

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>

### SYNTHESE ET REACTIVITE DE DERIVES DU GERMANIUM IV ET II DES ACIDES SALICYLIQUE ET THIOSALICYLIQUE

H. Lavayssiere<sup>a</sup>; G. Dousse<sup>a</sup>; S. Mazieres<sup>a</sup>; J. Satge<sup>a</sup>

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

**To cite this Article** Lavayssiere, H. , Dousse, G. , Mazieres, S. and Satge, J.(1991) 'SYNTHESE ET REACTIVITE DE DERIVES DU GERMANIUM IV ET II DES ACIDES SALICYLIQUE ET THIOSALICYLIQUE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 63: 3, 341 — 347

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108036839

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108036839>

### 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.

## SYNTHESE ET REACTIVITE DE DERIVES DU GERMANIUM IV ET II DES ACIDES SALICYLIQUE ET THIOSALICYLIQUE

H. LAVAYSSIERE, G. DOUSSE, S. MAZIERES et J. SATGE

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

(Received April 26, 1991; in final form July 9, 1991)

Synthesis of cyclic germanium derivatives of salicylic and thiosalicylic acid are described by two different ways. These derivatives are characterized by NMR and mass spectrometry. Their thermal decomposition is studied.

Exchange reactions between these derivatives and  $\text{GeCl}_4$  and  $\text{GeCl}_2$  lead to spirogermanium compounds and new stable germynes characterized by cycloaddition with dimethyl butadiene and di-t-butyl o-quinone.

Cyclic germanium derivatives of  $\alpha$ -hydroxyacids also lead to spirogermanium compound and cyclic germylene by reaction respectively with  $\text{GeCl}_4$  and  $\text{GeCl}_2$ .

**Key words:** 2-germabeno 6-oxo 1,3-dioxane; 2-germabeno 6-oxo 1,3-oxathiane; spirogermanes; germylènes; exchange reactions; cycloaddition reactions.

### DISCUSSION

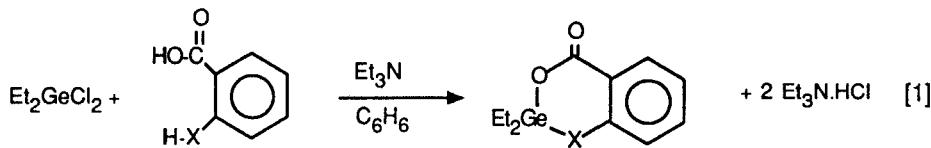
Dans un précédent mémoire, nous avons présenté la synthèse et la réactivité d'oxazolidones et dioxolones germaniées.<sup>1</sup> Cette étude nous a permis d'établir le mécanisme de décomposition thermique de ces hétérocycles. Par ailleurs, la réaction d'échange entre les dioxolones germaniées et le dichlorogermylène nous a conduit à de nouveaux germylènes fonctionnels cycliques stables.

Nous présentons ici les résultats de nos travaux concernant la synthèse et les propriétés d'hétérocycles germaniés dérivés de l'acide salicylique et thiosalicylique avec de nouvelles voies d'accès à ces dérivés. Des dérivés isologues du silicium ou de l'étain sont cités dans la littérature.<sup>2-10</sup>

Les synthèses du 2,2-diéthyl 2-germabeno 6-oxo 1,3-dioxane (**A**) et du 2,2-diéthyl 2-germabeno 6-oxo 1,3-oxathiane (**B**) sont décrites par deux voies différentes.

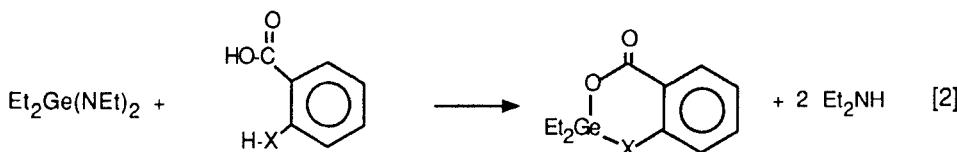
Ces hétérocycles sont préparés soit par réaction de déchlorhydratation entre un dichlorure germanié et l'acide salicylique ou thiosalicylique en présence de triéthylamine dans le benzène comme solvant selon une méthode déjà décrite en série méthylée<sup>11</sup> (Equation [1]).

Ces mêmes dérivés ont pu être obtenus par une méthode originale à partir des gem-diamines  $\text{R}_2\text{Ge}(\text{NEt}_2)_2$  (Equation [2]). Ces dérivés ont été caractérisés essentiellement par RMN  $^1\text{H}$  et spectrométrie de masse sous impact électronique.



A : X = O Rdt: 76%

B : X = S Rdt: 65% F: 36°C



A : X = O Rdt: 55 %

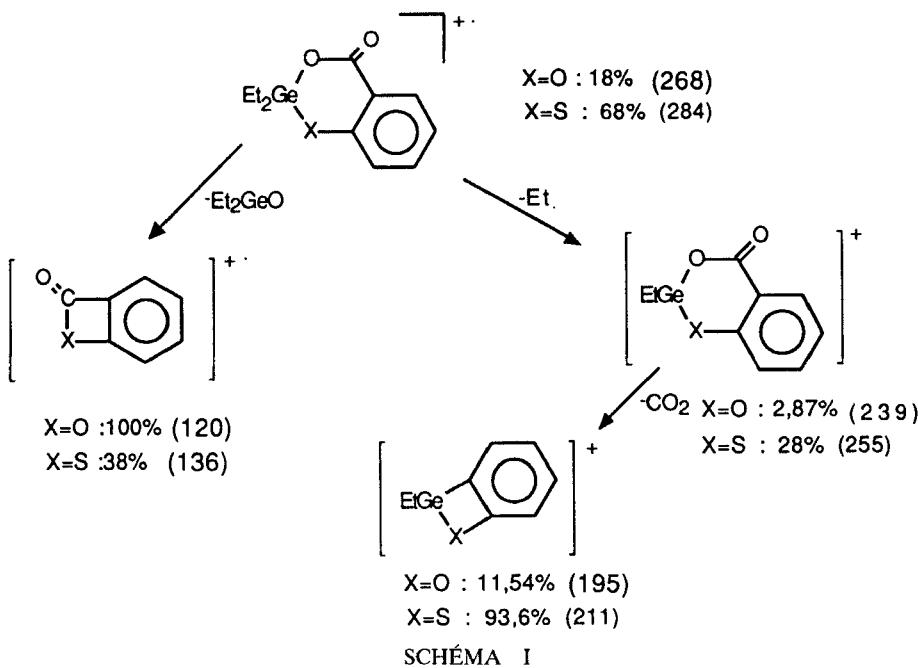
B : X = S Rdt: 52 %

### RMN $^1\text{H}$

Les composés A et B ont sensiblement le même spectre: un multiplet à 1 ppm pour les protons des groupements éthyles, trois massifs vers 7,6 ppm pour les protons du noyau aromatique.

Spectrométrie de masse sous impact électronique à 70 eV.

Nous présentons ici sous la forme d'un schéma simple les modes de fragmentation communs à ces deux molécules (Schéma I).



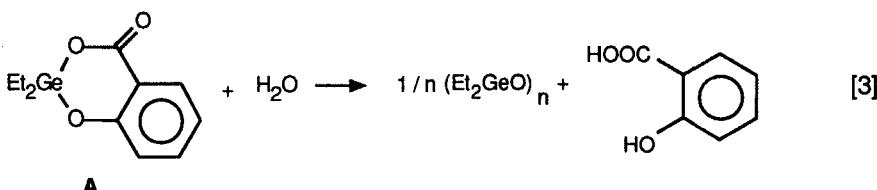
L'ion moléculaire bien visible pour le composé **A** (18%) et pour le composé **B** (68%) présente deux voies communes de décomposition:

Une première voie correspondant à la perte successive d'un groupement éthyle et d'une molécule de  $\text{CO}_2$ .

Une deuxième voie qui correspondrait à l'élimination d'une molécule de diéthylgermanone.

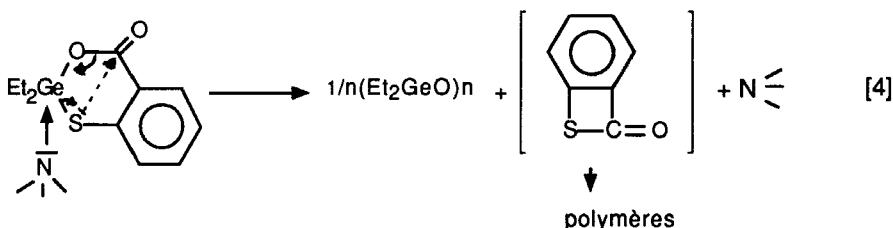
Ces deux modes de décomposition sont en accord avec les résultats de spectrométrie de masse de dérivés isologues du silicium publiés par Cragg *et al.*<sup>7</sup>

Ces dérivés se présentent sous forme de solides blancs. Le cycle **A** est très facilement hydrolysable et conduit à la formation de hexaéthyltrigermoxane et d'acide salicylique (Equation [3]).



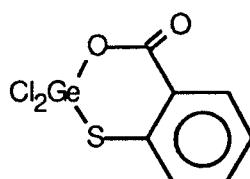
#### *Le cycle **B** est relativement stable dans les mêmes conditions*

Une étude de la stabilité thermique de l'hétérocycle germanié **B** a été ensuite entreprise. En l'absence de catalyseur aucune réaction de décomposition n'est observée à 200°C sous pression. Par contre en présence de triéthylamine, il se décompose lentement pour conduire à l'hexaéthyltrigermoxane qui a été caractérisé en CPV et par spectrométrie de masse (Equation [4]).



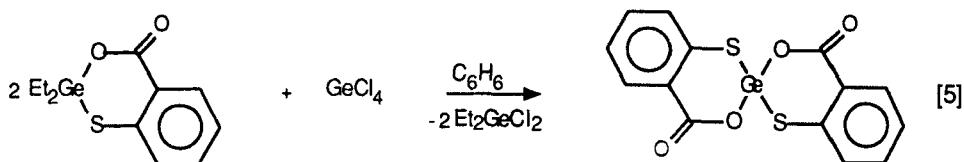
Un mécanisme déjà décrit<sup>12</sup> pourrait rendre compte de la formation du germoxane ( $\text{Et}_2\text{GeO})_3$ . La formation exclusive de germanone résulte de la facilité de l'attaque nucléophile du soufre sur le carbone du carbonyle (Equation [4]), alors que l'attaque de l'oxygène sur le carbone aromatique (mécanisme du type  $\text{SN}_{\text{Ar}}$ ) qui conduirait à la formation de germathione est peu probable.

Le mécanisme semble confirmé par les résultats obtenus lors de l'étude de ce



dérivé en spectrométrie de masse sous impact électronique  $M^+$ : 284 (68%); ( $M - Et_2GeO$ ) $^+$ : 136 (38%).

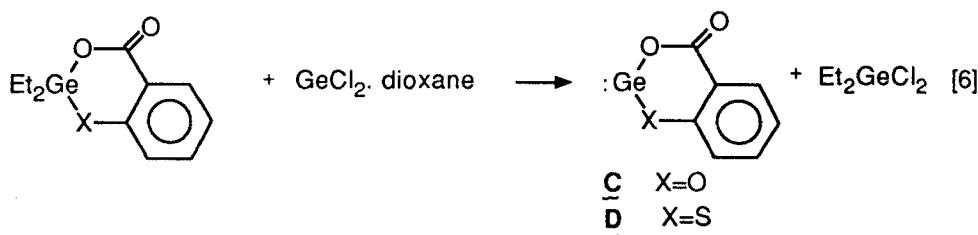
L'action de **B** sur le tétrachlorure de germanium dans  $CH_2Cl_2$  conduit par une réaction d'échange non exothermique au spirogermane avec un bon rendement de l'ordre de 70% (Equation [5]),



avec formation probable de l'intermédiaire:

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

Des germylènes cycliques ont été obtenus par réaction d'échange entre  $GeCl_2$ ·dioxane et les dérivés **A** et **B** (Equation [6]).



Ces germylènes sont obtenus avec de bons rendements. Ils se présentent sous forme de poudre blanche **C** ou jaune **D** et sont relativement stables à l'air. Ils ont pu être caractérisés par spectrométrie de masse par ionisation chimique (gaz ionisant  $CH_4$ ) ou chimiquement.

Alors que certains germylènes analogues cycliques à 5 chainons<sup>1</sup> apparaissent sous forme monomère en spectrométrie de masse, ces germylènes à 6 chainons se présentent sous une forme associée de masse double. L'association de deux molécules de germylène peut se faire de deux manières différentes:

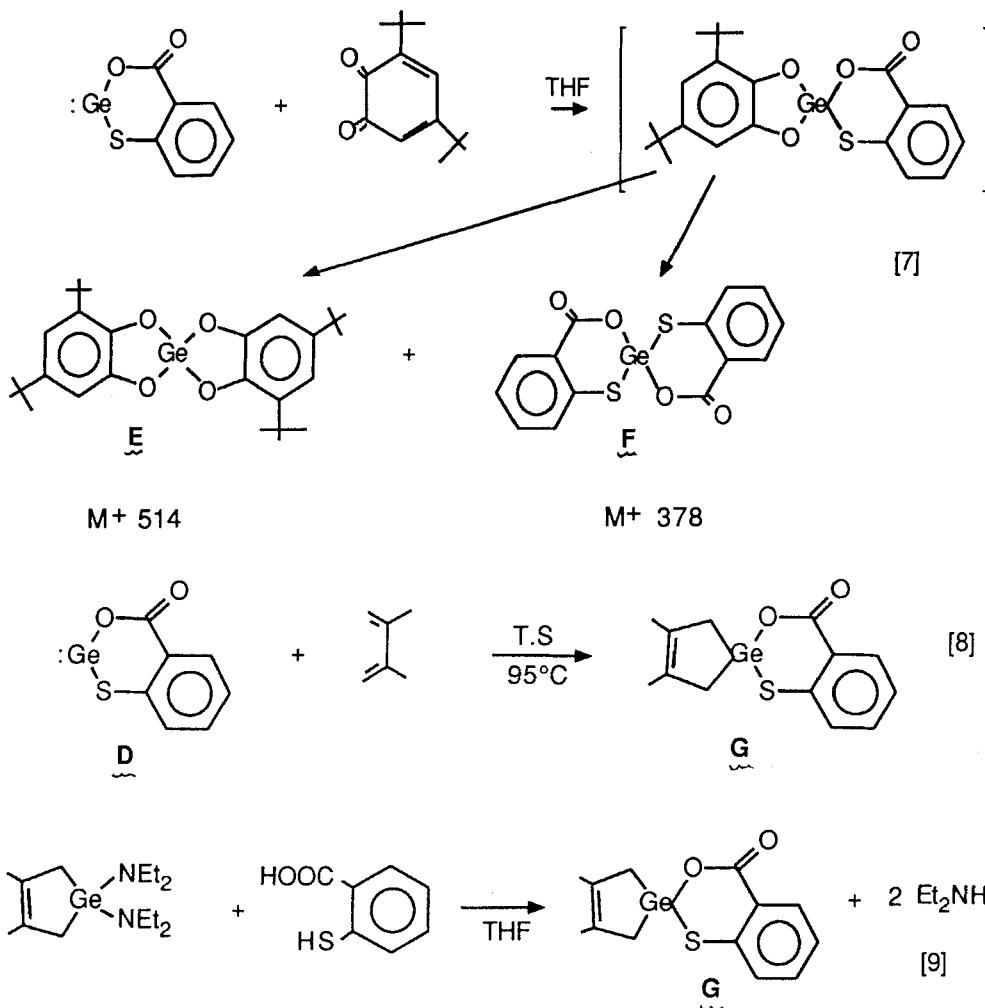
Soit une interaction métal-métal avec formation d'une double liaison de type "bent" ou d'une liaison  $\pi$   $Ge=Ge$ .

Soit une interaction dative germylène-hétéroélément (oxygène, soufre) communément rencontrée en chimie du germanium.<sup>12-13</sup>

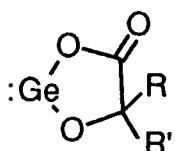
La nature de cette association n'est pas encore établie; néanmoins la molécule **D** vis à vis d'orthoquinones ou de diènes conjugués manifeste une réactivité de type germylène. Ainsi, le germylène **D** réagit facilement avec la 3,5 di-*tert*-butyl-orthoquinone pour conduire à une poudre jaune clair (Rdt. = 91%) qui ne présente pas de point de fusion net et qui correspondrait selon le spectre de masse par ionisation chimique à un mélange de deux composés **E** et **F** (Equation [7]).

De même, le germylène **D** s'additionne sur le diméthyl-2,3 butadiène-1,3. Cette réaction nécessite un chauffage du mélange réactionnel en tube scellé à 95°C pendant 4 heures (Equation [8]).

Ce dérivé **G** a été identifié par RMN  $^1H$  et par comparaison avec le produit de recouplement synthétisé selon (Equation [9]).

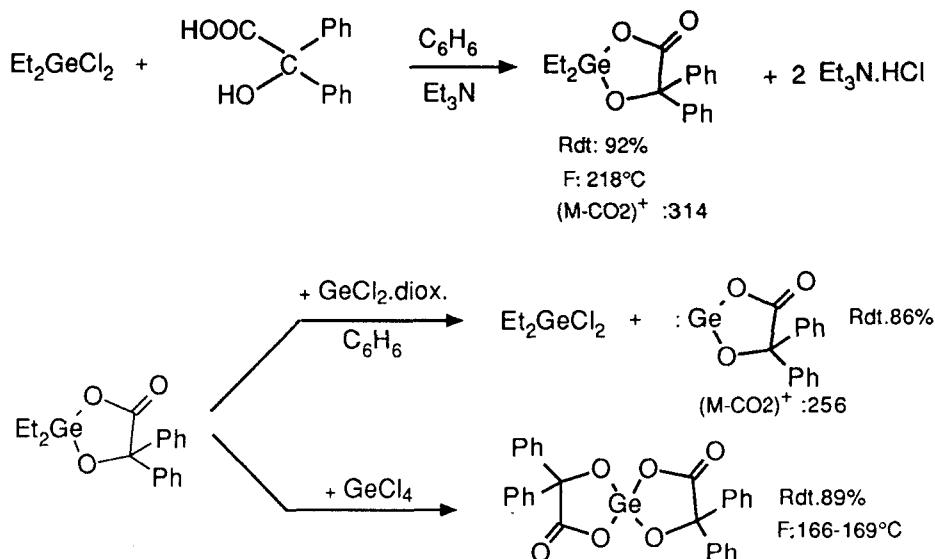


Une étude comparative de réactivité entre les germylénés dérivés d' $\alpha$ -hydroxyacides et de  $\beta$ -hydroxyacides est actuellement en cours et semble mettre en évidence une plus grande réactivité de ces derniers vis à vis de systèmes conjugués (1,3-diènes et  $\alpha$ -dicétones). Les germylénés



$R=R'=H$ , Me ont déjà été décrits.<sup>1</sup> Nous avons synthétisé le dérivé diphenyle  $R=R'=Ph$  selon la séquence ci-dessous (Schéma II):

Le germylène a été obtenu pur (analyses correctes à 0.1% près pour C et H) et exempt de forme spiro que nous avons par ailleurs obtenue par réaction d'échange à partir de  $GeCl_4$  (Schéma II).



## PARTIE EXPERIMENTALE

### Synthèse des 2,2-diethyl 2-germabeno 6-oxo 1,3-dioxane **A** et 1,3-oxathiane **B**

Processus général: *A partir du dichlorure de diéthylgermanium:* A un mélange équimolaire de dichlorure de diéthylgermanium et d' $\alpha$ -hydroxyacide ou de  $\alpha$ -thioacide en solution dans le benzène, sont ajoutés goutte à goutte 3 équivalents de triéthylamine. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation, à température ambiante pendant 3 heures. Le chlorhydrate de triéthylamine formé est filtré sous argon, le filtrat concentré sous vide et le résidu récupéré sera recristallisé ou distillé.

**A:** Ce dérivé a été synthétisé à partir de 2.34 g (16.9 mmoles) d'acide salicylique, 3.42 g (16.9 mmoles) de dichlorure de diéthylgermanium et 5.05 g (50 mmoles) de triéthylamine. Rdt: 76%. Solvant de recristallisation: benzene-pentane (1-1).

**B:** Ce dérivé a été synthétisé à partir de 5.45 g (35 mmoles) d'acide thiosalicylique, 7.13 g (35 mmoles) de dichlorure de diéthylgermanium et 10.6 g (105 mmoles) de triéthylamine. Rdt: 65% après distillation.

*A partir du diéthylbis(diéthylamino)germanium:* A une solution benzénique de diéthylbis(diéthylamino)germanium est ajoutée par petites fractions une quantité stoechiométrique d' $\alpha$ -hydroxyacide ou d' $\alpha$ -thioacide. On laisse le mélange réactionnel sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Le solvant est éliminé sous vide et le résidu recristallisé ou distillé.

**A:** Ce dérivé a été préparé à partir de 1.76 g (12.8 mmoles) d'acide salicylique et de 3.52 g (12.8 mmoles) de diéthylbis(diéthylamino)germanium. Rdt: 55%.

**B:** Ce dérivé a été préparé à partir de 1.44 g (9.39 mmoles) d'acide thiosalicylique et de 2.58 g (9.39 mmoles) de diéthylbis(diéthylamino)germanium. Rdt: 52%.

### Caractéristiques des dérivés **A** et **B**

**A:**  $^1\text{H.RMN}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1.00 (m, 10H,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}$ ) 7.60 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). F: 63-64°C. Analyse élémentaire:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Ge}$  Tr: C 49.20; H 5.34. Calc: C 49.36; H 5.35. Spectrométrie de masse IE 70 eV: Cf. partie théorique.

**B:**  $^1\text{H.RMN}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.80 (m, 10H,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}$ ), 7.90 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Eb.: 140-3°C/0.4 mmHg. F: 36°C. Analyse élémentaire:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{SGe}$ ; Tr: C 46.76; H 4.96; Calc. C 46.74; H 4.95. Spectrométrie de masse IE 70 eV: Cf. partie théorique.

### Synthèse de 1,3-dioxane 6-oxo benzo 2-germanediyl **C** et 1,3-oxathiane 6-oxo benzo 2-germanediyl **D**

Processus général: On fait réagir mole à mole  $\text{GeCl}_2$ -dioxane et le dérivé germanié **A** ou **B** en solution dans le dioxane. Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à température ambiante. L'analyse

en chromatographie en phase vapeur du filtrat montre la présence de  $\text{Et}_2\text{GeCl}_2$  avec un rendement quantitatif. Après élimination sous vide du solvant et du dichlorure de diéthylgermanium, le solide **C** ou **D** précipite.

**C:** Ce composé a été préparé à partir de 0.87 g (3.75 mmoles) de  $\text{GeCl}_2$ -dioxane et de 1.00 g (3.75 mmoles) de **A**.

Rdt: 82%. F: 274–5°C.  $^1\text{H.RMN}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 7.37 (m, 4H  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

Analyse élémentaire:  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Ge}$  Tr. C 40.29; H 1.89; Calc. C 40.25; H 1.91.

Spectrométrie de masse IC/ $\text{CH}_4$ : m/e 419 (100%,  $\text{MH}^+$ ); 447 (32%,  $[\text{M} + \text{C}_2\text{H}_5]^+$ ); 211 (27.87%,  $[\text{M-C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{Ge}]^+$ ); 167 (25.47%  $[\text{M-C}_2\text{H}_3\text{O}_5\text{Ge}]^+$ ).

**D:** Ce composé a été préparé à partir de 2.05 g (8.9 mmoles) de  $\text{GeCl}_2$ -dioxane et de 2.51 g (8.9 mmoles) de **B**.

Rdt: 84%. F: 315–320°C dec;  $^1\text{H.RMN}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 7.50 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

Analyse élémentaire:  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{SGe}$  Tr. C 37.45; H 2.07; Calc. C 37.40; H 1.99.

Spectrométrie de masse IC/ $\text{CH}_4$ : m/e 451 (0.57%,  $\text{MH}^+$ ); 377 (0.79%,  $[\text{M-Ge}]^+$ ); 345 (2.02%,  $[\text{M-GeS}]^+$ ); 227 (38.16%,  $[\text{M-C}_2\text{H}_3\text{SO}_3]^{+}$ ).

**E:** F: 253–4°C.  $^1\text{H.RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.24 (s, 9H, tBu); 1.40 (s, 9H, t-Bu); 6.44 (m, 1H, CH); 6.60 (m, 1H, CH). Spectrométrie de masse IE 70 eV: m/e 514 ( $\text{M}^+$ ).

**F:** F: 151–4°C.  $^1\text{H.RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.65 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

Analyse élémentaire:  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Ge}$  Tr. C 43.87, H 2.78; Calc. C 44.04, H 2.72. Spectrométrie de masse IE 70 eV: m/e 378 ( $\text{M}^+$ ).

**G:** Rdt: 65%.  $^1\text{H.RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.7<sub>0</sub> (s. large, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2<sub>100</sub> (s. large, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 7.3<sub>0</sub> (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

## BIBLIOGRAPHIE

1. H. Lavayssiere, G. Dousse and J. Satgé, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **53**, 411 (1990).
2. M. Wieber, M. Schmidt, *Chem. Ber.*, **1561** (1963).
3. R. P. Narain, A. J. Kaur, *Indian J. Chem.*, **16A**, 355 (1968).
4. J. Lukasiak, A. Radecki, J. Halkiewicz, *Roczn. Chem.*, **48** 1099 (1974).
5. V. A. Baburina, E. P. Lebedev, *Zh. Obshch. Khim.*, **46**, 1782 (1976).
6. W. D. Honnick, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, **18**, 1437 (1979).
7. R. H. Cragg, R. D. Lane, *J. Organometal. Chem.*, **212**, 301 (1981).
8. M. Gielen, T. Mancilla, J. Ramharter, R. Willem, *J. Organometal. Chem.*, **328**, 61 (1987).
9. M. Gielen, C. Vanbellingen, J. Gelan, R. Willem, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **97**, 873 (1988).
10. M. Gielen, M. Melotte, G. Atassi, R. Willem, *Tetrahedron*, **45**, 1219 (1989).
11. M. Wieber, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **18b**, 846 (1963).
12. H. Lavayssiere, Thèse (Toulouse) (1982).
13. J. Satgé, G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2406 (1972).