

NOUVEAUX 1-OXA-2-GERMACYCLOALCANES ET 1-OXA-2-GERMACYCLOALCENES II. ANALYSE STRUCTURALE ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE*

M. MASSOL, J. BARRAU ET J. SATGÉ

Laboratoire des Organométalliques II, Faculté des Sciences, 31-Toulouse (France)

(Reçu le 30 mai 1970)

SUMMARY

The 1-oxa-2-germacyclopentanes and 1-oxa-2-germacyclopentenes previously synthesized have been analysed by IR and NMR spectroscopy. On the basis of these analyses a half chair conformation can be assigned to the substituted 1-oxa-2-germacyclopentanes. Cleavage of the germanium-oxygen bond of these heterocycles by some polar reagents confirm their structure. Various ring enlargement reactions by insertion of carbonyl derivatives lead to 1,3-dioxa-4-germepanes.

RÉSUMÉ

Les différents 1-oxa-2-germacyclopentanes et 1-oxa-2-germacyclopentènes précédemment synthétisés ont été analysés par spectrographie infrarouge et par résonance magnétique protonique. Ces analyses permettent d'attribuer en particulier aux 1-oxa-2-germacyclopentanes substitués une conformation moyenne demi-chaise. L'action de quelques réactifs polaires permet par ouverture du cycle au niveau de la liaison germanium-oxygène de confirmer leur structure. Diverses réactions d'expansion de cycle par insertion des dérivés carbonylés conduisent à des dioxépanes germaniés.

INTRODUCTION

Divers 1-oxa-2-germacyclopentanes et 1-oxa-2-germacyclopentènes des types



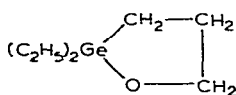
ont été synthétisés par cyclisation¹ d'alcénoxy- ou d'alcynoxy-hydrogermanes (C₂H₅)₂(H)Ge-O-C(R)(R')-C(R'')=CH₂ et (C₂H₅)₂(H)Ge-O-C(R)(R')-C≡CH

* Partie I voir réf: 1b.

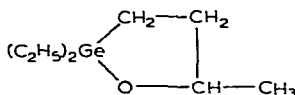
Ces derniers dérivés subissent aisément à température ordinaire ou sous effet thermique, en présence ou non de catalyseurs platinés, une cyclisation intramoléculaire prépondérante par addition du groupement Ge-H sur l'insaturation carbone-carbone terminale. Divers autres modes de synthèse ont permis de vérifier leur structure¹. Par cryoscopie dans le benzène tous ces hétérocycles se sont révélés monomères à la température ordinaire. Aucune dimérisation ou polymérisation du type de celle signalée pour des 1-oxa-2-silacyclopentanes²⁻⁴ n'a été mise en évidence. Il nous a paru important de vérifier la structure de nos composés par analyse physico-chimique ainsi que par voie chimique grâce à la réactivité du chaînon Ge-O.

I. ANALYSE STRUCTURALE DES 1-OXA-2-GERMACYCLOPENTANES ET 1-OXA-2-GERMACYCLOPENTÈNES

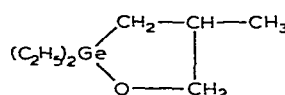
Les dérivés suivants ont été analysés :



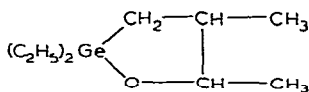
(I)



(II)

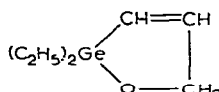


(III)

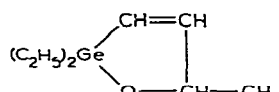


(IV)

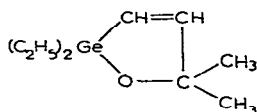
(*cis et trans*)



(V)



(VI)



(VII)

A. Analyse infrarouge

Les spectres de tous nos dérivés ont été réalisés à l'état pur entre lames de KBr ou en solution dans CCl_4 ou CHCl_3 dans une cuve à fenêtres de NaCl.

Pour la plupart des composés analysés à l'état pur nous avons noté dans le spectre une faible bande à 3450 cm^{-1} . Il est aisé d'attribuer cette absorption à une vibration typique $\nu(\text{O-H})$ due à une légère hydrolyse du composé à l'air ambiant pendant les mesures. Cette absorption OH s'accompagne d'une bande caractéristique $\nu(\text{Ge-O-Ge})$ à $830\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ attribuable au germoxane de type $[\text{HO}-(\text{C})_3-\text{R}_2\text{Ge-}]_2\text{O}$ formé par hydrolyse. Aucune de ces deux bandes n'est observée lorsque le spectre est enregistré en solution.

Pour tous les dérivés analysés, la présence entre 1000 et 1100 cm^{-1} de plusieurs bandes d'intensité variable rend difficile une attribution précise de chaque bande. Cependant les analyses récentes effectuées⁶ sur de nombreux dérivés germaniés du type $\text{R}_3\text{GeOR}'$ ont attribué à la vibration $\nu_a(\text{Ge-O-C})$ résultant du couplage des vibreurs Ge-O et C-O une absorption aux environs de 1060 cm^{-1} ($\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$:

1061 cm^{-1} et $\text{R} = \text{Bu}$, $\text{R}' = \text{Me}$: 1059 cm^{-1} dans CS_2); ces bandes d'absorption sont déplacées vers les basses fréquences par dissolution dans un solvant donneur de protons (chloroforme).

Pour les 1-oxa-2-germacyclopentanes et -pentènes les spectres réalisés à l'état pur ou en solution dans CCl_4 présentent dans chaque cas une bande de forte intensité entre 1010 et 1060 cm^{-1} [1030 pour le dérivé (I); 1048 pour (II), 1030 pour (III); 1060 pour (IV); 1018 pour (V); 1025 pour (VI) et 1010 cm^{-1} pour (VII)]. Nous pensons que cette absorption ne peut être attribué à la vibration $\nu_a(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$. En effet cette absorption est déjà présente dans les alcools du type $\text{R}_2\text{Ge}(\text{X})-(\text{C})_3-\text{OH}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, ou H) précurseurs des hétérocycles germaniés (voir synthèses^{1b}) donc en l'absence de liaison $\text{Ge}-\text{O}$.

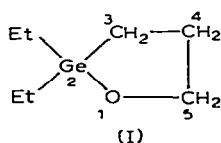
De plus elle ne disparaît pas par hydrolyse de la liaison $\text{Ge}-\text{O}$ de ces hétérocycles et n'est pas abaissée dans le chloroforme. Elle peut donc être vraisemblablement attribuée à une vibration $\nu(\text{C}-\text{O})$.

Mais par contre on note dans tous les spectres une bande de faible intensité, parfois un épaulement, vers 1060 cm^{-1} dont le déplacement vers les basses fréquences dans CHCl_3 laisse supposer qu'il s'agit de $\nu_a(\text{Ge}-\text{O}-\text{C})$ [dans CCl_4 : 1060 pour (I); 1062 pour (II); 1060 (ép) pour (III); 1060 pour (IV) confondue avec $\nu(\text{C}-\text{O})$; 1058 pour (V); 1060 pour (VI); 1058 cm^{-1} pour (VII)]. Cette bande disparaît en effet par hydrolyse en même temps qu'apparaît la bande caractéristique $\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge})$ à 830-840 cm^{-1} .

Dans le cas des 1-oxa-2-germacyclopentènes les spectres IR présentent une absorption intense vers 1570 cm^{-1} due à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ [1568 pour (V); 1570 pour (VI) et 1560 cm^{-1} pour (VII)]. Cette absorption est notablement abaissée par suite de la position en α du Ge de l'insaturation carbone-carbone.

B. Résonance magnétique nucléaire

Les analyses RMN des différents oxolannes germaniés ont été réalisées dans C_6D_6 comme solvant en utilisant le TMS comme référence interne.



Pour le dérivé (I) non substitué sur les carbones du cycle on note un triplet non perturbé à δ 3.78 ppm dû aux deux protons en 5, couplés aux protons adjacents H_4 [$J(\text{H}_4-\text{H}_5)$ 6.0 Hz]. Ces derniers protons apparaissent sous forme d'un quintuplet centre à δ 1.68 ppm par suite du couplage avec les protons H_5 et H_3 .

Les signaux des protons vicinaux sur les carbones 4 et 5 paraissent donc caractéristiques d'un système du 1er ordre du type A_2X_2 qui ne peut correspondre qu'à un équilibre conformationnel entre deux formes gauches du cycle à cinq chaînons. Si l'on admet en effet comme dans le cas de dérivés tétrahydrofuranniques purement carbonés⁷⁻⁹ que le cycle n'est pas plan, le passage rapide d'une conformation "demi-chaise" à une deuxième conformation "demi-chaise" également probable, explique la dégénérescence d'un système $\text{AA}'\text{XX}'$ caractéristique d'un cycle rigide. Dans le cas du dérivé (I) ce passage doit s'effectuer par l'intermédiaire d'une forme

plane du cycle dans laquelle les substituants vicinaux en 4 et 5 sont éclipsés. La barrière énergétique d'interconversion doit être dans ce cas très faible puisqu'en RMN aucune modification du spectre n'a été observée jusqu'à la température de -80° .

Nous avons constaté que l'abaissement (-80°) ainsi que l'élévation de température ($+150^\circ$) ne provoquent aucune modification du spectre RMN des dérivés (II), (III) et (IV). De ce fait, on doit avoir pour ces derniers dérivés un équilibre conformationnel entre deux formes non planes du cycle; mais il est probable que par suite d'interactions stériques entre le ou les substituants méthyles en 4 ou 5 et les groupes éthyles liés au Ge, l'une de ces formes soit privilégiée. Ce qui doit se traduire par une conformation moyenne du cycle non plane, observée en RMN et dont on peut chercher à déterminer la déformation grâce aux valeurs de couplage J entre protons vicinaux sur les carbones 4 et 5.

Dans le cas du dérivé (III) par exemple la déformation probable conduisant à une conformation "demi-chaîse"⁷ est obtenue, en faisant pivoter d'un angle α dans le sens convenable la liaison C_3-C_4 opposée l'atome d'oxygène, autour d'un axe passant par l'oxygène et le milieu de la liaison C_3-C_4 (Fig. 1). La conformation moyenne

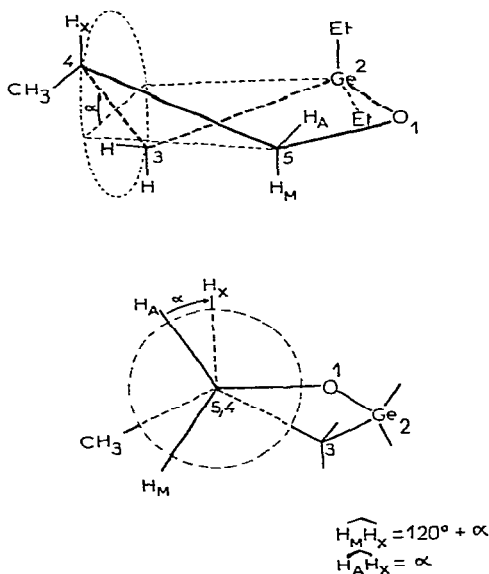
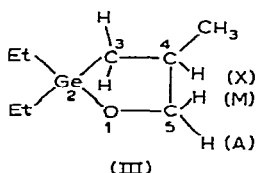


Fig. 1.

ainsi obtenue avec des substituants "pseudo-axiaux" et "pseudo-équatoriaux" présente alors les angles dièdres: α entre les liaisons $H_A C_5$ et $H_X C_4$ et $120 + \alpha$ entre les liaisons $H_M C_5$ et $H_X C_4$. Afin de donner une valeur approximative à l'angle de déformation pour chacun des dérivés que nous avons synthétisés, nous avons supposé avec divers auteurs^{9,10} que la courbe de Karplus relative aux couplages vicinaux ${}^3J(H-H)$ ^{11,12} ($J = 8.5 \cos^2 \phi - 0.28$ pour ϕ compris entre 0 et 90° et $J = 9.5 \cos^2 \phi - 0.28$ pour ϕ compris entre 90 et 180°) pouvait être appliquée sans modification au cas des oxolannes germaniés.



Ainsi pour le dérivé (III) les deux protons en α de l'oxygène et le proton en β correspondent à un système AMX aisément interprétable tel que :

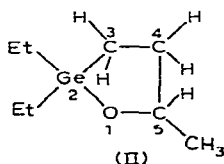
$$\begin{array}{ll} \delta_A = 3.97 \text{ ppm (2 doublets)} & J_{AM} = 9.3 \text{ Hz} \\ \delta_M = 3.18 \text{ ppm (2 doublets)} & J_{MX} = 9.2 \text{ Hz} \\ \delta_X = 1.90 \text{ ppm (mult.)} & J_{AX} = 5.5 \text{ Hz} \end{array}$$

L'attribution du signal le plus déblindé au proton A en *cis* par rapport au proton X est justifiée par la concordance des résultats obtenus dans l'analyse RMN de tous les dérivés étudiés.

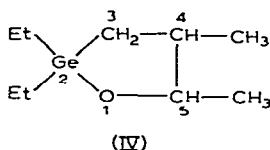
De plus on note à δ 0.4 ppm les deux doublets caractéristiques du proton H_3 en position *cis* par rapport au méthyle [$J_{gem}(H_3-H_3)$ 13 Hz; $J_{vic}(H_3-X)$ 10 Hz].

En admettant la déformation moyenne du cycle à 5 chaînons, (correspondant avec le groupe méthyle en position pseudo-équatoriale à une interaction minimum de ce groupe avec les éthyles liés au germanium), les angles dièdres $H_A-C_5-C_4-H_X$ et $H_M-C_5-C_4-H_X$ qui seraient respectivement de 0° (avec $J_{AX} \sim 8$ Hz) et de 120° (avec $J_{MX} \sim 4$ Hz) si le cycle était plan, doivent être au contraire: α supérieur à 0° pour le premier correspondant à J_{AX} 5.5 Hz et $120^\circ + \alpha$ pour le second correspondant à J_{MX} 9.2 Hz.

Compte tenu de la courbe de Karplus, les valeurs de couplage observées de J_{AX} 5.5 Hz en *cis*, et de J_{MX} 9.2 Hz en *trans* permettent d'évaluer à environ 35° l'angle α de déformation.



La multiplicité de signal à 3.80 ppm du dérivé (II) dû au proton en α de l'oxygène couplé au groupe méthyle [$J(H-CH_3)$ 6 Hz] et aux deux protons adjacents rend difficile la détermination des couplages vicinaux entre protons en 4 et 5. L'obtention de ces couplages avec précision ne présente que peu d'intérêt, là encore la déformation du cycle doit se traduire par des couplages *cis* et *trans* différents.



Ce problème peut être abordé par contre avec plus d'intérêt dans le cas du dérivé (IV) où il est aisé de reconnaître deux isomères "*cis* et *trans*" d'après les positions

relatives des méthyles en 4 et 5. Les attributions faites précédemment pour le dérivé (III) peuvent être répétées: On reconnaît en effet dans le spectre RMN du mélange, un multiplet à 1.90 ppm dû au proton H_4 et un doublet à 1.25 ppm dû au méthyle en α de l'oxygène de l'isomère *trans*. Les signaux du même groupe CH_3 de l'isomère *cis* sont confondus avec ceux des groupes éthyliques liés au Ge. En outre, deux systèmes de quartets correspondent au proton H_5 de chacun des isomères *cis* et *trans* caractéristiques de deux systèmes AXY_3 .

L'attribution du quartet aux champs faibles à l'isomère *cis* grâce au couplage $^3J(H-H)$ observé et comparé à celui du dérivé (III) permet de donner les caractéristiques ci-dessus.

TABLEAU 1

	$\delta(H_5)$ (ppm)	$J(H_5-CH_3)$ (Hz)	$J(H_4-H_5)$ (Hz)
<i>cis</i>	3.97	6.2	5.0
<i>trans</i>	3.31	6.0	8.0

Cette fois encore un écart apparaît entre les couplages 3J observés en *cis* et *trans* et les couplages que l'on devrait observer pour un cycle plan.

Ceci peut être encore attribué à une déformation du cycle, correspondant à une conformation "demi-chaîse" moyenne pour laquelle les interactions entre le méthyle en 4 et le groupement éthyle sur le germanium sont minimum, telle que l'angle de déformation soit $\alpha \approx 20^\circ$ dans le cas de l'isomère "*trans*" et $\alpha \approx 40^\circ$ dans le cas de l'isomère "*cis*". Dans ce dernier cas la répulsion des deux groupements méthyles vicinaux peut expliquer la valeur élevée de l'angle de déformation.

En ce qui concerne les spectres RMN des dérivés cyclopenténiques, nous avons rassemblé dans le Tableau 2 ci-dessous leurs différentes caractéristiques.

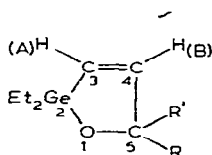


TABLEAU 2

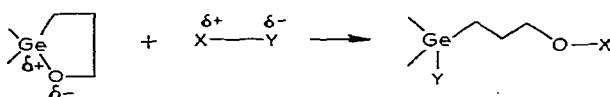
Composé No.	R		$\delta(H_A)$ (ppm)	$\delta(H_B)$ (ppm)	$\delta(H_R)$ (ppm)	$\delta(H_{R'})$ (ppm)	$J(H_A-H_B)$ (Hz)	$J(H_A-H_R) =$ $J(H_A-H_{R'})$ (Hz)	$J(H_B-H_R) =$ $J(H_B-H_{R'})$ (Hz)
	R	R'							
(V)	H	H	6.70 (d,t)	5.97 (d,t)	4.56 (d,d)		10.1	1.7	2.5
(VI)	H	CH_3	6.70 (d,d)	5.92 (d,d)	4.75 (m)	1.35 (d)	10.0	1.7	2.5
(VII)	CH_3	CH_3	6.71 (d)	5.83 (d)		1.32 (s)	9.8		

On note dans ce cas pour les dérivés (V) et (VII) une équivalence magnétique parfaite pour les substituants R et R' en 5. Les deux protons en α de l'oxygène donnent en effet un seul signal (doublet dédoublé) par couplage vicinal avec H₄ et par couplage allylique avec H₃ dans le dérivé (V), tandis que dans le dérivé (VII) les deux méthyles en 5 résonnent sous forme d'un pic unique. Il est vraisemblable ici compte tenu de la tension importante du cycle que celui-ci soit plan, ou tout au moins qu'il y ait dans l'hypothèse d'un plissage du cycle un échange rapide entre deux formes gauches par l'intermédiaire de la forme plane.

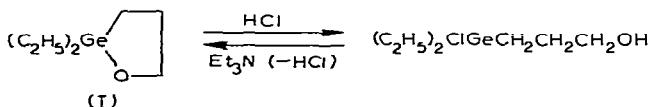
II. RÉACTIVITÉ DE LA LIAISON Ge-O DES OXOLANNES GERMANIÉS

A. Réactions de clivage par divers réactifs polaires

Nous avons noté une grande sensibilité de la liaison germanium-oxygène vis à vis des réactifs polaires. Dans tous les cas un dérivé fonctionnellement substitué est obtenu selon :



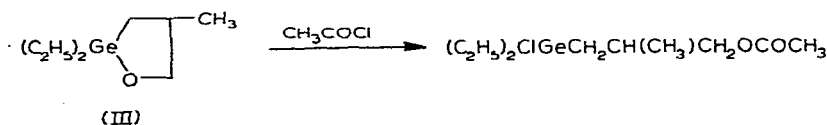
Ainsi l'acide chlorhydrique conduit au terme d'une réaction exothermique et quantitative au chloroalcool germanié correspondant, qui en présence de triéthylamine peut redonner le produit de départ (I) :



L'acide trifluoroacétique donne avec (I) l'ester germanié $(C_2H_5)_2(CF_3COO)Ge(CH_2)_3OH$ qui a été caractérisé par RMN : $\delta(CH_2-O)$ 3.60 ppm (triplet); $\delta(CH_2-C-O)$ 1.72 ppm (quintuplet).

La même réaction exclusive est observée avec le cycle insaturé (V) qui conduit à l'ester éthylénique $(C_2H_5)_2(CF_3COO)Ge-CH=CHCH_2OH$ caractérisé en RMN dans C₆D₆, par $\delta(CH_2)$ 3.91 ppm (d, d) et le système AB des protons éthyléniques $\delta(H_A)$ 6.23, $\delta(H_B)$ 5.86 ppm; J_{AB} 11.5, $J(H_A-CH_2)$ 1.9 Hz et $J(H_B-CH_2)$ 2.1 Hz.

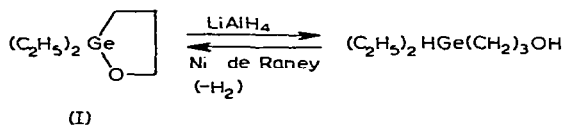
Le chlorure d'acétyle réagit exothermiquement conduisant à l'ester correspondant avec un rendement quasi-quantitatif :



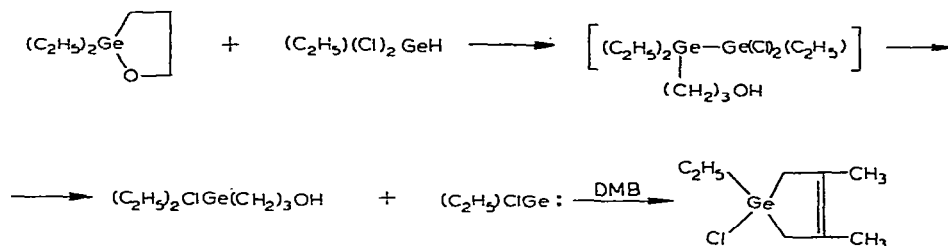
IR : $\nu(C=O)$ 1740 cm⁻¹; RMN : $\delta(OCH_2)$ 3.81 (d) et $\delta(OCH_3)$ 1.98 (s) ppm.

Au reflux de l'éther, l'action de l'hydrure de lithium aluminium conduit à

l'alcool germanié correspondant à liaison Ge-H. Cette alcool se cyclise aisément sur Ni de Raney en dérivé de départ (I).



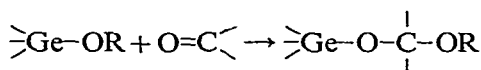
Enfin diverses réactions d'hydrogermolyse à partir de dérivés à liaisons Ge-H ont été envisagées. Le triéthylgermane $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$ et le diéthylchlorogermane $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ClGeH}$ à caractère réducteur^{13,14} sont sans action sur les cycles oxygénés à cinq chaînons. L'éthylidichlorogermane par contre, qui présente contrairement aux dérivés précédents, un hydrogène à caractère nettement acide^{14,15} $\overset{\delta-}{\text{Ge}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ clive exothermiquement la liaison Ge-O. Le digermane *gem* dichloré formé est instable, sa décomposition conduit à l'alcool γ germanié à liaison Ge-Cl et à l'éthylchlorogermyle $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{ClGe}$: caractérisé par condensation sur le diméthylbutadiène suivant une réaction déjà développée par nous mêmes^{16,17}.



La décomposition de ce digermane est à rapprocher de la décomposition de digermanes chlorés non symétriques du type $\text{R}_3\text{Ge}-\text{GeCl}_n\text{R}_{3-n}$ pour $\text{R} = \text{alcoyl}$ ¹⁸ et $\text{R} = \text{Ph}$ ¹⁹.

B. Réactions d'expansion de cycle par insertions de dérivés carbonylés

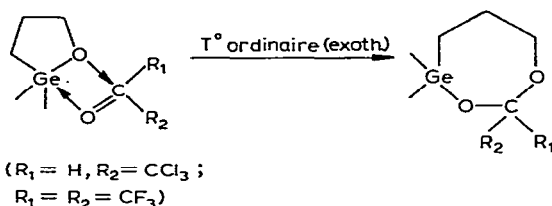
Parallèlement aux réactions d'insertion de dérivés carbonylés sur divers alcoxygermaniums, réalisées dans notre laboratoire²⁰ et conduisant à des acétals germaniés selon



nous avons étudié l'action d'aldéhydes ou de cétones à groupement carbonyle activé sur les oxolannes germaniés.

Dans l'action du chloral ou de l'hexafluoroacétone nous avons noté des réactions d'insertion rapides et exothermiques en l'absence de tout catalyseur avec formation de dioxépannes germaniés.

Ces dérivés bien que stables jusqu'à des températures de l'ordre de 100°, régénèrent à des températures supérieures et par distillation les produits de départ. Leur structure est confirmée par analyse infrarouge et de résonance magnétique protonique.



L'étude de ces réactions d'expansion de cycle à partir d'hétérocycles oxygénés du germanium est actuellement développée et fera l'objet de publications ultérieures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Analyse physico-chimique

Les spectres RMN de nos dérivés ont été effectués sur appareil Varian A 60. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 125.

Réactivité de la liaison Ge-O des oxolanes germaniés

1. *Action de l'acide chlorhydrique sur le 2,2-diéthyl-1-oxa-2-germacyclopentane.* On traite par 7.5 cm³ d'une solution aqueuse de HCl à 35%. 5.66 g de 2,2-diéthyl-1-oxa-2-germacyclopentane (0.0300 mole). La phase aqueuse est extraite à l'éther, la solution est séchée sur MgSO₄ et concentrée. La distillation fournit 4.50 g de 3-(diéthylchlorogermyle)-1-propanol (Rdt. 67%), (C₂H₅)₂ClGeCH₂CH₂CH₂OH. Éb. 146°/17 mm, n_D²⁰ 1.4878, d₄²⁰ 1.2504. (Trouvé: C, 37.21; H, 7.38; Cl, 15.66. C₇H₁₇ClGeO calc.: C, 37.22; H, 7.60; Cl, 15.74%.)

2. *Action du chlorure d'acétyle sur le 2,2-diéthyl-4-méthyl-1-oxa-2-germacyclopentane.* On ajoute progressivement 0.41 g de chlorure d'acétyle (0.0052 mole) à 1.05 g de 2,2-diéthyl-4-méthyl-1-oxa-2-germacyclopentane (0.0052 mole). La réaction est exothermique. La température du mélange réactionnel atteint rapidement 90°. La distillation fractionnée donne 1.30 g de 3-(diéthylchlorogermyle)-2-méthylpropyl acétate (Rdt. 90%), (C₂H₅)₂ClGeCH₂CH(CH₃)CH₂OCOCH₃. Éb. 138°/15 mm, n_D²⁰ 1.4700, d₄²⁰ 1.2504. Trouvé: C, 42.78; H, 7.26; Cl, 12.38. C₁₀H₂₁ClGeO₂ calc.: C, 42.69; H, 7.52; Cl, 12.60%.)

3. *Action de l'hydrure de lithium aluminium sur le 2,2-diéthyl-1-oxa-2-germacyclopentane.* Une solution étherée de 5.24 g de 2,2-diéthyl-1-oxa-2-germacyclopentane (0.0278 mole) est ajoutée goutte à goutte à 2.20 g de LiAlH₄ dans l'éther. Après hydrolyse la phase aqueuse est extraite à l'éther, la solution est séchée sur MgSO₄. La distillation sous vide conduit à 4.38 g de 3-(diéthylgermyle)-1-propanol (C₂H₅)₂HGeCH₂CH₂CH₂OH (Rdt. 82%). Éb. 110°/16 mm, n_D²⁰ 1.4670, d₄²⁰ 1.1001. (Trouvé: C, 43.88; H, 9.71. C₇H₁₈GeO calc.: C, 44.06; H, 9.50%.)

4. *Action de l'éthylchlorogermane sur le 2,2-diéthyl-1-oxa-2-germacyclopentane.* On confronte 5.14 g de 2,2-diéthyl-1-oxa-2-germacyclopentane (0.0287 mole) à 4.97 g d'éthylchlorogermane (0.0287 mole). La réaction est légèrement exothermique. La distillation fractionnée conduit à 5.04 g d'une fraction identifiée au 3-(diéthylchlorogermyle)-1-propanol (Rdt. 78%).

3.80 g de polymère restant au fond du ballon de distillation sont prélevés et chauffés pendant 24 h à 150° en tube scellé en présence de 2.35 g de 2,3-diméthyl-1,3-butadiène (0.0287 mole). La distillation permet d'isoler 3.99 g d'1-éthyl-1-chloro-3,4-diméthyl-1-germa-3-cyclopentène (Rdt. 63%) déjà décrit.

Réactions d'insertions. Synthèses de dioxépannes germaniés

1. *Action du chloral sur le 2,2-diéthyl-4-méthyl-1-oxa-2-germacyclopentane.* On ajoute 0.70 g de chloral (0.0048 mole) à 0.97 g de 2,2-diéthyl-4-méthyl-1-oxa-2-germacyclopentane (0.0048 mole). La réaction est exothermique, la température du milieu s'élève à 70°. Les analyses RMN et IR montrent que la réaction est totale après quelques minutes de contact et permettent de caractériser le 2,2-diéthyl-4-méthyl-7-trichlorométhyl-1,6-dioxa-2-germacycloheptane, n_D^{20} 1.4973, d_4^{20} 1.3793. Trouvé: C, 34.17; H, 5.65; Cl, 30.61. $C_{10}H_{19}Cl_3GeO_2$ calc.: C, 34.29; H, 5.46; Cl, 30.37%.) La distillation sous 11 mm conduit aux produits de départ.

2. *Action de l'hexafluoroacétone sur le 2,2-diéthyl-4-méthyl-1-oxa-2-germacyclopentane.* On fait buller sous agitation un excès d'hexafluoroacétone dans 1.10 g de 2,2-diéthyl-4-méthyl-1-oxa-2-germacyclopentane contenus dans un petit ballon surmonté d'un réfrigérant. La température du milieu réactionnel s'élève à 90°. Le débit d'hexafluoroacétone est interrompu lorsque le milieu est revenu à température ordinaire. Les analyses IR et RMN permettent alors d'identifier le 2,2-diéthyl-4-méthyl-7,7-bis(trifluorométhyl)-1,6-dioxa-2-germacycloheptane, n_D^{20} 1.4033, d_4^{20} 1.3991. Trouvé: C, 36.01; H, 4.87; F, 30.90. $C_{11}H_{18}F_6GeO_2$ calc.: C, 35.82; H, 4.91; F, 31.13%.)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) M. MASSOL, J. SATGÉ ET J. BARRAU, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 268 (1969) 1710;
(b) M. MASSOL, J. BARRAU ET J. SATGÉ, *J. Heterocycl. Chem.*, sous presse.
- 2 G. KOERNER ET G. ROSSMY, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 1114.
- 3 G. ROSSMY ET G. KOERNER, *Makromol. Chem.*, 73 (1964) 85.
- 4 W. H. KNOTH ET R. V. LINDSEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4106.
- 5 M. LEBEDEFF, A. MARCHAND ET J. VALADE, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 813.
- 6 A. MARCHAND, J. MENDELSON, M. LEBEDEFF ET J. VALADE, *2ème Symposium International sur la chimie des composés organiques "du silicium"*, Volume des Résumés, Bordeaux, 1968, p. 125.
- 7 C. G. LEFÈVRE ET R. J. W. LEFÈVRE, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3549.
- 8 B. A. ARBOUSOW, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1311.
- 9 D. GAGNAIRE ET P. VOTTERO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 2779.
- 10 P. VOTTERO, *Thèse 3ème cycle*, Grenoble, 1966.
- 11 M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 11.
- 12 H. CONROY, *Advan. Org. Chem.*, 2 (1960) 311.
- 13 J. SATGÉ, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 519.
- 14 M. MASSOL, J. SATGÉ ET M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 25.
- 15 M. MASSOL, *Thèse*, Toulouse, France, 1967.
- 16 M. MASSOL, P. RIVIÈRE, J. BARRAU ET J. SATGÉ, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 270 (1970) 237.
- 17 M. MASSOL, J. SATGÉ, P. RIVIÈRE ET J. BARRAU, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 599.
- 18 E. J. BULTEN ET J. G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P8.
- 19 P. RIVIÈRE ET J. SATGÉ, Résultats non publiés.
- 20 G. DOUSSE, *Thèse, 3ème cycle*, Toulouse, 1969.