

Thermolyse, pyrolyse et photolyse d'hétérocycles germaniés et soufrés à 4 et 5 chaînons: espèces intermédiaires à germanium doublement lié

J. Barrau, G. Rima, M. El-Amine et J. Satgé

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Unité associée No. 477 du C.N.R.S., Université Paul Sabatier, 118, Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 12 octobre 1987)

Abstract

The thermolysis, pyrolysis and photolysis of thiagermetane $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SCH}_2$, dithiagermolane $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SSCH}_2$ and thiagermetane dioxide $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$ have been studied.

Thiagermetane and dithiagermolane decompose leading to various new germylated heterocycles: $\text{Me}_2\text{GeSCH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$, $\text{Me}_2\text{GeSCH}_2\text{GeMe}_2\text{SCH}_2$ and $\text{Me}_2\text{GeSGeMe}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$ probably proceed by two competitive mechanisms which involve the transient species germaethene [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$], germathione [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{S}$], thiagermirane [$\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{S}$] and thiadigermetane $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$.

Pyrolysis of thiagermetane dioxide also involves germaethene [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$] and probably a new doubly-bonded germanium species, the germasulfene [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{SO}_2$] (by mass spectroscopy), which finally gives germoxanes $(\text{Me}_2\text{GeO})_n$ ($n = 3, 4$).

Résumé

Ce mémoire est consacré à l'étude des réactions de thermolyse, pyrolyse et photolyse du thiagermétanne $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SCH}_2$, du dithiagermolanne $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SSCH}_2$ et du dioxyde de thiagermétanne $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$. Les décompositions des thiagermétanne et dithiagermolanne conduisent par deux mécanismes concurrents et via les espèces instables germaéthène [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$], germathione [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{S}$], thiagermiranne [$\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{S}$], et thiadigermétanne $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$, à divers nouveaux hétérocycles germaniés, notamment $\text{Me}_2\text{GeSCH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$, $\text{Me}_2\text{GeSCH}_2\text{GeMe}_2\text{SCH}_2$ et $\text{Me}_2\text{GeSGeMe}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$.

La pyrolyse du dioxyde de thiagermétanne fait également intervenir le germaéthène [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2$] et vraisemblablement une nouvelle espèce à germanium doublement lié, le germasulfène [$\text{Me}_2\text{Ge}=\text{SO}_2$], détecté en spectrométrie de masse, qui évolue avec formation de germoxanes $(\text{Me}_2\text{GeO})_n$ ($n = 3, 4$).

Introduction

Peu d'éthers ou thioéthers organogermaniés à 4 chaînons ont pu à ce jour être caractérisés. Les oxa- ou thia-germétannes-1,2 ont été les premiers décrits [1-4]; ce sont des dérivés peu stables qui se dimérisent rapidement à la température ordinaire en dioxa- ou dithia-digermocannes ou se décomposent selon un processus de β -élimination en alcène et espèce à germanium π lié [$>\text{Ge}=\text{X}$] ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$). La formation de diméthylgermathione est observée de façon identique à partir des dithiaphosphagermetanne-1,3,2,4 [5] et thiadigermetanne-2,1,3 [6].

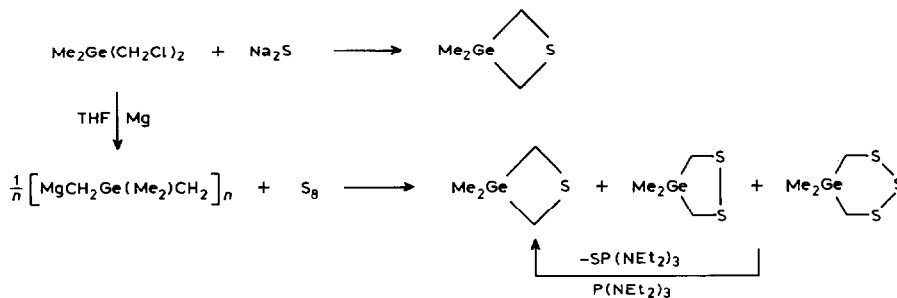
Les thiagermetannes-1,3 qui renferment l'hétéroélément du groupe 16 en α du germanium [7,8] et le thiadigermetanne $\text{Ad} > \overline{\text{C}(\text{GeMe}_2)_2\text{S}}$ stabilisé par effet stérique [9] sont les seuls représentants stables à température ambiante de cette série.

Dans ce travail nous développons l'étude des thermolyse, pyrolyse et photolyse de thiagermétannes-1,3, des sulfones correspondantes et de dithiagermolannes.

Résultats et discussion

I. Diméthyl-1,1 thiagermetanne-3,1, $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{SCH}_2}$

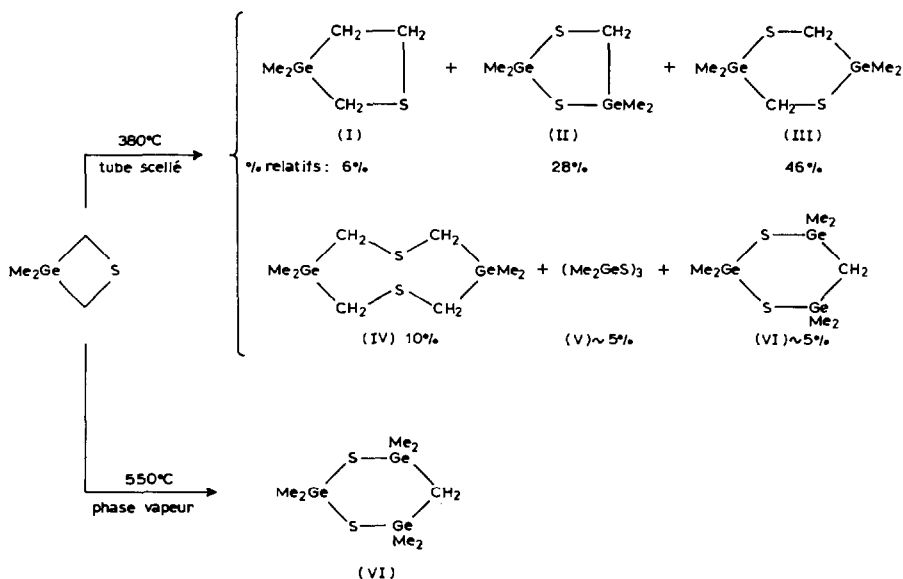
Cet hétérocycle est aisément synthétisé à partir du bis(chlorométhyl)diméthylgermanium par action de Na_2S ou H_2S [7,8]. Il n'est par contre obtenu qu'avec de très faibles rendements ($\sim 5\%$) par action sur S_8 du magnésien $[\text{MgCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2]_n$ que nous avons obtenu par action du magnésium sur le bis(chlorométhyl)diméthylgermanium au sein du THF avec un rendement de 40%.



A 380°C en tube scellé, sa thermolyse conduit à un mélange de diméthyl-1,1 thiagermolanne-3,1 (I), de tétraméthyl-1,1,3,3 dithiadigermolanne-2,4,1,3 (II), de tétraméthyl-1,1,4,4 dithiadigermanne-2,5,1,4 (III), de tétraméthyl-1,1,5,5 dithiadigermocanne-3,7,1,5 (IV) et d'hexaméthyltrithiatriggermanne (V) à côté de traces d'hexaméthyl-1,1,3,3,3,5,5 dithiatriggermanne-2,4,1,3,5 (VI) et de dérivés non identifiés ($< 10\%$).

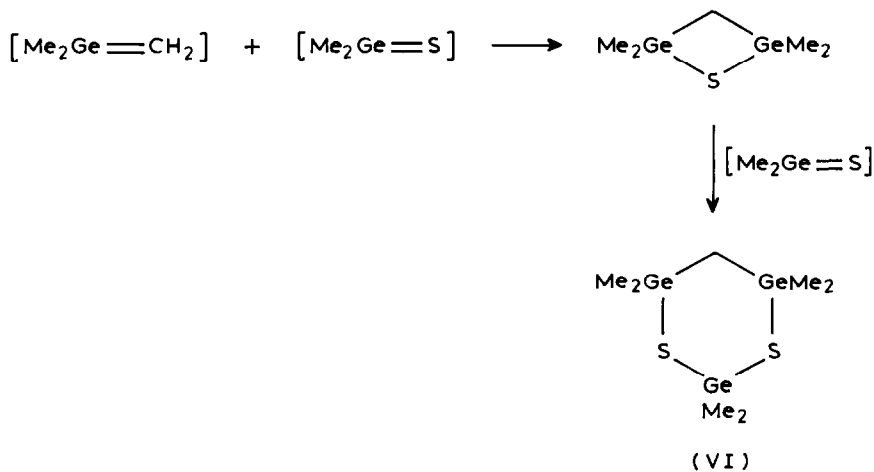
La pyrolyse en phase vapeur à 550°C conduit par contre essentiellement à l'hexaméthyl-1,1,3,3,3,5,5 dithiatriggermanne-2,4,1,3,5 (VI) à côté de traces de dérivés non identifiés.

Quatre processus d'évolution du thiagermetanne peuvent a priori être envisagés: départ de carbène et formation de thiagermiranne (voie A)
formation de germaéthène et de thioformaldéhyde (voie B)
perte de soufre et formation de germiranne (voie C)
départ de germylène et formation de thiiranne (voie D)



L'absence de soufre libre et de formation de dérivés de polysulfuration au cours des décompositions que nous avons réalisées permettent vraisemblablement d'écarter la voie C contrairement à ce que l'on peut observer avec les homologues siliciés [10]; de même, l'absence de toute trace de polygermanes $(\text{Me}_2\text{Ge})_n$ semble exclure le processus D, bien que l'interaction dimethylgermylène-thiiranne soit source de diméthylgermathione [11]. Les deux autres processus A et B, qui font intervenir des espèces hétérocycliques ou à germanium π lié instables, sont par contre tout à fait compatibles avec le bilan réactionnel observé (voir le Schéma 1).

La formation du dithiadigermanne-2,5,1,4 (III) paraît résulter de la dimérisation direct du thiiranne germanié intermédiaire $[\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{S}]$ formé à partir du thia-germetanne-1,3 par perte de méthylène, mais une double insertion de carbène



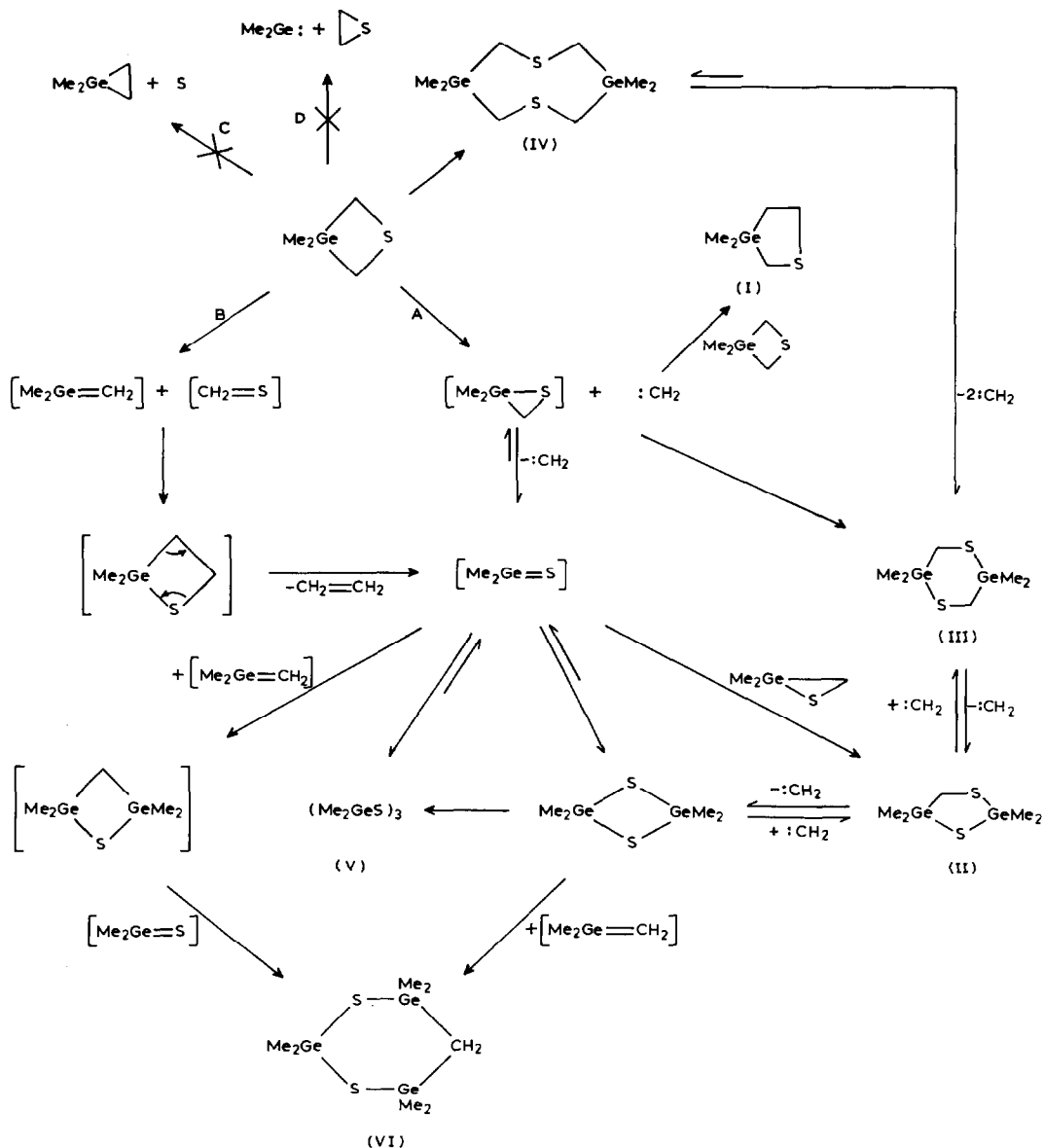


Schéma 1

$[\text{:CH}_2]$ dans $(\text{Me}_2\text{GeS})_2$ avec passage par le dérivé II semble aussi plausible. Ce dithiadigermolanne-2,4,1,3 (dérivé II) peut également provenir de la condensation de la diméthylgermathione sur le thiagermiranne intermédiaire.

Le dithiatriggermanne-2,4,1,3,5 (dérivé VI) provient vraisemblablement de l'intervention de la diméthylgermathione sur le tétraméthyl-2,2,4,4 digermathiétanne-2,4 issue de l'interaction des deux espèces germaniées tricoordinées diméthylgermathione et diméthylgermaéthylène comme cela a déjà été observé [6].

L'insertion du carbène $[\text{CH}_2]$ (analogue à celle observée avec le germylène [7]) dans la liaison C-S du germa-3 thiétanne permet d'expliquer la formation du dérivé I.

phase liquide par attaque nucléophile intermoléculaire du soufre sur le germanium et procéder de façon hétérolytique.

Les résultats de la pyrolyse semblent démontrer au contraire dans ces conditions expérimentales (phase vapeur, 550 °C) une prépondérance de la voie B; cependant, l'intervention d'une décomposition avec perte de méthylène des hétérocycles IV, III, II issus de la voie A ne peut être écartée.

Cette voie B est tout à fait compatible avec le comportement du thiagermetanne-3,1 sous impact électronique (70 eV, 19 eV) qui révèle en effet, notamment, la présence de 3 massifs correspondants à l'ion moléculaire M^{+} et aux réarrangements des ions $[M - C_2H_4]^{+}$ et $[M - CH_2S]^{+}$ dont l'intensité relative augmente avec la température du creuset.

La photolyse du thiagermetanne-3,1 procède aussi vraisemblablement selon les deux processus A et B puisque les seuls produits de la décomposition sont alors le dithiagermolanne-2,4,1,3 (II), le dithiatriggermanne-2,4,1,3,5 (VI) et le digermetanne (VII) dimère du germaéthène (% relatifs correspondants: \approx 32, 40 et 20%) (voir Schéma 2).

II. Diméthyl-1,1 dithiagermolanne-3,4,1, $Me_2\overline{GeCH_2SSCH_2}$

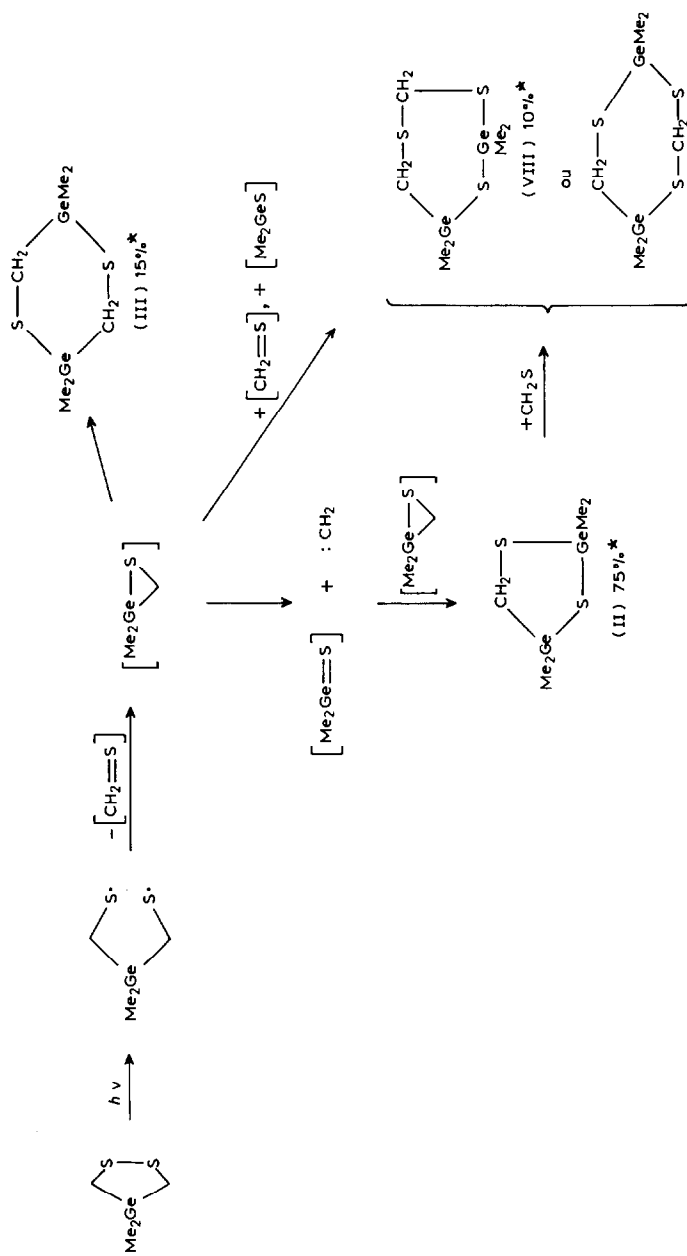
La photolyse réalisée au sein du benzène, du diméthyl-1,1 dithiagermolanne-3,4,1 obtenu au cours de la synthèse du thiagermetanne-1,3 par deshydrohalogénéation en présence de H_2S du dihalogénure germanié $Me_2Ge(CH_2Cl)_2$ [12], conduit à un mélange de dérivés hétérocycliques germaniés caractérisés par RMN et spectrométrie de masse. On note la formation de tétraméthyl-1,1,3,3 dithiadigermolanne-2,4,1,3 (II) tétraméthyl-1,1,4,4 dithiadigermolanne-2,5,1,4 (III) et d'un hétérocycle (VIII) à 7 chaînons de masse moléculaire $M = 330$ (spectrométrie de masse) correspondant à la formule brute $C_6H_{16}S_3Ge_2$ provenant de l'insertion du thioformaldéhyde dans une liaison Ge-S du dithiadigermolanne (II) et dont la structure n'a pas été définitivement établie (Schéma 3).

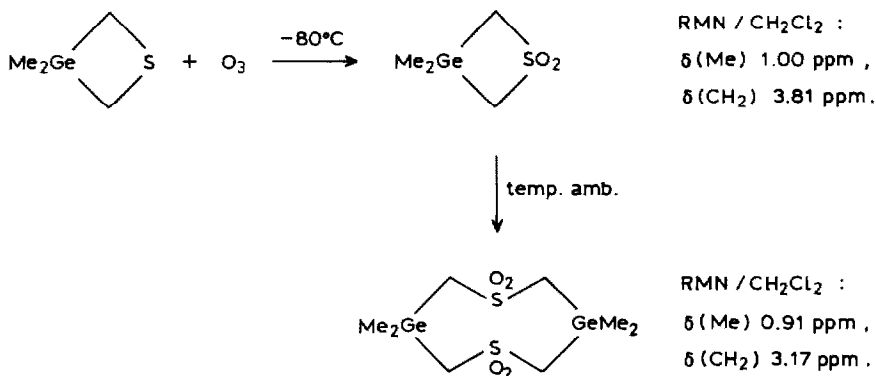
Ce bilan réactionnel s'interprète par une scission homolytique initiale de la liaison S-S suivie d'un départ de thioformaldéhyde avec formation d'un thia-germiranne $[Me_2\overline{GeCH_2S}]$ dont l'évolution avec formation de diméthylgermathione est identique à celle précédemment décrite

III. Dioxyde-3,3 diméthyl-1,1 thiagermetanne-3,1, $Me_2\overline{GeCH_2SO_2CH_2}$

L'oxydation par l'ozone à $-80^\circ C$ du diméthyl-1,1 thiagermetanne-3,1 au sein du dichlorométhane conduit à la sulfone correspondante avec un rendement voisin de 50%. Ce dioxyde hétérocyclique peut être purifié par lavage au pentane, et caractérisé par RMN et spectrométrie de masse. Il évolue lentement vers sa forme dimère à température ambiante.

L'analyse du spectrogramme de masse de la sulfone $Me_2\overline{GeCH_2SO_2CH_2}$ effectué sous impact électronique (70 eV, 19 eV) révèle notamment la présence de 3 massifs correspondants à l'ion moléculaire M^{+} et aux réarrangements des ions $[M - C_2H_4]^{+}$ et $[M - CH_2SO_2]^{+}$. La présence du pic $[M - CH_2SO_2]^{+}$, c'est-à-dire de l'ion $[Me_2\overline{Ge=CH_2}]^{+}$ germaéthène, correspond à une décomposition classique analogue à celle observée à partir des thiétannes carboné [13], germanié [7,8] et des germétannes et silétannes [14-16]; la présence du pic $[M - C_2H_4]^{+}$ c'est-à-dire de l'ion diméthylgermasulfone $[Me_2\overline{GeSO_2}]^{+}$ est originale (Schéma 4).

Schéma 3. \star pourcentages relatifs.



La pyrolyse à 500°C conduit uniquement à un mélange d'oxydes germaniés $(\text{Me}_2\text{GeO})_n$ avec $n = 3, 4$ essentiellement, à côté d'un résidu carboné présentant en RMN uniquement des enchaînements $\text{CH}_2\text{-SO}$, $\text{CH}_2\text{-S}$ et O-CH_2 vraisemblablement des polymères et des dérivés de décomposition du sulfène $[\text{CH}_2=\text{SO}_2]$ (Schéma 5).

Le comportement sous impact électronique nous amène à proposer, pour rendre compte de cette pyrolyse, un mécanisme analogue à celui proposé pour le thia-germetanne et voisin de celui observé à partir des dioxydes de thiétannes carbonés [17-19].

Partie expérimentale

Généralités et techniques physiques

La plupart des dérivés à liaison germanium-hétéroélément sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse.

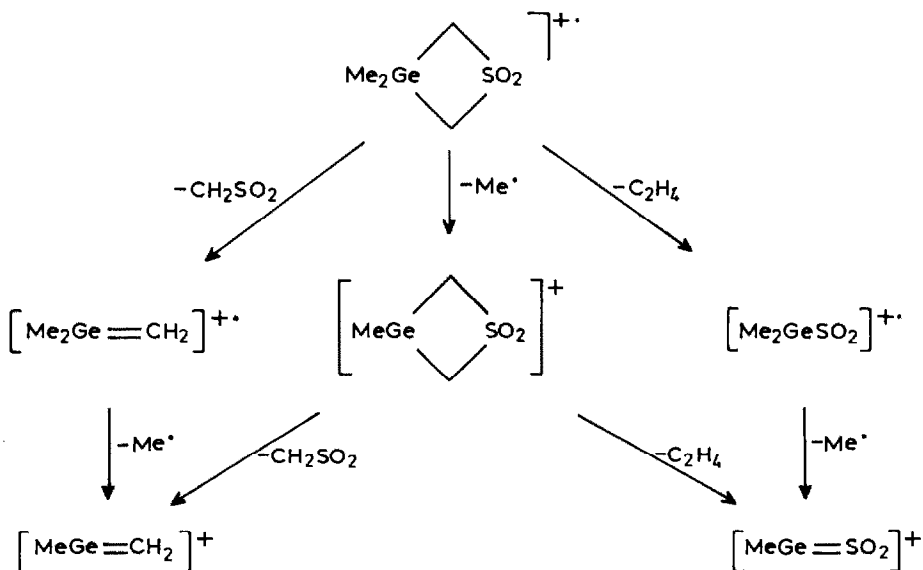


Schéma 4

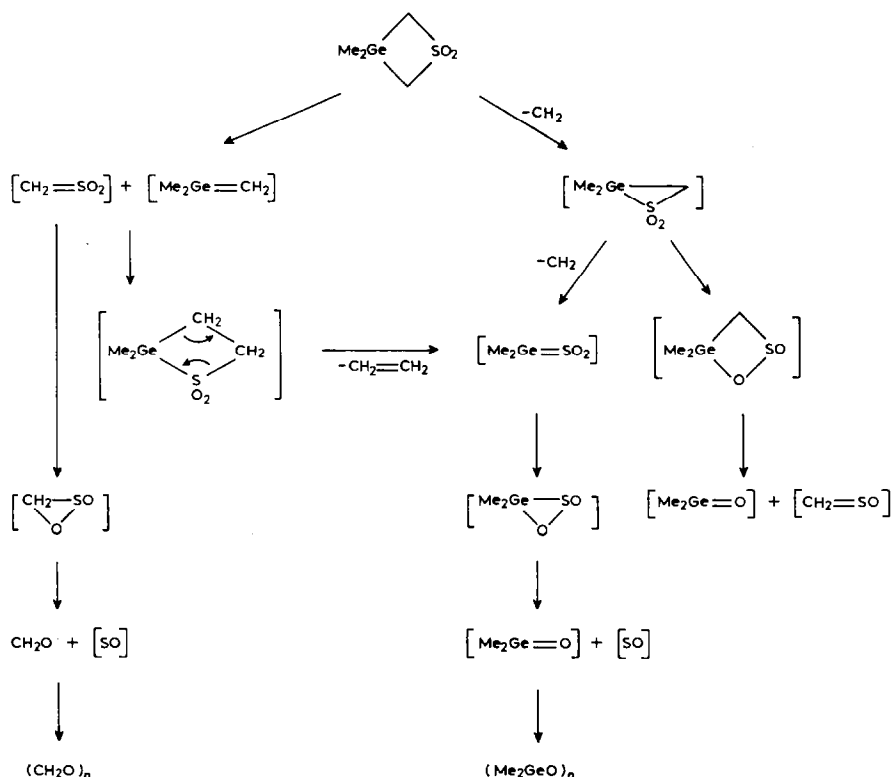


Schéma 5

Nous avons utilisé des solvants rigoureusement anhydres, manipulé sous rampe à vide en atmosphère inerte (azote ou argon) et dans un appareillage sec.

Lorsque les produits n'ont pas été isolés, les pourcentages relatifs des divers constituants d'un mélange ont été déterminés par mesure des aires des pics chromatographiques et par comparaison avec celles d'un mélange étalon, mais aussi à partir des intégrations des signaux de résonance magnétique nucléaire.

Les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire central de microanalyse du CNRS à Montpellier et à Vernaison.

Les appareils utilisés pour l'analyse chromatographique en phase vapeur sont les chromatographes Aerograph A90P, gaz vecteur hélium, détection par thermistance, colonne SE30 sur Chromosorb.

Les analyses chromatographiques préparatives en phase gazeuse ont été réalisées sur appareil Aerograph Autoprep à détection thermique sur colonne SE30 de 10 pieds, gaz vecteur hélium.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ^1H ont été enregistrés dans divers solvants sur spectromètres VARIAN T60 et EM 360 à 60 MHz et Bruker WP90 à 90 MHz.

Toutes les valeurs de déplacement chimique (δ , ppm) sont données par rapport au TMS pris comme référence interne.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre ou sur un appareil Varian MAT 311 (impact électronique, les échantillons ont été préparés dans des capillaires sous argon).

Les spectres UV ont été effectués sur un spectrophotomètre Jobin Yvon JY 201.

[MgCH₂Ge(Me₂)CH₂]_n

A 0.81 g (0.033 mole) de magnésium dans 30 cm³ de THF fraîchement distillé et dégazé, on ajoute un mélange de 2 g (9.9206×10^{-3} mole) de bis(chlorométhyl)diméthylgermanium dans 15 cm³ de THF et 1.8 g (9.541×10^{-3} mole) de dibromoéthane. Après addition initiale de 5 cm³ de solution de THF des halogénures, le reste est ajouté goutte à goutte pendant 4 h et sous agitation très forte. L'addition terminée, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 h. Après retour à température ordinaire, 5 cm³ de dioxanne dégazé sont ajoutés au mélange. La réaction est laissée une nuit sous agitation. Le précipité blanc du complexe MgCl₂ (dioxanne) est séparé par filtration. Le filtrat est concentré sous vide puis traité avec du pentane fraîchement distillé et dégazé. Après filtration le précipité est lavé plusieurs fois au pentane puis séché sous vide pendant 24 h. On obtient 0.61 g (Rdt. 40%).

Ce composé est pyrophorique et soluble dans le THF, sa méthanolyse dans le benzène conduit à Me₄Ge. Le rendement est estimé en comparant par RMN ¹H dans le (THF-*d*₆) la quantité de Me₄Ge obtenue. RMN (THF-*d*₆): δ(Me) 0.55 ppm (s), δ(CH₂) 2.10 ppm (s). Analyse: Trouvé: C, 31.02; H, 6.43. C₄H₁₀MgGe calc. C, 30.97; H, 6.45%.

Action de S₈ sur le [MgCH₂Ge(Me₂)CH₂]_n

0.2 g (1.29×10^{-3} mole) de [Me₂GeCH₂MgCH₂]_n en solution dans 20 cm³ de THF (fraîchement distillé et dégazé) et 0.33 g (1.29×10^{-3} mole) de S₈ sont maintenus sous agitation pendant 2 h à température ordinaire. Après filtration et concentration du mélange réactionnel, les analyses RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV dénotent la formation de Me₂GeCH₂SSCH₂, de Me₂GeCH₂SSSCH₂ à côté de traces de Me₂GeCH₂SCH₂ (% relatifs: 6, 7, 5%). Spectre de masse: *m/e*: 196, 228, 164.

Thermolyse du diméthyl-1,1 thiagermétanne-3,1, Me₂GeCH₂SCH₂

1 g (6.15×10^{-3} mole) de diméthyl-1,1 thiagermétanne-3,1 est maintenu en tube scellé à 380 °C pendant 3 h. Les analyses de CPV, RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV permettent de mettre en évidence la formation de (Me₂GeS)₃ (V) (~ 5%); de diméthyl-1,1 thiagermolanne-3,1, Me₂GeCH₂CH₂SCH₂ (I) (6%); de tétraméthyl-1,1,3,3 dithiadigermolanne-2,4,1,3, Me₂GeSCH₂GeMe₂S (II) (28%); de tétraméthyl-1,1,4,4 dithiadigermolanne-2,5,1,4, Me₂GeCH₂SGeMe₂CH₂S (III) (46%); de tétraméthyl-1,1,5,5 dithiadigermocanne-3,7,1,5, Me₂GeCH₂SCH₂GeMe₂CH₂SCH₂ (IV) (10%); et d'hexaméthyl-1,1,3,3,5,5 dithiatrigermolanne-2,4,1,3,5 Me₂GeSGeMe₂CH₂GeMe₂S, (VI) (5%).

La distillation sous pression réduite permet d'isoler quatre fractions: fraction 1: Eb. 88–96 °C/10 mmHg mélange de I et II; fraction 2: Eb. 96–110 °C/10 mmHg mélange de II, III et traces de IV; fraction 3: Eb. 150–185 °C/100 mmHg mélange de IV, V et VI; fraction 4: Eb. 50–110 °C/1.5 mmHg mélange de V et VI, traces de IV.

Diméthyl-1,1 thiagermolanne-3,1, $\overline{\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2}$ (I). RMN (C_6H_6): $\delta(\text{Me})$ 0.45 ppm (s); $\delta(\text{GeCH}_2\text{S})$ 2.80 ppm (s); $\delta(\text{GeCH}_2\text{CH}_2)$ 0.78 ppm (t); $\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})$ 2.81 ppm (t). Spectre de masse: $m/e = 178 \text{ Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2}^+$.

Tétraméthyl-1,1,3,3 dithiadigermolanne-2,4,1,3, $\overline{\text{Me}_2\text{GeSCH}_2\text{GeMe}_2\text{S}}$ (II). RMN (C_6H_6): $\delta(\text{Me}_2\text{GeS}_2)$ 0.85 ppm (s); $\delta(\text{Me}_2\text{GeSCH}_2)$ 0.74 ppm (s); $\delta(\text{CH}_2\text{S})$ 2.83 ppm (s). Spectre de masse: $m/e = 284 \text{ Me}_2\overline{\text{GeSCH}_2\text{GeMe}_2\text{S}}^+$.

Tétraméthyl-1,1,4,4 dithiadigermanne-2,5,1,4, $\overline{\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SGeMe}_2\text{CH}_2\text{S}}$ (III). RMN (C_6H_6): $\delta(\text{Me})$ 0.74 ppm (s); $\delta(\text{CH}_2)$ 2.80 ppm (s). Spectre de masse: $m/e = 298, \text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{SGeMe}_2-\text{CH}_2\text{S}}^+$.

Tétraméthyl-1,1,5,5 dithiadigermocanne-3,7,1,5 $\overline{\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SCH}_2\text{GeMe}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2}$ (IV). RMN (C_6H_6): $\delta(\text{Me})$ 0.43 ppm (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 2.93 ppm (s). Spectre de masse: $m/e = 326, \text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{SCH}_2\text{GeMe}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2}^+$.

Hexaméthyl-1,1,3,3,5,5 dithiatriggermanne-2,4,1,3,5, $\overline{\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{SGeMe}_2\text{S}}$ (VI). RMN (C_6H_6): $\delta(\text{Me}_2\text{GeS}_2)$ 0.80 ppm (s), $\delta(\text{Me}_2\text{GeSCH}_2)$ 0.6 ppm (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 0.45 ppm (s). Spectre de masse: $m/e = 386, \text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{SGeMe}_2\text{S}}^+$.

Thermolyse de diméthyl-1,1 thiagermétanne-3,1 en présence de cyclooctène

0.4 g (2.46×10^{-3} mole) de diméthyl-1,1 thiagermétanne-3,1 est chauffé 3 h à 380°C en tube scellé en présence d'un excès de cyclooctène.

L'analyse CPV du mélange met en évidence la formation de bicyclononane[6.1.0] (Rdt. 35% estimé par CPV par comparaison avec un échantillon authentique synthétisé par ailleurs) à côté des dérivés germaniés II, III, IV, VI et $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ (% relatifs 5, 30, 15, 18, 20%).

Pyrolyse de diméthyl-1,1 thiagermétanne-3,1

Une solution de 0.2 g (1.23×10^{-3} mole) de diméthyl-1,1 thiagermétanne-3,1 dans 5 cm^3 de benzène anhydre dégazé est introduite goutte à goutte dans un pyrolyseur muni à sa sortie d'un piège refroidi à l'azote liquide et maintenu à 550°C sous un courant faible d'argon (durée d'introduction 15 min). Après rétablissement de la température ordinaire, le pyrolyseur est rincé avec 10 cm^3 de benzène. Les analyses RMN et CPV permettent de caractériser la formation d'hexaméthyl-1,1,3,3,5,5 dithiatriggermanne-2,4,1,3,5 (VI) (Rdt. 60%).

Photolyse de diméthyl-1,1 thiagermétanne-3,1

Une solution de 1 g (0.15×10^{-3} mole) de diméthyl-1,1 thiagermétanne-3,1 dans 5 cm^3 de cyclohexane anhydre est irradiée pendant 1 h à l'aide d'une lampe Hanau TQ 150 (λ 254 nm). Les analyses de RMN et CPV du mélange réactionnel mettent en évidence la formation de digermétanne VII. RMN ^1H (C_6H_6) $\delta(\text{Me})$ 0.60 ppm (s) $\delta(\text{CH}_2)$ 0.45 ppm (s), de dithiadigermolanne-2,4,1,3 (II) et de dithiatriggermanne-2,4,1,3,5 (VI) (% relatifs: ~ 20, 32, 40%).

Photolyse de diméthyl-1,1 dithiagermolanne-3,4,1, $\overline{\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SSCH}_2}$

Dans les mêmes conditions que précédemment, la photolyse d'une solution cyclohexanique de 1 g (5.138×10^{-3} mole) de diméthyl-1,1 dithiagermolanne-3,4,1 dans 5 cm^3 de cyclohexane a été réalisée. Les analyses de CPV, RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV font apparaître la formation des hétérocycles suivants: le tétraméthyl-1,1,4,4 dithiadigermanne-2,5,1,4 (III), le tétraméthyl-1,1,3,3 dithiadigermolanne-2,4,1,3 (II) et un dérivé de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Ge}_2\text{S}_3$ VIII) (% relatifs: = 15, 75, 10%).

Dioxyde-3,3 diméthyl-1,1 thiagermetanne-3,1, $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2}$

L'ozonation de 1 g (6.15×10^{-3} mole) de diméthyl-3,3 germa-3 thiétanne est réalisée à -80°C (bain d'acétone/carboglance) dans 3 cm³ de dichlorométhane. Le gaz vecteur utilisé à l'entrée de l'ozoniseur est de l'oxygène, la concentration en ozone est de 0.76 mmole/l. On fait passer 9 l de mélange O₃/O₂: l'excès d'ozone est dosé par iodométrie. Ce dosage montre que la totalité du cycle a été oxydée avec une stoechiométrie cycle/O₃ 1/1.

La solution d'ozonide est ensuite purgée à l'argon. A -80°C il apparaît un précipité blanc. On laisse le mélange réactionnel remonter jusqu'à la température ambiante, ainsi le précipité se solubilise progressivement.

On fait précipiter par traitement avec un excès de pentane. Après filtration, le précipité est lavé plusieurs fois au pentane puis séché sous vide. On obtient 0.6 g du produit attendu. Rdt. 50%. RMN/CH₂Cl₂: $\delta(\text{Me})$ 1.00 ppm (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 3.81 ppm (s). Analyse: Trouvé: C, 24.71; H, 5.17; S, 16.35. (C₄H₁₀SO₂Ge) calc.: C, 24.66; H, 5.13; S, 16.44%. Spectre de masse: (M^+) $m/e = 196$ [Me₂GeCH₂SO₂CH₂]⁺, $m/e = 181$ [M - Me]⁺, $m/e = 168$ [Me₂GeSO₂]⁺, $m/e = 153$ [[Me₂GeSO₂] - Me]⁺, $m/e = 118$ [Me₂Ge=CH₂]⁺, $m/e = 103$ [[Me₂Ge=CH₂] - Me]⁺.

Pyrolyse du dioxyde-3,3 diméthyl-1,1 thiagermetanne-3,1

Une solution de 0.2 g de dioxyde-3,3 diméthyl-1,1 thiagermetanne-3,1 dans 5 cm³ de benzène anhydre dégazé est introduite goutte à goutte dans un pyrolyseur muni à sa sortie d'un piège refroidi à l'azote liquide et maintenu à 500 °C sous un courant faible d'argon. Après rétablissement de la température ordinaire, le pyrolyseur est rincé avec 10 cm³ de benzène. Les analyses RMN et CPV montrent la formation de (Me₂GeO)_{3,4}.

Bibliographie

- 1 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci., Sér. C, 272 (1971) 2081.
- 2 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 30 (1971) C67.
- 3 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssiere, G. Dousse et J. Satgé, Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 152.
- 4 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssiere, G. Dousse et J. Satgé, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 10 (1980) 515.
- 5 J. Barrau, M. El Amine, G. Rima et J. Satgé, Can. J. Chem., 64 (1986) 615.
- 6 J. Barrau, N. Ben Hamida et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 282 (1985) 315.
- 7 J. Barrau, G. Rima et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 252 (1983) C73.
- 8 J. Barrau, G. Rima et J. Satgé, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 14 (1984) 21.
- 9 W. Ando, T. Tsumuraya et A. Sekiguchi, Tetrahedron Lett., 26 (1986) 4523.
- 10 L. Gusef'nikov, V.M. Sokolova, E.A. Volnina, V.G. Zaikin, N.S. Nametkin, M.G. Voronkov, S.V. Kirpichenko et V.V. Keiko, J. Organomet. Chem., 214 (1981) 145.
- 11 J. Satgé, Adv. Organomet. Chem., 21 (1982) 241.
- 12 J. Barrau, G. Rima et J. Satgé, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 14 (1984) 21.
- 13 H. Sakai, T. Yamabe, H. Kato, S. Nagata et Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan 48 (1975) 33.
- 14 N.S. Nametkin, L.E. Gusef'nikov, R.L. Ushakova, V.Yu. Orlov, O.V. Kuzmin et V.M. Vdovin, DOKL, Akad. Nauk SSSR, 194 (1970) 1096.
- 15 L.E. Gusef'nikov et M.C. Flowers, Chem. Comm., (1967) 864.
- 16 M.C. Flowers et L.E. Gusef'nikov, J. Chem. Soc. B, (1968) 419 et 1396.
- 17 J.F. King, K. Piers, D.J.H. Smith, C.L. McIntosh et P. de Mayo, Chem. Commun., (1969) 31.
- 18 C.L. McIntosh et P. de Mayo, Chem. Commun., (1969) 32.
- 19 B.M. Trest, W.L. Schinski, F. Chen et I.B. Mantz, J. Am. Chem. Soc., 10 (1971) 676.