

Preliminary communication

DIALKYL-3,3 GERMA-3 THIETANNES

J. BARRAU, G. RIMA et J. SATGE

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

(Reçu le 25 avril 1983)

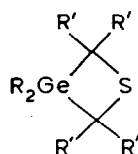
Summary

Several 3,3-dialkyl-3-germathietanes are synthesized; the UV spectra of these new heterocyclic systems show electronic interaction between sulfur and germanium. Electron impact mass spectrometry of 3,3-dimethyl-3-germathietane indicates loss of ethylene with formation of germathione ions $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{S}]^{+\bullet}$ and loss of CH_2S with formation of germaethene ions $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2]^{+\bullet}$ and the thermal decomposition of 3-germathietanes proceeds with elimination of alkenes and formation of germathiones.

Au cours de nos précédents travaux, nous avons synthétisé de nombreux oxo- ou thia-métallacycloalcanes et étudié leur structure et certains aspects de leur réactivité [1–6].

Nous avons, en outre, montré que les hétérocycles à 4 chaînons des types germa-2 thiétanne et -oxétanne pouvaient être d'excellentes sources d'espèces à germanium doublement lié [$\text{>Ge}=\text{X}$] ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) hautement réactives [6–10].

Dans le cadre de cette étude de petits cycles tendus, nous rapportons dans ce travail divers aspects de la synthèse et de la réactivité des germa-3 thiétannes (I), premiers exemples d'hétérocycles germaniés à 4 chaînons renfermant un atome de germanium en position 3 par rapport à un élément du groupe VI.

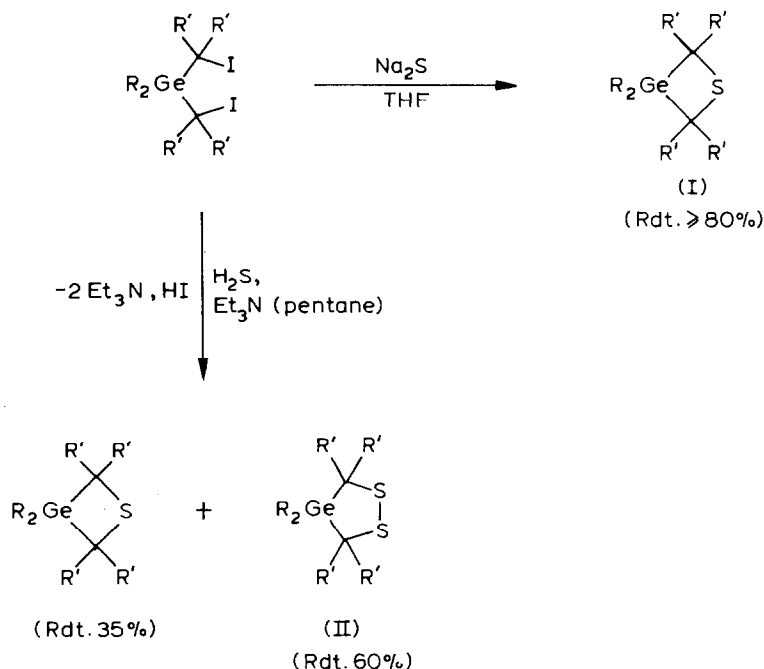


(Ia: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$;

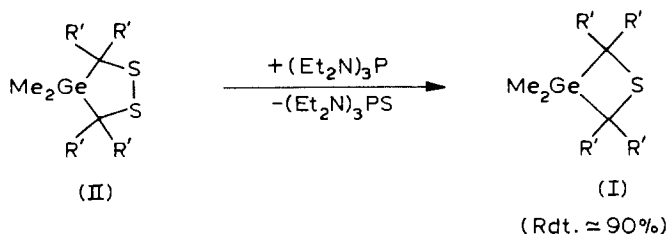
Ib: $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{H}$;

Ic: $\text{R} = \text{Bu}, \text{R}' = \text{H}$)

Ces hétérocycles (I) peuvent être obtenus en traitant les bis(halogénométhyl)-dialkylgermaniums correspondants par Na_2S au sein du THF, ou par H_2S en présence de Et_3N . Dans ce dernier cas on observe également la formation de germa-4 dithiolanes-1,2 (II).



Les disulfures cycliques (II) peuvent, en présence de tris(diéthylamino)phosphine, subir une réaction de désulfuration conduisant aux germa-3 thiétannes correspondants.



Ces hétérocycles à 4 chaînons sont stables à température ambiante et ont pu être caractérisés par analyses de RMN, UV et spectrométrie de masse.

RMN: Les principales caractéristiques de RMN (dans C_6D_6) des germa-3 thiétannes sont consignées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1


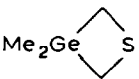
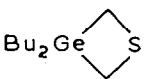
CARACTERISTIQUES RMN (dans C_6D_6) DES GERMA-3 THIETANNES

Dérivé	R	R'	$\delta(R)$ (ppm)	$\delta(R')$ (ppm)
Ia	Me	Ph	0.25(s)	7.13(m)
Ib	Me	H	0.27(s)	2.52(s)
Ic	Bu	H	0.58–1.60(m)	2.60(s)

A -100°C les spectres de RMN des dérivés méthylés (Ib) et butylés (Ic) sont identiques à ceux enregistrés à température ordinaire. Ceci semble indiquer, soit que les fréquences d'inversion entre deux conformations "twistées" possibles sont très grandes, soit, ce qui paraît plus probable, que l'énergie de tension [11] dans ces petits cycles est suffisamment élevée pour maintenir ces molécules planes.

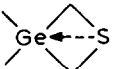
TABLEAU 2

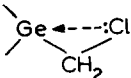
CARACTERISTIQUES UV DES GERMA-3 THIETANNES

	$n \rightarrow \sigma^*$		$\sigma \rightarrow \sigma_1^*$	
	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
	275	1.52	215	3.33
	260	2.32	213	3.60
	261	2.30	217	3.59

UV: Nous avons consigné dans le Tableau 2 les longueurs d'ondes (dans le cyclohexane) des maxima d'absorption des diméthyl-3,3 et dibutyl-3,3 germa-3 thiétannes. Les attributions des transitions $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma_1^*$ ont été faites par analogie à celles déjà relevées pour le thiétanne purement carboné [12].

Notons que l'on observe un effet hypsochrome d'environ 15 nm pour l'absorption caractéristique $n \rightarrow \sigma^*$. Cette variation traduit vraisemblablement une interaction entre les orbitales d vacantes du germanium et les paires libres disponibles de l'atome de soufre

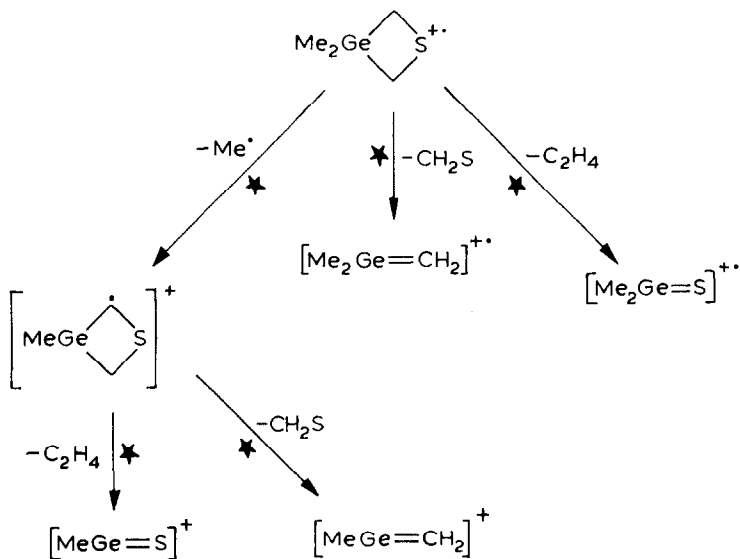
. De telles coordinations intramolé-

culaires ont été observées dans des dérivés du type  [13].

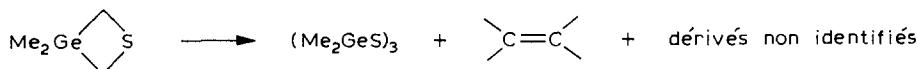
Spectrométrie de masse: L'analyse du spectrogramme du diméthyl-3,3 germa-3 thiétanne effectué sous impact électronique (70 eV, 19 eV), révèle

notamment la présence de 3 massifs correspondant à l'ion moléculaire M^{++} et aux rearrangements des ions $[M - CH_2S]^{++}$ et $[M - C_2H_4]^{++}$. La présence du pic $[M - CH_2S]^{++}$, c'est-à-dire de l'ion $[Me_2Ge=CH_2]^{++}$ germaéthène, correspond à une décomposition classique analogue à celle observée à partir du thiétanne carboné [14], des germa- et silacyclobutanes [15–17]; la présence du pic $[M - C_2H_4]^{++}$, c'est-à-dire de l'ion diméthylgermathione $[Me_2Ge=S]^{++}$ est originale.

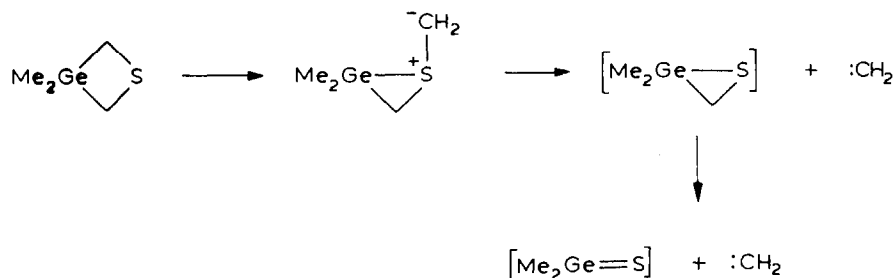
Une étude de filiation par identification des ions métastables permet de préciser l'origine de ces ions germathione et germaéthène.



Les germa-3 thiétannes subissent sous effet thermique (250–300°C), une décomposition conduisant à la formation de germathianes et d'alcènes (en proportion variables suivant la nature de R'):



Un effet α classique initié par attaque nucléophile du soufre sur le germanium semble pouvoir interpréter ce comportement:



La décomposition du diméthyl-3,3 germa-3 thiétanne en présence de cyclo-octène qui conduit à la formation de bicyclononane et la formation de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$, semble confirmer cette hypothèse.

Les études détaillées de la réactivité chimique de ces hétérocycles, et de leurs décompositions thermique et sous UV, sont actuellement en cours et feront l'objet de publications ultérieures.

Bibliographie

- 1 M. Massol, J. Barrau et J. Satgé, *J. Heterocycl. Chem.*, 7 (1970) 713.
- 2 M. Massol, J. Satgé et J. Barrau, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 268 (1969) 1710.
- 3 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 272 (1971) 208.
- 4 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) C67.
- 5 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 92 (1973) 32.
- 6 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssière, G. Dousse et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 10 (1980) 515.
- 7 H. Lavayssière, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) C9.
- 8 H. Lavayssière, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) C59.
- 9 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssière, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 62 (1972) 152.
- 10 J. Barrau, H. Lavayssière, G. Dousse, C. Couret et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 271.
- 11 J. Laane et R.C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 1508.
- 12 H. Sakai, T. Yamabe, H. Kato, S. Nagata et K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48 (1975) 33.
- 13 A.N. Egorochkin, E.I. Sevastyanova, S.Ya. Khorshev, S.Kh. Ratashnaya, S. Richelme, J. Satgé et P. Rivière, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 73.
- 14 L.E. Gusel'nikov, V.M. Vdovia et N.S. Nametkin, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 18.
- 15 N.Ya. Chernyak, R.A. Khmel'niskii, T.V. D'yakova et V.M. Vdovin, *Zh. Obshch. Khim.*, 36 (1966) 96.
- 16 V.Yu. Orlov, L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin et R.L. Ushakova, *Org. Mass. Spectrom.*, 6 (1972) 309.
- 17 J. Dubac, Thèse, Toulouse, France.