

### Preliminary communication

---

## DIOXA- ET DITHIAGERMOLES: SYNTHÈSE ET QUELQUES ASPECTS DE LEUR REACTIVITE

HELENE LAVAYSSIERE et GABRIEL DOUSSE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, UA No. 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex (France)*

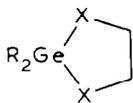
(Reçu le 1er juillet 1985)

### Summary

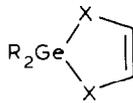
Synthetic methods to obtain new dioxagermoles and dithiagermoles are described. Dioxagermoles decompose to germylenes and  $\alpha$ -diketone on thermolysis, and formation of cyclotrimerathianes  $(R_2GeS)_3$  from dithiagermoles is observed at about 200°C via a  $R_2Ge=S$  intermediate. Exchange reactions between dioxagermoles or dithiagermoles and thiophosgene give a dioxo-*lethione* and a dithiolethione, respectively. In the exchange reaction between dithia- and dioxagermoles with  $GeCl_2 \cdot$  dioxane, formation of new stable unsaturated germylenes is observed.

Nous rapportons ici la synthèse de dithia- et dioxagermoles, ainsi que quelques exemples de leur réactivité vis-à-vis de dérivés dihalogénés.

Si les méthodes de synthèse et la réactivité des germadioxolanes et dithiolanes (I) sont largement développées, la chimie de leurs homologues insaturés, les dioxagermoles et dithiagermoles (II) est pratiquement inexistante.

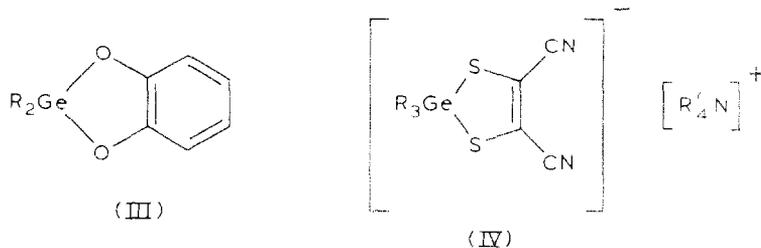


(I, X = O, S)



(II, X = O, S)

Seuls sont connus les benzodioxagermoles (III), dérivés d'*ortho*-diphénols [1] et un complexe dérivé de dithiagermoles [2] du type IV.



Les dithiagermoles ont été préparés par action de divers dichlorures germaniés sur l'éthylènedithiolate de sodium [3].



( $R_2 = Me_2, Et_2, Ph_2, Ph/Me$ )

Les dithiagermoles sont obtenus avec de bons rendements (Cf. Tableau 1). La réaction a lieu au sein du méthanol. Après évaporation du méthanol, le résidu est distillé ou recristallisé dans le pentane.

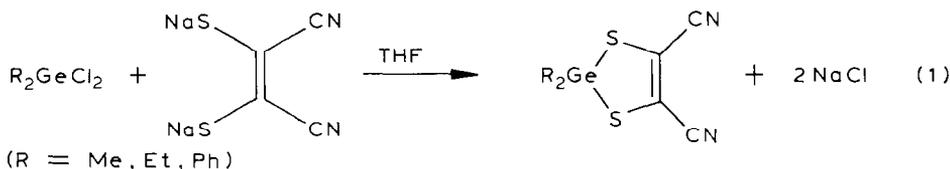
TABLEAU 1

|                                  | Eb. ( $^{\circ}C/mmHg$ )<br>(F) ( $^{\circ}C$ ) | RMN ( $C_6D_6$ ) $\delta$ (ppm)   | $n_D^{20}$ | Rdt. (%) | Pic de masse |
|----------------------------------|---|---|------------|----------|--------------|
| $R^1 = CH_3$<br>$R^2 = CH_3$     | (82)  | $\delta(CH_3)$ 0.58(s),<br>$\delta(CH=CH)$ 6.2(s)   |            | 67       | 194          |
| $R^1 = C_2H_5$<br>$R^2 = C_2H_5$ | 87-88/0.1                                       | $\delta(C_2H_5)$ centré à 1.11,<br>$\delta(CH=CH)$ 6.2(s)                                 | 1.5799     | 62       |              |
| $R^1 = Ph$<br>$R^2 = CH_3$       | (46)  | $\delta(CH_3)$ 0.83(s),<br>$\delta(CH=CH)$ 6.12(s),<br>$\delta(C_6H_5)$ entre 7 et 7.6(m) |            | 85       |              |
| $R^1 = Ph$<br>$R^2 = Ph$         | $158-160/4 \times 10^{-2}$                      | $\delta(CH=CH)$ 6.17(s),<br>$\delta(C_6H_5)$ entre 7 et 7.8(m)                            | 1.6678     | 25       |              |

TABLEAU 2

|                  | F ( $^{\circ}C$ ) | RMN (solvant)  | Pic de masse<br>$M^{+}$ | Rdt. (%) |
|------------------|-------------------|--|-------------------------|----------|
| $R^1 = R^2 = Me$ | déc.              | $\delta(CH_3)$ 1.43(s) (pyridine)                        | 244                     | 90       |
| $R^1 = R^2 = Et$ | déc.              | $\delta(C_2H_5)$ centré à 2.09(m)<br>(pyridine)          | 272                     | 85       |
| $R^1 = R^2 = Ph$ | 111-113           | $\delta(C_6H_5)$ entre 7.3 et 8.1(m)<br>( $CD_3COCD_3$ ) | 368                     | 45       |

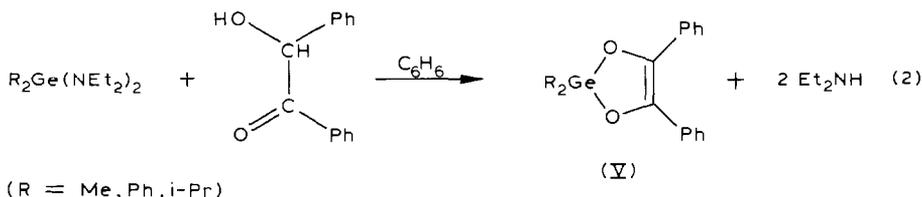
De la même façon, à partir du 1,2-dicyanoéthylène 1,2-dithiolate de sodium [4] et de dichlorures germaniés, les dithiagermoles dicyanés sont obtenus dans d'excellentes conditions (Cf. Tableau 2).



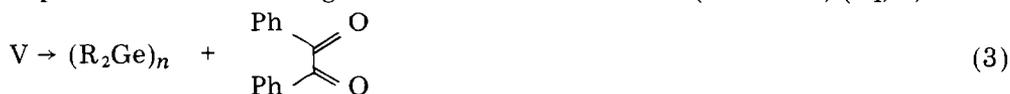
Ces hétérocycles germaniés sont des produits cristallisés jaunes pâles tous solubles dans la pyridine et recristallisés dans CCl<sub>4</sub> (pour R = Ph).

Les dioxagermoles sont synthétisés selon plusieurs méthodes:

(a) Par réaction de clivage des liaisons Ge—N de dialcoylbis(diéthylamino)-germanium par la benzoïne (éq. 2).



Les réactions sont rapides et quantitatives. Les dioxagermoles sont stables en solution à la température ambiante. Par contre, toutes les tentatives pour isoler ces dérivés après évaporation sous vide du solvant ont échoué. On n'obtient pas les cycles attendus mais uniquement du benzyle et le polygermane correspondant. Seul le dioxagermole avec R = Ph est isolé (Rdt. 45%) (éq. 3).

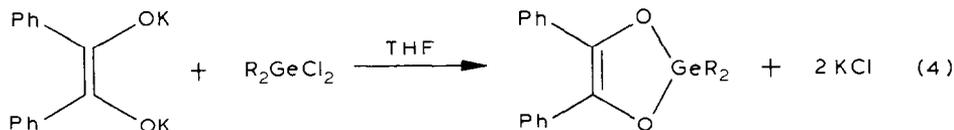


(b) Par réaction d'échange entre l'isologue stannique: le dibutyl-2,3 diphenyl-4,5 dioxastannole [5] et un dichlorure germanié en présence de bipyridyle, le complexe insoluble Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> · bipyridyle précipite.

Après évaporation du benzène, on obtient comme précédemment du benzyle et un polygermane.

Dans ces deux dernières synthèses, il semble que la présence d'amine dans le milieu catalyse la décomposition du dioxagermole formé.

(c) Par contre, à partir du *cis*-diphényl-1,2 éthylènediolate de potassium [6] et des dichlorures germaniés en milieu THF, les dioxagermoles ont été isolés avec des rendements convenables (Cf. Tableau 3) (éq. 4).



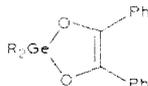
(Rdt.: R = Ph: 45%; R = Et: 25%)

Les dioxagermoles se présentent sous forme de poudre jaune-clair ou blanche, peu stables thermiquement et très sensibles à l'air ambiant.

Les principales données RMN <sup>1</sup>H de ces dérivés sont rapportées dans les Tableaux 1, 2 et 3.

L'étude IR du vibrateur C=C dans ces structures cycliques montre qu'il n'est pas visible dans le cas des dithiagermoles et qu'une bande de faible intensité à  $\nu$  1623  $\text{cm}^{-1}$  a été observée sur le spectre IR du tétraphényl-2,2,4,5 dioxagermole-1,3,2.

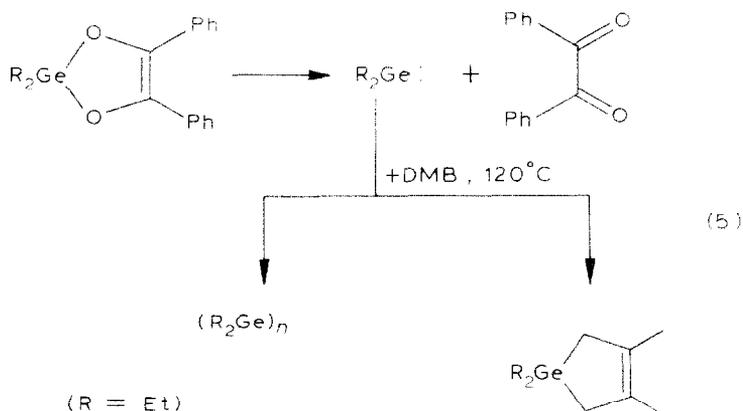
TABLEAU 3



|                         | RMN $\delta$ ppm<br>(solvant)   | IR<br>$\nu(\text{C}=\text{C})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Pic de<br>masse $M^{++}$ | Rdt. (%) |
|-------------------------|---|---|--------------------------|----------|
| $R^1 = R^2 = \text{Et}$ | $\delta(\text{Et})$ 1.13 (pseudo singlet)<br>$\delta(\text{Ph})$ entre 7.2 et 7.7(m)<br>( $\text{CDCl}_3$ ) | 1623  | 342                      | 25       |
| $R^1 = R^2 = \text{Ph}$ | Massif phényle entre<br>6.5 et 8(m) ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  | 1623  | 438                      | 45       |

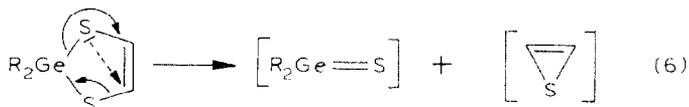
Les spectres de masse ont été enregistrés pour six dioxa- et dithiagermoles substitués (Cf. Tableau 1—3).

Les dioxagermoles, comme nous l'avons déjà signalé (éq. 3), sont peu stables et conduisent par thermolyse au benzyle et à des polygermanes qui proviennent de l'oligomérisation du germylène. La formation transitoire de ce dernier a pu être mise en évidence par piégeage sur DMB à partir des dioxagermoles en solution ou purs (éq. 5).



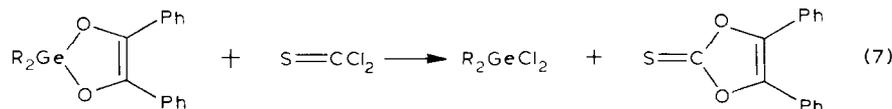
Les dithiagermoles sont beaucoup plus stables. Les dithiagermoles non substitués sur les carbones éthyléniques sont stables jusqu'à 140°C, par contre vers 200°C, ils se décomposent partiellement en 15 h avec formation transitoire de dialcoylgermathione  $\text{R}_2\text{Ge}=\text{S}$  qui se trimérise  $(\text{R}_2\text{GeS})_3$ , rdt. 40%).

Dans les conditions expérimentales utilisées, le reste carboné n'a pu être identifié. Cependant, les résultats obtenus en spectrométrie de masse sous impact électronique semblent en faveur du mécanisme de décomposition du type (2 + 3) (éq. 6).



Une étude préliminaire du comportement chimique de nos hétérocycles oxygénés et soufrés vis-à-vis de dérivés dihalogénés a été entreprise avec le thiophosgène et  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxanne}$ .

La réaction d'échange entre le thiophosgène et les dioxagermoles non isolés et formés au cours des méthodes (a) et (c) est intéressante car elle apporte une preuve indirecte de la formation du cycle (éq. 7).



(R = Et, Ph)

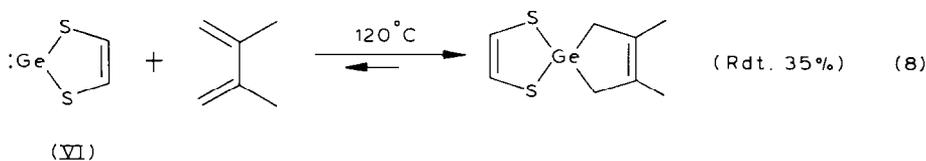
Le cycle carboné formé est identique à celui déjà décrit dans la littérature (réf. 7).

Les dithioles germaniés donnent également par réaction d'échange avec  $\text{S}=\text{CCl}_2$  le dithiole-1,3 thione-2 avec de très bons rendements. Les produits organiques sont identiques à ceux décrits dans la littérature [8].

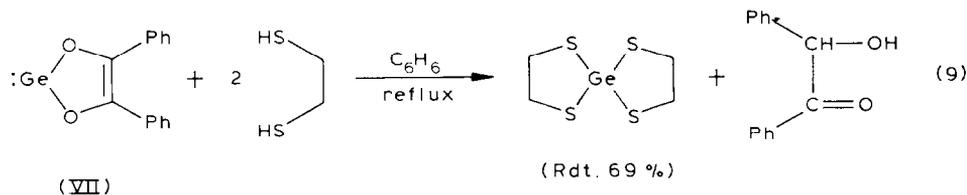
Le diméthyl-2,2-dithiagermole-1,3,2 réagit avec le complexe  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxanne}$  en solution dans le méthanol. Il se forme instantanément un précipité rouge qui est isolé par filtration et séché (Rdt. 86%). Ce solide rouge a été identifié comme étant le dithiole-1,3 germylène-2 (VI).

Ce germylène est parfaitement stable à l'état monomère. La spectrométrie de masse montre que le produit de masse le plus élevé est bien le monomère ( $M^{++} = 164$ ).

Il a été caractérisé chimiquement par une réaction de cycloaddition avec le diméthylbutadiène (DMB) (éq. 8).

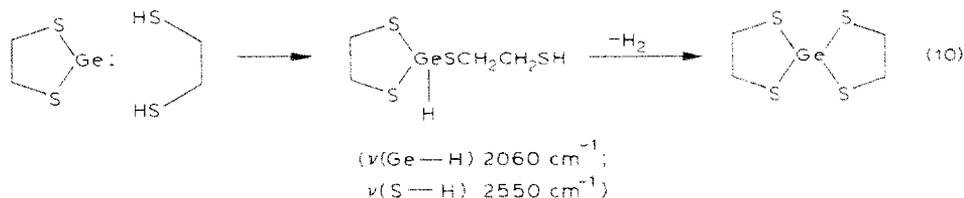


De même, le diéthyl-2,2 diphényl-4,5 dioxagermole-1,3,2 conduit après réaction en milieu THF avec le complexe  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxanne}$ , au dioxole-1,3 diphényle-4,5 germylène-2 (VII). Ce germylène stable a été caractérisé en spectrométrie de masse sous impact électronique ( $M^{++} = 284$ ) et chimiquement par réaction avec l'éthanedithiol [9] selon l'éq. 9.



L'hypothèse de la formation intermédiaire de dithiolanne-1,3 germylène-2 est probable puisque nous avons montré par ailleurs à partir d'un échantillon authentique de dithiolanne-1,3 germylène-2 [10] et d'éthanedithiol, la forma-

tion de spirogermane. Ce dérivé est obtenu par réaction de déshydrocondensation du thiolhydrogermanié, à 20°C en présence de Ni de Raney ou au reflux du benzène (Cf. éq. 10).



Ces germylènes cycliques font actuellement l'objet d'une étude approfondie.

## Bibliographie

- 1 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, New-York, N.Y., 1971.
- 2 E.S. Bretschneider et C.W. Allen, *J. Organomet. Chem.*, **38** (1972) 43.
- 3 W. Schroth et J. Peschel, *Chimia*, **18** (1964) 171.
- 4 G. Bähr et G. Schleitzer, *Ber.*, **88** (1955) 1771; **90** (1957) 438.  
H.E. Simmons, D.C. Blomstrom et R.D. Vest, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 4756;  
E. Ciganek et C.G. Krespan, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 541.
- 5 A.G. Davies et J.A.A. Hawari, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1983) 875.
- 6 G. Scheuing et A. Hensle, *Ann. Chem.*, **440** (1924) 72.
- 7 H.M. Fischler et W. Hartmann, *Ber.*, **105** (1972) 2769;  
S. Sakai, M. Murata, N. Wada et T. Fujinami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56** (1983) 1873.
- 8 R. Mayer et B. Gebhardt, *Ber.*, **97** (1964) 1298;  
E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 5290;  
D. Dolphin, W. Pegg et P. Wirtz, *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 4078;  
E. Fanghänel et H. Poleschner, *J. Prakt. Chem.*, **323** (1981) 1.
- 9 L'action du DMB sur ce germylène conduit vraisemblablement à une espèce du Ge<sup>IV</sup> instable qui n'a pu être isolée et caractérisée.
- 10 G. Dousse, Thèse Toulouse 1977; G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, **60** (1977) 1381.