

GERMANONES ET GERMATHIONES: RÉACTIVITÉ VIS-À-VIS DE PETITS CYCLES ORGANIQUES

JACQUES BARRAU, GHASSOUB RIMA, HÉLÈNE LAVAYSSIÈRE, GABRIEL DOUSSE, et
JACQUES SATGÉ

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

(Reçu le 30 novembre 1982)

Summary

Dialcoylgermanones and dialcoylgermathiones are generated from various germa-heterocyclic precursors and dimeric or trimeric forms $(R_2GeO)_2$ and $(R_2GeS)_3$. These species $[R_2GeS]$ ($X = O, S$) react with various three- or four-membered rings $Y(CH_2)_n$ ($n = 2, Y = O, S, NR, CHCN; n = 3, Y = O, S$) to lead to the germaheterocycles $R_2GeY(CH_2)_nX$ ($X = O, S$).

Cyclogermathianes $(R_2GeS)_3$ lead very easily, by thermic and catalytic dissociation to the germathiones $[R_2Ge=S]$.

Basic solvents (Et_3N , HMPA) and catalysts $[(Ph_3P)_2PdCl_2]$ induce these dissociations.

Mechanism and stereochemistry of insertion reactions of these transient species $[R_2GeX]$ ($X = O, S$) into oxirane rings are established from *cis*- and *trans*-butene oxides. The formation of germanium hexacoordinated intermediate complex can explain the observed stereoselectivity.

With germathiones the stereoselectivity derives from the strong nucleophilic activity of these species.

Résumé

Les dialcoylgermanones et les dialcoylgermathiones, générées thermiquement à partir de divers hétérocycles germaniés ainsi qu'à partir de leurs dimères ou trimères $(R_2GeO)_2$ (ou $(R_2GeS)_3$), réagissent avec divers hétérocycles à 3 ou 4 chaînons $Y(CH_2)_n$ ($n = 2, Y = O, S, NR, CHCN; n = 3, Y = O, S$) pour conduire aux hétérocycles des types $R_2GeY(CH_2)_nX$ ($X = O, S$).

Les cyclogermathianes $(R_2GeS)_3$ sont, par dissociation thermique et catalytique, d'excellents précurseurs de germathiones.

Les milieux basiques (Et_3N , HMPT) et certains catalyseurs $[(Ph_3P)_2PdCl_2]$ favorisent cette dissociation.

Le mécanisme et la stéréochimie des réactions d'insertion des germanones et

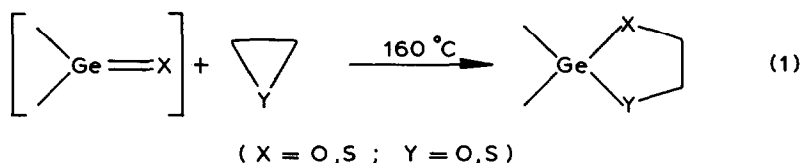
germathiones dans les oxirannes ont été établis à partir des oxydes de butène *cis* et *trans*. La stéréosélectivité observée avec les germanones est interprétée par formation intermédiaire d'un complexe hexacoordiné du germanium.

Dans le cas des germathiones, la stéréosélectivité découle d'une forte activité nucléophile de ces espèces.

Introduction

Diverses voies d'accès, méthodes de caractérisation et divers aspects de la réactivité d'espèces transitoires du germanium doublement lié des types >Ge=X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) ont été dernièrement décrits par notre laboratoire [1-5].

La grande réactivité chimique des germanones et germathiones vis-à-vis des oxirannes et du thiiranne a notamment été signalée. On observe une réaction d'addition avec expansion de cycle et formation des hétérocycles germaniés correspondants (eq. 1). Dans ce mémoire nous développons ce travail et l'étendons au cas

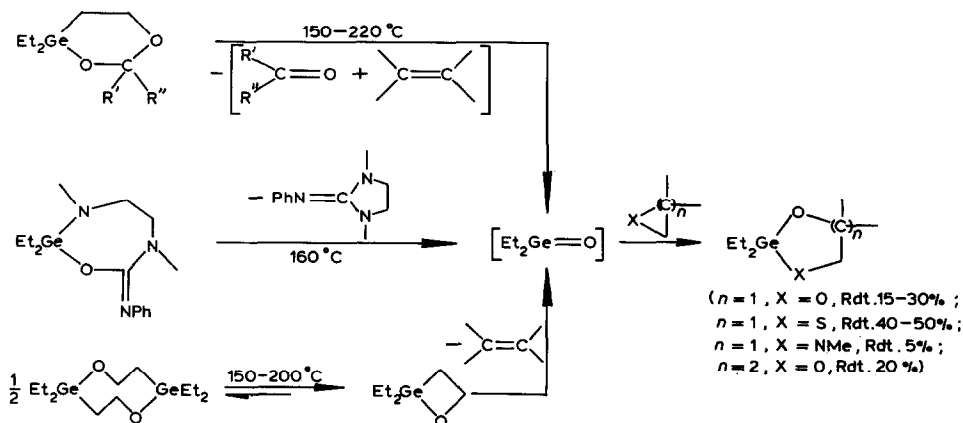


de divers autres petits cycles à 3 ou 4 chaînons. Le mécanisme et la stéréochimie des réactions de condensation de germanones et germathiones sur l'oxyde de butène *cis* ou *trans* sont également établis.

Résultats et discussion

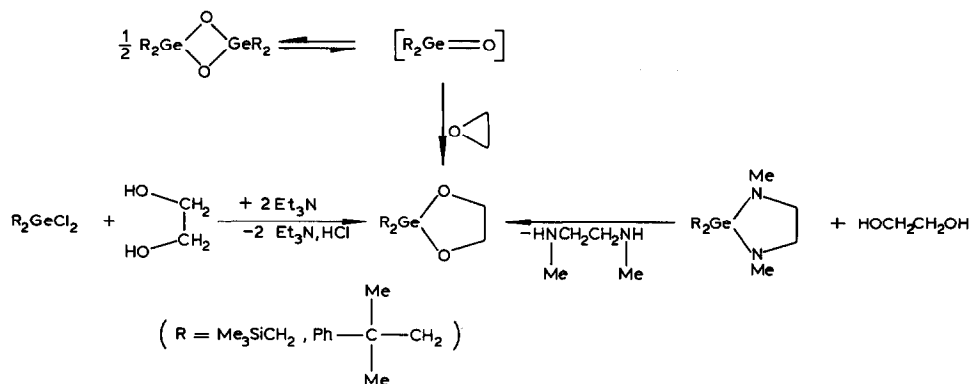
I. Cas des dialcoylgermanones

Avec la diéthylgermanone, les réactions d'addition avec expansion de cycle sur l'oxiranne, le thiiranne, la *N*-méthylaziridine et l'oxétanne ont lieu dans tous les cas à des températures voisines de 160°C ou supérieures. Les précurseurs de germanones qui libèrent ces intermédiaires dans ces conditions sont des germadioxannes, des hétérocycles germaniés à 7 chaînons renfermant 4 hétéroéléments ou des germadioxolannes [1].



Les oxydes de bis(triméthylsilylméthyl)- et dinéophylgermanium réagissent vers 200°C sur l'oxyde d'éthylène pour conduire aux germadioxolannes correspondants.

On peut envisager à cette température (200°C) une dépolymérisation en germanone de l'oxyde dimère, favorisée dans ce cas par l'encombrement stérique des substituants triméthylsilylméthyl et néophyl [7]. A l'appui de cette hypothèse signalons que nous n'observons aucune réaction entre $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$ ou $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ ou 4 et l'oxyde d'éthylène dans les mêmes conditions expérimentales. Les germadioxolannes ainsi synthétisés ont également été obtenus par réaction de déshydrohalogénéation entre R_2GeCl_2 et l'éthanediol ou par action du même diol sur la germadiazolidine correspondante.

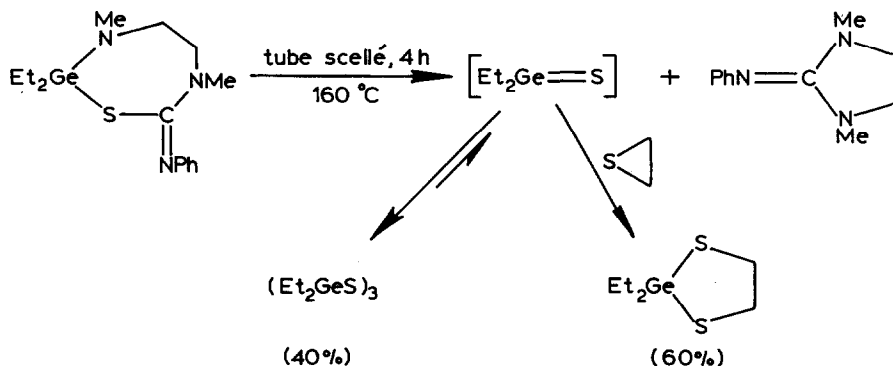


II. Cas des dialcoylgermathiones

A. En l'absence de solvant basique

La diéthylgermathione s'additionne à l'oxyde d'éthylène ou au thiirane dans les mêmes conditions que son isologue la diéthylgermanone mais les rendements sont généralement plus élevés.

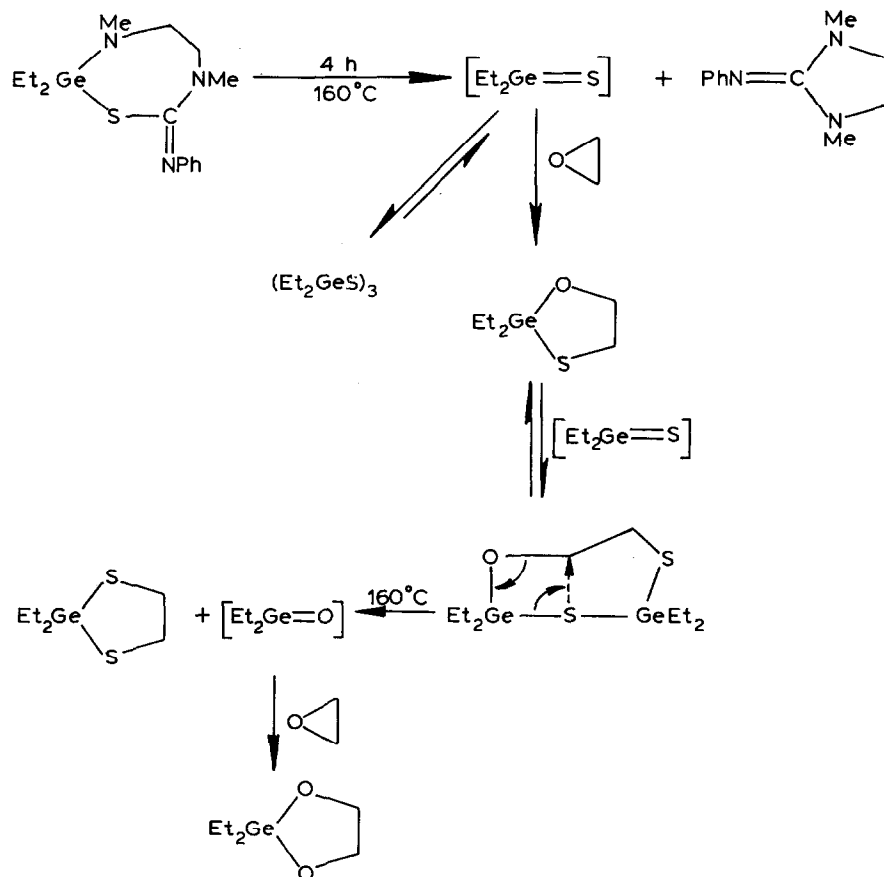
Ainsi après 4 h en tube scellé à 160°C, l'adduit de l'isothiocyanate de phényle sur la diméthyl-1,3 diéthyl-2,2 germa-2 diazolidine-1,3, conduit en présence d'un excès de thiirane au diéthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 avec un rendement de 60% et à $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ (40%).



Ce même générateur de germathiones dans les mêmes conditions expérimentales

que précédemment, en présence d'oxyde d'éthylène conduit au diéthylgerma-2 oxathiolanne-1,3 (Rdt. 40%). A côté de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ (50%) et de traces de $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$, on note en outre la formation de diéthylgerma-2 dioxolanne-1,3 et dithiolanne-1,3 (environ 5% respectivement).

Nous pensons que ces deux hétérocycles peuvent résulter du processus réactionnel suivant: addition de façon réversible de la germathione sur l'oxathiolanne germanié formé (vraisemblablement sur la liaison $\text{Ge}-\text{O}$), décomposition-élimination de cet adduit dans les conditions expérimentales (4 h, 160°C) avec formation de dithiolanne germanié et de germanone, et condensation de la germanone ainsi formée sur l'oxyde d'éthylène en excès dans le milieu.



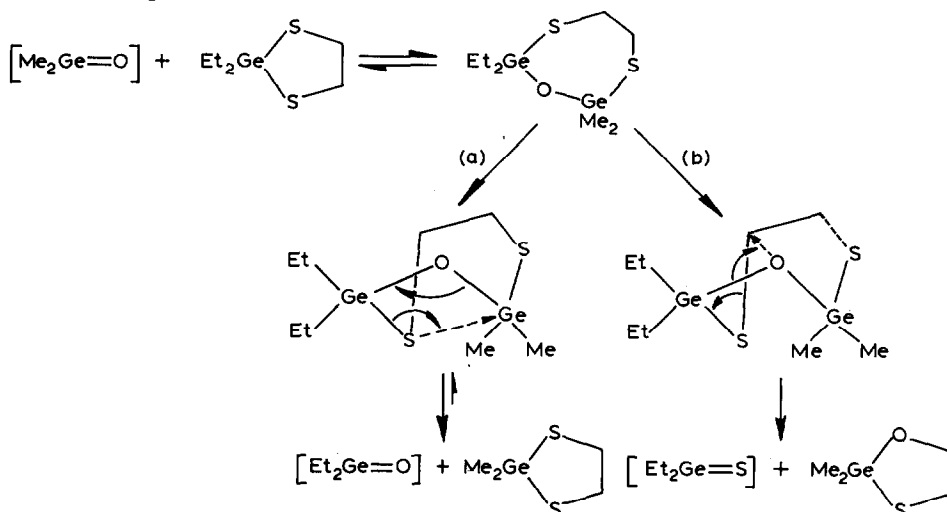
Notons que la même réaction réalisée à 100°C (1 h) (avec $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ comme source de germathione) conduit exclusivement au diéthylgerma-2 oxathiolanne avec un rendement de 46%. La décomposition procédant par attaque nucléophile du soufre sur le carbone semble fortement défavorisée à cette température.

Nous avons en outre vérifié que ce type de redistribution pouvait bien avoir lieu en réalisant la condensation à 160°C de la diméthylgermanone $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{O}]$ sur le diéthylgermadithiolanne $\text{Et}_2\text{GeSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$.

L'analyse CPV du mélange réactionnel permet en effet de mettre en évidence: la formation de diméthylgermadithiolanne (16%) et d'oxyde trimère $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$ qui

proviennent vraisemblablement de la décomposition de l'adduit par attaque nucléophile du soufre sur le germanium (processus a), et la formation de diméthylgermaoxathiolanne (6%) et de sulfure trimère (Et_2GeS)₃, issus eux de la décomposition de ce même adduit procédant par attaque nucléophile de l'oxygène sur le carbone (processus b).

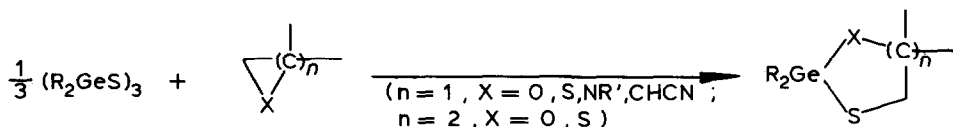
Il semble que ces interactions transannulaires soient favorisées par une conformation bateau plus ou moins déformée.



B, En présence de solvant basique

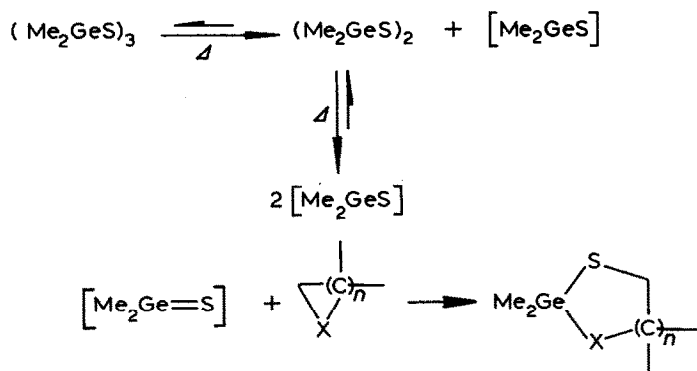
L'existence de l'équilibre dialcoylgermathiones, trimères correspondants que nous avons déjà postulé [2] vient récemment d'être démontré par spectroscopie photoélectronique [8]. Dans ce travail, nous avons utilisé la possibilité de générer des germathiones par dissociation de cyclotrigermathianes par effet thermique et effet de solvant.

Les cyclotrigermathianes (R_2GeS)₃ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$) ont été ainsi confrontés à divers hétérocycles à 3 ou 4 chaînons. On observe en général, au delà de 100°C (cf. Tableaux 2 et 3), une réaction qui finalement correspond à la condensation de l'entité R_2GeS sur l'hétérocycle.

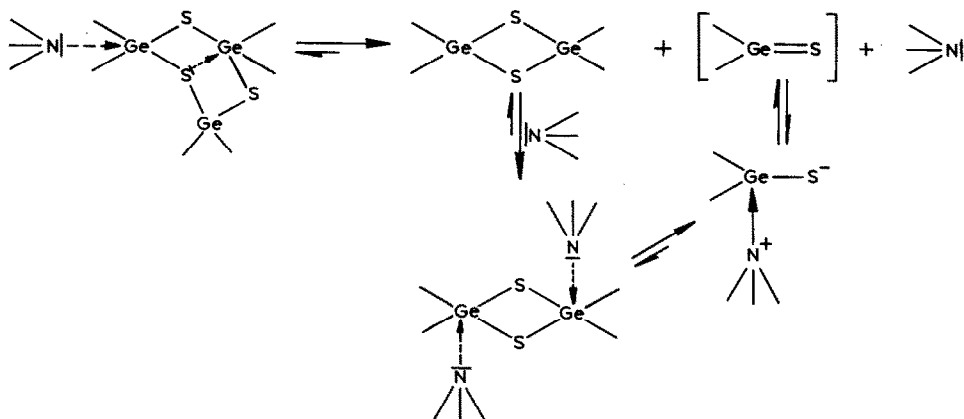


Les sulfures germaniés (R_3Ge)₂S et R_3GeSMe ne réagissant pas dans les mêmes conditions expérimentales avec ces hétérocycles, ces résultats doivent vraisemblablement s'interpréter par la participation dans les processus réactionnels de la forme monomère très réactive $\text{R}_2\text{Ge}=\text{S} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Ge}^+-\text{S}^-$ issue de l'équilibre cyclotrigermathiane $\rightleftharpoons$ germathione.

D'autre part, les accroissements importants de réactivité que nous avons observés en présence de solvants basiques (cf. Tableaux 2 et 3), semblent eux aussi pouvoir être interprétés par l'existence d'un équilibre trimère $\rightleftharpoons$ monomère/dimère et la participation de la forme monomère très réactive dans les processus réactionnels. Les

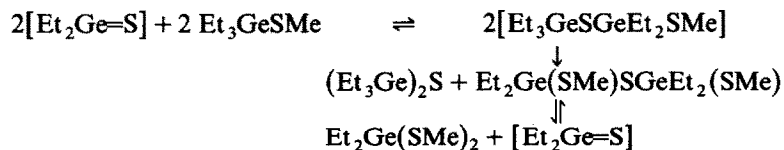


solvants basiques, en favorisant par assistance nucléophile sur le germanium, l'ouverture des cyclotrigermathianes, agissent vraisemblablement comme facteurs de dissociation.



Si l'intervention comme intermédiaire réactionnel de la germathione, espèce π liée hautement réactive dans les réactions décrites semble établie, la participation éventuelle des formes dimères dans le processus réactionnel de condensation ne peut être totalement exclue. Nous n'avons pu cependant vérifier cette éventualité, les cyclodigermathianes $(\text{Me}_2\text{GeS})_2$ et $(\text{Et}_2\text{GeS})_2$ n'étant pas isolables.

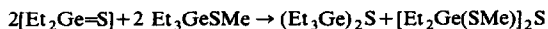
La réactivité de tels mélanges $(\text{R}_2\text{GeS})_3$ solvant basique a pu être aisément testée par la réaction d'addition des germathiones sur la liaison germanium-soufre selon:



En présence de Et_3N ou HMPT la réaction a lieu dès 20°C et les rendements atteignent 75% alors que nous n'observons pas de réaction dans les mêmes conditions expérimentales en l'absence de Et_3N .

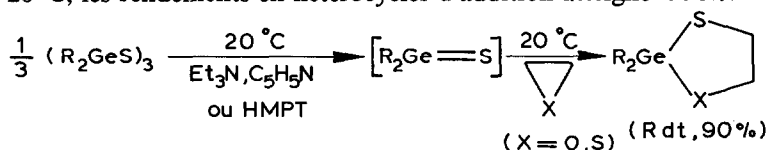
Cette source de germathione permet également de réaliser facilement avec de bons rendements leur condensation sur divers hétérocycles à 3 ou 4 chaînons.

TABLEAU 1



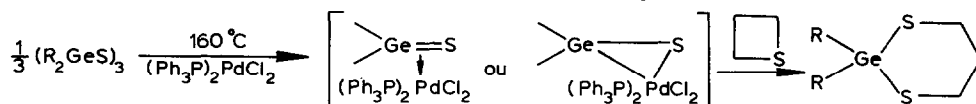
Réactif	Conditions (°C/h)	Rdt (%) (Et ₃ Ge) ₂ S
(Et ₂ GeS) ₃ + Et ₃ GeSMe	20/20	Traces
	150/2	30
	20/ 5	45
(Et ₂ GeS) ₃ + Et ₃ GeSMe + Et ₃ N	20/20	70
	100/ 3	75
(Et ₂ GeS) ₃ + Et ₃ GeSMe + HMPT	20/20	75

(a) Avec l'oxiranne ou le thiiranne. Les réactions d'addition peuvent être réalisées à 20°C, les rendements en hétérocycles d'addition atteignent 90%.



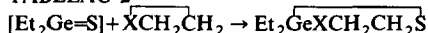
(b) Avec le thiétanne. En l'absence de solvant basique (Et₃N) le rendement de la réaction ne dépasse pas 10%. A cette même température, en présence de Et₃N, le rendement est de 35%, tandis qu'en présence de (Ph₃P)₂PdCl₂ il atteint 65%.

Dans ce dernier cas, la germathione intermédiaire doit vraisemblablement être stabilisée par complexation avec le métal de transition [9].



(R = Me, Et)

TABLEAU 2



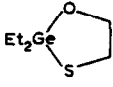
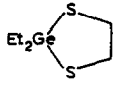
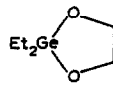
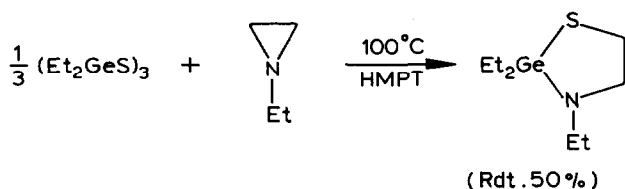
Réactifs	Conditions expérimentales (°C/h)	Rdt. (%)		
				
(Et ₂ GeS) ₃ + 	160/ 5	45	5	5
(Et ₂ GeS) ₃ + 	20/20	5	—	—
(Et ₂ GeS) ₃ +  + Et ₃ N	120/ 5	45	15	10
	20/ 5	55	—	—
	20/20	~ 95-100	—	—
(Et ₂ GeS) ₃ + 	20	—	traces	—
	120/ 5	—	60	—
(Et ₂ GeS) ₃ +  + Et ₃ N	20/ 3	—	~ 90-100	—
(Et ₂ GeS) ₃ +  + C ₅ H ₅ N	20/ 5	—	~ 90-100	—

TABLEAU 3
 $[R_2Ge=S] + \overline{S(CH_2)_3} \rightarrow R_2\overline{GeS(CH_2)_3}S$

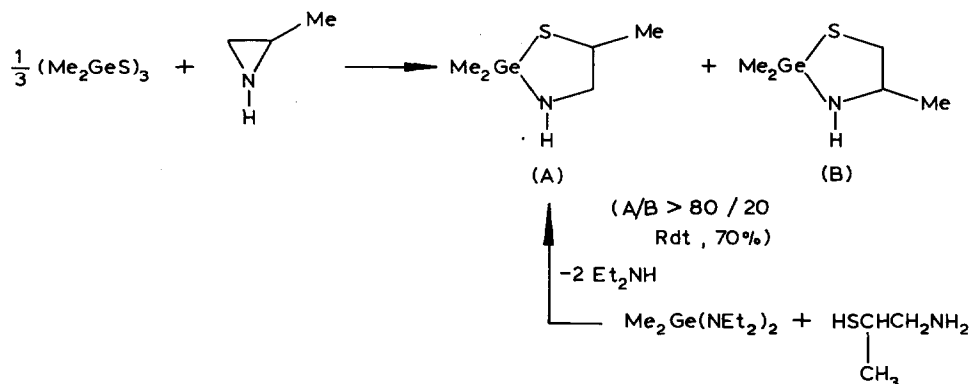
Réactifs	Conditions (°C/h)	$R_2\overline{GeS(CH_2)_3}S$ Rdt. (%)
$(Et_2GeS)_3 + \overline{S(CH_2)_3}$	20/48	0
	160/ 5	10
$(Et_2GeS)_3 + \overline{S(CH_2)_3} + Et_3N$	20/48	0
	110/48	35
$(R_2GeS)_3 + (Ph_3P)_2PdCl_2 + \overline{S(CH_2)_3}$	160/ 5	65

(c) Avec les aziridines. Nous avons pu également réaliser la condensation des germathianes sur diverses aziridines: Avec la *N*-éthylaziridine les meilleurs rendements en thiazolidines germaniées (~ 50%) sont obtenus à 100°C en présence de HMPT.



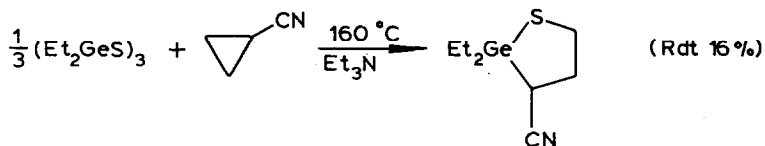
Par contre avec la méthyl-2 aziridine, les condensations peuvent être réalisées à 20°C et les rendements sont alors de l'ordre de 70%.

L'insertion se produit préférentiellement au niveau de l'atome de carbone le plus substitué.



(d) Avec le cyanocyclopropane. Ces espèces à germanium π lié ainsi générées sont également réactives vis-à-vis du cyanocyclopropane.

A 100°C en tube scellé on observe la formation de cyano-3 germa-2 thia-1 cyclopentane difficilement accessible par d'autres voies.



III. Stéréochimie des réactions de condensation germanone-oxiranne et germathione-oxiranne. Discussion

L'étude des mécanismes d'addition des espèces >Ge=X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) sur les oxirannes a été abordée par étude de la stéréochimie de leur condensation sur l'oxyde de butène.

Cas des germanones

Les résultats expérimentaux consignés dans le Tableau 4 ont été obtenus à partir de la diéthylgermanone générée, soit à partir d'hétérocycles à 7 chaînons [2], soit à partir d'oxétannes germaniés provenant de l'action de germylènes sur l'oxyde de butène [3].

De ces premiers résultats il ressort que l'hypothèse d'un mécanisme concerté soit à écarter. En effet, les dioxolannes germaniés étant thermodynamiquement stables, la formation des deux isomères *cis* et *trans* que l'on obtient indifféremment à partir de l'isomère *cis* ou de l'isomère *trans* de l'oxyde de butène, ne peut s'interpréter que par passage par un intermédiaire réactionnel dipolaire résultant vraisemblablement d'une attaque nucléophile de l'oxygène de l'oxiranne sur le germanium de la germanone.

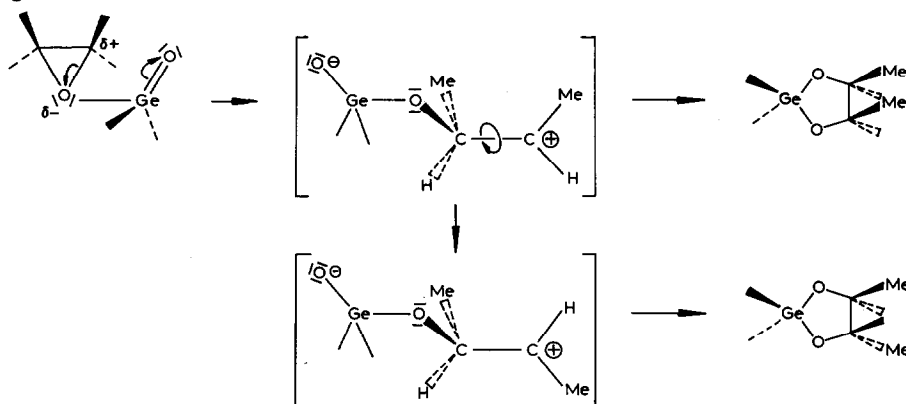


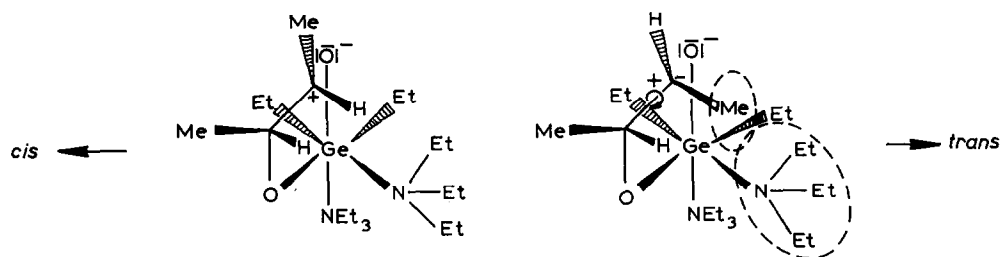
TABLEAU 4

$[\text{Et}_2\text{Ge}=\text{O}]$		 <i>cis/trans</i>
+ PhNCO	<i>cis</i> <i>trans</i> <i>cis</i> (100% excès Et_3N) ^a <i>trans</i> (100% excès Et_3N) ^a	45 / 55 52 / 48 80 / 20 85 / 15
$\text{Et}_2\text{Ge} \cdot \text{NEt}_3$ +	<i>cis</i> (300% excès Et_3N) ^b <i>trans</i> (300% excès Et_3N) ^b	~ 100 / 0 ~ 100 / 0

^a $[\text{Et}_2\text{GeN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})]/[\text{Et}_3\text{N}] = \frac{1}{2}$. ^b $[\text{Et}_2\text{Ge} \cdot \text{NEt}_3]/[\text{Et}_3\text{N}] = \frac{1}{2}$.

Lorsque la germanone est générée à partir du germylène complexé $\text{Et}_2\text{Ge} \cdot \text{NEt}_3$ (300% excès Et_3N) et de l'oxiranne on observe une stéréospécificité de la réaction qui conduit dans tous les cas à l'isomère *cis* pur. Cette stéréospécificité peut être reliée à la présence d'amine dans le milieu. En effet, l'expérience montre que l'addition supplémentaire de Et_3N dans les deux premières réactions (cf. Tableau 4) fait évoluer les pourcentages d'isomères vers l'isomère *cis*.

La triéthylamine ne provoquant pas l'isomérisation *cis*/*trans* (ou inversement) de l'oxyde de butène ni celle du germadiexolanne diméthylé, il semble qu'elle intervienne au niveau de l'intermédiaire réactionnel. Celui-ci présente vraisemblablement un germanium hexacoordiné par deux molécules de triéthylamine, ce qui oriente la réaction pour des raisons stériques vers la formation de l'isomère *cis*.

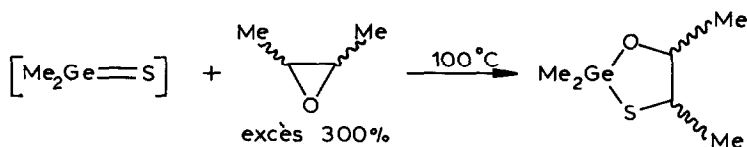


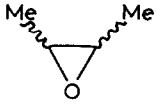
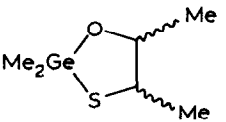
L'étude des modèles moléculaires de l'intermédiaire bipolaire en position de cyclisation montre en effet une gêne stérique importante entre les groupes méthyl et triéthylamino en position équatoriale. Par contre, lorsque les deux méthyles sont en position *cis* opposée au groupe triéthylamino, l'interaction est minimale et cette conformation conduit à l'isomère *cis*.

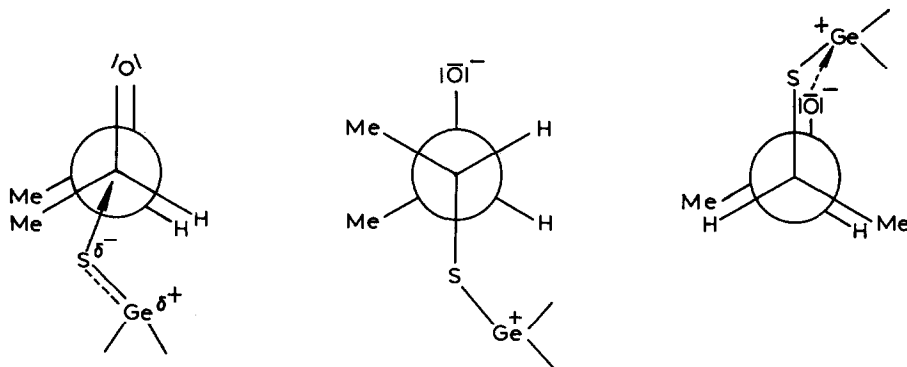
Cas des germathiones

La condensation de la diméthylgermathione (générée à partir de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ ou de

TABLEAU 5



			Rdt. (%)
avec Et_3N	<i>cis</i> <i>trans</i>	<i>cis</i> / <i>trans</i> $\sim 0 / 100$ <i>cis</i> / <i>trans</i> 95 / 5	85 95
sans Et_3N	<i>cis</i> <i>trans</i>	<i>cis</i> / <i>trans</i> $\sim 0 / 100$ <i>cis</i> / <i>trans</i> 95 / 5	40-50 15

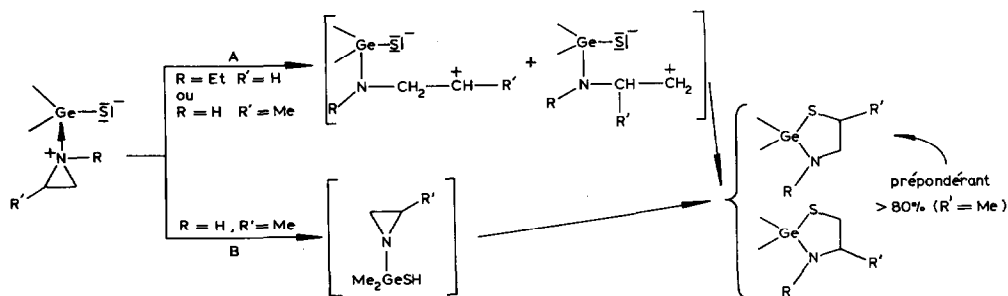


l'adduit de l'action de l'isothiocyanate de phényle sur l'imidazolidine germaniée $\text{Me}_2\text{GeN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})$ [2]) sur les oxydes de butène *cis* ou *trans* donne une réaction stéréospécifique avec inversion de configuration. Les *cis* et *trans* oxydes de butène conduisent en effet respectivement en présence ou non de Et_3N aux adduits *trans* et *cis* en proportion supérieure à 95%.

Cette réaction semble donc procéder par attaque nucléophile du soufre de la germathione sur l'époxyde avec inversion de configuration (Tableau 5)

Les condensations de germathiones sur les aziridines et la régiosélectivité observées au cours de ces réactions peuvent également relever d'un mécanisme A, initié par attaque nucléophile de l'azote du petit cycle sur le germanium, mécanisme voisin de celui proposé pour les germanones avec les oxirannes.

On ne peut cependant pas exclure dans le cas des aziridines non substituées sur l'azote un mécanisme B faisant intervenir un intermédiaire à groupement Ge-SH , résultant de l'addition nucléophile de la liaison N-H sur la germathione, pouvant s'isomériser par attaque intramoléculaire du groupement thiol sur le carbone du cycle aziridine.



Cette réactivité des germanones et germathiones vis-à-vis des petits cycles à 3 ou 4 chaînons catalysée par les amines évoque celle des cétones et thiocétones [10-14] et dénote le fort caractère polaire de ces intermédiaires réactionnels $\text{R}_2\text{Ge}=\overset{\delta+}{\text{X}}\overset{\delta-}{\text{Y}}$ [15].

La différence de mécanisme observée dans l'ouverture des époxydes, attaque nucléophile de l'oxiranne sur la double liaison de la germanone, ouverture $\text{S}_\text{N}2$ de l'époxyde dans le cas des germathiones, doit vraisemblablement être liée à la nucléophilie du soufre, de la germathione ($\text{>Ge=S} \rightleftharpoons \text{>Ge}^+-\text{S}^-$) plus grande que celle de l'oxygène dans les germanones.

Partie expérimentale

I. Cas des germanones

(a) *Diéthylgermanone et oxyde d'éthylène.* (1) 0.49 g (2 mmol) de diéthyl-4,4 triméthyl-2,5,6 germa-4 dioxanne-1,3 et 0.440 g (10 mmol) (excès 500%) d'oxyde d'éthylène sont chauffés en tube scellé, à 220°C, pendant 6 h. Par analyse chromatographique on met en évidence la formation de diéthyl-2,2 germa-2 dioxolanne-1,3 [16] (Rdt. 31%) et de $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$ (48%).

(2) A un mélange équimoléculaire d'isocyanate de phényle et de diméthyl-1,3 diéthyl-2,2 germa-2 diazolidine-1,3 (3 mmol) (mélange effectué à 0°C et ramené à la température ordinaire), on ajoute 0.66 g (15 mmol) d'oxyde d'éthylène (excès 500%). Le mélange ainsi obtenu est maintenu 3 h à 170°C en tube scellé.

L'analyse CPV montre la formation de diéthyl-2,2 germa-2 dioxolanne-1,3 [16] (Rdt. 18%).

(b) *Diéthylgermanone et thiiranne.* 2.02 g de tétraéthyl-2,2,6,6 dioxo-1,5 digerma-2,6 dioxocanne-1,5 (5.8 mmol) et 3.31 g (55 mmol) de thiiranne (excès environ 500%) sont chauffés en tube scellé à 200°C pendant 6 h.

La distillation du mélange permet d'isoler 1 g de diéthyl-2,2 germa-2 oxathiolanne-1,3 conforme à la littérature [16,17] (Rdt. 42%).

(c) *Diéthylgermanone et N-méthylaziridine.* Dans les mêmes conditions que précédemment une analyse chromatographique du mélange de 0.6 g (17 mmol) de digermadioxocanne et 0.285 g (5 mmol) de N-méthylaziridine maintenu 6 h à 220°C permet de mettre en évidence la formation de diéthyl-2,2 méthyl-3 germa-2 oxazolidine-1,3 par comparaison à un échantillon authentique [1] (environ 5%). De nombreux produits lourds (polymères) n'ont pu être isolés.

(d) *Diéthylgermanone et oxétanne.* Dans un tube de Carrius, à 0°C, on mélange 0.240 g (1.1 mmol) de diéthyl-2,2 diméthyl-1,3 germa-2 diazolidine-1,3 et 0.131 g (1.1 mmol) de phényl isocyanate. Le mélange devient pâteux. Après disparition de PhNCO , on ajoute à ce mélange 0.1 g d'oxétanne (excès 18%). Le tube est scellé et chauffé 2 h à 160°C.

Le rendement en germadioxanne (voir synthèse de référence) a été calculé en chromatographie en phase gazeuse (ref. externe Bu_4Ge) (Rdt. 20%).

Synthèse du germadioxanne de référence. Dans un ballon à deux voies contenant 2.746 g (10 mmol) de bis(diéthylamino)diéthylgermanium en solution dans 10 cm^3 de benzène, sont ajoutées goutte à goutte 0.76 g de propanediol-1,3 (11 mmol) en solution dans 5 cm^3 de benzène. Après 10 min de reflux du benzène, ce solvant est distillé; le fractionnement du résidu conduit à 1.7 g de diéthyl-2,2 germa-2 dioxanne-1,3 (Rdt. 85%). RMN (C_6D_6): $\delta(\text{OCH}_2)$ entre 3.75 et 3.95 ppm (m); $\delta(\text{CH}_2)$ entre 1.38 et 2.11 ppm (m). Analyse: Trouvé C, 41.12; H, 7.91. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{GeO}_2$ calc.: C, 41.05; H, 7.87%.

(e) *Bis(triméthylsilylméthyl)germanone et oxyde d'éthylène.* Dans un tube sont mélangés 0.292 g (1.11 mmol) d'oxyde de bis(triméthylsilylméthyl)germanium et 0.146 g (3.33 mmol) (excès 300%) d'oxyde d'éthylène dans 2 cm^3 de benzène. Le tube est scellé et mis à 210°C une nuit, puis à 220°C pendant 4 h.

La spectroscopie RMN (C_6H_6) indique la formation de $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{-GeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ($\delta(\text{CH}_2)$ à 3.82 ppm (s); $\delta(\text{Me}_3\text{Si})$ à 0.13 ppm (s)) identique au produit de référence.

(f) *Dinéophylgermanone et oxyde d'éthylène.* Un mélange de 0.82 g (18.6 mmol)

(excès 350%) d'oxyde d'éthylène dans 50 cm³ de benzène et 1.49 g (4.2 mmol) de [(néophyl)₂GeO]₂ est chauffé en tube scellé à 190°C une nuit. La CPV du milieu réactionnel indique la formation du dioxolanne attendu, qu'on récupère en partie par distillation (Rdt. 25%). Eb. 157°C/0.03 mmHg; RMN (C₆D₆): δ(CH₂(néophyl)) 1.18 ppm (s); δ(CH₃(néophyl)) 1.33 ppm (s); δ(OCH₂) 3.44 ppm (s) (identique au produit de référence).

(g) *Synthèses de référence des bis(triméthylsilylméthyl)-2,2 et dinéophyl-2,2 germa-2 dioxolannes-1,3.* (1) (Me₃SiCH₂)₂GeOCH₂CH₂O. Dans un petit appareil à distiller sont pesés directement 0.123 g (1.98 mmol) d'éthanediol et 0.664 g (1.98 mmol) de diméthyl-1,3 bis(triméthylsilylméthyl)-2,2 germa-2 diazolidine-1,3 [7]. Un léger chauffage conduit à la distillation de la *N,N'*-diméthyléthylène-diamine (Eb. 120°C/760 mmHg). Le fractionnement du résidu conduit à 0.42 g de bis(triméthylsilylméthyl)-2,2 germa-2 dioxolanne-1,3 (Rdt. 70%). Eb. 75°C/0.03 mmHg; RMN (C₆H₆): δ(Me₃Si) 0.13 ppm (s); δ(OCH₂) 3.82 ppm (s). Analyse: Trouvé: C, 39.09; H, 85.30; Si, 18.16. C₁₀H₂₆O₂Si₂Ge calc.; C, 39.11; H, 85.34; Si, 18.29%.

(2) [PhC(Me₂)CH₂]₂GeOCH₂CH₂O. Dans un tube sont mélangés 1.626 g (3.97 mmol) de dichlorure de dinéophylgermanium [7] avec 0.246 g (3.97 mmol) d'éthanediol et 0.801 g (7.94 mmol) de triéthylamine. L'éthanediol n'étant pas soluble dans le benzène, 5 cm³ d'éther sont alors ajoutés pour le solubiliser. Un abondant précipité de chlorhydrate de triéthylamine est obtenu. Le contrôle en CPV montre qu'il reste du dichlorure germanié. Le tube est scellé et chauffé à 170°C une nuit. Après filtration du chlorhydrate sur plaque frittée et concentration des solvants, la distillation fractionnée du résidu conduit à 1.21 g de dinéophyl-2,2 germa-2 dioxolanne-1,3 (Rdt. 77%). Eb. 157°C/0.03 mmHg; RMN (C₆D₆): δ(CH₂(néophyl)) 1.21 ppm (s); δ(CH₃(néophyl)) 1.36 ppm (s); δ(OCH₂) 3.46 ppm (s). Analyse: Trouvé: C, 66.18; H, 7.54. C₂₂H₃₀O₂Ge calc.; C, 66.21; H, 7.57%.

(h) *Diméthylgermanone et Et₂GeSCH₂CH₂S.* Le mélange réactionnel obtenu après avoir mélangé 5.6 mmol du cycle à 7 chaînons (provenant de la condensation de 0.665 g (5.6 mmol) d'isocyanate de phényle à 1.055 g (5.6 mmol) de tétraméthyl-1,2,2,3 germa-2 diazolidine-1,3) et 1.25 g (5.6 mmol) de diéthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 est chauffée à 170°C en tube scellé pendant 15 h.

L'analyse CPV du mélange permet de noter, par comparaison à des échantillons purs, la formation de diméthyl-2,2 germa-2 oxathiolanne-1,3 [18] (Rdt. 6%), diméthyl-2,2 germa-2 dithiolanne 1,3 [18] (Rdt. 16%) et de (Et₂GeO)₃ (68%). L'imidazolidine carbonée Ph-N=CN(Me)CH₂CH₂N(Me) est également caractérisée.

II. Cas des germathiones

(A) En l'absence de solvant basique

(a) *Diéthylgermathione et oxyde d'éthylène.* (1) A 0°C et sous agitation 0.81 g (6.83 mmol) d'isothiocyanate de phényle sont ajoutés goutte à goutte à 1.48 g (6.83 mmol) de diméthyl-1,3 diéthyl-2,2 germa-2 diazolidine-1,3 en solution dans 10 cm³ de benzène.

Après retour à température ordinaire on tire sous vide le solvant et 1.54 g d'oxyde d'éthylène (0.0350 mol) sont ajoutés à cet adduit. Le mélange est alors maintenu à 160°C pendant 3 h en tube scellé.

Les analyses de RMN et chromatographiques font apparaître la formation de diéthyl-2,2 germa-2 oxathiolanne-1,3 (Rdt. 42%) et de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ (Rdt. 50%). On note en outre la présence d'environ 5% de diéthyl-2,2 germa-2 dioxolanne-1,3 et de diéthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 [19,20] et de traces de $(\text{Et}_2\text{GeO})_3$.

(2) Des résultats analogues sont obtenus si l'on chauffe en tube scellé à 160°C $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ et un excès de 500% d'oxyde d'éthylène.

Si l'on opère par contre à 100°C on observe uniquement la formation du diéthyl-2,2 germa-2 oxathiolanne (Rdt. 46%).

(b) *Diéthylgermathione et thiiranne*. Comme précédemment 3.60 g (56 mmol) de thiiranne et l'adduit provenant de l'addition à 0°C de 1.90 g (14 mmol) d'isothiocyanate de phényle à 3.0 g (14 mmol) de diméthyl-1,3 diéthyl-2,2 germa-2 diazolidine-1,3 sont maintenus 4 h à 160°C.

Le mélange est distillé sous pression réduite. On obtient 1.67 g de diéthyl-2,2 germa-2 dithiolanne-1,3 [19,20] (Rdt. 53%) et 2.98 g de sulfure de diéthylgermanium trimère (Rdt. 43%).

(B) En présence de solvant basique

(a) *Diéthylgermathione et (méthylthio)triéthylgermane*. 0.123 g (0.25 mmol) de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ sont confrontés en tube scellé sous argon, à 0.455 g (2.2 mmol) de (méthylthio)triéthylgermane en solution dans 0.5 cm³ de solvant basique (Et_3N ou HMPT).

Diverses réactions sont ainsi réalisées en faisant varier la température et les temps de contact. Les analyses de RMN et CPV des mélanges réactionnels permettent d'identifier et de doser les composés suivants $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$, $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{S}$ et $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$. Les résultats sont consignés dans le Tableau 1.

(b) *Diéthylgermathione et l'oxiranne ou le thiiranne*. Ces réactions de condensation ont toujours été réalisées en tube scellé sous atmosphère inerte à partir de 6 mmol d'hétérocycle à 3 chaînons (oxiranne ou thiiranne) et 0.246 g (0.50 mmol) de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$ en solution dans 1 cm³ de solvant basique (Et_3N , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ou HMPT).

Le rendement en hétérocycle de condensation est mesuré par CPV et RMN (résultats cf. Tableau 2).

(c) *Germathiones et thiétanne*. La germathione est confrontée en tube scellé avec le thiétanne. Le mélange réactionnel maintenu à 20°C ou porté à 160°C est soit rectifié sous vide, soit analysé par CPV.

Les expériences réalisées sont résumées dans le Tableau 6.

TABLEAU 6

$(\text{R}_2\text{GeS})_3$	$\sqrt{\text{CH}_2}_3$	solvant ou catalyseur	conditions expérimentales (°C/h)	Rdt. (%) en $\text{R}_2\text{GeS}(\text{CH}_2)_3\text{S}$
$(\text{Et}_2\text{GeS})_3$	2.00 g, 47 mmol		20/48	0
1.5 g, 3 mmol		Et_3N	160/5	< 10
		(5 cm ³)	20/48	0
			160/48	35
$(\text{Et}_2\text{GeS})_3$	2.50 g 60 mmol	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$	160/5	52
2.43 g, 5 mmol		5 g, 7.5 mmol		
$(\text{Me}_2\text{GeS})_3$	2.00 g, 47 mmol	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$	160/ 5	65
1.50 g, 3.7 mmol		3 g, 5.6 mmol		

Diéthyl-2,2 germa-2 dithianne-1,3: Eb. 80–81/0.3 mmHg; RMN (C_6D_6): $\delta(Et)$ 1.10 ppm, $\delta(CH_2CH_2CH_2)$ 1.60 ppm (m); $\delta(CH_2SCH_2)$ 2.60 ppm (m). Analyse: Trouvé: C, 35.46; H, 6.78; S, 26.84. $C_7H_{16}S_2Ge$ calc.: C, 35.48; H, 6.80; S, 27.06%.

Diméthyl-2,2 germa-2 dithianne-1,3: Eb. 103°C/10 mmHg; RMN (C_6D_6): $\delta(Me)$ 0.63 ppm (s); $\delta(CH_2CH_2CH_2)$ 1.58 ppm (m); $\delta(CH_2SCH_2)$ 2.74 ppm (m). Analyse: Trouvé: C, 28.71; H, 5.75; S, 30.58. $C_5H_{12}S_2Ge$ calc.: C, 28.75; H, 5.79; S, 30.69%.

(d) *Action de la diéthylgermathione avec la N-éthylaziridine.* Un mélange de 3.69 g (7.5 mmol) de $(Et_2GeS)_3$ et de 1.70 g (23.5 mmol) de N-éthylaziridine dans 5 cm³ de HMPT est porté à 100°C en tube scellé pendant 4 h. La distillation permet de recueillir 2.4 g de diéthylgerma-2 éthyl-3 thiazolidine-1,3 (Rdt. 46%). Eb. 62°C/10 mmHg; RMN (C_6D_6) $\delta(CH_2S)$ 3.05 ppm (t); $\delta(CH_2N)$ 2.71 ppm (m); $\delta(NEt) CH_2$ 2.1 ppm (q), CH_3 1.70 ppm (t). Analyse: Trouvé: C, 41.12; H, 8.23; N, 5.86; S, 13.59. $C_8H_{19}NSGe$ calc.: C, 41.08; H, 8.18; N, 5.98; S, 13.70%.

(e) *Diméthylgermathione et méthyl-2 aziridine.* Un mélange de $(Me_2GeS)_3$ (3.50 g, 8.6 mmol) et de méthyl-2 aziridine (1.5 g, 26 mmol) est maintenu à 20°C pendant 7 jours.

Les analyses chromatographiques en phase vapeur et de RMN du mélange réactionnel permettent alors de mettre en évidence la formation de diméthyl-2,2 germa-2 méthyl-5 thiazolidine-1,3 (A) et de diméthyl-2,2 germa-2 méthyl-4 thiazolidine-1,3 (B). Rdt. 70%; A/B = 80/20.

Diméthyl-2,2 germa-2 méthyl-5 thiazolidine-1,3 (synthèse de référence) 13.9 g (50 mmol) de diméthyl bis(diéthylamino)germanium sont ajoutés goutte à goutte à 4.55 g (50 mmol) de méthylcystéamine. Le mélange est maintenu à reflux pendant 2 h. Le solvant et la diéthylamine formée sont éliminés sous vide. La distillation permet alors d'obtenir 7.5 g de diméthyl-2,2 germa-2 méthyl-5 thiazolidine-1,3 (Rdt. 80%). Eb. 81°C/1.5 mmHg; RMN (C_6D_6) $\delta(Me_2Ge)$ 0.55 ppm (s); $\delta(CHMe)$ 1.12 ppm (d); $J(Me-CH)$ 6 Hz; $\delta(SCHCH_2N)$ multiplet entre 2.1 et 3.1 ppm; IR: $\nu(NH)$ 3390 cm⁻¹. Analyse: Trouvé: C, 31.36; H, 6.91; N, 7.19; S, 16.67. $C_5H_{13}SNGe$ calc.: C, 31.30; H, 6.83; N, 7.30; S, 16.71%.

Diméthyl-2,2 germa-2 méthyl-4 thiazolidine-1,3: RMN (C_6D_6): $\delta(Me_2Ge)$ 0.60 ppm (s); $\delta(CHMe)$ 1.09 ppm (d); $J(Me-CH)$ 6 Hz; $\delta(SCHCH_2N)$ multiplet entre 2.1 et 3.1 ppm.

(f) *Diéthylgermathione et cyanocyclopropane.* Un mélange de 5.0 g de $(Et_2GeS)_3$ (10.2 mmol), de 2.0 g de cyanocyclopropane (~ 30 mmol) et de 10 cm³ de Et_3N est maintenu en tube scellé à 160°C pendant 56 h.

La distillation de ce mélange réactionnel conduit à 0.96 g de cyano-3 diéthyl-2,2 germa-2 thia-1 cyclopentane (Rdt. 16%). Eb. 110°C/10 mmHg; RMN (C_6D_6): $\delta(CH_2S)$ et $CH(CN)$ multiplet entre 2.80 et 2.40 ppm. Analyse: Trouvé: C, 41.88; H, 6.61; N, 6.21; S, 13.91. $C_8H_{15}SNGe$ calc.: C, 41.80; H, 6.57; N, 6.09; S, 13.94%.

III. Stéréochimie des réactions de condensation sur l'oxyde de butène

Dans tous les cas les rendements et les pourcentages en isomères *cis/trans* des différents hétérocycles formés à partir de la diéthylgermanone ou de la diméthylgermathione ont été déterminés par analyses CPV (référence interne: $n-C_{10}H_{22}$) et RMN des divers mélanges réactionnels obtenus selon les modes opératoires généraux suivants.

(a) *Cas des germanones.* Les condensations de $Et_2Ge=O$ (provenant de la décomposition de l'adduit de la réaction de $PhNCO + Et_2GeN(Me)CH_2CH_2N(Me)$)

sur l'oxyde de butène ont été réalisées (en présence ou non de Et_3N) suivant le même mode expérimental que les condensations sur l'oxyde d'éthylène précédemment décrites.

Action directe des germylènes sur l'oxyde de butène (selon réf. 3); 3.8 mmoles de diéthylgermylène (addition de 0.64 g (3.8 mmol) de diéthylchlorogermane sur 1.55 g (15.3 mmol) de triéthylamine dans 10 cm^3 de pentane anhydre puis filtration selon (réf. 21)) et 0.96 g (13.4 mmol) d'oxyde de butène (*cis* ou *trans*) sont chauffés 15 h en tube scellé à 150°C.

Les résultats des différentes réactions effectuées à partir de ces 2 principes expérimentaux sont consignés dans le Tableau 4.

(b) *Cas des germathiones.* Les techniques opératoires sont les mêmes que celles décrites pour la condensation des germathiones sur l'oxyde d'éthylène.

Les différentes réactions réalisées sont résumées dans le Tableau 5.

Bibliographie

- 1 H. Lavyssiere, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, J. Organometal. Chem., 154 (1978) C9.
- 2 H. Lavyssiere, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchat, 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. Metalorg. Chem., 9 (1979) 273.
- 5 J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavyssiere, G. Dousse et J. Satgé, Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem., 10 (1980) 515.
- 6 H. Lavyssiere, G. Dousse, J. Satgé, J. Barrau et M. Traore, Angew. Chem., 94(1982) 455; int. Ed. 21 (1982) 447.
- 7 H. Lavyssiere et G. Dousse, (travaux non publiés).
- 8 G. Pfister-Guillouzo et J. Satgé, travaux non publiés.
- 9 I.S. Akhrem, N.M. Chistovalova, E.I. Mysov et M.E. Vol'pin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1978) 1396.
- 10 J.B. Miller, J. Org. Chem., 25 (1960) 1279.
- 11 M.S. Malinovski, V.G. Dryuk, A.G. Yudasina et N.N. Maksimenko, Zh. Org. Khim., 2 (1966) 2129.
- 12 M.S. Malinovski, A.G. Yudasina et N.G. Krivosheeva, Zh. Obshch. Khim., 37 (1967) 1666.
- 13 J.A. Durdey Jr., H.A. Stansbury Jr. et W.H. Catlette, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 3082.
- 14 A.M. Greighton et L.N. Owen, J. Chem. Soc., (1960) 1024.
- 15 G. Trinquier, P. Pelissier, B. Saint-Roch et H. Lavyssiere, J. Organometal. Chem., 214 (1981) 169.
- 16 J. Satgé et G. Dousse, Helv. Chim. Acta, 7 (1972) 2406.
- 17 J. Satgé et M. Lesbre, Bull. Soc. Chim. (France), (1962) 703.
- 18 M. Wieber et M. Schmidt, Z. Naturforsch. B., 18 (1963) 846.
- 19 S.V. Ponomarev, Yu.I. Baukov, O.V. Dudukina, I.V. Petrosyan et L.I. Petrovskaya, Zh. Obshch. Khim., 37 (1967) 2204.
- 20 G. Dousse, J. Satgé et M. Riviere-Baudet, Synth. Inorg. Metal-Org. Chem., 3 (1973) 11.
- 21 P. Riviere, J. Satgé et A. Castel, C.R. Acad. Sci. Sér C., 281 (1975) 835.