

GERMACYCLOALCANES À QUATRE ET CINQ CHAÎNONS

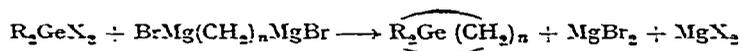
P. MAZEROLLES, J. DUBAC ET M. LESBRE

Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, Toulouse (France)

(Reçu le 12 juin 1965)

A. LE GERMACYCLOPENTANE ET SES DÉRIVÉS SUBSTITUÉS

Les premiers germacycloalcanes ont été obtenus par une cyclisation bimoléculaire mixte: l'action d'un polyhalogénure de germanium sur un dimagnésien aliphatique¹⁻³:



R = Cl, Et, Ph; X = Cl ou Br; n = 4 ou 5.

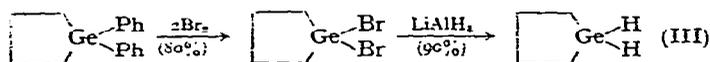
Les résultats que nous avons obtenus avec le dimagnésien du dibromo-1,4 butane par cette méthode sont résumés dans le Tableau 1.

Le germacyclopentane est préparé par réduction des dihalogénogermacyclopentanes. La synthèse du dichloré à partir de $GeCl_4$ s'effectue avec de mauvais rende-

TABLEAU 1
GERMACYCLOPENTANES

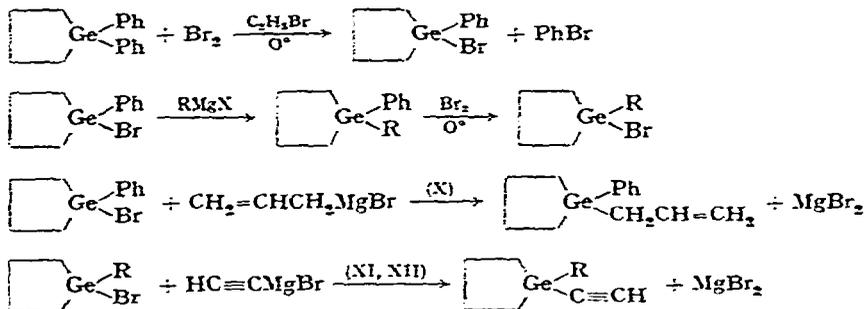
Réactif	Solvant	Produit obtenu	Rdt. %
$GeCl_4$	éther	$(CH_2)_4GeCl_2$	25
$GeCl_4$	éther puis benzène	$(CH_2)_4GeCl_2$	25
R_2GeBr_2	éther puis THF	$(CH_2)_4GeR_2$	40
R_2GeBr_2	éther puis benzène	$(CH_2)_4GeR_2$	40
Ph_2GeBr_2	éther puis THF	$(CH_2)_4GePh_2$	40
Ph_2GeBr_2	éther puis benzène	$(CH_2)_4GePh_2$	70

ments par suite de réactions secondaires², de sorte que le rendement global en germacyclopentane ne dépasse pas 20%. Il est plus facilement accessible par les réactions suivantes:



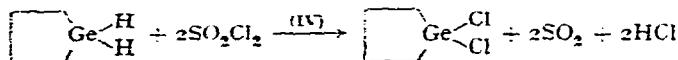
(a) *Les dérivés substitués saturés et insaturés du germacyclopentane*

Le diphenylgermacyclopentane, obtenu à partir du diphenyldibromogermane*, est un intermédiaire important en synthèse germacyclopentanique. Il permet d'atteindre les dérivés substitués du germacyclopentane:

(b) *Les dérivés halogénés du germacyclopentane*

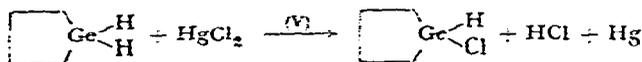
Les bromés et les iodés sont préparés à partir du germacyclopentane² ou du diphenylgermacyclopentane^{2,3}.

Dichlorogermacyclopentane. Il peut être obtenu par action du chlorure d'argent sur le diiodogermacyclopentane², plus simplement par action du chlorure de sulfuryle sur le germacyclopentane:

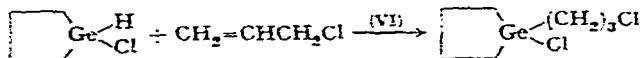


Il est difficile d'arrêter la réaction au stade du chlorohydrure, la méthode suivante est préférable dans ce cas.

Chlorogermacyclopentane. La réaction de clivage des hydrures de germanium par le chlorure mercurique⁵ appliquée au germacyclopentane donne de bons résultats, le cycle étant inaltéré:



(Chloro-3 propyl)chlorogermacyclopentane. La réactivité des chlorohydrures vis à vis des composés éthyléniques⁶ a été utilisée pour la préparation de ce dichloré:



Ce dérivé peut être cyclisé par le sodium, en solution xylénique, pour donner le germa-4 spiro[3.4]octane (voir partie B).

* Le diphenyldibromogermane est habituellement préparé avec un rendement d'environ 50% par action du brome sur le tétraphénylgermane dans le dibromoéthane à reflux⁴. En opérant à température ordinaire, dans le bromure d'éthyle, nous avons obtenu des rendements de 90 à 95%. La décoloration de la solution nécessite environ 10 jours.

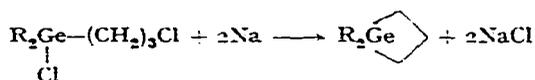
B. SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPOSÉS CYCLANIQUES: LES GERMACYCLOBUTANES

Le dimagnésien du dibromo-1,3 propane n'étant pas accessible, la méthode décrite précédemment ne convient pas à la synthèse de composés organogermaniques à petit cycle. Nous avons alors appliqué la réaction de cyclisation monomoléculaire par le sodium à des dérivés 1,4-dihalogénés $R_2Ge(X)-(CH_2)_3X$.

La préparation des dibromés correspondants n'a pas été possible à partir des ω -bromures de trialkylgermanium, le clivage de la chaîne ω -bromée étant plus facile que celui d'un radical alcoyle. La réaction, en présence de bromure d'aluminium, conduit au trialkylbromogermane:



L'action du sodium sur les dichlorés, obtenus à partir des halogénohydrures⁶, a donné de bons résultats dans le xylène bouillant (Tableau 2):

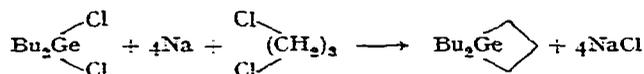


Pour éviter la formation abondante de polymères il est indispensable d'opérer suivant les techniques de grande dilution. Les germacyclobutanes séparés par distillation contiennent 2 à 3 % d'hydruure provenant de la réduction du dichloré initial; une purification par chromatographie est nécessaire.

TABLEAU 2
GERMACYCLOBUTANES

1,4-Dihalogéné	Agent de cyclisation	Solvant	Produit obtenu	Rdt. %
$Bu_2Ge \begin{array}{c} \diagup \\ (CH_2)_3 \\ \diagdown \\ Cl \end{array}$	Na	xylène	$Bu_2Ge \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ (XIV)	75
$Bu_2Ge \begin{array}{c} \diagup \\ CH_2 \\ \diagdown \\ Cl \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ CH_2 \\ \diagdown \\ Cl \end{array}$	Na	xylène	$Bu_2Ge \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} - Me$ (XV)	67
$Et_2Ge \begin{array}{c} \diagup \\ (CH_2)_3 \\ \diagdown \\ Cl \end{array}$	Na/K	toluène	$Et_2Ge \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ (XIII)	35
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge \begin{array}{c} \diagup \\ (CH_2)_3 \\ \diagdown \\ Cl \end{array}$	Na	m-xylène	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ (VII)	67

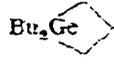
L'action du sodium sur un mélange équimoléculaire de dibutyldichlorogermane et de dichloro-1,3 propane conduit surtout à des polymères. Dans cette cyclisation bimoléculaire mixte le rendement en dibutylgermacyclobutane est de 10 % après séparation par chromatographie:



Il est important de remarquer qu'en chimie organique du germanium la condensation d'un dihalogéné $R_2Ge(X)-(CH_2)_3X$ conduit facilement au germacyclobutane attendu, alors que le cyclobutane lui-même est obtenu par cette méthode avec un faible rendement (env. 10%)^{7,8}. La réactivité particulière de ces dihalogénés semble due à la nature polaire de la liaison Ge-X.

Réfraction moléculaire des dialcoylgermacyclobutanes

Dans les petits cycles du carbone la réfraction moléculaire est exaltée. C'est une propriété essentielle des cycles dits "tendus"⁹. Les dialcoylgermacyclobutanes présentent, eux aussi cette exaltation notable:

	ΔRMD tr.	$R_D (Ge-C_{cyclobutane})$ tr.
	+ 0.53	3.24
	+ 0.53	3.24
	+ 0.60	3.27

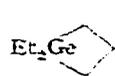
La polarisabilité accrue de la liaison Ge-C intracyclique dans les germacyclobutanes [$R_D(Ge-C)$ aliphatique = 3.05] est un facteur important de leur réactivité.

Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges des germacyclobutanes présentent tous une bande fine d'absorption vers 1120 cm^{-1} qui disparaît dans les spectres des composés résultant des réactions d'ouverture du cycle. Les silacyclobutanes sont caractérisés par une bande d'absorption située dans la même région¹⁰.

Spectrométrie de masse

La masse moléculaire des dialcoylgermacyclobutanes a été déterminée par la position du pic moléculaire M^+ dans le spectre de masse:

	M calc. (Ge^{74})	M^+ (Ge^{74})
	174	174
	230	230

C. RÉACTIVITÉ DES GERMACYCLOBUTANES

Les propriétés chimiques des composés organogermaniques à petit cycle sont caractéristiques, et très différentes de celles des germacycloalcanes déjà étudiées^{2,3}.

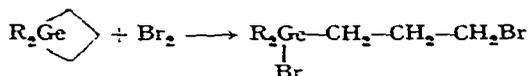
(i) Action de l'hydrure $LiAlH_4$

En solution étherée, la réaction, bien que partielle, donne le dialcoylpropylgermane $R_2Ge(H)-CH_2-CH_2-CH_3$ (XVI). Le cycle germacyclobutanique résiste à l'hydrogène moléculaire sous pression.

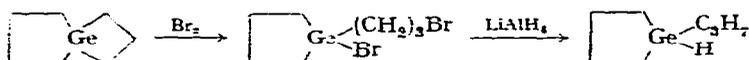
(2) Action des halogènes

Le brome et l'iode, sans action sur les germacycloalcanes à cinq et six chaînons en l'absence de catalyseur^{2,3}, réagissent quantitativement sur les germacyclobutanes.

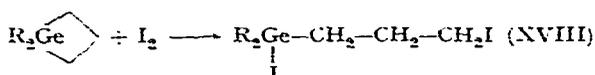
Le brome, à 0°, coupe une liaison Ge-C du cycle (VIII, XVIII, XIX):



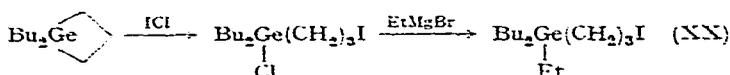
Son action sur le germa-4 spiro[3.4]octane permet de comparer la réactivité des deux cycles: seul le cycle à quatre chaînons est ouvert. La réduction du dibromure obtenu donne le propylgermacyclopentane. Le spectre infrarouge de ce composé présente une bande d'absorption Ge-H dont la fréquence est caractéristique des germanes cycliques à cinq chaînons¹¹.



L'iode donne une réaction exothermique:

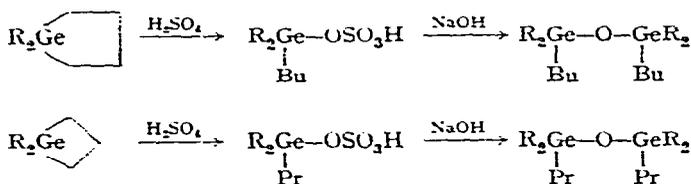


Le chlorure d'iode réagit de façon à lier le chlore à l'atome de germanium. Le composé obtenu est isolé sous forme alcoylée:

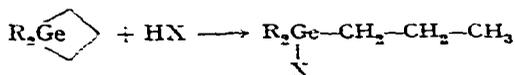


(3) Action des acides (XXII à XXVI)

L'acide sulfurique ouvre les cycles germacyclopentanique et germacyclohexanique^{2,3}; avec les germacyclobutanes la réaction est instantanée et exothermique.

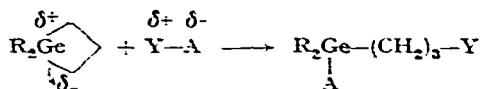


Les hydracides halogénés sont sans action sur les germacycloalcanes à cinq et six chaînons. L'ouverture du cycle à quatre chaînons est quantitative, l'atome d'halogène se fixe sur le germanium:



Les propriétés du cycle germacyclobutanique peuvent être attribuées à deux facteurs. Le premier est la "tension angulaire" dans ce petit cycle qui lui confère une plus grande réactivité que les germacycloalcanes à cinq et six chaînons. Le second est la structure hétérocyclique due à l'atome de germanium qui apporte une distorsion des angles de liaison: les germacyclobutanes sont plus facilement ouverts que les cyclobutanes.

Les liaisons Ge-C des germacyclobutanes sont plus polarisables que les liaisons Ge-C des alcoylgermanes, ce qui explique l'orientation univoque des réactions de clivage par les réactifs polaires:



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Diphénylgermacyclopentane (I)

Un réacteur de 4 l muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, contient 146 g (0.377 mole) de diphényldibromogermane en solution dans 1.5 l de benzène sec. On ajoute goutte à goutte à cette solution à reflux et agitée énergiquement, une solution benzénique (1.5 l) de dimagnésien (l'éther ayant été chassé au bain-marie) préparée à partir de 130 g (0.602 mole) de dibromo-1,4 butane. L'agitation et le reflux sont entretenus pendant 24 h. Après hydrolyse et extractions, on recueille 75 g de diphénylgermacyclopentane; Rdt. 70%; Eb. 135-136°/0.4 mm; F 33°.

Dibromogermacyclopentane (II)

Un ballon de 1 l muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, contient une solution de diphénylgermacyclopentane, 69.4 g (0.245 mole) dans 400 cm³ de bromure d'éthyle, refroidie au bain de glace. On additionne lentement 78.41 g (0.490 mole) de brome en solution dans le bromure d'éthyle. On laisse reposer la solution 10 jours à l'abri de la lumière. Poids de dibromogermacyclopentane obtenu 57 g; Rdt. 80%; Eb. 112-113°/35 mm.

Germacyclopentane (III)

On réduit 57 g (0.197 mole) de dibromé (II) par 8 g (0.210 mole) d'hydrure LiAlH₄. Après les opérations habituelles la phase organique est distillée sous azote. On recueille 23 g de germacyclopentane; Rdt. 90%; Eb. 91-92°/760 mm. Spectre infrarouge: forte bande GeH₂ à 2052 cm⁻¹.

Dichlorogermacyclopentane (IV)

Sous atmosphère d'azote, on additionne lentement 46.5 g (0.344 mole) de chlorure de sulfuryle à 22.5 g (0.172 mole) de germacyclopentane. On refroidit au bain de glace. Poids de dichlorure obtenu 31 g; Rdt. 90%; Eb. 94°/64 mm.

Chlorogermacyclopentane (V)

Un ballon rempli d'azote, et muni d'un réfrigérant, contient 22.4 g (0.171 mole)

de germacyclopentane. Par petites fractions on introduit 46.5 g (0.171 mole) de chlorure mercurique. Reflux 48 h. Le chlorure mercurique est réduit à l'état métallique. A la distillation on obtient 21.8 g de chloré (V); Rdt. 77 %; Eb. 154°/745 mm; d_4^{20} 1.4218; n_D^{20} 1.5078. (Tr.: C, 29.29; H, 5.38; Cl, 21.58; RM_D , 34.61. C_4H_9ClGe calc.: C, 29.08; H, 5.49; Cl, 21.46 %; RM_D , 34.58.) Spectra infrarouge: bande d'absorption Ge-H à 2081 cm^{-1} . La fréquence (Cl)Ge-H est supérieure à celle des dérivés aliphatiques correspondants¹¹.

(Chloro-3 propyl)chlorogermacyclopentane (VI)

L'addition du chloré (V) sur le chlorure d'allyle est réalisée en tube scellé, chauffé à 180° pendant 24 h. En trois opérations on traite 18.5 g (0.112 mole) de chlorogermacyclopentane et 9.5 g (0.124 mole) de chlorure d'allyle. A la distillation on obtient 21 g de dichloré (VI): Rdt. 78 %; Eb. 136-137°/12 mm; d_4^{20} 1.3693; n_D^{20} 1.5158. (Tr.: C, 34.81; H, 5.86; Cl, 29.50; RM_D , 53.29. $C_7H_{14}Cl_2Ge$ calc.: C, 34.78; H, 5.83; Cl, 29.34 %; RM_D , 53.20.)

Germa-4 spiro[3.4]octane (VII)

Dans un réacteur de 4 l muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant relié à un tube à $CaCl_2$ et d'un vibreur mécanique, on introduit 10 g (0.434 mole) de sodium dans 800 cm^3 de *m*-xylène sec. Celui-ci est porté à l'ébullition et le sodium pulvérisé au vibreur. On additionne goutte à goutte 19 g (0.0786 mole) de (chloro-3 propyl)-chlorogermacyclopentane en solution dans 2 l de *m*-xylène sec, en maintenant une vigoureuse agitation au vibreur. Après un reflux de 10 h, la solution est filtrée sur disque fritté et distillée sur colonne à bande tournante. On obtient alors une solution concentrée (100 cm^3) de laquelle on sépare par chromatographie en phase gazeuse le *m*-xylène, une faible quantité de propylgermacyclopentane, et 9 g de spiranne (VII); Rdt. 67 %; Eb. 88-89°/38 mm; d_4^{20} 1.2043; n_D^{20} 1.5185. (Tr.: C, 49.19; H, 8.19; Ge, 42.6; RM_D , 43.0. $C_7H_{14}Ge$ calc.: C, 49.22; H, 8.26; Ge, 42.51 %; RM_D , 42.67.) Spectre infrarouge: bande fine d'absorption à 1120 cm^{-1} caractéristique des germacyclobutanes; absence de Ge-H et de $C=C$.

(Bromo-3 propyl)bromogermacyclopentane (VIII)

Un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, contenant 2.1 g (12.3 mmole) de (VII) en solution dans le bromure d'éthyle, est refroidi au bain de glace. On additionne 1.972 g (12.3 mmole) de brome en solution dans le bromure d'éthyle. La décoloration est instantanée. A la distillation on recueille 3.75 g de dibromé (VIII); Rdt. 92 %; Eb. 118°/1.1 mm; d_4^{20} 1.7933; n_D^{20} 1.5574. (Tr.: C, 25.52; H, 4.40; Br, 48.32; RM_D 59.4. $C_7H_{14}Br_2Ge$ calc.: C, 25.43; H, 4.27; Br, 48.30 %; RM_D , 59.58.)

Propylgermacyclopentane (IX)

A une suspension de 2 g (52.6 mmole) d'hydrure $LiAlH_4$ dans l'éther anhydre, on additionne 3.5 g (11.75 mmole) de dibromé (VIII). Reflux 48 h. Après les opérations habituelles on recueille 1.83 g de propylgermacyclopentane; Rdt. 90 %; Eb. 89°/65 mm; d_4^{20} 1.0995; n_D^{20} 1.4754. (Tr.: C, 47.96; H, 9.14; Ge, 42.2; RM_D , 44.27. $C_7H_{16}Ge$ calc.: C, 48.65; H, 9.33; Ge, 42.01 %; RM_D , 44.36.) Spectre infrarouge: Ge-H à 2023 cm^{-1} confirmant la structure cyclique à cinq chaînons [$Et_2(Pr)Ge-H$ 2003 cm^{-1}].

Phényllallylgermacyclopentane (X)

A partir de 18.9 g (0.066 mole) de phénylbromogermacyclopentane² traités par le bromure d'allylmagnésium, en solution étherée, on recueille 13.2 g d'éthylénique (X); Rdt. 82 %; Eb. 108°/1.7 mm; d_4^{20} 1.1575; n_D^{20} 1.5551. (Tr.: C, 63.36; H, 7.43; Ge, 29.3; RM_D , 68.4. $C_{13}H_{18}Ge$ calc.: C, 63.24; H, 7.35; Ge, 29.41 %; RM_D , 68.1.)

Ethyléthynylgermacyclopentane (XI) et butyléthynylgermacyclopentane (XII)

Le monomagnésien de l'acétylène, dans le THF, réagit sur l'éthylbromogermacyclopentane pour donner le composé insaturé (XI) avec un rendement de 75 %; Eb. 80°/67 mm; d_4^{20} 1.1402; n_D^{20} 1.4862. (Tr.: C, 52.33; H, 7.63; Ge, 39.9; RM_D , 46.0. $C_9H_{14}Ge$ calc.: C, 52.56; H, 7.72; Ge, 39.71 %; RM_D , 46.7.)

Même réaction avec le butylbromogermacyclopentane pour donner le composé (XII); Eb. 101°/28 mm; d_4^{20} 1.0737; n_D^{20} 1.4805; RM_D = calc.: 56.0; tr.: 55.8. (Tr.: C, 56.95; H, 8.53; Ge, 34.4; RM_D , 55.8. $C_{10}H_{18}Ge$ calc.: 56.96; H, 8.60; Ge, 34.43 %; RM_D , 56.0.)

Diéthylgermacyclobutane (XIII)

Dans un ballon de 1 l muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'un vibreur mécanique, on introduit 7 g d'alliage Na/K (22.6 % Na/77.4 % K) et 300 cm³ de toluène sec. Celui-ci étant porté à l'ébullition, on additionne goutte à goutte 15 g (0.0615 mole) de diéthyl(chloro-3 propyl)chlorogermane en solution dans 500 cm³ de toluène sec. Le mélange est maintenu 5 h à l'ébullition puis filtré sur disque fritté. La solution toluénique est concentrée. Par distillation fractionnée on recueille 3.4 g de diéthylgermacyclobutane dont le spectre infrarouge présente une bande d'absorption vers 2000 cm⁻¹ (Ge-H) due au diéthylpropylgermane. Par chromatographie en phase gazeuse on isole le diéthylgermacyclobutane pur; Rdt. 35 %; Eb. 77-78°/80 mm; d_4^{20} 1.0853; n_D^{20} 1.4738; RM_D = calc.* 44.73 tr.: 44.73. (Tr.: C, 48.58; H, 9.21; Ge, 42.1; RM_D , 44.73. $C_7H_{16}Ge$ calc.: C, 48.65; H, 9.33; Ge, 42.01 %; RM_D , 44.73.) Spectre infrarouge: absence de Ge-H et de C=C; bande fine d'absorption à 1114 cm⁻¹. Spectrométrie de masse: pic moléculaire M⁺ à 174 (⁷⁴Ge).

Dibutylgermacyclobutane (XIV)

1ère préparation. Dans un réacteur de 4 l muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant relié à un tube à CaCl₂, et d'un vibreur mécanique, on introduit 14 g (0.6 at-g) de sodium et 1.5 l de xylène sec. Au sodium pulvérisé dans le xylène bouillant on additionne goutte à goutte (5 h) 32 g (0.1067 mole) de dibutyl (chloro-3 propyl)chlorogermane en solution dans 1.5 l de xylène sec. Le reflux est maintenu pendant 5 h. Après filtration sur disque fritté, le solvant est chassé. A la distillation on recueille 18.5 g de dibutylgermacyclobutane contenant environ 3 % de dibutylpropylgermane séparé par chromatographie en phase gazeuse; Rdt. 75 %; Eb. 111-112°/18 mm; d_4^{20} 1.0163; n_D^{20} 1.4742. (Tr.: C, 57.55; H, 10.40; Ge, 31.8; RM_D , 63.32. $C_{11}H_{24}Ge$ calc.: C, 57.71; H, 10.56; Ge, 31.71 %; RM_D , 63.32.) Spectre infrarouge exempt de Ge-H et de C=C; bande fine d'absorption à 1114 cm⁻¹. Spectrométrie de masse: pic moléculaire M⁺ à 230 (⁷⁴Ge).

2ème préparation. Dans le même réacteur que précédemment on ajoute lente-

* Nous donnons les RM_D calc. des germacyclobutanes avec $R_D(\text{Ge-C}_{\text{cyclobutane}}) = 3.24$.

ment un mélange équimoléculaire de dibutyldichlorogermane 25.7 g (0.100 mole) et de dichloro-1,3 propane 11.3 g (0.100 mole), sur 20 g (0.87 at-g) de sodium pulvérisé dans 1 l de xylène bouillant. Le mélange est dilué dans 1.5 l de xylène sec. Après un reflux de 5 h, on filtre sur disque fritté et chasse le solvant. A la distillation, on recueille une fraction (Eb. 100-108°/11 mm) qui, après séparation par chromatographie fournit 3.1 g de dibutylgermacyclobutane (Rdt. 13 %).

Dibutyl-1,1 méthyl-3 germacyclobutane (XV)

Même technique que pour le composé (XIV). A partir de 19 g (0.0605 mole) de (méthyl-2 chloro-3 propyl)dibutylchlorogermane on recueille 9.8 g de (XV) contenant une faible quantité d'hydrure séparée par chromatographie; Rdt. 67 %; Eb. 112-114°/9 mm; d_4^{20} 0.9937; n_D^{20} 1.4690. (Tr.: C, 59.45; H, 10.66; Ge, 29.8; RM_D , 68.04. $C_{12}H_{26}Ge$ calc.: C, 59.32; H, 10.78; Ge, 29.88 %; RM_D , 67.97.) Spectre infrarouge: absence de Ge-H et de C=C; bande fine d'absorption à 1125 cm^{-1} .

Dibutylpropylgermane (XVI)

Dibutylgermacyclobutane (2 g, 8.4 mmole) en solution étherée est ajouté à 2 g (58.8 mmole) d'hydrure $LiAlH_4$ dans l'éther anhydre. Reflux 48 h. Après les opérations habituelles, on recueille une fraction de 1.7 g; Eb. 105-115°/15 mm. On identifie par chromatographie et spectrographie infrarouge deux composés: (1) le dibutylgermacyclobutane non transformé (60 %); bande d'absorption à 1114 cm^{-1} ; (2) le dibutylpropylgermane (40 %); Ge-H à 2002 cm^{-1} ; Eb. 96°/13 mm; d_4^{20} 0.9774; n_D^{20} 1.4569. (Tr.: C, 57.40; H, 11.11; Ge, 31.5; RM_D , 64.3. $C_{11}H_{25}Ge$ calc.: C, 57.21; H, 11.35; Ge, 31.44 %; RM_D , 65.0.)

Diéthyl(bromo-3 propyl)bromogermane (XVII)

Même technique que pour le composé (VIII). On traite 1.7 g (9.8 mmole) de diéthylgermacyclobutane par 1.572 g (9.8 mmole) de brome. On obtient 3.2 g de (XVII); Rdt. 97 %. Eb. 111°/1.5 mm; d_4^{20} 1.6640; n_D^{20} 1.5250. (Tr.: C, 25.81; H, 4.97; Br, 48.11; MR_D , 61.3. $C_7H_{16}Br_2Ge$ calc.: C, 25.27; H, 4.84; Br, 48.05 %; RM_D , 61.64.)

Dibutyl(iodo-3 propyl)iodogermane (XVIII)

Par petites fractions on ajoute 2.77 g (10.9 mmole) d'iode à 2.5 g (10.9 mmole) de dibutylgermacyclobutane. La réaction est exothermique. Poids de diiodé obtenu 4.2 g; Rdt. 80 %; Eb. 136-137°/0.4 mm; d_4^{20} 1.7127; n_D^{20} 1.5603. (Tr.: C, 27.50; H, 5.10; I, 52.35; RM_D , 91.1. $C_{11}H_{24}I_2Ge$ calc.: C, 27.37; H, 5.01; I, 52.58 %; RM_D , 91.05.)

Dibutyl(méthyl-2 bromo-3 propyl)bromogermane (XIX)

Même technique que le composé (VIII). On traite 2.1 g (8.6 mmole) de (XV) par 1.381 g (8.6 mmole) de brome. On obtient 3.1 g de dibromé; Rdt. 88 %; Eb. 140-141°/1 mm; d_4^{20} 1.4217; n_D^{20} 1.5108. (Tr.: C, 35.91; H, 6.55; Br, 39.75. RM_D , 84.88. $C_{12}H_{26}Br_2Ge$ calc.: C, 35.78; H, 6.50; Br, 39.68 %; RM_D , 84.84.)

Dibutyl(iodo-3 propyl)éthylgermane (XX) et dibutylpropyléthylgermane (XXI)

On traite 2.547 g (11.1 mmole) de dibutylgermacyclobutane en solution dans 50 cm^3 d'iodure d'éthyle par 1.807 g (11.1 mmole) de chlorure d'iode en solution dans 50 cm^3 d'iodure d'éthyle. Une simple distillation ne permet pas d'isoler un produit

pur: on recueille 4.2 g (Eb. 116–125°/0.16 mm) souillés de traces d'iode. La purification par le bromure d'éthylmagnésium donne deux fractions: (1) 0.80 g de (XXI); Eb. 90°/1.8 mm; d_4^{20} 0.9645; n_D^{20} 1.4578. (Tr.: C, 60.04; H, 11.50; Ge, 28.2; RM_D , 74.04. $C_{13}H_{30}Ge$ calc.: C, 60.28; H, 11.67; Ge, 28.03%; RM_D , 74.14.); (2) 2.2 g de (XX); Rdt. 52%; Eb. 137°/1.7 mm; d_4^{20} 1.3059; n_D^{20} 1.5064. (Tr.: C, 41.90; H, 7.55; I, 31.98; RM_D , 87.6. $C_{13}H_{29}IGe$ calc.: C, 40.56; H, 7.59; I, 32.97%; RM_D , 87.1.)

Oxyde de dibutylpropylgermanium (XXII)

1ère préparation. Dans un ballon muni d'un agitateur contenant 2.5 g (10.9 mmole) de dibutylgermacyclobutane, on fait tomber goutte à goutte 17 g d'acide sulfurique à 93% (0.161 mole). La réaction est exothermique. L'agitation est maintenue 2 h. On neutralise par un excès de soude (1 mole), et extrait à l'éther de pétrole. La phase organique est séchée sur $CaCl_2$ et distillée. On obtient 2.2 g d'oxyde de dibutylpropylgermanium; Rdt. 85%; Eb. 132–133°/0.3 mm; d_4^{20} 1.0294; n_D^{20} 1.4642. (Tr.: C, 55.61; H, 10.42; Ge, 30.6. RM_D , 127.6. $C_{22}H_{50}Ge_2O$ calc.: C, 55.53; H, 10.59; Ge, 30.51%; RM_D , 127.7.)

2ème préparation. On porte à reflux pendant 24 h un mélange de 2.2 g (9.6 mmole) de dibutylgermacyclobutane et de 8.7 g (0.155 mole) de potasse dans 200 cm³ d'éthanol à 95°. Après addition d'eau, les extractions sont faites à l'éther de pétrole. La rectification donne 0.9 g de dibutylgermacyclobutane non transformé et 1.4 g d'oxyde (Rdt. 60%; Eb. 132°/0.3 mm).

Dibutylpropylchlorogermane (XXIII)

On chauffe à reflux 2.2 g (9.6 mmole) de dibutylgermacyclobutane et un grand excès d'acide chlorhydrique concentré (d 1.19, 50 cm³) pendant 24 h. Après extractions à l'éther de pétrole, séchage sur Na_2SO_4 anhydre, le solvant est chassé et le produit distillé. Poids de chlorure obtenu 2.2 g; Rdt. 86%; Eb. 124°/13 mm; d_4^{20} 1.0593; n_D^{20} 1.4645. (Tr.: C, 49.82; H, 9.49; Cl, 13.50; RM_D , 69.1. $C_{11}H_{23}ClGe$ calc.: C, 49.78; H, 9.49; Cl, 13.36%; RM_D , 69.01.)

Dibutylpropylbromogermane (XXIV)

Mêmes proportions et technique expérimentale identique. On utilise l'acide bromhydrique à 60%. Poids de bromure obtenu 2.53 g; Rdt. 85%; Eb. 136–137°/15 mm; d_4^{20} 1.2243; n_D^{20} 1.4816. (Tr.: C, 42.67; H, 8.02; Br, 25.83; RM_D , 72.1. $C_{11}H_{23}BrGe$ calc.: C, 42.64; H, 8.13; Br, 25.79%; RM_D , 72.5.)

Dibutylpropyliodogermane (XXV)

Mêmes proportions et technique expérimentale identique. L'acide iodhydrique utilisé est à 57%. Poids d'iode obtenu 3.0 g; Rdt. 88%. Eb. 144°/14 mm; d_4^{20} 1.3609; n_D^{20} 1.5082. (Tr.: C, 37.00; H, 6.92; I, 35.64; RM_D , 78.18. $C_{11}H_{23}GeI$ calc.: C, 37.02; H, 7.06; I, 35.56%; RM_D , 78.11.)

On obtient les mêmes halogénures (XXIII, XXIV, XXV) par action des hydracides HX sur l'oxyde (XXII). Le mode opératoire est identique aux précédents et les rendements de l'ordre de 90%.

Monochloracétate de dibutylpropylgermanium (XXVI)

On chauffe à 210° (24 h), un mélange équimoléculaire de dibutylgermacyclo-

butane (2 g, 8.73 mmole) et d'acide monochloracétique (0.826 g). Poids de monochloracétate obtenu par distillation 2.4 g; Rdt. 85 %; Eb. 161–163°/10 mm; d_4^{20} 1.1262; n_D^{20} 1.4664. (Tr.: C, 48.30; H, 8.25; Cl, 11.19; RM_D , 79.6. $C_{13}H_{27}ClGeO_2$ calc.: C, 48.27; H, 8.41; Cl, 10.96 %; RM_D , 79.82.) Spectre infrarouge: absence de bande O–H; bande intense des esters 1680–1750 cm^{-1} , Ge–O vers 800 cm^{-1} .

Dibutyl(trichlorogermyl-3 propyl)chlorogermane (XXVII)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant surmonté d'une garde à $CaCl_2$ on place 2.5 g (10.9 mmole) de dibutylgermacyclobutane et 2.5 g (17.6 mmole) de tétrachlorure de germanium. Le mélange est chauffé jusqu'à 220°. La rectification donne 2.55 g de digermane; Rdt. 52 %. Eb. 140–145°/0.4 mm; d_4^{20} 1.3828; n_D^{20} 1.5041. (Tr.: C, 29.96; H, 5.30; Cl (tot.), 31.80; Cl (hydr.), 31.3; RM_D , 94.9. $C_{11}H_{24}Cl_4Ge_2$ calc.: C, 29.80; H, 5.45; Cl (tot.), 31.99; Cl (hydr.) 31.99 %; RM_D , 93.2.)

Dibutylgerma-2 thiophane (XXVIII)

On chauffe jusqu'à 250° 2.8 g (12.23 mmole) de dibutylgermacyclobutane et 0.393 g (0.01225 at-g) de soufre. A la distillation, on obtient 2.7 g de dibutylgerma-2 thiophane; Rdt. 84 %; Eb. 130°/4 mm; d_4^{20} 1.1043; n_D^{20} 1.5089. (Tr.: C, 50.91; H, 9.26; S, 11.95; RM_D , 70.55. $C_{11}H_{24}GeS$ calc.: C, 50.62; H, 9.27; S, 12.28 %; RM_D , 71.37.)

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur L. D'OR (Université de Liège) qui a bien voulu effectuer les déterminations de masse moléculaire de nos dérivés cyclobutaniques par spectrométrie de masse.

RÉSUMÉ

Une nouvelle synthèse du germacyclopentane, et de ses dérivés substitués, à partir du diphenyldibromogermane est décrite. Les germacyclobutanes sont préparés par la méthode de cyclisation monomoléculaire par le sodium des dérivés 1,4-dihalogénés du type $R_2Ge(X)-(CH_2)_3X$. La structure de ces nouveaux composés est démontrée par une étude physique, et par leur grande réactivité chimique comparée à celle des germacycloalcanes à cinq et six chaînons.

SUMMARY

A new synthesis of germacyclopentane and its substituted derivatives from diphenyldibromogermane is described. The germacyclobutanes are prepared by monomolecular cyclisation of 1,4-dihalogenated derivatives of the type $R_2Ge(X)-(CH_2)_3X$ with sodium. The structure of these new compounds has been established by physical methods and by their increased chemical reactivity compared to that of the five- and six-membered germacycloalkanes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. SCHWARTZ ET W. REINHARDT, *Ber.*, 65 (1932) 1743.
- 2 P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1907.
- 3 P. MAZEROLLES ET J. DUBAC, *Compt. Rend.*, 257 (1963) 1103.
- 4 O. H. JOHNSON ET D. M. HARRIS, *Inorg. Syn.*, 5 (1957) 74.
- 5 H. H. ANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3016.
- 6 M. LESBRE, J. SATGE ET M. MASSOL, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 1548.
- 7 J. CASON ET R. L. WAY, *J. Org. Chem.*, 14 (1949) 31.
- 8 W. B. SMITH, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 509.
- 9 C. A. COULSON ET W. E. MOFFITT, *J. Chem. Phys.*, 15 (1947) 151.
- 10 L. H. SOMMER, U. F. BENNET, P. G. CAMPBELL ET D. R. WEYENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3295.
- 11 R. MATHIS ET P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1913.
- 12 H. GILMAN ET W. H. ATWELL, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 277.

J. Organometal. Chem., 5 (1966) 35-47