

REFERENCES

- [1] *J. Miller & A. J. Parker*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 117 (1961).
 [2] *A. J. Parker*, Chem. Rev. **69**, 1 (1969).
 [3] *A. J. Parker*, Quart. Rev. **16**, 163 (1962).
 [4] *D. J. Cram, B. Richborn, C. A. Kingburg & P. Haberfield*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 5835 (1961).
 [5] *J. Miller*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1628 (1963).
 [6] *R. F. Rodewald, K. Mahendran, J. L. Bear & R. Fuchs*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6698 (1968).
 [7] *F. H. Kendall, J. Miller & R. Wang*, J. chem. Soc. (B) **1971**, 1521.
 [8] *A. J. Parker*, J. Amer. chem. Soc. **94**, 1149 (1972).
 [9] *J. E. Gordon & P. Varnghese*, Chem. Comm. **1971**, 1160.
 [10] *R. Alexander, E. C. F. Ko, A. J. Parker & T. J. Broxton*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5049 (1968).
 [11] *P. Müller & B. Siegfried*, Helv. **54**, 2820 (1971).
 [12] *P. Beronius, U. Isacsson & A. M. Nilsson*, Acta chem. Scand. **24**, 189 (1970); *P. Beronius, A. M. Nilsson & G. Wikander*, Acta chem. Scand. **24**, 2826 (1970).
 [13] *L. Svedoff*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 664 (1966).
 [14] *S. Winstein, L. G. Svedoff & S. Smith*, Tetrahedron Letters **1960**, 24.
 [15] *L. Wuepper & A. I. Popov*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1493 (1969).
 [16] *H. M. R. Hoffmann*, J. chem. Soc. **1965**, 6762.
 [17] *J. J. Delpuech*, Tetrahedron Letters **1965**, 2111.
 [18] *G. C. Saler & E. A. Moelwyn-Hughes*, J. chem. Soc. **1952**, 2201.
 [19] *L. F. Fieser & M. Fieser*, 'Reagents for organic synthesis', Vol. 1–3, G. Wiley and Sons, New York.
 [20] *A. Vogel*, 'Practical organic chemistry', third edition Longmans, Green and Co Ltd, London 1966.

238. Germa-2-dioxa-1,3-cycloalcanes

par **J. Satgé** et **G. Dousse**Laboratoire de chimie des organonuinéraux
Université Paul Sabatier, 31 Toulouse, France

(30 VI 72)

Summary. The action of the α -, β - and γ -diols on the dialkyl(aryl)-bis(dialkylamino) germanes $R_2Ge(NR'_2)_2$ leads, in high yields, to the dialkyl(aryl)-2,2-germa-2-dioxa-1,3-cycloalkanes.

The IR. and NMR. spectral study in the presence of $Eu(Dpm)_3$ allowed to demonstrate a dimerisation by coordination in some of these heterocycles. In this complex, the germanium is hexacoordinated by association with the two oxygens of the second associate molecule. Its hybridation state is sp_3d_2 or spd_4 (D_{3h} symmetry, prismatic structure).

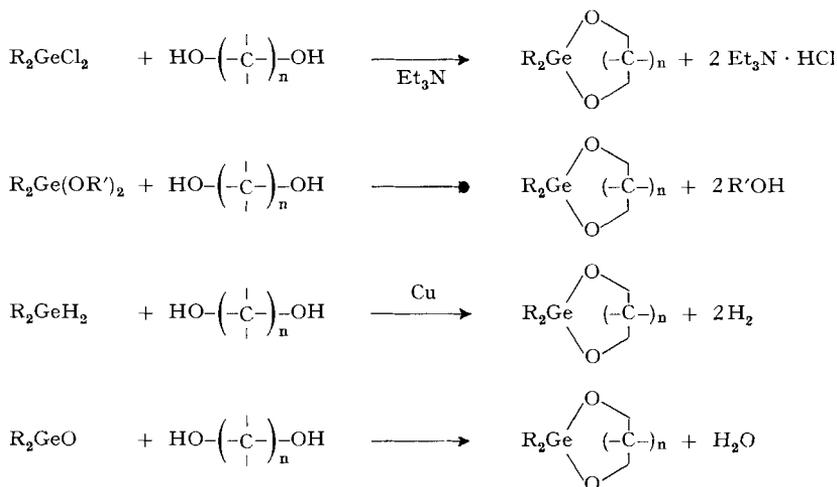
These low energy association are ruptured in solution at moderate temperatures; these heterocycles are monomers by ebulliometry in benzene.

This association is disfavoured by the presence of substituents on the cycle and by hindering substituents with donor effect on the germanium.

The diminution of nucleophilicity of the oxygens by mesomeric effect with neighbouring π systems also prevents any association.

Introduction. – La synthèse de germadioxacycloalcanes peut être réalisée suivant différentes méthodes qui font intervenir de façon générale l'action d'un diol avec une molécule germaniée renfermant deux groupements susceptibles de réagir avec les groupements hydroxyles: par exemple, les dihalogéno-[1], dialcoxy-[2]–[4] et dihydro-

germanes [5] ou encore par une réaction (analogue du point de vue formel à la synthèse des cétyls cycliques) entre un diol et un oxyde de germanium du type (R₂GeO) [6].



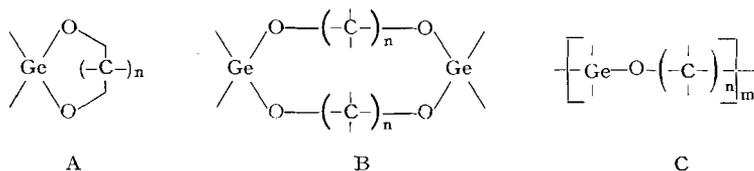
Dans ce travail, nous avons utilisé une nouvelle méthode de synthèse des germa-dioxacycloalcanes, l'action d'un diol sur un dialkyl-bis(dialkylamino)germane:



La grande sensibilité de la liaison Ge–N des germylamines vis-à-vis de réactifs protoniques comme l'eau, les alcools, les phénols, les thiols etc., a déjà été signalée [7] [8].

Les réactions des diols sur les dialkyl-bis(dialkylamino)germanes sont rapides et exothermiques dans la plupart des cas et conduisent avec de hauts rendements aux divers germa-dioxacycloalcanes.

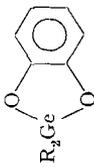
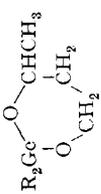
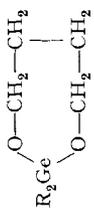
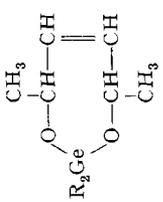
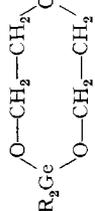
Le problème de la structure de ces cycles germaniés a également été envisagé; les méthodes de synthèse utilisées pouvant en effet conduire aux cycles monomères (A), dimères (B) et également à des polymères cycliques ou linéaires (C) avec $m > 2$.



La structure du diol de départ et en particulier son degré de chélation permettent de prévoir la nature de l'hétérocycle obtenu. Les spectres RMN, en présence d'Eu(Dpm)₃ et IR, permettront de préciser la structure des hétérocycles dimères qui semblent être dans la plupart des cas des dimères par association et non des dimères du type B.

Tableau I. Constantes physiques des germa-2-dioxacycloalcane-1,3

| Diol initial | $\Delta\rho^a)$ (cm^{-1}) | Germadioxacycloalcane | R ^{b)} | Rdt. | Eb °C/Torr (fusion °C) | n_D^{20} | d_4^{20} | masse moléculaire ^{c)} calc. | trouvée |
|-----------------|---|-----------------------|-----------------|------|---------------------------|------------|------------|--|-----------|
| Ethanediol | 28-32 | | I | 88 | 75/10 (61) | | | | |
| | | | II | 90 | 96-98/19 | 1,4800 | - | 190,76 | 394 (198) |
| | | | III | 90 | 89/15 | 1,4772 | 1,2198 | 218,81 | 269 (222) |
| | | | IV | 95 | 91/0,55 | 1,4792 | 1,1674 | 246,87 | 303 (251) |
| | | | V | 81 | 142-145/0,015 | - | - | 286,84 | 466 (278) |
| Propanediol-1,2 | 31 | | VI | 92 | 85/19 (26) | - | - | 204,79 | 237 |
| | | | | | | | | | |
| Butanediol-2,3 | 42-49 | | VII | 88 | 65/12 (37) | - | - | 190,76 | 213 |
| | | | VIII | 86 | 90-91/15 | 1,4604 | 1,1885 | 218,81 | 226 |
| Mcsydrobenzoïne | 25 | | cis IX | 82 | 167-171/0,35 | - | - | 342,95 | 676 (354) |
| | | | | | | | | | |
| Pimacol | 46 | | X | 78 | 99-101/15 | 1,4576 | 1,1316 | 246,87 | 246 |
| Cyclohexanediol | 32 | | XI | 74 | 140/20 | 1,4895 | - | 244,85 | 243 |

| | | | | | | | | | |
|-------------------|-----|---|------|------|----|---------------------|--------|--------|-----|
| Pyrocatechol | 49 |  | XII | Et | 86 | 148-150/14 (110) | - | 238,80 | 243 |
| Butanediol-1,3 | 80 |  | XIII | Et | 80 | 82/16 | 1,4519 | 218,81 | 223 |
| Butanediol-1,4 | 156 |  | XIV | Et | 80 | 88-90/12 | 1,4612 | 218,81 | 214 |
| | | | XV | n-Bu | 70 | 151/20 | 1,4668 | 274,92 | 280 |
| Hexène-3-diol-2,5 | - |  | XVI | Et | 71 | 58/0,4 | - | 244,85 | 238 |
| Diéthylèneglycol | - |  | XVII | Et | 78 | 120-130/8 | 1,4732 | 234,81 | 244 |

a) $\Delta n = n(\text{OH})$ libre - $n(\text{OH})$ associé mesuré avec des solutions diluées de diol, ces valeurs sont pour la plupart extraites du mémoire de H. Bacc [11].
 b) R: radical porté par le germanium.
 c) Masses moléculaires mesurées par cryoscopie dans le benzène anhydre (concentration de l'ordre de 2%); les chiffres entre parenthèses sont relatifs aux masses moléculaires des mêmes produits mesurées par ébulliométrie dans le même solvant (concentration de l'ordre de 5%).

Résultats et discussions. – Nous avons étudié l'action d'une série de α -, β - et γ -diols, diversement substitués sur la chaîne carbonée, et plus spécialement sur les carbones fonctionnels, avec divers dialkyl-bis(dialkylamino)germanes.



Les caractéristiques physiques des différents hétérocycles obtenus, sont rassemblées dans le tableau I.

Des mesures de masse moléculaire, il ressort que les cycles dérivés de β -diols (XIII), γ -diols (XIV, XV, XVI) ou de diols particuliers tels que le diéthylène-glycol (XVII) sont monomères.

Les germadioxacycloalcanes dérivés d' α -diols sont soit monomères, soit dimères, selon la cryométrie dans le benzène, suivant la nature du diol de départ. *Pommier et al.* en série siliciée [9] et stannique [10] avaient montré l'influence de la chélation du diol de départ sur la nature de l'hétérocycle. Cela constitue un excellent moyen de prévision de la nature de l'hétérocycle (monomère ou dimère) sans pour cela préciser la structure du dimère.

Le tableau II met en évidence, dans une série d' α -diols, l'influence de la chélation du diol de départ sur la nature des germadioxacycloalcanes correspondants.

Du tableau précédent relatif aux $\Delta\nu$ d'une série d' α -diols, il ressort que seuls ceux dont la valeur de $\Delta\nu$ est inférieure à 30 cm^{-1} conduisent à des germadioxacycloalcanes dimères selon la cryométrie dans le benzène, tous les autres conduisent aux monomères.

Tableau II

| Diol de départ | ($\Delta\nu\text{ cm}^{-1}$) ^{a)} | Masse moléculaire des germadioxacycloalcanes (cryométrie dans C_6H_6) |
|---|--|--|
| Mesohydrobenzoïne | 25 | D ^{b)} |
| Ethane-diol-1, 2 | 28 | D |
| Propane-diol-1, 2 | 31 | M |
| Cyclohexanediol-1, 2 (<i>cis</i> et <i>trans</i>) | 32–39 | M |
| Pinacol | 46 | M |
| Butanediol-2, 3 | 42–49 | M |

a) Les valeurs de $\Delta\nu$ ont été relevées dans le mémoire de *H. Buc* [11] et dans [9].

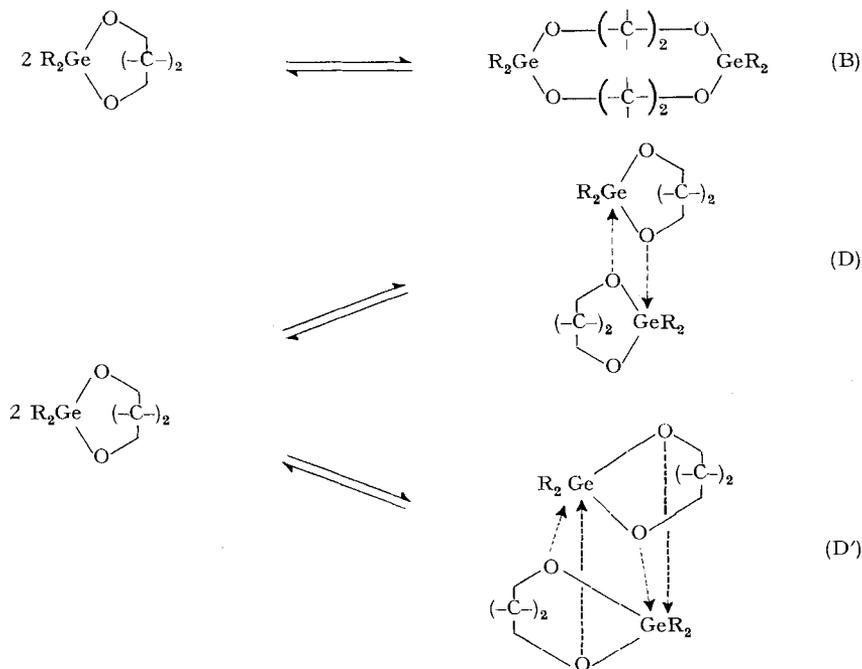
b) D = dimère; M = monomère.

Les germadioxacycloalcanes dérivés de β -diols (dont les $\Delta\nu$ sont compris entre 75 et 130 cm^{-1} [11] ou de γ -diols ($\Delta\nu$ supérieurs à 150 cm^{-1}) sont également trouvés monomères en cryométrie.

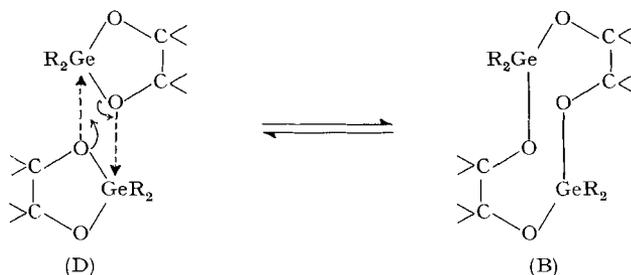
D'autre part, des mesures de masse moléculaire par ébulliométrie dans le benzène des germadioxacycloalcanes «dimères par cryométrie», ont montré que ces composés avaient une masse moléculaire correspondant au monomère.

L'ensemble de ces résultats pose le problème de la structure de ces dimères. La faible énergie de passage d'une forme dimère à la forme monomère suggère l'établissement de liaisons de faible énergie.

Structure des dimères. – La structure du dimère peut être de deux types, soit un dimère de type B avec cycle à dix chaînons soit un dimère par complexation (D) ou (D').



La transformation de monomère en dimère B pouvant passer par l'intermédiaire de type D selon le schéma suivant, avec mécanisme concerté à quatre centres :



En série organosiliciée, certains α -diols (dont le $\Delta\nu$ est inférieur à 40 cm^{-1}) conduisent par des réactions analogues à des dimères, comme l'a montré la cryométrie dans le benzène. Leurs auteurs leur ont attribué la structure B [9].

En série organostannique, les stannadioxacycloalcanes dérivés d' α -diols et de certains β -diols conduisent à des dimères vrais comme l'ont montré *Pommier & Valade* [10]. Signalons toutefois que la masse moléculaire de ces composés, déterminée par ébulliométrie, diminue en se rapprochant de celle du monomère lorsqu'on emploie la pyridine comme solvant (solvant complexant) [12] au lieu du benzène. C'est ainsi que

les mesures de masse moléculaire par ébulliométrie du produit de condensation entre le diméthoxydibutylétain et le pinacol donnent 640 dans le benzène et 481 dans la pyridine (masse moléculaire du monomère 349).

Dans ces deux séries, l'interconversion de la forme dimère en monomère est possible par effet thermique (les points d'ébullition de ces dérivés correspondent sensiblement à des composés de masse moléculaire proche du monomère).

En série organostannique pourtant, la structure D était séduisante pour le dimère; les exemples de dérivés à liaison Sn–O complexés sont très nombreux [13]. C'est le cas notamment pour certains dialcoxydialkylstannanes [14]. Une étude des spectres IR. et RMN. de stannadioxacycloalcanes dimères a conduit leurs auteurs à rejeter l'hypothèse d'un complexe par coordination [10].

En série organogermanique nous avons vu que la chélation du diol de départ semble influencer la structure du produit obtenu. Plus $\Delta\nu$ est petit, moins le diol est chélaté, ce qui pourrait favoriser la formation d'un grand cycle du type B. Toutefois, signalons que l'action de l'éthanedithiol (dont la chélation est nulle) sur le diéthyl-bis (diéthylamino)germane conduit à un cycle monomère [15].

Etude par les spectres IR. – Nous avons essayé de montrer l'existence possible d'un complexe par coordination du type D ou D', bien que ce type de coordination oxygène-métal soit plus rare en chimie du germanium qu'en série organostannique. L'étude des spectres IR. des diméthoxydialkylgermanes $R_2Ge(OR')_2$ par *Mathur & Maire* [16] et par *A. Marchand et al.* [17] ont montré qu'il n'y avait pas d'association dans ces composés.

Une étude des spectres IR. de certains de nos hétérocycles a été faite en vue d'attribuer la fréquence de vibration $\nu(CO)$ (Il n'y aurait pas de couplage entre les vibreurs Ge–O et C–O [17]) et on aurait pu observer dans le cas des dérivés dimères une deuxième bande de fréquence plus basse correspondant au $\nu(CO)$ associé.)

L'attribution des bandes $\nu(CO)$ libres a été faite en comparant les spectres d'un germadioxacycloalcanes en solution dans CCl_4 et dans $CHCl_3$. Nous avons attribué la fréquence de vibration $\nu(CO)$ libre à la bande de plus forte intensité en accord avec *A. Marchand* [17].

Pour les germadioxacycloalcanes étudiés cette vibration se situe entre 1030 et 1045 cm^{-1} (tableau III).

Tableau III

| Germadioxa-1, 3-cycloalcanes | II | VI | IX | X | XI | XIII | XIV |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\nu(CO)$ en cm^{-1} | 1042 | 1033 | 1045 | 1030 | 1042 | 1042 | 1033 |

On pouvait espérer pointer la fréquence de vibration $\nu(CO)$ associé dans la région 1000–1030 cm^{-1} , cette dernière étant toujours abaissée par rapport à la fréquence $\nu(CO)$ libre. Dans cette région (vers 1020 cm^{-1}) se trouve également la fréquence de vibration $\nu(C-C)$ (des éthyles) à laquelle correspond une bande assez large d'intensité moyenne [18] [19]. Cette dernière masque vraisemblablement la bande $\nu(CO)$ associé si elle existe dans les germadioxacycloalcanes dimères en cryométrie.

Les spectres IR. de II, III, IV et IX ont été enregistrés à différentes concentrations (1M, 0,1M, 0,05 M) dans le tétrachlorure de carbone. La dilution doit avoir pour effet de

faire disparaître l'espèce associée au profit du monomère. On doit s'attendre à une diminution d'intensité des bandes situées vers 1020 cm^{-1} (région supposée de $\nu(\text{CO})$ associé) et à une augmentation de l'intensité du $\nu(\text{CO})$ libre. On constate en fait de façon notable l'augmentation d'intensité de la bande $\nu(\text{CO})$ libre; l'intensité des bandes situées à 1020 cm^{-1} diminue légèrement.

Le diméthyl-2,2 germa-2 dioxolanne, dimère par cryométrie, donne un spectre IR. exempt de bandes d'absorptions dans la région $950\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$. Par dilution on observe également l'augmentation d'intensité de la bande νCO libre à 1041 cm^{-1} , mais on n'a jamais observé de bande attribuable au νCO associé dans la région $1000\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ et ceci même à la concentration 1M .

Pour les dialkylgermadioxacycloalcanes monomères en cryométrie l'effet de dilution ne perturbe l'intensité d'aucune bande d'absorption du spectre.

L'étude des spectres IR. et plus spécialement « l'effet de dilution » sur l'intensité de la bande d'absorption $\nu(\text{CO})$ libre a donc montré que cette dernière augmentait avec la dilution pour les composés dimères. Ce phénomène paraît compatible avec une dimérisation par association type D ou D' plutôt qu'avec un dimère vrai du type B.

Etude par les spectres de RMN. – *Hinckley* [20] d'abord, puis *Sanders & William*: [21], ont montré qu'un chélate d'euporium, le tris(dipivolylméthanato-euporium(III) ($\text{Eu}(\text{Dpm})_3$) additionné à des solutions de composés organiques renfermant un atome d'oxygène, de soufre etc. formait avec le soluté non associé des complexes labiles.

Il a été également montré que le déplacement chimique vers les champs faibles était dû à la présence d'euporium(III) paramagnétique. L'effet de l'euporium(III) se manifeste d'une part à travers les liaisons (deux ou trois) et surtout à travers l'espace [22].

Nous avons étudié le comportement de quelques uns de nos dialkylgermadioxacycloalcanes en solution dans CCl_4 et en présence d' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$; les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

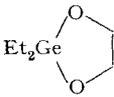
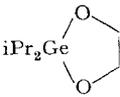
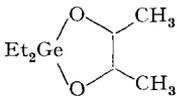
Nous avons également tracé une courbe grossière de δ en ppm des protons en α de l'oxygène en fonction du rapport molaire $\text{Eu}(\text{Dpm})_3/\text{dialkylgermadioxacycloalcanes}$ (fig. 1).

La lecture du tableau, nous amène à faire les remarques suivantes: le déplacement chimique des protons méthyléniques en α de l'oxygène du diéthyl-2,2 germa-2 dioxolanne-1,3 (II) dimère en cryométrie est peu affecté par la présence d' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$; $\Delta_{\text{Eu}}^{0,2} = 6\text{ Hz}$. Par contre, pour le diéthyl-2,2-germa-2-diméthyl-4,5-dioxolanne-1,3 (VIII) monomère, les protons en α de l'oxygène subissent fortement l'effet paramagnétique induit de l'euporium (III) $\Delta_{\text{Eu}}^{0,2} = 254\text{ Hz}$.

Ce fait est vraisemblablement dû à une association intermoléculaire du composé II. Deux structures peuvent décrire cette association.

Une pentacoordination du germanium: la géométrie du complexe serait vraisemblablement celle de la fig. 2, car elle tient compte de la contrainte d'électronégativité qui place les substituants les plus électronégatifs en position apicale (règle de *Bendt*) [23], et éventuellement de la contrainte due au cycle à 5 chaînons. De plus elle optimise le caractère s des liaisons Ge-C en plaçant ces dernières en position équatoriale. Cependant, cette structure pentacoordinée ne peut être retenue, car elle différencie les deux atomes d'oxygène du dioxolanne germanié. On devrait observer deux

Tableau IV

| Composé | | δ | $\delta_0^a)$ | $\delta_1^a)$ | $\delta_2^a)$ |
|---|-------|-------------------------|---------------|--------------------|--------------------|
|  | II | δOCH_2 | 3,71 s | 3,75 | 3,81 |
|  | III | $\delta\text{OCH}_2^b)$ | 3,70 s | 3,75 et 6,11 | 3,80 et 9,01 |
|  | VIII | δOCH | 3,88 m | 5,75 | 8,10 |
| $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OCH}_3)_2$ | XVIII | δOCH_3 | 3,46 s | 4,71 | 6,63 |

a) Déplacement chimique à 60 MHz en solution dans CCl_4 ; δ_0 : sans $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$; δ_1 : + $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$; rapport molaire $\text{Eu}(\text{Dpm})_3/\text{soluté} = 0,1$; δ_2 : + $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$; rapport molaire $\text{Eu}(\text{Dpm})_3/\text{soluté} = 0,2$.

b) Avec un léger épaulement.

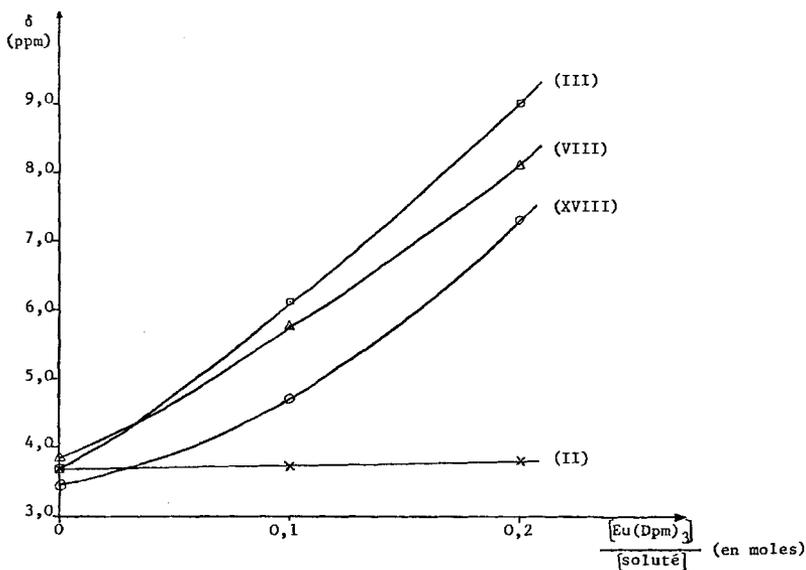


Fig. 1

signaux différents pour chacun des groupements CH_2 . De plus, en présence d' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$, cette différence devrait s'accroître, car l'oxygène engagé dans une liaison de coordination présente une charge formelle positive et ne se complexe pas ou se complexe peu avec l' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$ [24]. Le déplacement chimique d'un proton étant une fonction inverse

de la distance Europium(III)-proton [20] [21] [25] [26], les protons 4 et 5 seraient nettement différenciés (les distances H_4 -Eu(III) et H_5 -Eu(III) étant différentes). Nous avons vu en fait que les protons H_4 et H_5 ne sont pas différenciés. Ceci nous permet d'exclure une hybridation du germanium du type sp_3d , seule l'hybridation du germanium en sp_3d_2 ($s, p_x, p_y, p_z, d_{xz}, d_{yz}$) ou spd_4 ($s, p_z, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}$) [27] [28] peut rendre compte de l'ensemble du phénomène et expliquer que les deux atomes de germanium soient liés simultanément à quatre atomes d'oxygène. Cette structure prismatique de symétrie D_{3h} permet de placer les quatre atomes d'oxygène dans un même plan.

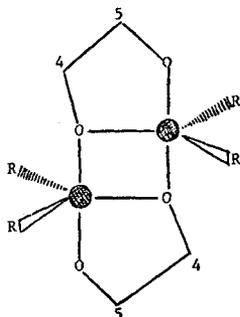
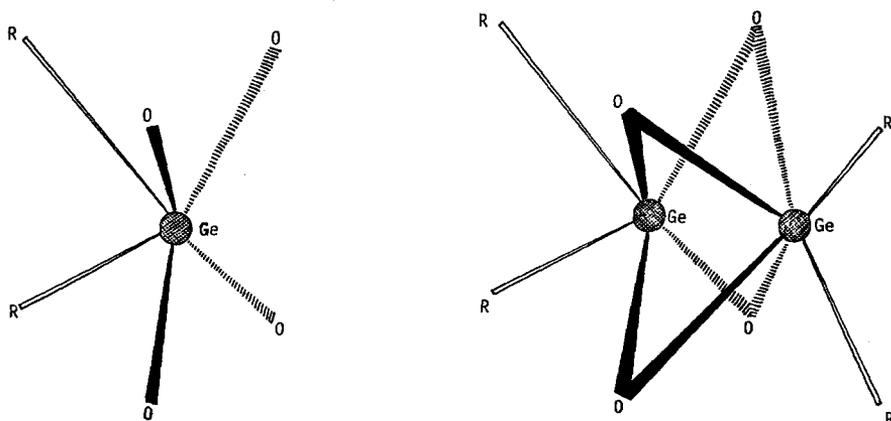


Fig. 2



structure prismatique de symétrie D_{3h}

structure possible du dimère

Dans un tel complexe, où les deux atomes d'oxygène de chaque molécule sont coordonnés à un atome de germanium, on comprend que le chélate d'Europium(III) ne se complexe pas et n'induit de ce fait aucun déplacement chimique vers les champs faibles des protons en α de l'oxygène.

La tendance qu'ont certains germadiolannes à former des complexes intermoléculaires hexacoordinés explique un certain nombre de faits:

– la sensibilité de ce phénomène aux effets stériques créés par les substituants portés par les carbones fonctionnels. L'introduction d'un méthyle sur le cycle dioxolanne empêche au moins partiellement la dimérisation. Le dioxolanne germanié dérivé de la mésohydrobenzoïne (IX) est un cas particulier: les deux phényles sont en *cis* et

l'on doit admettre que les plans des noyaux aromatiques s'orientent de telle sorte qu'ils permettent la formation du complexe hexacoordiné.

– l'influence de la taille du cycle: les cycles à 5 chaînons qui ont une structure presque planaire favorisent au maximum l'approche des deux molécules. Notons que pour un diol donné sa chélation (représentée par $\Delta\nu$) est également soumise à ces mêmes effets (effets stériques et longueur de la chaîne carbonée). Les α -diols sont peu chélatés et dans la série, les moins chélatés sont l'éthane-diol et la mesohydrobenzoïne. Ceci expliquerait la corrélation existant entre la chélation du diol de départ et la structure des germadioloxolanes dont ils dérivent.

– le rôle de la nucléophilie de l'oxygène: la géométrie du diéthyl-2,2-germa-2-benzo[4,5]dioxolane (XII) paraît propice à la formation d'un dimère, toutefois la délocalisation des paires libres des deux atomes d'oxygène sur le système π du noyau benzénique empêche la dimérisation par coordination.

– l'effet stérique dû aux substituants portés par le métal empêche également la dimérisation dans les germa-2-dioxolanes-1,3 III–V, qui ont une masse moléculaire comprise entre celle du dimère et celle du monomère. Un équilibre entre les deux formes peut exister. Nous avons d'ailleurs montré par RMN, l'existence de ces deux formes. Le dérivé diisopropylylé, en présence d' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$ voit son signal OCH_2 dédoublé. L'un subit très faiblement l'effet paramagnétique de l' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$ $\Delta_{\text{Eu}}^{0,2} = 6$ Hz et l'autre subit très fortement ce même effet $\Delta_{\text{Eu}}^{0,2} = 319$ Hz. Les signaux méthyles du groupement isopropyle sont également dédoublés. Par intégration des signaux de RMN., on estime le pourcentage de la forme associée à 25% et celui de la forme non associée à 75%.

Remarque. – Au cours de l'étude de ce phénomène de complexation intermoléculaire, nous avons voulu nous assurer qu'une molécule non associée présentant l'enchaînement $-\text{O}-\text{Ge}-\text{O}-$ telle que $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2$ [15] subissait bien l'effet paramagnétique de l' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$. Cet effet s'est manifesté au niveau de OCH_3 (tableau IV) mais aussi de façon spectaculaire au niveau des éthyles du germanium. Ces derniers, en l'absence d' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$, donnent un multiplet assez fin (largeur de raie 4 à 5 Hz). En présence d' $\text{Eu}(\text{Dpm})_3$ on obtient d'abord un système A_2B_3 bien résolu (rapport molaire $\text{Eu}(\text{Dpm})_3/\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2 = 0,1$) puis un système A_2X_3 (rapport molaire $\text{Eu}(\text{Dpm})_3/\text{Et}_2\text{Ge}(\text{OMe})_2 = 0,2$) avec $\delta_{\text{A}_2} = 3,61$ ppm; $\delta_{\text{X}_3} = 2,43$ ppm et $J_{\text{AX}} = 7,8$ Hz, la valeur de J_{AX} est comparable à celle trouvée par *Mackay & Watt* par analyse des systèmes A_2B_3 de divers composés éthylés du germanium [19].

Nous signalerons pour terminer que cette méthode de synthèse des germadioxa-cycloalcanes par action des diols sur les dialkyl-bis(dialkylamino)-germanes peut être étendue à la synthèse de germaoxaza-, germathiaza-, germaoxathia- et germadithia-cycloalcanes de structure générale $\text{R}_2\text{Ge}(-\text{X}-\overset{|}{\text{C}}-\text{Y})-$ ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}$ et $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$) qui sont obtenus avec de hauts rendements dans l'action des aminoalcools, aminophénols, aminothiols, aminothiophénols, mercaptoacides et dithiols sur les germylamines $\text{R}_2\text{Ge}(\text{NR}'_2)_2$. Ces synthèses et la structure de ces nouveaux hétérocycles sont décrites ailleurs [15] [29].

Partie expérimentale

1. Synthèse des dialkyl(aryl)bis(dialkylamino)germanes. – Les dialkyl(aryl)-bis(dialkylamino)germanes ont été préparés par action du dichlorure de dialkyl(aryl)germanium sur le dérivé lithié de l'amine correspondante au sein de l'éther ou de l'hexane, selon une méthode mise au point dans notre laboratoire [30] [31]:



Le lithien de l'amine est pris en léger excès (environ 5%). Après addition du dichlorure de germanium, le mélange réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 1 h, le précipité de LiCl est éliminé par centrifugation. Après distillation du solvant, on recueille le dialkyl(aryl)-bis-(dialkylamino)germane: liquide incolore extrêmement sensible à l'humidité.

Dans le tableau suivant, sont rassemblées les caractéristiques essentielles des dérivés de ce type utilisés dans le présent travail:

| $R_2Ge(NR'_2)_2$ | Rendement ^{a)} | Eb. °C/Torr | n_D^{20} |
|------------------|-------------------------|---------------|------------|
| R = Me R' = Et | 88% | 132/40 | 1,4436 |
| R = Et R' = Et | 82% | 112/10 | 1,4592 |
| R = iPr R' = Et | 81% | 138/16 | 1,4742 |
| R = nBu R' = Et | 68% | 87/0,2 | 1,4628 |
| R = Ph R' = Et | 70% | 122-125/0,015 | 1,5533 |

a) Les rendements sont calculés par rapport au dichlorure de germanium.

2. Synthèse des germadioxacycloalcanes. - La méthode de synthèse utilisée est la même dans tous les cas quel que soit le diol et la gem-diamine germaniée utilisée. Les diols sont au préalable séchés sur tamis moléculaire 3 Å, distillés et conservés également sur tamis moléculaire 3 Å. Les deux réactifs sont mélangés sans solvant dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et protégé de l'humidité atmosphérique par une colonne à chlorure de calcium. Un léger chauffage est nécessaire pour amorcer la réaction, les deux réactifs n'étant pas miscibles (sauf pour la réaction de l'éthylène glycol et de la mesohydrobenzoïne sur les dialkyl-bis(dialkylamino)germanes qu'il n'est pas nécessaire d'amorcer par chauffage). La réaction une fois amorcée devient très exothermique. On obtient une phase homogène que l'on porte au reflux de la diéthylamine formée pendant 15 à 20 minutes. Par distillation et après concentration de la diéthylamine, on obtient les germadioxacycloalcanes avec de bons rendements et dans un grand état de pureté. Dans tous les cas, il reste dans l'appareil à distiller une fraction lourde en très faible quantité qui se décompose par action de la chaleur.

Les caractéristiques des produits obtenus sont rassemblées dans le tableau I.

Les résultats des microanalyses C et H de les dérivés décrits sont satisfaisants.

3. Détermination des masses moléculaires. - Le solvant utilisé est le benzène pour cryoscopie (*Prolabo*) séché et distillé sur sodium puis conservé sur tamis moléculaire 4 Å.

Deux méthodes de détermination ont été utilisées:

a) Cryométrie dans le benzène: Toutes les solutions utilisées avaient une concentration de l'ordre de 2% en poids. La valeur de la constante cryoscopique du benzène utilisée est $K = 5,42$. Cette valeur a été déterminée en utilisant une solution connue (concentration 2%) de tétraéthylgermane, composé dont la masse moléculaire est voisine de celle de nombreux germadioxacycloalcanes préparés.

b) Ebulliométrie dans le benzène: L'appareil utilisée est du type *Cottrell* muni d'un thermomètre de *Roberteau*. (Les solutions utilisées ont une concentration de l'ordre de 4 à 5% en poids). La constante ébullioscopique au benzène a été prise égale à 2,28 (Déterminée à partir d'une solution à 5% dans le benzène de Et_4Ge).

4. Spectroscopie IR et RMN. - Les spectres IR, ont été enregistrés sur spectrophotomètre *Perkin-Elmer* modèle 457 à double faisceau en solution dans CCl_4 ou $CHCl_3$ dans des cuves à fenêtre de KBr.

La pureté de nos germadioxacycloalcanes a toujours été contrôlée par les spectres RMN, sur spectromètres *Varian* A 60 ou T 60 avec les TMS, comme référence interne.

Les spectres effectués en présence d' $Eu(Dpm)_3$ ont été enregistrés 24 h après mélange du germadioxacycloalcane en solution dans CCl_4 et de l' $Eu(Dpm)_3$, à la température de 33°.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur *M. Gielen* (Bruxelles) et Monsieur *R. Wolf* Maître de recherche au C.N.R.S. (Toulouse) pour de fructueuses discussions sur la structure des hétérocycles dimères associés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. Wieber & M. Schmidt*, *Z. Naturforschg.* **18b**, 847 (1963).
 [2] *S. Mathur, G. Chandra, A. K. Rai & R. C. Mehrotra*, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 371 (1965).
 [3] *R. C. Mehrotra & S. Mathur*, *J. Organometal. Chem.* **6**, 425 (1966).
 [4] *E. Korb, G. Levy, M. Brini & A. Deluzarche*, *J. Organometal. Chem.* **23**, 437 et 445 (1970).
 [5] *M. Lesbre & J. Satgé*, *C.R. Acad. Sci.* **254**, 4051 (1962).
 [6] *R. C. Mehrotra & S. Mathur*, *J. Organometal. Chem.* **6**, 11 (1966).
 [7] *J. Satgé, M. Lesbre & M. Baudet*, *C.R. Acad. Sci.* **259**, 4733 (1964).
 [8] *F. Rijkens, M. J. Janssen & J. G. M. Van der Kerck*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **84**, 1597 (1965).
 [9] *J. C. Pommier, R. Calas & J. Valade*, *Bull. Soc. chim. France* **1968**, 1475.
 [10] *J. C. Pommier & J. Valade*, *J. Organometal. Chem.* **12**, 433 (1968).
 [11] *H. Buc*, *Ann. Chim.* **8**, 409 (1963).
 [12] *R. C. Mehrotra & V. D. Gupta*, *J. Organometal. Chem.* **4**, 145 (1965).
 [13] *A. K. Sawyer*, *Organotin. Compounds*, Vol. I, Ed. M. Dekker, New York 1971.
 [14] *J. Mendelsohn, J. C. Pommier & J. Valade*, *C.R. Acad. Sci. (C)* **263**, 921 (1966).
 [15] *G. Dousse*, Thèse de spécialité, Toulouse 1969.
 [16] *S. Mathur, R. Ouaki, V. K. Mathur, R. C. Mehrotra & J. C. Maire*, *Indian. J. Chem.* **7**, 284 (1969).
 [17] *A. Marchand, M. T. Forel, M. Lebedeff & J. Valade*, *J. Organometal. Chem.* **26**, 69 (1971).
 [18] *R. J. Cross & F. Glockling*, *J. Organometal. Chem.* **3**, 146 (1965).
 [19] *K. M. Mackay & R. Watt*, *J. Organometal. Chem.* **6**, 336 (1966).
 [20] *C. C. Hinckley*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 5160 (1969).
 [21] *J. K. M. Sanders & D. H. Williams*, *Chem. Commun.* **1970**, 422.
 [22] *G. H. Wahl Jr. & M. R. Peterson Jr.*, *Chem. Commun.* **1970**, 1167.
 [23] *H. A. Bendt*, *Chem. Rev.* **1961**, 275.
 [24] *M. Gielen, M. Gofin & J. Topart*, *J. Organometal. Chem.* **32**, C38 (1971).
 [25] *A. F. Cockeril & M. D. Rackman*, *Tetrahedron Letters* **59**, 5149 et 5153 (1970).
 [26] *C. C. Hinckley*, *J. Org. Chemistry* **35**, 2834 (1970).
 [27] *M. Gielen*, *Red. Vl. Chem. Veren.* **31**, 203 (1969).
 [28] *R. B. King*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 7211 (1969).
 [29] *G. Dousse, J. Satgé & M. Rivière-Baudet*, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.* (sous presse).
 [30] *M. Rivière-Baudet*, Thèse, Toulouse (France) 1972.
 [31] *M. Lesbre, P. Mazerolles & J. Satgé*, *The organic compounds of germanium*, Wiley-Interscience, New-York, N.Y. 1971.

239. The Photoelectron Spectra of NSCl, NSF and NSF₃¹⁾

by **D. O. Cowan**²⁾, **R. Gleiter**, **O. Glemser**³⁾ and **E. Heilbronner**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Switzerland

(30. VI. 72)

Summary. The photoelectron spectra of NSCl and NSF₃ have been recorded. By comparison with the PE.-bands of NSF and semiempirical calculations the first bands of NSCl and NSF₃ are assigned.

Recently the photoelectron spectrum of thiazyl fluoride (NSF) has been reported [2] [3]. The assignment of the bands was proposed on the basis of semiempirical

¹⁾ Part 39 of 'Applications of Photoelectron Spectroscopy'. Part 38: see [1].

²⁾ On leave from Dept. of Chemistry, The Johns Hopkins University, Baltimore, USA.

³⁾ Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.