

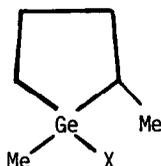
SYNTHESE DE DIMETHYL-1,2 GERMACYCLOPENTANES FONCTIONNELS

A ISOMERE GEOMETRIQUE PREFERENTIEL.

Jacques DUBAC , Pierre MAZEROLLES et Jacques CAVEZZAN

Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier, 118 route de
Narbonne, 31077 Toulouse-Cedex (France)

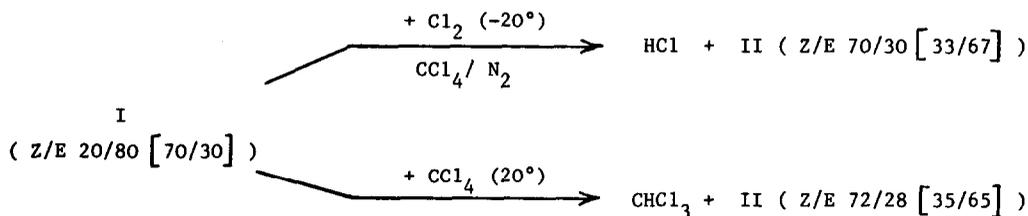
La stéréochimie d'une réaction au niveau de l'atome de silicium peut être abordée par l'analyse du rapport d'isomères géométriques dans les silacycloalcanes convenablement substitués⁽¹⁻⁷⁾. Les travaux dans la série du silacyclobutane ont mis en évidence l'influence rétentrice du cycle à 4 chaînons sur la stéréochimie des réactions $S_N-Si^{(1,2,4)}$, alors que les dérivés du silacyclopentane^(3,5,6) et du silacyclohexane⁽⁷⁾ ont un comportement analogue à celui des organosilanes acycliques. Nous avons envisagé d'étendre cette étude à la chimie organogermanique par la synthèse du diméthyl-1,2 germacyclopentane (I)⁽⁸⁾, et par celle des dérivés fonctionnels à liaison germanium-halogène, -oxygène, -soufre ou -azote présentant un isomère géométrique préférentiel, qui fait l'objet de ce travail.



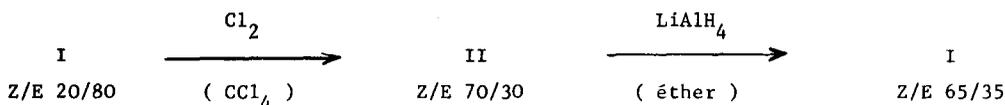
X = H (I), Cl (II), Br (III), OMe (IV), OEt (V), Ocyclo-Hex (VI),
OiPr (VII), SEt (VIII), NMe₂ (IX), NEt₂ (X).

A la lumière des résultats précédemment acquis en série organosilicique, nous proposons la synthèse des dérivés halogénés (X=Cl,Br) par des réactions stéréospécifiques à partir du diméthyl-1,2 germacyclopentane (I), et celle des autres dérivés fonctionnels (X=OR,NR₂,SR) par des réactions stéréosélectives mettant en jeu un diméthyl-1,2 halogéno-1 germacyclopentane et un alcool, un thiol ou une amine.

Parmi les agents de chloration connus des hydrogénogermanes⁽⁹⁾, nous avons utilisé le chlore, le tétrachlorure de carbone, le chlorure de sulfuryle et l'éther chlorométhyle, ce dernier en présence de AlCl₃. Les agents chlorants SO₂Cl₂ et ClCH₂OCH₃(AlCl₃) conduisent à des réactions faiblement stéréospécifiques, alors que le chlore, en solution dans CCl₄ à -20°, et CCl₄ lui-même à la température ambiante, donnent une réaction de substitution qui retient la configuration du germanium.



Le premier cycle de Walden en série organogermanique a été décrit à partir du (+)- α -naphtyl-phénylméthylgermane par Brook et Peddle⁽¹⁰⁾. Un cycle comparable mettant en jeu les isomères géométriques du diméthyl-1,2 germacyclopentane a été réalisé; il inverse aussi la configuration du germanium au cours de la réduction du chlorogermane II par LiAlH_4 :



La stéréochimie de ces réactions, en particulier l'inversion de la configuration du germanium lors de cette réduction, identique à la stéréochimie observée en série acyclique⁽¹⁰⁻¹³⁾, indiquerait que le cycle à 5 chaînons des germacyclopentanes n'introduit pas de facteur structural déterminant au cours des réactions au niveau de l'atome de germanium.

L'action du brome sur le germane I (Z/E 20/80) conduit à une épimérisation importante (III Z/E 55/45), même en opérant, comme pour l'action du chlore, sous courant d'azote afin d'éliminer l'halogénure d'hydrogène formé. Le bromoforme réagit sur I (Z/E 20/80) à la température ordinaire, mais le rapport d'isomères III-Z/E obtenu est le même que précédemment. Ce rapport semble être thermodynamique. Les halogénogermanes optiquement actifs se racémisent plus facilement que les halogénosilanes isologues^(12,14). Effectivement, nous avons observé, contrairement aux dérivés I , IV-X, une nette tendance à l'épimérisation pour les halogénures II et III.

La principale originalité dans la synthèse de ce type d'hétérocycle est de pouvoir envisager des réactions stéréosélectives, comme nous l'avons déjà décrit dans la série des silacycloalcanes à 4⁽¹⁾ et 5 chaînons^(3,6). L'alcoolyse, la thiolysse et l'aminolyse du diméthyl-1,2 bromo-1 germacyclopentane (III Z/E 55/45)⁽⁸⁾ conduisent à des dérivés constitués d'un mélange d'isomères géométriques où l'isomère E est préférentiel :

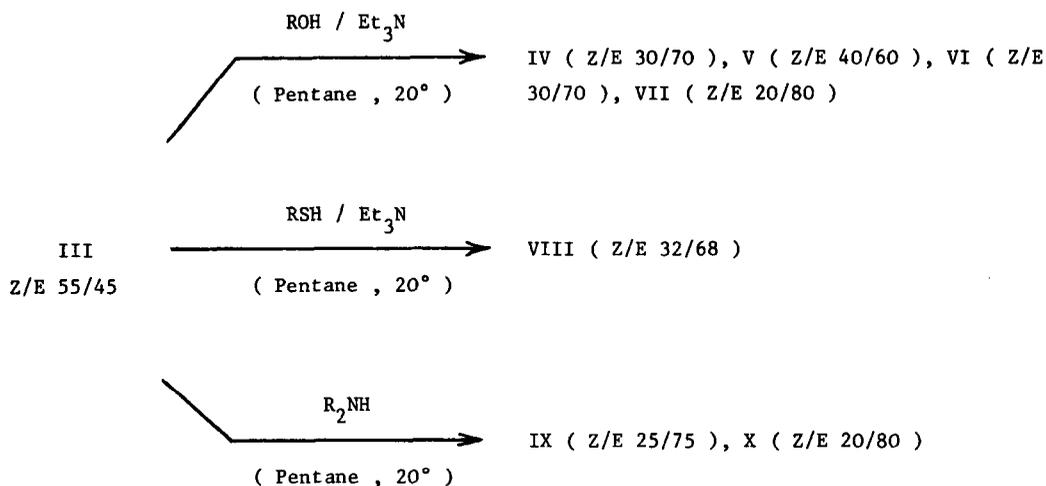


TABLEAU. Caractéristiques des nouveaux diméthyl-1,2 germacyclopentanes^(a).

Composé	Eb (°C/mm Hg)	R M N ^(b)		
		Noyau	Solvant	δ GeMe ^(c) (Z et E)
IV	78-82/50	¹ H	CDCl ₃	0,32 (Z) ; 0,30 (E)
		¹³ C	C ₆ D ₆	-3,1 (Z) ; -5,4 (E)
V	87-91/60	¹ H	CDCl ₃	0,33 (Z) ; 0,31 (E)
VI	128-132/15	¹ H	CDCl ₃	0,34 (Z) ; 0,32 (E)
VII	95-98/60	¹ H	CDCl ₃	0,33 (Z) ; 0,30 (E)
VIII	120-123/40	¹ H	C ₆ H ₆	0,43 (Z) ; 0,40 (E)
		¹³ C	C ₆ D ₆	-0,8 (Z) ; -3,6 (E)
IX	65-68/15	¹ H	CDCl ₃	0,33 (Z) ; 0,30 (E)
X	92-95/15	¹ H	CDCl ₃	0,33 (Z) ; 0,29 (E)
		¹³ C	C ₆ D ₆	-2,8 (Z) ; -5,7 (E)

(a) Pour les caractéristiques des composés I, II et III voir la référence (8) .

(b) Les déplacements chimiques, en unité δ (ppm) par rapport au TMS, ont été mesurés à 60 MHz (¹H) et 15,08 MHz (¹³C). Les spectres relatifs au ¹³C sont réalisés en découplage total.

(c) Les signaux GeMe (¹H) sont tous des singulets.

Une interprétation mécanistique de ces résultats sera abordée dans un mémoire ultérieur.

Analyse configurationnelle. Les dérivés germacyclopentaniques I à X présentent deux centres asymétriques, et existent sous la forme de deux couples d'isomères géométriques Z et E. Ces isomères sont nommés selon la méthode par règle séquentielle⁽¹⁵⁾. Les groupements méthyles Ge-Me et C-Me dans ces dérivés seront en *cis* dans l'isomère I-Z et en *trans* dans tous les autres isomères Z (II à X). Le dosage Z/E est effectué par CPV et (ou) RMN, comme dans les diméthyl-1,2 silacycloalcanes⁽¹⁻⁷⁾. L'analyse configurationnelle du composé I a déjà été abordée dans un travail antérieur par RMN (¹H et ¹³C)⁽⁸⁾. Nous avons établi les corrélations de configuration des nouveaux dérivés germacyclopentaniques par la même méthode (Tableau).

- (1) J.Dubac, P.Mazerolles et B.Serres, Tetrahedron Lett., 525 (1972); id., *ibid.*, 3495 (1972); id., Tetrahedron, 30, 749 (1974); id., *ibid.*, 30, 759 (1974).
- (2) B.G.McKinnie, N.S.Bhacca, F.K.Cartledge et J.Fayssoux, J. Amer. Chem. Soc., 96, 2637 et 6819 (1974); id., J. Org. Chem., 41, 1534 (1976).
- (3) F.K.Cartledge, J.M.Wolcott, J.Dubac, P.Mazerolles et P.Fagoaga, Tetrahedron Lett., 3593 (1975)
- (4) J.Dubac, P.Mazerolles et P.Fagoaga, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Sér.C, 253, 282 (1976); id., J. Organometal. Chem., 139, 271 (1977).
- (5) J.Dubac, P.Mazerolles et M.Joly, J. Organometal. Chem., 128, C18 (1977); id., *ibid.*, 128, C21 (1977); id., *ibid.*, sous presse (1978).
- (6) J.Dubac, P.Mazerolles, M.Joly, F.K.Cartledge et J.M.Wolcott, J. Organometal. Chem., sous presse (1978).
- (7) H.Sakurai et M.Murakami, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5080 (1972); id., Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3185 (1976).
- (8) J.Dubac, P.Mazerolles, M.Joly et F.Piau, J. Organometal. Chem., 127, C69 (1977).
- (9) M.Lesbre, P.Mazerolles et J.Satgé, The Organic Compounds of Germanium, J. Wiley, London(1971)
- (10) A.G.Brook et G.J.D.Peddle, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2338 (1963).
- (11) C.Eaborn, P.Simpson et I.D.Varna, J. Chem. Soc. A, 1133 (1966).
- (12) F.Carré, Thèse, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, C.N.R.S. n°AO 8027(1973).
- (13) C.Eaborn, R.E.E.Hill et P.Simpson, J. Organometal. Chem., 37, 251 (1972).
- (14) F.H.Carré, R.J.P.Corriu et R.B.Thomassin, Chem. Commun., 560 (1968); F.Carré, R.Corriu et M.Léard, J. Organometal. Chem., 24, 101 (1970).
- (15) R.S.Cahn, C.Ingold et V.Prelog, Angew. Chem. Int. Ed., 5, 385 (1966).

(Received in France 10 May 1978; received in UK for publication 30 June 1978)