

SYNTHÈSE ET RÉACTIVITÉ COMPARÉE DE 1,2-DIGERMACYCLO- ALCANES À CINQ ET SIX CHAÎNONS

P. MAZEROLLES, M. LESBRE ET MME M. JOANNY

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

(Reçu le 10 octobre, 1968)

SUMMARY

The action of 1,3-bis(diethylgermyl)propane or 1,4-bis(diethylgermyl)butane on diethylmercury leads to a mercury derivative which by pyrolysis gives a cyclic compound with two adjacent intracyclic germanium atoms. The five-membered ring derivative easily reacts with oxygen, sulfur and selenium giving the corresponding six-membered ring heterocycles by a ring expansion reaction. The six-membered ring derivative, which is much less reactive, does not appreciably react under the same experimental conditions. The two types of digermacycloalkanes are cleaved by bromine at -80° with a higher rate for the five-membered ring.

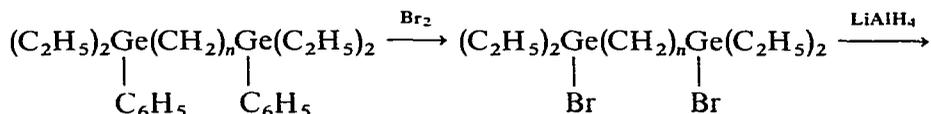
RÉSUMÉ

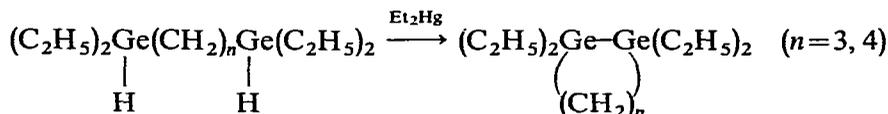
L'action du 1,3-bis(diéthylgermyl)propane ou du 1,4-bis(diéthylgermyl)butane sur le diéthylmercure conduit à un dérivé mercurique qui, par pyrolyse, donne un dérivé cyclique renfermant deux atomes de germanium contigus intracycliques. Le dérivé à cinq chaînons réagit facilement sur l'oxygène, le soufre et le sélénium avec formation des hétérocycles à six chaînons correspondants, par une réaction d'extension de cycle. Le dérivé à six chaînons, nettement moins réactif, est pratiquement sans action dans les mêmes conditions expérimentales. Les deux types de dérivés sont clivés par le brome à -80° avec une vitesse plus grande pour le dérivé à cinq chaînons.

A l'exception de quelques rares dérivés cyclaniques ne renfermant que des atomes de germanium dans le cycle^{1,2} on ne trouve décrit, dans la littérature aucun germacycloalcane possédant une liaison Ge-Ge intracyclique.

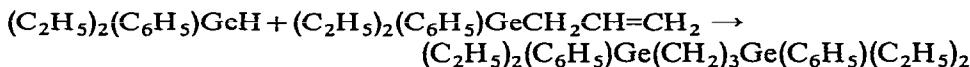
PRÉPARATION

Nous indiquons succinctement, ci-dessous, les étapes de la synthèse de deux nouveaux types de composés: les 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclopentane et -cyclohexane:

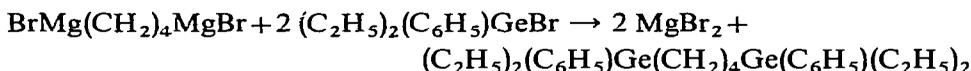




Pour $n=3$, le digermane phénylé de départ est obtenu avec un rendement de 33% par condensation du diéthylphénylgermane sur le diéthylphényllallylgermane en présence d'azobis(isobutyronitrile):

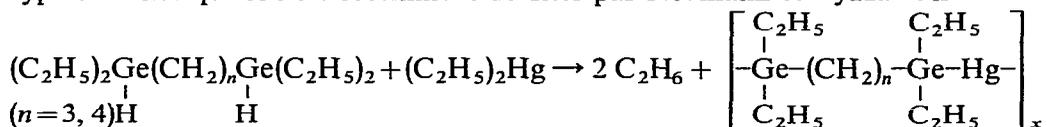


Pour $n=4$, le digermane phénylé est préparé par action du dimagnésien du 1,4-dibromobutane sur le bromure de diéthylphénylgermanium en milieu benzénique:

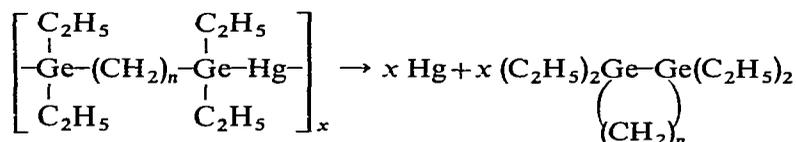


Dans les deux cas, le dérivé phénylé est clivé par le brome à température ambiante dans l'obscurité, puis le dibromure obtenu est réduit en dihydruure par AlLiH_4 en milieu étheré.

Ce dihydruure donne avec le diéthylmercure à l'abri de l'air une réaction du type de celles qui ont été récemment décrites par Neumann et Vyazankin^{3,4}:



Ce dérivé mercurique, jaune vif, se décompose par chauffage sous vide en mercure et digermacyclane:



Il ne se forme, au cours de cette pyrolyse qu'une très faible quantité de polymères.

Autre préparation

Par action du sodium sur le 1,3-bis(diéthylbromogermyle)propane $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BrGe}(\text{CH}_2)_3\text{GeBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ au sein du xylène bouillant nous n'avons obtenu que des traces du digermacyclopentane attendu. Par contre, la désulfuration du 2,2,6,6-tétraéthyl-1-thia-2,6-digermacyclohexane par le sodium dans le nonane nous a permis d'isoler le cycle avec un rendement de 25%:

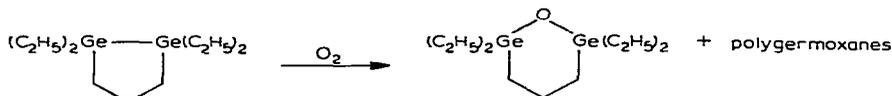


RÉACTIVITÉ CHIMIQUE COMPARÉE

Le dérivé digermacyclopentanique est beaucoup plus réactif que son homologue cyclohexanique:

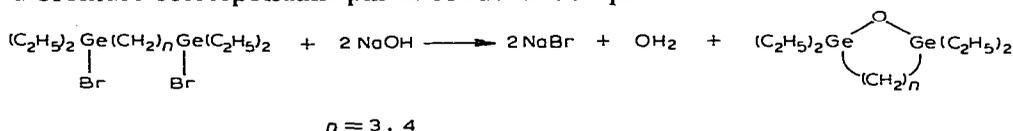
Oxygène

L'oxydation du 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclopentane, lente à la température ambiante, conduit rapidement à chaud (150°) à un mélange de 2,2,6,6-tétraéthyl-1-oxa-2,6-digermacyclohexane et de polygermoxanes :

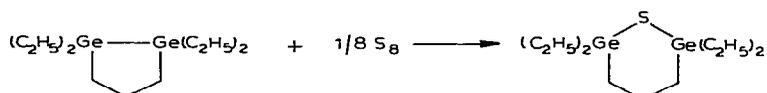


Le 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclohexane, par contre, ne s'oxyde que très lentement dans les mêmes conditions expérimentales.

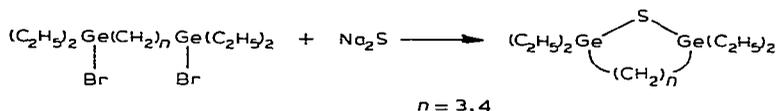
Les deux types d'oxydes cycliques ont été obtenus par ailleurs en traitant le dibromure correspondant par la soude alcoolique :

*Soufre*

Le soufre donne également une réaction d'extension du 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclopentane ; à 160° la réaction est rapide et quantitative :



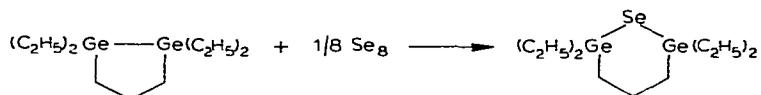
Dans les mêmes conditions expérimentales le 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclohexane ne donne que des traces du dérivé sulfuré d'addition. Les hétérocycles sulfurés à six et sept chaînons ont été synthétisés d'autre part par action du sulfure de sodium en milieu alcoolique sur les dibromures correspondants :



Ces sulfures cycliques sont transformés en dibromure initial par l'action de l'acide bromhydrique à 48% à reflux.

Sélénium

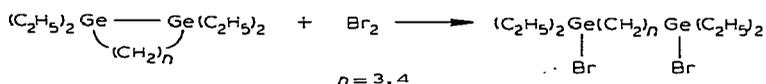
Le sélénium réagit lentement vers 300° sur le 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclopentane :



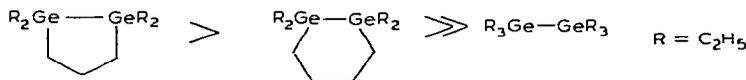
Le 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclohexane semble sans action.

Brome

Le brome en solution dans le bromure d'éthyle ouvre facilement le cycle, à -80°, au niveau de la liaison Ge-Ge :



Une réaction compétitive montre que la facilité de clivage de la liaison Ge-Ge par le brome varie dans l'ordre:



Les réactions qui précèdent montrent la très grande réactivité du 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclopentane comparativement à son homologue à six chaînons. Une différence de réactivité du même ordre avait été observée par Kumada *et al.*⁵ dans l'action de l'éthylate de sodium sur les disilacycloalcanes isologues.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Phénylallyldiéthylgermanium (I)

On additionne lentement 85 g (0.296 mole) de bromure de phényldiéthylgermanium à une solution étherée de bromure d'allylmagnésium. On obtient après hydrolyse 70.08 g de composé (I). Rdt. 95%; Eb. 92°/1.35 mm; n_D^{20} 1.5263; d_4^{20} 1.0875. (Trouvé: C, 63.11; H, 8.05; RM_D 70.2. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Ge}$ calc.: C, 62.73; H, 8.10%; RM_D 69.9.)

1,3-Bis(phényldiéthylgermyl)propane (II)

Dans un ballon de 50 ml muni d'un réfrigérant on chauffe à reflux 9.39 g (0.045 mole) de phényldiéthylgermane et 11.20 g (0.045 mole) de composé (I) en présence de 20 mg d'azobis(isobutyronitrile). Après 3 h de reflux on recueille à la distillation 6.72 g de dérivé digermanié (II). Rdt. 33%; Eb. 170°/0.2 mm; n_D^{20} 1.5458; d_4^{20} 1.1629. (Trouvé: C, 60.69; H, 8.23; RM_D 124.6. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Ge}_2$ calc.: C, 60.35; H, 7.92%; RM_D 124.7.)

1,3-Bis(diéthylbromogermyle)propane (III)

37.66 g (0.082 mole) de (II) dans 200 ml de bromure d'éthyle sont traités à 0° par 26.30 g (0.164 mole) de brome dilué dans 300 ml de bromure d'éthyle. La décoloration est totale après 12 h dans l'obscurité. Après élimination du bromure d'éthyle et du bromobenzène, on obtient 34.84 g de composé (III). Rdt. 92%; Eb. 157°/1.5 mm; n_D^{20} 1.5252; d_4^{20} 1.5501. (Trouvé: C, 28.87; H, 5.67; Br, 34.45; RM_D 91.6. $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{Ge}_2$ calc.: C, 28.51; H, 5.65; Br, 34.49%; RM_D 91.8.)

1,3-Bis(diéthylgermyl)propane (IV)

On traite 10.14 g (0.022 mole) de dérivé dibromé (III) par l'hydrure de lithium-aluminium dans l'éther. La solution est portée au reflux pendant 8 h; à la distillation on recueille 5.33 g de composé (IV). Rdt. 80%; Eb. 136°/18 mm; n_D^{20} 1.4760; d_4^{20} 1.1264. (Trouvé: C, 43.43; H, 9.04; RM_D 76.5. $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{Ge}_2$ calc.: C, 43.20; H, 9.23%; RM_D 76.8.) Spectre IR: Bande intense $\nu(\text{Ge-H})$ à 2000 cm^{-1} .

1,1,2,2-Tétraéthyl-1,2-digermacyclopentane (V)

Dans un erlenmeyer de 100 ml surmonté d'un réfrigérant dont la sortie est reliée à un nitromètre, on chauffe au bain-marie, 12.45 g (0.041 mole) de dérivé (IV)

avec 20.32 g (0.785 mole; excès de 100%) de diéthylmercure sous agitation magnétique; il se forme un liquide jaune vif (composé mercurique) et il se dégage 1.820 litre d'éthane.

Ce composé mercurique est instable thermiquement; chauffé sous vide, il donne du mercure et une phase liquide incolore. À la distillation on obtient: 9.27 g de digermacyclopentane (V). Rdt. 75%; Eb. 128°/15 mm; n_D^{20} 1.5159; d_4^{20} 1.2088. (Trouvé: C, 43.37; H, 8.65; RM_D 75.8. $C_{11}H_{26}Ge_2$ calc.: C, 43.52; H, 8.63%; RM_D 76.8.)

2,2,6,6-Tétraéthyl-1-oxa-2,6-digermacyclohexane (VI)

1. *Préparation.* Dans une solution bouillante de 300 cm³ de soude alcoolique 2 N on ajoute 15.04 g (0.032 mole) de dérivé dibromé (III) puis on chauffe à reflux pendant 3 h. À la distillation on obtient 9.12 g de dérivé (VI). Rdt. 90%; Eb. 77°/0.6 mm; n_D^{20} 1.4820; d_4^{20} 1.2373. (Trouvé: C, 41.38; H, 8.17; RM_D 73.6. $C_{11}H_{26}Ge_2O$ calc.: C, 41.34; H, 8.20%; RM_D 74.6.) Spectre IR: Bande intense $\nu(Ge-O-Ge)$ à 810 cm⁻¹.

2. *Préparation.* On a fait barboter pendant 1 h à 150° un courant d'air dans 1.5 g de composé (V) (0.005 mole). Après distillation on recueille 0.3 g d'oxyde dont les constantes physiques, les spectres IR et RMN sont identiques à ceux du composé (VI) précédemment décrit. Rdt. 18%. Il reste au fond du ballon un polygermoxane indistillable.

2,2,6,6-Tétraéthyl-1-thia-2,6-digermacyclohexane (VII)

1. *Préparation.* On chauffe à reflux pendant 3 h un mélange de 30 g de SNa_2 en solution dans 300 ml d'éthanol et de 13.15 g (0.028 mole) de dérivé dibromé (III). À la distillation on recueille 7.15 g de dérivé (VII). Rdt. 75%; Eb. 98°/0.5 mm; n_D^{20} 1.5316; d_4^{20} 1.2679. (Trouvé: C, 39.82; H, 7.97; S, 9.80; RM_D 82.0. $C_{11}H_{26}Ge_2S$ calc.: C, 39.36; H, 7.81; S, 9.55%; RM_D 83.7.)

2. *Préparation.* On traite en tube scellé 2.01 g (0.006 mole) de cycle (V) par 0.21 g (0.006 atome-g) de soufre à 160° pendant 15 min. Le soufre disparaît; la solution reste jaune. À la distillation on recueille 1.82 g de composé soufré identifié au composé (VII) par ses constantes physiques et son spectre IR. Rdt. 80%.

2,2,6,6-Tétraéthyl-1-séléna-2,6-digermacyclohexane (VIII)

On chauffe, en tube scellé à 300° pendant 1 h, 2.65 g (0.008 mole) de cycle (V) par 0.68 g (0.008 atome-g) de sélénium. À la distillation on recueille 1.69 g de dérivé sélénié (VIII). Rdt. 50%; Eb. 112°/0.5 mm; n_D^{20} 1.5545; d_4^{20} 1.4440. (Trouvé: C, 34.54; H, 6.83. $C_{11}H_{26}Ge_2Se$ calc.: C, 34.54; H, 6.85%.)

1,4-Bis(phényldiéthylgermyl)butane (IX)

Dans un ballon de 2 l muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'un agitateur on introduit 79.20 g (0.275 mole) de phényldiéthylbromogermanium dans 200 ml de benzène sec. La solution étant portée au reflux on additionne très lentement, sous courant d'azote, un excès (50%) de dimagnésien du 1,4-dibromobutane en solution benzénique. On hydrolyse et extrait à l'éther. La solution organique est distillée; on recueille 48.21 g de composé digermanié (IX). Rdt. 36%; Eb. 200°/1 mm; n_D^{20} 1.5441; d_4^{20} 1.1516. (Trouvé: C, 61.29; H, 8.19; RM_D 129.4. $C_{24}H_{38}Ge_2$ calc.: C, 61.10; H, 8.11%; RM_D 129.3.)

1,4-Bis(diéthylbromogermyl)butane (X)

On traite 38.02 g (0.081 mole) de dérivé digermanié (IX) par 25.76 g (0.161 mole) de brome dans 300 ml de bromure d'éthyle à 0°. La décoloration est complète après 12 h. A la distillation on recueille 37.54 g de produit dibromé (X). Rdt. 97%; Eb. 158°/0.7 mm; n_D^{20} 1.5224; d_4^{20} 1.5188. (Trouvé: C, 30.78; H, 5.93; Br, 33.47; RM_D 95.9. $C_{12}H_{28}Br_2Ge_2$ calc.: C, 30.19; H, 5.91; Br, 33.46%; RM_D 96.5.)

1,4-Bis(diéthylgermyl)butane (XI)

On réduit 25.00 g (0.052 mole) de dérivé dibromé (X) par un excès d'hydrure de lithium-aluminium dans l'éther. Reflux 12 h. On hydrolyse et extrait à l'éther. Digermane obtenu: 14.11 g. Rdt. 84%; Eb. 138°/12 mm; n_D^{20} 1.4745; d_4^{20} 1.1094. (Trouvé: C, 45.23; H, 9.45; RM_D 81.5. $C_{12}H_{30}Ge_2$ calc.: C, 45.10; H, 9.45%. RM_D 81.0.) Spectre IR: bande intense $\nu(\text{Ge-H})$ à 2000 cm^{-1} .

1,1,2,2-Tétraéthyl-1,2-digermacyclohexane (XII)

12.38 g (0.039 mole) de digermane (XI) sont traités par un excès de diéthylmercure dans les conditions de la préparation du 1,1,2,2-tétraéthyl-1,2-digermacyclopentane (V). Dégagement d'éthane (1730 ml). On obtient un liquide jaune vif, visqueux qui se décompose par chauffage sous vide. Après séparation du mercure on recueille à la distillation 7.04 g de (XII). Rdt. 57%; Eb. 112°/25 mm; n_D^{20} 1.5159; d_4^{20} 1.1974. (Trouvé: C, 45.42; H, 8.85; RM_D 81.1. $C_{12}H_{28}Ge_2$ calc.: C, 45.39; H, 8.88%; RM_D 80.1).

2,2,7,7-Tétraéthyl-1-oxa-2,7-digermacycloheptane (XIII)

8.47 g (0.018 mole) de dérivé dibromé (X) sont traités par un excès de soude alcoolique. Reflux 3 h. A la distillation on recueille 1.48 g d'oxyde (XIII). Rdt. 25%; Eb. 93°/0.9 mm; n_D^{20} 1.4862; d_4^{20} 1.2253. (Trouvé: C, 43.11; H, 8.56; RM_D 78.2. $C_{12}H_{28}Ge_2O$ calc.: C, 43.21; H, 8.46%; RM_D 79.2.) Spectre IR: Bande intense $\nu(\text{Ge-O-Ge})$ à 820 cm^{-1} .

2,2,7,7-Tétraéthyl-1-thia-2,7-digermacycloheptane (XIV)

On traite 10.90 g (0.023 mole) de dérivé dibromé (X) par un excès de sulfure de sodium en solution alcoolique. A la distillation on recueille 3.27 g de composé soufré. Rdt. 40%; Eb. 125°/1 mm; n_D^{20} 1.5350; d_4^{20} 1.2602. (Trouvé: C, 41.14; H, 7.92; RM_D 86.4. $C_{12}H_{28}Ge_2S$ calc.: C, 41.22; H, 8.07%; RM_D 88.3.)

Action du brome sur les digermacycloalcanes

(a) *Sur le digermacycloalcane (V)*. On ajoute à -80° une solution de 2.43 g (0.015 mole) de brome dans 100 cm^3 de bromure d'éthyle à 4.62 g (0.015 mole) de cycle (V) dilué dans 100 cm^3 de bromure d'éthyle. Le brome est décoloré instantanément. A la distillation on recueille 6.74 g de dérivé dibromé dont les constantes physiques et les spectres IR et RMN sont identiques à ceux du composé (III) décrit précédemment. Rdt. 95%.

(b) *Sur le digermacycloalcane (XII)*. En traitant de même 1.24 g (0.004 mole) de cycle (XII) par 0.62 g (0.004 mole) de brome on recueille à la distillation 1.65 g de dérivé dibromé dont les constantes physiques et les spectres IR et RMN sont identiques à ceux du composé (X). Rdt. 88%.

(c) *Réaction compétitive.* On traite par 0.055 g (0.34 mmole) de brome un mélange renfermant 0.104 g (0.34 mmole) de cycle (V), 0.109 g (0.34 mmole) de cycle (XII) et 0.110 g (0.34 mmole) de $(C_2H_5)_3Ge-Ge(C_2H_5)_3$. Le dosage chromatographique du mélange obtenu indique que les digermacycloalcanes (V) et (XII) ont réagi dans le rapport 2/3 : 1/3 ; l'hexaéthyl digermane demeurant inaltéré.

Action du sodium sur le sulfure (VII)

Dans un réacteur de 1 l on traite, en atmosphère d'azote 2.24 g (0.007 mole) de sulfure (VII) par un excès de sodium en suspension dans le nonane bouillant. Après 8 h de reflux, la solution filtrée donne à la distillation 0.65 g (Rdt. 31%) de cycle (V) renfermant une faible quantité de (IV). Les constantes physiques et le spectre IR du produit après purification en CPV sont identiques à ceux du dérivé (V).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. A. KRAUS ET C. L. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 4031.
- 2 W. P. NEUMANN ET K. KUHLEIN, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1963) 1541.
- 3 W. P. NEUMANN, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 2 (1963) 555.
- 4 N. S. VYAZANKIN, G. A. RAZUVAEV ET E. N. GLADYSHEV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 151 (1963) 1326.
- 5 M. KUMADA, K. TAMAO, T. TAKUBO ET M. ISHIKAWA, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 43.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) 227-233