

## Nouveaux Oxagermacycloalcanes et Oxagermacycloalcenes. (I). Methodes de Synthese

*M. Massol, J. Barrau et J. Satgé*

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences

Les réactions de transalcoxylation des méthoxydiorganogermanes  $R_2(H)GeOMe$ , avec des alcools éthyléniques et acétyléniques conduisent à des alcénoxy ou alcynoxygermanes du type  $R_2(H)Ge-O-(\overset{|}{C})_nCH=CH-R'$  et  $R_2(H)Ge-O-(\overset{|}{C})_nC\equiv CH$ , ( $n = 1,2$ ). Ces dérivés à liaison germanium-hydrogène subissent à la température ordinaire ou sous effet thermique, en présence ou non de catalyseurs platinés une cyclisation intramoléculaire prépondérante par addition du groupement  $Ge-H$  sur l'insaturation carbone-carbone. La structure des oxagermacycloalcanes de type furannique et pyrannique ainsi obtenus est confirmée par divers autres modes de synthèse. Les premiers oxagermacycloalcènes à double liaison carbone-carbone en  $\alpha$  du  $Ge$  sont décrits.

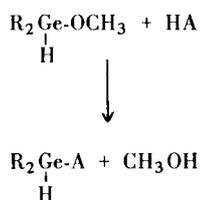
Nous avons récemment signalé la synthèse de nombreux organoalcoxy- et organoalcoxyhalogénermanes (1)  $\Sigma_2(H)GeOR$  et  $\Sigma(X)(H)GeOR$  ( $\Sigma =$  alcoyl ou phenyl) et discuté de leur stabilité (2,3).

Seuls les dialcoylalcoxygermanes  $R_2(H)GeOR'$  se sont avérés stables sous effet thermique même en présence d'un solvant polaire ou de traces de bases. Dans les mêmes conditions tous les autres alcoxygermanes sont instables et constituent une excellente source de dérivés du germanium divalent (2,3).

Cette stabilité particulière des dialcoylalcoxygermanes  $R_2(H)GeOR'$ , nous a permis de réaliser de nombreuses réactions de transalcoxylation à partir d'alcools insaturés, qui par l'intermédiaire d'alcénoxy ou alcynoxygermanes à liaison  $Ge-H$  conduisent à de nouveaux hétérocycles germaniés (4,5).

### I. Synthèses d'alcénoxy et d'alcynoxygermanes.

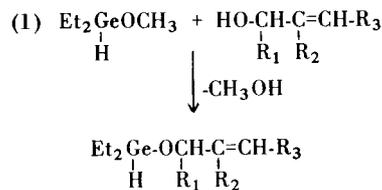
Les diverses réactions de clivage de la liaison  $Ge-O$  des dialcoylméthoxygermanes  $R_2(H)GeOCH_3$  par des dérivés à hydrogène mobile (4) sont schématisées par l'équation ci-dessous:



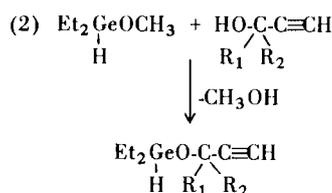
(A = OH, Cl, OCOR', OR'...)

De telles réactions permettent d'obtenir aisément les oxydes germaniés  $[R_2(H)Ge]_2O$ , les halogénermanes  $R_2(H)GeX$ , les esters germaniés à liaison hydrogène  $R_2(H)GeOCOR'$  ou les homologues supérieurs des méthoxygermanes,  $R_2(H)GeOR'$  lorsque le radical  $R'$  est saturé.

Dans le cas des réactions de transalcoxylation réalisées avec  $R_3GeOMe$  (6) le méthanol est éliminé au cours du fractionnement et les alcoxygermaniums  $R_3GeOR'$  sont isolés avec d'excellents rendements. En ce qui concerne les réactions de transalcoxylation avec les alcools insaturés, nous avons successivement envisagés l'action des alcools allylique, méthallylique, propargylique, crotylique, des (méthylvinyl-), (méthylisopropenyl-), (méthyléthynyl-) et (diméthyléthynyl-) carbinols (équations (1) et (2)).



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Rdt %
H	H	H	64
H	H	CH <sub>3</sub>	78
H	CH <sub>3</sub>	H	72
CH <sub>3</sub>	H	H	69
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	76



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rdt %
H	H	87
H	CH <sub>3</sub>	(a)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(a)

(a) dans ces cas la cyclisation intervenant en cours de distillation (cf. paragraphe II) le rendement de la transalcoxylation ne peut être exactement déterminé.

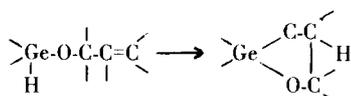
Au cours des réactions avec les alcools éthyléniques et acétyléniques aucune addition décelable de la liaison Ge-H sur l'insaturation carbone-carbone de l'alcool conduisant à des alcools germaniés, n'est observée concurremment à la substitution. De la sorte, et malgré une tendance plus ou moins marquée de ces alcoxyhydrures à se cycliser (cf. paragraphe II), la plupart de ces produits ont pu être isolés purs par distillation et identifiés par leurs constantes physiques et leurs caractéristiques spectrales infrarouge et R.M.N.

La méthode de transalcoxylation pour l'obtention des alcénoxy et des alcynoxygermanes paraît nettement supérieure à l'action des chlorohydrures germaniés R<sub>2</sub>(H)GeCl sur les alcoolates des alcools insaturés quelquefois difficiles d'accès.

## II. Oxa-1-germa-2-cycloalcanes.

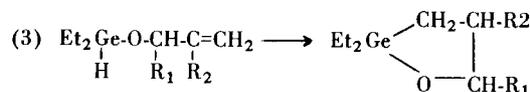
### (A) Cyclisation des alcénoxygermanes.

Au cours de certaines réactions de transalcoxylation nous avons observé une lente cyclisation de l'alcénoxygermane, dès la température ordinaire. Tel est le cas notamment du méthallyloxydiéthylgermane obtenu lors de l'action de l'alcool méthallylique sur Et<sub>2</sub>(H)GeOCH<sub>3</sub>.



Cette réaction d'addition intramoléculaire observée également en série siliciée avec des éthers ou des esters éthyléniques de silicium à liaison Si-H (7,8) s'est avérée très générale, et a pu être étendue au cas de tous les alcénoxygermanes préparés: la cyclisation est favorisée par effet thermique et surtout par addition d'un catalyseur platiné, tel que l'acide chloroplatinique en solution dans l'isopropanol.

Dans tous les cas, l'addition du Ge-H sur l'insaturation carbone-carbone est du type anti-markovnikov; le groupe germanié se fixe sur le carbone terminal de l'insaturation avec formation d'oxolannes germaniés.



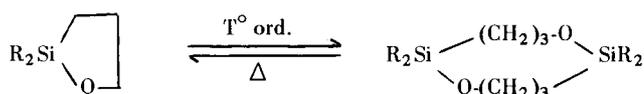
### Conditions de cyclisation

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	T°	Durée	Catalyseur	Rdt %
H	H	150	48 h	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	60
H	CH <sub>3</sub>	150	2 h	—	65
CH <sub>3</sub>	H	20	16 h	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	60
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	20	30 h	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	70

Dans le cas du diéthylcrotyloxygermane (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H)-GeO-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub> ni la cyclisation ni l'addition intermoléculaire ne sont observées, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique sur le carbone terminal de la double liaison.

Par contre, l'alcénoxyhydrure (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H)Ge-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> obtenu par transalcoxylation entre (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H)-GeOMe et le butène-1 ol-4 se cyclise très rapidement dès la température ordinaire en un hétérocycle de type pyranique: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge  (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

La cryométrie dans le benzène, ainsi que les analyses physico-chimiques (9) montrent la nature monomère de tous les cycles obtenus. Nous n'avons mis en évidence aucune dimérisation à température ordinaire, comparables à celles signalées sur des cycles à cinq chaînons isologues du silicium (10,11).



### (B) Autres synthèses d'oxa-1-germa-2-cycloalcanes.

Plusieurs autres méthodes de synthèses de ces mêmes hétérocycles ont été mises au point à partir de dérivés germaniés fonctionnels à liaisons Ge-H, ou Ge-Cl.

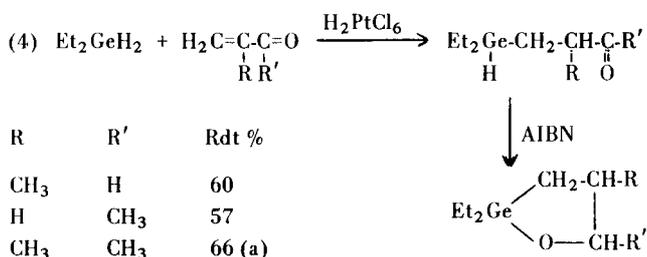
#### (a) Condensation des dialcoylgermanes sur les aldéhydes et cétones α-éthyléniques.

L'action sous simple effet thermique du diéthylgermane sur les composés insaturés carbonylés tels que la méthacroléine, la vinylméthylcétone, l'isopropénylméthylcétone nous a permis d'obtenir les oxa-1-germa-2-cyclopentanes, méthyl substitués.

Une première addition de la liaison Ge-H sur la double liaison carbone-carbone a lieu en présence d'acide chloroplatinique et conduit au dérivé linéaire de monoaddition 1-2. Ce dernier subit ensuite la cyclisation intramoléculaire par condensation du Ge-H sur le groupement carbonyle.

Cette dernière addition est de type radicalaire, elle est en effet catalysée par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et bloquée par le "galvinoxyl".

Notons ici une parfaite analogie avec l'addition classique de la liaison Ge-H sur les dérivés carbonyles (12,13), notamment dans la cyclisation des dérivés isologues  $\phi_2(\text{H})\text{Ge}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{nC}=\text{O}$  obtenus par J. Satgé et P. Rivière (14,15) après la monoaddition de  $\phi_2\text{GeH}_2$  ou  $\phi(\text{Cl})\text{GeH}_2$  sur la vinylméthylcétone et l'allylacétone ( $n = 1$ , ou 2).

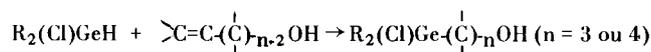


(a) pourcentage *cis/trans* = 50/50.

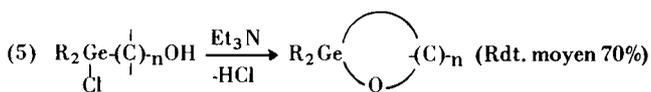
(b) Cyclisation des chloroalcools germaniés du type  $\text{R}_2(\text{Cl})\text{Ge}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{nOH}$ .

Wieber et Schmidt (16) signalent de nombreuses synthèses d'hétérocycles germaniés ou siliciés du type dioxanne par déchlorhydratation entre un diol et un chlorure  $\text{R}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Si}$  ou  $\text{Ge}$ ) en présence d'une amine.

Nous avons appliqué cette méthode très générale au cas de chloroalcools germaniés du type  $\text{R}_2(\text{Cl})\text{Ge}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{nOH}$ , déjà synthétisés dans notre laboratoire par addition d'alcoylchloro germanes sur des alcools  $\beta$  ou  $\gamma$  éthyléniques:



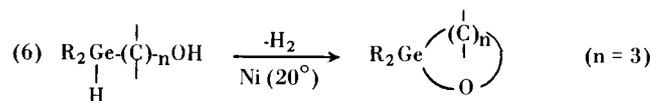
En présence de triéthylamine dans l'éther de pétrole, la déchlorhydratation intramoléculaire conduit aux oxa-1 germa-2 cycloalcanes.



(c) Déshydrocondensation intramoléculaire d'alcools germaniés à liaison Ge-H.

L'excellent rendement des réactions de déshydrocon-

densation sur cuivre réduit (6) ou sur nickel Raney (5), d'hydrures germaniés avec des alcools, nous a incité à appliquer cette méthode à des alcools germaniés à liaison Ge-H du type  $\text{R}_2(\text{H})\text{Ge}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{nOH}$  (equation 6). Ces alcools  $\text{R}_2(\text{H})\text{Ge}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{nOH}$  sont obtenus par réduction au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium des chloroalcools  $\text{R}_2(\text{Cl})\text{Ge}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{nOH}$  ou par addition des dihydrures germaniés  $\text{R}_2\text{GeH}_2$  sur les alcools du type  $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{n-2OH}$  (17). La réaction de cyclisation est pratiquement quantitative après quelques heures à 60° sur cuivre réduit ou à température ordinaire sur nickel de Raney.



(d) Nous rappellerons pour terminer l'obtention par Manuel et Mazerolles (18) des méthyl-5 et diméthyl-4,5 germa-2 oxolannes par transposition sur nickel de Raney des germacyclopentanol.

### III. Oxa-1-germa-2-cycloalcènes.

Avant notre travail (5) aucun dérivé cyclénique oxygéné du germanium n'était à notre connaissance signalé dans la littérature.

Grâce aux alcynoxygermanes nous avons pu synthétiser les premiers oxagermacyclopentènes à double liaison carbone-carbone en  $\alpha$  du germanium.

Sous effet thermique et surtout en présence d'acide chloroplatinique, l'addition intramoléculaire du Ge-H sur la triple liaison acétylénique terminale est observée:



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	T°	Durée	Catalyseur	(a) Rdt %
H	H	100	72 h	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	5
H	CH <sub>3</sub>	80	48 h	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	30
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	20	40 h	-	55

(a) Rendement global en produit pur calculé par rapport au diéthylméthoxyhydrogermane de départ.

Le rendement de ces réactions de cyclisation est abaissé par la réaction concurrente d'addition intermoléculaire conduisant à des enchaînements linéaires de polycondensation.

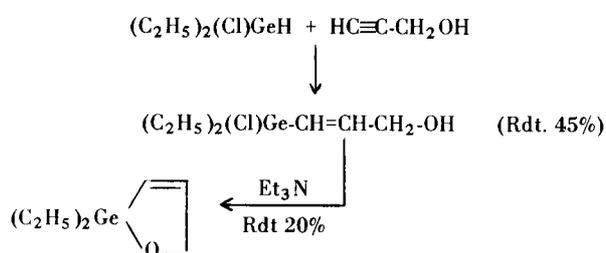
Cette réaction secondaire devient prépondérante dans le cas du diéthylpropargyloxygermane  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{H})\text{Ge}-\text{O}-$

$\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-H}$  qui sous effet thermique et en présence d'acide chloroplatinique conduit surtout à des polymères. On peut noter la nette augmentation du rendement de la cyclisation des alcynoxygermanes avec l'accroissement des effets donneurs des substituants  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sur le carbone en  $\alpha$  de l'oxygène. Il est vraisemblable qu'un accroissement

$\delta + \delta$ .

de la polarité de la triple liaison dans le sens  $\text{C}\equiv\text{C-H}$  favorise l'addition de l'hydrogène à caractère hydrure (4) lié au germanium sur le carbone non terminal de l'insaturation.

Parmi les trois dernières méthodes de préparation des oxagermacycloalcanes décrites ci-dessus (paragraphe II), la condensation d'un dihydrure sur une cétone  $\alpha$  ou  $\beta$  insaturée paraît difficilement applicable à la synthèse des oxagermacycloalcènes. Les cétones  $\alpha$ -acétyléniques notamment se polymérisent rapidement; on observe aussi fréquemment des réactions de diaddition du dérivé germanié sur la triple liaison (15). Les deux autres méthodes peuvent être transposées à la synthèse des cycles insaturés: on peut en effet réaliser la cyclisation des alcools  $\text{R}_2(\text{H})\text{Ge-C}\equiv\text{C}-(\text{C})_{n-2}\text{OH}$  ou  $\text{R}_2(\text{Cl})\text{Ge-C}\equiv\text{C}-(\text{C})_{n-2}\text{OH}$  respectivement sur nickel de Raney ou sur triéthylamine. Avec ce dernier type de composé, l'oxagermacyclopentène a pu être préparé avec un meilleur rendement que précédemment. L'isomère cis du dérivé d'addition de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{Cl})\text{GeH}$  sur l'alcool propargylique subit aisément la cyclisation, tandis que l'isomère trans donne des produits de polycondensation.



L'analyse structurale de ces hétérocycles et leur réactivité chimique seront exposées dans un prochain mémoire.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions dans lesquelles interviennent des hydrures organogermaniques ont été réalisées en atmosphère inerte d'azote ou d'argon:

- Les mesures de masse moléculaire par cryoscopie ont été effectuées dans du benzène; les analyses pondérales élémentaires ont donné des résultats en excellent accord avec les pourcentages calculés. Les spectres infrarouge ont été enregistrés avec les produits purs sur appareil Perkin Elmer 337.

- Les spectres R.M.N. ont été effectués avec un spectrographe Varian A60 en utilisant le tétraméthylsilane comme référence interne.

**Diéthylméthoxygermane**  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{H})\text{GeOMe}$ .

Il est préparé par réaction de déshydrocondensation sur nickel de Raney entre le diéthylgermane et le méthanol (3,5).

(A) Réactions de Transalcoxylation avec les alcools insaturés.

Le processus classique suivant a été utilisé: le méthoxygermane et l'alcool sont mélangés sans solvant dans un appareil à distiller, le méthanol est éliminé par fractionnement et le produit formé distillé sous pression réduite.

**Diéthylallyloxygermane**  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ .

H

Deux grammes cinq d'alcool allylique et 5 g. de diéthylméthoxygermane (0,0307 mole) donnent après élimination de méthanol et distillation fractionnée sous pression réduite 3,5 g de diéthylallyloxygermane (Rdt. 64%).

$\text{Eb}_{12} = 56^\circ$ ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4513$ ;  $d_4^{20} = 1,0731$ ;  $\text{RM}_{\text{D}}$  Calc., 47,89; Tr., 47,40.

**Diéthylméthallyloxygermane**  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge-O-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ .

H

CH<sub>3</sub>

Trois grammes trois d'alcool méthallylique (soit un excès d'environ 10%) sont ajoutés à 6,08 g. de diéthylméthoxygermane (0,0373 mole); le méthanol est éliminé par distillation. Le fractionnement sous vide permet d'isoler 5,43 g. d'une fraction identifiée au diéthylméthallyloxygermane (Rdt. 72%).

$\text{Eb}_{14} = 65^\circ$ ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4496$ ;  $d_4^{20} = 1,0573$ ;  $\text{RM}_{\text{D}}$  Calc., 51,54; Tr., 51,49.

**Diéthylgermanoxy-3-butène-1**  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge-O-CH-CH=CH}_2$

H

CH<sub>3</sub>

A 7,68 g. de diéthylméthoxygermane (0,0471 mole) sont ajoutés 3,80 g. (excès de 10%) de méthylvinylcarbinol. Le mélange est maintenue à  $120^\circ$  pendant que distille le méthanol. On isole par fractionnement sous vide 6,57 g. de diéthylgermanoxy-3-butène-1 (Rdt. 69%).

$\text{Eb}_{15} = 69^\circ$ ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4427$ ;  $d_4^{20} = 1,0510$ ;  $\text{RM}_{\text{D}}$  Calc., 51,54; Tr., 50,98.

**Diéthylgermanoxy-4-butène-2**  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge-O-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$ .

H

La même méthode conduit à partir de 3,84 g. de diéthylméthoxygermane (0,0236 mole) et de 2 g. d'alcool crotylique (excès de 15%) à 3,73 g. de diéthylgermanoxy-4-butène-2 (Rdt. 78%).

$\text{Eb}_{10} = 71^\circ$ ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4521$ ;  $d_4^{20} = 1,0501$ ;  $\text{RM}_{\text{D}}$  Calc., 51,54; Tr., 51,95.

**Diéthylgermanoxy-3-méthyl-2-butène-1**  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ge-O-CH-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ .

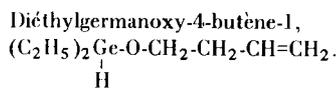
H

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

On porte à  $130\text{-}140^\circ$ , 5,07 g. de diéthylméthoxygermane (0,0311 mole) et 5 g. de méthylisopropénylcarbinol (excès d'environ 100%).

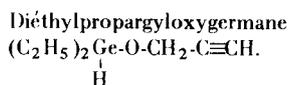
La distillation fractionnée du mélange donne 4,96 g. de diéthylgermanoxy-3-méthyl-2-butène-1 (Rdt. 76%).

$E_{b11} = 67^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4455$ ;  $d_4^{20} = 1,0240$ ;  $RM_D$  Calc., 56,19; Tr., 56,30.



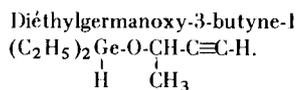
Quatre grammes deux de diéthylméthoxygermane (0,0258 mole) et 3 g. de butène-1-ol-4 (excès de 80%) sont chauffés à  $130^\circ$  pendant 15 minutes; l'alcool méthylique est éliminé au fur et à mesure de sa formation. Le mélange est alors soumis à la distillation fractionnée.

Les analyses R.M.N. et I.R. permettent de mettre en évidence dans la fraction récupérée entre  $75^\circ$  et  $78^\circ$  sous 14 mm Hg, le diéthylgermanoxy-4-butène-1, celui-ci se cyclise toutefois rapidement en germacycloalcane à 6 chaînons.

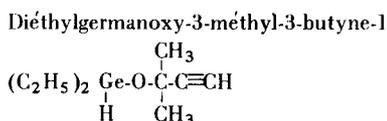


Quatre grammes soixante deux de diéthylméthoxygermane (0,0283 mole) et 3,20 g. d'alcool propargylique (excès 100%) sont chauffés à  $130^\circ$  pendant 10 à 15 minutes. L'alcool méthylique distille au fur et à mesure de sa formation. La distillation fractionnée fournit 4,67 g. de diéthylpropargyloxygermane (Rdt. 87%).

$E_{b14} = 68^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4620$ ;  $d_4^{20} = 1,1431$ ;  $RM_D$  Calc., 45,24; Tr., 44,76.

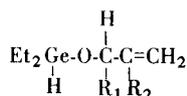


On confronte dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment 9,55 g. de diéthylméthoxygermane (0,0587 mole) et 6 g. de butyne-1-ol-3 (excès de 50%). La fraction récupérée entre  $28^\circ$  et  $38^\circ$  sous 0,4 mm Hg est analysée par RMN et IR. Elle est constituée essentiellement de diéthylgermanoxy-3-butyne-1 qui ne peut toutefois être isolé pur en raison de sa cyclisation.

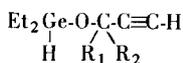


Six grammes cinq de diéthylméthoxygermane (0,0399 mole) et 6 g. de méthyl-3-butyne-1-ol-3 donnent lors du fractionnement 5,15 g. d'une fraction distillant entre  $74^\circ$  et  $76^\circ$  sous 18 mm Hg. Les analyses R.M.N. et I.R. de cette fraction permettent de caractériser le diéthylgermanoxy-3-méthyl-3-butyne-1 qui conduit au cycle à 5 chaînons correspondant.

En I.R. tous les alcénoxy et alcénoxygermanes présentent la bande d'absorption caractéristique du groupement Ge-H vers  $2010\text{ cm}^{-1}$ , et la bande d'absorption Ge-OC vers  $1060\text{ cm}^{-1}$ ; les absorptions caractéristiques des insaturations carbone-carbone sont également observées. Leurs caractéristiques R.M.N. sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\delta_{Ge-H}$	$\delta_{O-CH}$	$\delta_{R_1}$	$\delta_{R_2}$	$\delta_{=CH_2}$	$^3J_{H-R_1}$	H-R <sub>2</sub>
H	H	5,25 (m)	4,18 (d,t) (J allylique: 1,5)			Syst. vinylique de 4,80 à 6,30	—	4,8
H	CH <sub>3</sub>	5,27 (m)	4,10 (t) (J allylique: 1,0)		1,78 (m)	2 mult. à 4,82 et 5,13	—	—
CH <sub>3</sub>	H	5,42 (m)	4,17 (quint)	1,24 (d)		Syst. vinylique de 4,80 à 6,20	6,5	6,5
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5,26 (m)	4,15 (qua)	1,28 (d)	1,72 (t)	2 mult. à 4,77 et 5,0	6,5	—



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\delta_{Ge-H}$	$\delta_{R_1}$	$\delta_{R_2}$	$\delta_{\equiv C-H}$	$^4J_{H-H}$
H	H	5,33 (m)		4,27 (d)	2,25 (t)	2,5
H	CH <sub>3</sub>	5,40 (m)	4,56 (q,d)	1,47 (d)	2,57 (d)	2,5
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5,58 (m)		1,51 (s)	2,31 (s)	—

Les spectres R.M.N. ont été réalisés dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm; les couplages en Hz.

## (B) Oxa-1-germa-2-cycloalcanes.

Modes opératoires.

## (1) Cyclisation des alcénoxygermanes (équation 3).

Toutes les fractions d'alcénoxygermanes isolées ou non lors des réactions de transalcoxylation entre l'alcool insaturé et le diéthyl-méthoxygermane (équation 1) sont soumises aux conditions de la cyclisation. Les rendements en cycles purs sont calculés par rapport au diméthoxygermane de départ.

(2) Action du diéthylgermane sur les aldéhydes ou cétones  $\alpha$ -éthyléniques (équation 4).

Le diéthylgermane et le composé carbonyle sont chauffés au reflux en atmosphère inerte en présence de quelques gouttes d'acide chloroplatinique en solution dans le propanol-2. L'évolution de la réaction est contrôlée par chromatographie en phase gazeuse jusqu'à la formation de la cétone germaniée à liaison Ge-H. Le reflux est ensuite maintenu en présence d'azobisisobutyronitrile jusqu'à l'obtention du cycle germanié.

(3) Cyclisation des chloroalcools du type:  $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-(\overset{|}{C})_nOH$  (équation 5).

Les chloroalcools germaniés du type  $(C_2H_5)_2(Cl)Ge-(\overset{|}{C})_nOH$  ( $n = 3$  ou  $4$ ) sont synthétisés par addition sous effet thermique ( $150^\circ$ ) en tube scellé du diéthylchlorogermane  $(C_2H_5)_2GeHCl$  sur les alcools  $\alpha$  ou  $\beta$  éthyléniques (Rdt. moyen 80%).

Ces alcools sont ensuite confrontés en solution dans l'éther de pétrole à la quantité stoechiométrique de triéthylamine; le précipité de chlorhydrate de triéthylamine est éliminé par filtration sous atmosphère inerte; on isole le produit de cyclisation par fractionnement.

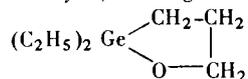
## (4) Déshydrocondensation intramoléculeuse d'alcools germaniés à liaison Ge-H (équation 6).

Les alcools  $(C_2H_5)_2Ge-(\overset{|}{C})_nOH$  ( $n = 3$ ) ont été préparés par

réduction des chloroalcools précédents au moyen de l'hydrure de lithium aluminium en solution dans l'éther (Rdt. moyen 70%). Ces alcools sont ensuite placés à l'état pur sur catalyseur métallique (cuivre réduit ou nickel de Raney) sous agitation magnétique, dans un petit ballon de  $25\text{ cm}^3$ , relié à un gazomètre de  $1000\text{ cm}^3$ .

Nous avons recueilli dans tous les cas une quantité d'hydrogène très voisine de la quantité théorique. Le mélange réactionnel est soumis ensuite à la distillation fractionnée.

## Diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclopentane



## (a) Opération selon le mode 1.

Le diéthylallyloxygermane obtenu à partir de 5 g. de diéthyl-méthoxygermane et 2,5 g. d'alcool allylique, est chauffé pendant 48 heures à  $150^\circ$ , en tube scellé sous atmosphère d'azote sec en présence de quelques gouttes d'acide chloroplatinique en solution dans le propanol-2. Les analyses infrarouge et chromatographique (phase gazeuse) révèlent la disparition quasi complète des liaisons Ge-H et C=C d'une part et la formation d'un unique dérivé d'autre part.

La distillation fractionnée permet de récupérer 3,40 g. de diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 60%).

$Eb_{12} = 72^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4799$ ;  $d_4^{20} = 1,1849$ ;  $RM_D$  Calc., 45,16; Tr., 45,28.

## (b) Opération selon le mode 3.

Dans un ballon équipé d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant on ajoute par une ampoule à brome 2,30 g. de diéthyl-chlorogermyle-3-propanol-1 (0,0105 mole) à 1,06 g. de triéthylamine (0,0105 mole) en solution dans  $20\text{ cm}^3$  d'éther de pétrole. Le précipité de chlorhydrate de triéthylamine est éliminé par filtration sous atmosphère inerte. Après concentration, la distillation sous vide fournit 1,44 g. de diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 73%).

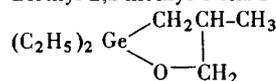
## (c) Opération selon le mode 4.

On chauffe pendant 6 heures à  $80-90^\circ$ , 3,81 g. de diéthylhydrogermyl-3-propanol-1 (0,0200 mole) en présence de cuivre réduit.

À la fin du dégagement d'hydrogène, la distillation permet d'isoler 3,66 g. de diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 97%).

À température ordinaire, en présence de nickel de Raney, 4,48 g. de diéthylhydrogermylpropanol-1 (0,0235 mole), permettent d'obtenir après deux heures, 4,21 g. de diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 95%).

## Diéthyl-2,2-méthyl-4-oxa-1-germa-2-cyclopentane.



## (a) Opération selon le mode 1.

Le diéthylméthallyloxygermane obtenu précédemment (à partir de 6,08 g. de  $(C_2H_5)_2(H)GeOMe$ ) est chauffé à  $150-160^\circ$  sous atmosphère d'azote sec pendant 2 heures. On obtient lors du fractionnement sous vide 4,90 g. de diéthyl-2,2-méthyl-4-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 65%).

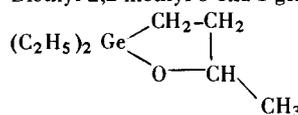
$Eb_{15} = 75^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4698$ ;  $d_4^{20} = 1,1393$ ;  $RM_D$  Calc., 49,80; Tr., 49,68.

## (b) Opération selon le mode 2.

On chauffe à reflux 5,18 g. de méthacroléine fraîchement distillée (0,0739 mole) et 9,80 g. de diéthylgermane (0,0739 mole) en présence d'acide chloroplatinique sous atmosphère d'azote sec. Au bout de 40 heures, le reflux a cessé et la température du milieu est de  $150^\circ$ ; une analyse en I.R. montre la disparition complète de la liaison C=C. Le mélange auquel on ajoute de l'AIBN est maintenu à  $150^\circ$  pendant 20 heures.

La distillation fractionnée sous pression réduite donne 8,92 g. de diéthyl-2,2-méthyl-4-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 60%).

## Diéthyl-2,2-méthyl-5-oxa-1-germa-2-cyclopentane.



## (a) Opération selon le mode 1.

Le diéthylgermanoxy-3-butène-1 obtenu par transalcoxylation (7,68 g. de  $(C_2H_5)_2(H)GeOMe$  et 3,80 g. de méthylvinylcarbinol) et maintenu pendant 16 heures à la température ambiante ( $20-22^\circ$ ) en présence d'acide chloroplatinique fournit à la distillation fractionnée 5,70 g. de diéthyl-2,2-méthyl-5-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 60%).

$Eb_{15} = 80^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4646$ ;  $d_4^{20} = 1,1310$ ;  $RM_D$  Calc., 49,80; Tr., 49,53.

## (b) Opération selon le mode 2.

Quatorze grammes 82 de diéthylgermane (0,1117 mole) et 7,78 g. de vinylméthylcétone (0,1117 mole) chauffés 6 heures en présence d'acide chloroplatinique puis 6 heures à nouveau après addition de 10 à 20 mg. d'AIBN conduisent à 12,82 g. de diéthyl-2,2-méthyl-5-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 57%).

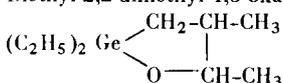
(c) Opération selon le mode 3.

L'addition de 3,58 g. de diéthylchlorogermyl-1-butanol-3 (0,0150 mole) à 1,62 g. de triéthylamine (0,0150 mole) permet d'isoler après filtration et distillation 2,37 g. de diéthyl-2,2-méthyl-5-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 78%).

(d) Opération selon le mode 4.

On place 5,32 g. de diéthylhydrogermyl-1-butanol-3 (0,0260 mole) pendant 2 heures en présence de nickel de Raney; après départ d'hydrogène et distillation fractionnée 4,68 g. de diéthyl-2,2-méthyl-5-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 89%) sont obtenus.

Diéthyl-2,2-diméthyl-4,5-oxa-1-germa-2-cyclopentane.



(a) Opérations selon le mode 1.

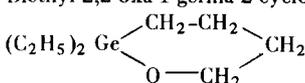
Le diéthylgermanoxy-3-méthyl-2-butène-1 isolé à partir de 5,07 g. de diéthylméthoxygermane et de 5,00 g. de méthylisopropénylcarbinol conduit après 30 heures à température ordinaire en présence de deux gouttes de solution alcoolique d'acide chloroplatinique à 4,70 g. d'un mélange *cis/trans* (% = 50/50) de diéthyl-2,2-diméthyl-4,5-oxa-1-germa-2-cyclopentane (Rdt. 70%).

$Eb_{11} = 75^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4636$ ;  $d_4^{20} = 1,0871$ ;  $RM_D$  Calc., 54,45; Tr., 55,00.

(b) Opération selon le mode 2.

Neuf grammes huit de diéthylgermane (0,0739 mole) et 6,82 g. de méthylisopropénylcétone (0,0739 mole) sont chauffés en présence d'acide chloroplatinique pendant 6 heures à  $140^\circ$ . Cette température est maintenue à nouveau 6 heures après addition d'AIBN au mélange réactionnel. Nous recueillons à la distillation 10,80 g. de diéthyl-2,2-diméthyl-4,5-oxa-1-germa-2-cyclopentane (% *cis/trans* = 50/50 Rdt. 65%).

Diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclohexane



(a) Opération selon le mode 1.

Le diéthylgermanoxy-4-butène-1 identifié lors de la transalcoxylation entre 4,20 g. de  $(C_2H_5)_2(H)GeOMe$  et 3 g. de butène-1-ol-4 est abandonné quelques heures à la température ordinaire en atmosphère inerte. Le fractionnement fournit 4,10 g. de diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclohexane (Rdt. 78%).

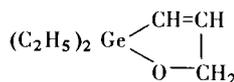
$Eb_{16} = 83^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4731$ ;  $d_4^{20} = 1,1421$ ;  $RM_D$  Calc., 49,70; Tr., 49,83.

(b) Opération selon le mode 3.

Le diéthylchlorogermyl-4-butanol-1 (2,39 g., 0,0100 mole) et 1,01 g. de triéthylamine (0,0100 mole) conduisent à 1,52 g. de diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclohexane (Rdt. 75%).

(C) Oxa-1-germa-2-cycloalcanes.

Diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclopentène-3



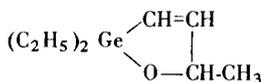
(a) Le diéthylpropargyloxygermane précédemment synthétisé est chauffé à  $100^\circ$  pendant 72 heures. Des prélèvements effectués toutes les 12 heures et analysés par C.P.V. font apparaître une très lente cyclisation de l'alcynoxy, tandis qu'apparaît un fort pourcentage de polymères dans le mélange.

Les analyses I.R. et R.M.N. permettent de caractériser le diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclopentène-3 qui se forme avec mauvais rendement (Rdt. ~5%).

(b) Le diéthylchlorogermiane (11,65 g., 0,0658 mole) est chauffé à  $50-60^\circ$  pendant 24 heures en présence de 3,68 g. d'alcool propargylique (0,0658 mole); à la distillation on récupère 6,6 g. d'un mélange *cis-trans* de diéthylchlorogermyl-3-propène-2-ol-1 (Rdt. 45%). Ces 6,6 g. de mélange sont traités par 2,78 g. de triéthylamine (excès 10%) en solution dans  $150\text{ cm}^3$  de pentane. Après élimination du précipité de chlorhydrate de triéthylamine et concentration on recueille à la distillation 1,1 g. de diéthyl-2,2-oxa-1-germa-2-cyclopentène-3 (Rdt. 20%).

$Eb_{17} = 72^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4788$ ;  $d_4^{20} = 1,1990$ ;  $RM_D$  Calc., 44,68; Tr., 44,16.

Diéthyl-2,2-méthyl-5-oxa-1-germa-2-cyclopentène-3.

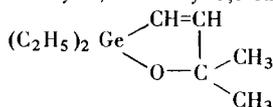


On ajoute deux gouttes de solution d'acide chloroplatinique au diéthylgermanoxy-3-butène-1 formé à partir de 9,55 g. de  $(C_2H_5)_2(H)GeOMe$  et 6 g. de butène-1-ol-3 que l'on maintient à  $80^\circ$  pendant 48 heures. Une analyse C.P.V. révèle la disparition de plus de 80% de l'alcynoxygermane de départ. Le fractionnement est effectué en C.P.V. préparative sur colonne remplie de silicones GESF 96 sur fire brick 60/80 ( $T^\circ:190^\circ$ , gaz vecteur He, débit 30 ml/min). (Appareil A.700 Aerograph).

On obtient 3,53 de diéthyl-2,2-méthyl-5-oxa-1-germa-2-cyclopentène-3 (Rdt. 30%).

$Eb_{15} = 72^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4661$ ;  $d_4^{20} = 1,1302$ ;  $RM_D$  Calc., 49,32; Tr., 49,29.

Diéthyl-2,2-diméthyl-5,5-oxa-1-germa-2-cyclopentène-3.



Le diéthylgermanoxy-3-méthyl-3-butène-1 synthétisé précédemment à partir de 6,50 g. de  $(C_2H_5)_2(H)GeOMe$  et 6 g. de méthyl-3-butène-1-ol-3, est abandonné à  $20^\circ$  pendant 40 heures. La distillation fractionnée conduit à 4,71 g. d'oxa-1-diéthyl-2,2-germa-2-diméthyl-5,5-cyclopentène-3 (Rdt. 55%).

$Eb_{17} = 78^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4597$ ;  $d_4^{20} = 1,0934$ ;  $RM_D$  Calc., 53,97; Tr., 1,0934.

#### ENGLISH SUMMARY

The transalcoxylation reactions of the methoxydiorgano-germanes  $R_2(H)GeOMe$  with ethylenic and acetylenic alcohols lead to alkenoxy or alkynoxygermanes of the type  $R_2(H)Ge-O-(C)_n$   $CH=CH-R'$  and  $R_2(H)Ge-O-(C)_nC\equiv CH$ , ( $n = 1,2$ ). These derivatives with germanium-hydrogen bond undergo at normal tem-

perature or under thermal conditions, with or without platinized catalysts, a preponderate intramolecular cyclization by addition of the Ge-H group to the double or triple carbon-carbon bond. The structure of the oxagermacycloalkanes of furan and pyran types which are thus obtained is confirmed by several other modes of synthesis. The first oxagermacycloalkenes with double carbon-carbon bond  $\alpha$  to the Ge are described.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Nomenclature: le terme "germane" est réservé dans ce travail à tous les dérivés du Germanium présentant au moins une liaison Ge-H.
- (2) M. Massol, J. Satgé, P. Riviere et J. Barrau, communication au IV<sup>e</sup> symposium sur la chimie organométallique (1969). Progress in organometallic chemistry ed. M. I. Bruce et F. G. A. Stone, University of Bristol (1969), H<sub>3</sub>.
- (3) M. Massol, J. Satgé, P. Rivière et J. Barrau, *J. Organometal. Chem.*, **22**, 599 (1970).
- (4) J. Barrau, Thèse. 3<sup>ème</sup> cycle. Toulouse, France (1969).
- (5) M. Massol, J. Satgé et J. Barrau, *Compt. Rend.*, **268**, (C), 1710 (1969).
- (6) J. Satgé, *Bull. Soc. Chim.*, 630 (1964).
- (7) V. F. Mironov, N. S. Fedotov, V. L. Kozlikov et I. G. Ribalka, Communication au II<sup>e</sup> symposium sur la chimie de composés organiques du silicium, Bordeaux, (1969).
- (8) V. F. Mironov, N. S. Fedotov et V. L. Kozlikov, *Khim. Geterots. Soed.*, 354 (1968).
- (9) M. Massol, J. Barrau et J. Satgé (à paraître).
- (10) G. Koerner et G. Rossmly, *Angew. Chem.*, **75**, 1114 (1963).
- (11) G. Rossmly et G. Koerner, *Makromol. Chem.*, **73**, 85 (1964).
- (12) M. Lesbre et J. Satgé, *Compt. Rend.*, **254**, 1453 (1962).
- (13) P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. France*, 4039 (1967).
- (14) J. Satgé, P. Riviere et M. Lesbre, *Compt. Rend.*, 265 (c), 494 (1967).
- (15) J. Satgé et P. Riviere, *J. Organometal. Chem.*, **16**, 71 (1969).
- (16) M. Von Wieber et M. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **18b**, 846 (1963).
- (17) M. Massol, Thèse. Toulouse, 1967.
- (18) G. Manuel et P. Mazerolles, *J. Organometal. Chem.*, **19**, 43 (1969).

Received February 25, 1970

31-Toulouse, France