

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### OXAZOLIDONES ET DIOXOLONNES DU GERMANIUM (IV) ET (II) DU PHOSPHORE (III), DE L'ARSENIC (III) ET DU SOUFRE

H. Lavyssiere<sup>a</sup>; G. Dousse<sup>a</sup>; J. Satge<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

**To cite this Article** Lavyssiere, H. , Dousse, G. and Satge, J.(1990) 'OXAZOLIDONES ET DIOXOLONNES DU GERMANIUM (IV) ET (II) DU PHOSPHORE (III), DE L'ARSENIC (III) ET DU SOUFRE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 53: 1, 411 — 422

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509008038051

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038051>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## OXAZOLIDONES ET DIOXOLONNES DU GERMANIUM (IV) ET (II) DU PHOSPHORE (III), DE L'ARSENIC (III) ET DU SOUFRE

H. LAVAYSSIERE, G. DOUSSE et J. SATGE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France*

*(Received January 3, 1990; in final form February 13, 1990)*

Différents modes de synthèse d'oxazolidones **1,2,4–7** et de dioxolonnes **8–11** germaniées sont décrites.

La stabilité thermique de germadioxolonnes a été étudiée. La décomposition procède d'un mécanisme du type  $(2 + 2 + 1)$ , avec ouverture du cycle et formation de germylène.

La réactivité chimique des oxazolidones et dioxolonnes germaniées a été étudiée. Des réactions d'échange avec des dérivés organominéraux dichlorés conduit facilement et avec de bons rendements aux dérivés isologues, phosphorés(III), arseniés(III), soufrés, ou germaniés(IV). La réaction d'échange entre une dioxolonne germaniée et le dichlorogermylène nous a permis d'obtenir un nouveau germylène fonctionnel cyclique stable **20** qui a été caractérisé par spectrographie (RMN  $^1\text{H}$ , masse).

Different synthetic ways for germaoxazolidones **1,2,4–7** or dioxolonnes **8–11** have been described.

The thermal stability of germadioxolonnes has been studied. Decomposition occurs by a  $[2 + 2 + 1]$  ring opening with formation of germylene.

The chemical reactivity of germaoxazolidones or dioxolonnes has been studied. Exchange reactions with dihalogenated covalent compounds occur readily leading to phosphorus(III), arsenic(III), sulphur or germanium(IV) analogs.

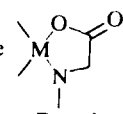
From dichlorogermylene, new stable fonctionnal cyclic germylene **20** is obtained and characterized.

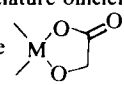
**Key words:** Germaoxazolidones; germadioxolonnes; exchange reactions with  $\text{PhPCl}_2$ ;  $\text{PhAsCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_2$ -dioxanne.

La synthèse et l'étude d'hétérocycles à 5 chaînons siliciés ou stanniques à ligands amino-acide (oxazolidones)<sup>†</sup> ou hydroxyacides (dioxolonnes),<sup>†</sup> ont été décrites dans la littérature.<sup>1–7</sup>

Dans une note préliminaire<sup>8</sup> nous avons décrit les principales voies d'accès aux germaoxazolidones et aux germadioxolonnes et nous donnions un aspect de leur réactivité vis-à-vis de divers dichlorures.

Nous rapportons dans ce mémoire une étude exhaustive de ces dérivés.

† Nous nommons metalla-2 oxazolidones-1,3,5 les composés du type  M=Si, Ge, Sn la

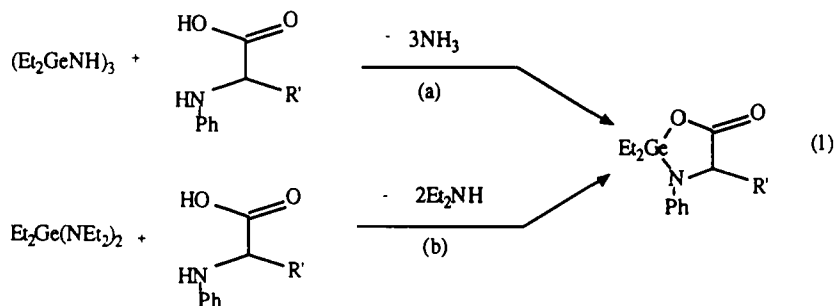
nomenclature officielle voudrait qu'on le nomma oxo-5 oxa-1 aza-3 olidine. De même pour les dérivés du type  metalla-2 oxo-5 dioxo-1,3 olanne, nous utiliserons le terme trivial de metalla-2 dioxolonne-1,3,5.

## RESULTATS ET DISCUSSION

## 1. Synthèses

Essentiellement deux voies permettent d'accéder aux oxazolidones et dioxolones germaniées.

*Transamination à partir de cyclogermazanes ou de la diéthylbis(diéthylamino)germanium (Voie A).*

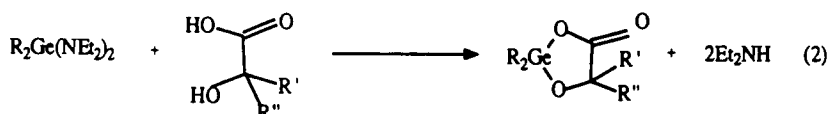


$\text{R}' = \text{H}$  **1**

$\text{R}' = \text{Me}$  **2**

Les rendements sont meilleurs lorsque la transamination est faite à partir de la gem-diamine germaniée  $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{NEt}_2)_2$ .

Les dioxolones germaniées ont pu être également obtenues par cette méthode avec des rendements convenables (~80%).

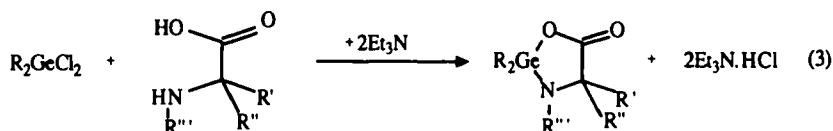


$\text{R} = \text{Ph}, \text{R} = \text{Me}$   $\text{R}' = \text{Ph}$   $\text{R}'' = \text{H}$  **9**

$\text{R} = \text{Et}$   $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$  **10**

$\text{R} = \text{Me}$   $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$  **11**

*A partir de dichlorures germaniés  $\text{R}_2\text{GeCl}_2$  (Voie B).* Le procédé qui implique une réaction de déshydrohalogénéation entre un dichlorure de dialcoylgermanium et un  $\alpha$ -amino-acide au sein du DMF, constitue la meilleure méthode pour l'obtention des oxazolidones germaniées.



$\text{R} = \text{Et}$   $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$   $\text{R}''' = \text{Ph}$  **1**

$\text{R} = \text{Et}$   $\text{R}' = \text{Me}, \text{R}'' = \text{H}$   $\text{R}''' = \text{Ph}$  **2**

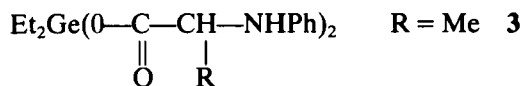
$\text{R} = \text{Et}$   $\text{R}' = \text{Ph}, \text{R}'' = \text{H}$   $\text{R}''' = \text{Ph}$  **4**

$\text{R} = \text{Me}$   $\text{R} = \text{Ph}$   $\text{R}' = \text{Ph}, \text{R}'' = \text{H}$   $\text{R}''' = \text{Ph}$  **5**

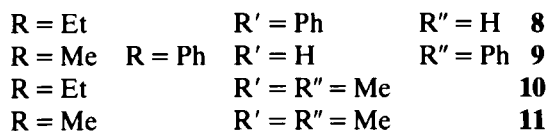
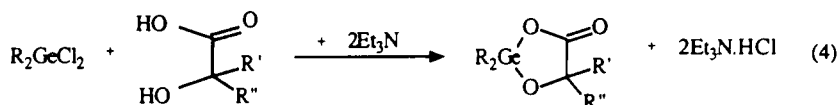
$\text{R} = \text{Et}$   $\text{R}' = \text{iPr}, \text{R}'' = \text{H}$   $\text{R}''' = \text{H}$  **6**

$\text{R} = \text{Et}$   $\text{R}' = \text{Me}, \text{R}'' = \text{Me}$   $\text{R}''' = \text{H}$  **7**

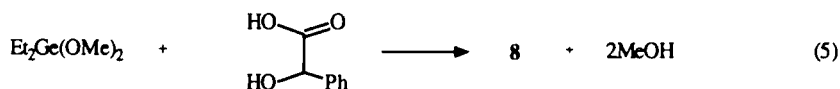
Signalons que suivant les conditions opératoires, il est possible d'obtenir, soit l'oxazolidone, soit l'ester germanié linéaire (cf. Tableau I)



La synthèse de dioxolonnes germaniées a pu être réalisée de manière analogue.



La dioxolonne germaniée **8** a pu être aussi synthétisée par action de l'acide mandélique sur le diméthoxydiéthylgermanium (Voie C).

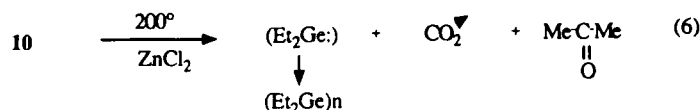


Les rendements de ces réactions et les constantes physico-chimiques des composés obtenus sont donnés dans le tableau I et dans la partie expérimentale.

## 2. Stabilité

Les oxazolidones germaniées se présentent sous forme de solides blancs très sensibles à l'air et à l'humidité. A l'inverse, les dioxolonnes germaniées sont relativement stables dans les mêmes conditions et facilement manipulables. Une étude plus approfondie de la stabilité de ces hétérocycles germaniés à ligand hydroxyacide a été entreprise à partir du dérivé **10**.

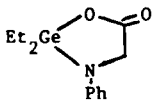
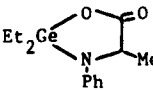
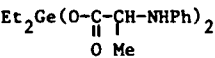
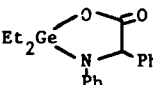
En l'absence de catalyseur aucune réaction de décomposition n'est observée à 200°C sous pression. Par contre en présence de  $\text{ZnCl}_2$  sans solvant, le dérivé **10** subit une décomposition du type (2 + 2 + 1) selon:

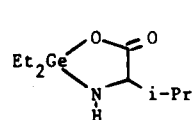
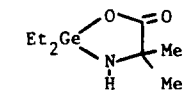
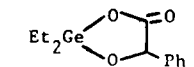

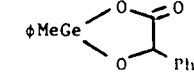
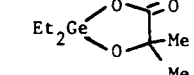
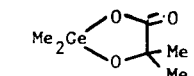


On constate en effet la formation de polygermanes et d'acétone mise en évidence par RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta\text{Me} = 2 \text{ ppm(s)}$ ) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

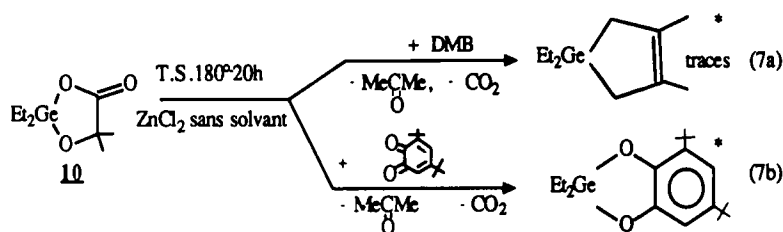
Ce polygermane serait le produit de télomérisation du germyle  $\text{Et}_2\text{Ge}:$ . Ce dernier a été mis en évidence par réaction de piégeage d'une part sur

TABLEAU I  
Syntheses d'oxazolodones et dioxolannes germaniees

Produit obtenu	Voies d'accès	Solvants de réaction (de recristallisation)	Rdt (%)	RMN $\delta$ ppm (solvant)	IR $\mu\text{cm}^{-1}$
	Aa	$\text{C}_6\text{H}_6$	8	$(\text{C}_6\text{D}_6)$	
	Ab	$\text{C}_6\text{H}_6$	26		
	B	DMF (benzène, hexane)	40	$\text{CH}_2 = 3.9 \text{ (s)}$	
	Aa	$\text{C}_6\text{H}_6$	11	$(\text{C}_6\text{D}_6)$	
	Ab	$\text{C}_6\text{H}_6$	75	$\text{CH} = 4.08 \text{ (q)}$	
	B	DMF (benzène-hexane)	56	$\text{CH}_3 = 1.46 \text{ (d)}$ $J_{\text{CH}-\text{CH}_3} = 7 \text{ Hz}$	
		DMF	52	$(\text{C}_6\text{D}_6)$ $\text{NH} = 4.73 \text{ (s)}$ $\text{CH} = 4.1 \text{ (q)}$ $\text{CH}_3 = 1.28 \text{ (d)}$ $J_{\text{CH}-\text{CH}_3} = 7 \text{ Hz}$	$\text{NH} = 3392$ $\text{Ge}-\text{O} = 102$ $\text{C}=\text{O} = 1672$
	B	(benzène-pentane)			
		DMF	50	$\text{CH} = 5.21 \text{ (s) } 50\%$ $(\text{C}_6\text{D}_6)$ $5.10 \text{ (s) } 50\%$ $\text{CH} = 5.25 \text{ (s) } 70\%$ $(\text{CDCl}_3)$ $5.06 \text{ (s) } 30\%$	(nujol) $\text{C} = \text{O} = 1730$
	B	(benzène-pentane)			
		DMF (benzène-pentane)	44	$(\text{C}_6\text{D}_6\text{-DMF})$ $\text{CH} = 5.43 \text{ (s) } 50\%$ $\text{CH}_3 = 0.9 \text{ (s) } 50\%$ $\text{CH} = 5.30 \text{ (s) } 50\%$ $\text{CH}_3 = 0.73 \text{ (s) } 50\%$	

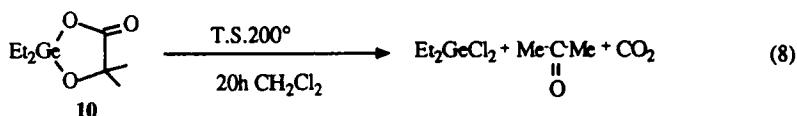
	B	DMF (benzène-pentane)	59.6	(DMSO-D <sub>6</sub> ) NH = 4.91 (s) CH-N = 3.46 (d) CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> entre 1.63 et 2.33 (m) J <sub>CH-CH</sub> = 4.5 Hz
	B	DMF (benzène-pentane)	41	(DMSO-D <sub>6</sub> ) NH = 6.3 (s) CH <sub>3</sub> = 1.31 (s)
	B C	DMF benzène (acétonitrile)	36.5 70	(CDCl <sub>3</sub> ) CH = 5.32 (s) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> = 7.4 (pseudo-singulet)
	Ab	THF	85	(CDCl <sub>3</sub> ) CH = 5.27 (s large) CH <sub>3</sub> = 1.03 (s large)
	B	DMF	48	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) CH = 5.3 (s large) CH <sub>3</sub> = 0.8 (s large)
	Ab	ether (acétate d'éthyle)	86	(CDCl <sub>3</sub> ) CH <sub>3</sub> = 1.47 (s) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> centré à 1.28 (m)
	Ab	éther (CH <sub>2</sub> Cl + pentane)	58	(CDCl <sub>3</sub> ) CH <sub>3</sub> Ge = 0.92 (s) CH <sub>3</sub> C = 1.45 (s)

diméthylbutadiène et d'autre part sur la di-tertbutyl-3,5 benzoquinone-1,2:



Ce mécanisme semble confirmé par les résultats obtenus en spectrométrie de masse sous impact électronique à 70 eV du dérivé **10** [ $\text{M}^+$  234(2%),  $(\text{M}-\text{CO}_2)^+$  190 (17%),  $(\text{Et}_2\text{Ge})^+$  132 (12%),  $(\text{Me}_2\text{CO})^+$  58 (100%)].

Afin d'améliorer le rendement de la réaction (7a) nous avons travaillé en milieu homogène dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comme solvant. Le produit majoritaire de la réaction a alors été le dichlorure de diéthylgermanium. Ce dichlorure germanié pourrait provenir de l'action du germylène  $\text{Et}_2\text{Ge}$  sur le chlorure de méthylène selon:

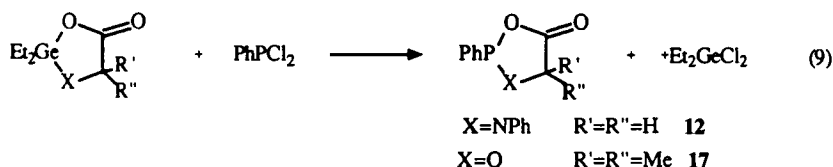


Des réactions de chloration de germylènes par les dihalogénures d'alkyles ont été décrites.<sup>10,11</sup>

### 3. Réactions d'échange

Le comportement chimique de nos hétérocycles vis à vis de quelques dérivés dihalogénés a été étudié (Tableau II). Les réactions d'échange sont non réversibles à température ordinaire.

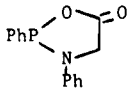
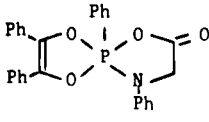
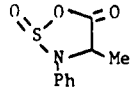
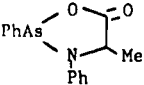
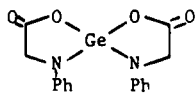
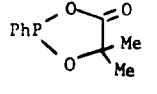
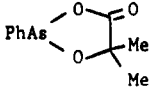
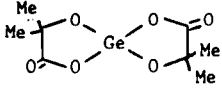
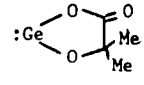
La réaction d'échange entre des oxazolidones ou dioxolones germaniées et  $\text{PhPCl}_2$  permet d'accéder à température ambiante aux dérivés phosphorés attendus.



Le dérivé phosphoré tricoordiné à "ligand" hydroxyacide est moins stable que les oxazolidones germaniées isologues. Tous ces dérivés ont été caractérisés en

† Les résultats en RMN  $^1\text{H}$  de ces dérivés sont conformes aux données de la littérature<sup>9</sup> et références citées.

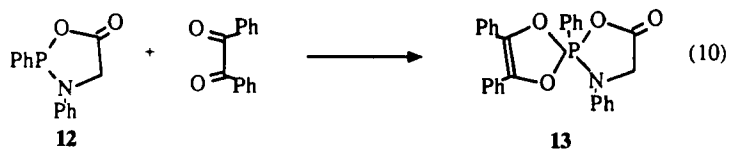
TABELAU II  
Reactions d'échange à partir d'oxazolidones et de dioxolonnes germaniees

Produit germanié	Réactif	Produit obtenu	Rdt (%)	RMN $\delta$ (ppm) $10^{-6}$ (solvant)
1	PhPCl <sub>2</sub>		59	(CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ CH <sub>A</sub> = 3.93 $\delta$ CH <sub>B</sub> = 4.03 ( $J_{AB}$ = 17 Hz) $\delta$ <sup>31</sup> P = +141.5 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
1	PhPCl <sub>2</sub>		63	(CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ CH <sub>2</sub> = 4.13 (d) $^3J_{CH_2} = 10$ Hz $\delta$ <sup>31</sup> P = -40 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
2	SOCl <sub>2</sub>		35	(DMSO-D <sub>6</sub> ) $\delta$ CH—CH <sub>2</sub> = 4.18 (q) $\delta$ CH—CH <sub>3</sub> = 1.43 (d) $J_{CH-CH_3} = 7$ Hz
2	PhAsCl <sub>2</sub>		49	(DMSO-D <sub>6</sub> ) $\delta$ CH—CH <sub>3</sub> = 4.03 (q) $J_{CH_3-CH} = 7.3$ Hz $\delta$ CH <sub>3</sub> —CH = 1.38 (d)
1	GeCl <sub>4</sub>		37	(DMSO—D <sub>6</sub> ) $\delta$ CH <sub>2</sub> = 3.73 (s)
11	PhPCl <sub>2</sub>		44	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) $\delta$ CH <sub>3</sub> = 1.0 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> = 1.28 (s) $\delta$ ( <sup>31</sup> P) = +172
10	PhAsCl <sub>2</sub>		42	(CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ CH <sub>3</sub> = 1.38 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> = 1.50 (s)
10	GeCl <sub>4</sub>		75	(DMSO D <sub>6</sub> ) $\delta$ CH <sub>3</sub> = 1.61 (large) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\delta$ CH <sub>3</sub> = 1.4 (s) $\delta$ CH <sub>3</sub> = 1.36 (s)
10	GeCl <sub>2</sub> . dioxanne		53	(DMSO D <sub>6</sub> ) $\delta$ CH <sub>3</sub> = 1.57 (s)

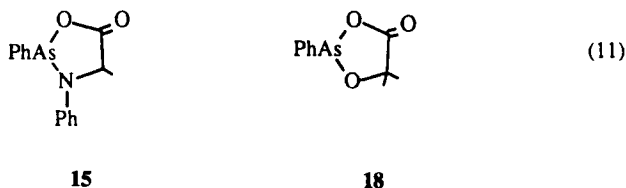
RMN <sup>31</sup>P, en RMN <sup>1</sup>H et par analyse élémentaire. Les déplacements chimiques en <sup>31</sup>P sont compatibles avec les structures du phosphore tricoordiné.<sup>12,13,14</sup> D'après Dutasta *et al.*<sup>15</sup> le déplacement chimique  $\delta$  <sup>31</sup>P = +172 ppm observé pour le dérivé oxo-3 dioxo-2,5 phospholanne **17** serait en faveur d'une structure monomère de ce composé.

Les oxazolidones phosphorées réagissent avec le benzyle ( $\alpha$  dicétone) selon un processus d'addition [4 + 1] pour donner le spiroposphorane.<sup>16</sup>

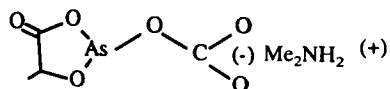




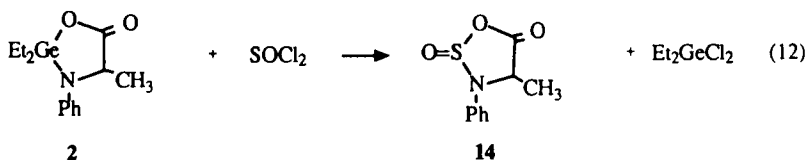
Le déplacement chimique  $\delta^{31}\text{P} = -40$  ppm est spécifique d'un P(V).<sup>17,14,18</sup> Par une réaction d'échange du même type à partir de  $\text{PhAsCl}_2$ , nous avons synthétisé les oxazolidones et les dioxolannes arsénées.



A notre connaissance, seuls ont été synthétisés des dérivés de l'arsenic à ligands hydroxyacides du type:<sup>19</sup>



Le chlorure de thionyle qui donne des réactions d'échange avec les dioxolannes, oxazolidines et imidazolidines germaniées<sup>20</sup> réagit facilement sur la méthyl-4 phényl-3 diéthyl-2,2 germa-2 oxo-5 oxazolidine-1,3.



A l'issue de cette réaction, les deux diastéréoisomères de la méthyl-4 phényl-3 dioxo-2,5 oxathiazolidine-1,2,3 sont obtenus en solution dans le benzène.



RMN (solvant  $\text{C}_6\text{H}_6$ )

$\delta_{\text{C}_4\text{H}} = 3.98$  ppm(q)  $^1\text{CH}-\text{CH}_3 = 6.7$  Hz (isomère syn)

$\delta_{\text{C}_4\text{CH}_3} = 1.18$  ppm(d)

$\delta_{\text{C}_4\text{H}} = 3.81$  ppm(q)  $^1\text{CH}-\text{CH}_3 = 7$  Hz (isomère anti)

Les protons  $\text{C}_4\text{H}$  des isomères "syn" et "anti" des méthyl-4 phényl-3 dioxo-2,5 oxathiazolidine-1,2,3 ont été attribués selon les critères indiqués par Pritchard et

Lauterbur lors de l'étude des propylènes sulfites.<sup>21</sup> Le C<sub>4</sub>H situé en "syn" par rapport à la liaison S=O résonne à champ plus fort que le C<sub>4</sub>H en "anti" du S=O.

Nous remarquons ensuite que l'isomère "anti" précipite en solution benzénique. Ce dernier a été caractérisé par son spectre de RMN. Malgré cela, le filtrat ne renferme plus d'isomère "syn".

RMN (solvant DMSO D6)  $\delta$ C<sub>4</sub>H = 4.18 ppm(q)

$^1\text{CH}-\text{CH}_3 = 7 \text{ Hz}$

$\delta$ C<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> = 1.43 ppm(d)

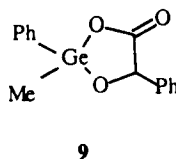
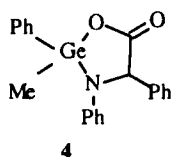
Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène.

Soit une interconversion rapide qui pourrait avoir lieu entre les deux isomères "syn" et "anti" avec passage de l'isomère le moins stable à l'isomère thermodynamiquement le plus stable. Un tel réarrangement supposerait la rupture de la liaison S—O ou S—N, rotation et fermeture du cycle avec inversion de configuration. Klebe et coll.<sup>1,2</sup> ont émis une hypothèse semblable pour expliquer l'interconversion des deux diastéréoisomères obtenus dans la synthèse d'oxazolidones siliciées.

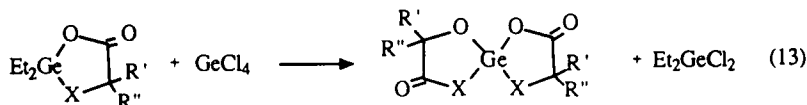
Ou bien l'isomère "syn" se décomposerait avec formation de polypeptides et dégagement de SO<sub>2</sub>. Cette deuxième hypothèse expliquerait le faible rendement obtenu en oxathiazolidine (35%) et la présence de polymères non identifiés dans le filtrat.

Ajoutons que l'isomère "anti" isolé par filtration se décompose après quelques heures en un composé cristallisé noir non identifié et dégagement de SO<sub>2</sub>.

Signalons que d'une façon générale nous n'avons pu isoler qu'un seul couple de stéréoisomères, même lors de la synthèse d'oxazolidone ou de dioxolones germaniées renfermant 2 centres d'asymétrie.



Des spirogermanes à ligand aminoacide et hydroxyacide ont été obtenus selon:



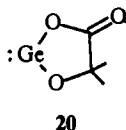
X = NPh      R' = R'' = H      16

X = O      R' = R'' = Me      19

Cette réaction ne présente aucun caractère de réversibilité à température ordinaire.

Enfin, une réaction d'échange entre GeCl<sub>2</sub>, dioxanne et la dioxolonne

germaniée **10** a été étudiée. Le germylène attendu:



est obtenu avec un rendement correct (53%); il se présente sous la forme d'une poudre blanche relativement stable à l'air. Il a été caractérisé par  $^1\text{H}$  RMN et spectrométrie de masse par ionisation chimique (gaz ionisant  $\text{CH}_4$  ( $\text{M}^+$ 176)).

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Techniques générales

Les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et méthodes d'analyses usuelles: CPV Aérograph 920, 1200, 1400, colonne SE 30;  $^1\text{H}$  RMN: Varian T60; EM 360; IR Perkin-Elmer 457;  $^{31}\text{P}$  RMN: Perkin Elmer R10 à 24 mégacycles (référence  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ); spectromètre de masse: Varian MAT 311 (impact électronique à 70 eV).

Les analyses élémentaires des produits nouveaux préparés au cours de ce travail ont été effectuées au service central de microanalyse CNRS (France). Les résultats obtenus diffèrent au maximum de 0.2 à 0.3% des résultats théoriques.

Les manipulations (6), (7a), (7b), (8) ont été réalisées selon le processus expérimental suivant: dans un tube de verre sont mélangés les réactifs en quantités stoechiométriques. Le tube est ensuite scellé et chauffé. Après ouverture du tube, le mélange réactionnel est dissous dans un solvant ( $\text{C}_6\text{H}_6$  ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Les produits de réactions sont identifiés en chromatographie en phase vapeur et en  $^1\text{H}$  RMN.

### I. Synthèses d'oxazolidones et de dioxolannes germaniés:

#### Processus général.

##### A partir de l'hexaéthylcyclotrigermazane (Voie Aa)

A une solution benzenique d'hexaéthylcyclotrigermazane est ajouté lentement l' $\alpha$ -amino-acide dans les proportions 1/3. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante. Le benzène est ensuite concentré sous vide. Le résidu solide est filtré et recristallisé dans un mélange 1/2 benzène-hexane.

##### A partir du diéthylbis(diéthylamino)germanium. (Voie Ab)

A une solution de diéthylbis(diéthylamino)germanium est ajoutée, par petites fractions, une quantité stoechiométrique d' $\alpha$ -amino-acide ou d' $\alpha$ -hydroxyacide. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 4 heures à température ambiante, puis chauffé à  $50^\circ\text{C}$  au bain-marie pendant 1 heure. Un précipité apparaît au cours de la réaction. Le solvant et la diéthylamine formée sont concentrés sous vide;  $\text{Et}_2\text{NH}$  récupérée sera dosée par une solution d' $\text{HCl}$  (1M). Le résidu solide récupéré par filtration sera recristallisé.

##### A partir du dichlorure de diéthylgermanium (Voie B)

A un mélange mole à mole de dichlorure de diéthylgermanium, d' $\alpha$ -amino-acide ou d' $\alpha$ -hydroxyacide en solution dans le DMF, sont ajoutés goutte à goutte 3 moles de triéthylamine. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 12 heures. Le chlorhydrate de triéthylamine formé est filtré sous argon. Le filtrat est concentré sous vide et le résidu solide récupéré après filtration sera recristallisé.

Si le dichlorure de diéthylgermanium est ajouté au mélange  $\alpha$ -amino-acide-, triéthylamine, l'ester germanié linéaire **3** est obtenu.

##### A partir du diméthoxydiéthylgermanium. (Voie C)

Dans un appareil à distiller sont mélangés mole à mole une solution benzénique de diméthoxydiéthylgermanium et d' $\alpha$ -hydroxyacide. Après distillation lente du méthanol, le benzène est éliminé sous vide, le résidu solide recristallisé.

## II. Réactions d'échange à partir d'oxazolidones et de dioxolannes germaniées.

### 1. Action de $\text{PhPCl}_2$ sur la diéthyl-2,2 germa-2 phényl-3 oxazolidone **1**. A $0^\circ\text{C}$ et sous agitation,

0.51 g (2.86 mmoles) de phényldichlorophosphine sont ajoutés goutte à goutte à 0.80 g (2.86 mmoles) de dérivé **1** en solution dans 10 cm<sup>3</sup> de benzène.

Le mélange réactionnel est réchauffé jusqu'à la température ambiante; après 12 heures d'agitation, un précipité blanc apparaît. L'analyse CPV de la solution surnageante montre la disparition complète de PhPCl<sub>2</sub> et l'apparition de Et<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>.

Après filtration sous argon du précipité, on obtient 0.44 g de diphényl-2,3 oxo-5 phospho(III)-2 oxazolidine-1,3 **12** (Rdt = 59%).

**2. Action de PhPCl<sub>2</sub> en présence de benzyle sur la diéthyl-2,2 germa-2 phényl-3 oxazolidone 1.** A 0°C et sous agitation, 1.84 g (10.3 mmoles) de dichlorophosphine sont ajoutés goutte à goutte à un mélange de 2.165 g (10.3 mmoles) de benzyle et de 2.88 g (10.3 mmoles) de dérivé **1** en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de benzène.

Après addition, une analyse en chromatographie en phase vapeur du mélange réactionnel montre l'apparition de Et<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>, disparition complète de PhPCl<sub>2</sub> et persistance de benzyle.

Le mélange réactionnel est ensuite réchauffé jusqu'à température ambiante; après 12 heures d'agitation, un abondant précipité blanc apparaît. Un contrôle en chromatographie en phase vapeur de la solution surnageante montre la disparition complète du benzyle.

Le précipité est filtré sous argon. On obtient 3 g de tétraphényl-2,3,5,9 oxo-7 trioxa-1,4,6 aza-9 phospho (V)-5 spiro [4,4] nonène-2 **13**. (Rdt = 62%).

**3. Action de SOCl<sub>2</sub> sur la méthyl-4 diéthyl-2,2 germa-2 phényl-3 oxazolidone: 2.** A 3°C et sous agitation, 1.39 g (11.7 mmoles) de chlorure de thionyle en solution dans 6 cm<sup>3</sup> de benzène sont ajoutés lentement à 3.43 g (11.7 mmoles) de dérivé **2**. A la fin de l'addition, un précipité brun apparaît dans le milieu. Une analyse RMN du mélange réactionnel a été faite avant filtration.

RMN de la solution brute (solvant C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

$\delta$ C<sub>4</sub>H = 3.98 ppm (q)  $^1\text{CH}-\text{CH}_3 = 6.7 \text{ Hz}$  (isomère syn)

$\delta$ C<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> = 1.18 ppm (d)

$\delta$ C<sub>4</sub>H = 3.81 ppm (q)  $^1\text{CH}-\text{CH}_3 = 7 \text{ Hz}$  (isomère anti)

Le précipité est filtré sous argon. On obtient 0.35 g de méthyl-4 phényl-3dioxo-2,5 oxathiazolidine-1,2,3 **14** (Rdt = 35%).

RMN (solvant DMSO D<sub>6</sub>)  $\delta$ C<sub>4</sub>H =  $4.18 \cdot 10^{-6}$  (q)

$J = 7 \text{ Hz}$  (isomère anti)

$\delta$ C<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> =  $1.43 \cdot 10^{-6}$  (d)

IR  $\nu_{\text{S=O}} = 1200 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$

**4. Action de PhAsCl<sub>2</sub> sur la méthyl-4 diéthyl-2,2 germa-2 phényl-3 oxazolidone 2.** A 0°C et sous agitation, 2.31 g (10.4 mmoles) de dichlorophénylarsine en solution dans 3 cm<sup>3</sup> de benzène sont ajoutés goutte à goutte **2** 3.04 g (10.4 mmoles) de dérivé **2** en solution dans 27 cm<sup>3</sup> de benzène. Dès la fin de l'addition, l'analyse chromatographique de la solution montre l'apparition de dichlorure de diéthylgermanium. Le benzène est alors concentré sous 10 mm Hg. Le résidu cristallisé est filtré sous argon et lavé avec 10 cm<sup>3</sup> de pentane. Après séchage, 1.7 g de diphényl-2,3 méthyl-4 arsa (III)-2 oxazolidine-1,3 **15** (Rdt = 49%) sont obtenus.

**5. Action de GeCl<sub>4</sub> sur la diéthyl-2,2 germa-2 phényl-3 oxazolidone 1.** A 0°C et sous agitation, 1.92 g (8.94 mmoles) de tétrachlorure de germanium sont ajoutés lentement à 5 g (17.9 mmoles) de dérivé **1**. On maintient l'agitation du milieu réactionnel pendant 2 heures. L'addition de 30 cm<sup>3</sup> de pentane sec permet de faire précipiter un dérivé solide de teinte claire. Ce composé bien cristallisé isolé par filtration est alors dissous dans 75 cm<sup>3</sup> de chlorure de méthylène et reprécipité par addition de 150 cm<sup>3</sup> de pentane sec.

On obtient après filtration et séchage 1.2 g de composé spiro germanié attendu **16** (Rdt = 37%).

**6. Action de PhPCl<sub>2</sub> sur le tétraméthyl-2,2,4,4 germa-2 dioxolonne-1,3, 11.** A température ambiante et sous agitation, 1.54 g (8.61 mmoles) de phényl dichlorophosphine en solution dans 3 cm<sup>3</sup> de benzène sont additionnés à 1.8 g (8.8 mmoles) de dérivé **11**. Une heure après mélange, le benzène est concentré. Le résidu solide est filtré sous gaz inerte et lavé avec du pentane. On obtient 1.51 g de diméthyl-4,4 phényl-2 phospho(III)-2, oxo-5 dioxolonne-1,3 **17** (Rdt = 44%).

IR  $\nu_{\text{O}-\text{C}=\text{O}} = 1750 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{P}-\text{O}-\text{C}} = 1160 \text{ cm}^{-1}$



**7. Action de PhAsCl<sub>2</sub> sur le diméthyl-4,4 diéthyl-2,2 germa-2 dioxolonne-1,3- 10.** A 5°C et sous

agitation 0.97 g (4.34 mmoles) de dichlorophénylarsine en solution dans 8 cm<sup>3</sup> de benzène, sont ajoutés goutte à goutte à 1.01 g (4.34 mmoles) de dérivé **10** en solution dans 25 cm<sup>3</sup> de benzène. Après addition, une analyse en CPV du mélange réactionnel montre l'apparition de Et<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>. Le mélange réactionnel est ensuite réchauffé jusqu'à température ambiante. Le solvant est éliminé sous 10 mm Hg. Le résidu solide de couleur blanche sera recristallisé dans CCl<sub>4</sub>. On obtient 0.46 g de diméthyl-4,4 phényl-2 oxo-5 arsa-2 dioxolanne-1,3 **18** (Rdt = 42%).

8. *Action de GeCl<sub>4</sub> sur le diméthyl-4,4 diéthyl-2,2 germa-2 dioxolanne-1,3-* **10**. Dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup> à 2 voies, surmonté d'un réfrigérant, sont introduits 3.58 g (15.4 mmoles) du dérivé germanié **10**, solubilisés dans 100 cm<sup>3</sup> de dichlorométhane. Sous agitation, on procède ensuite à l'addition goutte à goutte de 1.66 g (7.7 mmoles) de tétrachlorure de germanium fraîchement distillé. La réaction n'est pas exothermique. La solution reste incolore. La réaction suivie en chromatographie en phase vapeur, montre l'apparition de Et<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>. Après élimination sous vide du solvant et du dichlorure de diéthylgermanium, un solide blanc attribué à **19** précipite. Ce dérivé **19** est recristallisé dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane 15/40. 3.21 g du dérivé spirogermanié **19** attendu sont obtenus (Rdt = 75%).

9. *Action de GeCl<sub>2</sub> dioxanne sur le diméthyl-4,4 diéthyl-2,2 germa-2 dioxolanne-1,3-* **10**. Dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> sont mélangés 0.77 g (3,3 mmoles) de GeCl<sub>2</sub>-dioxanne solubilisés dans 15 cm<sup>3</sup> de dioxanne, et 0.775 g (3.3 mmoles) de dérivé germanié **10** en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de dioxanne. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, un précipité blanc apparaît. Après filtration du précipité et concentration du filtrat, 0.3 g de germylène **20** sont obtenus (Rdt = 53%).

## REFERENCES

1. J. F. Klebe et H. Finkbeiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4740, (1966).
2. J. F. Klebe et H. Finkbeiner, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7255, (1968).
3. B. Y. K. Ho, L. Spialter et L. D. Smithson, *Org. Mass. Spectrom.*, **10**, 617, (1975).
4. R. C. Mehrotra et R. P. Narain, *Indian. J. Chem.*, **6**, 110, (1968).
5. I. I. Lapkin, T. N. Povarnitsyna et T. Yu. Subocheva, *Zh. Obshch. Khim.*, **42**, 399, (1972).
6. W. D. Honnick et J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **18**, 1437, (1978).
7. I. I. Lapkin, T. N. Povarnitsyna et V. V. Dvinskikh, *Zh. Obshch. Khim.*, **48**, 607, (1978).
8. H. Lavayssière, G. Dousse et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, **137**, C37, (1977).
9. P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organometal. Chem.*, **315**, 157, (1986).
10. J. Köcher, M. Lehnig, *Organometallics*, **3**, 937, (1984).
11. K. Mochida, K. Tashiro, Y. Yoshida, Y. Mizuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1247, (1988).
12. F. Ramirez, M. Naghabushanam et C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 1785, (1968) et réf. citées.
13. A. Munoz, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 47, (1978).
14. M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues, R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435, (1979).
15. J. P. Dutasta, A. Grand, A. C. Guimaraes, J. B. Robert, *Tetrahedron*, **35**, 197, (1979).
16. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley, New York, vol 5, 270, (1973).
17. B. Garrigues, A. Munoz, M. Koenig, M. Sanchez, R. Wolf, *Tetrahedron*, **33**, 635, (1977).
18. Y. Kimura, M. Miyamoto, T. Saegusa, *J. Org. Chem.*, **47**, 916, (1982).
19. a) P. Maroni, Y. Madaule, J. G. Wolf, *Phosphorus*, **6**, 43, (1975). b) C. R. Acad. Sci., **278**(C), 191 (1974).  
D. Gary, Y. Madaule, J. G. Wolf, P. Maroni, *C. R. Acad. Sci.*, **297**(C), 849, (1983).
20. G. Dousse, H. Lavayssière, J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19**, 49, (1989).
21. J. G. Pritchard, P. C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2105, (1961).