

LE REARRANGEMENT DE CLAISEN EN SERIES SILICIEE ET GERMANIEE: SILAETHYLENE ET GERMAETHYLENE

G. BERTRAND, P. MAZEROLLES* et J. ANCELLE

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France

(Received in France 13 October 1980)

Résumé—La thermolyse des isologues siliciés et germaniés des éthers allyliques de phénol est décrite. Le passage par des intermédiaires à métal π -lié ne constitue pas un obstacle à une transposition de type Claisen aromatique. Par contre, on n'observe pas de réaction de type para-Claisen lorsque les deux positions ortho de l'aromatique sont substituées. Les résultats obtenus indiquent que, dans ce cas, une réaction radicalaire se substitue à la réaction de Cope. La réaction de Claisen conduit à de nouveaux oxamétallacyclohexanes par piégeage intramoléculaire des doubles liaisons métal-carbone, alors que le processus radicalaire permet d'accéder à des oxamétallacycloheptanes originaux.

Abstract—Thermolysis of silicon and germanium isologues of allyl aryl ethers via transient metal π -bonded intermediates leads to aromatic Claisen-type rearrangement. Para-Claisen type reaction is not observed when the aromatic ring is ortho-disubstituted. In that case the Cope rearrangement is replaced by a radical process. The Claisen rearrangement leads to new oxamétallacyclohexanes by intramolecular trapping of the metal-carbon double-bond, when the homolytic process gives rise to new oxamétallacycloheptanes.

Pendant ces dix dernières années la synthèse et la réactivité d'entités à silicium π -lié est devenu l'un des domaines les plus étudiés de la chimie organométallique du groupe IVB.¹ Cependant, si les méthodes permettant d'accéder aux silaéthylènes sont nombreuses,² il n'en est pas de même des germaéthylènes.^{3,4}

Dans ce mémoire, nous allons décrire la thermolyse des aryloxy-vinyl silanes et germanes qui constitue une nouvelle voie d'accès à des intermédiaires à double liaison silicium-carbone⁵ et germanium-carbone.

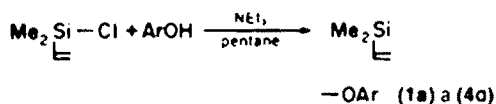
En série carbonée, la thermolyse des éthers allyliques des phénols conduit à deux principaux types de produits de réarrangement, suivant la nature des groupements R et R' portés par le noyau aromatique.⁷

Avec R=H, on observe la formation de l'ortho-allyl phénol (transposition de Claisen). Lorsque les deux positions ortho sont substituées, on obtient le para-allyl phénol (transposition de Claisen suivie d'un réarrangement de Cope).

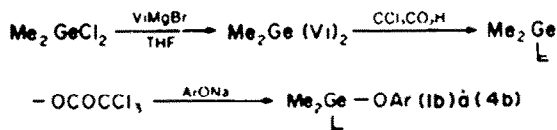
Quelle que soit la nature de R et de R', les mécanismes mis en jeu impliquent le passage par la diénone. Cette première étape s'accompagne de l'inversion structurale du groupement allyle. Le carbone sp² en α de l'oxygène dans le dérivé di départ devient le carbone terminal sp² dans l'intermédiaire.

Nous avons donc synthétisé des isologues siliciés et germaniés de ces éthers, les aryloxyvinyl diméthylsilanes et germanes (1) à (4), et étudié leur comportement en thermolyse en tube scellé.

Les composés siliciés (1a) à (4a) sont obtenus en une seule étape à partir de produits commerciaux:



Pour accéder aux isologues germaniés (1b) à (4b), nous avons utilisé la séquence réactionnelle suivante:



Les résultats des réactions de thermolyse des composés (1) à (4) sont consignés dans le Tableau I.

Thermolyse des phénoxyvinyl diméthylsilane (1a) et germane (1b)

La formation des oxa-1 benzo-5,6 sila-2 et germa-2 cyclohexanes (5a) et (5b) peut être aisément rationalisée par le mécanisme de la transposition de Claisen, suivie du piégeage intramoléculaire de la double liaison métal-carbone ainsi formée (Fig. 1).

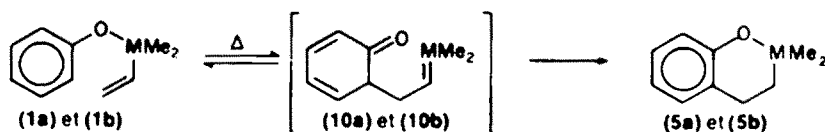
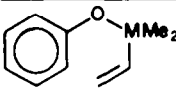
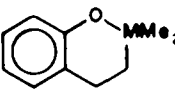
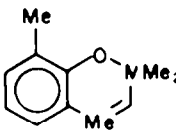
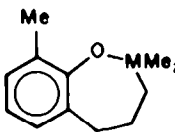
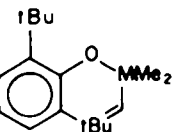
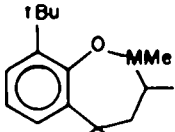
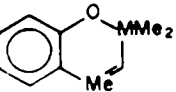
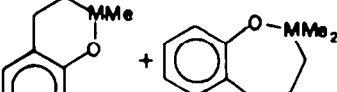


Fig. 1.

Tableau I. Conditions de thermolyse et rendements en oxamétallacycloalcanes

Composés de départ	T°		Durée (h)		Produits	Rdt(%)	
	M=Si	M=Ge	M=Si	M=Ge		M=Si	M=Ge
 (1a) et (1b)	320	290	72	17	 (5a) et (5b)	37	31
 (2a) et (2b)	350	235	16	16	 (6a) et (6b)	15	25
 (3a)	300		72		 (7a)	30	
 (4a) et (4b)	320	260	72	17	 (8a) et (8b) (9a) et (9b)	33	18

indice a: silicium
 indice b: germanium

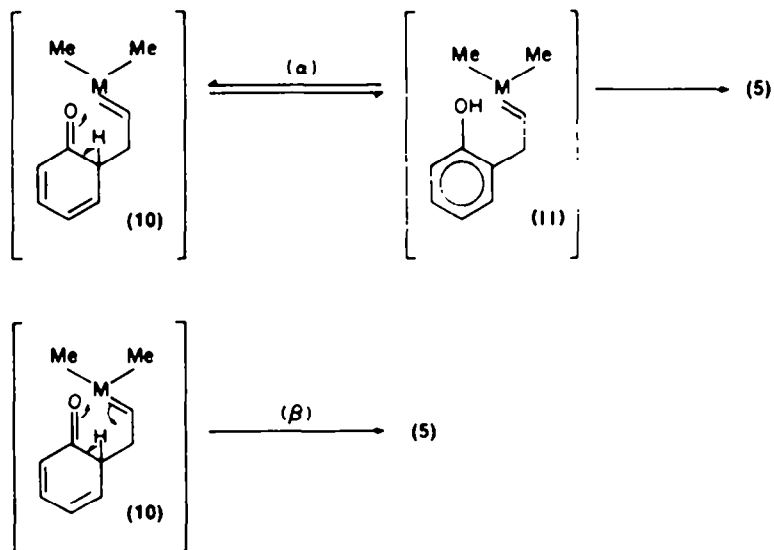


Fig. 2.

L'intermédiaire silaéthylénique (10a) peut conduire à (5a) selon deux voies (α) et (β) conformément aux travaux de Sommer *et al.* concernant l'addition de cétones énolisables sur le diméthylsilaéthylène (Fig. 2).^{8,9} La voie (α) implique une énolisation de la diénone suivie de l'addition du groupement hydroxyle sur le

silaéthylène polarisé $\overset{\delta+}{\text{Si}}=\overset{\delta-}{\text{C}}$. Le chemin (β) fait intervenir une réaction d'ène-synthèse qui conduit au produit (5a) en une seule étape.

Dans le cas du composé germanié, il semble que la voie (α) soit la seule possible. En effet, nos essais de

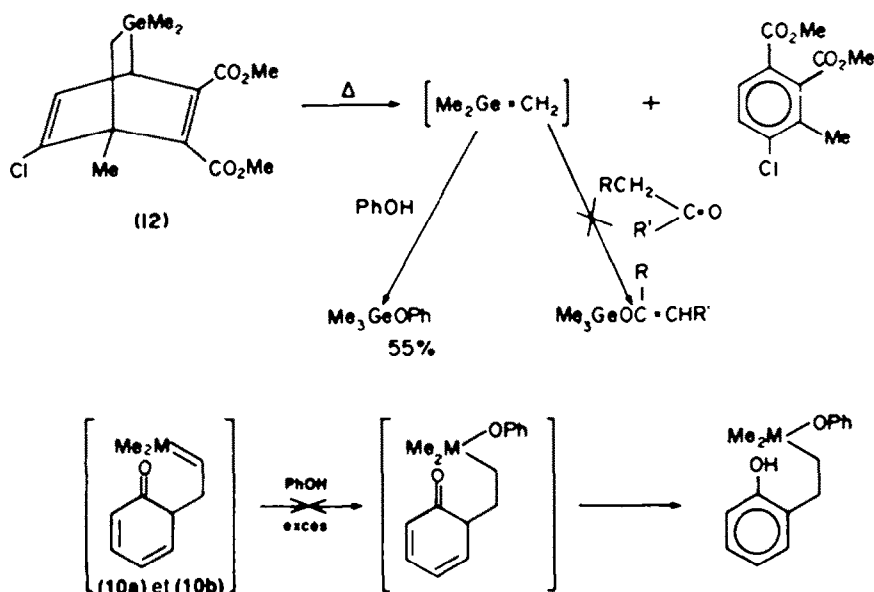


Fig. 3.

piégeage d'une double liaison germanium-carbone, générée par thermolyse de (12),³ par des cétones énoliables se sont toujours soldés par des échecs, tandis que le phénol s'est avéré être un excellent agent de piégeage.

Il n'a pas été possible d'effectuer le piégeage intermoléculaire des doubles liaisons silicium-carbone et germanium-carbone de (10a) et (10b), même en utilisant un grand excès de phénol (Fig. 3).

Ce résultat indiquerait que le piégeage intramoléculaire est très favorisé du fait d'un état de transition pseudo-cyclique.

Il faut également remarquer que la température nécessaire au réarrangement (1) → (5) est plus élevée en série siliciée (320°) qu'en série germaniée (290°). Ce fait expérimental s'accorde tout à fait avec le mécanisme proposé. La première étape, qui est sans nul doute l'étape lente, correspond à la rupture de la liaison métal-

oxygène dont l'énergie est la plus élevée dans le cas du silicium.

De plus, des quantités catalytiques de phénol accélèrent considérablement la réaction. Ce fait expérimental est typique de la transposition de Claisen.¹⁰

Thermolyse des xylénoxyvinylidiméthylsilane (2a) et germane (2b)

La thermolyse des composés organométalliques (2a) et (2b) est très différente de celle des isologues carbonés; en effet, elle ne conduit pas aux parahydroxyphénylvinylidiméthylsilane (13a) et germane (13b), qui seraient issus d'une transposition de type para-Claisen, mais aux oxa-1 benzo-6,7 métalla-2 cycloheptanes (6a) et (6b).

Pour rendre compte de la nature cyclique de ces produits, nous proposons un processus homolytique avec formation intermédiaire d'un radical benzyle (14) (Fig. 4).

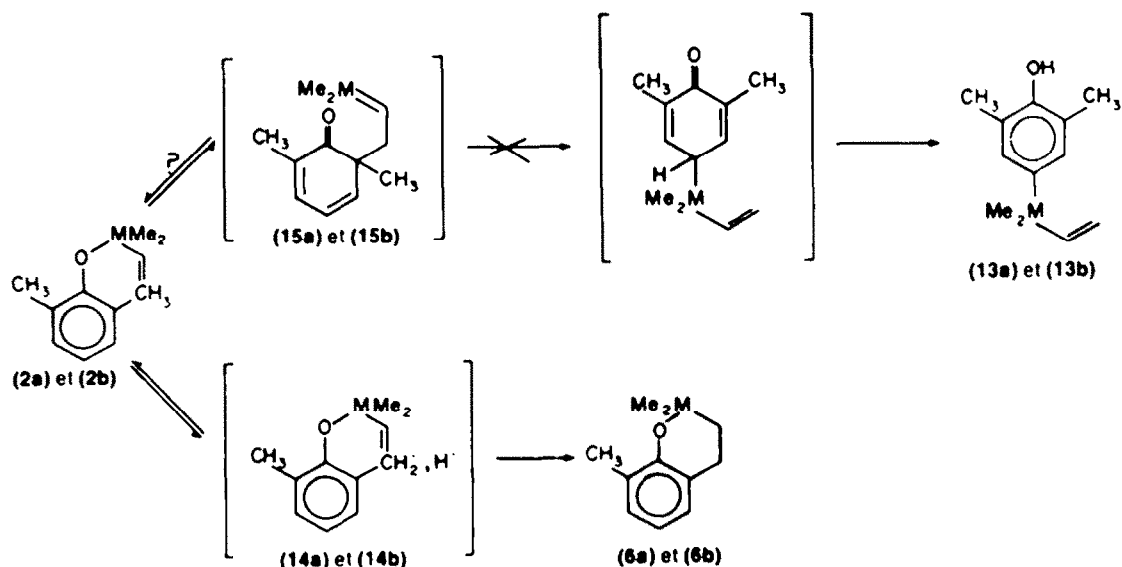


Fig. 4.

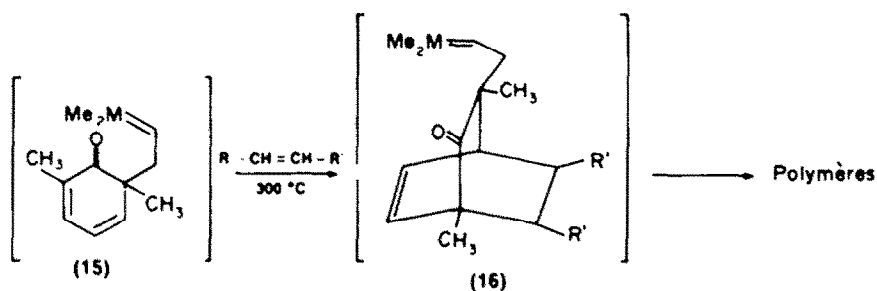


Fig. 5.

On ne peut cependant pas exclure un équilibre entre les produits (2) et la diénone correspondante (15). Nous avons tenté de piéger cet intermédiaire (15) par une réaction de Diels-Alder. L'anhydride maléique est le réactif couramment utilisé en chimie du carbone pour piéger ce type de diénone.¹¹ En série siliciée, les diéno-philés éthyléniques ne conviennent pas car ils conduiraient à une réaction de polymérisation de l'adduit obtenu (16), du fait de la présence d'un métal π -lié (Fig. 5).

Nous avons mis en oeuvre un diénoophile acétylénique, mais sans toutefois pouvoir caractériser l'aromatique (18) qui résulterait de la décomposition thermique de l'adduit (17) selon:

siliciée. Nous pensons que ce résultat est dû à une désactivation de la double liaison carbone-carbone en α du silicium par conjugaison $p\pi-d\pi$. L'addition radicalaire serait alors plus difficile et l'équilibre (2a) \rightleftharpoons (14a) déplacé davantage vers le réactif de départ.

Outre son intérêt fondamental, cette étude permet d'envisager des applications synthétiques. En effet, cette réaction de cyclisation conduit au seul cycle à sept chaînons, tandis que la méthode habituelle aboutit à un mélange de cycles à six et sept chaînons (Fig. 8).

On peut interpréter la formation univoque du cycle à sept chaînons à l'aide du Schéma 9.

La voie (a) ferait intervenir un radical en β de l'atome

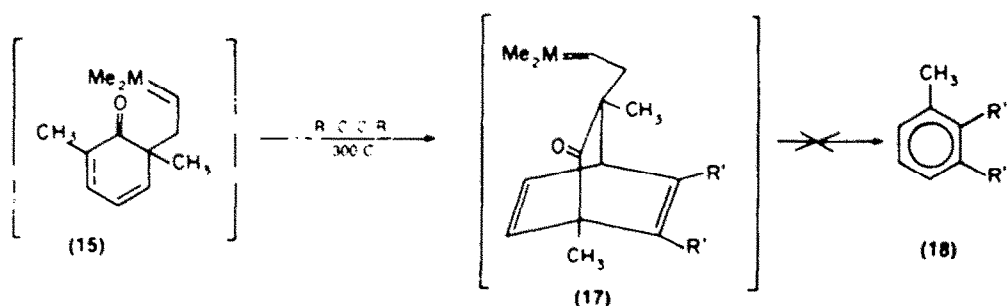


Fig. 6.

D'autre part, des essais de piégeage de l'intermédiaire silaéthylénique 15a par le diméthyl-2,6 phénol n'ont pas permis de mettre en évidence la cyclohexadiénone correspondante, vraisemblablement par suite de son instabilité thermique dans les conditions opératoires utilisées (350°, 15 hr).

Un argument supplémentaire en faveur du mécanisme radicalaire est donné par la thermolyse du composé (3a). En effet, la température requise est inférieure à celle nécessaire pour (2a), ce qui est en accord avec la facilité de formation du radical tertiaire (19a) par rapport au radical primaire (14a).

De plus, la formation du dérivé cyclique (7a) s'accorde très bien avec le mécanisme proposé (Fig. 7).

Remarquons également que la réaction (2) \rightarrow (6) a lieu à plus basse température en série germaniée qu'en série

métallique, donc non stabilisé, contrairement au chemin (b) où le centre radicalaire de l'intermédiaire (20) est en α de l'atome métallique.¹⁶

Thermolyse des crésoxyvinyl-diméthylsilane (4a) et germane (4b)

Nous avons étudié la thermolyse des composés (4a) et (4b) afin d'examiner la possibilité de compétition entre les deux processus précédemment décrits: processus homolytique et transposition de Claisen.

Cette réaction nous a permis en effet de caractériser deux produits (8) et (9) issus respectivement du réarrangement de Claisen et du mécanisme radicalaire proposés.

Le sens de la variation des valeurs consignées dans le Tableau II conforte l'hypothèse d'un mécanisme de type

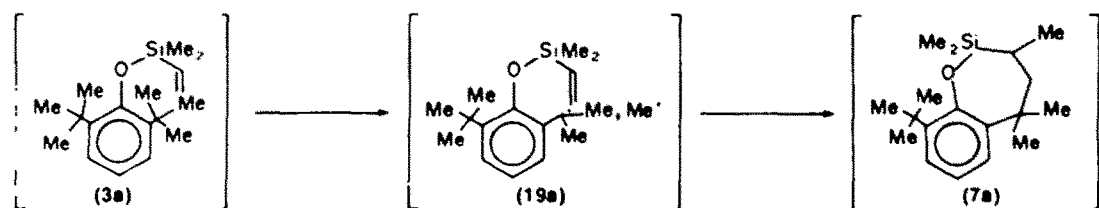


Fig. 7.

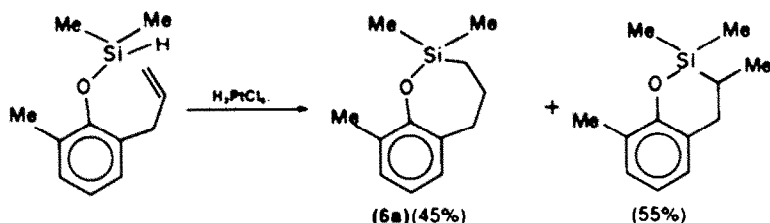


Fig. 8.

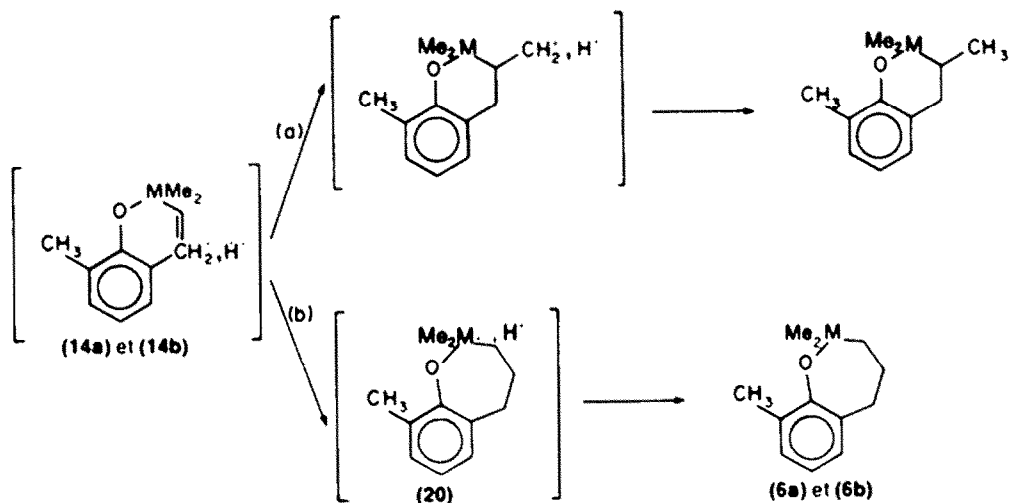


Fig. 9.

Tableau II.

T°	8a	9a	8b	9b
235			40%	60%
290			30%	70%
320	92%	8%		
350	80%	20%		
380	44%	56%		

résultaient du seul mécanisme radicalaire, les crésoxyvinylsilane et germane (4) conduiraient alors, soit à un radical phényle, soit à un radical benzyle (Fig. 10).

L'énergie nécessaire à la formation d'un radical phényle étant supérieure à celle requise pour un radical benzyle,¹² le rapport des produits (8)/(9) devrait augmenter avec la température, ce qui est en contradiction avec les résultats observés.

Claisen pour expliquer la formation des produits cycliques à 6 chaînons (5) et (8) et d'un mécanisme radicalaire pour interpréter la formation des cycles à 7 chaînons (6) et (9). En effet, si les produits (8) et (9)

CONCLUSION

La nature des produits obtenus lors de la thermolyse des aryloxyvinylsilanes et germanes dépend de celle des substituants fixés sur le noyau aromatique. Si le

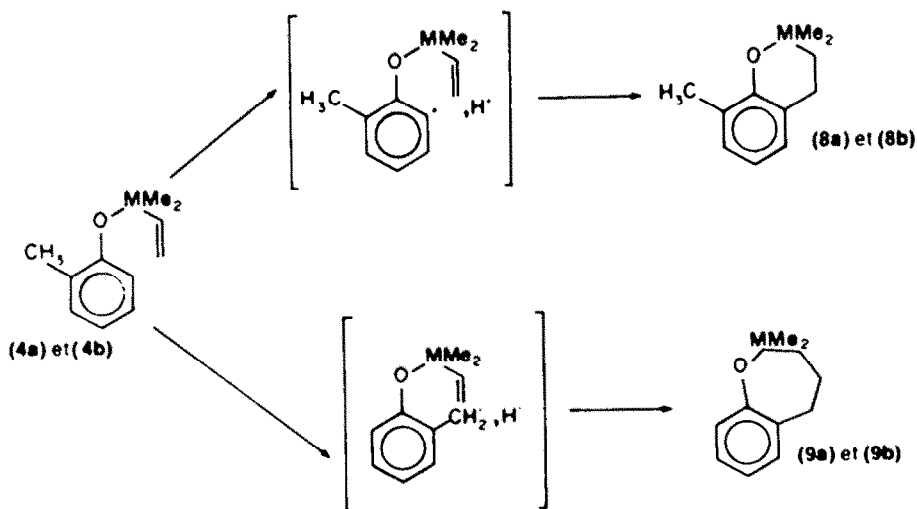


Fig. 10.

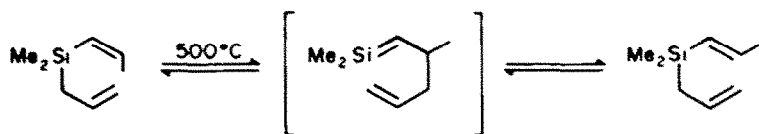


Fig. 11.

groupement aryloxy ne possède pas de substituant en ortho, on observe un réarrangement de type Claisen, tout à fait comparable à celui observé en série carbonée. C'est une nouvelle méthode de formation de silaéthylènes et de germaéthylènes. Dans le cas où le groupement aryle est orthodisubstitué, un processus, très probablement radicalaire, remplace la transposition de para-Claisen généralement admise en série carbonée. Ce fait expérimental semble indiquer que le processus homolytique, en séries siliciée et germaniée, demande moins d'énergie que le réarrangement de Cope. Ce dernier résultat est en accord avec les travaux de Slutsky et Kwart qui doivent opérer à 500°C pour observer la transposition de Cope (Fig. 11).¹³

A côté de leur intérêt mécanistique, les réactions de thermolyse des aryloxysilanes et germanes présentent un intérêt synthétique, dans la mesure où l'on accède en une étape à de nouveaux oxabenzosila- et germacycloalcanes.

Notons également que la réaction de cyclisation radicalaire est univoque; en effet, seul le cycle de plus grande taille est obtenu. Ce dernier point est susceptible d'être développé de façon importante.

PARTIE EXPERIMENTALE

Phénoxyvinyl-diméthylsilane (1a)

A une solution pentanique de 0.05 mole de phénol et 0.06 mole de triéthylamine agitée magnétiquement, on ajoute goutte à goutte 0.05 mole de diméthylvinylchlorosilane. On maintient le mélange sous agitation à la température ambiante pendant 4 hr. On filtre, évapore le solvant et distille 8.20 g de dérivé 1a. Rdt 93%; Eb.: 78°/12 mm Hg; RMN (CCl₄, TMS): singulet à 0.3 ppm (Me₂Si), massif centré à 5.85 ppm (CH=CH₂), massif centré à 6.85 ppm (H aromatiques).

Thermolyse. On porte à 320°, dans un bain d'étain, durant 72 hr, une ampoule scellée contenant 0.034 mole de produit 1a. On distille 2.27 g de cycle 5a. Rdt 37%; Eb.: 93°/15 mm Hg. Un échantillon analytique a été purifié par CPPV (colonne SE 30, 20 pieds, four à 160°); RMN (CCl₄): singulet à 0.26 ppm (Me₂Si), massif à allure de triplet centré à 0.86 ppm (CH₂-Si), massif à allure de triplet à 2.74 ppm (C_{ar}-CH₂), massif centré à 6.70 ppm (H aromatiques). C₁₀H₁₀O₂Si calc. C, 67.36; H, 7.91; tr. C, 67.00; H, 7.891.

(Diméthyl-2,6) phénoxyvinyl-diméthylsilane (2a)

On ajoute 0.05 mole de diméthylvinylchlorosilane à une solution pentanique de 0.05 mole de diméthyl-2,6 phénol et 0.055 mole de triéthylamine. Après traitements habituels, on distille 8.52 g de dérivé 2a. Rdt 83%; Eb.: 106° (12 mm Hg); RMN (CCl₄): singulet à 0.3 ppm (Me₂Si), singulet à 2.13 ppm (CH₂-C_{ar}), massif centré à 5.9 ppm (CH=CH-), massif centré à 6.65 ppm (H aromatiques).

Thermolyse. On chauffe, à 350° en tube scellé pendant 16 hr, 0.015 mole de dérivé (2a). Après distillation, on isole 0.44 g de cycle 6a. Rdt 15%; Eb.: 115° (13 mm Hg). Un échantillon analytique a été purifié par CPPV (four à 170°C); RMN (CCl₄): singulet à 0.17 ppm (Me₂Si), signal à allure de triplet centré à 0.72 ppm (Si-CH₂), massif centré à 1.90 ppm (SiCH₂CH₂), singulet à 2.10 ppm (CH₂-C_{ar}), massif centré à 2.7 ppm (C_{ar}-CH₂), massif centré à 6.75 ppm (H aromatiques). C₁₂H₁₀O₂Si Calc: C, 69.84; H, 8.79; tr. C, 69.72; H, 8.76%.

Synthèse de (6a) par cyclisation intramoléculaire. En traitant une solution pentanique de 0.044 mole de méthyl-2 allyl-6 phénol et 0.05 mole de triéthylamine, par 0.054 mole de diméthylchloro-

silane dans le pentane, on obtient, après traitements habituels et distillation 6.21 g de (méthyl-2 allyl-6) phénoxydiméthylsilane. Rdt 68%; Eb.: 103°-105° (11 mm Hg); RMN (CCl₄): doublet à 0.27 ppm (Me₂Si, J = 4 Hz), singulet à 2.13 ppm (CH₂-C_{ar}), doublet élargi à 3.23 ppm (CH₂-CH=CH₂, J=6Hz), massif centré à 4.84 ppm (Si-H et CH=CH₂), massif centré à 5.80 ppm (CH=CH₂), massif centré à 6.70 ppm (H aromatiques). On ajoute quelques gouttes d'acide chloroplatinique dans du THF au composé précédemment obtenu et une réaction exothermique se produit. On distille 1.2 g d'un mélange renfermant les produits (6a) et l'oxa-1 méthyl-3 benzo-5,6 sila-2 cyclohexane dans un rapport 55/45. Rdt 60%; Eb.: 120° (15 mmHg). Ces deux produits sont séparés par CPPV (four à 155°). Le silacyclohexane présente le spectre de RMN suivant: deux singulets à 0.20 et 0.22 ppm (Me₂Si), massif à allure de doublet centré à 1.0 ppm (CH₂-C), singulet élargi à 2.10 ppm (C_{ar}-CH₂), massif centré à 2.7 ppm (C_{ar}-CH₂), massif centré à 6.75 ppm (H aromatiques).

(Ditertiobutyl-2,6) phénoxyvinyl-diméthylsilane (3a)

On fait réagir pendant 20 hr, 0.05 mole de NaH sur une solution de 0.05 mole de ditertiobutyl-2,6 phénol dans du THF. On ajoute alors une solution de 0.05 mole de diméthylvinylchlorosilane dans du THF. On observe une décoloration immédiate et un léger effet thermique. On chauffe à reflux 5 hr. On évapore le solvant, lave à la soude à 10% et extrait au pentane. Après évaporation du pentane, on obtient un solide rouge orange. Après recristallisation dans le pentane à -80°, on isole 8.05 g de dérivé 3a. Rdt 56%. F.: 67°; RMN (CCl₄): singulet à 0.43 ppm (Me₂Si), singulet à 1.37 ppm (tBu), massif entre 5.27 et 7.07 ppm (CH=CH₂ et H aromatiques).

Thermolyse. On chauffe à 300°C pendant 72 hr en ampoule scellée 0.003 mole de dérivé 3a. Après distillation, on obtient 0.9 g de 7a. Rdt 30%; Eb.: 145° (15 mm Hg). Un échantillon analytique a été purifié par CPPV (four à 200°). RMN (CCl₄): singulets à 0.33 et 0.47 ppm (Me₂Si), massif à allure de doublet à 0.83 ppm (CH-CH₂); singulet à 1 ppm (Me₂-C), singulet à 1.3 ppm (tBu), massif centré à 1.85 ppm (CH₂), massif centré à 6.8 ppm (H aromatiques). C₁₈H₂₄O₂Si Calc. C, 74.42; H, 10.41; tr. C, 74.21; H, 10.38%.

(Méthyl-2)phénoxyvinyl-diméthylsilane (4a)

A une solution pentanique de 0.05 mole d'orthocrésol et 0.06 mole de triéthylamine, on ajoute 0.05 mole de diméthylvinylchlorosilane. Après traitements habituels, on distille 8.78 g de dérivé 4a. Rdt 92%. Eb.: 89° (12 mm Hg); RMN (CCl₄): singulet à 0.3 ppm (Me₂Si), singulet à 2.13 ppm (Me-C), massif centré à 5.83 ppm (CH=CH₂), massif centré à 6.78 ppm (H aromatiques).

Thermolyse. Nous avons effectué la thermolyse de (4a) à des températures comprises entre 320° et 380° (cf. Tableau 2). En chauffant 0.016 mole de (4a) à 320°, on obtient 1 g d'un mélange des produits (8a) et (9a). Rdt 33%; Eb.: 113° (15 mm Hg). Les deux produits apparaissent sous forme d'un pic unique en CPV analytique, les dosages ont été effectués par RMN ¹H, sur un échantillon purifié par CPPV (four à 170°). RMN de 8a: singulet à 0.25 ppm (Me₂Si), signal à allure de triplet centré à 0.85 ppm (Si-CH₂), singulet à 2.10 ppm (CH₂-C), signal à allure de triplet à 2.7 ppm (C_{ar}-CH₂), massif centré à 6.65 ppm (H aromatiques). RMN de 9a: singulet à 0.15 ppm (Me₂Si) massif à allure de triplet à 0.85 ppm (Si-CH₂), massif centré à 1.85 ppm (SiCH₂CH₂), signal à allure de triplet à 2.7 ppm (C_{ar}-CH₂), massif centré à 6.65 ppm (H aromatiques).

Diméthyldivinylgermane

A une solution de 0.70 mole de bromure de vinylmagnésium dans le THF, on ajoute 0.36 mole de dichlorodiméthylgermane. On porte au reflux 48 hr. Après distillation du solvant sur colonne à garnissage, lavage à l'eau, extraction au pentane, on évapore les

solvants et distille 28.8 g de Me_2GeVi_2 . Rdt 51% Eb.: 97–98° (760 mm Hg); RMN (CCl_4): singulet à 0.25 ppm (Me_2Ge), massif centré à 5.9 ppm (CH_2CH).

Trichloracétoxyvinyl-diméthylgermane

On chauffe à 100°C un mélange de 0.01 mole de Me_2GeVi_2 et 0.01 mole d'acide trichloracétique. Au bout de 4 hr, le volume théorique d'éthylène est dégagé. Le spectre de RMN du produit brut est le suivant (CCl_4): singulet à 0.8 ppm (Me_2Ge), massif centré à 6.1 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$).

Phénoxyvinyl-diméthylgermane (1b)

On prépare du phénate de sodium à partir d'un mélange de 0.04 mole de phénol et 0.04 mole de sodium dans du THF. Après disparition complète du sodium, on ajoute 0.04 mole de $\text{Me}_2\text{GeViO-COCCl}_2$ brut. On porte à reflux deux heures. Après évaporation du solvant, reprise au pentane, filtration et évaporation de celui-ci, on distille 5.47 g de dérivé 1b. Rdt: 61% Eb.: 106° (16 mm Hg); RMN (CCl_4): singulet à 0.55 ppm (Me_2Ge), massif centré à 5.9 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$), massif centré à 6.95 ppm (H aromatiques). $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{GeO}$ Calc. C, 53.91; H, 6.33; tr. C, 52.66; H, 6.36%.

Thermolyse. On prépare dix tubes scellés contenant chacun $9.10 \cdot 10^{-4}$ mole de (1b).¹⁵ On les porte à 290° au bain d'étain pendant 17 hr. On distille ensuite 0.62 g de dérivé (5b). Rdt: 31%. Eb.: 110°/12 mm Hg; RMN (CCl_4): singulet à 0.55 ppm (Me_2Ge), massif à allure de triplet centré à 1.2 ppm (CH_2Ge), massif à allure de triplet à 2.8 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}_2$), massif centré à 6.75 ppm (H aromatiques). $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{GeO}$ Calc. C, 53.91; H, 6.33; tr. C, 53.72; H, 6.33%.

(Diméthyl-2,6)phénoxyvinyl-diméthylgermane (2b)

A 0.04 mole de (diméthyl-2,6)phénate de sodium dans le THF, on ajoute 0.04 mole de $\text{Me}_2\text{Ge ViOCCOCCl}_2$. Après traitements habituels, on distille 5.20 g de dérivé 2b. Rdt 52%. Eb.: 130° (18 mm Hg); RMN (CCl_4): singulet à 0.50 ppm (Me_2Ge), singulet à 2.10 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}_2$), massif centré à 5.85 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$), massif centré à 6.65 ppm (H aromatiques). $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{GeO}$ calc. C, 57.45; H, 7.23; tr. C, 56.10; H, 7.28%.

Thermolyse. On prépare dix tubes scellés contenant chacun $8.8 \cdot 10^{-4}$ mole de 2b¹⁵ que l'on porte à 235° pendant 16 hr. On distille ensuite 0.55 g de dérivé 6b. Rdt 25% Eb. 135° (13 mm Hg); RMN (CCl_4): singulet à 0.45 ppm (Me_2Ge), massif à allure de triplet centré à 1.0 ppm (CH_2Ge), massif centré à 1.85 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}\text{CH}_2\text{CH}_2$), singulet à 2.10 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}_2$), massif à allure de triplet centré à 2.65 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}_2$), massif centré à 6.7 ppm (H aromatiques). $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{GeO}$ calc. C, 57.45; H, 7.23; tr. C, 57.49; H, 7.21%.

(Méthyl-2)phénoxyvinyl-diméthylgermane (4b)

A une solution de 0.03 mole de (méthyl-2)phénate de sodium dans le THF, on ajoute 0.03 mole de $\text{Me}_2\text{GeViOCCOCCl}_2$. Après traitements habituels, on distille 3.88 g de dérivé 4b. Rdt 55%. Eb. 116° (13 mm Hg); RMN (CCl_4): singulet à 0.55 ppm (Me_2Ge), singulet à 2.15 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}_2$), massif centré à 5.85 ppm ($\text{CH}_2=\text{CH}$), massif centré à 6.65 ppm (H aromatiques). $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{GeO}$ calc. C, 55.58; H, 6.96; tr. C, 55.78; H, 6.81%.

Thermolyse. Nous avons effectué la thermolyse de (4b) à 260°C et 290°C (cf. Tableau II). En portant à 260°C dix tubes scellés¹⁵ contenant chacun $6.10 \cdot 10^{-4}$ mole de dérivé 4b, on obtient, après distillation 0.25 g de mélange des dérivés 8b et 9b. Il apparaît un

pic unique en CPV analytique. Après purification d'un échantillon en CPPV (four à 190°), on dose par RMN ^1H , le mélange, aux deux températures utilisées.

RMN de 8b: singulet à 0.50 ppm (Me_2Ge), massif centré à 1.05 ppm (CH_2-Ge), singulet à 2.05 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}_2$), massif centré à 2.65 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}_2$), massif centré à 6.70 ppm (H aromatiques).

RMN de 9b: singulet à 0.45 ppm (Me_2Ge), massif centré à 1.05 ppm (CH_2-Ge), massif centré à 1.8 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}\text{CH}_2\text{CH}_2$), massif centré à 2.65 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{CH}_2$), massif centré à 6.70 ppm (H aromatiques).

Synthèse du composé germabicyclique [2.2.2] (12)

Nous avons utilisé la séquence réactionnelle décrite Fig. 12.¹⁴

Synthèse du diméthyl-3,5 chloro-4 diméthyl-1,1 germacyclohexadiène 23.

On prépare une solution de tertiobutylate de potassium par action de 300 cm³ de tertiobutanol sur 0.256 mole de potassium. Après disparition totale du potassium, on ajoute 0.064 mole de dérivé 21. On refroidit à 0°, et on ajoute au mélange réactionnel 0.064 mole de chloroforme. On laisse revenir à la température ambiante, lave à l'eau et extrait au pentane. Après évaporation de celui-ci, on décompose le dérivé 22 obtenu, entre 100° et 120° (20 mm Hg). On distille ainsi 12 g d'un mélange contenant le dérivé 23 que l'on traite par 100 cm³ d'une solution à 20% de soude dans l'eau. Après extraction au pentane et évaporation des solvants, on distille 4 g de germacyclohexadiène 23 pur. Rdt 27%. Eb.: 95°C (15 mmHg); RMN (CCl_4): singulet à 0.21 ppm (Me_2Ge); singulet élargi à 1.70 ppm (CH_2-Ge), singulet élargi à 2.07 ppm ($\text{C}-\text{CH}_3$), massif centré à 5.93 ppm ($\text{CH}=\text{C}$).

Dérivé germabicyclique [2.2.2] (12). On fait réagir dans du CCl_4 un mélange de 0.017 mole de dérivé 23 et 0.021 mole d'acétylène dicarboxylate de méthyle. On porte à reflux 24 hr. Après évaporation du solvant et distillation du dérivé acétylénique en excès, on recueille 6 g d'adduit 12. Rdt 93%. RMN (CCl_4): singulet à 1.35 ppm ($\text{C}-\text{CH}_3$), singulet à 1.88 ppm ($\text{Me}-\text{C}=\text{C}$), singulet à 3.68 ppm (CH et CO_2Me), singulet à 3.71 ppm (CO_2Me). $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClGeO}_4$ Calc. C, 46.79; H, 5.33; tr. C, 45.30; H, 5.01%.

Pyrolyse du dérivé 12 en présence de phénol

La pyrolyse de 12 a été effectuée soit en "flow system" dans un four vertical en utilisant l'azote comme gaz vecteur, soit en tube scellé en présence d'un gros excès de phénol. Après réaction, on détermine, par RMN ^1H , la proportion de Me_2GeOPh obtenu, par rapport à l'aromatique pris comme référence (la formation de l'aromatique étant quantitative). Le dérivé Me_2GeOPh ainsi que l'aromatique sont séparés en CPPV (colonne SE 30 5 pieds, four à 170° pour Me_2GeOPh et 270° pour l'aromatique). Le dérivé aromatique est cristallisé. F = 72°; RMN (CCl_4): singulets à 2.15 et 2.28 ppm ($\text{CH}_2-\text{C}_{\text{arom}}$), singulets à 3.53 et 3.73 ppm (CO_2Me), singulet à 7.47 ppm ($\text{C}_{\text{arom}}-\text{H}$).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹L. E. Gusev, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **79**, 529 (1979).
- ²G. Bertrand, G. Trinquier et P. Mazerolles, *Organometal. Chem. Libr.* sous presse.
- ³T. J. Barton, F. A. Kline et P. M. Garvey, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3078 (1973).

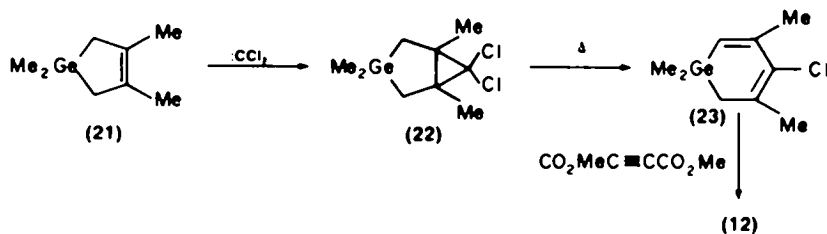


Fig. 12

- ⁴T. J. Barton et S. K. Hoekman, *Ibid.* **102**, 1584 (1980).
- ⁵P. Riviere, A. Castel et J. Satge, *Ibid.* sous presse.
- ⁶J. Ancelle, G. Bertrand, M. Joanny et P. Mazerolles, *Tetrahedron Letters*, **34**, 3153 (1979).
- ⁷S. J. Rhoads et N. R. Raulins, *Organic Reactions*, **22**, 1 (1975).
- ⁸C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark et L. H. Sommer, *J. Organometal. Chem.* **66**, 29 (1974).
- ⁹R. D. Bush, L. M. Golino, D. N. Roark et L. H. Sommer, *Ibid.* **59**, C17 (1973).
- ¹⁰W. N. White et E. F. Wolfarth, *J. Org. Chem.* **35**, 3585 (1970).
- ¹¹A. S. Onishchenko, *Diene Synthesis*. Izdaltel'stvo Akademii Nauk. S.S.S.R., Moskow (1963); Engl. transl., Israël Programm for Scientific Translations Ltd., 368 (1964).
- ¹²R. Breslow, *Organic Reaction Mechanisms*, p. 204 Benjamin, New York (1965).
- ¹³J. Slutsky et H. Kwart, *J. Org. Chem.* **38**, 3659 (1973).
- ¹⁴D. Seyferth, T. F. Jula, D. C. Mueller, P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 657 (1970).
- ¹⁵La thermolyse de quantités plus importantes conduit à des rendements plus faibles.
- ¹⁶D. S. Matteson, *Organometallic Reaction Mechanisms*, pp. 294-298. Academic Press, New York (1974), et Refs. citées.