

Preliminary communication

Nouveaux oxagermacycloalcanes

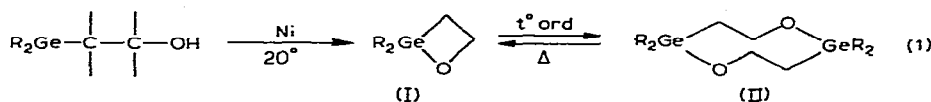
IV★. Synthèse de 4-germa 1,3-dioxannes par insertion de dérivés carbonylés sur divers oxétannes germaniés

J. BARRAU, M. MASSOL, D. MESNARD et J. SATGÉ

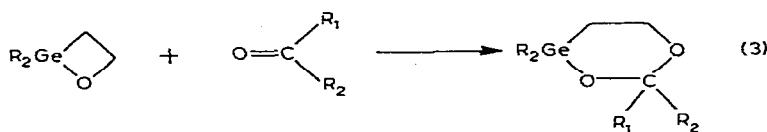
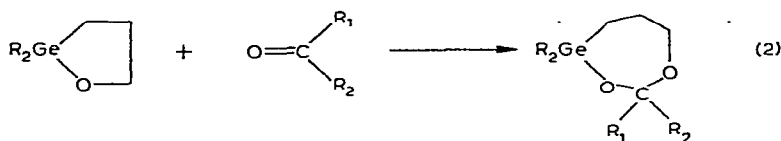
Laboratoire de chimie des organomihéraux, Université Paul Sabatier, Toulouse (France)

(Recu le 19 mai 1971)

Dans une étude récente³ nous avons montré la possibilité d'obtenir divers oxétannes germaniés par déshydrocondensation intramoléculaire d'alcools β germaniés à liaison Ge—H. Ces dérivés, peu stables, conduisent à température ordinaire à la forme dimère correspondante:



Grâce aux réactions d'insertion de dérivés carbonylés sur la liaison Ge—O d'alcoxygermaniums^{4,5} ou d'éthers cycliques germaniés² (mises au point dans le cas des oxolannes selon l'éq. 2), nous avons synthétisé à partir des éthers cycliques à 4 ou 8 chaînons les premiers 1,3-dioxannes germaniés (éq. 3). La réaction d'expansion de cycle a lieu très aisément dans

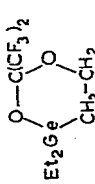
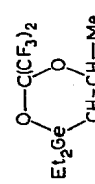
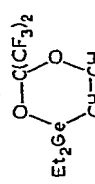
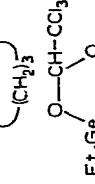
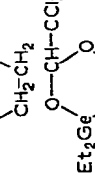
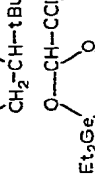
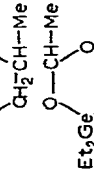
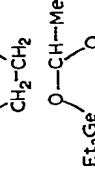


ce dernier cas, à la température ambiante, en l'absence de solvant, avec les dérivés carbonylés à groupement C=O activé, tels que le chloral ou l'hexafluoroacétone. La réaction, très progressive dans le premier cas (Rdt. quasi quantitatif après quelques jours), est rapide et exothermique avec l'hexafluoroacétone que l'on fait buller dans le dérivé germanié. Aucune insertion n'est par contre observée à température ordinaire ou même sous effet thermique en l'absence de

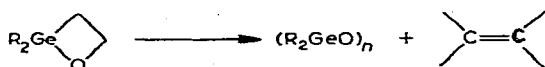
★Parties, I, II, III : cf. réf.: 1, 2, 3.

TABLEAU I

CONSTANTES PHYSIQUES ET ANALYSES ELEMENTAIRES DES DERIVES OBTENUS

Composé	Eb. (°C/mm)	n_D^{20}	d_4^{20}	Poids moléculaires cryoscopie dans C_6H_6 trouvé (calc.)	Analyses trouvé (calc.)		
					C(%)	H(%)	X(%)
	62/0.7	1.4160	1.5460	382 (340.81)	31.68 (31.71)	4.11 (4.14)	34.17 (33.48)
	68-70/0.5	1.3980	1.4241	349.4 (354.83)	33.67 (33.85)	4.65 (4.54)	31.80 (32.12)
	80/0.7	1.4220	1.4501	372.4 (380.87)	37.43 (37.87)	4.80 (4.76)	29.26 (29.93)
	110/0.7	1.5023	1.4574	328.5 (322.18)	29.99 (29.82)	4.73 (4.70)	32.24 (33.01)
	-	1.4925	1.3127	382.5 (378.28)	38.15 (38.10)	6.19 (6.12)	28.45 (28.12)
	98/8 · 10 ⁻²	1.4960	1.3987	334.3 (336.20)	31.93 (32.15)	5.16 (5.10)	31.17 (31.64)
	75/18	1.4628	1.1825	221.7 (218.83)	43.54 (43.91)	8.06 (8.29)	-
	83/17	1.4578	1.13955	229.8 (232.86)	47.20 (46.42)	8.80 (8.66)	-

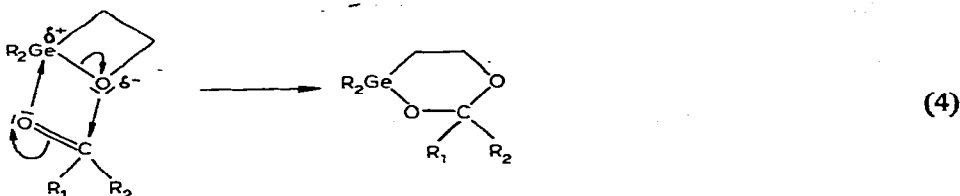
catalyseur avec l'éthanal, le benzaldéhyde ou l'acétone; au delà de 60–70° la décomposition de l'oxétanne selon:



devient en effet prépondérante³. Nous avons par contre noté à température ordinaire une insertion de l'éthanal en présence d'acide chloroplatinique (H_2PtCl_6 en solution dans le THF); le rendement atteint 70% après 24 h de contact. Dans les mêmes conditions le benzaldéhyde et l'acétone ne réagissent pas.

Après insertion, seul un dérivé dioxo à 6 chaînons est isolé, même si l'on traite au départ un mélange (I) + (II) ou le dérivé (II) seul par le composé carbonyle. Le déplacement de l'équilibre (I) \rightleftharpoons (II) en cours de réaction, vers la forme monomère (I) paraît probable du fait d'une plus grande réactivité du cycle à quatre chaînons très tendu. On ne peut toutefois exclure pour l'instant la possibilité d'une double insertion sur le dimère (II) conduisant à un cycle à 12 chaînons, suivie d'une évolution de ce dernier vers la forme dioxanne.

Le caractère polaire de la liaison Ge—O dans les éthers cycliques germaniés, ainsi que le caractère électrophile du carbone du carbonyle du chloral ou de l'hexafluoroacétone expliquent la facilité de la réaction, et permettent de retenir comme mécanisme de l'insertion, le mécanisme de transfert cyclique concerté à quatre centres déjà proposé pour ce type de réaction^{2,5}



L'activité catalytique de H_2PtCl_6 ⁵ (dans le cas de l'éthanal) doit correspondre à une complexation entre le platine et les doublets libres de l'oxygène du carbonyle qui accroît la polarité de ce groupement et facilite l'attaque nucléophile de l'oxygène du cycle.

Les dioxannes germaniés obtenus sont stables thermiquement jusque vers 150°; à température plus élevée la décomposition régénère le dérivé carbonylé et l'oxyde $(\text{R}_2\text{GeO})_n$. Une distillation sous pression réduite permet de les isoler (rendements dans tous les cas quasi quantitatifs). Les constantes physiques et analyses élémentaires des dérivés obtenus sont consignées dans le tableau 1. L'étude de leur structure et de leur conformation déduite des analyses physicochimiques IR et RMN sera développée dans un prochain mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *Hétérocycl. Chem.*, 7 (1970) 783.
- 2 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 81.
- 3 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris*, sous presse.
- 4 Y. Ishii, K. Itoh, A. Nahumura et S. Sakai, *Chem. Commun.*, (1967) 224.
- 5 G. Dousse et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 90 (1971) 221.