par les arylhydrogermanes procèdent par un mécanisme en chaîne initié par l'AIBN ou l'irradiation UV et sont au contraire très fortement inhibées par le galvinoxyl. Les hydrogermylations polaires de ces mêmes fonctions organiques par le phényldichlorogermane et le trichlorogermane se montrent au contraire fortement favorisées par les solvants polaires (THF, CH_3CN , CH_3NO_2) [1,2].

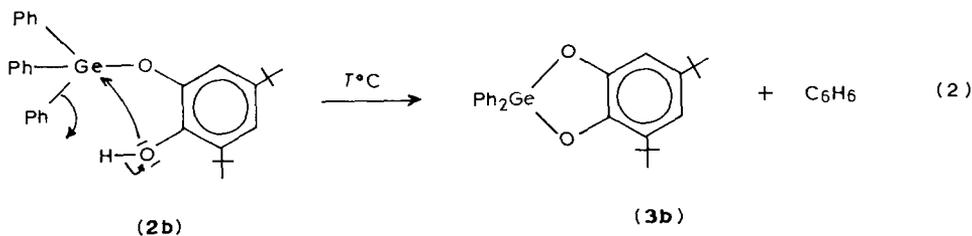
Une compétition entre addition 1,2 et 1,4 a été également établie dans le cas de l'addition de divers hydrogermanes sur les systèmes conjugués d'aldéhydes et cétones éthyléniques. Une inversion du sens de l'addition est d'autre part observée au cours de ces réactions lorsqu'on passe dans cette série des triorganogermanes tel que $\text{Et}_3\text{Ge}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ aux organohalogénohydrogermanes tels que $\text{PhCl}_2\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ [1-3].

Nous nous proposons d'étudier au cours de ce travail, le comportement de ces mêmes hydrogermanes vis à vis d'une quinone particulièrement réactive, la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone.

Dans le cas des triorganogermanes tels que Et_3GeH ou Ph_3GeH , l'addition en 1,4 sur la di-*t*-butyl orthoquinone n'est observée que sous initiation thermique. Cette addition conduit principalement au catéchol mono-*O*-germanié correspondant avec un bon rendement (cf. éq. 1).



On observe cependant, particulièrement dans le cas de l'addition du triphénylgermane à cette quinone, la formation d'une proportion appréciable de diphényl-2,2 (di-*t*-butyl-6,8)benzo-4,5 germa-2 dioxolanne-1,3 (3b). Nous avons pu établir que ce dérivé est en partie issu de la cyclisation-élimination du produit réactionnel 2b selon l'équation de réaction 2.



En effet, le chauffage en tube scellé d'une solution d'un échantillon pur (cf. ci-après) de 2b conduit bien à la formation de C_6H_6 et du germadioxolanne 3b.

Tableau 1

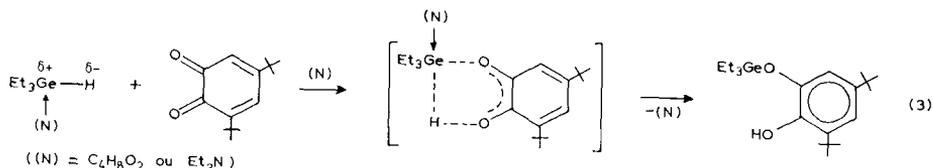
Etude de la réactivité du groupement $\geq\text{Ge-H}$ /quinone (1) en fonction de la température, de catalyseurs et inhibiteurs de réactions radicalaires, de la nature du solvant et de la nature de l'hydrogermane

$\geq\text{Ge-H}$	Solvant	Catalyse	Inhibition	$T(^{\circ}\text{C})^a$	Durée (h)	% d'addition
Et_3GeH	C_6H_6	—	—	130	2	95
Et_3GeH	C_6H_6	—	—	60	12	traces < 5
Et_3GeH	Et_3N	—	—	60	2	traces < 5
Et_3GeH	dioxane	—	—	60	2	traces < 5
Ph_3GeH	C_6H_6	—	—	120	12	64
Ph_3GeH	C_6D_6	—	—	80	6	16
Ph_3GeH	C_6D_6	AIBN	—	80	6	14
Ph_3GeH	C_6D_6	—	galvinoxyl (5%)	80	6	10
Ph_3GeH	C_6D_6	Et_3N	—	80	6	16
Ph_3GeH	C_6D_6	UV	—	20	6	≈ 0
Et_2ClGeH	C_6D_6	—	—	90	12	82
Et_2ClGeH	C_6D_6	—	—	90	2.5	39
Et_2ClGeH	C_6D_6	AIBN	—	90	2.5	29
Et_2ClGeH	C_6D_6	—	galvinoxyl (5%)	90	2.5	35
Et_2ClGeH	C_6D_6	UV	—	20	2	≈ 0
Ph_2ClGeH	C_6D_6	—	—	60	12	72
Ph_2ClGeH	C_6D_6	—	galvinoxyl (25%)	60	12	30
Ph_2ClGeH	C_6D_6	—	—	60	3	18
Ph_2ClGeH	dioxane	—	—	60	3	20
Ph_2ClGeH	CH_3CN	—	—	60	3	10
Ph_2ClGeH	C_6D_6	UV	—	20	4	≈ 0

^a Après chauffage en tube scellé.

Cependant, la comparaison des taux de décomposition au cours de la réaction d'addition d'une part, et à partir du catéchol *O*-germanié (réaction 2) d'autre part, ne permet pas d'exclure une transposition partielle du même type au niveau des intermédiaires réactionnels selon un mécanisme (Schéma 1) mis en évidence par Razuvaev et al. à partir de dérivés *o*-semiquinoniques du groupe XIV [4,5].

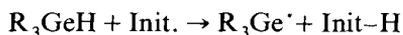
Nous avons observé par ailleurs que la réaction d'addition 1 est peu dépendante de la nature de l'hydrogermane et donc de la polarité de la liaison Ge-H ainsi que de la nature du solvant utilisé (C_6H_6 , Et_3N ou CH_3CN , etc.) (Tableau 1). Ceci semble exclure le mécanisme d'addition dipolaire concerté multicentres 3 [6–8].



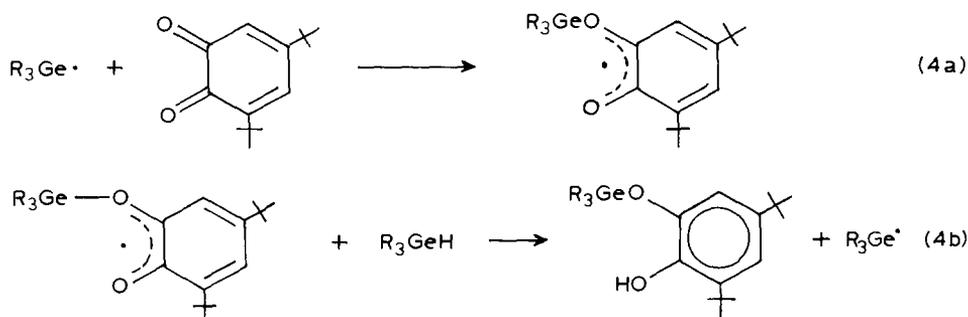
L'inhibition, bien que partielle, de la réaction d'addition (éq. 1) par le "galvinoxyl" indique que cette réaction procède vraisemblablement soit par l'intermédiaire d'un radical ou d'un ion radical.

La thermolyse de la liaison $\geq\text{Ge-H}$ ($\text{DMe}_3\text{Ge-H}$ 343 kJ mole^{-1}) [2] n'étant pas significative dans les conditions où la réaction est observée (températures de 60 à 80°C dans le cas de R_2ClGeH et de R_3GeH), un autre processus d'initiation

radicalaire est donc nécessaire pour expliquer l'addition thermoduite de ces hydrogermanes sur la quinone **1**. D'autre part, l'observation faite que cette même réaction (éq. 1) n'est en aucun cas initiée sous irradiation UV, qui ne provoque que la photodécomposition progressive de la quinone **1**, ni par les initiateurs chimiques de réactions radicalaires (AIBN) permet d'exclure l'hypothèse d'une participation prépondérante des processus en chaîne suivants: addition radicalaire (éq. 4) et arrachement d'hydrogène par transfert d'électron (éq. 5) [8]. En effet, ces processus impliqueraient dans l'étape initiale, la formation d'un radical centro-métallé R_3Ge^\cdot et seraient favorisés par l'utilisation d'un initiateur de réaction radicalaire.

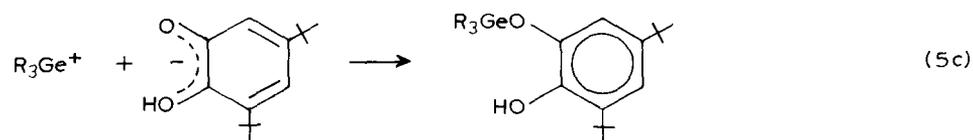
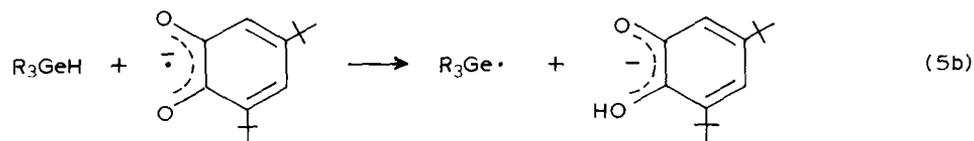
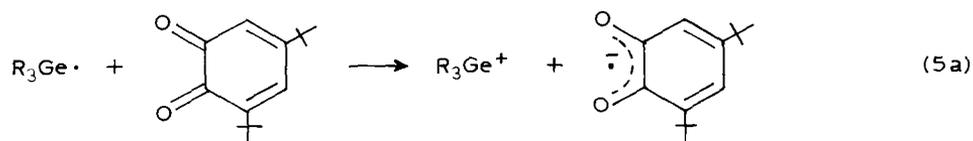


Addition radicalaire en chaîne (éq. 4a, 4b):



Arrachement d'hydrogène par transfert d'électron (éq. 5a, 5b, 5c):

Nous pensons donc, comme cela a été démontré récemment dans le cas de l'addition comparable de silanes R_3SiH sur cette même quinone [9] et de Bu_3GeH sur le tétracyanoéthylène [10,11], que la réaction (éq. 1) procéderait principalement

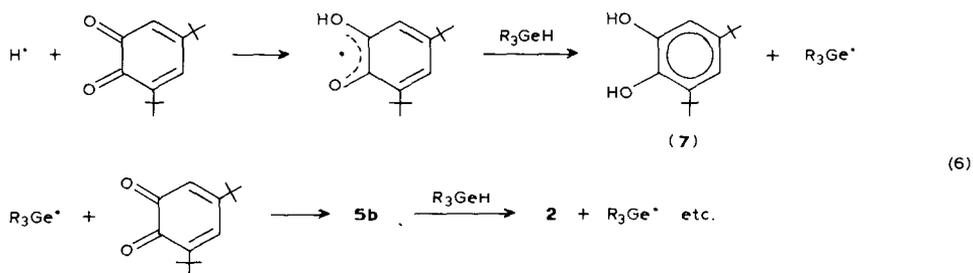


par transfert monoélectronique impliquant dans l'étape initiale la formation thermo-induite [11] d'une paire d'ions radicaux (cf. Schéma 1). Dans les étapes suivantes favorisées sous l'action de la température, la fragmentation du radical cation puis la recombinaison des ions et radicaux formés [9-12] (cf. Schéma 1) conduirait au gerymylcatéchol observé.

Le sens de la rupture germanium-hydrogène dans l'ion radical **4a** a pu être démontré dans le cas de l'addition de Bu_3GeH sur le tétracyanoéthylène [11,12].

A l'appui de cette hypothèse, il faut signaler au cours de la réaction du triphénylgermane sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone initiée dans le toluène sous effet thermique à 323 K, l'observation par RPE à 240 K d'une espèce *o*-semiquinonique doublet ($g = 2.0040$ $a^{\text{H}} = 2.8$ G) [9]. Le radical observé a pu être identifié à l'intermédiaire **5b** ($\text{R} = \text{Ph}$) obtenu par ailleurs dans la photolyse de l'hexaphényldigermane en solution dans le toluène en présence de di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone (300 K) ainsi que dans l'oxydation de **2b** par KMnO_4 dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF}$ (300 K) [13].

La diffusion partielle d'intermédiaires réactionnels hors de la cage de solvant (ii) [12] facilite l'observation du radical **5b**. Elle peut également servir, par l'intermédiaire de H^\cdot , d'initiateur d'un processus d'addition radicalaire en chaîne selon l'éq. 6 [12]. Cependant l'inhibition très faible de la réaction 1 en présence de

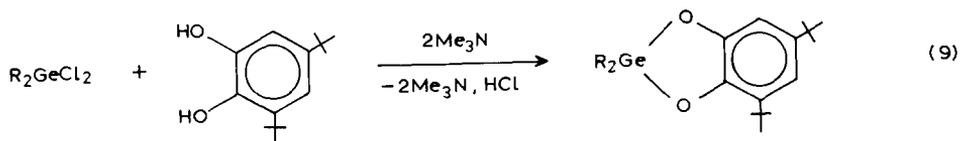
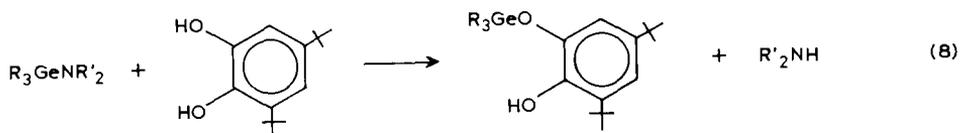


galvinoxyl (très actif dans ce genre de réaction lorsqu'il est utilisé en quantité non catalytique [1,2] montre que la participation de l'éq. 6 au processus réactionnel n'est certainement pas prépondérante.

Dans le cas des organohalogénohydrogermanes, la première étape de la réaction consiste, vraisemblablement, en une addition 1,4 avec formation d'*o*-organohalogénogermyl catéchols, mais ces derniers, instables à température ambiante, n'ont pu être isolés. Ils se décomposent spontanément en conduisant aux diorgano-2,2 (di-*t*-butyl-6,8) benzo-4,5 germa-2 dioxolannes-1,3 (**3**) (éq. 7).

La formation des dioxolannes **3** peut procéder selon les deux mécanismes indiqués dans le Schéma 2.

La réaction de symétrisation (Schéma 2(b)) ne peut être exclue étant donnée la facilité des réactions d'échange $\text{Ge-Cl}/\text{Ge-O}$ dans le cas des alcoxygermanes [2]. Elle apparaît cependant fortement défavorisée dans ce cas par la nature phénolique de l'oxygène [14]. Par contre, la réaction d'élimination (Schéma 2(a)) peut être établie sans ambiguïté d'une part à partir du dégagement d' HCl au cours de la réaction effectuée à l'atmosphère, et d'autre part, par le fait que dans ces dernières conditions, le taux de R_2GeCl_2 et de catéchol par rapport au dioxolane **3** diminue fortement comparativement à la même réaction effectuée en tube scellé.



la réaction n'est influencée nettement ni par les solvants polaires (THF, dioxanne, CH_3CN), ni par les initiateurs de réaction radicalaire (UV, AIBN). La participation minoritaire d'un mécanisme polaire ne peut être totalement écartée du fait de l'existence d'une faible polarité dans $\text{Ph}_2\text{ClGe}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. Nous pensons que cette addition polaire pourrait devenir plus importante dans le cas de PhCl_2GeH ou Cl_3GeH qui présentent un hydrogène à caractère acide plus marqué [1,2].

Les catéchols mono-*O*-germaniés et les germadioxolanes obtenus dans ce mémoire dans la réaction de ces hydrogermanes sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone ont pu être synthétisés par ailleurs par réaction de substitution à partir des dialkylamino- et halogéno-germanes correspondants (cf. éq. 8 et 9) [15]. Il faut signaler que les catéchols mono-*O*-germaniés sont toujours obtenus sous la forme isomère stériquement la moins encombrée.

Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV (Varian Aerograph 1400 SE 30); RMN (EM 360 A Varian); IR (Perkin-Elmer 457); RPE (Brucker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Brucker et d'un fréquence-mètre EIP). Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil Varian Mat 311 et Ribermag R1010 (impact électronique). Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service central de microanalyse du CNRS. Les irradiations UV ont été effectuées dans un appareillage en quartz à l'aide d'un réacteur photochimique Rayonet (λ 2537 Å).

Action de Et_3GeH sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone

Le triéthylgermane (0.32 g, 2 mmol) et la quinone (0.44 g, 2 mmol) en solution dans 2 cm^3 de C_6H_6 sont chauffés 2 h à 130 °C en tube scellé. On observe une décoloration totale de la solution. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite puis analysé par CPV, RMN et IR. On note la formation principale de: **2a** (61%), **3a** (34%) par rapport à Et_3GeH .

Action de Ph_3GeH sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone

Le triphénylgermane (0.30 g, 1 mmol) et la quinone (0.22 g, 1 mmol) en solution dans 2 cm^3 de C_6H_6 sont chauffés à 130 °C pendant 12 h en tube scellé. On observe

alors une décoloration totale de la solution. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite puis analysé par CPV, RMN et IR. On note la présence de Ph_3GeH résiduel (19%), **2b** (64%), et **3b** (12%) (par rapport à Ph_3GeH).

*Action de Et_2ClGeH sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone*

Le diéthylchlorogermane (0.17 g, 1 mmol) et la quinone (0.22 g, 1 mmol) en solution dans 1 cm^3 de C_6H_6 sont chauffés en tube scellé 12 h à 80 °C. Le mélange est concentré sous pression réduite puis analysé par CPV/masse, RMN et IR. On note la présence de Et_2ClGeH résiduel (13%) et la formation de: Et_2GeCl_2 (40%), **3a** (42%; M^+ 352; $M - \text{CH}_3$ 337) et **7** (38%; M^+ 222; $M - \text{CH}_3$ 207).

*Action de Ph_2ClGeH sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone*

Le diphenylchlorogermane (0.26 g, 1 mmol) et la quinone (0.22 g, 1 mmol) en solution dans 2.5 cm^3 de C_6H_6 sont chauffés en tube scellé 12 h à 60 °C. Le mélange est concentré sous pression réduite puis analysé par CPV, RMN et IR. On note la présence de Ph_2ClGeH résiduel (14%) et la formation de: Ph_2GeCl_2 (32%), **3b** (40%), et **7** (36%).

La même réaction est effectuée à partir de Ph_2ClGeH (1 g, 3.8 mmol) et de quinone (0.84 g, 3.8 mmol) dans 60 cm^3 de C_6H_6 au reflux. L'acide HCl formé au cours de la réaction est entraîné par distillation lente du solvant et caractérisé par NH_4OH en présence d'héliantine. Après addition et distillation de trois fois 30 cm^3 de C_6H_6 anhydre (16 h), l'analyse du mélange réactionnel montre la présence de: Ph_2ClGeH résiduel (41%), **3b** (46%), **7** (11%), **1** résiduelle (37%) et Ph_2GeCl_2 (4%).

*Action de Mes_2ClGeH sur la di-*t*-butyl-3,5 orthoquinone*

Le dimesitylchlorogermane (0.0347 g, 0.1 mmol) et la quinone (0.022 g, 0.1 mmol) en solution dans 1 cm^3 de C_6H_6 sont chauffés en tube scellé 12 h à 60 °C. Le mélange est concentré sous pression réduite puis analysé par CPV, RMN et IR. On note la présence de Mes_2ClGeH résiduel (38%), $\text{Mes}_2\text{GeCl}_2$ (9%), **3c** (52%), et **7** (11%).

O-Triéthylgermyl catéchol (2a)

A une solution de di-*t*-butyl-3,5 catéchol (1.07 g, 4.5 mmol) dans 5 cm^3 de C_6H_6 est ajoutée goutte à goutte une solution de $\text{Et}_3\text{GeNMe}_2$ (0.92 g, 4.5 mmol) dans 2 cm^3 de C_6H_6 . Après 1 h à 40 °C, le solvant est concentré sous pression partielle et le liquide visqueux obtenu distillé. 1.62 g de *O*-triéthylgermyl catéchol est ainsi obtenu (95%). Eb. 104 °C/3 $\times 10^{-3}$ mmHg; n_D^{20} 1.5010; IR $\nu(\text{OH})$ 3500 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.73 et 7.03 (d) ($J \sim 2$ Hz); $\delta(\text{Et})$ 0.92 (s), $\delta(\text{t-Bu})$ 1.33 et 1.60 (s); $\delta(\text{OH})$ 6.40 (s) ppm (C_6D_6). Masse: [M^+] $^m/e$: 382 ($M - \text{C}_2\text{H}_5$) 352 et (Et_3Ge^+) $^+$ 161. Analyse: Trouvé: C, 63.19; H, 9.44. $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Ge}$ calc.: C, 63.06; H, 9.46%.

Chauffée en tube scellé à 200 °C pendant 3 h, une solution de ce produit (0.05 g) dans 0.5 cm^3 de C_6D_6 subit une cyclisation-élimination avec formation de **3a** (8%).

O-Triphénylgermyl catéchol (2b)

Une solution de Ph_3GeCl (1.27 g, 3.7 mmol), de di-*t*-butyl catéchol (0.83 g, 3.7 mmol) et Et_3N (0.76 g, 7.5 mmol) dans 12 cm^3 de C_6H_6 est chauffée en tube scellé à 120 °C pendant 24 h. Après filtration du chlorhydrate Et_3N , HCl (0.49 g, 94%), la concentration du filtrat sous pression réduite conduit à un produit visqueux, qui

repris au pentane précipite en une poudre blanche isolée par filtration 1.07 g (52%) de **2b**: F 128–129 °C; IR $\nu(\text{OH})$ 3500 cm^{-1} ; RMN: $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ et $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.80–7.80 (m); $\delta(\text{t-Bu})$ 1.14 et 1.67 (s) ppm (C_6D_6). Masse: $[M^+]^+ m/e$: 526 ($M - \text{C}_6\text{H}_5$) 448 et $(\text{Ph}_3\text{Ge}^+)^+ 305$. Analyse: Trouvé: C, 72.84; H, 6.55. $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Ge}$ calc.: C, 73.20; H, 6.86%.

Chauffé en tube scellé à 220 °C pendant 4 h, une solution de ce produit (0.05 g) dans 0.5 cm^3 de C_6D_6 subit 21% de cyclisation-élimination en C_6H_6 et **3b**.

La synthèse des dialkyl-2,2 et diaryl-2,2 di-*t*-butyl-6,8 benzo-4,5 germa-2 di-oxolannes-1,3 (**3a**, **3b**, **3c**) est décrite dans la référence 15.

Bibliographie

- 1 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, New-York, 1971.
- 2 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Germanium in Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, part 10, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 3 J. Satgé et P. Rivière, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 71.
- 4 G.A. Razuvaev, V.A. Tsarjapkin, L.V. Gorbunova, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov et E.S. Klimov, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) 47.
- 5 G.A. Razuvaev, G.A. Abakumov, P.Ya. Bayshkin, V.A. Tsarjapkin et V.K. Cherkasov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1984) 2098 (Russ.), 1915 (Engl.).
- 6 G.A. Abakumov, E.N. Gladyshev, N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev, P.Ya. Bayushkin et V.A. Muraev, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) 327.
- 7 G. Neumann et W.P. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 277 et réf. citées.
- 8 D.D. Tanner, G.E. Diaz et A. Potter, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 2149.
- 9 A. Khapicheva, N.T. Berberova, E.S. Klimov et O.Yu. Okhlobistin, *Zh. Obshch. Khim.*, 55 (1985) 1533 (Russ.), 1362 (Engl.).
- 10 W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 160.
- 11 R.P. Klingler, K. Mochida et J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6626.
- 12 M. Chanon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1982) 197.
- 13 H. Bock et D. Jaculi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 305.
- 14 P. Rivière, G. Dousse et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 4 (1974) 281.
- 15 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 157.