*Journal of Organometallic Chemistry*, 88 (1975) C35—C37
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**Preliminary communication**

# REACTIONS D'ECHANGE ENTRE QUELQUES HETEROCYCLES GERMANIES OXYGENES OU AZOTES ET DIVERS DICHLORURES COVALENTS

G. DOUSSE, H. LAVAYSSIERE et J. SATGE

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

(Reçu le 31 janvier 1975)

## Summary

Action of covalent dichloride derivatives of Groups IVB, VB, and VIB on germanium dioxolanes, oxazolidines and imidazolidines lead, by exchange reactions, to analogous carbon, phosphorus, arsenic and sulfur heterocycles.

Les réactions d'échange entre les halogénures de métaux ou de métalloides et les composés organométalliques du Groupe IVB ont fait l'object de nombreuses publications; nous nous bornerons ici, à signaler les plus importantes [1-6].

Nous citerons en particulier les réactions d'échange entre une imidazolidine germaniée ou siliciée et $PhP(O)Cl_2$ [7].

Nous avons, pour notre part, développé ces réactions d'échange à partir d'oxazolidines, imidazolidines et dioxolannes germaniés et divers dichlorures covalents des Groupes IVB, VB et VIB. Nous avons ainsi préparé avec de bons rendements les hétérocycles, isologues des cycles germaniés de départ, diversement substitués en 2 selon la réaction 1.

(1)

X = Y = O ; X = Y = NMe ; X = O , Y = NMe.

$M'Cl_2$ = PhN=$CCl_2$ , $PhPCl_2$ , $PhAsCl_2$ , $CSCl_2$ , $SOCl_2$ et $GeCl_4$

Nous n'avons pas observé dans toutes les réactions étudiées de réversibilité notable, à la température ambiante et à la précision de la RMN, dans les processus d'échange.

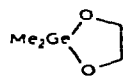
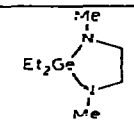
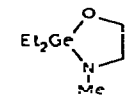
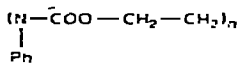
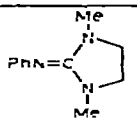
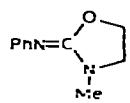
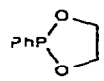
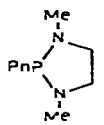
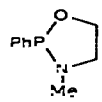
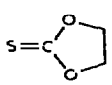
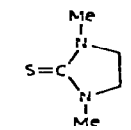
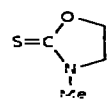
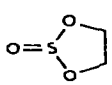
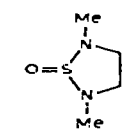
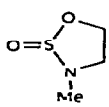
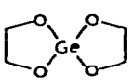
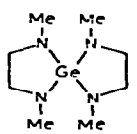
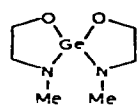
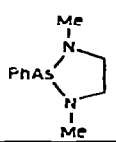
Le mécanisme d'échange généralement admis dans ce type de réaction implique le passage par un état de transition à quatre centres avec attaque nucléophile du chlore sur le germanium et attaque de l'hétéroélément (O, N) sur l'élément métalloïdique chloré avec transfert électronique concerté [8].

Dans le Tableau 1, les rendements et quelques caractéristiques essentielles des produits obtenus sont rassemblés.

Dans ce mode de synthèse, les conditions opératoires particulièrement douces (température peu élevée entre 0 et 20°C, dans le benzène ou le pentane comme solvants), nous ont permis d'accéder, en particulier, aux dérivés du phosphore(III) et de l'arsenic(III), avec des rendements supérieurs à ceux obtenus par les méthodes décrites jusqu'ici [5, 9, 10]. Ces réactions d'échange à partir des hétérocycles germaniés, sont assez nettement exothermiques sauf dans le cas de $PhN{=}CCl_2$ et des dioxolannes germaniés où la réaction d'échange nécessite une température de l'ordre de 120°C et entraine la polymérisation du phényliminodioxolanne (Cf. Tableau 1).

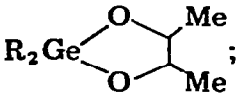
TABLEAU 1

POINTS D'EBULLITION OU DE FUSION ° ET RENDEMENTS EN PRODUITS OBTENUS [a]

| Réactifs de départ |  | |  | |  | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $PhN{=}CCl_2$ |  | (216)<br>(43%) |  | 125/015<br>(91%) |  | (63-64)<br>(60%) |
| $PhPCl_2$ |  | 123/20<br>(55%) |  | 76/04<br>(72%) |  | 122/11<br>(45%) |
| $S{=}CCl_2$ |  | (50-51)<br>(85%) |  | (110-112)<br>(78%) |  | (28)<br>(86%) |
| $O{=}SCl_2$ |  | 59-60/10<br>(79%) |  | 80-82/09<br>(80%) |  | 84/14<br>(74%) |
| $GeCl_4$ |  | (61)<br>(86%) |  | 98/12<br>(81%) |  | (195-200)<br>(83%) |
| $PhAsCl_2$ | | |  | 93/04<br>(83%) | | |

[a] Les microanalyses de tous ces dérivés sont satisfaisantes.

La stéréochimie de ces réactions d'échange a été étudiée notamment à partir de la réaction entre $SOCl_2$ et des dioxolannes germaniés diméthylés en 4 et 5



; il semble que la structure des produits obtenus soit essentiellement déterminée par un contrôle stérique de la réaction. Cette réaction se déroule en deux étapes caractérisées dans les deux cas, par un état de transition à germanium pentacoordiné.

Une discussion plus détaillée de ces réactions d'échange sera donnée dans un prochain mémoire.

## Bibliographie


1 K. Moedritzer, Organometal. Chem. Rev., 1 (1966) 179.
2 K. Moedritzer et J.R. Van Wazer, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 111.
3 K. Moedritzer et J.R. Van Wazer, J. Organometal. Chem., 13 (1968) 145.
4 O.J. Scherer, Organometal. Chem. Rev. A, 3 (1968) 281.
5 E.W. Abel et R.P. Busch, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 245.
6 S.C. Peake, M. Fild, R. Schmutzler, R.K. Harris, S.M. Nichols et R.G. Rees, J. Chem. Soc. Perkin II, (1972) 380.
7 C.H. Yoder et J.J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 2170.
8 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, The Organic Compounds of Germanium, Wiley-Interscience, New York, 1971.
9 G.M. Kosolapoff et L. Maier, Organic Phosphorus Compounds. Wiley-Interscience, 1972, tome 4, p. 364 et 409.
10 J.P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire et J.B. Robert, Tetrahedron, 28 (1972) 819.