

ADDITIONS DIPOLAIRES-1,3 EN SERIE GERMANIEE: ACTION DE NITRILIMINES, OXYDES DE NITRILE, ET NITRONES SUR LES GERMANONES ET GERMATHIONES

HELENE LAVAYSSIERE, JACQUES SATGE, JACQUES BARRAU, et MOUSSA TRAORE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul Sabatier,
 31077 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 10 mars 1982)

Summary

A new aspect of the reactivity of germanones and germathiones towards nitrilimines, nitriloxides and nitrones is investigated. The regioselectivity of the dipolar 1,3-cycloaddition reactions between germanones or germathiones and diphenylnitrilimine is discussed.

The structure of the adducts is determined from chemical or spectroscopic studies (^{13}C NMR, IR).

Germa-oxa- or -thia-diazolines, germaoxathiazoles and germaoxathiazolidines are obtained and the thermal stability of these adducts reported.

Résumé

Un nouvel aspect de la réactivité des germanones et des germathiones vis à vis de nitrilimines, oxydes de nitrile et de nitrones est présenté.

La régiosélectivité de ces réactions de cycloaddition dipolaires-1,3 est discutée à partir de la réaction entre des germanones ou des germathiones et la diphénylnitrilimine. La structure des adduits a été établie par recoupements chimiques ou par voie spectroscopique (études en RMN ^{13}C , IR).

Ces réactions de cycloaddition-1,3 nous ont permis d'accéder aux germa-oxa- ou -thia-diazolines, aux germa-oxathiazoles et aux germa-oxathiazolidines, dont la stabilité thermique a été étudiée.

La préparation de germanones et germathiones à partir de divers précurseurs a déjà été décrite dans notre laboratoire [1–5].

La caractérisation de "ces nouvelles fonctions organométalliques" a été entreprise à travers diverses réactions d'addition sur des entités dipolaires-1,2 comme les liaisons germanium-hétéroélément (O, S) et carbone-hétéroélément (cas des oxirannes, thiirannes, aziridines) [1–6] et sur des liaisons Sn–C activées [6].

Ces réactions de caractérisation ont mis en évidence le caractère fortement polaire des liaisons >Ge=X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$).

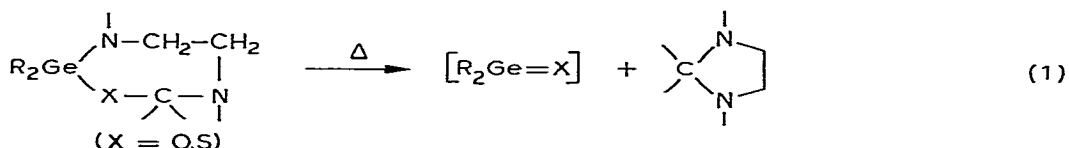
Des calculs *ab initio* utilisant des pseudopotentiels et incluant les corrélations d'électrons, entrepris sur $\text{H}_2\text{Ge=X}$, ont confirmé ces résultats expérimentaux [7].

Dans ce mémoire, nous décrivons un nouvel aspect de la réactivité des germanones et des germathiones vis à vis de dipôles-1,3: les nitrilimines, les oxydes de nitrile et les nitrones.

Quelques résultats préliminaires concernant ce travail ont été publiés dans une courte note [8].

Résultats et discussion

S'il est possible actuellement d'obtenir les germanones et germathiones par diverses méthodes [1-5], au cours de cette étude, nous utiliserons comme précurseurs de ces intermédiaires: soit des cycles à 7 chaînons renfermant quatre hétéroéléments intracycliques [1,2] (éq. 1), soit les cyclotri(ou di)germathiennes, qui par

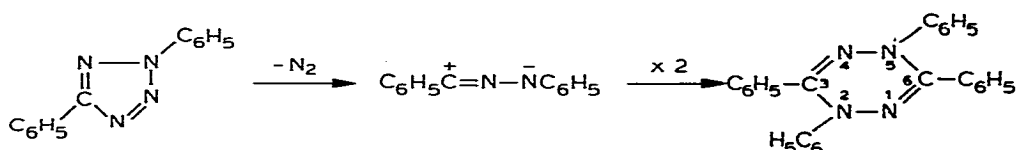


dépolymérisation thermique ou catalytique conduisent aux germathiones (éq. 2).



1. Cas des nitrilimines: la diphenylnitrilimine

La diphenylnitrilimine a été préparée par thermolyse à 160°C du 2,5-diphényltétrazole [9,10]. Cette espèce hautement réactive se dimérise en 2,3,5,6-tétraphényl 1,2,4,5-tétrazine en l'absence d'agent de piégeage.

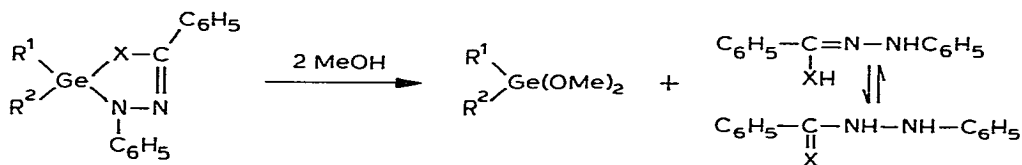


Pour réaliser nos réactions de cycloaddition, nous avons donc été amenés à chauffer en tube scellé à 160°C pendant 2 h, le précurseur d'espèces à germanium doublement lié et le 2,5-diphényltétrazole (précurseur de la diphenylnitrilimine).

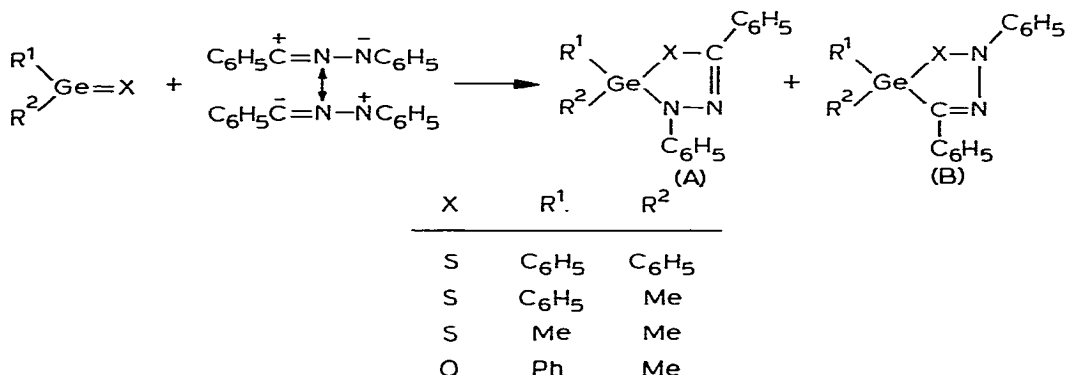
La réaction de cycloaddition peut conduire aux deux adduits A et B (vide infra).

Nous avons en fait observé une réaction régiosélective avec obtention de l'isomère A, comme cela a été observé en série carbonée [13]. L'étude chimique et physico-chimique de ces adduits va nous permettre de confirmer l'orientation de ces réactions de cycloadditions-1,3.

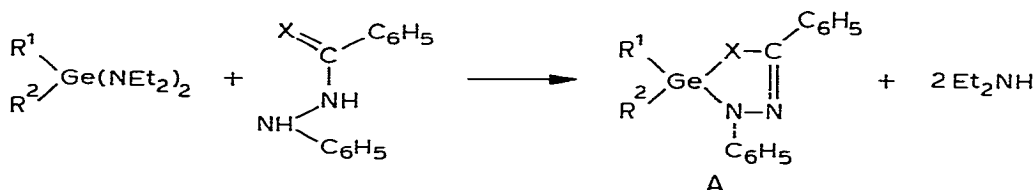
La méthanolyse des germa- (thia- ou oxa-)diazolines obtenues conduit aux dialcoyldiméthoxygermanium et *N*-phényl(thio- ou oxo-)benzhydrazide.



Nous avons d'autre part préparé les hétérocycles cités dans le tableau ci-dessous



par réaction de transamination à partir des bis(dialcoylamino)dialcoylgermanium et la *N*²-phényl(thio- ou oxo-)benzhydrazone synthétisée suivant les réf. 14 à 16.



Cette méthode de recouplement chimique est un argument en faveur de l'isomère A.

Des considérations thermodynamiques au niveau des énergies des liaisons impliquées dans la réaction suggèrent que l'isomère A est le produit thermodynamique de la réaction. La formation du produit thermodynamique est également observée en série carbonée (benzaldéhyde) [11, 12, 17, 18].

Cependant la grande disparité des valeurs d'énergies des liaisons Ge-N et Ge-C relevées dans la littérature vient atténuer cet argument. Les valeurs de Ge-C s'échelonnent de -59 à -76 kcal/mol suivant les composés [19-21] et pour Ge-N de -59.8 à -70.1 kcal/mol [22].

En prenant les valeurs extrêmes, la forme A paraît stabilisée d'une valeur de l'ordre de 29 à 40 kcal/mol selon X.

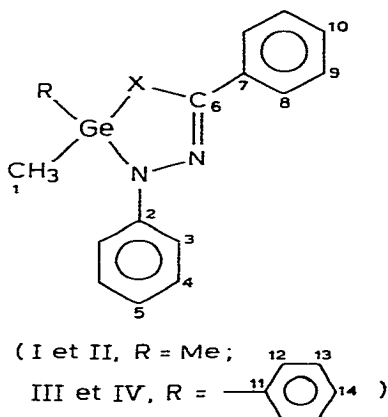
Les données spectroscopiques IR et de RMN du ¹³C, nous ont apporté de nouveaux arguments concernant la régiosélectivité de cette réaction.

L'étude IR a montré la présence d'absorption C=N vers 1530 cm⁻¹ pour les dérivés soufrés et à 1640 cm⁻¹ pour les dérivés oxygénés. Ces absorptions concordent avec celles observées dans le cas des dérivés isologues carbonés [18].

La spectroscopie du ¹³C a apporté un argument décisif en faveur de l'isomère A

TABLEAU I

SPECTRES EN ^{13}C D'OXADIAZOLINES ET THIADIAZOLINES GERMANIÉES RÉALISÉS DANS CDCl_3 (Réf. TMS spectromètre de RMN CAMECA à 62.86 MHz)



No.	X	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(11) ^a
I	O	3.08	147.29	113.19	129.18	118.38	152.97	131.20	—
II	S	6.35	147.73	114.74	129.50	119.79	138.97	135.90	—
III	S	1.62	147.68	115.18	129.30	119.89	138.7	136.17	135.93
IV	O	1.33	147.11	113.68	—	118.53	152.9	—	—

^a C(11) carbone quaternaire du noyau phényle porté par le germanium.

en montrant nettement que le carbone quaternaire intracyclique C(6) présentait l'environnement $-\text{X}-\text{C}=\text{N}-$.

Parmi les déplacements chimiques d'un grand nombre de carbones de cette molécule regroupés dans le Tableau 1, nous pouvons discuter la position de certains d'entre eux, en particulier celle des carbones quaternaires C(7), C(6), C(2) et C(1).

Les carbones C(6) et C(7), dans la structure proposée, se trouvent respectivement en position α et β de l'hétéroatome (O ou S). Ils subiront donc les effets anisotropiques caractéristiques de ces hétéroatomes, comme cela a été observé dans le cas des benzoxazoles, benzothiazoles, furanne et thiophène [23].

C'est ainsi que nous observons un déplacement chimique du C(6) situé en α de l'hétéroatome de 152.9 ppm pour les oxadiazolines, à 138 ppm pour les thiadiazolines. Par contre le carbone C(7), placé en β par rapport à l'hétéroatome, subit un déblindage de 130 ppm pour le dérivé oxygéné à 136 ppm pour le dérivé soufré.

Au niveau du méthyle (C(1)) porté par le germanium, nous notons l'effet de blindage du noyau phényle sur le germanium, comme cela a été observé en série siliciée et germaniée [24].

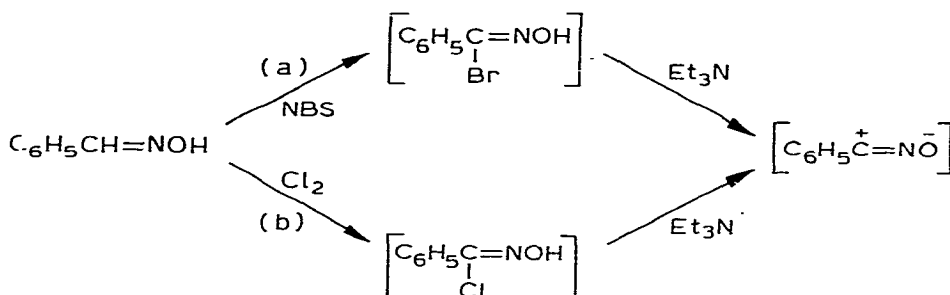
Les attributions des déplacements chimiques des carbones C(2) à C(5) du noyau phényle porté par l'azote ont été faites par analogie avec ceux de la phénylhydrazine et des dérivés de l'aniline diversement substitués [23].

L'attribution des positions des carbones C(8) à C(14) dont les valeurs de déplacements chimiques sont voisines n'a pu être faite.

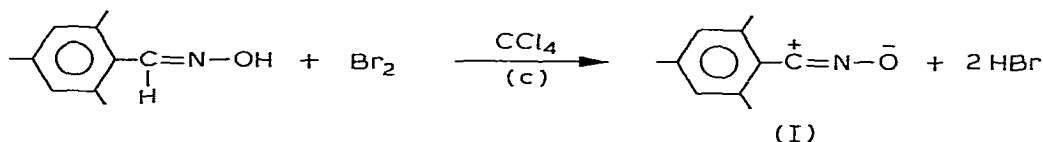
2. Cas des oxydes de nitrile

Les oxydes de nitrile donnent aussi des réactions de cycloaddition-1,3 avec les germathiones $[R_2Ge=S]$.

Ces réactions ont été réalisées à partir de deux oxydes de nitrile: l'oxyde de benzonitrile: $C_6H_5\overset{+}{C}=N\overset{-}{O}$, instable, peut être préparé "in situ" selon deux méthodes différentes [25-27]. En l'absence d'agent de piégeage, il se dimérise en *N*-oxyde de



furazanne [26]. L'oxyde de triméthyl-2,4,6-phénylnitrile (mésitylnitriloxyle, I) stabilisé par encombrement stérique, est synthétisé à partir du mésitylbenzaldoxime, suivant les réf. 28 et 29.



Nous avons montré dans le cas des nitrilimines une parfaite analogie dans le comportement de ces dipôles vis à vis des germanones ou germathiones et des aldéhydes ou thiocétone.

Les oxydes de nitrile se présentent, comme les nitrilimines, sous diverses formes mésomères. Leurs réactions de cycloaddition-1,3 en série carbonée conduisent aussi aux produits thermodynamiques [26,30].

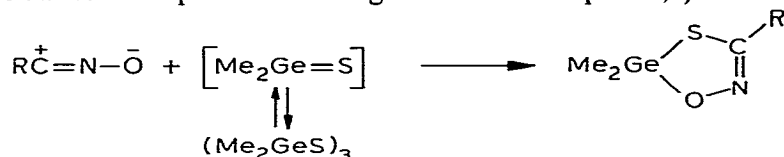
Si l'analogie est vérifiée, nous sommes donc en mesure d'attendre une réaction de cycloaddition-1,3 avec les germathiones, qui conduira aux germa-2 oxathiazoles-1,3,5.

Quel que soit l'oxyde de nitrile employé, les réactions de cycloaddition ont lieu à température ambiante, et conduisent dans tous les cas aux germa-2 oxathiazoles-1,3,5 attendus. Dans le cas du diméthyl-2,2 mésityl-4 germa-2 oxathiazole-1,3,5, la spectroscopie du ^{13}C confirme ces résultats: $\delta(S-\overset{+}{C}=N)$ 144.94 ppm (solvant DMSO- d_6), réf.TMS.

Pour toutes les réactions de cycloaddition réalisées suivant la méthode (b), nous nous sommes assurés que, dans les mêmes conditions expérimentales, le chlorure d'acide benzhydroxamique $C_6H_5\overset{+}{C}(Cl)=NOH$, précurseur d'oxyde de benzonitrile était sans action sur la liaison $\sigma \rightarrow Ge-S$ des cyclotrigermathianes et du triméthylméthylthiogermanium.

La différence dans les vitesses de réaction de cycloaddition par la méthode (a) ou (b) ne dépend que de la vitesse de formation de l'oxyde de benzonitrile. Il est en effet connu qu'une réaction de débromhydratation (méthode a) est plus rapide qu'une réaction de déchlorhydratation (méthode b).

Ces réactions de cycloaddition n'ont pu être étendues aux germanones (incompatibilité des conditions expérimentales, température, vitesses de réaction et réactions secondaires entre précurseurs de germanones et dipôle-1,3).

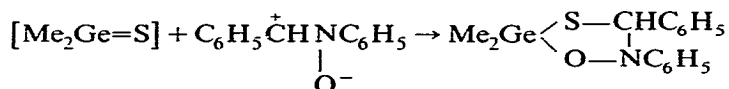


R	Méthode de synthèse de RC ⁺ =N- $\bar{\text{O}}$	Rdt. (%)	Temps de réaction (h)	Germa-2 oxathiazole-1,3,5
C ₆ H ₅	a	80	1	
C ₆ H ₅	b	80	12	
	c	70	12	

3. Action des nitrones

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'action des nitrones telles que la *C,N*-diphénylnitrone ou la *C*-phényl *N*-*t*-butylnitrone vis à vis du dipolarophile [Me₂Ge=S] préparé suivant l'éq. 2.

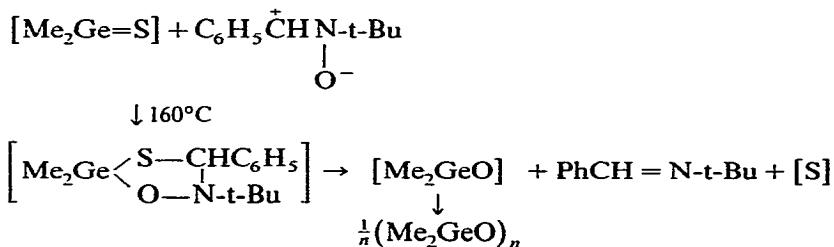
Ces réactions effectuées en tube scellé à 160°C pendant 2 h ont conduit aux germaoxathiazolidines attendues.



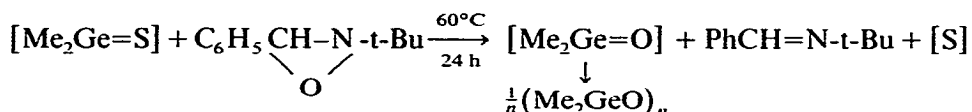
La diméthyl-2,2 diphenyl-4,5 germa-2 oxathiazolidine-1,3,5 caractérisée par RMN ($\delta(\text{CH})$ intracyclique à 3.90 ppm dans C₆D₆), dans le milieu réactionnel n'a cependant pas pu être isolée par distillation; seuls ses produits de thermolyse (Me₂GeO)_n, PhCH=NPh et S₈ sont obtenus.

La même réaction tentée à partir de (Et₂GeS)₃ a conduit aux mêmes résultats.

Dans le cas de la *C*-phényl *N*-*t*-butylnitrone, la diméthyl-2,2 phényl-4 *t*-butyl-5 oxathiazolidine-1,3,5 paraît particulièrement instable. C'est ainsi que seuls ont été caractérisés les produits de thermolyse.



Parallèlement, un essai de synthèse de cette même oxathiazolidine germaniée par action de la diméthylgermathione (préparée selon l'éq. 2) sur la *t*-butyl-2 phényl-3 oxaziridine préparée selon la réf 38 en présence de triéthylamine et à une température plus basse (60°C), a conduit à ces mêmes produits de décomposition.

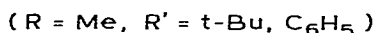
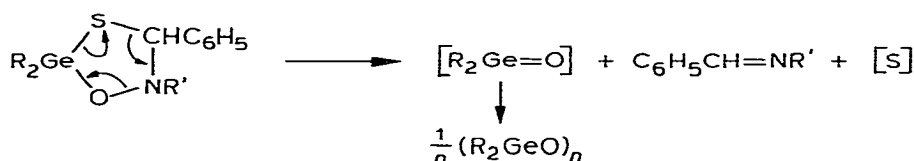


Nous avons contrôlé par ailleurs que l'oxaziridine, en présence de triéthylamine, dans les mêmes conditions expérimentales, ne donnait lieu à aucune réaction de polymérisation, de formation d'imine ou d'isomérisation en nitron.

Le même type de réaction de recouplement n'a pu être fait dans le cas de la *C,N*-diphénylnitron, l'oxaziridine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ n'étant pas stable à température ordinaire [31].

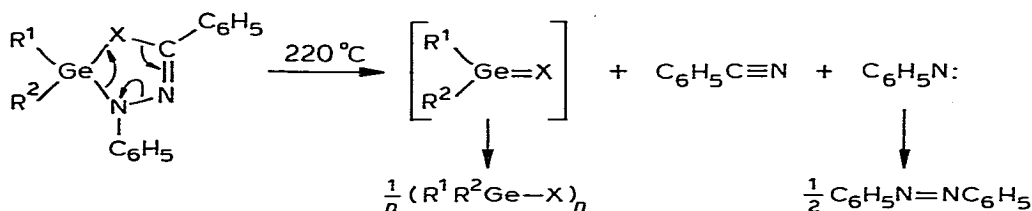
Bien que les oxathiazolidines n'aient pu être isolées et par conséquent leur structure parfaitement déterminée, nous pouvons dire, en considérant leurs produits de décomposition, que la régiosélectivité de cette réaction a été la même que celle observée dans le cas des autres dipôles-1,3, le germanium venant se fixer sur l'hétéroélément du dipôle-1,3.

D'une manière générale, les oxathiazolidines germaniées se décomposent selon un processus du type $[5 \rightarrow 2 + 2 + 1]$



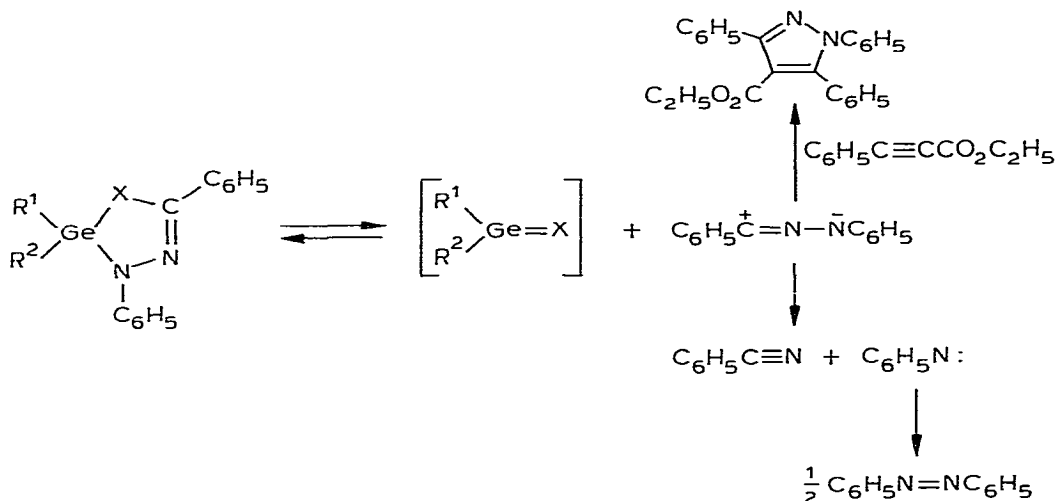
Un tel processus a été signalé dans la littérature: (1) Dans le cas des 1,3-dioxolannes [32] où on observe le départ du C(2) sous la forme carbonyle $>\text{C}=\text{O}$; et (2) de même à partir des produits de cycloaddition-1,3 du CS_2 sur la *C,N*-diphénylnitron [33].

Dans le cas des cycloadduits de germanones ou germathiones avec la diphénylnitrilimine, un même processus concerté de cycloélimination sous effet thermique du type $[5 \rightarrow 2 + 2 + 1]$ est observé pour les oxa- ou thiadiazolines germaniées formées.

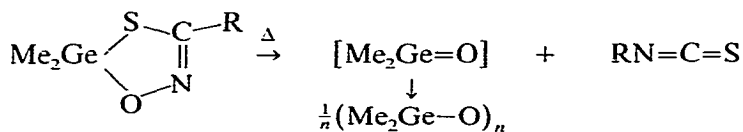


Cependant, le benzonitrile et l'azobenzène peuvent également provenir d'une décomposition thermique de la diphénylnitrilimine [11,12].

La formation de la diphénylnitrilimine caractérisée par cycloaddition sur le phénylacétylénecarboxylate d'éthyle (rdt. 15%) semble indiquer une cycloréversion partielle de la réaction de cycloaddition germathione-diphénylnitrilimine.



Quant aux oxathiazoles dérivés de la réaction de cycloaddition d'oxydes de nitrile sur la diméthylgermathione, ils subissent une décomposition du type [5 → 3 + 2] dans un intervalle de température de 120–160°C pour former des isothiocyanates et la germanone analogue de la germathione de départ:



(R = C₆H₅, mésityle)

Le même type de décomposition a été observé en série carbonée [11,12,30].

De l'ensemble de nos résultats, il apparaît que les meilleurs rendements sont obtenus avec les oxydes de nitrile. Ceci peut s'expliquer par les différences de méthode de synthèse de ces dipôles: les nitrilimines générées à 160°C, réagissent avec le dipolarophile mais peuvent aussi se dimériser. Par contre, les conditions opératoires modérées utilisées dans le cas d'oxydes de nitrile (température ambiante), associées à la possibilité qu'ont les furazanes *N*-oxydes de se dépolymériser en oxyde de nitrile [34] expliquent les rendements quantitatifs en dérivés de cycloaddition.

Nos observations ne concordent pas, dans ce domaine, avec l'échelle de réactivité proposée par Houk et al. [13,35], à savoir nitrilimine > oxydes de nitrile > nitrones. A l'évidence, le comportement de ces dipôles-1,3 dépend surtout des conditions expérimentales.

Au niveau des dipolarophiles, les germanones et les germathiones se montrent plus réactives que leurs isologues carbonés. Nous avons observé une bonne réactivité de ces dipolarophiles germaniés en série alkylée alors que seules les cétones ou

aldéhydes aromatiques réagissent. Ceci pourrait provenir de la polarité intrinsèque importante des doubles liaisons $\text{Ge}=\text{X}$, alors qu'en série carbonée, la conjugaison est nécessaire pour exalter la polarisabilité des liaisons $>\text{C}=\text{X}$.

De même, la présence d'un substituant phényle sur le métal augmente par conjugaison la polarisabilité de la liaison $\text{Ge}=\text{X}$ et favorise la réaction de cycloaddition.

Ces observations vont dans le sens de ce qui a été observé en série carbonée [13], à savoir que les effets coulombiens (influence dipôle-dipôle) augmentent notablement la vitesse des réactions de cycloaddition sans affecter la régiosélectivité.

1. Partie expérimentale

I. Action de la diphenylnitrilimine sur les germathiones ou les germanones

1. Sur la méthyl-phénylgermanone $\text{MePhGe}=\text{O}$

Dans un tube, sont mélangés 0.539 g (2.16 mmol) de triméthyl-1,2,3 phényl-2 germa-2 diazolidine-1,3 avec 0.256 g (2.16 mmol) de phénylisocyanate. La réaction est exothermique. Après refroidissement du milieu réactionnel, on ajoute 0.521 g (2.35 mmol) de diphenyl-2,5 tétrazole [9,10].

Le tube scellé est chauffé pendant 2 h à 160°C. La distillation fractionnée du mélange réactionnel conduit à 0.21 g (Rdt. 24%) de méthyl-2 triphényl-2,3,5 oxa-1 germa-2 diazoline-3,4. Eb. 190–195°C/0.02 mmHg, F. 168°C. RMN (CDCl_3) ^1H : $\delta(\text{MeGe})$ 0.65 (s) ppm. ^{13}C : $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{N})$ 152.9 ppm. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1640 cm^{-1} .

Méthanolyse. Dans un ballon muni d'une agitation, on introduit 0.435 g (1.16 mmol) de méthyl-2 triphényl-2,4,5 oxa-1 germa-2 diazoline-3,4 et 3 cm^3 de méthanol. Le mélange est chauffé 3 h au reflux du méthanol. Au bout de ce temps, le diméthoxyphényl-méthylgermanium sera caractérisé par chromatographie en phase vapeur et la N^2 -phényloxabenzhydrazide récupérée après recristallisation dans le benzène (F.168°C).

2. Sur la diméthylgermathione $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{S}$

(a) *Synthétisée suivant l'éq. 1.* Dans un tube sont mélangés 0.258 g (1.367 mmol) de tétraméthyl-1,2,2,3 germa-2 diazolidine-1,3 et 0.184 g (1.37 mmol) de phényl-isothiocyanate. La réaction est exothermique. Après refroidissement, on ajoute au mélange 0.306 g (1.378 mmol) de diphenyl-2,5 tétrazole [9,10]. Le tube scellé est placé à l'étuve à 160°C pendant 2 h.

La distillation du mélange réactionnel conduit à 0.13 g (Rdt.28%) de diméthyl-2,2 diphenyl-3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4. Eb. 179–180°C/0.04 mmHg.

(b) *synthétisée suivant l'éq. 2.* En tube scellé, sont chauffés pendant 2 h à 160°C, 0.548 g (4.07 mmol) d'hexaméthylcyclotrigermathienne avec 0.93 g (4.18 mmol) de diphenyl-2,5 tétrazole [9, 10].

Après distillation du mélange réactionnel, 0.67 g (Rdt.50%) de diméthyl-2,2 diphenyl-3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4 est obtenu. Eb. 180°C/0.04 mmHg. RMN (C_6D_6) ^1H : $\delta(\text{MeGe})$ 0.53 (s) ppm. ^{13}C : $\delta(\text{S}-\text{C}=\text{N})$ 138.97 ppm. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1528 cm^{-1} .

3. Sur la méthyl-phénylgermathione $\text{MePhGe}=\text{S}$

(a) *Synthétisée suivant l'éq. 2.* En tube scellé et pendant 2 h à 160°C, on chauffe

un mélange de 0.248 g (1.26 mmol) de triméthyl-2,4,6 triphényl-2,4,6 cyclotrigermathianne avec 0.283 g (1.27 mmol) de diphényl-2,5 tétrazole [9.10].

Après distillation fractionnée du mélange réactionnel, 0.345 g (Rdt.70%) de méthyl-2 triphényl-2,3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4 est obtenu. Eb. 210–215°C/0.03 mmHg. RMN (C_6D_6) 1H : $\delta(Me-Ge)$ 0.77 (s) ppm. ^{13}C : $\delta(S-C=N)$ 138.70 ppm. IR (film mince) $\nu(C=N)$ 1530 cm^{-1} .

(b) *Synthétisée suivant l'éq. 1.* Dans un tube sec purgé avec de l'argon, sont mélangés 0.307 g (1.22 mmol) de triméthyl-1,2,3 phényl-2 germa-2 diazolidine-1,3 et 0.165 g (1.22 mmol) de phénylisothiocyanate. La réaction est exothermique. Après refroidissement, 0.290 g (1.30 mmol) de diphényl-2,5 tétrazole [9.10] sont ajoutés au mélange. Le tube scellé, est placé 2 h à 160°C.

Après distillation, nous avons obtenu 0.29 g (Rdt. 60%) de méthyl-2 triphényl-2,3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4 attendue. Eb. 210–215°C/0.03 mmHg. Analyse: Trouvé: C, 60.65; H, 4.69; N, 6.50; S, 8.00. $C_{20}H_{18}N_2SGe$ calc.: C, 61.44; H, 4.61; N, 7.16; S, 8.19%.

Méthanolyse. Dans le cas de la méthanolyse du méthyl-2 triphényl-2,3,5 thia-1 germa-2 diazoline-3,4, nous avons caractérisé le phényl-méthyl-diméthoxy-germanium par chromatographie en phase vapeur à partir d'un échantillon de référence et la N^2 -phénylthiabenzhydrazide par son point de fusion (F. 87°C).

4. Sur la diphénylgermathione $Ph_2Ge=S$

(a) *Synthétisée suivant l'éq. 2.* En tube scellé pendant 2 h, un mélange de 2.3 g (8.90 mmol) de tétraphényldigermathianne et de 1.98 g (8.90 mmol) de diphényl-2,5 tétrazole [9.10] est chauffé à 160°C.

La distillation du mélange réactionnel conduit à 1.46 g (Rdt. 72%) de tétraphényl-2,2,3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4. Eb. 250–253°C/0.03 mmHg. RMN ^{13}C : $\delta(S-C=N)$ 138.14 ppm. IR (film mince): $\nu(C=N)$ 1535 cm^{-1} .

(b) *Synthétisée suivant l'éq. 1.* En tube scellé, pendant 2 h à 160°C, on chauffe un mélange de 1.534 g (4.90 mmol) de diméthyl-1,3 diphényl-2,2 germa-2,2 diazolidine-1,3, 0.662 g (5.56 mmol) de phénylisothiocyanate et 1.12 g (5.04 mmol) de diphényl-2,5 tétrazole [9.10]. Le mélange prend une couleur brune foncée. La distillation conduit à 1.33 g (Rdt.60%) de tétraphényl-2,2,3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4. Eb. 250–253°C/0.03 mmHg. Analyse: Trouvé: C, 66.98; H, 4.92; N, 6.25; S, 6.89. $C_{25}H_{20}N_2SGe$ calc.: C 66.28; H, 4.42; N, 6.19; S, 7.07%.

5. Stabilité thermique des germa-oxa- ou -thiadiazolines obtenues par action de la diphénylnitrilimine sur les germathiones ou germanones

A 160°C, température à laquelle est générée la diphénylnitrilimine à partir du diphényl-2,5 tétrazole [9.10] les germa-(thia- ou oxa-) diazolines ne subissent aucune décomposition.

A 220°C en tube scellé pendant 12 h, on observe une thermolyse des germa- (thia- ou oxa-)diazolines avec formation de cyclogermathianne ou germoxanne, de benzonitrile et d'azobenzène, caractérisés par CPV à partir de produits authentiques. En présence de phénylacétylène carboxylate d'éthyle en excès (50%), on observe en outre dans les mêmes conditions la formation de 1,3,5-triphénylpyrazole 4-carboxylate d'éthyle (Rdt.15%) identifié à un échantillon authentique préparé selon la réf. 17.

6. Synthèse de germa-thia- ou -oxadiazolines par action du N^2 -phényl oxo- ou thiobenzhydrazide sur les amines germaniées correspondantes

(a) *Diméthyl-2,2 diphényl-3,5 germa-2 oxa-1 diazoline-3,4.* Dans un ballon à 2 voies, surmonté d'un réfrigérant, est placé sous atmosphère inerte, 0.582 g (2.36 mmol) de bis(diéthylamino)diméthylgermanium en solution dans 4 cm³ de benzène sec. 0.5 g (2.35 mmol) de N^2 -phényloxobenzhydrazide [16] est ajoutée lentement. Pendant la durée de l'addition, une vigoureuse agitation est maintenue.

Après 3 h d'agitation à température ambiante, nous constatons par chromatographie en phase gazeuse, la disparition de l'amine germaniée de départ. Après concentration du solvant et distillation du résidu, 0.44 g (Rdt. 59%) de germaoxadiazoline est obtenu. Eb. 175°C/0.06 mmHg. RMN (CDCl₃) ¹H: δ (MeGe) 1.00 (s) ppm. ¹³C (Cf. partie théorique).

(b) *Diméthyl-2,2 diphényl-3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4.* A 0.54 g (2.18 mmol) de bis(diéthylamino)diméthyl-germanium en solution dans 2 cm³ de benzène sec. sont ajoutés 0.5 g (2.18 mmol) de N^2 -phénylthiobenzhydrazide [14,15] en solution dans la benzène.

Après 2 h d'agitation à température ambiante, on observe en chromatographie en phase gazeuse, la disparition complète de l'amine germaniée de départ. Après distillation sous 10 mmHg du benzène et de la diéthylamine formée en cours de réaction, le résidu est distillé.

On obtient 0.52 g (Rdt. 72%) de germathiadiazoline attendue identique au dérivé obtenu par cycloaddition de Me₂Ge=S sur la diphénylnitrilimine. Eb. 180°C/0.04 mmHg.

(c) *Méthyl-2 triphényl-2,3,5 germa-2 oxa-1 diazoline-3,4.* A 0.803 g (2.60 mmol) de bis(diéthylamino)méthylphényl-germanium en solution dans 3 cm³ de benzène sec. placé dans un ballon à 2 voies surmonté d'un réfrigérant, on ajoute lentement et sous agitation, 0.544 g (2.56 mmol) de N^2 -phényloxobenzhydrazide [16]. Le benzhydrazide étant peu soluble dans le benzène, il précipite dans le milieu réactionnel. On observe sa disparition avec le temps. La solution homogène prend une couleur jaune.

Après 3 h d'agitation à température ambiante, une chromatographie en phase vapeur du mélange montre la disparition de l'amine germaniée.

Après élimination sous vide du benzène et de la diéthylamine, la distillation fractionnée du résidu conduit à 0.51 g (Rdt. 52%) de germaoxa-diazoline identique au dérivé de cycloaddition de PhMeGe=O avec la diphénylnitrilimine. Eb. 190–195°C/0.02 mmHg F. 168°C.

(d) *Méthyl-2 triphényl-2,3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4.* A 1.35 g (4.37 mmol) de bis(diéthylamino)méthylphényl-germanium dissous dans 2 cm³ de benzène anhydre, sont ajoutés lentement 1 g (4.38 mmol) N^2 -phénylthiobenzhydrazide [14,15] dissous dans 10 cm³ de benzène sec.

Après 2 h d'agitation à température ambiante, la chromatographie en phase vapeur montre la disparition complète de l'amine germaniée.

Le benzène et la diéthylamine sont distillés sous 10 mmHg et cette dernière dosée au moyen d'une solution normale d'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine.

Le résidu distillé sous vide conduit à 1.44 g (Rdt. 85%) de germathiadiazoline attendue identique au dérivé de cycloaddition correspondant. (Cf. I,3,a et b, part. exp.). Eb. 220°C/0.03 mmHg. Détermination de la masse moléculaire par cryométrie dans le benzène: masse moléculaire: trouvée 412, calc. 391.

(e) *Tétraphényl-2,2,3,5 germa-2 thia-1 diazoline-3,4.* A 0.812 g (2.19 mmol) de

bis(diéthylamino)diphényl-germanium dissous dans 2 cm³ de benzène sec, sont ajoutés lentement 0.5 g (2.19 mmol) de *N*²-phénylthiobenzhydrazide [14,15] dissous dans 8 cm³ de benzène sec. La réaction est immédiate. Le benzène ainsi que la diéthylamine formée sont distillés sous 10 mmHg. Le résidu est ensuite distillé et conduit à 0.783 g (Rdt. 79%) de germa-thiadiazoline attendue identique au dérivé de cycloaddition. (Cf. I.4.a, part. exp.). Eb. 250–253°C/0.03 mmHg.

II. Action des oxydes de nitrile sur les germathiones

1. Action de l'oxyde de benzonitrile sur Me₂Ge=S

(a) A partir de l'oxyde de benzonitrile préparé selon la réf. 27. A une solution dans le DMF de 0.099 g (0.637 mmol) (excès 10%) de chlorure d'acide benzhydroxamique [27] et de 0.072 g (0.534 mmol) d'hexaméthylcyclotrigermathienne sont ajoutés goutte à goutte (en 20 min) 0.077 g (0.762 mmol) de triéthylamine. Après 30 min d'agitation à température ambiante, la réaction n'est pas terminée (Rdt. ≈ 28%). On maintient l'agitation 10 h de plus. Après concentration du solvant, on obtient le diméthyl-2,2 phényl-4 germa-2 oxathiazole-1,3,5 avec un rendement de 78% déterminé par RMN.

(b) A partir de l'oxyde de benzonitrile préparé selon les réf. 25 et 26. Dans un ballon de 100 cm³ à 2 voies surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule à brome, sont mélangés 0.605 g (5 mmol) de benzaldoxime en solution dans 10 cm³ de DMF, 0.89 g (5 mmol) de *N*-bromosuccinimide dissoute dans le minimum de DMF et 0.673 g (5 mmol) d'hexaméthylcyclotrigermathienne également dissous dans le minimum de DMF. Au moyen de l'ampoule à brome, 0.505 g (5 mmol) de Et₃N sont ajoutés goutte à goutte. La réaction est exothermique. On maintient l'agitation pendant 1 h à température ambiante. Le DMF, est remplacé par C₆H₆. On vérifie par RMN la disparition du signal méthyle de l'hexaméthylcyclotrigermathienne. Le précipité de bromhydrate est filtré. Après évaporation du benzène et recristallisation dans l'éther, 1.01 g (Rdt. 80%) de diméthyl-2,2 phényl-4 germa-2 oxa-thiazole-1,3,5 sont obtenus. F. 84–85°C. RMN (C₆D₆): δ(Me) 0.62 ppm (s). IR: ν(C=N) 1510 cm⁻¹. Analyse: Trouvé: C, 42.42; H, 4.31; N, 5.38; S, 12.18. C₉H₁₁NOSGe calc.: C, 42.58; H, 4.37; N, 5.52; S, 12.63%.

2. Action de l'oxyde de triméthyl-2,4,6 phénylnitrile

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, sous atmosphère inerte et muni d'une agitation, on mélange 0.25 g (1.86 mmol) d'hexaméthylcyclotrigermathienne avec 0.4 g (2.48 mmol) excès 33%) d'oxyde de triméthyl-2,4,6 phénylnitrile [28,29] en solution dans le benzène en présence de 0.37 g (3.66 mmol) de Et₃N. Après 5 h d'agitation à température ambiante, la réaction n'est pas terminée. Après 20 h d'agitation dans les mêmes conditions, on obtient un précipité blanc finement divisé. L'analyse RMN du mélange indique la consommation totale du (Me₂GeS)₃. On filtre et on sèche le précipité. On obtient 0.38 g (Rdt. 70%) de diméthyl-2,2 mésityl-4 germa-2 oxathiazole-1,3,5 attendu. F. 176°C. IR (KBr) ν(C=N) 1480 cm⁻¹. RMN (CDCl₃): δ(MeGe) 1.10 (s) ppm. δ(*o*-Me_{mésityl}) 2.23 (s). δ(*p*-Me_{mésityl}) 2.27 (s) ppm. RMN ¹³C (Cf. partie théorique). Analyse: Trouvé: C, 49.00; H, 5.91; N, 5.01; S, 10.45. C₁₂H₁₇NOSGe calc.: C, 48.71; H, 5.75; N, 4.74; S, 10.80%.

III. Action des nitrones sur les germathiones

1. Action de la *C,N*-diphénylnitronne sur les cyclogermathiannes.

Quel que soit le cyclogermathienne employé, nous procéderons de la même façon. Dans un tube seront mélangés en quantités stoechiométriques le cyclogermathienne et la *C,N*-diphénylnitronne [37] préparée à partir de la *N*-phénylhydroxylamine [36] (pour les cyclogermathiannes les quantités sont exprimées en unités Me_2GeS et pour la *C,N*-diphénylnitronne, les quantités utilisées sont de l'ordre de 3 mmol).

Le tube une fois scellé est maintenu à 160°C pendant 2 h. Après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué dans du benzène- d_6 .

Dans chaque cas nous donnerons l'analyse des spectres de RMN après réaction, puis le mélange réactionnel est distillé et nous préciserons les pourcentages de produits obtenus.

Cas de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$. L'analyse RMN dans C_6D_6 du milieu réactionnel indique, après réaction: $\delta(\text{CH})$ 3.90 (s) ppm et $\delta(\text{Me})$ 0.73 (s) ppm attribués à $\text{S}-\text{CHC}_6\text{H}_5$
 $\text{Me}_2\text{Ge} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}-\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ (32%). $\delta(\text{Me})$ 0.53 (s) ppm attribué à $(\text{Me}_2\text{GeO})_n$ (30%) et $\delta(\text{Me})$ 0.85 (s) ppm attribué à $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ (38%).

La distillation du mélange réactionnel conduit à $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (68%). Eb. $120-130^\circ\text{C}/0.4$ mmHg; F. 53°C et à $(\text{Me}_2\text{GeO})_n$ (75%) Eb. $120^\circ\text{C}/10$ mmHg.

Cas de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$. Par analyse de RMN du milieu réactionnel dans C_6D_6 , il a été possible d'attribuer, après réaction: $\delta(\text{CH})$ 4.0 (s) ppm à $\text{Et}_2\text{Ge} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{S}-\text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{O}-\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$ (25%) et par analyse IR, la bande d'absorption $\nu(\text{Ge}-\text{OGe})$ à 850 cm^{-1} au germoxane $(\text{Et}_2\text{GeO})_n$. La distillation du mélange réactionnel conduit à: $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$ (69%), Eb. $147^\circ\text{C}/10$ mmHg. $\text{PhCH}=\text{NPh}$ (53%) Eo. $120-130^\circ\text{C}/0.4$ mmHg. F. 53°C .

2. Action de *N*- α -*t*-butylphénylnitronne sur $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$

Un mélange équimoléculaire d'hexaméthylcyclotrigermathienne et de *N*-*t*-butyl-nitronne est placé en tube scellé et chauffé 2 h à 160°C . L'analyse de RMN du mélange réactionnel dans le benzène deutérié montre l'apparition de: $(\text{Me}_2\text{GeO})_n$ (58%) à $\delta(\text{Me})$ 0.53 (s) ppm, $\text{t-BuN}=\text{CHPh}$ (56%) à $\delta(\text{CH})$ 8.10 (s) ppm, $\delta(\text{t-Bu})$ 1.23 (s) ppm et d'autre part, la présence de: $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ (40%) $\delta(\text{Me})$ 8.5 (s) ppm et $\text{PhCH}=\text{N-t-Bu}$ $\delta(\text{t-Bu})$ 1.25 (s) ppm.



3. Action de la *N*-*t*-butylphényloxaziridine sur $(\text{Me}_2\text{GeS})_n$

Un mélange équimoléculaire de *N*-*t*-butylphényloxaziridine synthétisée selon la réf. 38 et d'hexaméthylcyclotrigermathienne est chauffé à 60°C en présence d'un équivalent de triéthylamine en tube scellé pendant 24 h. Après ouverture du tube, la RMN du mélange réactionnel montre la disparition complète des produits de départ, l'apparition quasi quantitative de $\text{PhCH}=\text{N-t-Bu}$: (solvant C_6D_6) $\delta(\text{CH})$ 8.1 (s) ppm, $\delta(\text{t-Bu})$ 1.26 (s) ppm et de $(\text{Me}_2\text{GeO})_n$ à $\delta(\text{Me})$ 0.52 (s) ppm.

Bibliographie

- 1 H. Lavayssière, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, J. Organometal. Chem., 154 (1978) C9.
- 2 H. Lavayssière, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchaut, J. Organometal. Chem., 161 (1978) C59.

- 3 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavyssiere, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 62 (1979) 152.
- 4 J. Barrau, M. Bouchaut, A. Castel, A. Cazes, G. Dousse, H. Lavyssiere, P. Riviere et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Chem.*, 9 (1979) 273.
- 5 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavyssiere, G. Dousse et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Metal. Org.*, 10 (1980) 515.
- 6 M. Bouchaut, Thèse de spécialité, Toulouse, 1979.
- 7 G. Trinquier, G. Pellissier, B. Saint-Roch et H. Lavyssiere, *J. Organometal. Chem.*, 214 (1981) 169.
- 8 H. Lavyssiere, G. Dousse, J. Satgé, J. Barrau et M. Traore, *Angew. Chem.*, 21 (1982) 447.
- 9 O. Dimroth et S. Merzbacher, *Ber.*, 40 (1907) 2402.
- 10 R. Huisgen, J. Sauer et M. Seidel, *Ber.*, 94 (1961) 2503.
- 11 R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2 (1963) 565 et 633.
- 12 R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* (1961) 357.
- 13 K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts et L.J. Luskus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7301.
- 14 A. Kjaer, *Acta Chem. Scand.*, 4 (1950) 1347.
- 15 K.A. Jensen et J.F. Miquel, *Acta Chem. Scand.*, 6 (1952) 189.
- 16 W. Autenrieth et G. Thomae, *Ber.*, 57 (1924) 423.
- 17 R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich et H. Knupfer, *Tetrahedron*, 17 (1962) 3.
- 18 R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer et R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, 658 (1962) 169.
- 19 R.A. Jackson, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 17.
- 20 E.G. Rochow et E.W. Abel, *The Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Pergamon, New York, 1975.
- 21 H.A. Skinner, *Adv. Organometallic. Chem.*, 2 (1964) 49.
- 22 M.F. Lappert, A.R. Sanger, P.P. Power et R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Ltd., Wiley, New York, 1980.
- 23 L.F. Johnson et W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, New York, 1972.
- 24 M.L. Filleux-Blanchart, Nguyen-Dinh An et G. Manuel, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 11.
- 25 C. Grundmann et R. Richter, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 476.
- 26 C. Grundmann, *Synthesis*, (1970) 344.
- 27 A. Werner et H. Buss, *Ber.*, 27 (1894) 2193.
- 28 A. Hantzsch et A. Lucas, *Ber.*, 28 (1895) 747.
- 29 C. Grundmann et J.M. Dean, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2809.
- 30 R. Huisgen et W. Mack, *Ber.*, 105 (1972) 2815.
- 31 J.S. Splitter et M. Calvin, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 65.
- 32 G.W. Griffin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10 (1971) 537.
- 33 D. St. C. Black, R.F. Crozier et V.C. Davis, *Synthesis*, (1975) 205.
- 34 J.A. Chapman, J. Crosby, C.A. Cummings et R.A.C. Rennie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 240.
- 35 K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke Jr., R.W. Strozier et J.K. George, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7287.
- 36 E. Bamberger, *Ber.*, 27 (1894) 1548.
- 37 I. Brüning, R. Grashey, H. Hanck, R. Huisgen et H. Seidl, *Org. Synth.*, 46 (1966) 127.
- 38 E. Oliveros, Thèse Université Paul Sabatier, Toulouse, 1977.