


315. Réactions d'addition-élimination à partir d'hétérocycles germaniés du type R_2Ge . III. Cas des diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidines-1,3 (R = Et; X = O; Y = NH, NMe)

par Gabriel Dousse, Hélène Lavayssière et Jacques Satgé

Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul Sabatier,
118, Route de Narbonne, Toulouse (France)

(7. VII. 76)

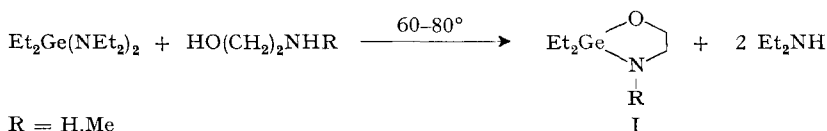
Addition-elimination reactions from germanium heterocycles R_2Ge . III. 2,2-Diethyl-2-germa-1,3-oxazolidines (R = Et; X = O; Y = NH, NMe). – Summary. The reactions of 2,2-diethyl-2-germa-1,3-oxazolidines with heterocumulenes (PhNCO, PhNCS, CS₂, CO₂, CH₂=C=O) and carbonyl compounds (aldehydes and ketones) are studied. Generally, monoinsertion derivatives are formed by addition of one molecule of the unsaturated compound across the Ge–N bond. This bond is always the most reactive center of the molecule. In the case of the carbonyl compounds used, diinsertion may occur in a second step by a further addition across a Ge–O bond. Generally, this latter reaction is reversible. By thermal elimination of (Et₂GeO)_n or (Et₂GeS)₃ the monoaddition derivatives yield the corresponding oxazolidines and thiooxazolidines. The mechanisms of these reactions are discussed.

Diethyl-2-germa-1,3-oxazolidines (R = Et; X = O; Y = NH, NMe). – *Summary.* The reactions of 2,2-diethyl-2-germa-1,3-oxazolidines with heterocumulenes (PhNCO, PhNCS, CS₂, CO₂, CH₂=C=O) and carbonyl compounds (aldehydes and ketones) are studied. Generally, monoinsertion derivatives are formed by addition of one molecule of the unsaturated compound across the Ge–N bond. This bond is always the most reactive center of the molecule. In the case of the carbonyl compounds used, diinsertion may occur in a second step by a further addition across a Ge–O bond. Generally, this latter reaction is reversible. By thermal elimination of (Et₂GeO)_n or (Et₂GeS)₃ the monoaddition derivatives yield the corresponding oxazolidines and thiooxazolidines. The mechanisms of these reactions are discussed.

Introduction. – Dans deux précédents mémoires, nous avons traité des réactions d'addition-élimination à partir de dioxolannes ou d'imidazolidines germaniés [1] [2]. Dans les deux cas, l'addition du réactif insaturé sur le substrat germanié conduit à des dérivés de mono- ou diaddition. Ces dérivés donnent, après élimination thermique d'oxyde ou de sulfure de dialcoylgermanium, les dioxolannes ou imidazolidines carbonés correspondants [1] [2].

Après ces premiers travaux, nous avons examiné le cas des germaoxazolidines qui renferment à la fois une liaison Ge–O et une liaison Ge–N, et étudié la réactivité comparée de ces liaisons vis à vis d'un même réactif insaturé. Les premiers résultats de cette étude ont été cités dans une note préliminaire [3]. Successivement aux réactions d'addition, les réactions d'élimination ont lieu, avec formation de l'oxazolidine carbonée correspondante et d'oxyde ou de sulfure de dialcoylgermanium (selon que le réactif renferme une insaturation C=O ou C=S). *Sakai & Ishii* ont observé des réactions du même type à partir d'oxazolidines stanniques et des mêmes réactifs insaturés [4].

Résultats. – Les oxazolidines germaniées étudiées, méthylées ou non sur l'atome d'azote (I, R = H, Me) sont obtenues avec d'excellents rendements par transamination entre le diéthyl-bis-diéthylamino-germanium et l'aminoalcool correspondant (éthanolamine ou N-méthyléthanolamine) [5].



L'étude de RMN. en présence d'Eu(Fod)₃ et la mesure de masses moléculaires par cryométrie de ces dérivés avaient montré que la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H) se présentait sous une forme dimère par association dans laquelle le germanium est vraisemblablement hexacoordiné [5].

La diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3 fraîchement distillée est monomère; puis lentement, elle se dimérise partiellement (40% environ à l'équilibre à 20°, atteint après quelques jours).

Tableau 1. Caractéristiques de RMN. de la diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = Me) monomère et dimère

I, R = Me	$\delta \cdot 10^{-6}$ par rapport au TMS (solvant C ₆ H ₆)		
	OCH ₂	NCH ₂	NCH ₃
monomère	3,91 (m)	2,75 (m)	2,61 (s)
dimère par association	3,68 (m)	3,05 (m)	2,71 (s)

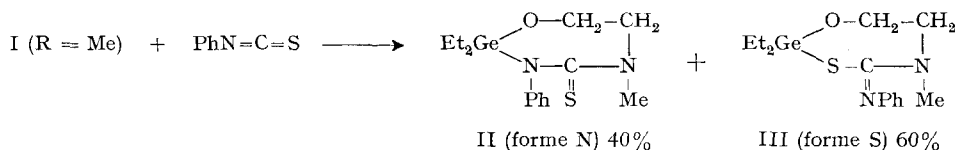
Le dimère se caractérise en RMN. par l'apparition de nouveaux signaux (*cf.* Tableau 1) et disparaît par chauffage dès 60° comme l'ont montré les spectres de RMN. En conséquence, nous considérerons que ces hétérocycles germaniés réagissent uniquement sous leur forme monomère.

La diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3 s'additionne sur l'isocyanate de phényle avec un bon rendement. Les analyses de RMN. et IR. du mélange (*cf.* partie expérimentale) montrent une insertion exclusive sur la liaison Ge-N par ouverture de la liaison N=C de l'hétérocumulène et fixation de l'hétéroatome sur le germanium.

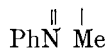


Jusqu'à 200°, ce dérivé d'insertion n'a donné aucune réaction d'élimination.

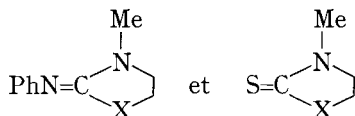
Alors que l'isothiocyanate de phényle s'insère sur la liaison Ge-N des diazolidines germaniées par ouverture de la liaison C=S [2], nous avons observé la formation des deux types de dérivés d'insertion, dans le cas d'une oxazolidine germaniée N-méthylée.



Les signaux de RMN. des protons CH₃ δ = 3,08 (40%) et 2,88 (60%), dans le benzène, des composés II et III, ont été attribués par comparaison avec les signaux NCH₃ du dérivé de diinsertion de PhNCS sur la diazolidine germaniée [2], qui présente l'enchaînement >Ge-S-C-N- (δNCH₃ = 2,90 · 10⁻⁶; solvant C₆H₆).



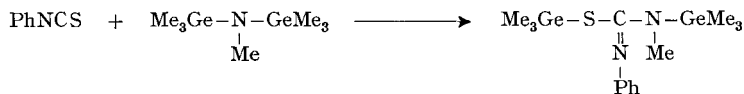
D'autre part l'analyse par RMN. dans le même solvant des cycles



avec X = O, S, NMe montre que dans une même série de composés (X identique) les protons situés en α du groupement C=NPh résonnent à champ plus fort que les protons en α du groupement C=S.

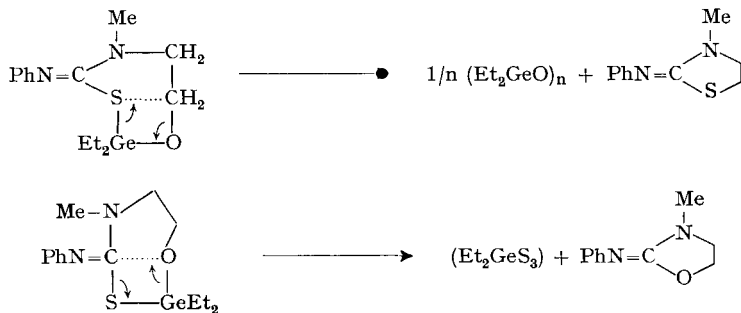
L'orientation de l'addition vers la forme N ou S peut s'interpréter en termes d'acidité du métal selon *Pearson* [6]. Le germanium peut être considéré comme un centre mou. Dans les dérivés du germanium tétravalent, la mollesse du métal varie avec la nature des ligands qui l'entourent. La présence de ligands bases dures a tendance par effet symbiotique [7] à durcir le centre métallique par diminution de la densité électronique autour de ce dernier.

L'addition de PhNCS à l'heptaméthylgermazane avait conduit essentiellement à la forme S [8]. Par contre, la présence d'une base plus dure telle que l'oxygène sur



le métal durcit suffisamment ce dernier pour que l'azote base dure forme avec le germanium une liaison stable (addition sur la double liaison C=N).

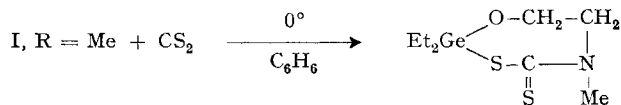
Nous avons vérifié la stabilité des composés formés II et III et noté que même chauffé à 100°, le mélange réactionnel reste inchangé. Les proportions de 60% et 40% de forme S et N correspondent donc bien à un équilibre thermodynamique et non à un équilibre cinétique. Par chauffage prolongé à des températures supérieures à 100°, on note une décomposition suivant un schéma classique pour ce type de dérivé. Au



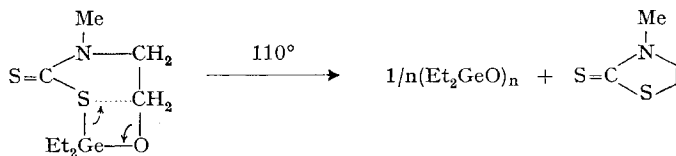
cours de cette réaction, la méthyl-3-phénylimino-2-oxazolidine-1,3 et la méthyl-3-phénylimino-2-thiazolidine-1,3 sont les produits majoritaires mais non uniques (les autres produits formés n'ont pu être identifiés).

Le phénylisothiocyanate réagit exothermiquement avec la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H) non substituée sur l'atome d'azote, et conduit à la formation de polymères non identifiés et au sulfure de diéthylgermanium (Et₂GeS)₃.

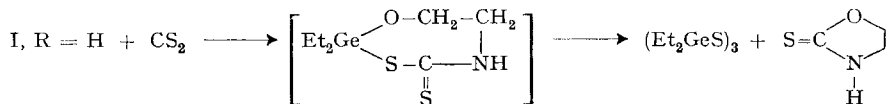
Les oxazolidines germaniées substituées ou non sur l'atome d'azote réagissent par leur liaison Ge-N sur l'insaturation C=S du sulfure de carbone. Dans le cas de la diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = Me), lorsqu'on maintient le mélange réactionnel à 0° pendant toute la durée de l'addition du CS₂, il se forme quasi-quantitativement la diéthyl-2,2-méthyl-5-germa-2-perhydrooxathiazépine-



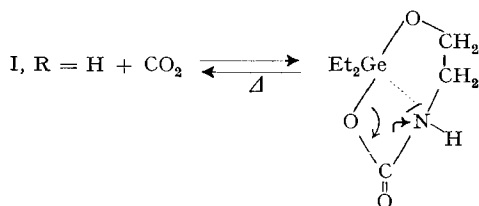
1,3,5-thione-4. Ce dérivé chauffé à 110° en tube scellé, fournit exclusivement la méthyl-3-thiazolidine-1,3-thione-2, identifiée au dérivé obtenu par *Dervey & Bafford* [9], et l'oxyde de diéthylgermanium.



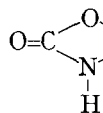
Dans la réaction entre CS₂ et la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H) le dérivé d'addition extrêmement instable n'a pu être isolé. Seuls les produits de décomposition (oxazolidinethione-2 et sulfure de diéthylgermanium) ont pu être identifiés.



La réaction exothermique du gaz carbonique avec cette même germaoxazolidine (I, R = H) conduit au dérivé d'insertion attendu. La réaction est réversible vers 50-60°.



Dans le cas de cette dissociation, l'attaque de l'azote intracyclique sur le germanium doit être plus rapide que l'attaque de l'oxygène lié au métal et au CH₂ sur le carbone *sp*² du cycle, attaque qui conduirait à l'oxazolidone



celle observée avec le produit d'insertion de CS₂.

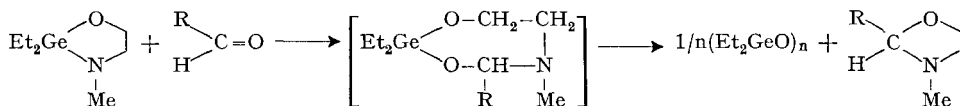
Le cétène réagit également avec cette même germaoxazolidine en formant le dérivé de monoinsertion dans la liaison Ge-N par ouverture de la double liaison C=C.



L'acétylation du NH amide du cycle n'est pas observée même en présence d'un excès de cétène. Le sens de l'addition est identique à celui observé sur la liaison Ge-N acyclique [10].

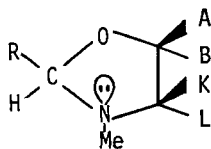
Les aldéhydes et les cétones activés réagissent très rapidement avec la diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = Me). L'acétone réagit lentement (*cf.* p. 17).

Dans le cas des aldéhydes non activés, seuls les produits de décomposition sont observés (même si la réaction est étudiée à 0°). Les oxazolidines carbonées mono-



R = Me, Ph

substituées sur l'atome de carbone 2 ont été identifiées par leurs constantes physiques d'après *Laurent et al.* [11] et par leurs spectres de RMN. (*cf.* partie expérimentale).



Une première analyse du système *ABKL* des protons portés par les atomes de carbone 4 et 5 fait apparaître une nette différenciation des déplacements chimiques des protons *K* et *L* portés par l'atome de carbone 4. Cette différenciation résulte de la présence d'un centre chiral au niveau du C(2) et d'autre part d'une orientation préférentielle du doublet de l'azote par rapport aux protons *K* et *L*. Cette orientation préférentielle du doublet de l'azote a été mise en évidence par *Gagnaire et al.* [12] pour les imidazolidines carbonées, par *Lambert et al.* [13] pour les pipéridines et par *Devillers et al.* pour les oxazolidines [14].

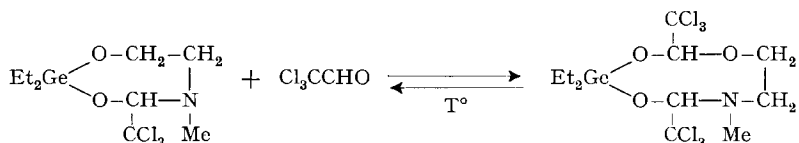
Les analyses conformationnelles d'oxazolidines faites à ce jour [14] [15] n'ont pas permis de distinguer les protons *K* et *L*.

Le chloral dont l'atome de carbone fonctionnel est très électrophile conduit à des dérivés de mono- et diaddition relativement stables. L'adduit de monoaddition cor-



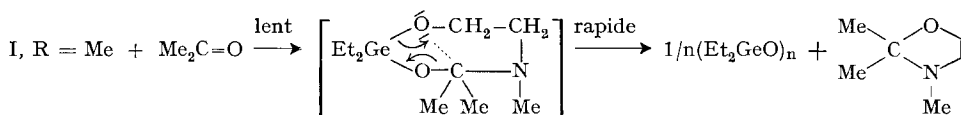
respond à l'insertion du carbonyle du chloral dans la liaison Ge-N exclusivement. Le spectre de RMN. de ce produit montre que les protons méthylènes intracycliques forment un système *ABKL*. Les protons CH₂ en α de l'atome d'azote résonnent sous forme de deux systèmes *K* et *L* bien différenciés; la différence de déplacement chimique est de l'ordre de 0,8 ppm. Ce fait peut provenir d'une orientation privilégiée du doublet de l'azote comme cela a été postulé plus haut pour les oxazolidines carbonées [14]. En outre la présence d'un atome métallique en γ du centre azoté permettant le retour du doublet de l'azote sur les orbitales *d* vacantes, peut privilégier ainsi une conformation du cycle. Des interactions hétéroélément (O ou P)-métal du même type ont été observées dans des cycles à 7 chaînons de structure analogue [1] [16].

L'addition d'une molécule de chloral à l'adduct de monoaddition conduit au dérivé de diaddition par ouverture de la liaison germanium-oxygène de l'oxazolidine



de départ. La présence de 2 centres d'asymétrie différents, dans la molécule, conduit à deux couples de diastéréoisomères dont l'un est préférentiel (les pourcentages relatifs sont de 40 et 60%). Nous n'avons observé aucune réaction d'insertion sur les liaisons Ge-O nouvellement formées même en présence d'un excès de chloral (*cf.* Tableau 3).

L'acétone, cétone non activée, réagit lentement avec la diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3. L'adduit formé se décompose immédiatement avec élimination d'oxyde de diéthylgermanium et de triméthyl-2,2,3-oxazolidine-1,3.



L'hexafluoroacétone réagit beaucoup plus rapidement et conduit à un adduct stable de moninsertion par ouverture de la liaison Ge-N. Le spectre de RMN. du produit d'addition montre bien l'existence d'un couplage entre les atomes de fluor et le méthyle porté par l'azote ce qui confirme le sens de l'addition.

Un excès d'hexafluoroacétone permet d'obtenir le dérivé de diinsertion par ouverture de la liaison Ge-O. Chauffé, l'adduit formé redonne le dérivé de moninsertion avec départ d'une molécule d'hexafluoroacétone (*cf.* Tableau 3).

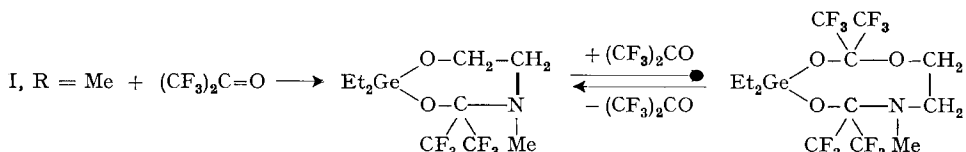


Tableau 2. Produits de réaction de germaoxazolidines avec des hétérocumulènes

Réactifs	Produits de la réaction	Rdt. (%)	RMN. δ · 10 ⁻⁶ Ref. TMS	Solvant	IR. (cm ⁻¹)
I, R = H		~100 ^{a)}	OCH ₂ vers 3,80 (m) NCH ₂ vers 3,40 (m)	CDCl ₃	C=O: 1660 NH: 3200 Ge(O-C): 1040
I, R = H		54	CH ₃ CO = 1,89 (s) NH = 2,02 (s) CH ₂ CH ₂ entre 3,1 et 4,1 (m)	CCl ₄	NH: 3290 C=O: 1640 Ge(O-C): 1030
I, R = H		77	NCH ₂ vers 3,70 (m) OCH ₂ vers 4,70 (m)	CDCl ₃	NH: 3310 NC=S: 1540 C=S: 1170 C-O: 1050
I, R = Me		88	NCH ₃ = 3,26 (s) NCH ₂ vers 4,20 (m) SCH ₂ vers 3,38 (m)	CDCl ₃	C=S: 1170
I, R = H		~100 ^{a)}	NCH ₂ vers 3,20 (m)	CCl ₄	NC=O: 1670
I, R = Me		60%	NCH ₃ = 2,74 (s) NCH ₂ vers 3,22 (m) OCH ₂ vers 3,73 (m) C ₂ H ₅ Ge = 0,91 (pseudo-singulet)	C ₆ D ₆	NC=O: 1650
I, R = H		~100 ^{a)}	NCH ₂ vers 2,90 (m)	CCl ₄	N-C=S: 1560
I, R = Me		40 74% 60	NCH ₃ = 3,08 (s) NCH ₂ vers 3,72 (m) OCH ₂ vers 3,99 (m) NCH ₃ = 2,88 (s)	CDCl ₃	N-C=S: 1585 C=N: 1610 C=S: 1190

^{a)} Réaction totale contrôlée par RMN., produit d'insertion non isolé à l'état pur.

Tableau 3. Produits de réaction d'une N-méthyl diéthylgermanoazolidine avec des composés carbonyles

Réactifs	Produits de la réaction	Rdt. (%)	RMN. $\delta \cdot 10^{-6}$ Ref. TMS	Solvant
PhCHO		81	NCH ₃ = 2,13 (s) CH = 4,57 (s) OCH ₂ entre 3,73 et 3,97 (m) NCH ₂ entre 3,23 et 2,90 (m) NCH ₂ entre 2,66 et 2,23 (m)	CCl ₄
CH ₃ CHO		83	CCH ₃ = 1,20 (d) J _{CH-CH₃} = 6 Hz NCH ₃ = 2,07 (s) OCH ₂ entre 3,43 et 3,91 (m) NCH ₂ entre 2,73 et 3,05 (m) NCH ₂ entre 2,07 et 2,41 (m)	C ₆ H ₆
(CH ₃) ₂ CO		65	CCH ₃ = 1,12 (s) NCH ₃ = 2,16 (s) OCH ₂ = 3,70 (t) NCH ₂ = 2,71 (t) J = 6,5 Hz	C ₆ H ₆
Cl ₃ CCHO		70	NCH ₃ = 2,6 (s) CH = 4,85 (s) CH ₂ -N entre 2,88 et 2,33 (m) (1H ⁺) CH ₂ -N entre 3,26 et 3,5 (m) (1H ⁺) OCH ₂ AB entre 3,65 et 4 (m) NCH ₃ = 2,43 (s) } 60% CH ₂ O = 4,93 (s) } CH ₂ N = 4,76 (s) } NCH ₃ = 2,51 (s) } 40% CH ₂ O = 4,96 (s) } CH ₂ N = 4,81 (s) }	C ₆ H ₆
(F ₃ C) ₂ CO		88	NCH ₃ = 2,51 (sept.) J _{HF} = 1,3 Hz CH ₂ N = 2,88 (t) J _{CH₂CH₃} = 4,4 Hz CH ₂ O = 3,66 (t) NCH ₃ = 2,31 (sept.) J _{HF} = 1,2 Hz CH ₂ N = 2,91 (t) J _{CH₂CH₃} = 4,4 Hz CH ₂ O = 3,80 (t)	C ₆ H ₆

I, R = Me

a) A côté des produits cités, se forme l'oxyde de diéthylgermanium.

b) Réaction totale contrôlée par RMN produit de diacétone non isolé

Partie expérimentale

Les analyses spectrales IR. ont été réalisées sur spectrophotomètres *Perkin Elmer* 337 et 457.

Les spectres de ^1H -RMN. ont été enregistrés sur spectromètres *Varian* A 60 et T 60 (déplacements chimiques donnés par rapport au tétraméthylsilane).

Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur chromatographe *Aerograph* A90P4, détection par thermistance, colonne SE 30 sur chromosorb (20%).

1. Synthèse de la diéthyl-2,2 méthyl-3 germa-2 oxazolidine-1,3 (I, R = Me). – A 22,81 g (0,083 mol) de diéthyl-bisdiéthylamino-germanium sont ajoutés goutte à goutte 6,24 g (0,083 mol) de N-méthylaminoéthanol. Le mélange est chauffé 4 h au reflux de la diéthylamine. Après distillation de la diéthylamine formée (11,13 g, rdt. 91%), la distillation fractionnée du résidu conduit à 13,78 g (81%) de diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3. Eb. 75–77°/10 Torr, $n_D^{20} = 1,4919$.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{GeNO}$ Calc. C 41,25 H 8,41 N 6,87% Tr. C 41,34 H 8,35 N 6,75%

2. Synthèse de la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H) (cf. [5]).

3. Action de l'isocyanate de phényle (caractéristiques spectrales des produits obtenus v. tableau 2). – 3.1. *Sur la diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = Me).* A 0° et sous agitation, 2,21 g (0,019 mol) d'isocyanate de phényle en solution dans 5 ml de benzène sont ajoutés goutte à goutte à 3,78 g (0,019 mol) de I, R = Me, en solution dans 10 ml de benzène. Après retour à température ambiante, les analyses IR. et de RMN. du mélange montrent la disparition de PhNCO (IR.: $\nu(\text{NCO}) = 2260 \text{ cm}^{-1}$) et de l'oxazolidine germaniée de départ. Après élimination du benzène sous 10 Torr, le résidu visqueux est distillé sous pression réduite. On obtient 3,6 g (60%) de diéthyl-2,2-méthyl-5-oxo-4-phényl-3-germa-2-perhydrooxadiazépine-1,3,5. Eb. 177–178°/10 Torr, $n_D^{20} = 1,5518$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{GeN}_2\text{O}_2$ Calc. C 52,07 H 6,87 N 8,67% Tr. C 51,86 H 6,79 N 8,60%

3.2. *Sur la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H).* 4,98 g (0,042 mol) d'isocyanate de phényle réagissent exothermiquement (100°) sur 8 g (0,042 mol) de I, R = H. Avant distillation, le mélange étudié par RMN. et IR. montre la formation de la diéthyl-2,2-phényl-3-germa-2-perhydrooxadiazépine-1,3,5. Ce produit n'a pu être distillé. Il se décompose vers 150°.

4. Action de l'isothiocyanate de phényle (caractéristiques spectrales des dérivés obtenus v. tableau 2). – 4.1. *Sur la diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = Me).* A 0° et sous agitation, 2,72 g (0,020 mol) d'isothiocyanate de phényle en solution dans 5 ml de benzène sont ajoutés goutte à goutte à 4,10 g (0,020 mol) de I, R = Me, en solution dans 10 ml de benzène. Après retour à température ambiante, on constate la disparition totale de la bande IR. caractéristique de PhNCS à 2070 cm^{-1} . La distillation du mélange conduit à 5 g (74%) de dérivé d'insertion. Eb. 129–131°/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,6002$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{GeN}_2\text{OS}$ Calc. C 49,60 H 6,54 N 8,26 S 9,46%
Tr. „ 49,32 „ 6,25 „ 8,34 „ 9,67%

Comportement thermique du dérivé obtenu: 3 g de dérivé d'addition sont chauffés 8 jours en tube scellé à 160°. L'analyse de RMN. et CPV. du mélange révèle la formation de méthyl-3-phénylimino-2-oxazolidine-1,3, de méthyl-3-phénylimino-2-thiazolidine-1,3 et de polymères.

4.2. *Sur la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H).* A 6,77 g (0,0356 mol) de I, R = H, sont ajoutés lentement 4,82 g (0,0356 mol) d'isothiocyanate de phényle. La température du milieu réactionnel atteint rapidement 90°. Après refroidissement, l'analyse IR. et de RMN. du mélange brut montre que l'insertion a lieu sur la liaison Ge–N uniquement. Ce produit se décompose vers 180°.

5. Action du sulfure de carbone (caractéristiques spectrales des thiazolidines et oxazolidines obtenues v. tableau 2). – 5.1. *Sur la diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3*

(I, R = Me). A 0° et sous agitation, 1,84 g (0,0242 mol) de sulfure de carbone sont ajoutés lentement à 4,92 g (0,0242 mol) de I, R = Me, en solution dans 8 ml de benzène. Après retour du mélange à température ambiante et élimination du benzène, un essai de distillation aboutit à la décomposition partielle du dérivé de monoinsertion. La décomposition est totale après 18 h à 110° en tube scellé. Le fractionnement sous pression réduite conduit alors à 3,90 g (82%) de (Et₂GeO)₄, Eb. 145–150°/0,2 Torr, et 2,83 g (88%) de méthyl-3-thiazolidine-1,3-thione-2.

C₄H₇NS₂ Calc. C 36,06 H 5,30 S 48,13% Tr. C 36,15 H 5,35 S 48,09%

5.2. *Sur la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H)*. A –20° et sous agitation, 1,87 g (0,025 mol) (50% d'excès) de CS₂ sont ajoutés lentement à 3,12 g (0,016 mol) de I, R = H, en solution dans 6 ml de pentane. Un précipité blanc se dépose lentement au fond du ballon. Après filtration et recristallisation dans le chloroforme, on obtient 1,7 g (77%) d'oxazolidine-1,3-thione-2. F 95°.

C₃H₅NOS Calc. C 34,95 H 4,85 N 13,59 O 15,53 S 31,07%
Tr. ,, 34,69 ,, 5,01 ,, 13,50 ,, 15,15 ,, 31,10%

Après élimination du pentane, la distillation du filtrat conduit à 2,10 g (79%) de (Et₂GeS)₃. Eb. 135°/0,2 Torr, $n_D^{20} = 1,5850$, données conformes à la littérature [17].

6. Addition du cétène sur la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H). –

On fait passer jusqu'à saturation (20 min) du cétène, obtenu par cracking des vapeurs d'acétone sur filament nickel-chrome à 700–750° avec un rendement de 0,4 mol/h (0,026 mol de cétène est absorbé dans 5 g (0,026 mol) de diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3). La réaction est exothermique, le mélange devient visqueux et se colore en jaune. La distillation sous pression réduite conduite à 3,27 g (54%) de diéthyl-2,2-germa-2-oxo-4-perhydrooxazépine-1,5. Eb. 82–86°/0,15 Torr, $n_D^{20} = 1,4895$, $d_4^{20} = 1,2443$. (Il reste dans le ballon un résidu jaune indistillable.)

C₈H₁₇GeNO₂ Calc. C 41,44 H 7,39 N 6,05% Tr. C 41,92 H 7,76 N 6,15%

7. Action du gaz carbonique sur la diéthyl-2,2-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = H). –

Dans 5,84 g (0,034 mol) de I, R = H, on fait buller du gaz carbonique sec. La réaction est immédiate et exothermique (le mélange réactionnel atteint 90°). Peu à peu, le mélange resté incolore devient très visqueux. Les spectres de RMN. et IR. du mélange brut montrent l'insertion du gaz carbonique sur la liaison Ge–N uniquement, conduisant à la diéthyl-2,2-germa-2-oxo-4-perhydrodioxazépine-1,3,5 (cf. Tableau 2). La distillation sous pression réduite redonne 5,36 g du cycle de départ.

8. *Action de dérivés carbonylés sur la diéthyl-2,2-méthyl-3-germa-2-oxazolidine-1,3 (I, R = Me)*. – Le dérivé carbonylé est ajouté à l'oxazolidine germaniée I, R = Me (pure ou en solution benzénique), sous agitation, en atmosphère inerte et à 3–4°. L'évolution de la réaction est suivie en IR. (diminution d'intensité de la bande d'absorption C=O) et par RMN., ce qui permet de mettre en évidence les produits de la réaction (dérivés l'addition ou dérivés de décomposition).

8.1. *Cas de l'acétaldéhyde, du benzaldéhyde et de l'acétone*. L'addition rapide pour les aldéhydes, est plus lente pour l'acétone. Les dérivés d'addition se décomposent dès leur formation (cf. Tableau 3).

8.2. *Cas de l'hexafluoroacétone (caractéristiques de RMN. des dérivés de mono- et diinsertion v. Tableau 3)*. a) *Monoinsertion*. Dans une solution de 5,46 g (0,027 mol) de I, R = Me, dans 4 ml de benzène, maintenue à 0°, on introduit un courant d'hexafluoroacétone jusqu'à absorption de 4,48 g (0,027 mol). En suivant l'évolution de la réaction par CPV. nous pouvons observer la formation du dérivé de monoinsertion. La distillation fractionnée du mélange fournit 8,75 g (0,027 mol) (87%) de diéthyl-2,2-méthyl-5-bistrifluorométhyl-4,4-germa-2-perhydrodioxazépine-1,3,5. Eb. 78°/0,7 Torr, $n_D^{20} = 1,4135$.

C₁₀H₁₇F₆GeNO₂ Calc. C 32,47 H 4,63 F 30,83% Tr. C 32,61 H 4,39 F 30,58%

b) *Diinsertion*. Dans les mêmes conditions, un courant d'hexafluoroacétone est introduit dans 4,26 g (0,021 mol) de I, R = Me, jusqu'à absorption de 6,97 g (0,042 mol) d'hexafluoroacétone. Après examen par RMN, le milieu réactionnel est fractionné. On obtient 6,15 g (79%) de dérivé de monoinsertion. Eb. 73°/0,9 Torr, ainsi que 3,48 g (0,021 mol) d'hexafluoroacétone caractérisée après condensation sur le triéthylméthoxygermane [17].

8.3. *Cas du chloral (caractéristiques de RMN. des dérivés de mono- et diinsertion v. Tableau 3).*

a) *Monoinsertion*. A une solution de 4,59 g (0,023 mol) de I, R = Me, dans 5 ml de benzène, et maintenue à 4–5°, sont ajoutés goutte à goutte 3,32 g (0,023 mol) de chloral. Après retour à la température ambiante, le benzène est éliminé sous vide. La distillation sous pression réduite du résidu conduit à 5,25 g (0,023 mol) (70%) de diéthyl-2,2-méthyl-5-trichlorométhyl-4-germa-2-perhydrodioxazépine-1,3,5. Eb. 121°/0,4 Torr, $n_D^{20} = 1,5086$.

$C_9H_{18}Cl_3GeNO_2$ Calc. C 30,78 H 5,17 Cl 30,28% Tr. C 31,10 H 5,24 Cl 30,06%

b) *Diinsertion*. Dans les mêmes conditions, à 6,52 g (0,032 mol) de I, R = Me, sont ajoutés 9,52 g (0,065 mol) de chloral. Après retour à la température ambiante, le benzène est éliminé sous vide. La distillation fractionnée du résidu conduit à 6,4 g (75%) de diéthyl-2,2-méthyl-5-trichlorométhyl-4-germa-2-perhydrodioxazépine-1,3,5 et à 3,53 g de chloral.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Dousse, H. Lavayssière & J. Satgé, *Helv.* 58, 2610 (1975).
- [2] H. Lavayssière, G. Dousse & J. Satgé, *Helv.* 59, 1009 (1976).
- [3] G. Dousse, H. Lavayssière & J. Satgé, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci. (C)* 280, 1227 (1975).
- [4] S. Sakai, Y. Fujimura & Y. Ishii, *J. organometal. Chemistry* 50, 113 (1975).
- [5] G. Dousse, J. Satgé & M. Rivière-Baudet, *Synth. inorg. metalorg. Chemistry* 3, 11 (1973).
- [6] R. G. Pearson, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3533 (1963); *J. Seyden-Penne*, *Bull. Soc. chim. France* 1968, 3871.
- [7] R. G. Pearson & J. Songstad, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1827 (1967).
- [8] K. Itoh, I. Matsuda, J. Katsuura, S. Kato & Y. Ishii, *J. organometal. Chemistry* 34, 75 (1972).
- [9] C. S. Dervev & R. A. Bafford, *J. org. Chem.* 30, 491 (1965).
- [10] J. Satgé & M. Rivière-Baudet, *Bull. Soc. chim. France* 1968, 4093.
- [11] P. A. Laurent & R. Do Carmo Ferreira de Almeida, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 570.
- [12] J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire & J. B. Robert, *Tetrahedron* 27, 2453 (1971).
- [13] J. B. Lambert & R. G. Keske, *Tetrahedron Letters* 1969, 2023.
- [14] J. Devillers, Dao Huy Giao & J. Navech, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci. (C)* 277, 1067 (1973).
- [15] J. Devillers, J. Navech & J. P. Albrand, *Org. magn. Res.* 3, 177 (1971).
- [16] C. Couret, J. Escudie, J. Satgé & G. Redouls, *J. organometal. Chemistry* 111, 263 (1976).
- [17] G. Dousse & J. Satgé, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 90, 221 (1971).
- [18] M. Lesbre, P. Mazerolles & J. Satgé, 'The Organic Compounds of Germanium', Wiley Interscience, New York N.Y. 1971.