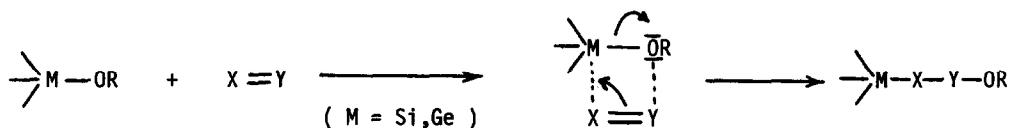


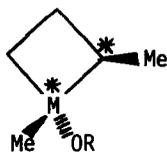
MECANISME ET STEREOCHIMIE DES REACTIONS D'ALCOXYSILANES, D'ALCOXY- ET DE THIOGERMANES
 SUR DIVERS REACTIFS INSATURES

J. DUBAC[†], G. DOUSSE^{††}, J. BARRAU^{††}, J. CAVEZZAN[†], J. SATGÉ^{††} et P. MAZEROLLES[†]
 (Laboratoires des Organométalliques[†] et de Chimie des Organominéraux^{††}, GRECO-FLOS du
 C.N.R.S., Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse France)

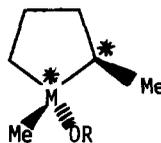
La réactivité des liaisons Si-O et Ge-O vis à vis de réactifs dipolaires insaturés a été largement étudiée^(1-9,20). La réaction peut être considérée comme une addition du composé alcoylé sur la liaison multiple X = Y, ou comme une substitution au niveau de l'hétéroatome M. Divers critères de réactivité^(3,8), et la stéréospécificité de la réaction du chloral avec un oxagermacyclopentane^(9,p.136), ont permis à plusieurs d'entre nous de proposer un mécanisme faisant intervenir un état de transition à 4 centres :



Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la stéréochimie de la réaction au niveau de l'atome M, le mécanisme concerté proposé devant aboutir à une rétention de la configuration de cet atome. Deux types de composés peuvent théoriquement être utilisés, les arylsilanes ou germanes alcoylés optiquement actifs⁽¹⁰⁻¹²⁾, ou les dérivés cycliques à isomère géométrique préférentiel (A , B) :



(A)
 Isomère E
 M = Si⁽¹³⁾



(B)
 Isomère E
 M = Si, Ge⁽¹⁴⁻¹⁷⁾

La réactivité des arylsilanes alcoylés vis à vis du chloral étant assez faible⁽¹²⁾, notre choix s'est porté sur les composés A et B. Les travaux antérieurs dans ce domaine montrent que les sila- ou germacyclopentanes (B) n'introduisent pas de facteur structural au cours des réactions de substitution au niveau de l'atome M^(14,15,17,18,23a), et qu'ils mettent en jeu aussi bien l'inversion que la rétention de configuration au niveau de l'hétéroatome. Il n'en est pas de même pour les silacyclobutanes (A) qui ont une influence rétentrice sur la stéréochimie des réactions S_N-Si^(19,21). Notre étude fera par conséquent largement appel aux dérivés du type (B).

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-après. Les réactions sont

effectuées sur des mélanges équimoléculaires de dérivé organométallique et de réactif insaturé. Le produit d'addition est identifié d'après son spectre de RMN, par comparaison avec les données d'autres adduits du même type déjà préparés au Laboratoire^(1-3,8,9,20). Les composés I, II et VI nécessitent pour réagir un chauffage prolongé en tube scellé vers 150°. Les autres composés III, IV et V, plus réactifs sont traités directement dans le tube d'analyse par RMN à température ambiante. Le chloral et l'hexafluoroacétone réagissent rapidement sur les composés III et IV, l'acétaldéhyde uniquement en présence de catalyseur (H_2PtCl_6 dans le THF)^(3,9,20). Les isocyanates réagissent par l'intermédiaire de la liaison $C = N$, et le diphenylcétène par la liaison $C = C$ ⁽²⁰⁾.

Dans tous les cas on observe une réaction hautement stéréospécifique, qui fait intervenir la rétention de la configuration du silicium ou du germanium. L'analyse stéréochimique d'un processus réactionnel à partir d'isomères géométriques demande la réalisation des réactions sur les deux types de mélanges $Z \rangle E$ et $Z \langle E$ ^(15,18,23a), mais seuls les mélanges $Z \langle E$ (I à VI) ont été à ce jour isolés^(15,17,23b). Toutefois, la haute stéréospécificité observée d'une part lors des réactions effectuées sur les deux composés III et IV à partir des mêmes réactifs, d'autre part lors des réactions du même germacyclopentane avec des réactifs différents, montrent que les rapports Z/E dans les adduits ne sont pas dus à un équilibre thermodynamique, mais sont le fait du processus stéréochimique lui-même.

Il faut souligner que les réactions S_N-Si (ou Ge) sont stéréospécifiques et procèdent en général, au niveau de l'hétéroatome, par rétention de configuration pour les liaisons $M-O$ ^(10,11,17b,24), et inversion de configuration pour les liaisons $M-S$ ^(11a,17b,25,26) ($M = Si, Ge$). De sorte que les résultats obtenus avec les thiogermanes V, VI et l'hexafluoroacétone, qui donnent les adduits XIX et XX avec rétention de la configuration du germanium, et non avec inversion, sont très probants du mécanisme avancé pour ce type de réaction. La faible réactivité de la liaison Ge-S, par rapport à la liaison Ge-O, vis à vis des réactifs insaturés⁽²⁰⁾ ne permet pas de généraliser cette étude comme avec les alcoxygermanes III et IV.

En conclusion, le mécanisme de transfert cyclique, qui serait proche du synchronisme, proposé pour expliquer les résultats antérieurs est confirmé par cette étude stéréochimique.

Analyse configurationnelle. Elle est réalisée d'après les positions relatives des signaux de RMN (1H et ^{13}C) des groupements M-Me dans les deux couples de stéréoisomères Z et E^(13-19,21,23). Toutefois, les adduits XIII et XVII ont des positions $\delta_{Ge-Me} (^1H)$ Z et E inverses par rapport aux signaux $Ge-Me (^{13}C)$. Il est clair que le glissement chimique $\Delta\delta_{M-Me}$ (Z et E) est dû exclusivement à la position relative cis ou trans du groupe C-Me sauf lorsque, pour des causes stériques ou électroniques (un effet mésomère $Ph-\overset{N}{C}=O$ peut rigidifier les structures XIII et XVII), le groupement fonctionnel lié à l'hétéroatome influe différemment sur le groupe M-Me dans les isomères Z et E. Ces effets sont peu perceptibles sur le fort glissement chimique des signaux $M-Me (^{13}C)$ par suite de la position vicinale du groupe C-Me, comme dans les dérivés du diméthyl-1,2 cyclopentane⁽²⁷⁾. Une corrélation par voie chimique confirme cette analyse : XIII et XVII traités par $EtMgBr$ (Et_2O), qui alkyle les amino-germacyclopentanes avec rétention de la configuration du germanium^(17b), conduisent au diméthyl-1,2 éthyl-1 germacyclopentane⁽¹⁷⁾ présentant un rapport d'isomères Z/E respectivement égal à 30/70 et 25/75.

Tableau . Réactions et données spectrométriques de RMN des adduits^(a)

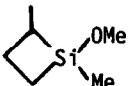
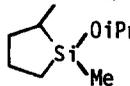
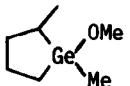
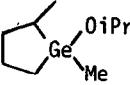
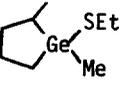
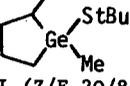
Composé de départ	Réactif	Produit d'addition	Solvant	R . M . N ^(b)		Z / E ^{(c)(d)}
				M-Me(Z)	M-Me(E)	
 I (Z/E 22/78)	Cl ₃ CCHO	$c-C_4H_8Si \begin{matrix} \diagup OCH(CCl_3)OMe \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (VII)	CCl ₄	0,42	0,35	25/75
	(CF ₃) ₂ CO	$c-C_4H_8Si \begin{matrix} \diagup OC(CF_3)_2OMe \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (VIII)	CCl ₄	0,43	0,37	25/75
 II (Z/E 10/90)	Cl ₃ CCHO	$c-C_5H_{10}Si \begin{matrix} \diagup OCH(CCl_3)OiPr \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (IX)	CCl ₄	0,17	0,12	30/70
 III (Z/E 30/70)	MeCHO (H ₂ PtCl ₆)	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OCH(Me)OMe \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (X)	CCl ₄	0,48	0,46	32/68
	Cl ₃ CCHO	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OCH(CCl_3)OMe \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XI)	C ₆ D ₆ C ₆ D ₆	0,53 (-0,54)	0,49 (-3,18)	30/70
	(CF ₃) ₂ CO	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OC(CF_3)_2OMe \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XII)	C ₆ D ₆	0,54	0,52	30/70
	PhN=C=O	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup N(Ph)COOMe \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XIII)	CCl ₄ C ₆ D ₆ C ₆ D ₆	0,51 (-0,48)	0,55 0,20 (-3,48)	30/70
	MeN=C=O	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup N(Me)COOMe \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XIV)	CCl ₄	0,52	0,43	32/68
	Ph ₂ C=C=O	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup C(Ph_2)COOMe \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XV)	CCl ₄	0,50	0,40	34/66
 IV (Z/E 20/80)	Cl ₃ CCHO	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OCH(CCl_3)OiPr \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XVI)	C ₆ D ₆	0,56	0,49	20/80
	PhN=C=O	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup N(Ph)COOiPr \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XVII)	C ₆ D ₆ C ₆ D ₆	0,60 (0,0)	0,63 (-3,0)	22/78
	(CF ₃) ₂ CO	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OC(CF_3)_2OiPr \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XVIII)	CDCl ₃ + CCl ₄	0,68	0,62	20/80
 V (Z/E 32/68)	(CF ₃) ₂ CO	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OC(CF_3)_2SEt \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XIX)	C ₆ D ₆	0,60	0,53	40/60
 VI (Z/E 20/80)	(CF ₃) ₂ CO	$c-C_5H_{10}Ge \begin{matrix} \diagup OC(CF_3)_2StBu \\ \diagdown Me \end{matrix}$ (XX)	C ₆ D ₆	0,47	0,42	22/78

Tableau (Suite). (a) Synthèse et données spectrométriques de RMN des composés I à VI voir réf. (13-15,17); (b) δ ^1H et ^{13}C (entre parenthèses) relatifs au TMS ; (c) Dans les isomères I à XX - E les groupes M-Me et C-Me sont en cis⁽²²⁾ ; (d) Les produits issus des aldéhydes ont un centre asymétrique supplémentaire qui n'a pas d'influence sur les signaux M-Me Z et E.

R E F E R E N C E S

- 1 M.Lesbre, P.Mazerolles et J.Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, J.Wiley, London (1971)
- 2 M.Massol, J.Barrau et J.Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **25**, 81 (1970)
- 3 G.Dousse et J.Satgé, *Rec. Trav. Chim.*, **90**, 221 (1971)
- 4 I.F.Lutsenko, Yu.I.Baukov et G.S.Burlachenko, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 496 (1966)
- 5 Yu.I.Baukov, G.S.Burlachenko, A.S.Kostyuk et I.F.Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 467 (1969)
- 6 Y.Ishii, K.Itoh, A.Nahumura et S.Sakai, *Chem. Commun.*, 224 (1967)
- 7 W.R.Cullen et G.E.Styan, *Inorg. Chem.*, **4**, 1437 (1965)
- 8 J.Barrau, M.Massol, D.Mesnard et J.Satgé, *Rec. Trav. Chim.*, **92**, 321 (1973)
- 9 J.Barrau, Thèse, Université P.Sabatier (n° 576), Toulouse (1973)
- 10 L.H.Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, Mc Graw Hill, New York (1965)
- 11 (a) C.Eaborn, R.E.E.Hill et P.Simpson, *J. Organometal. Chem.*, **37**, 251 (1972); (b) F.Carré et R.Corriu, *ibid.*, **65**, 343 (1974)
- 12 R.J.P.Corriu, A.Kpton, J.Barrau et J.Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **114**, 21 (1976)
- 13 (a) J.Dubac, P.Mazerolles et B.Serres, *Tetrahedron Letters*, 525 (1972); (b) *id.*, *Tetrahedron*, **30**, 749 (1974)
- 14 F.K.Cartledge, J.M.Wolcott, J.Dubac, P.Mazerolles et P.Fagoaga, *Tetrahedron Letters*, 3593 (1975)
- 15 J.Dubac, P.Mazerolles, M.Joly, F.K.Cartledge et J.M.Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, **154**, 187 et 203 (1978)
- 16 J.Dubac, P.Mazerolles, M.Joly et F.Piau, *J. Organometal. Chem.*, **127**, C 69 (1977)
- 17 (a) J.Dubac, P.Mazerolles et J.Cavezzan, *Tetrahedron Letters*, sous presse ; (b) *id.*, *J. Organometal. Chem.*, Travaux soumis à publication.
- 18 J.Dubac, P.Mazerolles et M.Joly, *J. Organometal. Chem.*, sous presse
- 19 J.Dubac, P.Mazerolles et P.Fagoaga, *J. Organometal. Chem.*, **139**, 271 (1977)
- 20 G.Dousse, Thèse, Université P.Sabatier (n° 786), Toulouse (1977), et réf. citées
- 21 (a) B.G.Mc Kinnie, N.S.Bhacca, F.K.Cartledge et J.Fayssoux, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2637 et 6819 (1974) ; (b) *id.*, *J. Org. Chem.*, **41**, 1534 (1976)
- 22 R.S.Cahn, C.Ingold et V.Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5**, 385 (1966)
- 23 (a) J.Dubac, P.Mazerolles et M.Joly, *J. Organometal. Chem.*, **128**, C 18 (1977) ; (b) *id.*, *ibid.*, **128**, C 21 (1977)
- 24 R.J.P.Corriu et G.F.Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, **67**, 243 (1974)
- 25 L.H.Sommer et J.Mc Lick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5806 (1967)
- 26 R.J.P.Corriu, J.M.Fernandez et C.Guérin, *J. Organometal. Chem.*, **152**, 25 (1978)
- 27 (a) M.Christl, H.J.Reich et J.D.Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3463 (1971) ; (b) J.B. Stothers et C.Tan, *Can. J. Chem.*, **52**, 308 (1974)

(Received in France 27 June 1978)