

Preliminary communication

LA DIETHYLGERMATHIONE $\text{Et}_2\text{Ge}=\text{S}$: FORMATION ET
 CARACTERISATION

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

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

(Reçu le 1er août 1978)

Summary

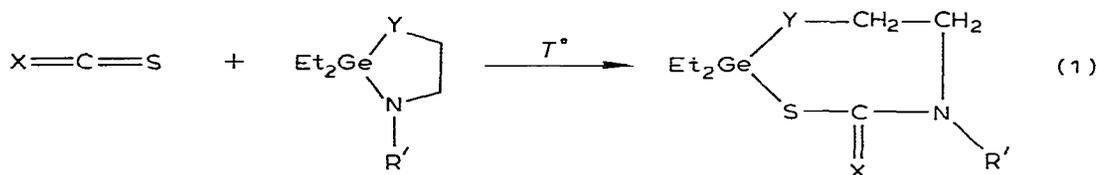
The adducts of some germaoxazolidines and germadiazolidines with CS_2 or PhNCS give by β -elimination reactions transient dialkylgermathione, $\text{R}_2\text{Ge}=\text{S}$, which is characterized by addition on the germanium—sulfur bond of Et_3GeSMe and by insertion and ring expansion reactions with ethylene oxide or thiirane and formation of germaoxathiolane or germadithiolane.

The equilibrium between monomeric ($\text{Et}_2\text{Ge}=\text{S}$) and trimeric species ($(\text{Et}_2\text{GeS})_3$) is established.

The desulfuration reaction of germadithiolane by tributylphosphine leads to germathione probably via transient germathiacyclobutane.

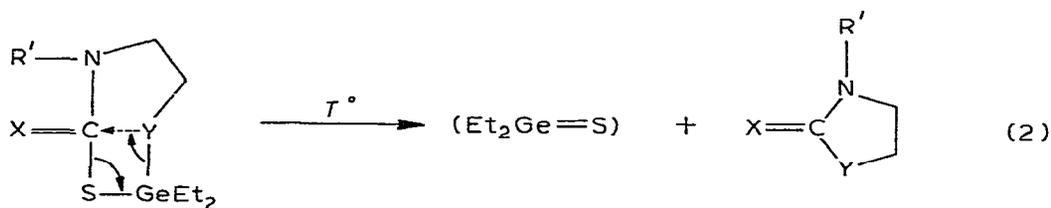
Nous avons récemment montré que les dialcoylgermanones $\text{R}_2\text{Ge}=\text{O}$ pouvaient être formées par réaction de β -élimination thermique d'oxétannes germaniés ou d'adduits des germa-dioxolannes, -oxazolidines et -diazolidines aux dérivés carbonylés [1].

Nous décrivons ici des réactions assez analogues qui aboutissent à la formation et mise en évidence de dialcoylgermathiones $\text{R}_2\text{Ge}=\text{S}$. L'addition d'hétérocumulènes à groupement $\text{C}=\text{S}$ (CS_2 ou PhNCS) sur certaines oxazolidines ou diazolidines germaniées conduit aux adduits correspondants [2—4] (eq. 1). Ces derniers donnent par réaction de β -élimination, la diéthylgermathione (eq. 2).



(X = S, PhN)

(I)



Les conditions expérimentales de cette β -élimination thermique dépendent de la nature des différents substituants portés par le cycle I:

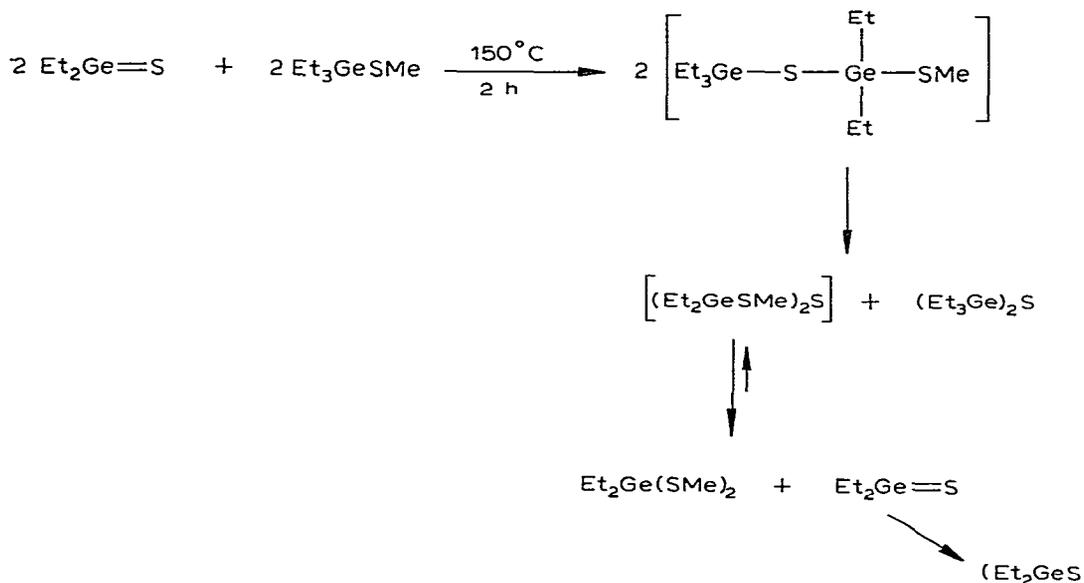
Ia, X = PhN, Y = NMe, R' = Me, T 150°C

Ib, X = S, Y = NMe, R' = Me, T 150°C

Ic, X = S, Y = O, R' = H, T 0°C

La diéthylgermathione est une espèce intermédiaire qui évolue rapidement vers la formation de sulfure de diéthylgermanium trimère $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$.

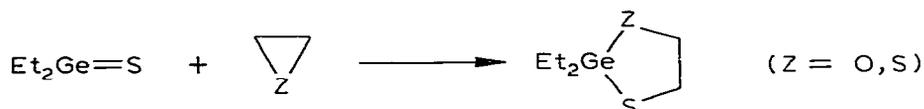
Les réactions de caractérisation de l'espèce monomère sont assez analogues aux réactions de caractérisation des dialcoylgermanones [1]. En présence d'un excès de 300% de Et_3GeSMe , la diéthylgermathione s'additionne sur la liaison Ge-S de ce dérivé. L'adduit formé peu stable évolue rapidement avec formation de sulfure de bis(triéthylgermanium), de bis(méthylthio)diéthylgermanium et de diéthylgermathione qui peut à nouveau réagir avec Et_3GeSMe (ou $\text{Et}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$) ou se trimériser. On caractérise en fin d'expérience environ 30% de $(\text{Et}_2\text{GeS})_3$.



SCHEMA 1

Le mécanisme de l'insertion de la diéthylgermathione dans la liaison Ge-S de Et_3GeSMe ne peut être exactement précisé. On peut penser que cette insertion est facilitée par le caractère polaire des liaisons multiples germanium-hétéroélément comme cela a été postulé pour les espèces isologues siliciées [5, 6].

La diéthylgermathione, comme son isologue la diéthylgermanone [1] s'additionne aux hétérocycles tendus du type oxyde d'éthylène ou thiirane.

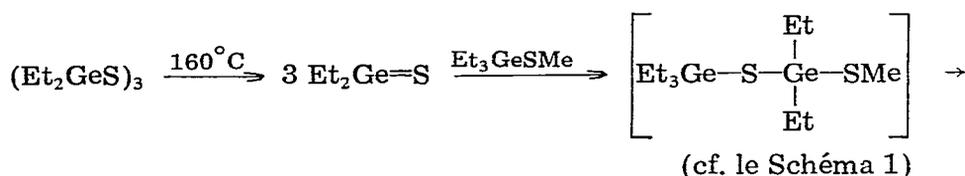


Après 3 heures en tube scellé à 160°C, l'adduit (Ia) en présence d'un excès d'oxyde d'éthylène conduit au diéthylgerma-2 oxathiolanne-1,3 [7] (Rdt. 40%). A côté de (Et₂GeS)₃ (50%), on note la formation de diéthylgerma-2 dioxolanne-1,3 et -dithiolanne-1,3 [7] (≈ 5% respectivement). Bien que l'origine de ces produits reste à préciser, nous pensons qu'ils proviennent de dérivés de polyinsertion de l'oxyde d'éthylène dans le cyclotriggermathiane (Et₂GeS)₃.

L'adduit Ia, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, en présence de thiirane, conduit au diéthylgerma-2 dithiolanne-1,3 avec un rendement de 60% et à (Et₂GeS)₃ (40%).

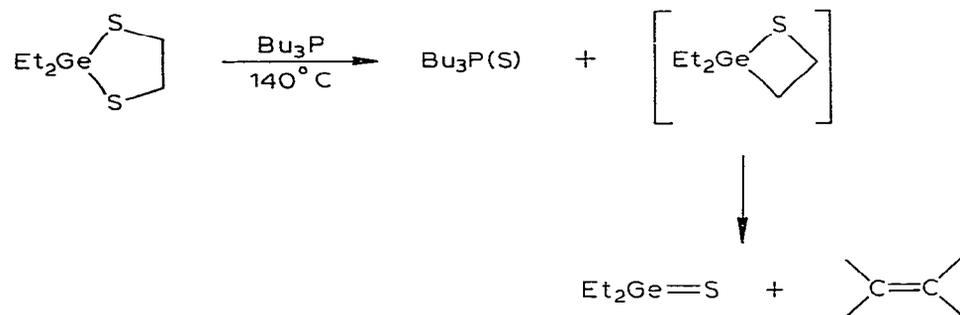
Au cours de nos réactions de caractérisation de la diéthylgermathione sur Et₃GeSMe, l'oxyde d'éthylène ou le thiirane, nous observons toujours une proportion importante de (Et₂GeS)₃.

Cependant, cette proportion diminue avec le temps. Ceci suggère un équilibre entre la forme monomère Et₂Ge=S et la forme trimère (Et₂GeS)₃. Nous avons pu vérifier effectivement que (Et₂GeS)₃ réagit à 160°C avec Et₃GeSMe en excès selon le schéma réactionnel:



La formation de diéthylgermathione à partir de (Et₂GeS)₃ a également été observée en utilisant l'oxyde d'éthylène et le thiirane comme agent de piégeage. Les rendements respectifs en germaoxathiolanne et germadithiolanne sont 41 et 65% en utilisant les réactifs en quantité stoechiométrique (température de la réaction: 150°C, 2 h).

Nous signalerons pour terminer cette note préliminaire, un autre type de synthèse des germathiones. En présence d'agents de désulfuration comme la n-tributylphosphine, en quantité stoechiométrique, le diéthylgerma-2 dithiolanne-1,3 conduit à la formation d'éthylène et de diéthylgermathione Et₂Ge=S caractérisée par addition sur Et₃GeSMe. Cette réaction implique vraisemblablement la formation transitoire de germathiacyclobutane instable (du moins dans les conditions de l'expérience).



Une réaction de β -élimination du même type a été observée à partir de germa-azetidines avec formation de germa-imine $\text{Ph}_2\text{Ge}=\text{NMe}$ [8]. En série siliciée la formation de $\text{R}_2\text{Si}=\text{S}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) a été signalée dans une réaction de type pseudo-Wittig entre $\text{R}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ et la thiobenzophénone. $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{S}$ s'insère dans la liaison $\text{Si}-\text{O}$ de $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$. La diméthylsilathione $\text{Me}_2\text{Si}=\text{S}$ a été essentiellement caractérisée sous forme dimère $(\text{Me}_2\text{SiS})_2$ [6].

Bibliographie

- 1 H. Lavayssiere, J. Barrau, G. Dousse, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) C9.
- 2 G. Dousse, H. Lavayssiere et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. (C)*, 280 (1975) 1227.
- 3 H. Lavayssiere, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 1009.
- 4 G. Dousse, H. Lavayssiere et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 59 (1976) 2961.
- 5 D. Seyferth, T.F.O. Lim et D.P. Duncan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 626 et ref. citées.
- 6 L.H. Sommer et S. McLick, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 171.
- 7 G. Dousse, J. Satgé et M. Riviere-Baudet, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 3 (1973) 11.
- 8 M. Riviere-Baudet, P. Riviere et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) C23.