

Preliminary communication

FORMATION ET CARACTERISATION DE GERMANONES $R_2Ge=O$ A PARTIR D'HETEROCYCLES GERMANIES

H. LAVAYSSIERE, J. BARRAU, G. DOUSSE, J. SATGE et M. BOUCHAUT

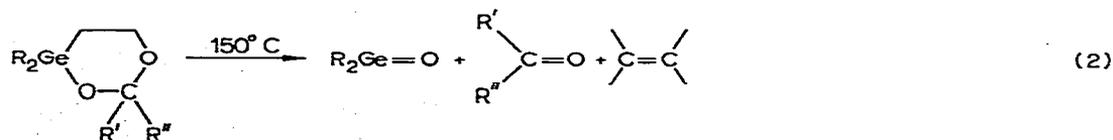
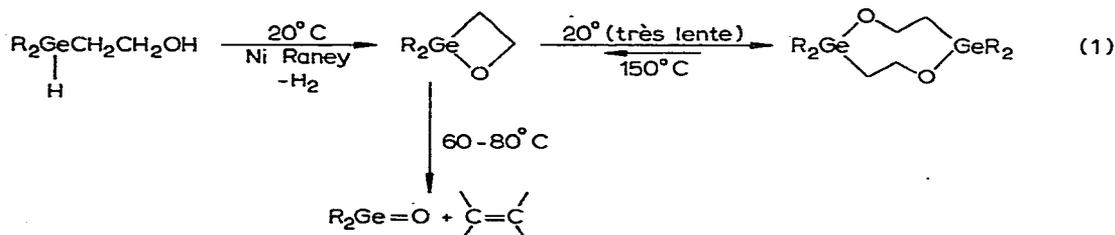
*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse
 Cedex (France)*

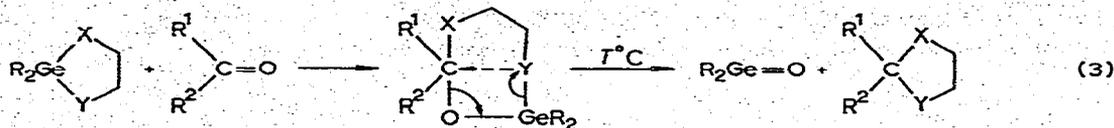
(Reçu le 11 mars 1978)

Summary

The thermolysis of germanium oxetanes and adducts of germanium-dioxolanes, oxazolidines and diazolidines with carbonyl compounds leads to transient dialkylgermanones $R_2Ge=O$ characterized by addition of alkoxy-germanes and oxagermacyclopentanes on the germanium-oxygen bond, and by insertion and ring expansion reactions with ethylene oxide, with formation of germadioxolanes.

Nos premiers travaux sur les oxétanes et dioxanes germaniés [1—3] ainsi que l'étude des adduits de dioxolanes [4], oxazolidines [5] et diazolidines [6] germaniés avec divers dérivés insaturés (dérivés carbonylés, isocyanates organiques, etc.), nous ont conduit à des modèles qui se décomposent thermiquement par β -élimination avec formation transitoire de dialcoylgermanones $R_2Ge=O$ très rapidement polymérisables en germoxanes $(R_2GeO)_n$.





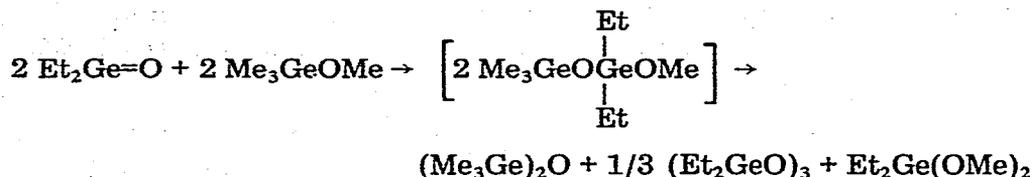
Dans le cas de la réaction 3, la stabilité des adduits dépend de la nature de X et Y d'une part et de R¹ et R² d'autre part. Le Tableau 1 résume les résultats obtenus à partir de la réaction 3 et indique les températures de décomposition observées avec formation de dialcoylgermanones.

Nous possédons ainsi différents modèles permettant de générer les germanones dans une large plage de températures (de 20 à 180°C).

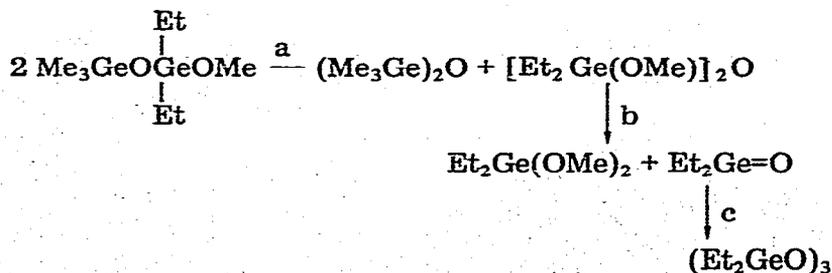
TABLEAU 1
RÉSULTATS OBTENUS À PARTIR DE LA RÉACTION 3

R ¹	R ²	X	Y	T (°C)
CH ₃	H	O	O	160
		O	NMe	20
		NMe	NMe	20
C ₆ H ₅	H	O	O	160
		O	NMe	20
		NMe	NMe	20
CH ₃	CH ₃	O	O	160
		O	NMe	20
		NMe	NMe	20
C ₆ H ₅ N=		O	O	180
		NMe	NMe	140-150

En présence d'un excès (300%) de R₃GeOMe (R = Me, Bu), les germanones générées à partir des réactions de type 1, 2 et 3 s'additionnent sur la liaison germanium-oxygène du triméthylméthoxygermanium. Le bilan de la réaction est le suivant:

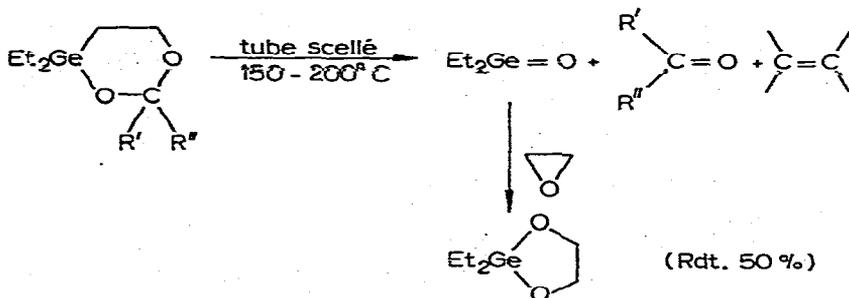


Ces résultats s'expliquent par les étapes suivantes:



Rappelons que les intermédiaires siliciés isologues $R_2Si=O$ ont été caractérisés par des réactions d'insertion du même type sur les liaisons Si—O de $Me_2Si(OMe)_2$ [8] et du diméthylsilaoxacyclohexène $Me_2SiOCH=CHCH_2CH_2$ [9].

Une preuve supplémentaire de l'existence des germanones est fournie par la réaction d'addition sur l'oxyde d'éthylène avec expansion de cycle et formation des germadioxolanes [11] correspondants.



Des réactions analogues sont également observées avec le thiirane et la *N*-méthylaziridine, elles seront exposées dans une prochaine publication. De nouvelles voies d'accès aux germanones et germathiones seront également décrites.

Bibliographie

- 1 M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C, 272 (1971) 2081.
- 2 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, J. Organometal. Chem., 30 (1971) C67.
- 3 J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 92 (1973) 321.
- 4 G. Dousse, H. Lavyssière et J. Satgé, Helv. Chim. Acta, 58 (1975) 2610.
- 5 H. Lavyssière, G. Dousse et J. Satgé, Helv. Chim. Acta, 59 (1976) 1009.
- 6 G. Dousse, H. Lavyssière et J. Satgé, Helv. Chim. Acta, 59 (1976) 2961.
- 7 G. Dousse, Thèse Toulouse, 1977.
- 8 W. Ando, M. Ikeno et A. Sekiguchi, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 6447.
- 9 P.B. Valkovich et W.P. Weber, J. organometal. Chem., 99 (1975) 231.
- 10 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, The organic compounds of germanium, Wiley—Interscience, New York, 1971.
- 11 J. Satgé et G. Dousse, Helv. Chim. Acta, 55 (1972) 2406.