

DIGERMA-2,4 THIÉTANNES ET TÉTRAGERMADITHIOCANNES, PRÉCURSEURS DE GERMATHIONES ET GERMAÉTHYLÈNES

J. BARRAU, N. BEN HAMIDA et J. SATGE

Laboratoire des Organominéraux, ERA du CNRS No. 829, Université Paul Sabatier, F 31062 Toulouse Cedex (France)

(Reçu le 26 septembre 1984)

Summary

2,2,4,4-Tetramethyl 2,4-digermathietane (I) is synthesized by treating bis(chlorodimethylgermyl)methane with Na_2S (THF). I is relatively stable in solution at room temperature but simultaneously dimerizes and easily dissociates upon heating. The decomposition reaction proceeds with formation of germathione and germaethylene and leads to 2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trigermma-1,3-dithiane (II) and 2,2,4,4,6,6-hexamethyl-2,4,6-trigermathiane (III).

Pyrolysis of 2,2,4,4,6,6,8,8-octamethyl-2,4,6,8-tetragerma-1,5-dithiocane (digermathietane dimer) at 230°C leads to the same heterocycles, II and III. Molecular cyclo-elimination mechanisms explain the thermal decomposition, which proceeds via dimethylgermathione and 1,1-dimethyl-1-germaethylene intermediates.

Résumé

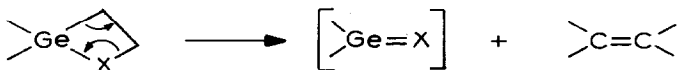
Le tétraméthyl-2,2,4,4 digerma-2,4 thiétanne (I) est obtenu par action de Na_2S , au sein du THF, sur le bis(chlorodiméthylgermyl)méthane. I en solution est relativement stable à température ambiante mais subit simultanément, sous effet thermique, une réaction de dimérisation et une réaction de dissociation. La décomposition via les intermédiaires germathione et germaéthylène conduit à l'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigermma-2,4,6 dithianne-1,3 (II) et à l'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigermma-2,4,6 thianne (III).

La pyrolyse à 230°C de l'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5 (dimère du digermathiétanne) s'accompagne de la formation des mêmes hétérocycles II et III. Deux mécanismes de cycloélimination faisant intervenir les intermédiaires diméthylgermathione et diméthyl-1,1 germa-1 éthylène peuvent expliquer cette décomposition thermique.

Diverses structures hétérocycliques à quatre chaînons présentant des enchaînements Ge–O, Ge–S ou Ge–CH₂–S ont été étudiées dans notre Laboratoire [1–9].

D'une manière générale, ces cycles tendus subissent une décomposition par "moitié" et sont ainsi d'excellents précurseurs d'espèces germaniées tricoordonnées [10].

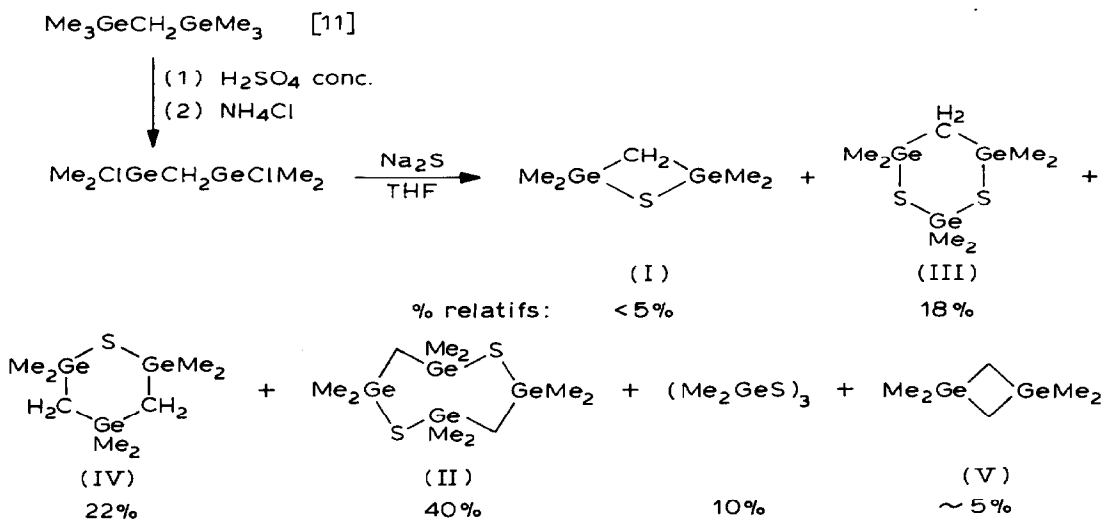
Nous avons tout d'abord montré que les germa-2 oxétannes [1-3] et germa-2 thiétannes [4-6] subissaient à 20°C des réactions de β -élimination conduisant aux espèces $[>\text{Ge}=\text{X}]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$).



Plus récemment nous avons pu isoler deux nouvelles structures hétérocycliques originales stables à température ordinaire, les germa-3 thiétannes [7,8] et les germa-2 dioxétannes-1,3 [9]. Ces hétérocycles sont de bons précurseurs de germathiones et germanones dans des conditions relativement douces.

Dans cette note, nous rapportons la synthèse et l'étude de la décomposition de nouveaux hétérocycles germaniés, le tétraméthyl-2,2,4,4 digerma-2,4 thiétanne (I) et son dimère l'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5 (II).

Ces deux hétérocycles I et II ont été obtenus par action à 20°C du sulfure de sodium au sein du THF sur le bis(chlorodiméthylgermyl)méthane. La réaction est cependant complexe et si la présence du digermathiétanne à 20°C en solution très diluée semble incontestable (RMN (THF): $\delta(\text{Me})$ 0.55 ppm, $\delta(\text{CH}_2)$ 0.80 ppm), toute tentative de concentration de la solution sous pression réduite conduit à la formation d'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 dithianne-1,3 (III), d'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 thianne (IV), d'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5 (II), de tétraméthyl-1,1,3,3 digermétanne-1,3 (V) et de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$.

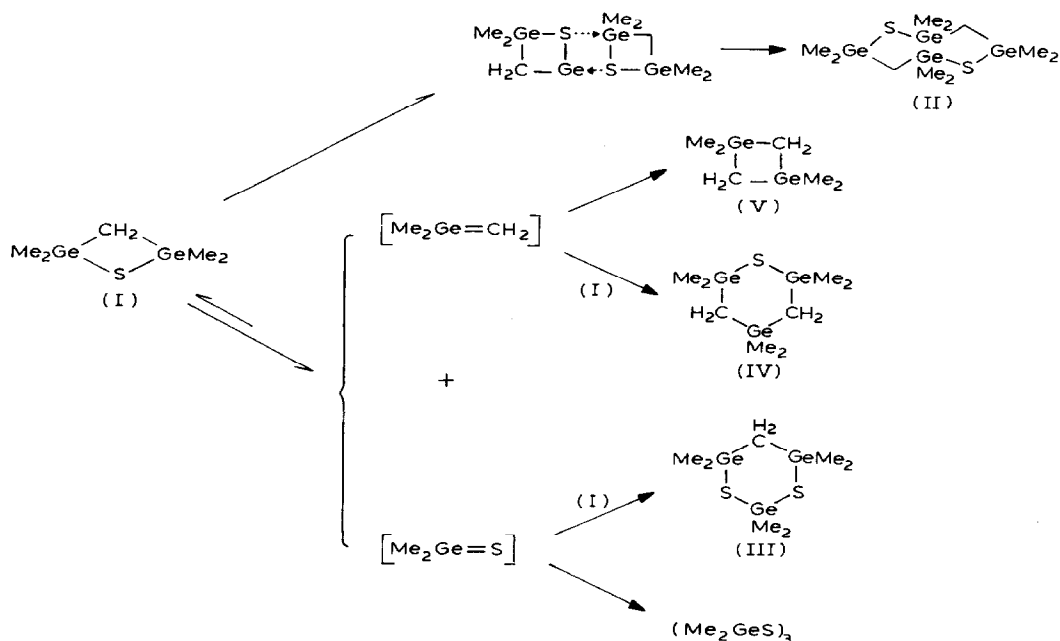


Les hétérocycles II, III, IV et V ont pu être isolés et caractérisés par analyse de RMN et spectrométrie de masse, le digermathiétanne (I) n'a pu être isolé et a été uniquement identifié par spectrométrie de masse couplée avec la CPV.

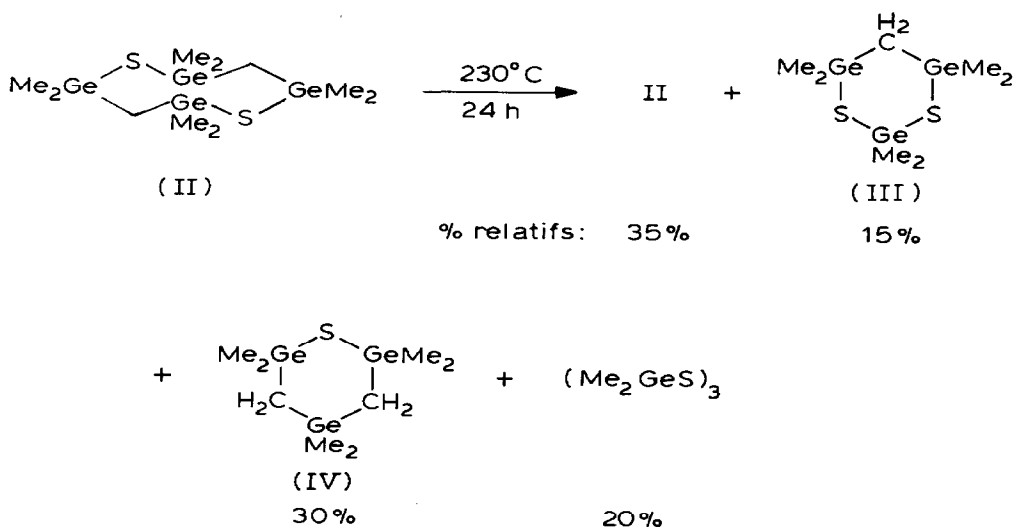
Ce bilan réactionnel s'interprète par une dimérisation et une décomposition parallèles du digermathiétanne (I), analogues à celles observées à partir des germa-2 oxétannes [1-3].

La décomposition par β -élimination conduit: à la formation de diméthylgermathione qui peut, soit se trimériser, soit réagir avec I pour conduire à III; et à la formation de diméthyl-1,1 germa-1 éthylène qui, de même, peut se dimériser ou se condenser sur I pour donner IV (Schéma 1).

SCHEMA 1



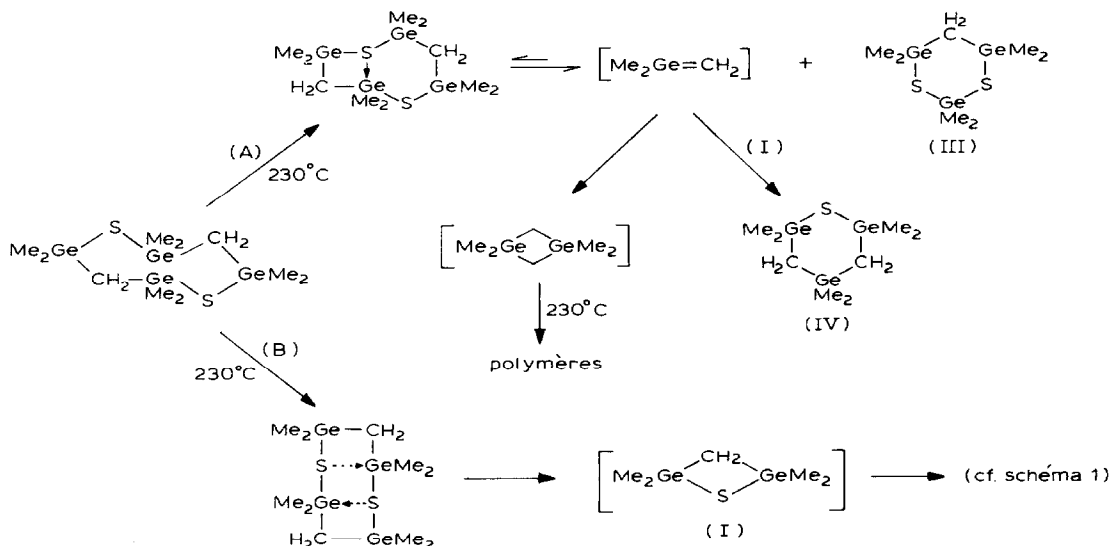
Le dimère II a pu être isolé, il est stable à température ambiante et sous UV mais instable thermiquement. A 230°C , sa thermolyse conduit à la formation des hétérocycles III et IV.



Cette décomposition thermique peut relever de deux mécanismes de décomposition (cf. Schéma 2) procédant tous les deux par cycloélimination via les intermédi-

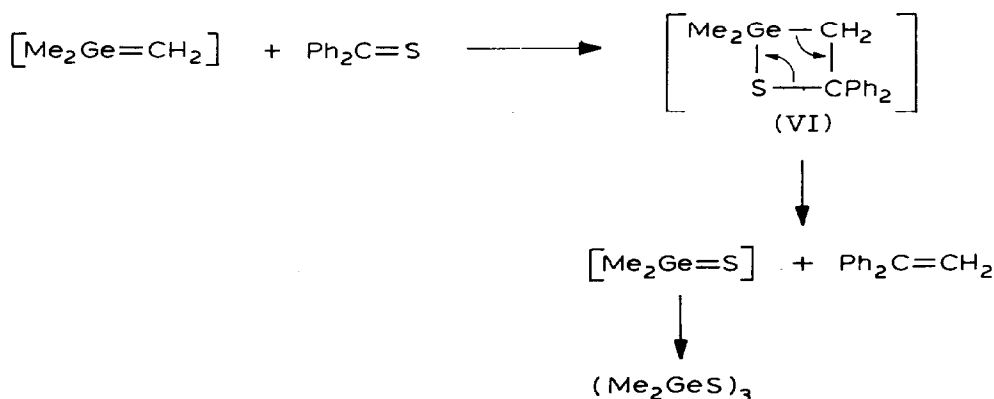
aires diméthylgermathione et diméthyl-1,1 germa-1 éthylène: soit une réaction de rétro-dimérisation, suivie d'une décomposition du digerma-2,4 thiétanne ainsi formé (cf. Schéma 1 et Schéma 2, voie B); soit une décomposition procédant par attaque nucléophile intramoléculaire du soufre sur un germanium (Schéma 2, voie A).

SCHEMA 2



De telles interactions transannulaires ont déjà été observées [12].

Malgré l'absence du digermétanne (V) qui se polymérise à cette température [13,14], la formation de diméthyl-1,1 germa-1 éthylène au cours de cette thermolyse est incontestable. En effet, réalisée en présence de diphénylthiocétone, la thermolyse conduit à la formation de diphényl-1,1 éthylène qui ne peut provenir que de la décomposition du germathiétanne intermédiaire (VI) issu de la condensation du diméthylgermaéthylène sur la thiocétone:



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 Me_4Si comme

référence interne sur spectromètre Varian EM 360 A. 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 effectués sur un spectromètre de masse Ribermag R 1010, sous impact électronique (19 eV).

Bis(chlorodiméthylgermyl)méthane $\text{Me}_2\text{ClGeCH}_2\text{GeClMe}_2$

Un mélange de 27.7 g (0.11 mole) de bis(triméthylgermyl)méthane [11] et 114 g d'acide sulfurique concentré est maintenu sous agitation pendant 30 h puis traité par 18.3 g (0.34 mole) de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther de pétrole et concentration de la phase organique (séchée sur CaCl_2), la distillation conduit à 30.6 g de $\text{Me}_2\text{ClGeCH}_2\text{GeClMe}_2$ (Rdt. 95%). Eb. $62^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$; RMN (C_6D_6): $\delta(\text{Me})$ 0.50 ppm, $\delta(\text{CH}_2)$ 0.60 ppm; RMN (CCl_4): $\delta(\text{Me})$ 0.80 ppm, $\delta(\text{CH}_2)$ 0.98 ppm. Analyse Trouvé: C, 20.65; H, 4.80; Cl, 24.49. $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Ge}_2$ calc.: C, 20.68; H, 4.82; Cl, 24.47%.

Action de Na_2S sur le bis(chlorodiméthylgermyl)-méthane

5.8 g de bis(chlorodiméthylgermyl)-méthane (0.02 mole) en solution dans 50 cm^3 de THF sont traités par 1.58 g de Na_2S (0.02 mole). Après filtration, les analyses de RMN, de spectrométrie de masse du filtrat mettent en évidence la formation de tétraméthyl-2,2,4,4 digerma-2,4 thiétanne.

Après concentration de ce filtrat sous 10 mmHg, les analyses CPV, RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV dénotent la présence de tétraméthyl-1,1,3,3 digermétanne-1,3 (~ 5%), de tétraméthyl-2,2,4,4 digerma-2,4 thiétanne (~ 5%), d'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 thianne (22%), d'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 dithianne-1,3 (18%), de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ et d'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5 (40%).

La distillation sous pression réduite (1.5 mmHg) permet d'isoler deux fractions: fraction I: Eb. $90\text{--}100^\circ\text{C}/1,5\text{ mmHg}$: mélange d'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 thianne et d'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 dithianne-1,3. fraction II: Eb. $110^\circ\text{C}/1,5\text{ mmHg}$: octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5.

Tétraméthyl-1,1,3,3 digermétanne-1,3 $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$. RMN (THF): $\delta(\text{Me})$ 0.55 ppm, $\delta(\text{CH}_2)$ 0.80 ppm. Spectre de masse: $m/e = 252 [\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{S}]^+$.

Hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 thianne $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$. RMN (C_6D_6): $\delta(\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2)$ 0.45 ppm, $\delta(\text{S-GeMe}_2\text{-S})$ 0.65 ppm, $\delta(\text{CH}_2)$ 0.35 ppm. Spectre de masse: $m/e = 378 [\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{S}]^+$.

Hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 dithianne-1,3 $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{S-GeMe}_2\text{S}$. RMN (C_6D_6): $\delta(\text{Me}_2\text{GeS-GeMe}_2)$ 0.60 ppm, $\delta(\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{CH}_2)$ 0.45 ppm, $\delta(\text{CH}_2)$ 0.80 ppm. Spectre de masse: $m/e = 386 [\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{S-GeMe}_2\text{S}]^+$.

Octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5 $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{-SGeMe}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{S}$. RMN (C_6D_6) $\delta(\text{Me})$ 0.65 ppm, $\delta(\text{CH}_2)$ 0.4 ppm. Spectre de masse: $m/e = 502 [\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{GeMe}_2\text{SGeMe}_2\text{CH}_2\text{GeMe}_2\text{S}]^+$. Analyse Trouvé: C, 23.87; H, 5.61; S, 12.72. $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Ge}_4\text{S}_2$ calc.: C, 23.90; H, 5.58; S, 12.75%.

Thermolyse de l'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5

1 g d'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5 est maintenu

en tube scellé à 230°C pendant 24 h. Les analyses de CPV, RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPV permettent de mettre en évidence la formation d'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 thianne (30%), d'hexaméthyl-2,2,4,4,6,6 trigerma-2,4,6 dithianne-1,3 (15%), de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$, à côté d'octaméthyltétragermadithiocanne (35%) restant.

Thermolyse de l'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5 en présence de diphénylthiocétone

0.75 g d'octaméthyl-2,2,4,4,6,6,8,8 tétragerma-2,4,6,8 dithiocanne-1,5 est maintenu en tube scellé 14 h à 230°C en présence d'un excès de diphénylthiocétone (0.80 g). L'analyse CPV du mélange met en évidence la formation de diphényl-1,1 éthylène (Rdt. 37% estimé par CPV par comparaison à un échantillon de diphényléthylène pur).

Bibliographie

- 1 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, C.R. Heb. 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. Lavyssière, G. Dousse et J. Satgé, Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 152.
- 4 H. Lavyssière, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchaut, J. Organomet. Chem., 161 (1978) C59.
- 5 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavyssière, G. Dousse et J. Satgé, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 10 (1980) 515.
- 6 J. Barrau, H. Lavyssière, G. Dousse, C. Couret et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 221 (1981) 271.
- 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 J. Barrau, G. Rima, M. El Amine et J. Satgé, J. Chem. Res. (S), sous presse.
- 10 J. Satgé, Adv. Organometal. Chem., 21 (1982) 241.
- 11 V.F. Mironov et T.K. Gar, Izv. Akad. Nauk SSSR, 11 (1963) 2067.
- 12 J. Barrau, G. Rima, H. Lavyssière, G. Dousse et J. Satgé, J. Organomet. Chem., 246 (1983) 227.
- 13 V.F. Mironov, S.A. Mikhailyant et T.K. Gar, Zh. Obshch. Khim., 39 (1969) 2601 (Engl. edit. p. 2542).
- 14 V.F. Mironov, T.K. Gar et S.A. Mikhailyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 188 (1969) 120 (Engl. edit. p. 718).