Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 107, 440–448 (1988) 0165–0513/88/06440–09$2.75

Quelques aspects de la chimie des dioxa- et dithia-germoles

H. Lavayssière, G. Dousse et J. Satgé

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A. du CNRS n° 477, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)

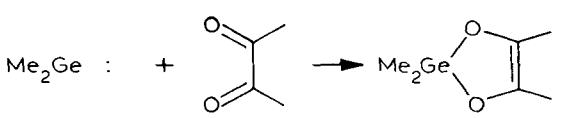
(Reçu le 4 janvier, 1988)

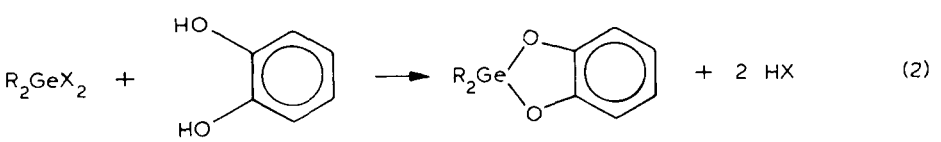
Abstract. Dithia- and dioxa-germoles: $R_2Ge-X-CR'=CR'-X$ (X = S, O), have been prepared from diorganodihalogermanes and R'(NaS)C=C(SNa)R', 1,2-benzenedithiol, α-hydroxy ketones, R''(KO)C=C(OK)R'' or dioxastannole and by cleavage of Ge–N bonds of diorganobis(diethylamino)germanes by benzoin. The synthesis of spirobidithiagermoles is also reported.
The thermal stability of dithiagermoles has been studied. Decomposition occurs mostly by a [3 + 2] ring opening with formation of germathiones.
In the presence of tertiary amines, dioxagermoles lead to germylenes and α-diketones through a [4 + 1] ring opening.
The chemical reactivity of dithia- and dioxa-germoles has been studied. Exchange reactions with dihalogenated covalent compounds occur readily leading to carbon, phosphorus and sulfur dithiole and dioxole analogs. From dichlorogermylene new stable functional cyclic germylenes are obtained and characterized.

Introduction

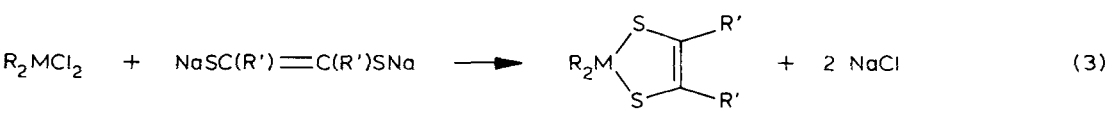
Dans une note préliminaire[1], nous avions montré qu'il était possible d'accéder aux dioxagermoles à partir de dihalogénures germaniés et d'α-hydroxycétones ou de leurs dérivés dimétallés. Les dithiagermoles étaient obtenus à partir de dihalogénures du germanium et de dérivés α-dithiolatoéthyléniques sodés.
Une autre méthode de synthèse des dioxagermoles a récemment été développée à partir d'espèces divalentes du germanium et d'α-dicétones[2,3]: (réaction **1**).

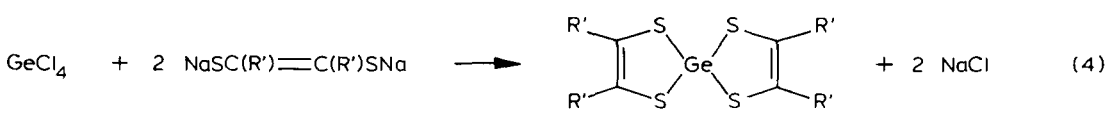
La synthèse de benzo-dioxagermoles est plus simple et se fait à partir de divers composés germaniés difonctionnels (dihalogéno-, dioamino- et dialcoxygermanes) et d'*ortho*-diphénols, par exemple[4,5]: (réaction **2**).
Si la chimie des dithiagermoles et des dioxagermoles est de développement récent, leurs isologues dioxasiloles et dioxastannoles sont connus[6-13].





X = halogène , NR'_2 , OR'





M = Si , Ge ; R = Me , Et , Ph ; R' = H , CN

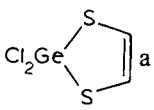
Résultats et discussion

I – Synthèse

Nous rapportons ici la synthèse des dithia-, dioxagermoles ou -silole et de spirobidithiagermoles.

1. *Dithiagermoles, spirobidithiagermoles, dithiasilole*

Par action de l'éthylènedithiolate de sodium[14] ou du dicyano-1,2 éthylène-1,2-dithiolate de sodium[15-17] sur divers dichlorures germaniés ou siliciés ou sur le tétrachlorure de germanium, on obtient (*cf.* réactions 3 et 4) les dithiagermoles ou -silole et les spirobidithiagermoles avec des rendements variant entre 25 et 75% (*cf.* Tableau I):

Lorsque cette dernière réaction est étudiée à partir d'un mélange équimoléculaire de $GeCl_4$ et d'éthylènedithiolate de sodium, la formation transitoire de  a pu être mise en évidence [RMN ($CDCl_3$) δ(CH=CH) 5,72 (s)]. Cet intermédiaire n'a pu être isolé; seuls les produits de symétrisation $GeCl_4$ et le spirobidithiagermole ont pu être obtenus: Des intermédiaires de ce type ont été signalés au cours de réactions analogues entre $GeCl_4$ et des dioxolannes ou dithiolannes germaniés[18] (réaction **5**).

Cependant, le diméthyl-2,2 benzodithiagermole et le dérivé spirannique germanié correspondant ont été préparés par action du l'1,2-benzènedithiol sur le dimethyldichlorogermanium ou sur le tétrachlorure de germanium en présence de triéthylamine: (réactions **6** et **7**).

Signalons que le triméthylchlorogermanium réagit également avec l'éthylènedithiolate de sodium *Z* pour conduire au dérivé digermanié correspondant:

$$2\,Me_3GeCl + NaS-CH=CH-SNa \longrightarrow 2\,NaCl + Me_3GeS-CH=CH-SGeMe_3\,(Z \text{ et } E)$$

Les rendements de ces réactions et les constantes physicochimiques des composés obtenus sont donnés dans le Tableau I et dans la partie expérimentale.

2. *Dioxagermoles*

Les dioxagermoles ont été synthétisés selon plusieurs méthodes:

(a) Par réaction de clivage de liaisons Ge–N de dialcoylbis(diéthylamino)germanium par la benzoïne: (réaction **8**).

Les réactions sont rapides et quantitatives. Les dioxagermoles sont stables en solution à température ambiante. Cependant, seul le dioxagermole avec R = Ph a pu être isolé pur.

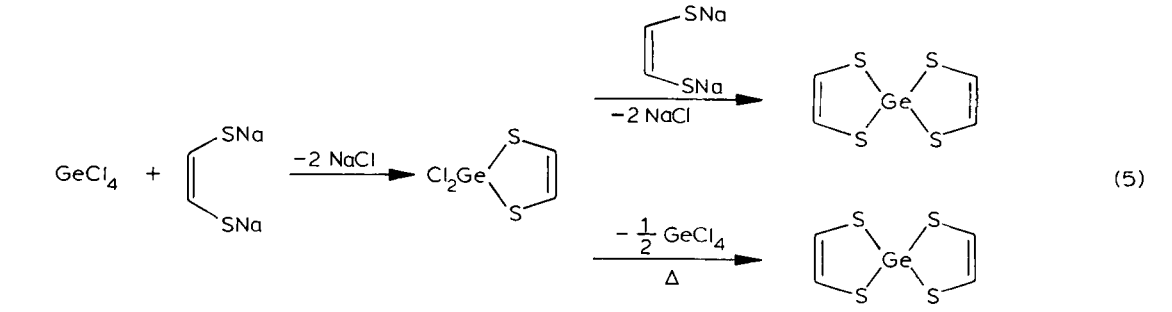
(b) Par réaction d'échange entre l'isologue stannique: le dibutyl-2,3 diphényl-4,5 dioxastannole[9] et un dichlorure germanié: (réaction **9**).

(c) A partir du *cis*-diphényl-1,2 éthylènediolate de potassium[19,20] (réaction **10**).

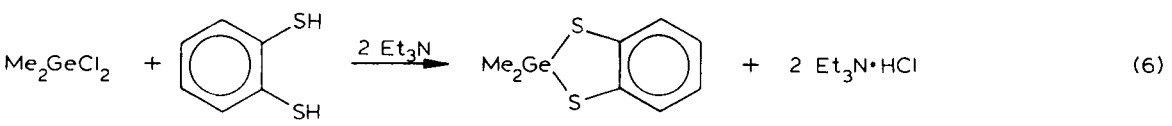
II – Stabilité

1. *Cas des dithiagermoles et des spirobidithiagermoles*

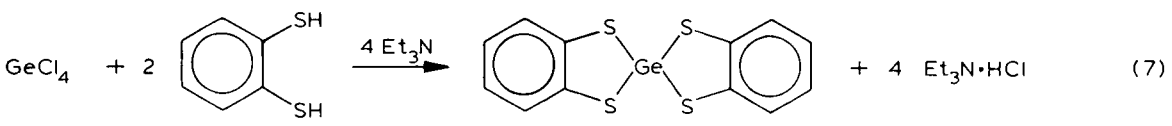
Ces dérivés sont facilement manipulables, peu sensibles à l'air. Ils ont été obtenus avec des rendements convenables après distillation ou recristallisation.



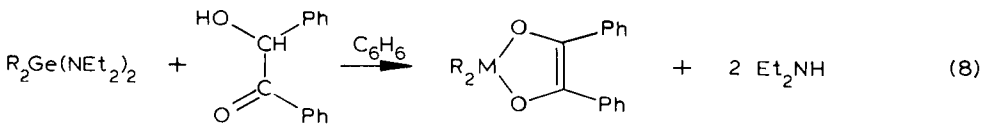
(5)



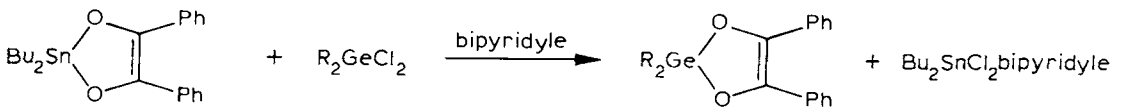
(6)



(7)

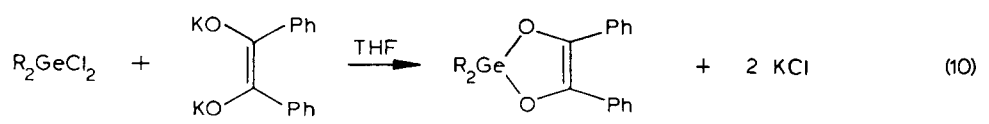


(8)



(9)

R = Et, Ph



(10)

R = Et, Ph

Une étude plus approfondie de leur stabilité thermique a montré que les dithiagermoles sont stables jusqu'à 140°C. Par contre, au-delà, ils se décomposent partiellement avec formation de dialcoylgermathione [$R_2Ge{=}S$] qui se trimérise en $(R_2GeS)_3$.

Dans les conditions expérimentales utilisées, le reste carboné n'a pu être identifié. Cependant, les résultats obtenus en spectrométrie de masse sous impact électronique à 70 eV semblent en faveur du mécanisme de décomposition du type (2 + 3): (réaction **11**).

Dans le cas des homologues dicyanés, la présence de groupements cyanés sur la chaîne carbonée semble abaisser fortement le seuil de stabilité puisque nous observons un mode de décomposition identique à 60°C.

Les spirobidithiagermoles se décomposent thermiquement vers 150°C (réaction **12**). En tube scellé, en présence de thiiranne, nous avons observé la formation de spirobidithiagermolanne déjà décrit[18,21] avec un rendement estimé en CPV de 20 à 30%: (réaction **12**).

Le mécanisme de ces réactions est vraisemblablement complexe. Néanmoins, à la lumière des réactions de la thermolyse des dithiagermoles et de leur comportement sous impact électronique, la formation transitoire de GeS_2 caractérisé par spectrométrie de masse peut être envisagée: (réaction **13**).

2. *Les dioxagermoles*

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

Nous avons observé au cours des tentatives de synthèse de ces dérivés (Eqns. **8** et **9**), que la présence d'amine dans une solution de dioxagermole (Et_2NH ou 2,2'-bipyridyle) induisait la décomposition de ces cycles en germylènes et α-dicétones: (réaction **14**).

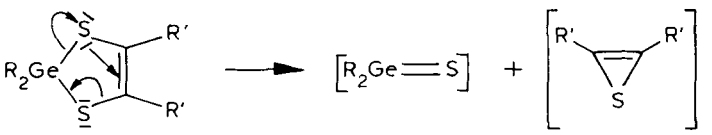
III – Réactions d'échange

Le comportement chimique de nos hétérocycles oxygénés et soufrés vis-à-vis de quelques dérivés dihalogénés a été étudié (Réaction **15** et Tableau II):

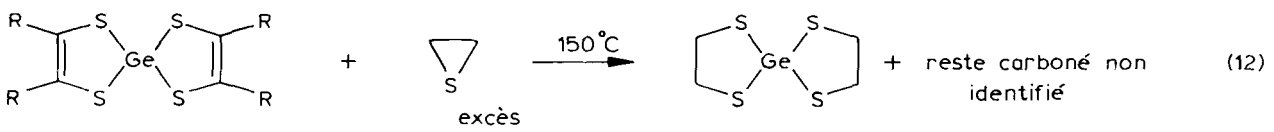
Les formes spirogermaniées isolées à partir de $GeCl_4$ ont été également obtenues par d'autres voies (Réactions **4**, **5** et **7**).

Les réactions d'échange sont généralement rapides. Cependant, avec $CSCl_2$ et $GeCl_4$, la présence de pyridine en quantité catalytique est nécessaire.

La pyridine agirait au niveau du complexe à 4 centres préalablement formé selon[18,22,23,24] par assistance nucléophile au niveau du germanium.

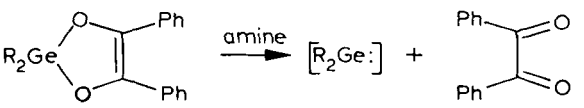


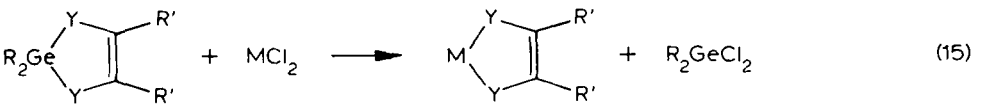
R' = H $M^{+\cdot}(Me_2GeS)$ 136, $M^{+\cdot}$ ( ) 58



R = H , $-C{\equiv}N$

$M^{+\cdot}$ (GeS_2) 138





MCl_2 = $SOCl_2$, $SCCl_2$, PCl_3 , $PhPCl_2$, $GeCl_2$dioxanne , $GeCl_4$

Y = S ; R = Me, Et , Ph ; R' = H , CN

Y = O ; R = Et , Ph ; R' = Ph

Dans le cas des réactions d'échange entre $GeCl_2 \cdot$ dioxanne et les dithiagermoles, les benzodithiagermoles, les germylènes cycliques attendus sont obtenus. Dans les deux cas, on observe également la formation d'assez faibles quantités des formes spirobidithiagermoles correspondantes: (réaction **16a**).

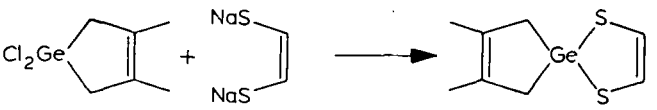
La formation de formes «spiro» a été observée par divers auteurs lors de la synthèse de stannylènes[25,26] ou de germylènes[27]. Ces auteurs évoquent à ce sujet une instabilité thermique des stannylènes ou germylènes.

Une autre hypothèse pourrait également être envisagée. En effet, au cours de notre étude (réaction **16a**), la présence de tétraméthyldichlorodigermane a été observée dans le mélange réactionnel à côté du diméthyldichlorogermanium. On pourrait admettre que le germylène abstracterait un atome de chlore des molécules Me_2GeCl_2 ou $GeCl_2$ selon le schéma 1.

Par contre, la réaction (**16b**) conduite à partir du dicyano-2,3 éthylènedithiolate de sodium, aboutit exclusivement à la formation du germylène attendu (R' = CN). Ce germylène, caractérisé en spectrométrie de masse, se présente sous forme d'une poudre rouge très sensible à l'air ambiant.

Le dithiole-1,3 germylène-2 a été caractérisé par réaction de cycloaddition avec le diméthylbutadiène[5] (réaction **17**).

Le rendement indiqué a été estimé en supposant le germylène pur. La réversibilité de cette dernière réaction qui limite le rendement, a été mise en évidence à partir du spirodithiagermole synthétisé selon:



Le didéhydro-2,2 diphényl-4,5 dioxa-1,3 germole-2 obtenu par réaction d'échange ne donne pas de réaction de cycloaddition avec le diméthylbutadiène. Ce germylène stable a été caractérisé en spectrométrie de masse sous impact électronique (M^+ 284) et chimiquement par réaction avec l'éthanedithiol: (réaction **18**).

L'hypothèse de la formation intermédiaire de germylène cyclique est probable. Nous avons en effet montré à partir d'un échantillon authentique de ce dernier germylène[28] et d'éthanedithiol, la formation de spirogermane: (réaction **19**).

Ce dérivé serait obtenu en deux étapes: par insertion du germylène dans la liaison S–H de l'éthanedithiol avec formation de **1** caractérisé en infrarouge [ν(Ge–H) 2060 cm^{-1}, ν(S–H) 2550 cm^{-1}]. Ce dérivé conduit par déshy-

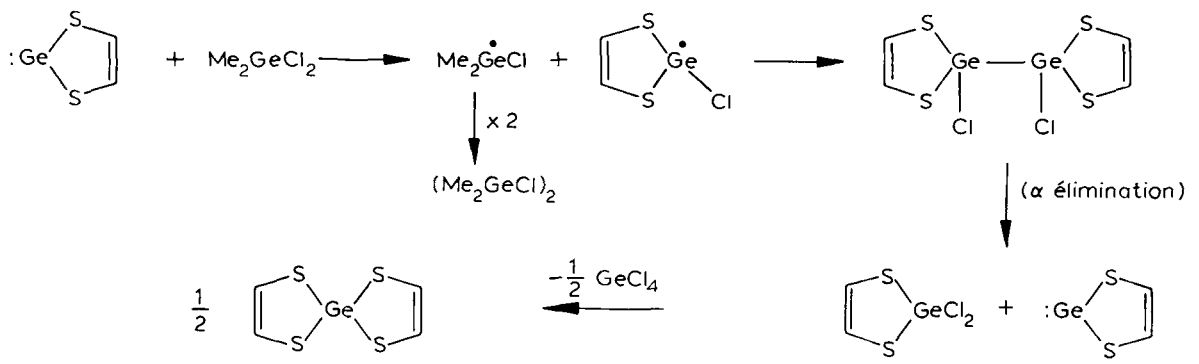
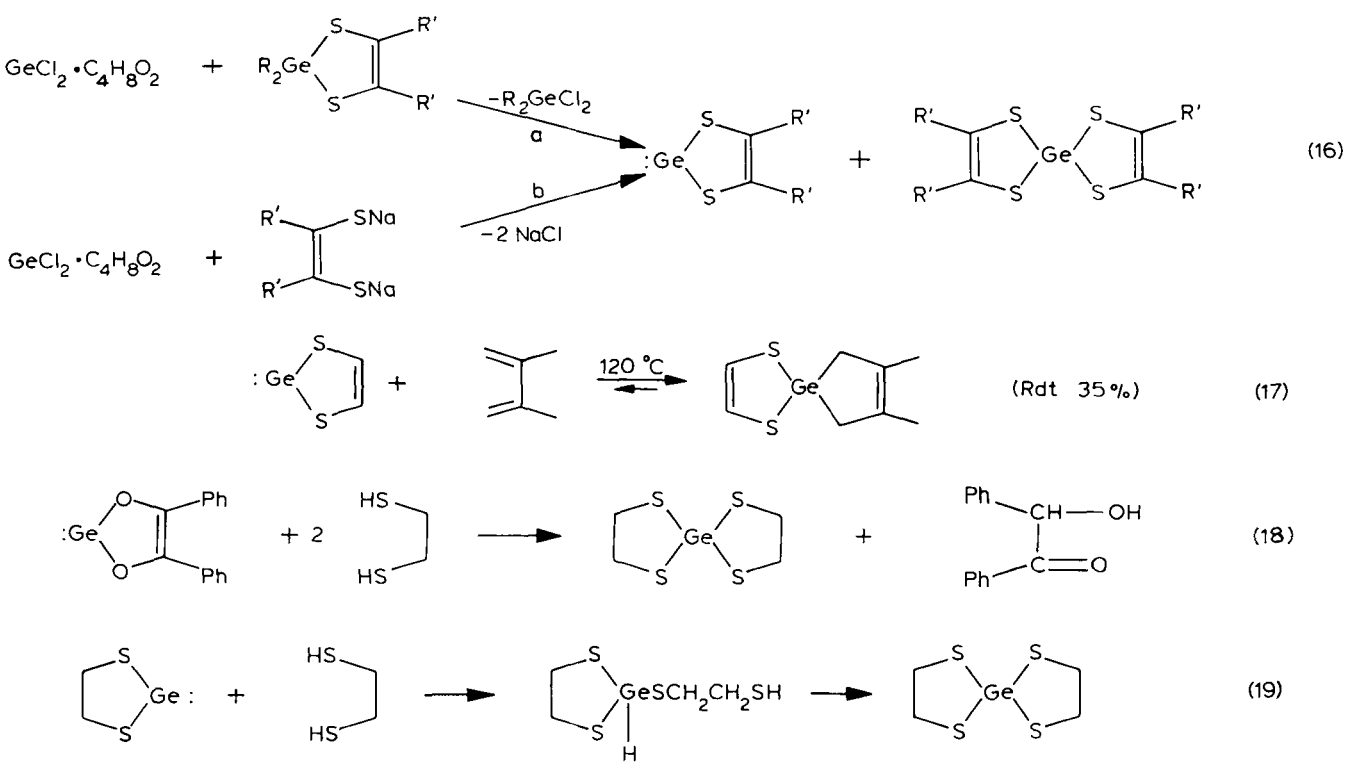


Schéma 1



1

drocondensation catalytique à 20°C sur Ni de Raney ou au reflux du benzène, au spirobidithiagermolanne. La première étape de cette réaction constitue le premier exemple d'insertion d'un germylène dans une liaison S–H.

Partie expérimentale

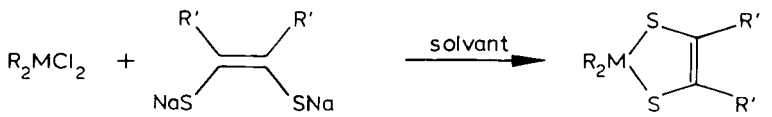
Techniques générales

Les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte. Les spectres de ^{1}H RMN ont été enregistrés sur spectromètre Varian EM 360 A (référence TMS). Les spectres de ^{31}P RMN ont été tracés sur spectromètre Bruker WP 90 (référence H_3PO_4). Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin Elmer 283 à réseaux. Les spectres de masse ont été obtenus sur spectromètre de masse Varian MAT 311 (impact électronique à 70 eV). Les points de fusion ont été déterminés avec un microscope à platine chauffante REICHERT. Les analyses élémentaires des produits nouveaux préparés au cours de ce travail ont été effectuées au service central de microanalyses CNRS (France). Les résultats obtenus diffèrent au maximum de 0,1% des résultats théoriques.

I. Synthèses de dithia-, dioxagermoles, dithiasilole et spirobidithiagermoles

Synthèse du diméthyl-2,2 dithia-1,3 germole-2. Dans un ballon à 2 voies, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, refroidi à 0°C, sont placés sous agitation magnétique 3,29 g (24,2 mmole) d'éthylènedithiolate de sodium en solution dans 12 cm^3 de méthanol anhydre. A cette solution, sont ajoutés goutte à goutte en 30 mn 4,2 g (24 mmole) de dichlorure de diméthylgermanium pur. Après 1 h sous agitation à 0°C, le mélange est réchauffe jusqu'à température ambiante et filtré. Après évaporation du méthanol, le résidu est repris avec du benzène et filtré à nouveau (élimination des traces de NaCl). Après évaporation du benzène, le résidu est recristallisé dans du pentane. On obtient 3,12 g de cristaux blancs (Rdt. 67%). F. 82°C. Caractéristiques spectroscopiques: cf. Tableau I.

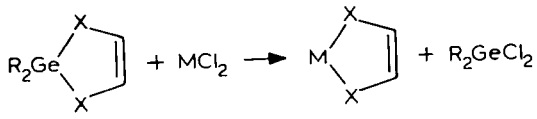
Tableau I Synthèses de dithiagermoles et silole.



Dérivé halogéné de départ	Nature de R'	Solvant de la réaction	Rdt. (%)	^{1}H RMN (C_6D_6) ou ( ) $\delta\ 10^{-6}$/TMS	IR cm^{-1} (n_D^{20})	Pic de masse M$^+$	Solvant recristallisation ou méthode de purification	Eb./°C (mmHg) (F.) (°C)
Me_2GeCl_2	H	MeOH	67	δ(CH_3) 0,58 (s) δ(CH=CH) 6,2 (s)		194	pentane	(82)
Et_2GeCl_2	H	MeOH	62	δ(C_2H_5) centré à 1,11 δ(CH=CH) 6,2 (s)	(1,5799)		dist.	87–88/0,1
$Ph(Me)GeCl_2$	H	MeOH	85	δ(CH_3) 0,83 (s) δ(CH=CH) 6,12 (s)			[b]	(46)
Ph_2GeCl_2	H	MeOH	25	δ(CH=CH) 6,17 (s) δ(C_6H_5) entre 7 et 7,8 (m)	(1,6678)		dist.	158–160/4·10^{-2}
$GeCl_4$	H	MeOH	69	δ(CH=CH) 5,93 (s)	1595	254 forme spiro	cyclohexane	(144–145)
$GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$	H	THF	70[a]	δ(CH=CH) 5,93 (s)[a]		164 254	[b]	
Me_2SiCl_2	H	THF	26	δ(CH_3) 0,42 (s) δ(CH=CH) 5,95 (s)	1600		dist.	33–34/7·10^{-2}
Me_2GeCl_2	CN	THF	90	δ(CH_3) 1,43 (s) (pyridine)		244	[b]	(dec)
Et_2GeCl_2	CN	THF	85	δ(C_2H_5) centré à 2,09 (m) (pyridine)		272	[b]	(dec)
Ph_2GeCl_2	CN	THF	45	δ(C_6H_5) entre 7,3 et 8,1 (m) (CD_3COCD_3)		368	CCl_4	(65–70°C)
$GeCl_4$	CN	THF	75		1670	354 forme spiro	[b]	(dec)
$GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$	CN	THF	80			214	[b]	(dec)

[a] A côté du dérivé attendu, le spirobidithiagermole a été obtenu. En RMN, les signaux δ(CH=CH) du spirobidithiagermoles et du didehydrodithiagermolanne sont confondus. [b] Produit purifié par lavage au pentane.

Tableau II Réactions d'échange:



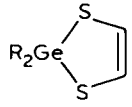
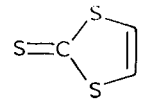
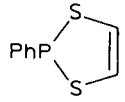
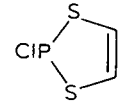
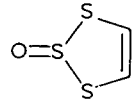
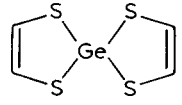
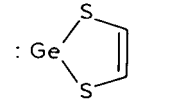
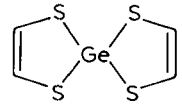
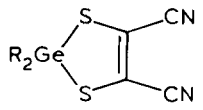
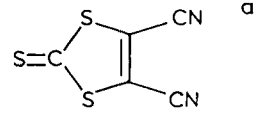
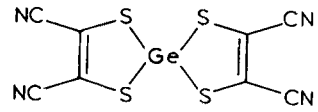
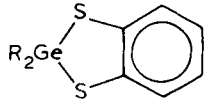
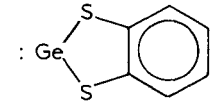
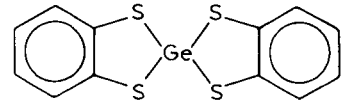
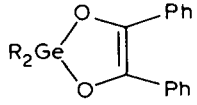
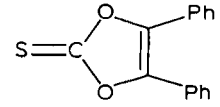
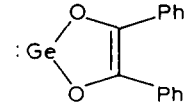
Hétérocycle germanié	Dihalogénure	Produit obtenu	Eb. °C/Torr (F.)	Pic (M^+) de masse	RMN δ 10^{-6}/TMS (solvant C_6D_6 ou ( )	Rdt. (%)	Ref.[b]
 R = Me ou Et ou Ph	$SCCl_2$	 [a]	(46–8) solide jaune		δCH=CH) 7,08 (s) ($CDCl_3$)	39	29 30
	$PhPCl_2$		100–4/0,15		$\delta^{31}P$ +45,43 δ(CH=CH) 5,98 (d) J_{PH} 2,5 Hz δ(C_6H_5) 7,17 (m)	45	
	PCl_3		65–68/1,5		$\delta^{31}P$ +168,38 ($CDCl_3$) δ(CH=CH) 6,85 (d) ($CDCl_3$) J_{PH} 5 Hz	50	31
	$O=SCl_2$		84–6/2·10^{-2}		δ(CH=CH) 6,13 (s)	40	
	$GeCl_4$	 [a]	(144–145) solide blanc	254	δ(CH=CH) 5,93 (s) ($CDCl_3$)	70	
	$GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$	 	solide rouge orangé (forme germylène)	164 254	δ(CH=CH) 5,93 (s) ($CDCl_3$) pic unique pour les deux produits		

Table II (cont.)

Hétérocycle germanié	Dihalogénure	Produit obtenu	Eb. °C/Torr (F.)	Pic (M^+) de masse	RMN δ 10^{-6}/TMS (solvant C_6D_6 ou ( )	Rdt. (%)	Ref.[b]
 R = Me ou Et	$SCCl_2$	 [a]	(112–2) solide jaune			70	30 32
	$GeCl_4$	 (a)	solide jaune (dec)			15	
 R = Me	$GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$	 	solide jaune (forme germylène)	214 354			
 R = Et , Ph	$S{=}CCl_2$		(118–120) solide blanc			55	33
	$GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$		solide orange	284		23	

[a] Réactions faites en présence d'une goutte de pyridine. [b] Références bibliographiques relatives aux produits des réactions d'échange connus.

Les dérivés indiqués dans le Tableau I ont été synthétisés selon le même protocole.

Synthèse du bis(triméthylgermylthio)-1,2 éthylène. Selon le processus expérimental précédemment décrit, 3,34 g (24,5 mmole) d'éthylènedithiolate de sodium réagissent avec 7,52 g (49 mmole) de chlorure de trimethylgermanium. On obtient après distillation 6,24 g de bis(triméthylgermylthio)-1,2 éthylène (Rdt. 78%); Eb. 145–7°C/10 mmHg; n_D^{20} 1,5565. RMN (C_6D_6) isomère *E* (29%) δ(Me) 0,37 (s); δ(CH=CH) 6,50 (s).
isomère *Z* (71%) δ(Me) 0,41 (s); δ(CH=CH) 6,30 (s).

Synthèse du benzo-4,5 diméthyl-2,2 dithia-1,3 germole-2. Dans un ballon à large col muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, sont placés 0,38 g (2,67 mmole) de 1,2-benzènedithiol en solution dans 10 cm³ de benzène anhydre et 0,55 g (5,4 mmole) de triéthylamine, sous agitation et à 0°C; on ajoute goutte à goutte 0,465 g (2,67 mmole) de diméthyldichlorogermanium. Après addition, le mélange réactionnel est porté au reflux du benzène pendant 1 h. Après filtration et évaporation du benzène sous vide et lavage du résidu avec 2 fois 2 cm³ de pentane anhydre, on isole 0,48 g de benzo-4,5 diméthyl-2,2 dithia-1,3 germole-2 cristallisé blanc; Rdt. 74%; F. 105–107°C (sublimation partielle dés 85°C). RMN (C_6D_6) δ(Me) 0,53 (s); δ(C_6H_5) entre 6,57 et 7,43 (deux massifs).

Synthèse du dibenzo-2,3–7,8 tétrathia-1,4,6,9 germa-5 spiro[4.4]nonadiène-2,7. Selon le processus expérimental précédemment décrit, 0,65 g (4,57 mmole) de 1,2-benzènedithiol réagissant avec 0,49 g (2,29 mmole) de tétrachlorure de germanium en présence de 1 g (10 mmole) de triéthylamine. On obtient 0,58 g de spirobidithiagermole; Rdt. 73%; F. 270°C.

Synthèse du tétraphényl-2,2,4,5 dioxa-1,3 germole-2. A une solution de 1 g (3,36 mmole) de bis(diéthylamino)diphénylgermanium dans 25 cm³ de THF sec, on ajoute lentement 0,713 g (3,36 mmole) de benzoïne à l'état solide. Après 1 h sous agitation à température ambiante et évaporation du THF et de la diéthylamine formée, on obtient 0,367 g (25%) de dérivé germanié attendu; F. 134°C avec décomposition. IR (KBr): ν(C=C) 1623 cm⁻¹. MS (70 eV): *m/e* M⁺ 438.

Synthèse du diéthyl-2,2 diphényl-4,5 dioxa-1,3 germole-2. 1,07 g (3,7 mmole) de l'isomère *Z* de PhC(OK)=C(OK)Ph en solution dans 30 cm³ d'éther sec sont refroidis à 0°C. On ajoute goutte à goutte 0,748 g (3,7 mmole) de diéthyldichlorogermanium solubilisé dans 5 cm³ d'éther sec. Après 2 h 30 d'agitation, le précipité formé est filtré; le filtrat est concentré sous vide. Le résidu obtenu est dissous dans le benzène et reprécipité par addition d'hexane. On obtient 0,57 g (45%) d'un solide blanc correspondant au produit attendu; F. 138°C avec décomposition. RMN ($CHCl_3$): δ(C_2H_5) 1,13 (pseudo singulet). MS (70 eV): *m/e* M⁺ 342.

Le tétraphényl-2,2,4,5 dioxa-1,3 germole a aussi été préparé selon le même protocole expérimental avec un rendement de 54%.

II. Réactions d'échange

Synthèse de didéhydro-2,2 diphényl-4,5 dioxa-1,3 germole-2. A 1,83 g (5,4 mmole) de diéthyl-2,2 diphényl-4,5 dioxa-1,3 germole-2 fraîchement préparé dissout dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne et refroidi à 0°C sont ajoutés lentement 1,088 g (4,7 mmole) de $GeCl_2$·dioxanne en solution dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne sec. Après 15 min d'agitation, on laisse revenir la solution à température ambiante. Après addition de 20 cm³ de pentane sec, un précipité orange rouille précipite. Après filtration et séchage, 0,35 g (23%) de produit sont obtenus.

Synthèse de la dithiole-1,3 thione-2. A une solution de 1,3 g (6,7 mmole) de diméthyl-2,2 dithia-1,3 germole-2 dans 20 cm³ de benzène sec, on ajoute goutte à goutte 0,776 g (6,7 mmole) de thiophosgène. La réaction a lieu après addition d'une goutte de pyridine. On évapore alors sous vide le benzène et le diméthyldichlorogermanium formé au cours de la réaction. Le résidu est recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/éther de pétrole. On obtient 0,35 g (39%) d'un solide jaune correspondant au dérivé attendu et conforme à la littérature; F. 46–48°C.
Les dérivés indiqués dans le Tableau II ont été synthétisés selon le même protocole.

Réaction du didéhydro-2,2 diphényl-4,5 dioxa-1,3 germole-2 avec l'éthanedithiol. 2 g (7,07 mmoles) du germylène cyclique et 2,66 g (28 mmoles) d'éthanedithiol en solution dans 20 cm³ de benzène anhydre sont chauffés pendant 6 h à 110°C dans un tube de Carius. Après refroidissement, une partie du benzène (≃50%) est évaporée sous vide; le mélange réactionnel est filtré, on isole 0,84 g de benzoïne. Le filtrat est concentré à nouveau. Le résidu solide obtenu est lavé deux fois au pentane. L'analyse RMN (solvant $CDCl_3$) et la chromatographie en phase vapeur montrent qu'il est composé de: 1 g (55%) de spirobidithiagermole 80%, δ(CH_2) 3,18 (s); 0,20 g de benzoïne, 20%, δ(CH) 5,92 (s), δ(OH) 4,17 (singulet large), δ(C_6H_5) entre 7,5 et 8,5 (m). Le rendement global en benzoïne est de 69% (1,04 g).

Réaction du didehydrodithia-1,3 germolanne-2 avec l'éthanedithiol dans le benzène. 2,5 g (15,2 mmoles) de germylène cyclique et 2,84 g (30,4 mmoles) d'éthanedithiol en solution dans 20 cm³ de benzène anhydre sont chauffés pendant 3 h au reflux du benzène. Après refroidissement, on recupère par filtration 0,75 g d'un solide jaune attribué au germylène polymérisé. Le filtrat est concentré sous 10 mm Hg. Le résidu jaune clair est ensuite recristallisé dans un mélange benzène/pentane (70·30) anhydre.
On obtient 2,25 g (58%) d'un solide jaune clair: le spirobidithiagermolanne. RMN ($CDCl_3$): δ(CH_2) 3,18 (s).

Réaction du dihydro-1,2 dithia-1,3 germolanne-2 avec l'éthanedithiol en présence de nickel de Raney. 3 g (18,4 mmoles) du germylène cyclique et 1,25 g (13,3 mmoles) d'éthanedithiol sont mélangés à température ambiante. Après 50 h sous agitation, l'analyse IR et RMN du mélange montrent la formation de (mercapto-2 éthylthio)-2 dithia-1,3 germolanne-2. IR (KBr): ν(Ge–H) 2060 cm⁻¹; ν(S–H) 2550 cm⁻¹. RMN ($CDCl_3$): δ(CH_2 cycle) 3,15 (s). Les signaux des autres protons n'ont pas été attribués.
L'addition de nickel de Raney par fractions successives de quelques mg conduit après une nuit sous agitation à température ambiante à 3,96 g (84%) de spirobidithiagermolanne.

Références

1. *H. Lavayssière* et *G. Dousse*, J. Organomet. Chem. **297**, C17 (1985).
2. *E. Michels* et *W. P. Neumann*, Tetrahedron Lett. **27**, 2455 (1986).
3. *P. Rivière, A. Castel, J. Satgé* et *D. Guyot*, J. Organomet. Chem. **315**, 157 (1986).
4. *J. Satgé* et *G. Dousse*, Helv. Chim. Act. **55**, 2406 (1972).
5. *P. Rivière, M. Rivière-Baudet* et *J. Satgé*, Germanium, Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2, Chap. 10, Pergamon Press, 1982.
6. *C. M. Cookson* et *G. H. Whitham*, J. Chem. Soc. Perkin I, 806 (1975).
7. *E. Hengge* et *E. Brandstätter*, Z. Naturforsch. **31B**, 694 (1976).
8. *W. Ando* et *M. Ikeno*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 655 (1979).
9. *A. G. Davies* et *J. A. A. Hawari*, J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 875 (1983).
10. *S. Sakai, M. Murata, N. Wada* et *T. Fujinami*, Bull. Chem. Soc. Jpn **56**, 1873 (1983).
11. *K. Hillner* et *W. .P. Neumann*, Tetrahedron Lett. **44**, 5347 (1986).
12. *A. F. El Farargy, H. Fobbe, R. Marx* et *W. P. Neumann*, Si, Ge, Sn and Pb Compounds **9**, 71 (1986).
13. *E. Hengge* et *B. Weinhardt*, Monatsh. Chem. **105**, 1275 (1974).
14. *W. Schroth* et *J. Peschel*, Chimia **18**, 171 (1964).
15. *G. Bähr* et *G. Schleizer*, Chem. Ber. **88**, 1771 (1955); **90**, 438 (1957).
16. *H. E. Simmons, D. C. Blomstrom* et *R. D. West*, J. Am, Chem. Soc. **84**, 4756 (1962).
17. *E. Ciganek* et *C. G. Krespan*, J. Org. Chem. **33**, 541 (1968).
18. *G. Dousse*, Thèse, Toulouse, 1977.
19. *G. Scheuing* et *A. Hensle*, Ann. Chem. **440**, 72 (1924).
20. *L. Duhamel* et *J. C. Launay*, Tetrahedron Lett. **24**, 4209 (1983).
21. *H. J. Backer* et *W. Drenth*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **70**, 559 (1951).
22. *G. Dousse, H. Lavayssière* et *J. Satgé*, J. Organomet. Chem. **88**, C35 (1975).

[23] *O. J. Scherer*, Organomet. Chem. Rev. Sect. A **3**, 281 (1968).
[24] *V. F. Mironov*, *E. S. Sobolev* et *L. M. Antipin*, Zh. Obshch. Khim. **35**, 1707 (1967).
[25] *A. Tzschach*, *M. Scheer*, *K. Jurkschat*, *A. Zschunke* et *C. Mügge*, Z. Anorg. Allg. Chem. **502**, 158 (1983).
[26] *A. Tzschach*, *K. Jurkschat* et *M. Scheer*, Z. Anorg. Allg. Chem. **507**, 196 (1983).
[27] *A. Meller* et *C. P. Gräbe*, Chem. Ber. **118**, 2020 (1985).
[28] *G. Dousse* et *J. Satgé*, Helv. Chim. Acta **60**, 1381 (1977).
[29] *L. R. Melby*, *H. D. Hartzler* et *W. A. Sheppard*, J. Org. Chem. **39**, 2456 (1974).
[30] *R. Mayer* et *B. Gebhardt*, Chem. Ber. **97**, 1298 (1964).
[31] *C. H. Chen*, *B. A. Donatelli* et *N. Zumbulyadis*, Synthesis 667 (1978)
[32] *D. Dolphin*, *W. Pegg* et *P. Wirz*, Can. J. Chem. **52**, 4078 (1974).
[33] *H. M. Fischler* et *W. Hartmann*, Chem. Ber. **105**, 2769 (1972).