

## THERMOLYSE ET PHOTOLYSE D'HÉTÉROCYCLES A LIAISON Ge–S. MISE EN EVIDENCE DE LA FORMATION DE GERMYLÈNES ET GERMATHIONES

J. BARRAU, M. EL AMINE, G. RIMA et J. SATGÉ

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex (France)*

(Reçu le 18 juin 1984)

### Summary

The photolysis and thermolysis of 2,3-digerma-1,4-dithianes, 2,3,5-trigerma-1,4-dithiolanes and tetragerma-1,4-dithianes have been studied. 2,2,3,3-Tetramethyl-2,3-digerma-1,4-dithiane (I) decomposes slowly at room temperature by  $\alpha$ -elimination to yield dimethylgermylene ( $\text{Me}_2\text{Ge:}$ ) and 2,2-dimethyl-2-germa-1,3-dithiolane (II). 2,2,3,3,4,4-Hexamethyl-2,3,4-trigerma-1,5-dithiepane (III) is obtained by the insertion of  $\text{Me}_2\text{Ge:}$  into the sulfur–germanium bond of I. At 200°C, I undergoes thermal fragmentation leading to II, III and 2,2,3,3,5,5-hexamethyl-2,3,5-trigerma-1,4-dithiolane. These results are explained by two concurrent mechanisms of decomposition of I, involving formation of dimethylgermylene ( $\text{Me}_2\text{Ge:}$ ) and dimethylgermathione ( $\text{Me}_2\text{Ge=S}$ ), respectively. Photolysis of I or 2,2,3,3,5,5,6,6-octamethyl-2,3,5,6-tetragerma-1,4-dithiane and thermolysis of the latter heterocycle generate dimethylgermylene and heterocycles resulting from dimethylgermylene expulsion. 2,2,3,3,5,5-Hexamethyl-2,3,5-trigerma-1,4-dithiolane is thermally and photochemically stable.

### Résumé

La thermolyse et la photolyse de digerma-2,3- dithianes-1,4, trigerma-2,3,5 dithiolanes-1,4 et tétragermadithianes-1,4 ont été étudiées. Le tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithiane-1,4 (I) évolue lentement à température ordinaire par  $\alpha$ -élimination en libérant le diméthylgermylène  $\text{Me}_2\text{Ge:}$  et le diméthyl-2,2 germa-2 dithiolane-1,3 (II). L'insertion de diméthylgermylène dans une liaison Ge–S de (I) se traduit par la formation d'hexaméthyl-2,2,3,3,4,4 trigerma-2,3,4 dithiépane-1,5 (III). A 200°C, I subit une fragmentation thermique conduisant à II, III et à l'hexaméthyl-2,2,3,3,5,5 trigerma-2,3,5 dithiolane-1,4. Deux types de décomposition simultanées de I,  $\alpha$ -élimination et cycloréversion, qui font intervenir respectivement, la formation de diméthylgermylène  $\text{Me}_2\text{Ge:}$  et de diméthylgermathione [ $\text{Me}_2\text{Ge=S}$ ], expliquent ces résultats. Lors des photolyses de I et de l'octaméthyl-2,2,3,3,5,5,6,6 tétragerma-2,3,5,6 dithiane-1,4 ainsi que lors de la thermolyse de ce dernier

hétérocycle, seules sont observées des réactions d' $\alpha$ -élimination, avec formation de diméthylgermylène et des hétérocycles correspondants au départ de  $\text{Me}_2\text{Ge}$ . L'hexaméthyl-2,2,3,3,5,5 trigerma-2,3,5 dithiolanne-1,4 est stable thermiquement et photochimiquement.

## Introduction

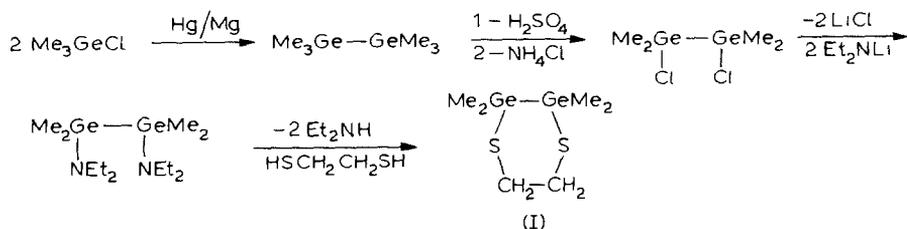
Plusieurs articles généraux et revues publiés récemment [1–12] montrent le rapide développement des recherches dans le domaine des intermédiaires germaniés à degré de coordination non usuel des types  $\text{Ge}$ : (germylènes) et  $\text{Ge}=\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{P}$ ) (intermédiaires à germanium doublement lié).

Les décompositions thermiques ou sous irradiation UV de divers composés germaniés sont en général les meilleures voies d'accès à ces espèces instables; ces précurseurs peuvent être des di- ou polygermanes pour les germylènes [1, 13–17] et diverses structures hétérocycliques germaniées pour les espèces  $\text{Ge}=\text{X}$  [12, 18–26].

Dans ce mémoire, nous développons l'étude de la synthèse, de la thermolyse et de la photolyse de divers polygermanes hétérocycliques à liaison germanium-soufre des types digerma-2,3 dithiannes-1,4  $\text{GeGeSCCS}$ , trigermadithiolannes-1,4  $\text{GeGeSGeS}$  et tétragermadithiannes-1,4  $\text{GeGeSGeGeS}$ .

## Résultats et discussion

Le tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4 (I) est obtenu selon la méthode générale de synthèse de dithiannes ou dithiolannes métallés, par thiolyse par l'éthane dithiol du bis(diéthylamino)-1,2 tétraméthyldigermanium  $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{NEt}_2)_2$   $\text{GeMe}_2(\text{NEt}_2)_2$  au terme de l'enchaînement réactionnel suivant:

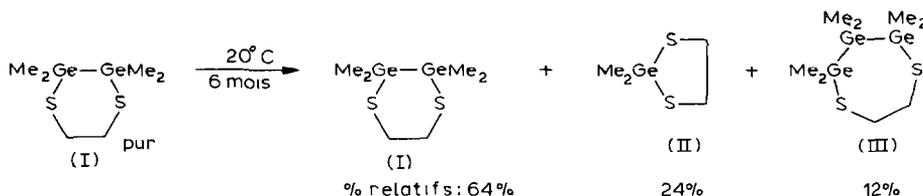


Notons que parmi les différentes méthodes envisagées pour l'obtention du dichloro-1,2 digermane utilisé au cours de cette synthèse, seule la déméthylation de l'hexaméthyldigermane par de l'acide sulfurique concentré suivie du traitement par  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [27] de la solution ainsi obtenue permet d'accéder sélectivement à ce dichlorure digermanié (Cf. Tableau 1).

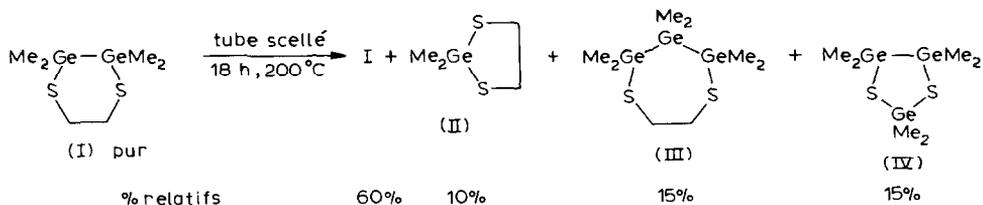
Cette méthode, qui donne à 20°C, un excellent rendement, permet d'éviter la réaction d' $\alpha$ -élimination classique observée sur le monochlorodigermane  $\text{Me}_3\text{GeGeMe}_2\text{Cl}$  à température plus élevée [13–17].

Le dithianne digermanié  $\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  (I) ainsi synthétisé qui peut être distillé rapidement sous pression réduite et caractérisé par analyse de RMN, et spectrométrie de masse (cf. partie expérimentale) n'est pas très stable.

A température ordinaire, nous avons constaté une lente évolution de I: les analyses de CPV, RMN et spectrométrie de masse permettent de noter la disparition d'une partie de I et l'apparition de diméthylgermadithiolanne (II) et de trigermatrithiépane (III) en proportions variables suivant la durée d'évolution (éq. 1).



A température plus élevée, 200°C, la thermolyse de I conduit également à la formation des hétérocycles II et III mais on note en outre la formation du trigermadithiolanne-1,4 (IV) (éq. 2).



La structure et la stabilité du disulfure trigermanié hétérocyclique (IV) ont pu être vérifiées indépendamment par synthèse directe (action du sulfure de sodium sur un mélange de diméthylchlorogermanium et de dichloro-1,2 tetraméthylidgermane au sein du THF).

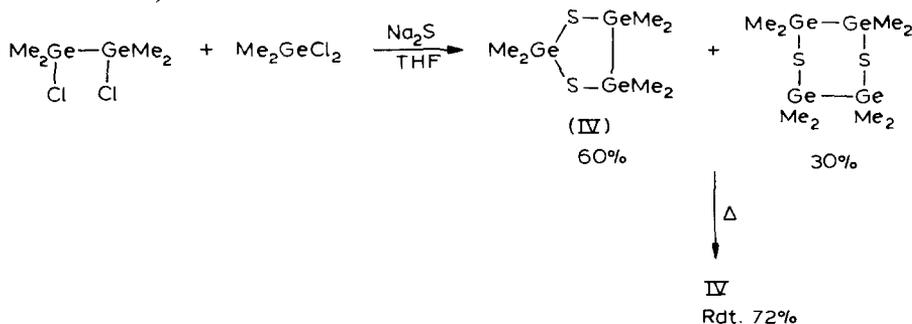
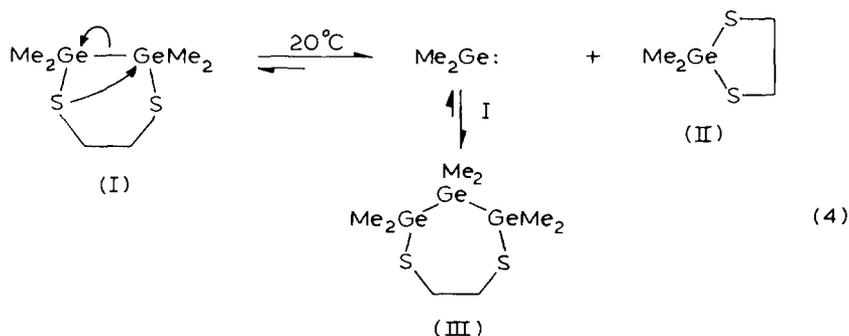


TABLEAU 1

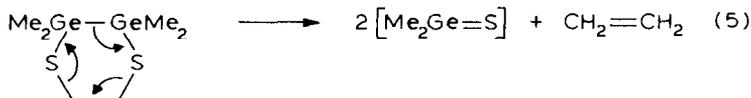
ACTION DE DIVERS AGENTS DE CHLORATION SUR  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_3$ 

Réactifs	Solvant	Conditions expérimentales		Dérivés obtenus	
		durée (h)	T(°C)	$\text{Me}_3\text{GeGeClMe}_2$ (%)	$\text{Me}_2\text{ClGeGeClMe}_2$ (%)
$\text{CH}_3\text{COCl}$	-	6	20	90	5
$\text{GeCl}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6$	24	20	65	35
		12	200	-	40 (+ $\text{Me}_2\text{GeCl}_2$ + $\text{Me}_3\text{GeCl}$ )
$\text{SnCl}_4$	$\text{MeNO}_2$	14	20	-	65
(1) $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentré (2) $\text{NH}_4\text{Cl}$	}	24	20	-	> 90

L'évolution de I à température ordinaire est aisément interprétable à partir d'une décomposition initiale classique pour ce genre de digermane fonctionnel [13-17] procédant par  $\alpha$ -élimination avec formation de diméthylgermylène et de dithiolanne-1,3 germanié (éq. 4).



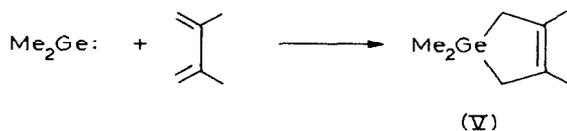
La formation des dérivés hétérocycliques II et III au cours de la thermolyse à 200°C relève également du processus d' $\alpha$ -élimination, mais la présence du trigerma-dithiolanne-1,4 (IV) ne peut s'expliquer que par l'intervention d'un autre mécanisme de décomposition, vraisemblablement une cycloreversion de type  $(\pi_{2s}, \pi_{2s}, \pi_{2s})$  conduisant à la formation de germathione  $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{S}]$  et d'éthylène selon éq. 5.



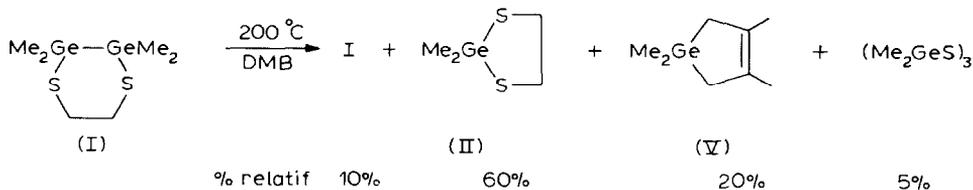
Un tel processus a été postulé par Weber à propos de la décomposition de l'homologue silicié de I pour lequel il n'observe pas le formation de l'espèce divalente  $\text{Me}_2\text{Si}$ : [28].

A partir de ces deux processus de décomposition initiaux et parallèles A et B, le bilan réactionnel de la thermolyse de I peut correspondre aux voies décrites dans le Schéma 1.

La formation de diméthylgermylène  $\text{Me}_2\text{Ge:}$  au cours de cette thermolyse peut être aisément démontrée par condensation de cette espèce divalente sur un diène [1,29].



Pour cela, nous avons réalisé la thermolyse de I à 200°C au sein du diméthyl-2,3 butadiène. Le bilan réactionnel est alors le suivant:

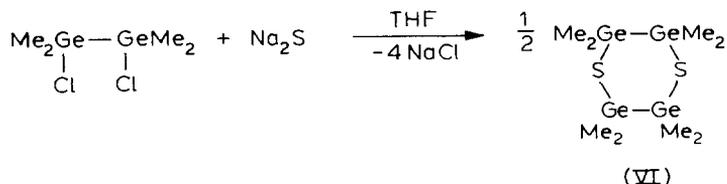




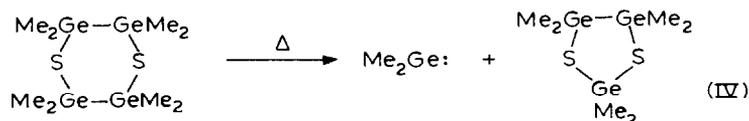
Afin de tenter de préciser le mode de participation éventuel du digermathiirane (VII) ou de son dimère l'octaméthylthiacyclohexane (VI) à la formation de IV nous avons synthétisé ou tenté de synthétiser ces composés VI et VII.

La méthode classique de synthèse des sulfures cycliques à partir de dérivés dihalogénés par action de sulfures alcalins a été appliquée au dichloro-1,2-tétraméthylgermane en utilisant des techniques de grande dilution pour favoriser la cyclisation monomoléculaire.

Avec  $\text{Na}_2\text{S}$ , aucune trace de digermathiirane ou de dérivés de décomposition n'est observée au cours de cette réaction, seul l'octaméthyltétragermadithiacyclohexane (VI) est obtenu avec un bon rendement.

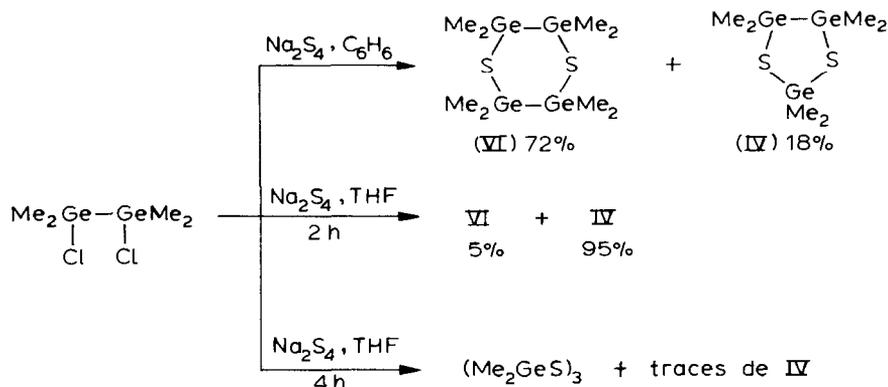


L'hétérocycle VI, homologue du dérivé silicié étudié par West [31] qui peut être isolé sous forme cristallisée est instable thermiquement et toute tentative de distillation conduit par  $\alpha$ -élimination à IV qui est parfaitement stable.

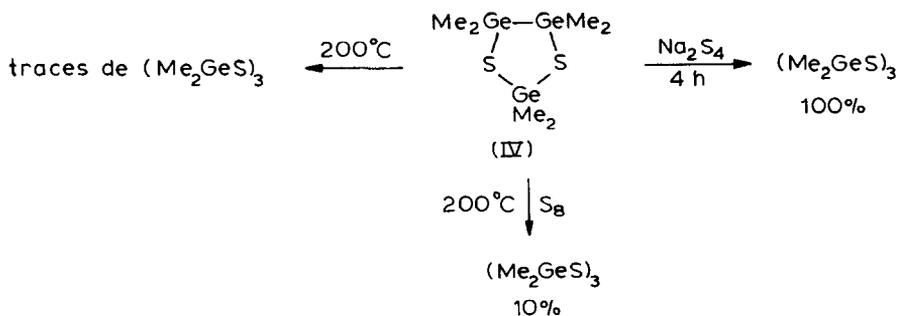


Avec  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , la réaction de cyclisation est plus complexe; elle conduit aux dérivés IV, VI et  $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$  en proportions variables suivant les conditions opératoires (cf. Schéma 2).

SCHEMA 2

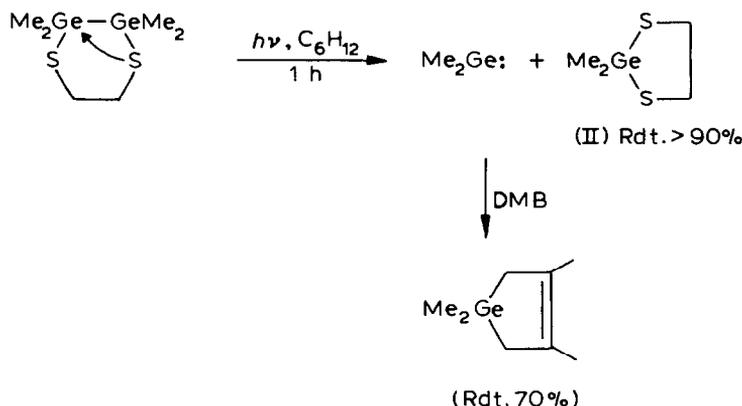


Ces résultats traduisent une évolution rapide, en milieu THF et en présence de  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , de VI en IV puis de IV en  $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ , ce que nous avons pu vérifier en étudiant séparément les comportements de VI et IV.

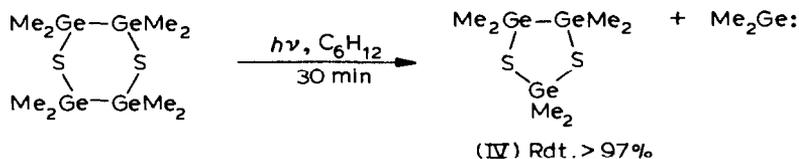


Si nous avons pu démontrer que lors de la thermolyse de I, les interactions germathione monomère-germylène avec passage par un digermathiirane ou son dimère sont des voies d'accès possibles à IV, la participation de la forme dimère de la germathione ne peut être rejetée (voie  $a_2$ ) mais l'entité  $(\text{Me}_2\text{GeS})_2$  n'étant pas isolable, cette participation est plus difficile à préciser.

La photolyse du digerma-2,3 dithiane-1,4 est beaucoup plus simple que sa thermolyse, elle procède uniquement par  $\alpha$ -élimination et conduit donc de façon exclusive à II.



La photolyse du disulfure tétragermanié (VI) est tout à fait comparable, l'hétérocycle IV stable est obtenu de façon quantitative en quelques minutes.



## 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 avec  $\text{Me}_4\text{Si}$  comme référence interne sur spectromètres Varian EM 360 A et T 60. Les spectres IR ont

été effectués sur spectrographe Perkin–Elmer 457 à réseaux. Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été réalisées sur appareil Intersmat IGC, 120 ML gaz vecteur hélium, détection par thermistance, colonne SE 30 sur Chromosorb. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse Ribermag R 1010, sous impact électronique (70 eV, 19 eV).

*Dichloro-1,2 tétraméthyl digermane  $Me_2ClGeGeClMe_2$*

9.40 g ( $4 \times 10^{-2}$  mol) d'hexaméthyl digermane et 20.8 g ( $8 \times 10^{-2}$  mol) de tétrachlorure d'étain dans 80 cm<sup>3</sup> de nitrométhane sont maintenus à 20°C pendant 12 h. Après addition de 250 cm<sup>3</sup> de benzène, le mélange est extrait deux fois avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau puis traité par 75 cm<sup>3</sup> d'une solution 4N d'hydroxyde de sodium, 50 cm<sup>3</sup> d'eau, 100 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. La phase benzénique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et le benzène évaporé sous 10 mmHg. On isole ainsi 5.8 g de Me<sub>2</sub>ClGeGeClMe<sub>2</sub> (Rdt. 55%).

Un mélange de 14.70 g (0.0625 mol) d'hexaméthyl digermane et 65 g d'acide sulfurique concentré est maintenu sous agitation pendant 30 h puis traité par 10.5 g (0.1960 mol) de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther de pétrole, la concentration de la phase organique (séchée sur CaCl<sub>2</sub>) conduit à 16.39 g de Me<sub>2</sub>ClGeGeClMe<sub>2</sub> (Rdt. 95%). Point de fusion 49°C. RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{Me}) = 0.93$  ppm Analyse. Trouvé: C, 17.25; H, 4.37; Cl, 25.90. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> calcd.: C, 17.37; H, 4.34; Cl, 25.70%.

*Bis(diéthylamino)-1,2 tétraméthyl digermane ( $Me_2Ge(NEt_2)Ge(NEt_2)Me_2$ )*

Une suspension de 0.074 mol de diéthylaminolithium dans l'hexane obtenue à partir de 5.40 g (0.0797 mol) de diéthylamine et 34.20 g d'une solution de butyllithium à 1.48 mol l<sup>-1</sup> dans l'hexane, est ajouté goutte à goutte à une solution de 10.20 g (0.0368 mol) de dichloro-1,2 tétraméthyl digermane dans le pentane maintenue à -30°C. Le mélange est maintenu 4 h à 20°C puis filtré; le fractionnement conduit alors à 60 g de bis(diéthylamino)-1,2 tétraméthyl digermane (Rdt. 62%). Eb. 76°C/0.1 mmHg. RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{MeGe})$  0.39 ppm,  $\delta(\text{NCH}_2)$  2.83 ppm,  $\delta(\text{CH}_3)$  1 ppm. Analyse. Trouvé: C, 41.36; H, 9.19; N, 8.19. C<sub>12</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> calc.: C, 41.23; H, 9.16; N, 8.01%.

*Tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4 ( $Me_2GeGe(Me_2)SCH_2CH_2S$ )*

On ajoute goutte à goutte 1.8 g (0.019 mol) d'éthanedithiol à 5 g (0.0143 mol) de bis(diéthylamino)-1,2 tétraméthyl digermane en solution dans 60 cm<sup>3</sup> de benzène. La diéthylamine formée et le benzène sont éliminés sous vide (10 mmHg). La distillation rapide sous pression réduite conduit à 3.4 g de tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4. Eb. 73°C/0.3 mmHg. RMN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta(\text{Me})$  0.53 ppm,  $\delta(\text{CH}_2)$  2.80 ppm Spectre de masse:  $m/e = 298$  [Me<sub>2</sub>GeGeMe<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S]<sup>++</sup>, 283 [MeGeGeMe<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, 270 [(Me<sub>2</sub>GeS)<sub>2</sub>]<sup>++</sup>, 255 [(Me<sub>2</sub>GeS)<sub>2</sub> - Me]<sup>+</sup>, 196 [Me<sub>2</sub>GeSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S]<sup>++</sup>, 181 [MeGeSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, 136 [Me<sub>2</sub>GeS]<sup>++</sup>, 119 [Me<sub>2</sub>Ge]<sup>+</sup>, 104 [Me<sub>2</sub>Ge]<sup>++</sup>, 89 [MeGe]<sup>+</sup>. Analyse. Trouvé: C, 24.06; H, 5.33; S, 21.62. C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> calc.: C, 24.22; H, 5.38; S, 21.53%.

*Evolution à température ordinaire du tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4*

Les analyses CPV, RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV d'un

échantillon de tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4 conservé pendant six mois à température ambiante en tube scellé permettent d'identifier la présence de tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4 (64%), de diméthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 (24%) et d'hexaméthyl-2,2,3,3,5,5 trigerma-2,3,5 dithiépanne-1,5 (12%).

$\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2\text{GeMe}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2\text{GeMe}_2)$  0.52 ppm,  $\delta(\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2\text{GeMe}_2)$  0.33 ppm,  $\delta(\text{CH}_2)$  2.82 ppm. Spectre de masse:  $m/e = 400$   $[\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2\text{GeMe}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}]^+$ , 395  $[\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2\text{GeMe}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S} - \text{Me}]^+$ , 372  $[\text{Me}_2\text{GeSGeMe}_2\text{GeMe}_2\text{S}]^+$ , 357  $[\text{Me}_2\text{GeSGeMe}_2\text{GeMe}_2\text{S} - \text{Me}]^+$ , 221  $[\text{Me}_3\text{GeGeMe}_2]^+$ , 206  $[\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2]^+$ , 181  $[\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2 - \text{Me}]^+$ , 119  $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$ , 104  $[\text{Me}_2\text{Ge}]^+$ , 89  $[\text{MeGe}]^+$ .

#### *Thermolyse du tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4*

1 g de tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4 est maintenu en tube scellé à 200°C pendant 12 h. Les analyses de CPV, RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV dénotent la formation de diméthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 (10%), d'hexaméthyl-2,2,3,3,5,5 trigerma-2,3,5 dithiépanne-1,5 (15%) et d'hexaméthyl-2,2,3,3,5,5 trigerma-2,3,5 dithiolanne-1,4 (15%) (identifié par comparaison avec un échantillon synthétisé par ailleurs) à côté de 60% de dérivé de départ.

#### *Thermolyse du tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4 en présence de diméthyl-2,3 butadiène-1,3*

0,5 g de tétraméthyl-2,2,3,3 digerma-2,3 dithianne-1,4 est maintenu en tube scellé 4 h à 200°C en présence de diméthyl-2,3 butadiène-1,3. L'analyse CPV met en évidence la formation de diméthyl-1,1 germa-1 cyclopentène-3 [29,30] (Rdt. 30%). On note également la présence de  $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$  (8%) et de diméthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 (70%).

#### *Hexaméthyl-2,2,3,3,5,5 trigerma-2,3,5 dithiolanne-1,4 $\text{Me}_2\text{GeGe}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{S}$*

Un mélange de 2 g (0.0072 mol) de tétraméthylchlorodigermane et de 1.24 g (0.0072 mol) de dichlorodiméthylgermane en solution dans 50 cm<sup>3</sup> de THF est traité par 1.50 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  (0.020 mol) pendant 1 h. Après filtration, le filtrat est concentré sous 10 mmHg. Une analyse CPV permet de mettre en évidence la formation de  $\text{Me}_2\text{GeGe}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{S}$  et de  $\text{Me}_2\text{GeGe}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}$  dans les proportions relatives 60/30. La distillation conduit uniquement à 1.92 g d'hexaméthyl-2,2,3,3,5,5 trigerma-2,3,5 dithiolanne-1,4 (Rdt. 72%). Eb. 126°C 760 mmHg. RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2)$  0.56 ppm,  $\delta(\text{SGeMe}_2\text{S})$  0.76 ppm Spectre de masse:  $m/e = 372$   $[\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2\text{SGeMe}_2\text{S}]^+$ , 357  $[M - \text{Me}]^+$ , 253  $[M - \text{Me}_3\text{Ge}]^+$ , 119  $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$ , 104  $[\text{Me}_2\text{Ge}]^+$ , 89  $[\text{MeGe}]^+$ . Analyse Trouvé: C, 19.48; H, 4.82; S, 17.33.  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Ge}_3\text{S}_2$  calc.: C, 19.36; H, 4.84; S, 17.21%.

#### *Octaméthyl-2,2,3,3,5,5,6,6 tétragerma-2,3,5,6 dithiolanne-1,4 $\text{Me}_2\text{GeGe}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}$*

2 g de tétraméthylchlorodigermane (0.0072 mol) en solution dans 200 cm<sup>3</sup> de THF sont traités par 1.50 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  (0.020 mol). Après filtration, addition de pentane et nouvelle filtration, l'évaporation sous 50 mmHg de pentane permet de recueillir 2.83 g d'octaméthyl tétragermadithiolanne-1,4 (Rdt. 83%). Point de fusion 92°C RMN ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{Me})$  0.60 ppm. Spectre de masse:  $m/e = 474$

$[\text{Me}_2\text{GeGe}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}]^{++}$ , 459  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ , 372  $[\text{Me}_2\text{-GeGeMe}_2\text{SGeMe}_2\text{S}]^+$ , 357  $[\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2\text{SGeMe}_2\text{S} - \text{Me}]^+$ , 340  $[\text{Me}_2\text{-GeGe}(\text{Me}_2)\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}]^{++}$ , 325  $[\text{Me}_2\text{GeGe}(\text{Me}_2)\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S} - \text{Me}]^+$ , 253  $[\text{Me}_2\text{-GeGe}(\text{Me}_2)\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S} - \text{Me}_3\text{Ge}]^+$ , 206  $[\text{Me}_2\text{GeGeMe}_2]^{++}$ , 221  $[\text{Me}_3\text{-GeGeMe}_2]^+$ , 119  $[\text{Me}_3\text{Ge}]^+$ , 104  $[\text{Me}_2\text{Ge}]^+$ , 89  $[\text{MeGe}]^+$ . Analyse Trouvé: C, 20.31; H, 5.09; S, 13.61.  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Ge}_4\text{S}_2$ . calc.: C, 20.23; H, 5.05; S, 13.49%.

#### *Action de $\text{Na}_2\text{S}_4$ sur le tétraméthylchlorogermane*

1 g de tétraméthylchlorogermane (0.0036 mol) en solution dans 60 cm<sup>3</sup> de  $\text{C}_6\text{H}_6$  ou de THF est traité par 1.74 g de  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . Des analyses CPV et RMN sont effectuées 2 ou 4 h après mélange. On observe la formation d'octaméthyl-2,2,3,3,5,5,6,6 tétragerma-2,3,5,6 dithiolanne-1,4, d'hexaméthyl-2,2,3,3,5,5 trigerma-2,3,5 dithiolanne-1,4 et de  $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$  en proportions variables suivant les conditions opératoires (cf. Schéma 2).

#### *Photolyses de $\text{Me}_2\text{GeGe}(\text{Me}_2)\text{SC}_2\text{H}_2\text{CH}_2\text{S}$ et de $\text{Me}_2\text{GeGe}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}$*

Les solutions cyclohexaniques de ces deux sulfures germaniés ont été séparément irradiées pendant 1 h à l'aide d'une lampe Hanau TQ 150. Les analyses CPV et de RMN font apparaître dans chaque cas, la formation de l'hétérocycle correspondant au départ de diméthylgermylène (Rdt. > 90%).

Réalisées au sein du diméthyl-2,3 butadiène-1,3, ces irradiations conduisent à la formation de diméthylgermacyclopentène-3 (Rdt. moyen: 60%, estimé par CPV par comparaison à un échantillon de produit pur).

### **Bibliographie**

- 1 J. Satgé, M. Massol et P. Riviere, *J. Organomet. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 2 D.A. Armitage, *Organosilanes in Comprehensive Organometallic Chem.*, vol. 2, part 9.1, Pergamon Press, Oxford New York, 1982.
- 3 P. Riviere, M. Riviere-Baudet et J. Satgé, *Germanium in Comprehensive Organometallic Chem.*, vol. 2, part 10, Pergamon Press, Oxford New York, 1982.
- 4 A.G. Davies et P.J. Smith, *Tin in Comprehensive Organometallic Chem.*, vol. 2, part 11, Pergamon Press, Oxford New York, 1982.
- 5 L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin et V.M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 18
- 6 P. Jutzi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 232.
- 7 M. Ishikawa et M. Kumada, *Rev. Silicon Germanium, Tin Lead Compds*, 4 (1979) 7.
- 8 L.E. Gusel'nikov et N.S. Nametkin, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 533.
- 9 G. Bertrand, G. Trinquier et P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 51.
- 10 B. Coleman et M. Jones, *Rev. Chem. Inter.*, 4 (1981) 297.
- 11 M. Ishikawa et M. Kumada, *Adv. Organometal. Chem.*, 19 (1981) 51.
- 12 J. Satgé, *Adv. Organometal. Chem.*, 21 (1982) 241.
- 13 P. Riviere et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3221.
- 14 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7 (1971) 895
- 15 P. Riviere et J. Satgé, *Syn. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, 1 (1971) 13.
- 16 E.J. Bulten et J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) P8.
- 17 P. Riviere, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 193
- 18 H. Lavyssiere, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) C9.
- 19 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavyssiere, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim., Acta*, 62 (1979) 152.
- 20 H. Lavyssiere, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) C59.
- 21 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavyssiere, G. Dousse et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 10 (1980) 515.
- 22 J. Barrau, H. Lavyssiere, G. Dousse, C. Couret et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 271.

- 23 M. Riviere-Baudet, P. Riviere et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) C23.
- 24 M. Riviere-Baudet, P. Riviere, J. Satgé et G. Lacrampe, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98 (1979) 42.
- 25 C. Couret, J. Escudie, J. Satgé et J.D. Andriamizaka, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1980) 34.
- 26 J. Escudie, G. Couret, J. Satgé et J.D. Andriamizaka, *Organometallics*, 1 (1982) 1281.
- 27 M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J.I. Nakajima et K. Shiina, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 1264.
- 28 H.S.D. Soysa, I.N. Jung et W.P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 177.
- 29 M. Schriewer et W.P. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 897.
- 30 P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 327.
- 31 C.W. Carlson et R. West, *Organometallics*, 2 (1983) 1798.