

REACTIONS DE GERMYLENES AVEC DES HETEROCYCLES A TROIS CHAINONS. MISE EN EVIDENCE D'ESPECES TRICOORDINEES DU GERMANIUM $R_2Ge=X$ ($X = O, S$) ET DE NOUVEAUX GERMYLENES FONCTIONNELS

JACQUES BARRAU, MARSAN BOUCHAUT, HELENE LAVAYSSIERE, GABRIEL DOUSSE et JACQUES SATGE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cédex (France)

(Reçu le 17 septembre 1982)

Summary

Condensations of complexed dialkylgermylenes $R_2Ge \cdot NEt_3$ with various oxiranes and thiirane gave, by insertion and ring expansion, the corresponding oxa- and thia-germacyclobutanes $R_2GeX-C-C<$ ($X = O, S$). These thermally unstable heterocycles led via β -eliminations to transient dialkylgermanones and germathiones which, by insertion into oxirane and thiirane (excess) formed germadioxolanes and germadithiolanes.

Dialkylgermylenes did not react with *N*-substituted aziridine. Dichlorogermylene reacted with aziridine under formation of aziridinogermylene, while it formed complexes with *N*-ethylaziridine.

Cleavages of aminogermylenes and insertion reactions of complexed dichlorogermylene are described. Dialkylgermylenes insert into the O-H bond of methanol leading to dialkylmethoxygermanes $R_2Ge(H)OMe$.

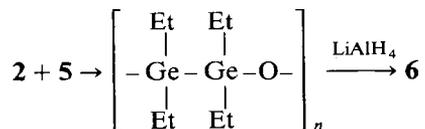
Résumé

Les germylènes complexés $R_2Ge \cdot NEt_3$ se condensent sur divers oxirannes et le thiiranne pour conduire, par insertion et expansion de cycle aux oxa- et thiagermacyclobutanes correspondants $R_2GeX-C-C<$ ($X = O, S$). Ces hétérocycles instables thermiquement génèrent par β -élimination, des dialkylgermanones et germathiones. Ces espèces tricoordinées du germanium s'insèrent dans les cycles oxirannes et thiiranne (en excès) avec formation de germadioxolannes et germadithiolanne.

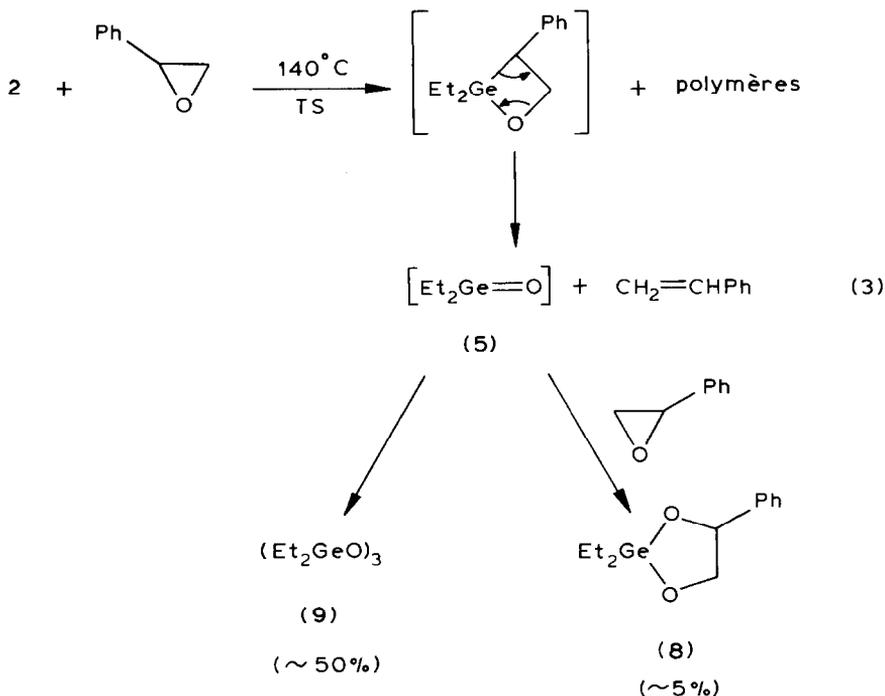
Les dialkylgermylènes ne réagissent pas avec les aziridines *N*-substituées. Le dichlorogermylène réagit avec l'aziridine pour donner l'aziridinogermylène et se complexe avec la *N*-éthylaziridine.

Des réactions de clivage d'aminogermylènes et d'insertion de dichlorogermylène complexé sont décrites. Les dialkylgermylènes s'insèrent dans la liaison O-H du méthanol pour conduire aux dialkylméthoxygermanes correspondants.

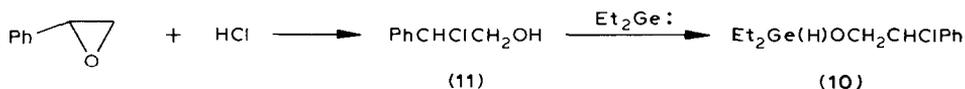
L'obtention du tétraéthylgermane (**6**) (à côté du diéthylgermane (**7**) attendu et de produits plus lourds (éq. 1)) par réduction du milieu réactionnel avec LiAlH_4 met en évidence l'addition du germylène sur la germanone [10] formée in situ.



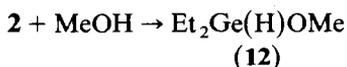
Avec le phényloxiranne, le diéthylgermylène conduit au dioxolanne germanié **8** avec un faible rendement ($\sim 5\%$). On note par contre une forte proportion de diéthylgermoxane trimère **9** ($\sim 50\%$). Ceci semble découler d'une assez faible réactivité de la germanone **5** vis-à-vis du phényloxiranne (éq. 3).



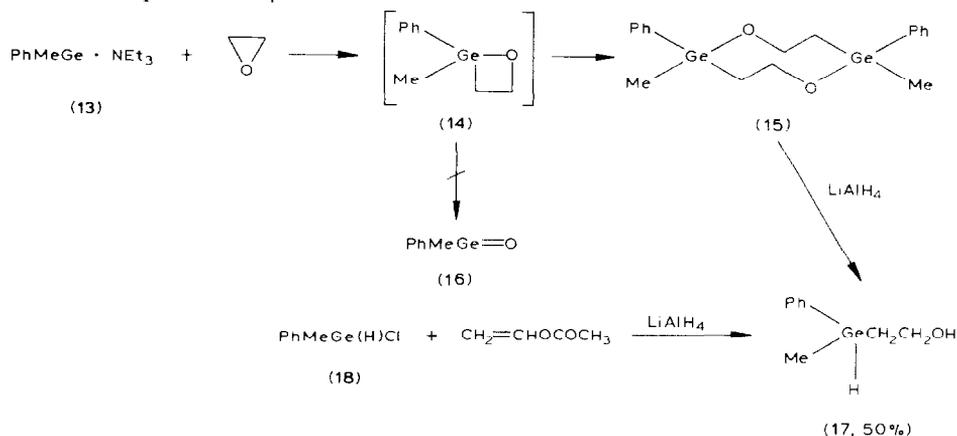
Nous avons en outre observé la formation de l'alcoxygermane **10** (RMN (C_6D_6): 5.30 (Ge-H); 3.50 (OCH_2); 4.71 (ClCHPh)). L'obtention de ce produit secondaire peut être interprétée par l'insertion du germylène dans la liaison O-H de la chlorhydrine **11** formée par clivage de l'oxyde de styrène par HCl (présence d'un peu de chlorhydrate de triéthylamine dans le complexe **2**). Ce type d'insertion est très



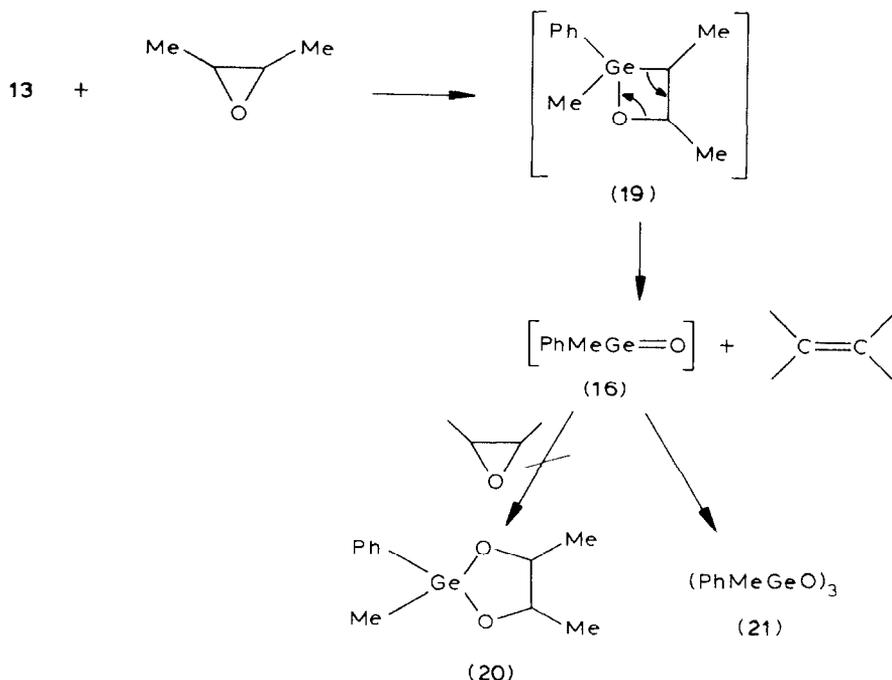
plausible puisque le diéthylgermylène s'insère dans le méthanol avec un rendement supérieur à 60% en donnant le diéthylméthoxygermane (**12**).



Méthylphénylgermylène. Afin de produire des germanones diversement substituées, nous avons de la même façon que précédemment confronté le méthylphénylgermylène complexé **13** à divers oxiranes. Avec l'oxiranne on obtient la confirmation que ce type de réaction passe par un oxétanne germanié **14** qui, dans ce cas, subit la dimérisation en **15** [9] et non la décomposition en germanone **16**. L'alcool β -germanié **17** est en effet obtenu avec un rendement de 50% par réduction du mélange réactionnel par LiAlH_4 .

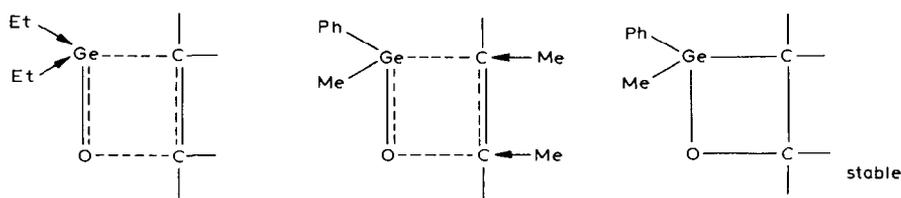


Par contre, le diméthyl-1,2-oxiranne et le phénylméthylgermylène donnent un germaoxétanne intermédiaire **19** qui se décompose par β -élimination comme son homologue diéthylé sur le germanium. Cependant la phénylméthylgermanone (**16**) formée ne s'additionne pas sur le diméthyl-1,2-oxiranne pour donner **20** mais se trimérise en **21**. La faible réactivité de cette espèce résulte vraisemblablement d'une conjugaison entre le noyau aromatique et la double liaison $\text{Ge}=\text{O}$.



Le phénylméthylgermylène est sans action sur le phényloxirane.

Soulignons que le diéthyl-2,2 (**4**) et le phényl-2-triméthyl-2,3,4-oxa-1-germa-2-cyclobutanes (**19**) subissent la β -décomposition contrairement au diphenyl-2,2 et au méthyl-2-phényl-2-oxa-1-germa-2-cyclobutanes (**14**) [9]. Ces observations rejoignent celles faites par Davidson et al. à propos de la stabilisation des chloroéthylchlorosilanes $\text{Et}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. La présence de substituants à effets donneurs sur le germanium (ou le silicium) favorisent la β -décomposition [11]. Les auteurs interprètent la diminution de stabilité par un abaissement de l'énergie d'activation dans la formation de la liaison M–X dans l'état de transition à quatre centres. Dans notre cas, les effets donneurs sur les atomes de C du cycle augmentent la polarité de la liaison C–O tandis que les effets donneurs sur le germanium augmentent la polarité de la liaison Ge–C rendant l'atome de C plus négatif [12], ce qui favorise le transfert d'électrons.

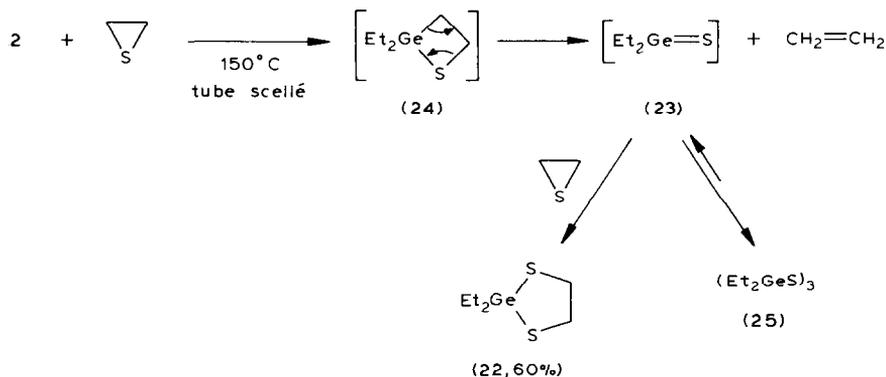


Ceci semble en accord avec les travaux de Egorov [13] qui note l'augmentation de l'effet β avec la polarisabilité de la liaison métal-carbone (l'effet β est environ deux fois plus grand dans les dérivés germaniés que dans les dérivés siliciés) [14].

Germylènes et thiirane

A 150°C l'action du diéthylgermylène sur le thiirane conduit au dithiolanne germanié **22** avec un rendement assez élevé (60%) :

Comme précédemment, la formation transitoire de l'espèce tricoordinée **23** du germanium à partir du germathiacyclobutane **24** instable permet d'interpréter la formation de l'hétérocycle à cinq chaînons. L'existence d'un équilibre entre la forme monomère **23** et la forme trimère **25** [1] peut expliquer le rendement relativement élevé de la condensation.

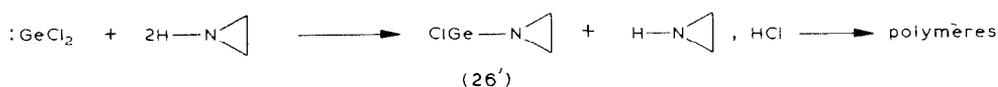


Germylènes et aziridines

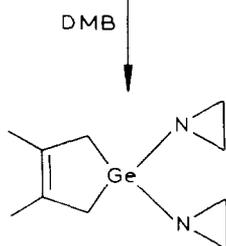
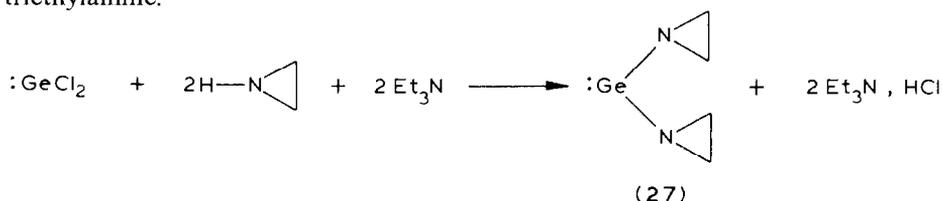
Avec les aziridines, nous avons noté des comportements différents des germylènes suivant la nature des substituants sur l'azote et sur le germanium. Les réactions

dialkylgermylènes-*N*-alkylaziridines se sont toujours soldées par de mauvais résultats. Ainsi l'action du diéthylgermylène sur la *N*-méthylaziridine ne conduit qu'à des traces d'imidazolidine germaniée vraisemblablement via l'azétidine germaniée et la germainine. De telles espèces ont été synthétisées et parfaitement caractérisées [15]. Avec les halogéngermylènes par contre nous avons observé ammonolyse, complexation ou insertion suivant la nature des aziridines.

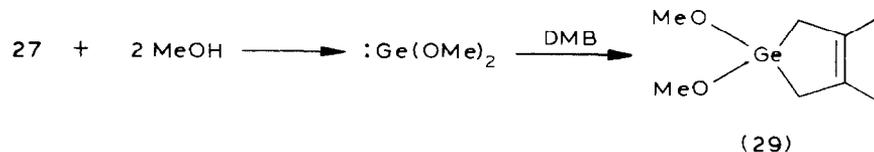
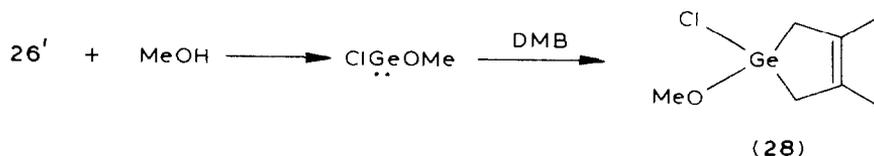
Halogéngermylènes et aziridine: ammonolyse. Les chlorogermylènes réagissent sur l'aziridine à température ordinaire dans le benzène ou l'éther anhydre, pour conduire au chlorhydrate **26** de l'aminogermylène par ammonolyse.



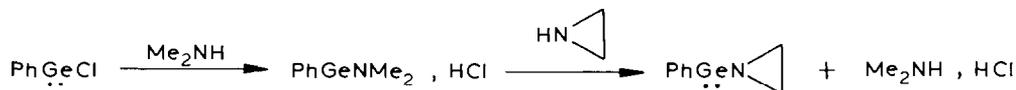
Le diaziridino-germylène **27** pur peut cependant être obtenu en présence de triéthylamine.



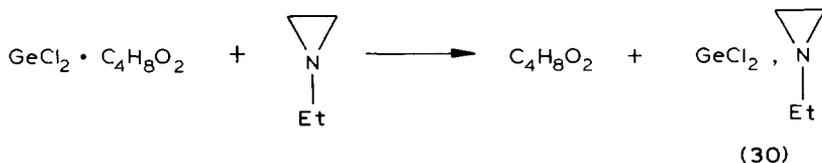
La fragilité de la liaison Ge-N vis-à-vis des réactifs protiques [16] peut être mise à profit pour obtenir une série de germylènes fonctionnels. Ainsi l'action du méthanol puis du diméthyl-2,3-butadiène (DMB) sur les chloroaziridino (**26'**) et diaziridino-germylènes (**27**) permet de caractériser les méthoxygermacyclopentènes correspondants **28** et **29** [17].



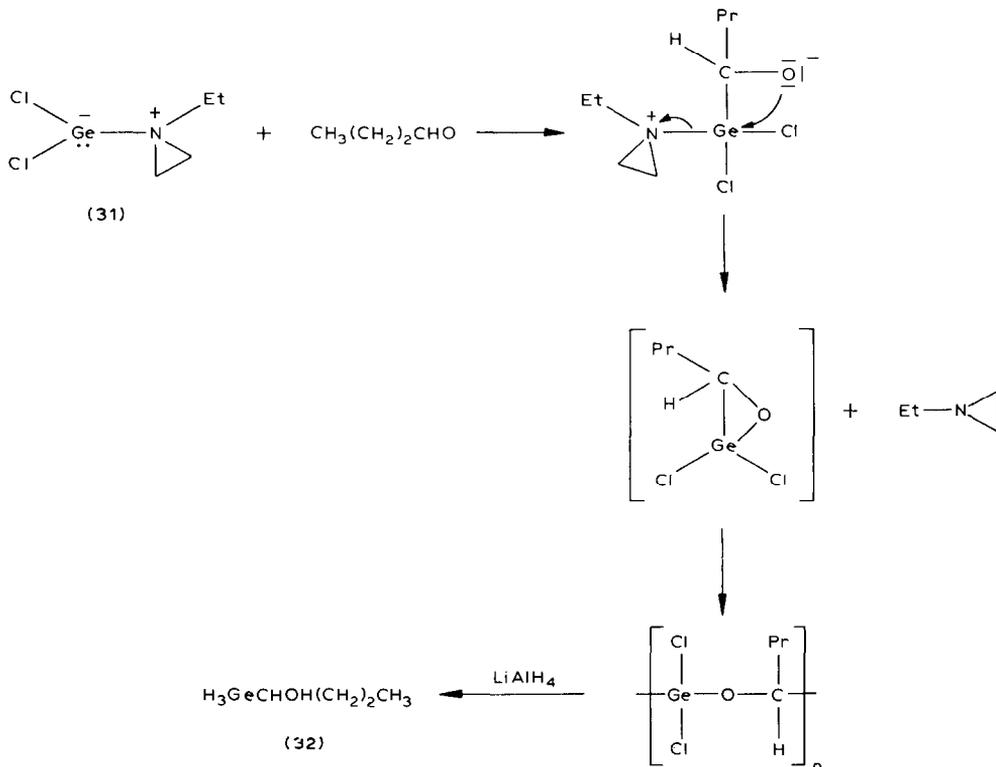
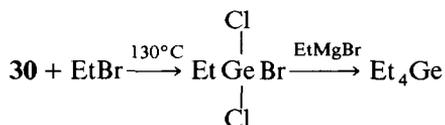
Signalons la synthèse de l'aziridinophénylgermane suivant un schéma voisin [18]:



Dichlorogermylène et N-éthylaziridine: complexation. L'ammonolyse étant impossible dans ce cas, il se forme un composé de coordination stable **30** avec déplacement du ligande dioxanne.



Ce complexe peut être en équilibre avec le forme ylure **31** et présente les réactions caractéristiques des germylènes [4,19].



L'alcool secondaire α -germanié **32** obtenu après réaction avec le butanal a été parfaitement caractérisé.

Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été réalisées en atmosphère inerte d'argon. Les spectres de RMN ont été enregistrés à 60 MHz dans divers solvants sur spectromètres Varian EM 360A et T60. Les valeurs des déplacements chimiques (δ , ppm) sont données par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres IR ont été effectués sur spectrographe Perkin-Elmer 457 à réseaux. Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été réalisées sur appareil Aerograph A90P, gaz vecteur hélium, détection par thermistance, colonne SE 30 sur Chromosorb.

Action du diéthylgermylène sur l'oxiranne. Le complexe **2** (8 mmol, préparé à partir de 1.33 g (8 mmol) de diéthylchlorogermane, 0.634 g (8 mmol) de pyridine et 0.9 g (8.9 mmol) de triéthylamine dans 10 ml de pentane anhydre) et l'oxiranne (1.6 g, 40 mmol) sont chauffés à 150°C en tube scellé pendant 15 h. L'analyse du mélange réactionnel par CG permet d'identifier le diéthyl-2,2-germa-2 dioxolanne-1,3 (Rdt. 30%) par comparaison avec un échantillon de produit pur. Après réduction du mélange par 0.5 g de LiAlH₄ dans l'éther anhydre (50 ml) et traitement habituel, l'évaporation du solvant conduit à un résidu liquide. Ce dernier analysé par CG et RMN renferme les dérivés germaniés **6** (13%) et **7** (32%).

Action du diéthylgermylène sur le phényloxiranne. Un tube scellé contenant 12 g (99 mmol) de phényloxiranne et **2** (48 mmol; obtenu à partir de 8 g (48 mmol) de diéthylchlorogermane, 3.79 g (48 mmol) de pyridine, 5.32 g (52 mmol) de triéthylamine dans 30 ml de pentane anhydre) est maintenu 15 h dans une étuve à 130°C. La distillation du mélange réactionnel sous pression réduite suivie d'une séparation par CG (colonne 5' × 3/8 GESF 96 sur fire brick 60/80, 190°C, gaz vecteur He débit 30 ml/min; appareil A 700 Aerograph) donne 0.64 g (Rat. 5%) de diéthyl-2,2-phényl-4-germa-2-dioxolanne-1,3 (**8**) à côté de 0.35 g de **10** et 10.58 g (50%) de trimère **9**. **8**: Eb. 112°C/0.8 Torr. RMN (C₆D₅): 4.00 et 3.25 (AB, J_{AB} 8.9 Hz, OCH₂); 4.73 (J_{AM} 5.5 Hz, OCHPh). Trouvé: C, 53.87; H, 18.13. C₁₂H₁₈GeO₂ (266.85) calc.: C, 54.01; H, 18.14%.

Action du méthylphénylgermylène sur l'oxiranne. Le complexe **13** (20 mmol; obtenu par addition de 4.02 g (20 mmol) de chlorométhylphénylgermane, sur 4.45 g (44 mmol) de triéthylamine dans 50 ml de pentane anhydre) et l'oxiranne (2.64 g, 60 mmol) sont chauffés en tube scellé à 150°C pendant 15 h. La réduction du mélange selon la méthode habituelle par 0.4 g de LiAlH₄ (50 ml éther) permet d'isoler 0.98 g (47%) de méthylphénylgermyl-2-éthanol-1 (**17**). Eb. 90°C/0.04 Torr. RMN (C₆D₆): 4.10 (m, GeH); 3.55 (m, OCH₂); 0.52 (CH₃). Trouvé: C, 51.59; H, 13.17. C₉H₁₃GeO (209.78) calc.: C, 51.52; H, 13.10%.

Action du méthylphénylgermylène sur le diméthyl-1,2-oxiranne. Le complexe **13** (1 mmol; obtenu par action de 0.201 g (1 mmol) de chlorométhylphénylgermane sur 0.22 g (2.18 mmol) de triéthylamine dans 10 ml de pentane anhydre) et le diméthyl-1,2-oxiranne (0.22 g, 3 mmol) (isomère *trans* ou mélange *cis/trans* 50/50) sont chauffés 15 h à 150°C. Le trimère **21** (42%) est identifié par comparaison à un échantillon préparé par hydrolyse de PhMeGeCl₂ (CG, IR et RMN).

Action du diéthylgermylène sur le méthanol. Le diéthylgermylène (complexe **2**, 1.30 g, 10 mmol) est chauffé en tube scellé à 150°C pendant 15 h avec 1.0 g de méthanol. La distillation du mélange conduit à 1.06 g (63%) de **12**.

Action du diéthylgermylène sur le thiiranne. Le complexe **2** (8 mmol) et 1.44 g (24 mmol) de thiiranne sont chauffés à 150°C en tube scellé pendant 15 h. L'analyse du

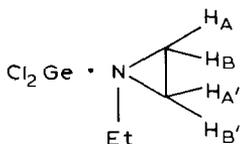
mélange réactionnel par CG montre la formation de diéthyl-2,2-germa-2-dithiolane-1,3 [22] (**20**) (60%) à côté du trimère **25** (22%).

Action du dichlorogermyle sur l'aziridine. (a) Le complexe $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (6 g, 26 mmol) dans 15 ml de pentane anhydre est placé dans un ballon à deux cols muni d'une ampoule à régulation et surmonté d'un réfrigérant. On ajoute goutte à goutte une solution de 2.25 g (52 mmol) d'aziridine dans 15 ml de pentane. Le mélange est maintenu à 0°C pendant 15 min. On observe la formation d'un précipité de chlorhydrate d'aziridine et la disparition quasi-totale de l'aziridine (IR, RMN). On ajoute à cette solution 0.83 g de MeOH (26 mmol) et on maintient le mélange encore 1 h à 0°C. Après addition de 1 g (11.2 mmol) de diméthylbutadiène et chauffage 10 h à 120°C en tube scellé, il y a formation (CG) de chloro-1-méthoxy-1-diméthyl-3,4-germa-1-cyclopentène-3 (**28**) (17%) à côté de traces de **29** [17]. Eb: 90°C/10 Torr. RMN (CCl_4): 3.36 (s, OCH_3); 2.20 (m, CH_2); 1.80 (m, CH_3).

(b) A la suspension de 4.2 g (18.10 mmol) de $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ dans 25 ml de pentane anhydre on ajoute 1.82 g (18.1 mmol) de triéthylamine. A la solution obtenue, refroidie à 0°C, sont ajoutés sous agitation 1.56 g d'aziridine (36.2 mmol). Le mélange réactionnel est filtré. Le filtrat F, traité d'abord par 1.16 g de méthanol (36.2 mmol) puis par 2.5 g (30 mmol) de diméthylbutadiène est chauffé 14 h en tube scellé à 120°C. La distillation donne 2.14 g (33%) de diméthoxy-1,1-diméthyl-3,4-germa-1-cyclopentène-3 (**29**) [17]. Eb. 105°C/10 Torr. RMN (CCl_4): 3.55 (s, OCH_3); 1.60 (m, CH_2); 1.77 (m, CH_3).

Selon le même mode opératoire que précédemment, si l'on traite le filtrat F par un excès de diméthylbutadiène (3.5 g) en tube scellé à 120°C pendant 8 h, la distillation conduit à 0.4 g d'une fraction, Eb. 120–150°C/10 Torr, contenant du diaziridino-1,1-diméthyl-3,4-germa-1-cyclopentène. RMN (C_6D_6): 1.45 (m, CH_2CCH_3); 1.93 (m, NCH_2).

Action du dichlorogermyle sur l'éthyl-1 aziridine. Le complexe $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (17.95 g, 77 mmol) et 50 ml d'éther anhydre placés dans un ballon à 2 cols surmonté d'un réfrigérant sont maintenus à 0°C. L'éthyl-1 aziridine (5.5 g, 77 mmol) est ajoutée goutte à goutte. L'agitation est maintenue 2 h. Le mélange jaune est ensuite concentré sous 10 Torr puis 1 Torr. On obtient ainsi 14.3 g (86%) d'un résidu jaune



de **30**, qui se décompose lentement à température ambiante. RMN (C_6D_6): 2.11 (qa, J 7 Hz, NCH_2); 0.7 (t, CH_3); 1.00 (m, $\text{H}_A, \text{H}_{A'}$); 2.33 (m, $\text{H}_B, \text{H}_{B'}$). Trouvé: C, 22.87; H, 4.33; Cl, 33.16; N, 6.09 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{GeN}$ (214.62) calc.: C, 22.32; H, 4.20; Cl, 33.72; N, 6.50%.

Réactions du complexe 30. Le complexe **30** (6 g, 28 mmol) et 3.04 g de bromure d'éthyle chauffés 15 h à 130°C en tube scellé, sont traités par 16.8 mmol (excès 100%) de bromure d'éthylmagnésium (4.03 g Mg et 18.25 de EtBr). Après hydrolyse et distillation on récupère 4.21 g (79%) de tétraéthylgermanium.

Le n-butanal (0.60 g, 8.3 mmol) et le complexe **30** (2 g, 8.3 mmol) sont maintenus 14 h à 80°C dans un tube scellé. Après réduction du mélange réactionnel par 0.6 g de LiAlH_4 hydrolyse et concentration, la distillation de mélange permet d'isoler

0,55 g (41%) d'alcool **32**. Eb. 70–75°C/40 Torr. IR (pur): 2075 (Ge–H); 3440 (OH) RMN (C_6D_6): 0,93 (CH_3); 1,18–1,72 (m, J 6 Hz, CH_2); 3,75 (d, J 2 Hz, GeH_3); 3,93 (m, CH_2OH). Trouvé C, 32,11; H, 8,07. $C_4H_{12}GeO$ (148,72) calc.: C, 32,30; H, 8,13%.

Bibliographie

- 1 H. Lavyssière, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) C9.
- 2 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavyssière, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979) 152.
- 3 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavyssière, G. Dousse et J. Satgé, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 10 (1980) 515.
- 4 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 5 R.M. Pike et A.A. Lavigne, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 49.
- 6 G. Ya. Zueva et V.A. Ponomarenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 2 (1966) 472.
- 7 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 281 (1975) 835.
- 8 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 272 (1971) 2081.
- 9 A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et A. Cazes, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 287 (1978) 186.
- 10 J. Barrau, M. Bouchaut, A. Castel, A. Cazes, G. Dousse, H. Lavyssière, P. Rivière et J. Satgé, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.*, 9 (1979) 273.
- 11 I.M.T. Davidson et M.R. Jones, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5481.
- 12 I.M.T. Davidson, M.R. Jones et C. Pett, *J. Chem. Soc. B*, (1967) 937.
- 13 Yu. P. Egorov, L.A. Leites et V.F. Mironov, *Zh. Struktur. Khim.*, 2 (1961) 562.
- 14 Yu. P. Egorov, L.A. Leites, I.D. Krautsova et V.F. Mironov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk*, 1 (1963) 75.
- 15 M. Rivière-Baudet, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) C23.
- 16 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, New-York, 1971.
- 17 J. Satgé et G. Dousse, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C26.
- 18 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) C10.
- 19 P. Rivière, J. Satgé, A. Castel, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 282 (1976) 971.
- 20 S.V. Ponomarev, Yu.I. Baukov, O.V. Dudukina, I.V. Petrosyan et L.I. Petrovskaya, *Zh. Obsh. Khim.*, 37 (1967) 2204.