

## RÉACTIONS D'EXPANSION DU CYCLE GERMACYCLOBUTANIQUE PAR LE SOUFRE ET LE SÉLÉNIUM MOLÉCULAIRES

P. MAZEROLLES, J. DUBAC et M. LESBRE

Laboratoire des Organométalliques et E.R.A. des Organogermanes du C.N.R.S., Faculté des Sciences, Toulouse (France)

(Reçu le 1er Octobre, 1967)

### SUMMARY

Sulphur and selenium enter into the cycle of germacyclobutane between germanium and carbon, which leads to the formation of germatetrahydrothiophenes and germatetrahydroselenophenes. The structure of these new cyclic compounds was determined by mass and NMR spectrometry. Cyclisation of 1,4-dihalogenated derivatives by sodium sulphide resulted in the formation of the same heterocycles.

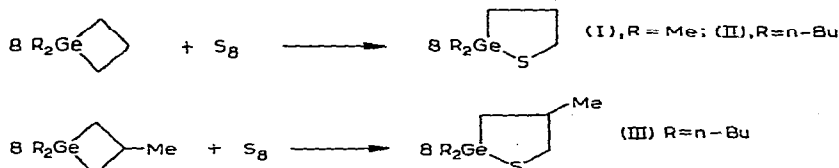
### RÉSUMÉ

Le soufre et le sélénium s'insèrent dans le cycle germacyclobutanique entre le germanium et le carbone pour conduire aux germatétrahydrothiophènes et aux germatétrahydrosélénophènes. La structure de ces nouveaux composés cycliques est établie par spectrométrie de masse et par RMN. La cyclisation de dérivés 1,4-dihalogénés par le sulfure de sodium aboutit aux mêmes hétérocycles.

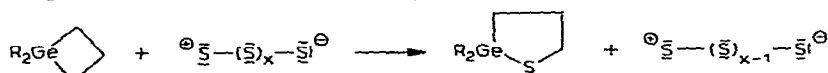
### INTRODUCTION

La réactivité de la liaison Ge-C vis à vis du soufre moléculaire a été peu étudiée: le tétraphénylgermanium, vers 270°, donne difficilement des sulfures de germanium GeS<sub>x</sub> et du sulfure de diphenyle; le tétrabutylgermanium, plus réactif, conduit vers 160° à un trimère cyclique<sup>1</sup> (Bu<sub>2</sub>GeS)<sub>3</sub>. D'après Schumann et Schmidt<sup>2</sup>, la température de réaction paraît déterminante car le composé d'insertion monoatomique R<sub>3</sub>GeSR, qui doit se former intermédiairement, serait instable vers 200°. Nous avons constaté que le soufre et le sélénium, malgré une température de réaction supérieure à 200°, forment avec les dialcoylgermacyclobutanes, par expansion du cycle, des dérivés d'insertion d'une stabilité thermique surprenante.

La réaction du soufre fondu sur un dialcoylgermacyclobutane a lieu en quelques minutes à 250° avec un rendement de 90%:



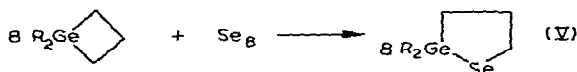
Au-dessous de 200° on n'observe aucune réaction. On sait que la coupure des liaisons S-S du soufre moléculaire peut se produire facilement par l'attaque de réactifs nucléophiles, au-dessus de 160° (maximum de viscosité), température à laquelle le soufre commence à avoir une action polarisante grâce à la présence de séquences linéaires<sup>2</sup> telles que  $^+\underline{\text{S}}-(\underline{\text{S}})_x-\underline{\text{S}}_1^-$ . Les liaisons intracycliques germanium-carbone des germacyclobutanes sont alors nettement polarisées<sup>3,6</sup>  $\overset{\delta^+}{\text{Ge}}-\overset{\delta^-}{\text{C}}$  et l'attaque nucléophile suivie de la dégradation de la chaîne soufrée se ferait ici par l'atome de carbone intracyclique situé en  $\alpha$  de l'atome de germanium :



Dans les mêmes conditions expérimentales, le soufre est sans action sur le dibutylgermacyclopentane. Par contre, nous avons constaté une expansion du cycle à quatre chaînons du germa-4 spiro[3.4]octane, le cycle à 5 chaînons restant inaltéré :



Le sélénium, comme le soufre, conduit au composé d'insertion monoatomique en  $\alpha$  du germanium, mais avec un rendement plus faible (50 %) malgré un temps de réaction de 5 heures à 260° :



Schmidt et Ruf<sup>4</sup> avaient déjà signalé un hétérocycle sélénié du germanium, le séléniure de diméthylgermanium trimère  $[(\text{CH}_3)_2\text{GeSe}]_3$ .

#### IDENTIFICATION DES DÉRIVES GERMANIQUES DU TÉTRAHYDROTHIOPHÈNE ET DU TÉTRAHYDROSÉLÉNOPHÈNE

L'étude chromatographique en phase gazeuse indiquant des produits purs, deux arguments montrent la présence d'un seul atome de soufre dans la molécule : l'analyse centésimale et la détermination de la masse moléculaire par spectrométrie de masse. La Fig. 1 représente le spectre du dibutylgerma-2 tétrahydrothiophène dont le pic moléculaire pour l'isotope  $^{74}\text{Ge}$  (le plus abondant) est visible à  $m/e$  262, et à  $m/e$  264 pour l'isotope  $^{76}\text{Ge}$  (le plus lourd).

Le spectre de masse du dibutylgerma-2 tétrahydroséléniophène (Fig. 2) montre un pic moléculaire en accord avec la structure (V); les pics  $M^+$  les plus intenses, compte tenu de l'abondance isotopique du germanium et du sélénium, apparaissent en effet à  $m/e$  306, 308, et 310\*.

La formation d'une liaison Ge-S dans les composés d'addition est confirmée par la présence dans les spectres infrarouges des dérivés (I) à (IV) d'une bande d'absorption intense, respectivement à 390, 390, 380 et 395  $\text{cm}^{-1}$ , attribuable à la vibration  $\nu(\text{Ge-S-C})^{2,5,7}$ .

\* Énergie ionisante 70 eV. Les isotopes stables du germanium sont  $^{70}\text{Ge}$  (20.5 %);  $^{72}\text{Ge}$  (27.4 %);  $^{73}\text{Ge}$  (7.7 %);  $^{74}\text{Ge}$  (36.6 %) et  $^{76}\text{Ge}$  (7.8 %); ceux du sélénium sont  $^{74}\text{Se}$  (0.9 %),  $^{76}\text{Se}$  (9.1 %),  $^{77}\text{Se}$  (7.5 %),  $^{78}\text{Se}$  (23.6 %),  $^{80}\text{Se}$  (50.0 %) et  $^{82}\text{Se}$  (8.8 %).

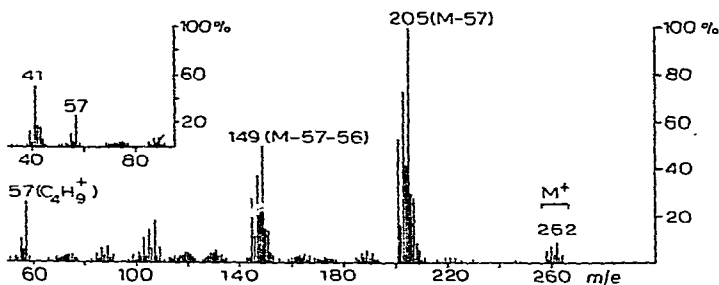


Fig. 1. Spectre de masse du dibutylgerma-2 tétrahydrothiophène.

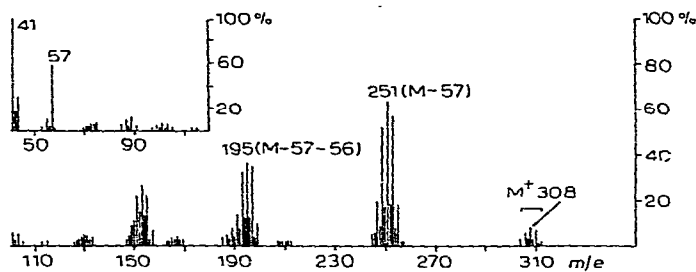
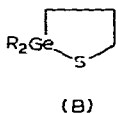
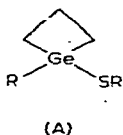


Fig. 2. Spectre de masse du dibutylgerma-2 tétrahydro-sélénophène.

On pourrait envisager deux possibilités d'insertion pour l'atome de soufre, l'une extracyclique, l'autre intracyclique :



Le spectre RMN du diéthylgerma-2 tétrahydrothiophène (Fig. 3), permet d'éliminer le schéma (A). En effet, dans ce cas, les protons S-CH<sub>2</sub> donneraient un quartet et les protons S-C-CH<sub>3</sub> un triplet, or nous observons un triplet à 2.65 ppm d'intensité 2 protons (S-CH<sub>2</sub>) et un quintuplet à 1.90 ppm d'intensité égale (S-C-CH<sub>2</sub>) caractérisant le fragment structural S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> de la formule (B).

Ceci montre que l'insertion du soufre se fait bien par voie intracyclique. Le Tableau 1 résume les spectres de résonance protonique de tous les composés étudiés.

Enfin, une identification par voie chimique a été effectuée par action du sulfure de sodium sur les dihalogénés correspondants (rdt. 90%) :

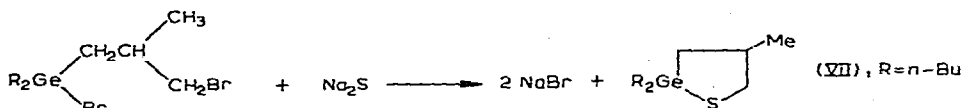
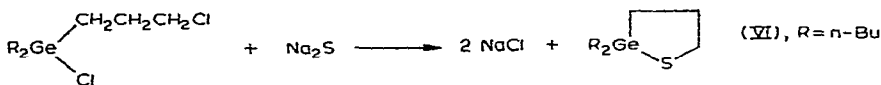


TABLEAU I

SPECTRES DE RÉSONANCE PROTONIQUE<sup>a</sup>

Composés	$\delta$		Multiplicité		$J_{\alpha\beta}^m$	Intensité	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$		$\alpha$	$\beta$
(I)	2.65	1.90	triplet	quintuplet	6	2	2
(II)	2.60	1.85	triplet	quintuplet	6	2	2
(III)	1.8 à 2.9		complexe			3	
(IV)	2.75	2.0	triplet	masquée	6	2	masquée
(V)	2.70	1.90	triplet	quintuplet	6	2	2

<sup>a</sup> Spectres réalisés à 60 MHz. Déplacements chimiques exprimés en unités  $\delta$  (ppm) par rapport à la référence interne (TMS). Les produits étaient en solution (10% environ) dans  $\text{CCl}_4$ .  $\alpha$ : protons en  $\alpha$  du soufre ou du sélénium;  $\beta$ : protons en  $\beta$ . ( $J_{\alpha\beta}^m$ ) Constante de couplage apparente (moyenne *cis-trans*) exprimée en Hz.

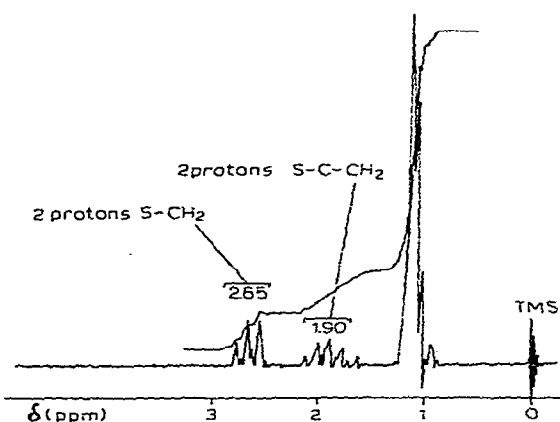


Fig. 3. Spectre de résonance protonique (60 MHz) du diéthylgerma-2 tétrahydrothiophène.

Les composés (II) et (VI) d'une part, (III) et (VII) d'autre part, sont identiques: leurs spectres infrarouges sont superposables de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , et ils ont mêmes constantes physiques.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Diéthylgerma-2 tétrahydrothiophène (I)*

On chauffe, en tube scellé, à 250° pendant 45 min, 6 g (0.034 mole) de diéthylgermacyclobutane\* et 1.11 g (0.034 at-g) de soufre. La rectification donne 6 g de diéthylgerma-2 tétrahydrothiophène. Rdt.: 85%. Eb. 107°/23 mm;  $d_4^{20}$  1.2102;  $n_D^{20}$  1.5241. (Trouvé: C, 41.35; H, 7.57; S, 15.80;  $RM_D$  51.8.  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{GeS}$  calc.: C, 41.03; H, 7.87; S, 15.65%;  $RM_D$  52.78.)

\* Nous avons utilisé le sodium comme agent de cyclisation et le toluène comme solvant pour la synthèse de ce composé (rdt. 70%). Le rendement est meilleur qu'en employant l'alliage Na/K (ref. 6) et la manipulation moins dangereuse. Le remplacement du xylène par le toluène dans la synthèse des autres dialcoylgermacyclobutanes et du germa-4 spiro[3.4]octane facilite le fractionnement.

*Dibutylgerma-2 méthyl-4 tétrahydrothiophène (III)*

4 g (0.016 mole) de dibutylgerma-1 méthyl-3 cyclobutane traités par 0.527 g (0.016 at-g) de soufre, à 250° pendant 5 min, donnent 4.1 g de sulfure (III). Rdt. 90%. Eb. 103°/0.7 mm;  $d_4^{20}$  1.0836;  $n_D^{20}$  1.5048. (Trouvé: C, 52.48; H, 9.48; S, 11.74;  $RM_D$  75.3.  $C_{12}H_{26}GeS$  calc.: C, 52.40; H, 9.53; S, 11.66%;  $RM_D$  76.02.)

*Thia-1 germa-5 spiro[4.4]nonane (IV)*

On traite, en tube scellé, 2 g (0.011 mole) de germa-4 spiro [3.4] octane par 0.38 g (0.011 at-g) de soufre, à 250° pendant 40 min. À la distillation on recueille 1.95 g de sulfure (IV). Rdt. 82%. Eb. 120°/18 mm;  $d_4^{20}$  1.3198;  $n_D^{20}$  1.5669. (Trouvé: C, 41.42; H, 6.84; S, 15.69;  $RM_D$  50.2.  $C_7H_{14}GeS$  calc.: C, 41.44; H, 6.95; S, 15.80%;  $RM_D$  50.72.)

*Dibutylgerma-2 tétrahydrosélénophène (V)*

On traite 5 g (0.022 mole) de dibutylgermacyclobutane par 1.72 g (0.022 at-g) de sélénium, à 250° pendant 5 h. À la distillation on recueille 2.0 g de germacyclobutane non transformé et 3.4 g de composé (V). Rdt. 50%. Eb. 98°/0.3 mm;  $d_4^{20}$  1.2754;  $n_D^{20}$  1.5252. (Trouvé: C, 43.57; H, 7.94.  $C_{11}H_{24}GeSe$  calc.: C, 42.91; H, 7.85%.)

*Cyclisation du dibutyl (chloro-3 propyl) chlorogermane par le sulfure de sodium (VI)*

Dans un réacteur de 2 l muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'un agitateur, on introduit 40 g de sulfure de sodium cristallisé ( $Na_2S \cdot 9 H_2O$ ) dans 800 ml d'éthanol à 95°. La solution étant portée au reflux on additionne lentement (3 h) 10 g (0.033 mole) de dibutyl (chloro-3 propyl) chlorogermane dans 800 ml d'éthanol. Reflux 8 h. Après concentration on hydrolyse et extrait à l'éther. La solution organique est distillée. On recueille 7.3 g d'un composé soufré (Eb. 94°/0.4 mm) dont les constantes physiques, les spectres infrarouges et de RMN sont identiques à ceux du composé (II) précédemment décrit<sup>6</sup>. Rdt. 85%. (Trouvé: C, 50.51; H, 9.25; S, 12.31.  $C_{11}H_{24}GeS$  calc.: C, 50.62; H, 9.27; S, 12.28%.)

*Cyclisation du dibutyl (méthyl-2 bromo-3 propyl) bromogermane par le sulfure de sodium (VII)*

En traitant 6.2 g (0.015 mole) de dibromé, dans 350 ml d'éthanol à 95°, par 30 g de sulfure de sodium cristallisé (dans 250 ml d'éthanol à 95°) suivant la méthode décrite ci-dessus, on obtient 4.1 g de sulfure (Eb. 90°/0.2 mm) identifié au composé (III) par ses constantes physiques et son spectre infrarouge. Rdt.: 97%. (Trouvé: C, 52.15; H, 9.32; S, 11.70.  $C_{12}H_{26}GeS$  calc.: C, 52.40; H, 9.53; S, 11.66%.)

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier vivement Monsieur le Professeur C. DJERASSI et son collaborateur A. DUFFIELD de l'Université de Stanford qui se sont chargés de la réalisation des spectres de masse de nos dérivés.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. SCHMIDT ET H. SCHUMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 325 (1963) 130.
  - 2 H. SCHUMANN ET M. SCHMIDT, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 4 (1965) 1007.
  - 3 P. MAZEROLLES, M. LESBRE ET J. DUBAC, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 260 (1965) 2255.
  - 4 M. SCHMIDT ET H. RUF, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 64
  - 5 H. SCHUMANN ET M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 485.
  - 6 P. MAZEROLLES, J. DUBAC ET M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 35.
  - 7 M. P. BROWN, R. OKAWARA ET E. G. ROCHOW, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 595.
- J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 143-148