

## 21. Réactions de germylènes avec divers oxirannes et le thiiranne. Mise en évidence de germanones et germathiones intermédiaires

Communication préliminaire

par Jacques Barrau, Marsan Bouchaut, Hélène Lavayssiere, Gabriel Dousse et Jacques Satgé

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cédex (France)

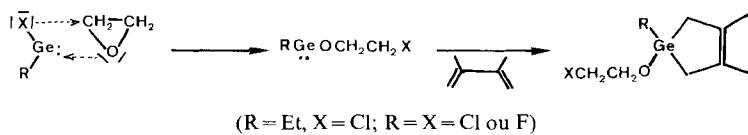
(17.XI.78)

### Summary

Complexed dialkylgermylenes  $R_2GeNR_3$  or  $R_2GePy$  react with oxiranes or thiirane and lead to dialkylgermanone and germathione via germaoxetanes or germathiacyclobutane. The formation of germadioxolanes or germadithiolane finally observed arises from condensation of dialkylgermanone (or germathione) on oxiranes (or thiirane).

Nous avons récemment décrit la formation et la caractérisation de germanones  $R_2Ge=O$  [1], germathiones  $R_2Ge=S$  [2], germa-imines  $R_2Ge=NR'$  [3] [4] et germaphosphinimines  $R_2Ge=PR'$  [5]. Ces intermédiaires réactionnels à germanium  $sp_2$   $\pi$ -lié sont caractérisés sans ambiguïté par condensation sur l'oxyde d'éthylène et le thiiranne avec expansion de cycle et formation d'hétérocycles germaniés à 5 chaînons  $R_2Ge-XCH_2CH_2Y$  ( $X = O$  ou  $S$ ;  $Y = O, S, N, P$ ).

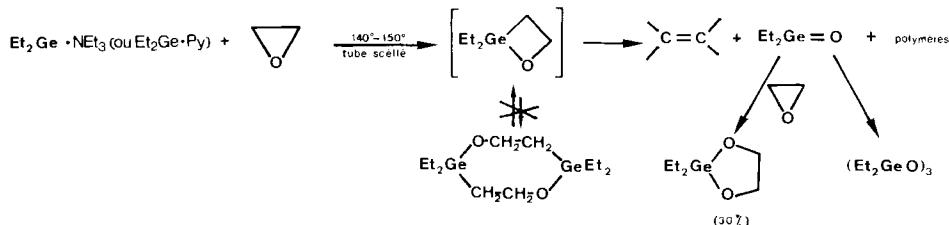
Ces résultats permettent d'interpréter les réactions des dialkylgermylènes  $R_2Ge$  avec divers oxirannes et le thiiranne que nous décrirons dans cette note, les germylènes halogénés  $RGeCl$  ( $R = Et$  ou  $Cl$ ) ou  $GeF_2$  [6] conduisant uniquement avec l'oxiranne à de nouvelles espèces du germanium bivalent à substituant  $\beta$ -halogénoéthoxy  $XCH_2CH_2O^-$  ( $X = Cl, F$ ).



Des réactions analogues de clivage et d'insertion de l'oxyde d'éthylène dans les liaisons germanium-halogène de dérivés tétravalents du germanium ont été déjà signalées [7] [8].

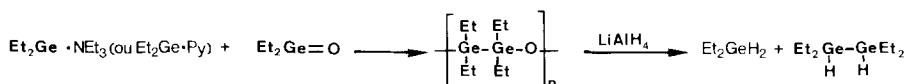
Les dialkylgermylènes  $R_2Ge$  hautement polymérisables sont utilisés sous forme de complexes avec la triéthylamine ou la pyridine  $R_2Ge.NEt_3$  ou  $R_2Ge.Py$  [9]. La réaction de  $Et_2Ge.NEt_3$  sur l'oxyde d'éthylène (en excès de 500%) conduit au

diéthyl-2,2-germa-2-dioxolanne-1,3 [10] à côté de polymères. La formation de dioxolanne germanié ne peut être interprétée que par la condensation sur l'oxyde d'éthylène de la germanone  $\text{Et}_2\text{Ge}=\text{O}$  provenant de la  $\beta$ -décomposition de l'oxétanne germanié [1] [11] issu de l'insertion du germyle dans l'oxyde d'éthylène.

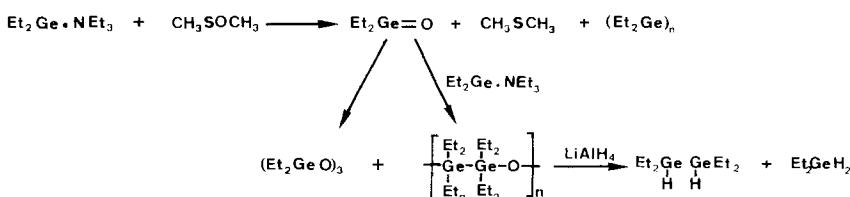


Contrairement à ce que l'on note avec  $\text{GePh}_2$  [6], la formation de dioxadigerma-cyclooctane via le germaoxétanne n'est pas observée.

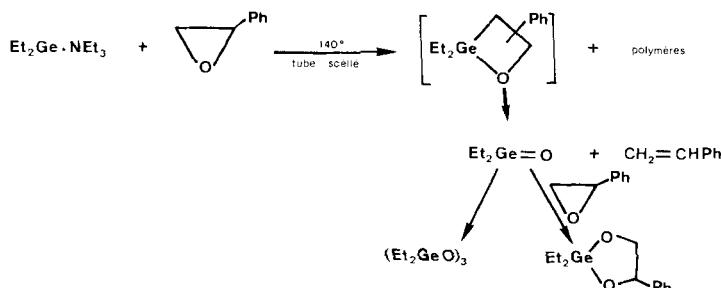
Par ailleurs, la réduction totale du mélange réactionnel par  $\text{LiAlH}_4$  conduit à côté du diéthylgermane  $\text{Et}_2\text{GeH}_2$  attendu, au tétraéthyldigermane  $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{H})\text{Ge}(\text{H})\text{Et}_2$  (Rdt. 10%). - RMN. ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  ( $\text{GeH}$ ) = 3,63 ppm [12]). Comme le diéthylgermylène ne s'insère pas dans la liaison Ge-O de  $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$ , la formation de ce digermane ne peut s'interpréter que par l'addition du germyle à la germanone.



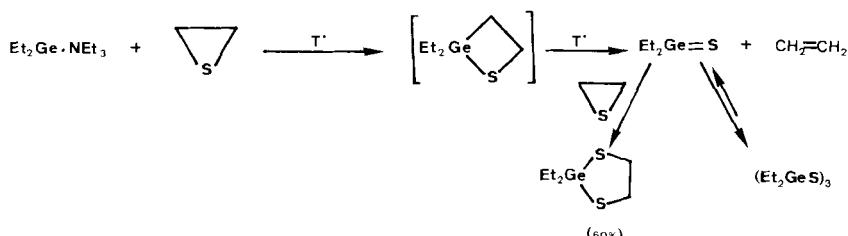
Nous avons vérifié que les germylens donnaient ce type d'addition. En effet, la diéthylgermanone formée dans l'action de  $\text{Et}_2\text{Ge}\cdot\text{NEt}_3$  sur le DMSO [13] réagit sur le germyle Et<sub>2</sub>Ge présent dans le milieu pour conduire après réduction par  $\text{LiAlH}_4$  au même digermane  $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{H})\text{Ge}(\text{H})\text{Et}_2$  (à côté d'un certain pourcentage de  $\text{Et}_2\text{GeH}_2$  et de produits plus lourds non identifiés).



Avec l'oxyde de styrène, le diéthylgermylène conduit de façon identique au dioxolanne germanié avec un faible rendement (5%). Eb. 112°/0,8 Torr. - RMN. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO):  $\delta$  OCH<sub>2</sub>; H<sub>A</sub> = 4,0 ppm; H<sub>B</sub> = 3,25 ppm;  $\delta$  OCHPh = 4,73 ppm). On note par contre, une forte proportion de diéthylgermoxane trimère (~ 50%). Ceci semble découler d'une assez faible réactivité de la germanone  $\text{Et}_2\text{Ge}=\text{O}$  vis-à-vis de l'oxyde de styrène.



Dans la condensation du diéthylgermylène avec le thiiranne, la formation transitoire de l'espèce à double liaison germanium-soufre *via* le germathiacyclobutane permet d'interpréter la formation de dithiolanne germanié. Il faut noter que contrairement au germoxane trimère  $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$ , le germathiane trimère  $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$  est en équilibre avec sa forme monomère [2]. La régénération partielle de  $\text{Et}_2\text{Ge=S}$  à partir de  $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$  peut expliquer le rendement assez élevé en germadithiolanne (60%).



#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Lavayssiere, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé & M. Bouchaut, J. organometal. Chemistry 154, C9 (1978).
- [2] H. Lavayssiere, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé & M. Bouchaut, J. organometal. Chemistry ref. 161, C59 (1978).
- [3] M. Rivière-Baudet, P. Rivière & J. Satgé, J. organometal. Chemistry 154, C23 (1978).
- [4] P. Rivière, A. Cazes, A. Castel, M. Rivière-Baudet & J. Satgé, J. organometal. Chemistry 155, C58 (1978).
- [5] C. Couret, J. Satgé, J.D. Andriamizaka & J. Escudie, J. organometal. Chemistry 157, C35 (1978).
- [6] A. Castel, P. Rivière, J. Satgé & A. Cazes, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. (C) 287, 186 (1978).
- [7] R.M. Pike & A.A. Lavigne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 82, 49 (1963).
- [8] G.Ya. Zueva & V.A. Ponomarenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 2, 472 (1966).
- [9] P. Rivière, J. Satgé & A. Castel, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. (C) 281, 835 (1975).
- [10] J. Satgé & G. Dousse, Helv. 55, 2406 (1972).
- [11] M. Massol, J. Satgé, P. Rivière & J. Barrau, J. organometal. Chemistry 22, 599 (1970).
- [12] E.J. Bulten, Thèse, T.N.O. Utrecht 1969.
- [13] J. Barrau, M. Bouchaut, A. Castel, A. Cazes, G. Dousse, H. Lavayssiere, P. Rivière & J. Satgé, Synth. React. inorg. metalorg. Chem. (à paraître) (1979).