

Trimésitylgermyllithium: synthèse et réactivité

A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, Y.H. Ko et D. Desor

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier,
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 8 avril 1990)

Abstract

The new organogermyllithium Mes_3GeLi has been prepared in good yield by hydrogermolysis reaction of *t*-butyllithium in THF. The bulky group favours stabilization in the form of the THF complex. Mes_3GeLi has been characterized by alkylation reaction with MeI. Some metalation reactions are reported. They lead to the formation of unsymmetrical or symmetrical organogermylmercuric compounds and also of new dissymmetrical digermanes by a classic nucleophilic reaction. In contrast, the reaction of Mes_3GeLi with benzoyl chloride is more complex and apparently proceeds by a single electron transfer process.

Résumé

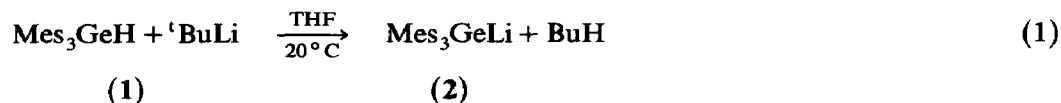
Un nouveau organogermyllithium Mes_3GeLi a été préparé avec un bon rendement par réaction d'hydrogermolyse du tert-butyllithium dans le THF. La présence de groupements encombrants a permis de le stabiliser sous forme de complexe avec le THF. Il a été caractérisé par réaction d'alkylation avec l'iodure de méthyle. Diverses réactions de métallation ont été réalisées. Elles conduisent à la formation d'organogermylmercures mixtes ou symétriques ainsi qu'à de nouveaux digermanes dissymétriques par réaction de substitution nucléophile classique. Par contre, l'action de ce germyllithium sur le chlorure de benzoyle est plus complexe et semble procéder par transfert monoélectronique.

Introduction

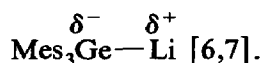
Les organogermyllithiums sont connus et utilisés en synthèse organométallique depuis de nombreuses années [1–4]. Jusqu'à présent ils ont été très souvent caractérisés et utilisés in-situ mais aucun n'a pu être isolé. Nous avons tenté d'obtenir une stabilisation de ces espèces par effet stérique de substituant, suffisante pour permettre de les isoler. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au groupement mésityle.

Discussion

La plupart des méthodes usuelles de préparation des organogermyllithiums [3,4] se sont révélées inefficaces dans ce cas, probablement à cause de l'encombrement stérique des groupements mésityles. Seule l'action du tert-butyllithium dans le THF nous a conduit à la formation de ce germyllithium avec un bon rendement (62%).



Ce nouveau germyllithium **2** a pu être isolé sous sa forme complexée: $\text{Mes}_3\text{GeLi}(\text{THF})_2$ de stoechiométrie tout à fait comparable à celle observée en série siliciée [5]. C'est une poudre jaune qui s'hydrolyse très rapidement à l'air en donnant Mes_3GeH . Le caractère polaire de la liaison germanium-lithium est confirmé par l'étude RMN du ^1H et du ^{13}C (Tableau 1). En effet, le déplacement en RMN du ^1H du signal C_6H_2 vers les champs forts ainsi que le fort déblindage du carbone ipso du cycle aromatique (RMN ^{13}C) sont en parfait accord avec une distribution de charge du type

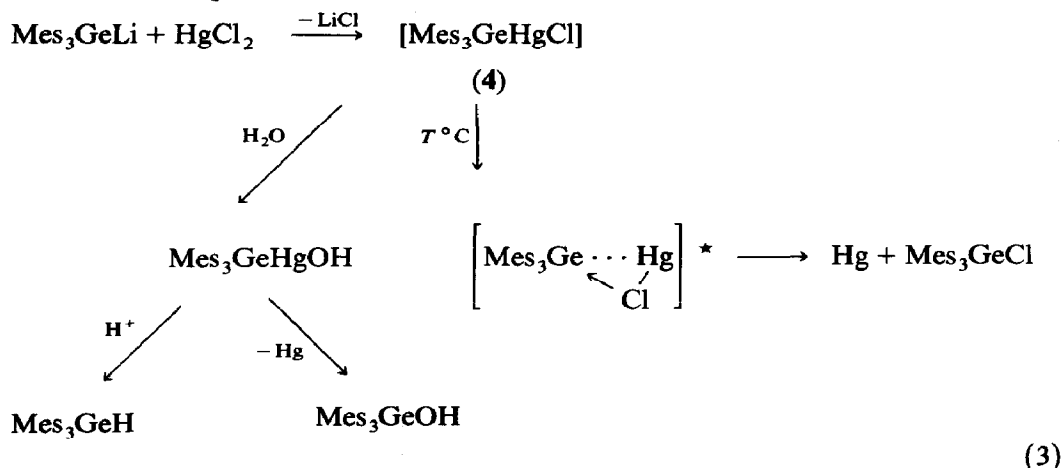


Cet organogermyllithium **2** s'est montré assez réactif vis-à-vis de divers halogénures d'alkyle ou organométalliques.

L'action de l'iodure de méthyle constitue une des meilleures réactions de caractérisation de ce germyllithium.



Ce trimésitylgermyllithium réagit également, dès la température ambiante, sur le chlorure mercurique donnant l'organogermylmercure correspondant difficilement isolable à l'état pur en raison de son instabilité.



Peu stable thermiquement, le composé **4** se décompose lentement avec formation de mercure et de chlorogermane, sa décomposition est totale à 110°C . Il semble que cette réaction d' α -élimination nucléophile induite thermiquement [8] soit prépondérante. Cependant, elle s'accompagne toujours de la présence dans le milieu

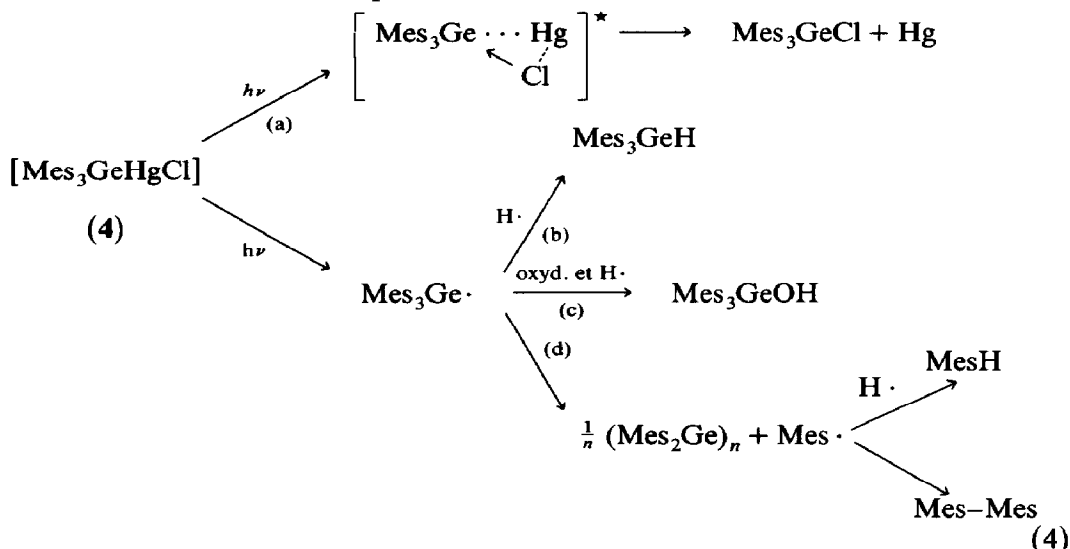
Tableau 1

Caractéristiques ^1H et ^{13}C du trimésitylgermyllithium et du trimésitylgermane correspondant

Dérivé	^1H RMN ($\text{THF}-d_6$)			^{13}C RMN (TDA-1) ^a					
	C_6H_2	GeH	$\sigma\text{-CH}_3$	$p\text{-CH}_3$	C_1	C_2	C_3	C_4	$p\text{-CH}_3$
Mes_3GeH	6.75	5.80	2.10	2.20	135.2	143.7	129.3	138.5	23.5
Mes_3GeLi	6.60		2.20	2.30	152.5	142.8	129.3	139.3	24.9
									21.0
									22.3

^a Mes_3GeLi , THF isolé comme précédemment, a été dissous dans la TDA-1. TDA-1: $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

réactionnel de faibles quantités de trimésitylgermane et de trimésitylhydroxygermane malgré l'utilisation de solvants anhydres et dégazés. Nous pensons que ces sous-produits sont issus d'une réaction secondaire du radical $\text{Mes}_3\text{Ge}\cdot$ formé partiellement par thermolyse, sur le solvant. En effet, la réaction de photolyse de **4** conduit à un résultat tout à fait comparable:

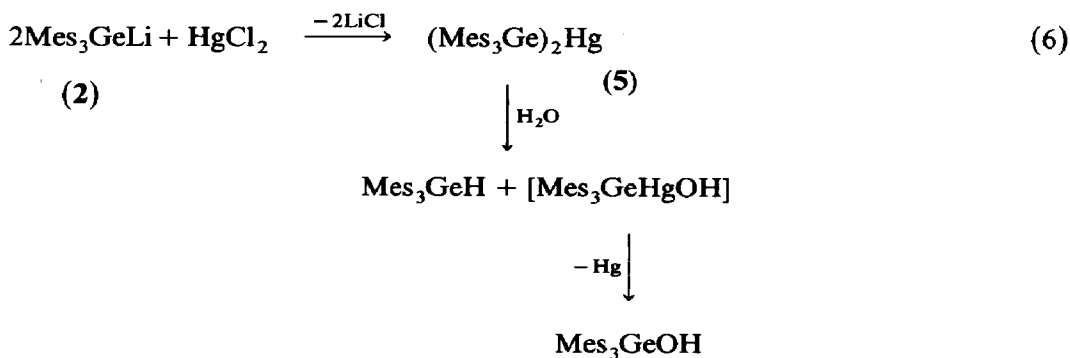


La formation de trimésitylchlorogermane par réaction d' α -élimination nucléophile photoinduite (éq. 4a) reste prépondérante. Mais le trimésitylgermylradical, observé par RPE (g 2.0084, a^H 0.69 G) [9] donne bien les réactions classiques d'arrachement d'hydrogène au solvant (éq. 4b) [10] et d'oxydation (eq. 4c). Il conduit également par réaction d' α -élimination monoélectronique [8] à l'expulsion d'un radical mésityle et à la formation de MesH et de Mes-Mes observés au cours de la réaction (éq. 4d).

Ce germylmercure **4** se montre peu sensible à l'action de composés à hydrogène mobile. La méthanolyse n'est pas observée à température ambiante. L'hydrolyse par l'eau n'est obtenue qu'en compétition avec sa décomposition par réaction d' α -élimination (éq. 5).

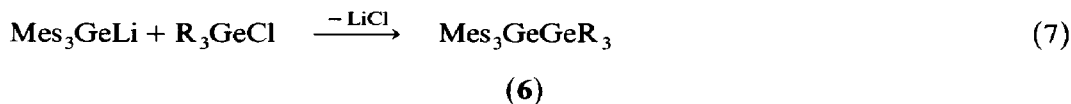


L'action d'un excès de trimésitylgermyllithium **2** sur le chlorure mercurique nous a permis d'accéder au bisgermylmercure **5** caractérisé par spectrométrie de masse.



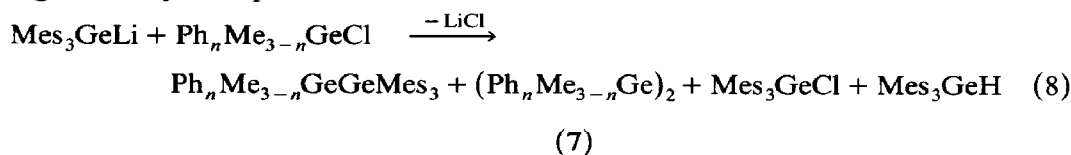
Le composé **5** s'est révélé particulièrement stable. Sa décomposition thermique partielle n'est observée qu'à partir de 150°C. Le méthanol est sans action sur ce dérivé. Son hydrolyse partielle donne de façon classique l'hydrogermane et l'hydroxygermane (éq. 6).

L'action de Mes_3GeLi sur les organochlorogermanes est fortement dépendante de la nature de ces derniers ainsi que du solvant utilisé. En série alkylée et en présence de THF, la réaction classique de substitution nucléophile conduit à la formation des digermanes dissymétriques correspondants (éq. 7).



(R = Et, Bu)

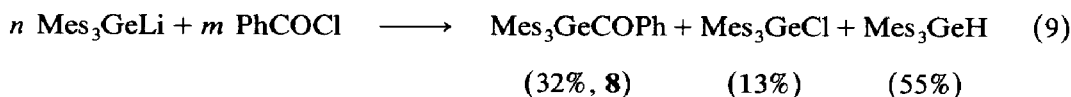
Par contre, en présence de phénylméthylchlorogermanes une réaction compétitive d'échange halogène/métal [4] est observée, conduisant à la formation secondaire de digermane symétrique **7**.



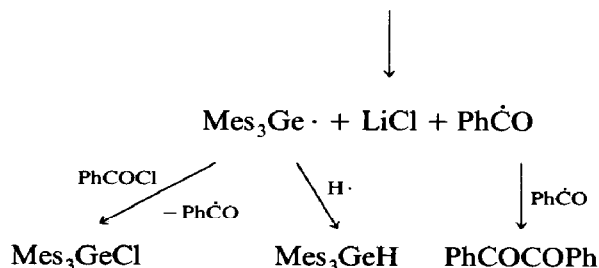
(n = 1-3)

Aucune réaction du trimésitylgermyllithium sur le trimésitylchlorogermane correspondant n'a été obtenue vraisemblablement à cause d'une gêne stérique trop importante.

Les réactions de substitution nucléophile sur des chlorures d'acide ainsi que les réactions d'addition polaire sur les cétones ou aldéhydes sont difficilement observables. L'action du chlorure de benzoyle sur ce germyllithium donne la réaction de germylation attendue accompagnée d'une réaction de chloration du centre germanié.



Nous pensons que cette réaction secondaire pourrait procéder par transfert monoélectronique favorisé dans ce cas par la difficulté d'approche des deux réactifs:



Rappelons qu'un mécanisme similaire a pu être mis en évidence lors de l'action de ce même germyllithium sur la di-t-butyl-3,5 orthoquinone [11] et en particulier le passage par le trimésitylgermylradical détecté par étude par RPE.

Partie expérimentale

Tous les dérivés à liaison germanium-métal sont sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation et sont manipulés sous rampe à vide en atmosphère inerte. Tous les solvants utilisés sont rigoureusement anhydres. Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés à l'aide des techniques et analyses usuelles: CPV Varian Aerograph 1400 (colonne SE30, référence interne Bu_4Ge); RMN ^1H Varian EM 360A à 60 MHz IR Perkin-Elmer 457; RPE Bruker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquencesmètre EIP. Les spectres de masse ont été enregistrés sur spectromètre Nermag R10-10 (impact électronique ou ionisation chimique). Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un microscope à platine chauffante Reichert. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service de Microanalyse du CNRS et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse. Les irradiations UV ont été effectuées dans un appareillage de quartz à l'aide d'un réacteur photochimique Rayonet (λ 2537 Å).

Préparation de Mes_3GeLi . A une solution de Mes_3GeH [12] (0.43 g, 1 mmol) dans 2 cm^3 de THF est ajouté goutte à goutte 1,2 cm^3 (2 mmol, 100% excès) de $t\text{Buli}$ (1.7 mol/l dans le pentane). La réaction est exothermique et on note la formation d'un précipité jaune. La réaction est suivie par RMN. Après 12 h à 20 °C, sous agitation magnétique, seules des traces de Mes_3GeH ont pu être décelées (< 5%). La solution est alors décantée et le précipité lavé par 4 cm^3 de pentane (2 fois) puis 6 cm^3 de THF.

Après une nouvelle décantation, la poudre jaune ainsi obtenue est séchée sous pression réduite: 0.36 g (Rdt 62%). Cette poudre est très sensible à l'hydrolyse et doit être conservée et manipulée sous argon. La stoechiométrie de ces complexes a été déterminée à partir du spectre par RMN dans CD_2Cl_2 et semble proche de $\text{Mes}_3\text{GeLi}(\text{THF})_2$: δ $p\text{-CH}_3$ 2.10 (s) $o\text{-CH}_3$ 2.20(s); CH_2 1.80(m); OCH_2 3.60(m); C_6H_2 6.70(s). Analyse: Trouvé: C, 69.80; H, 8.17. $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{GeLiO}_2$ calc.: C, 72.36; H, 8.43%. Comme dans le cas de $\text{Mes}_2\text{HSiLi}(\text{THF})_2$ [5], les pourcentages obtenus en carbone et en hydrogène sont un peu faibles mais proches de cette stoechiométrie. P.F. 155 °C (dec.) (en capillaire). Les autres données physicochimiques sont rassemblées dans le Tableau 1. Nous avons toujours utilisé par la suite des suspensions de Mes_3GeLi fraîchement préparées.

Action de MeI

A une suspension de Mes_3GeLi (1 mmol) dans 2 cm^3 de THF est ajouté goutte à goutte un excès (100%) de MeI à 20 °C. Cette réaction est exothermique, la solution est cependant chauffée au reflux du THF pendant 1 h puis hydrolysée. Après extraction, séchage et concentration sous pression réduite, le résidu est recristallisé dans un mélange de 0.5 cm^3 d'éther et de 2 cm^3 de MeOH : 0.23 g (57%) de cristaux blancs identifiés à Mes_3GeMe [13] sont ainsi obtenus. P.F. 166–170 °C. RMN (C_6D_6): δ CH_3 0.80 (s); $o\text{-CH}_3$ 2.00 (s); $p\text{-CH}_3$ 1.90 (s); C_6H_2 6.53 (s) ppm.

Action de HgCl_2

Préparation de $\text{Mes}_3\text{GeHgCl}$. A une solution de HgCl_2 (0.27 g, 1 mmol) dans 1 cm^3 de THF est ajoutée goutte à goutte une suspension de Mes_3GeLi (1 mmol) dans 3 cm^3 de THF. La réaction est légèrement exothermique et la solution devient grise. Le mélange est abandonné 3 h à 20 °C sous agitation magnétique. On note un faible

dépôt de Hg démontrant une décomposition partielle du produit qui a pu être identifié cependant comme suit:

Décomposition thermique. Cette solution est ensuite chauffée en tube scellé à 110 °C pendant 15 h. On note la précipitation de mercure. La solution est ensuite hydrolysée (HCl 10%), extraite et concentrée sous pression réduite. L'analyse par CPV montre la présence de Mes_3GeH (22%), Mes_3GeOH (30%) et de Mes_3GeCl (48%) (% relatifs).

Décomposition photolytique. Une solution de $\text{Mes}_3\text{GeHgCl}$ (1 mmol) obtenue selon la méthode décrite précédemment est irradiée sous UV. Cette réaction est suivie par CPV et RMN. Après 4 h sous UV, son analyse montre la présence de Mes_3GeH (35%), Mes_3GeOH (25%), Mes_3GeCl (21%), Mes-Mes (15%) et de MesH (traces) (% relatifs).

Action de H_2O

A une solution de $\text{Mes}_3\text{GeHgCl}$ (0.5 mmol) est ajouté (0.01 g, 0.5 mmol) d'eau. Après 4 h à 20 °C, la solution est extraite, séchée, concentrée sous pression réduite puis analysée par CPV: Mes_3GeH (39%), Mes_3GeOH (23%), et Mes_3GeCl (38%) (% relatifs).

Préparation de $[\text{Mes}_3\text{Ge}]_2\text{Hg}$. A une suspension de Mes_3GeLi (1.5 mmol) dans 3 cm^3 de THF est ajoutée une solution de HgCl_2 (0.2 g, 0.75 mmol) dans 1 cm^3 de THF. La réaction est légèrement exothermique et la solution devient grise. Après 5 h à 20 °C sous agitation magnétique à l'abri de la lumière, le mélange est filtré puis séché sous pression réduite. 0.69 g de poudre grise P.F. > 320 °C sont ainsi obtenus. Ce dérivé polymétallé est très peu soluble dans les solvants usuels. Il est donc très difficile de le débarrasser totalement du chlorure de lithium formé. Il a pu être cependant caractérisé en spectrométrie de masse $[M]^+$ 1060 et à partir de ses produits d'hydrolyse.

Hydrolyse

A une suspension de $(\text{Mes}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ (0.09 g, 0.085 mmol) dans 1 cm^3 de THF est ajouté un excès de H_2O à 20 °C. Après 15 h à 20 °C sous agitation magnétique, le mélange est extrait, séché puis concentré sous pression réduite. Son analyse par CPV et RMN montre la présence de Mes_3GeH (18%) et de Mes_3GeOH (32%).

Action de Et_3GeCl

A une suspension de Mes_3GeLi (4 mmol) dans 6 cm^3 de THF est ajouté rapidement le triéthylchlorogermane (0.78 g, 4 mmol). On note la formation immédiate d'un précipité blanc. Après 1 h à 20 °C sous agitation magnétique, le mélange est refroidi à 0 °C puis filtré. Le précipité ainsi obtenu est lavé par de l'eau, du MeOH puis séché. 0.73 g (31%) de poudre blanche identifiée à $\text{Mes}_3\text{GeGeEt}_3$ sont ainsi isolés. P.F. 252–54 °C. RMN (C_6D_6): δ $p\text{-CH}_3$ 2.06(s); $o\text{-CH}_3$ 2.25(s); C_2H_5 1.08 (s.l.); C_6H_2 6.66(s) ppm. Masse $[M]^+$ m/e 590. Analyse: Trouvé: C, 66.83; H, 8.19. $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{Ge}_2$ calc.: C, 67.23; H, 8.14%

Action de Bu_3GeCl

A une suspension de Mes_3GeLi (3 mmol) dans 5 cm^3 de THF est ajoutée une solution de Bu_3GeCl (0.88 g, 3.2 mmol) dans 2 cm^3 de THF. Après 3 h au reflux du THF, le mélange est concentré, repris par 4 cm^3 de MeOH puis filtré. Le précipité

est lavé par du pentane puis séché donnant 0.26 g de poudre blanche. Le filtrat est concentré à nouveau, repris par 4 cm³ de pentane puis refroidi à -10 °C. 0.45 g supplémentaire de poudre sont ainsi isolés après décantation et séchage, nous permettant d'obtenir en tout 0.71 g (35%) de produit identifié à Mes₃GeGeBu₃. P.F. 205-10 °C. RMN (C₆D₆): δ Bu 0.80-1.65 (m); *p*-CH₃ 2.10(s); *o*-CH₃ 2.30(s); C₆H₂ 6.75(s) ppm. Masse [M]⁺ *m/e* 674. Analyse: Trouvé: C, 68.93; H, 9.06. C₃₉H₆₀Ge₂ calc.: C, 69.54; H, 8.91%.

Action de PhMe₂GeCl

A une suspension de Mes₃GeLi (1 mmol) dans 2 cm³ de THF est ajouté PhMe₂GeCl (0.30 g, 1.4. mmol) à 20 °C. La réaction est suivie en CPV. Après 12 h à 20 °C sous agitation magnétique, on note l'apparition d'un précipité blanc. Le mélange est alors traité par une solution HCl (10%), puis filtré. Le précipité est lavé au méthanol puis au pentane et séché sous pression réduite donnant 0.16 g (26%) de Mes₃GeGeMe₂Ph. P.F. 267-269 °C. RMN (C₆D₆): δ Me 0.60 (s); *p*-CH₃ 2.05 (s); *o*-CH₃ 2.20(s); C₆H₂ 6.65 (s); C₆H₅ 6.80-7.30 (m) ppm. Masse [M]⁺ *m/e* 610, [M - 15] 595. Analyse: Trouvé: C, 68.22; H, 7.16. C₃₅H₄₄Ge₂ calc.: C, 68.96; H, 7.22%.

Action de Ph₂MeGeCl

A une suspension de Mes₃GeLi (1 mmol) dans 2 cm³ de THF est ajouté Ph₂MeGeCl (0.28 g, 1 mmol). Le mélange réactionnel est chauffé 2 h au reflux du THF. Après hydrolyse, extraction à l'éther, séchage sur Na₂SO₄ et concentration sous pression réduite, le résidu est repris par 4 cm³ de pentane donnant un précipité blanc isolé après décantation et séchage. 0.37 g de poudre blanche sont ainsi obtenus. L'analyse par RMN montre la présence de Mes₃GeGeMePh₂ (81%) et de Ph₂MeGeGeMePh₂ [14] (19%) qu'il est très difficile de séparer. Mes₃GeGeMePh₂. (44%) RMN (C₆D₆): δ Me 0.83 (s); *p*-CH₃ 2.06 (s); *o*-CH₃ 2.27; (s); C₆H₂ 6.60 (s); C₆H₅ 6.90-7.50 (m) ppm. Masse (DCl, méthane) (*M* - 1) 671, (*M* - 15) 657.

Action de Ph₃GeCl

A une suspension de Mes₃GeLi (1 mmol) dans 4 cm³ de THF est ajouté Ph₃GeCl (0.34 g, 1 mmol). Le mélange réactionnel est laissé 48 h à 20 °C sous agitation magnétique. On note la formation d'un précipité blanc. Après filtration, lavage du précipité ainsi obtenu par MeOH puis séchage, 0.31 g de poudre blanche sont ainsi obtenus. P.F. > 320 °C. Cette poudre est peu soluble dans les solvants usuels et a été caractérisée essentiellement par spectrométrie de masse et analyse après plusieurs lavages au benzène (3 fois 5 cm³) Mes₃GeGePh₃ [M]⁺ *m/e* 734. Analyse: Trouvé: C, 72.84; H, 6.77. C₄₅H₄₈Ge₂ calc.: C, 73.63; H, 6.59%.

L'action de Mes₃GeLi sur Mes₃GeCl réalisée dans les mêmes conditions opératoires ne nous a pas permis d'obtenir le digermane correspondant.

Action de PhCOCl

A une solution de 0.20 g (1.4 mmol) de PhCOCl dans 2 cm³ d'éther est ajouté 1 mmol de Mes₃GeLi en suspension dans 4 cm³ de THF à -78 °C. Après 30 mn à -78 °C, le mélange réactionnel est ramené à température ambiante. Cette réaction est suivie par CPV. Après 4 h à 20 °C, le mélange est chauffé 1 h au reflux du THF, puis hydrolysé par une solution NaHCO₃/H₂O, extrait à l'éther, séché sur Na₂SO₄ et

concentré sous pression réduite. L'analyse du résidu par CPV et RMN montre la présence de $\text{Mes}_3\text{GeCOPh}$ (32%), Mes_3GeH (55%), Mes_3GeCl (13%) (% relatifs) et de PhCOCOPh observé par CPV. $\text{Mes}_3\text{GeCOPh}$: RMN (C_6D_6): δ $p\text{-CH}_3$ 2.06 (s), $o\text{-CH}_3$ 2.34 (s); C_6H_2 6.62 (s), C_6H_5 6.80–8.20 (m) ppm. IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 1682 cm^{-1} . Masse (DCI, méthane) ($M - 1$) 535. Il n'a pas été possible d'extraire la germylcétone pure de ce mélange réactionnel.

Bibliographie

- 1 D.D. Davies et C.E. Gray, *Organomet. Chem. Rev. A*, 6 (1970), 283.
- 2 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley, London, 1971.
- 3 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *Germanium, Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Vol. 2, Chap. 10, p. 399.
- 4 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya, *Organometallic Reactions*, Wiley Interscience, New York, 1975, Vol. 5, p. 101.
- 5 D.M. Roddick, R.H. Heyn et T.D. Tilley, *Organometallics*, 8 (1989) 324.
- 6 R.J. Batchelor et T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3848
- 7 K. Mochida, N. Matsushige et M. Hamashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 1443 et références citées.
- 8 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 193.
- 9 M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, P.I. Riley, P. Rivière et M. Rivière-Baudet, *J. Organomet. Chem.*, 202 (1980) 5.
- 10 W.P. Neumann, K.D. Schultz et R. Vieler, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 179.
- 11 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé, Y.H. Ko et D. Desor, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 147.
- 12 P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé dans R.B. King et J.J. Eish (Ed.), *Organomet. Synth.* 1988, vol. 4, Elsevier, New York.
- 13 I.I. Lapkin, V.A. Dumler et E.S. Ponosova, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 1455; *Engl. Transl.*, 39 (1969) 1426.
- 14 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3221.