

Preliminary communication

Arylhydrogermyllithiums: synthèse et applications

Annie Castel, Pierre Rivière, Jacques Satgé et Young-Hoon Ko

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, U.A. 477 du CNRS Université Paul Sabatier,
 31062 Toulouse cedex (France)*

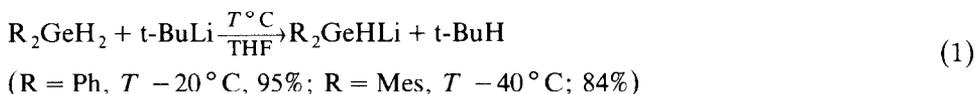
(Reçu le 23 septembre 1987)

Abstract

New organohydrogermyllithium are prepared in good yields from hydrogermyl-
 sis reactions with t-butyllithium in THF. Alkylation and germylation of the
 germanium–lithium bond in these compounds are efficient reactions and a conveni-
 ent way for synthesis of organohydropolygermanes. These reagents are also useful
 for the formation of unknown hydrogermylmagnesium compounds.

Alors que de nombreuses publications et articles généraux traitent de la synthèse
 et des applications de triorganogermyllithiums [1–3], les seuls organohydrogermyl-
 lithiums connus ont été postulés dans des réactions compétitives de métallation et
 d'alkylation d'organodihydrogermanes par des organolithiens RLi (R = Me, Bu, Ph)
 [4]. Nous avons tenté, par une méthode de synthèse plus spécifique, d'obtenir
 quelques uns de ces composés stabilisés par effet de solvant ou par effet stérique.

Nous avons observé que l'hydrogermylyse du t-butyllithium par les diorganodi-
 hydrogermanes, au sein du THF, conduit, à basse température, aux organohydro-
 germyllithiums avec de bons rendements [5*].

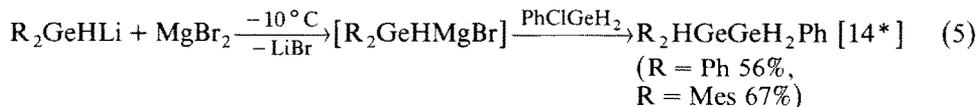


Ces organohydrogermyllithiums, extrêmement réactifs, n'ont pu être isolés à
 l'état solide. Ils ont pu être parfaitement caractérisés en solution (THF) par RMN
 (^1H et ^{13}C) et IR [6*]. Leur stabilité en solution est fortement dépendante de la
 nature du solvant ainsi que de la nature du groupement R. En présence de THF, un
 faible pourcentage de décomposition du diphenylhydrogermyllithium est observé
 après 24 h à 20°C . Le dérivé mésitylé correspondant est parfaitement stable en

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste
 bibliographique.

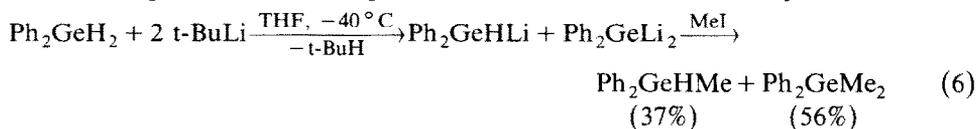
lithiums, ainsi obtenus, sont peu stables et conduisent par α -élimination au germylène qui se polycondense [13].

Afin de limiter ces réactions secondaires de métallation, souvent observées dans le cas de l'utilisation des organolithiens en synthèse organométallique du groupe 14 [2], nous avons également envisagé la synthèse originale des organohydrogermylmagnésiums, homologues germaniés des dérivés de Grignard.



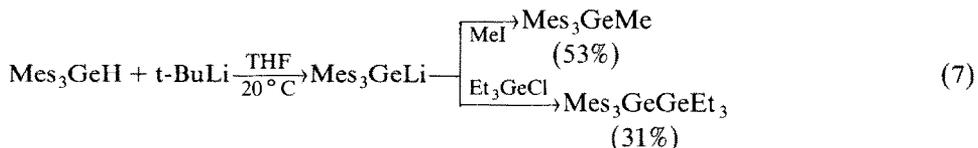
La caractérisation de ces germyl-Grignard par réaction de germylation d'arylchlorohydrogermanes (éq. 5) se fait effectivement avec de meilleurs rendements sans traces appréciables de réaction de métallation (éq. 4b).

Nous avons tenté par la même méthode de préparer le diphénylgermyldilithium. Ce dérivé a pu être caractérisé par sa réaction sur l'iodure de méthyle.



La formation de ce même germyldilithium a été signalée, sans autre précision, dans l'action du lithium sur Ph_2GeH_2 dans le HMPT par une méthode analogue à celle décrite pour Ph_2GeK_2 [15].

L'hydrogermylyse du t-butyllithium peut également conduire à la synthèse d'organogermyllithiums stériquement encombrés. Nous avons pu ainsi préparer le trimésitylgermyllithium [16*] inaccessible par d'autres voies:



Ce dérivé peut être isolé par précipitation au pentane. Il a été caractérisé par réaction d'alkylation [17] et de germylation [17].

D'autres applications de ces germyllithiums en synthèse organométallique sont en cours d'étude.

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*, Vol. 2. Chap. 10, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 4 R.J. Cross et F. Glockling, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4125; *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 146.
- 5 Par exemple: à une solution de 0.31 g (1 mmol) de Mes_2GeH_2 dans 4 cm³ de THF refroidie à -20°C , est ajoutée assez rapidement 0.9 cm³ de t-BuLi en solution dans le pentane (1.7 mol/l). Après 40 min à -20°C sous agitation magnétique, le mélange réactionnel est analysé par RMN et montre la formation de 84% de Mes_2GeHLi .
- 6 Ph_2GeHLi : RMN ¹H (THF-*d*₆): 4.63 (s, GeH); 6.75–7.60 (m, C₆H₅). RMN ¹³C (THF-*d*₈) 159.38, 137.56, 127.01, 124.14 (C₆H₅) ppm. $\nu(\text{GeH})$: 2020 cm⁻¹ (solution). Mes_2GeHLi : RMN ¹H (THF-*d*₆): 2.07 et 2.35 (s, CH₃); 4.38 (s, GeH); 6.45 (s, C₆H₂). RMN ¹³C (THF-*d*₈): 21.52 et 24.40 (s, CH₃); 153.95, 142.42, 127.24 et 132.62 (C₆H₂) ppm. $\nu(\text{GeH})$: 2004 cm⁻¹ (nujol).

- 7 P. Rivière, A. Castel, J. Satgé et D. Guyot, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 157.
- 8 F. Glockling et K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1849.
- 9 $t = 5$ min: $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$ [10] 26%; $t = 2$ h 30 min: $\text{Ph}_2\text{HGeGePh}_2\text{GeHPh}_2$ 46%; P.F. 90–92°C; RMN ^1H (C_6D_6): 5.63 (s, GeH); 7.00–7.75 (*m*- C_6H_5) ppm; IR $\nu(\text{GeH})$: (nujol) 2010 cm^{-1} ; M^+ = 682; $t = 14$ h: $\text{Ph}_2\text{HGe}(\text{GePh}_2)_2\text{GeHPh}_2$ 67%; P.F. 130–135°C; RMN ^1H (C_6D_6): 5.67 (s, GeH); 6.85–7.75 (*m*- C_6H_5) ppm; IR $\nu(\text{GeH})$: 2000 cm^{-1} (nujol); M^+ = 910.
- 10 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2 (1972) 57.
- 11 Procédure générale: toutes les manipulations sont réalisées sous argon. Le réactif halogéné en solution est ajouté au germyllithium en solution dans le THF en général à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé, extrait à l'éther, séché puis concentré sous pression réduite. Les produits ainsi obtenus sont en général recristallisés.
- 12 Ph_2GeHMe : J. Satgé et P. Rivière, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1773; Ph_2GeMe_2 : S.B. Nagelberg, E.C. Reinhold, B.R. Willeford, M.P. Bigwood, K.C. Molloy et J.J. Zuckerman, *Organometallics*, 1 (1982) 851; Mes_2GeHMe : P.F. 90–94°C; RMN ^1H (C_6D_6): 0.73 (d, CH_3); 2.13 et 2.33 (s, *p*- et *o*- CH_3); 5.49 (q, GeH); 6.69 (s, C_6H_5). IR $\nu(\text{GeH})$: 2040 cm^{-1} (nujol); M^+ 328.
- 13 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organomet. Chem.*, 72 (1974) 329.
- 14 $\text{Ph}_2\text{HGeGeH}_2\text{Ph}$: Eb. 150°C/0.2 mmHg (avec décomposition partielle); RMN ^1H (C_6D_6): 4.63 (d, GeH_2); 5.50 (t, GeH); 6.90–7.60 (m, C_6H_5) ppm; $\nu(\text{GeH})$: 2050 cm^{-1} (sh) (pur); M^+ 380; $\text{Mes}_2\text{HGeGeH}_2\text{Ph}$: P.F. 85–86°C; RMN ^1H (C_6D_6): 2.10 et 2.30 (s, *p*- et *o*- CH_3); 4.75 (d, GeH_2); 5.50 (t, GeH); 6.65 (s, C_6H_5); 6.85–7.40 (m, C_6H_5). $\nu(\text{GeH})$: 2050–2060 cm^{-1} (nujol); M^+ 464.
- 15 K. Mochida, N. Matsushige et M. Hamashima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58 (1985) 1443.
- 16 Mes_3GeLi : RMN ^1H (THF- d_8): 2.22 et 2.33 (s, *p*- et *o*- CH_3); 6.60 (s, C_6H_5). Ce triméthylgermyllithium est cependant peu soluble dans les solvants usuels.
- 17 Mes_3GeMe : P.F. 166–170°C; RMN ^1H (C_6D_6): 0.80 (s, CH_3); 1.20 et 2.00 (s, *p*- et *o*- CH_3); 6.50 (s, C_6H_5). $\text{Mes}_3\text{GeGeEt}_3$: P.F. 282°C; RMN ^1H (C_6D_6): 1.10 (s, C_2H_5); 2.05 et 2.25 (*p*- et *o*- CH_3); 6.65 (s, C_6H_5) ppm; M^+ 590.