

JOM 23364

Réactions de cycloaddition-1,4 de germylènes cycliques soufrés et oxygénés sur divers hétéro-1,3 butadiènes siliciés ou germaniés et la 3,5-di t-butylorthoquinone

Christian Laurent, Stéphane Mazières, Hélène Lavayssière,
Pierre Mazerolles et Gabriel Dousse

URA 477, Chimie des Composés Organiques du Germanium, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex (France)

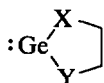
(Reçu le 20 octobre 1992; révisé 17 novembre 1992)

Abstract

Cycloaddition reactions of 1,2-dithiolane or 1,2-oxathiolanegermanediyls with 3,4-bis(methylene)sila- and germacycloalkanes are reported. Similarly, 3,5-di t-butylorthoquinone undergoes 1,4-cycloaddition with these heterocyclic germylenes. The reactivity of some new dimetalapentalenes with bromine or dichlorodicyanoquinone (DDQ) is also described.

1. Introduction

De nombreuses réactions de cycloaddition de germylènes sur divers types de diènes conjugués et d'hétérobutadiènes ont été étudiées [1–7]; plus récemment, Neumann *et al.* [8] ont étendu ce type de réaction au 1,3-di t-butyl-2,2-diméthyl-1,2,3,4-diazasilagermanediyle. Nous rapportons ici l'étude de la réactivité de germylènes cycliques oxygénés et soufrés:

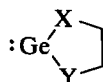


(1a: X = Y = S;
1b: X = S; Y = O)

vis-à-vis de nouveaux 1,3-butadiènes siliciés ou germaniés [9–12,20] et de la 3,5-di t-butylorthoquinone.

Contrairement au diméthylgermylène qui, par réaction sur les 1,3-diènes conduit à deux types de cycloadduits [2,3,5–7], nos germylènes **1a,1b** donnent exclusivement les cycloadduits-1,4. Ces réactions nous ont permis d'accéder de façon simple et avec de bons rendements à des structures polycycliques polymétallées difonctionnelles difficilement accessibles par d'autres voies.

L'étude de germylènes cycliques difonctionnels oxygénés, soufrés ou azotés du type:



a été développée dans notre laboratoire [15,16]. Ces germylènes **1a, 1b**, synthétisés par réaction d'échange entre le 2,2-diéthyl-2-germa-1,3-dithiolane ou -oxathiolane et $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ [15] se présentent sous la forme de solides jaune **1a** ou blanc **1b**, relativement stables à température ambiante et monomères en spectrométrie de masse. Les rendements quantitatifs obtenus lors de la réaction avec le diméthylbutadiène sont en faveur du caractère électrophile de ces espèces organiques du germanium [16].

2. Synthèse et réactivité des dérivés 4, 5, 7 et 9

La réactivité de l'iodure germaneux GeI_2 sur divers bis(méthylène)métallacyclopentanes ou hexanes **2, 3, 6** et **8** a été largement étudiée [9–11,20]. Une réactivité similaire des germylènes **1a, 1b** vis-à-vis de ces nouveaux hétérobutadiènes a été observée (réactions (1)–(3)).

Correspondence to: Dr. P. Mazerolles.

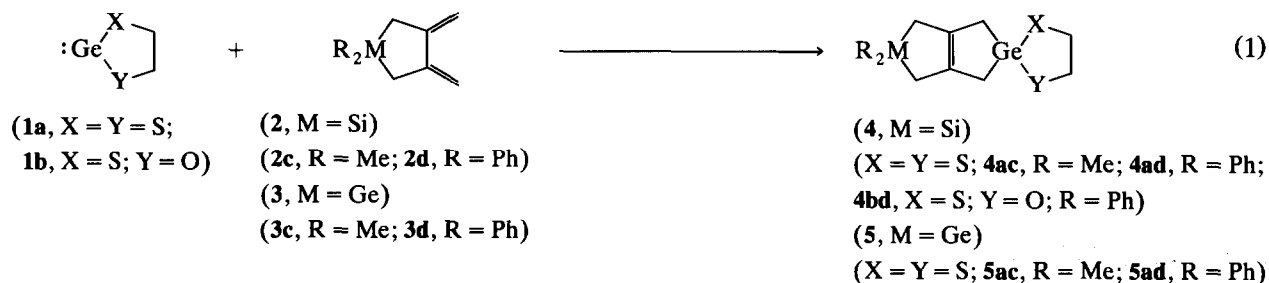
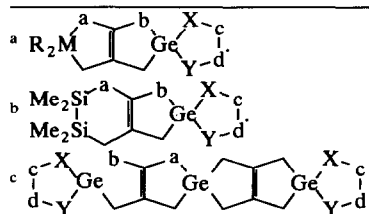
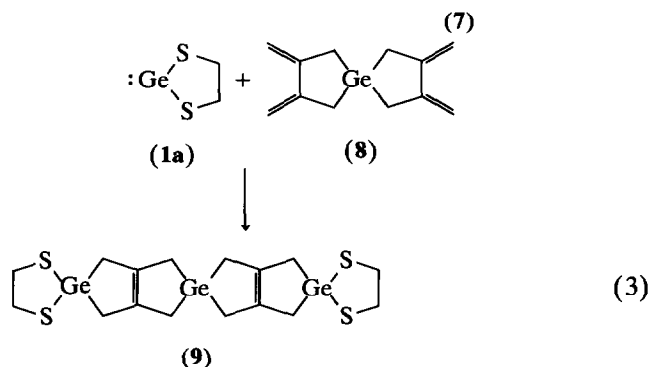
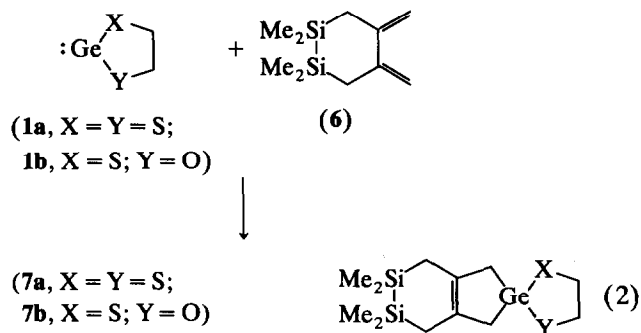


TABLEAU 1. Synthèse et caractérisation des cycloadduits

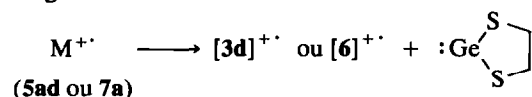
Produit obtenu	Conditions opératoires	Purification	Fp. (°C)	Rendement (%)	RMN δ (CDCl ₃)	Analyses (Trouvé (calc.) (%)) (spectrométrie de masse IE)	
						C	H
R = Me, 4ac ^a	45 min, 80°C (C ₆ H ₆)	non purifié lavage au pentane	70–73	74	Me ₂ Si = 0.159 (s) a = 1.326 (m) b = 2.036 (m) c = 3.09 (s)	40.01 (39.63)	5.96 (5.99)
R = Ph, 4ad ^a	45 min, 80°C (C ₆ H ₆)	Chromato sur colonne (C ₆ H ₆ /pentane, 1/1) sublimation	152–154	73	Ph ₂ Si = 7.41 (m) a = 1.92 (m) b = 2.14 (m) c = 3.11 (s)	56.36 (56.23)	5.20 (5.19)
R = Ph, 4bd ^a	24 h, 80°C (C ₆ H ₆)	sublimation	127–129	52	Ph ₂ Si = 7.41 (m) a,b = 1.97 (m) c = 2.99 (t) d = 3.99 (t) <i>J</i> _{cd} = 5.45 Hz	56.80 (58.43)	5.30 (5.39)
R = Me, 5ac ^a	3 h, 80°C (C ₆ H ₆)	non purifié lavage au pentane	74–76	86	Me ₂ Ge = 0.299 (s) a = 1.49 (m) b = 2.02 (m) c = 3.05 (s)	34.51 (34.52)	5.23 (5.18)
R = Ph, 5ad ^a	20 min, 80°C (C ₆ H ₆)	Chromato sur colonne (C ₆ H ₆ /pentane, 1/1) sublimation	148–149	92	a = 2.059 (m) b = 2.136 (m) c = 3.11 (s) Ph ₂ Ge = 7.40 (m)	50.94 (50.92)	4.69 (4.70)
R = Me, 7a ^b	1 h, 80°C (C ₆ H ₆)	sublimation	115	82	Me ₂ Si = 0.057 (s) a = 1.55 (m) b = 2.12 (m) c = 3.09 (s)	37.01 (39.9)	6.13 (6.7)
R = Me, 7b ^b	2 h, 80°C (C ₆ H ₆)	recristallisation dans pentane	Déc.	47	Me ₂ Si = -0.163 (s) a = 1.487 (m) b = 1.88 (m) c = 2.83 (t) d = 3.83 (t) <i>J</i> _{cd} = 5.6 Hz	(M ⁺ = 346)	
9 ^c	1 h, 80°C (C ₆ H ₆)	lavage au pentane	269	45	a = 1.742 (m) b = 2.078 (m) c = 3.09 (s)	34.59 (34.17)	4.27 (4.27)



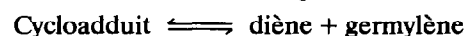
X = Y = S; c = d. X = O, Y = S; c = CH₂O, d = CH₂S.



Toutes ces réactions ont conduit aux dérivés attendus; les conditions opératoires et les rendements varient avec la nature du germylène employé (cf. Tableau 1). Les caractéristiques de RMN ^1H ainsi que les analyses sont données dans le Tableau 1. Il est à remarquer qu'aucune fréquence de vibration infrarouge $\nu(\text{C}=\text{C})$ de la double liaison n'est visible dans ce type de dérivé, en raison d'une certaine symétrie autour du système éthylénique. Parmi les dérivés 4–9 synthétisés et identifiés, 7a et 5ad ont aussi été caractérisés par spectrométrie de masse sous impact électronique. Ces deux dérivés présentent un mode de fragmentation commun:



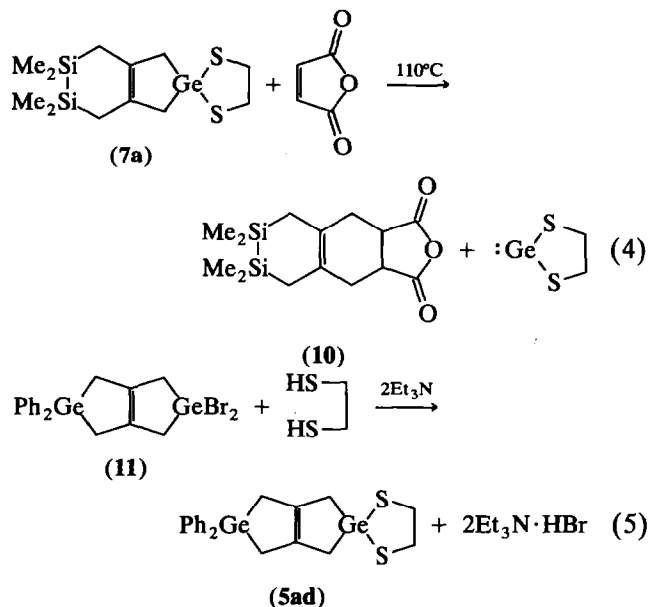
Etant donné qu'une corrélation entre le comportement d'une molécule sous effet thermique et le processus de fragmentation sous impact électronique a été établi [13,14], il nous a paru intéressant de mettre en évidence l'existence d'un équilibre:



Au cours de nos études sur les germylènes, nous avons déjà signalé une réaction de cycloréversion du même type [17]. La réaction (4) nous a permis effectivement de vérifier cette hypothèse.

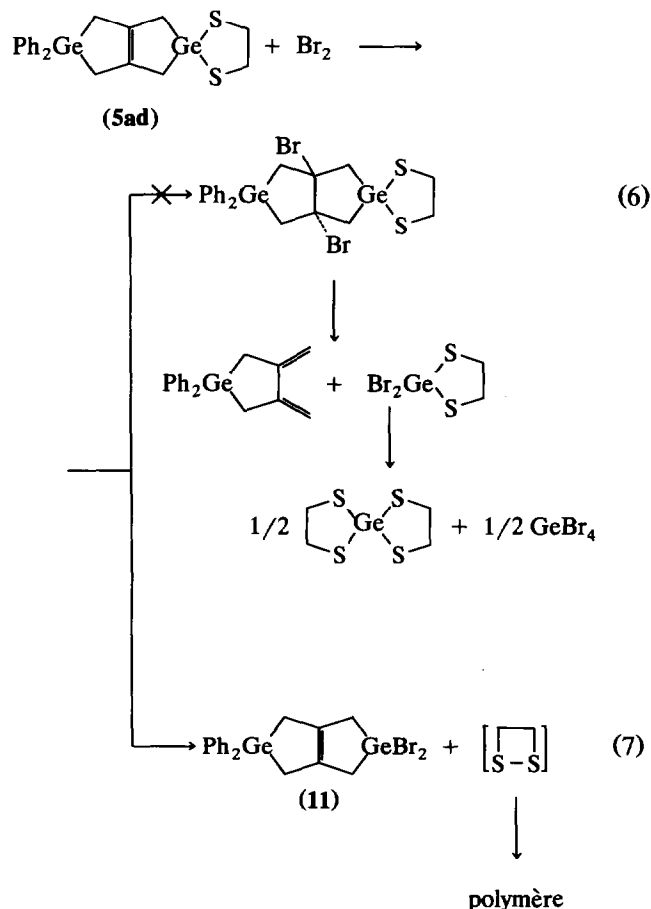
Le dérivé 10 a été identifié à partir d'un composé authentique synthétisé par action de l'anhydride maléique sur 6 [20].

Une réaction de recouplement (réaction (5)) a permis de confirmer la structure du dérivé spirannique 5ad.

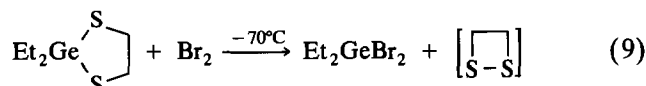


La réactivité de 5ad vis-à-vis du brome a également été envisagée. Cette molécule présente deux sites réactifs vis-à-vis de la molécule de brome: la double liaison C=C suivie éventuellement d'une double β -décomposition [18] (réaction (6)) et la liaison Ge-S (réaction (7)).

Les conditions opératoires (-78°C , milieu dilué) pouvaient laisser prévoir deux réactions concurrentes:

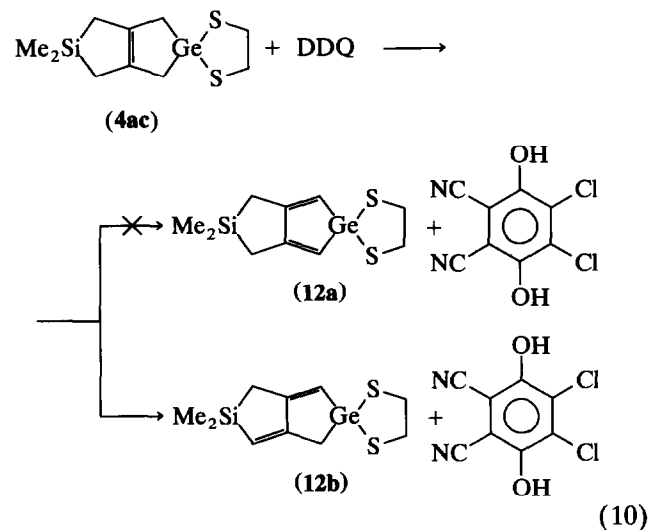


En fait seule la réaction (7), correspondant au clivage de la liaison Ge-S par le brome, a été observée conduisant au dérivé dibromé **11*** et au polymère du dithiétane. Par ailleurs, nous avons aussi vérifié (réaction (9)) que la liaison Ge-S pouvait facilement être scindée par le brome même à basse température:



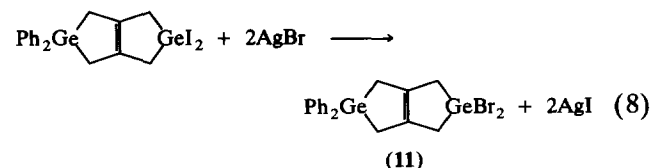
Le dithiétane formé transitoirement à côté de Et_2GeBr_2 évolue en polyéthylène disulfure (Fp. 134–136°C). Ce polymère correspond au dérivé d'oxydation du 1,2-éthanedithiol décrit par Stout ou Kobayashi [19].

La réaction de déshydrogénation du dérivé **4ac** par la DDQ (2,3-dichloro 5,6-dicyanoparabenzquinone) a été réalisée (réaction (10)).



En fait seul l'isomère "transoïde" **12b**, thermodynamiquement plus stable que le germole **12a** a été observé. Les conditions opératoires (réaction effectuée à température ambiante) rendent peu probables l'hypothèse d'une isomérisation de **12a** en **12b**. Le spectre de RMN ^1H et la position de la bande infrarouge $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1536 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison conjuguée trans [20] permet d'identifier le tétrahy-

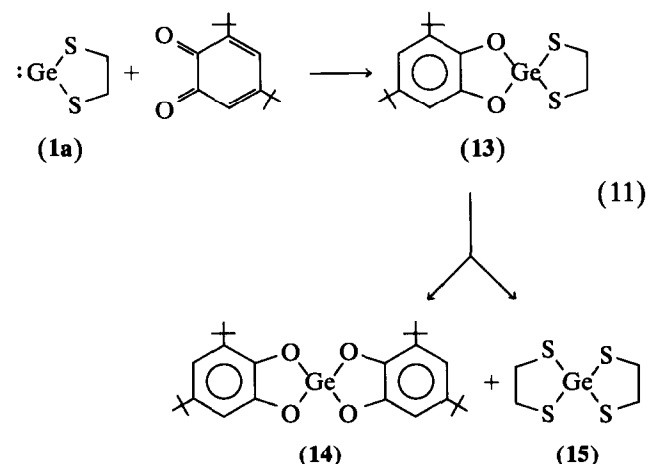
* Un échantillon authentique de dérivé **11** a été obtenu par réaction d'échange entre le di-iodohexahydro diphényldigermapentalène et le bromure d'argent:



dro-2,5 sila-germadithiolane **12b** comme produit majoritaire de la réaction (cf. Partie expérimentale).

3. Réactivité de **1a** vis-à-vis de la 3,5-di t-butylorthoquinone

Le dithiolane germanediyle **1a** réagit facilement à température ambiante sur la 3,5-di t-butylorthoquinone et conduit au dérivé **13** thermiquement peu stable. En effet le chauffage de **13** pendant 30 min à 70°C provoque 38% de symétrisation avec formation de **14** et de **15** (réaction (11)).



Le dérivé **13** a été isolé et caractérisé par RMN ^1H . **14** et **15** identifiés par comparaison avec les composés de référence décrits dans la littérature [15,21].

4. Partie expérimentale

Toutes nos réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide de techniques et méthodes d'analyse usuelles: chromatographie en phase vapeur Hewlett Packard 5890; RMN ^1H Bruker AC 80; spectrométrie de masse: Hewlett Packard 5989 (impact électronique à 70 eV); IR FT Perkin-Elmer série 1600.

4.1. Composés 2–9. Processus général

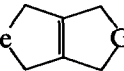
Un mélange équimoléculaire de germylène **1a** ou **1b** et de bis(méthylène)métallacyclopentanes ou -hexanes **2**, **3**, **6** ou **8** en solution dans du benzène fraîchement distillé, est maintenu sous agitation et porté au reflux du solvant. Le germylène étant insoluble dans le benzène, la réaction est terminée lorsque le milieu devient homogène.

4.2. 5ad: Réaction de recouplement

Dans un ballon de 100 ml sont mélangés 2 g (3.7 mmol) de **11**, 0.35 g (3.7 mmol) d'éthane dithiol et 10

ml de benzène fraîchement distillé. A ce mélange, sont ajoutés goutte à goutte et sous agitation 0.93 g (9.2 mmol) de triéthylamine en solution dans 5 ml de benzène. Le mélange réactionnel est porté au reflux du benzène pendant 2 h. Le chlorhydrate de triéthylamine est filtré et le solvant éliminé sous vide. Le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice, benzène/pentane 1/1 v/v), puis par sublimation. Rdt. 81%. (Données spectrales, cf. Tableau 1).

10. 0.5 g (1.39 mmol) de **7a** en solution dans 5 ml de benzène et 0.14 g (1.39 mmol) d'anhydride maléique sont placés en tube scellé et chauffés pendant 12 h à 110°C. Le solvant est éliminé sous vide et le mélange analysé par RMN ¹H. ¹H RMN (CDCl₃): 0.02 (s, 6H, Me₂Si); 0.0047 (s, 6H, Me₂Si); 1.44 (s large, 2H, CH₂Si); 2.44 (d, 2H, CH₂C=); 3.26 (m, 1H, CHCO).

11. Dans un ballon de 100 ml sont mélangés 3.93 g (6.2 mmol) de Ph₂Ge  GeI₂ [12] en solution dans du benzène et 5 g (1.33 mmol) de bromure d'argent. Le mélange est porté au reflux du benzène et maintenu sous agitation magnétique pendant 4 h. Après filtration de l'iodure d'argent formé, évaporation du solvant, 3.22 g de cristaux blancs **11** sont obtenus. Rdt. 97%, F. 150°C. ¹H RMN (CDCl₃): 2.12 (m, 4H, CH₂GePh); 2.64 (m, 4H, CH₂GeBr); 7.46 (m, 10H, C₆H₅). Analyse: Trouvé: C, 40.44; H, 3.36; Br, 29.67. Calc.: C, 40.09; H, 3.36; Br, 29.63%.

12b. 0.07 g (0.23 mmol) de **4ac** dissous dans 4 ml de dioxane sec est ajouté goutte à goutte et sous agitation à 0.1 g (0.44 mmol) de DDQ en solution dans 2 ml de dioxane. Dès le début de l'addition, le mélange réactionnel brunit. L'avancement de la réaction est contrôlé en chromatographie sur plaque (solvant: benzène/pentane 1/1 v/v). Après 24 h d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré sous vide. Rdt. 61%. ¹H RMN (CDCl₃): 0.178 (s, 6H, Me₂Si); 3.09 (s, 4H, CH₂S); 6.125 (m, 2H, =CH); 1.67 (m, 2H, CH₂Si); 2.2 (m, 2H, CH₂Ge).

13, 14 et 15. A 0.29 g (1.75 mmol) de **1a** en suspension dans 10 ml de benzène fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte 0.387 g (1.76 mmol) de 3,4-dit-butylorthoquinone en solution dans 5 ml de benzène. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est chauffé 30 min à 70°C. On récupère 0.17 g d'une poudre beige

14 (Rdt. 38%), Fp. 253–254°C [21]. ¹H RMN (DMSO-d₆/CDCl₃): 1.24 (s, 9H, ^tBu); 1.40 (s, 9H, ^tBu); 6.44 (m, 1H, CH); 6.6 (m, 1H, CH). Analyse: Trouvé: C, 37.25; H, 5.04. Calc.: C, 37.90; H, 5.11%. Après concentration du filtrat, 0.23 g d'une poudre grise composée de 62% de **13** et 38% de **15** est isolée. ¹H RMN (C₆D₆) **13**: 1.29 (s, 9H, ^tBu); 1.55 (s, 9H, ^tBu); 3.25 (s, 4H, CH₂S). **15**: 2.44 (s, 8H, CH₂S).

Bibliographie

- O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov et A. I. Ioffe, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1977) 181.
- J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 121.
- W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 311.
- P. P. Gaspar, K. L. Bobbitt, M. E. Lee, D. Lei, V. M. Maloney, H. D. Pae et M. Xiao, *IX Intern. Symp. Organosilicon Chem.* (1990) Abstract p. 9. K. L. Bobbitt, V. M. Maloney et P. P. Gaspar, *Organometallics*, sous presse.
- W. P. Neumann, E. Michels et J. Kocher, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 3783.
- E. C. L. Ma, K. Kobayashi, M. W. Barzilai et P. P. Gaspar, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C13.
- K. L. Bobbitt, V. M. Maloney et P. P. Gaspar, *Organometallics*, 10 (1991) 2772.
- G. Billeb, K. Bootz, W. P. Neumann et G. Steinhoff, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) 303.
- C. Laurent et P. Mazerolles, XIX^e groupe d'étude en chimie organométallique Paris (1991).
- P. Mazerolles et C. Laurent, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) 119.
- C. Laurent et P. Mazerolles, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 22 (1992) 1183.
- P. Mazerolles et C. Laurent, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 115.
- H. Bock et B. Solouki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 427 et références citées.
- H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton et G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 429.
- G. Dousse, *Thèse Toulouse* (1977).
- J. Satgé et G. Dousse, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) C26.
- H. Lavyssière, G. Dousse et J. Satgé, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, 107 (1988) 440.
- G. Manuel, P. Mazerolles, M. Lesbre et J. P. Pradel, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 147.
- E. I. Stout, B. S. Shasha et W. N. Doane, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 562. N. Kobayashi, A. Osawa et T. Fujisawa, *Polym. Lett.*, 11 (1973) 225.
- C. Laurent, *Thèse Toulouse* (1991).
- P. Riviere, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 157.