

Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992) 49–61
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22553

Nouveaux aryldihydrogermyllithium

A. Castel, P. Rivière, J. Satgé 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 15 novembre 1991)

Abstract

The new aryldihydrogermyllithium complexes RH_2GeLi ($\text{R} = \text{Ph, Mes}$) are prepared, in good yields, by metallation of the parent trihydrogermane with *t*-butyllithium in THF. They are characterized by alkylation reactions with MeI. Some germylation reactions are reported: they lead to the formation of new functional aryldihydrogermanes and aryldigermanes by a nucleophilic substitution. These aryldihydrogermyllithium complexes react also with acyl chlorides RCOCl ($\text{R} = \text{Ph, Mes}$) to give new diacyl- and triacyl-germanes. These easily add to the carbonyl group of aromatic aldehydes, thereby giving the corresponding α -germyl alcohols.

Résumé

De nouveaux aryldihydrogermyllithium RH_2GeLi ($\text{R} = \text{Ph, Mes}$) ont été préparés avec de bons rendements par réaction d'hydrogermolyse du *t*-butyllithium dans le THF. Ils ont été caractérisés par réaction d'alkylation avec l'iodure de méthyle. Diverses réactions de germylation ont été réalisées. Elles conduisent à la formation de nouveaux aryldihydrogermanes fonctionnels et aryldigermanes par réaction de substitution nucléophile. Leur action sur les chlorures d'acide RCOCl ($\text{R} = \text{Ph, Mes}$) nous ont permis d'accéder à des diacyl- et triacyl-germanes. Ces aryldihydrogermyllithium donnent également des réactions d'addition sur le groupement carbonyle d'aldéhydes aromatiques avec formation d'alcools α -germaniés.

Introduction

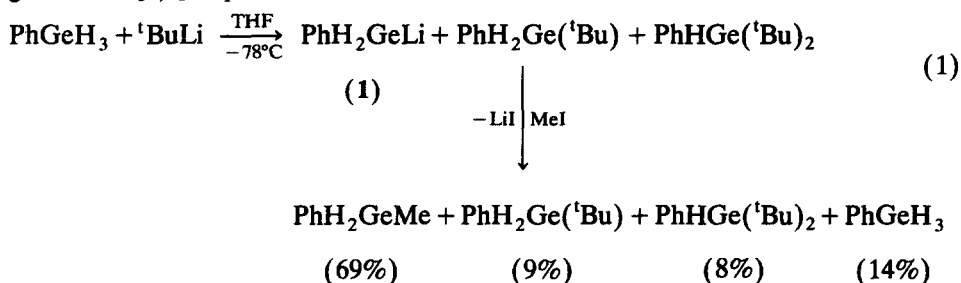
Les organogermyllithium sont connus et utilisés en synthèse organométallique depuis de nombreuses années [1–4]. Nous avons décrit récemment la synthèse des premiers diarylhydrogermyllithium [5,6]. Il paraissait intéressant de compléter cette série par la préparation d'organodihydrogermyllithium RH_2GeLi ($\text{R} = \text{Ph, Mes}$) à partir d'arylgermanes. Ces composés présentent en effet deux liaisons

Correspondence to: Dr. J. Satgé, Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France.

germanium-hydrogène et une liaison germanium-lithium susceptibles d'être fonctionnalisées.

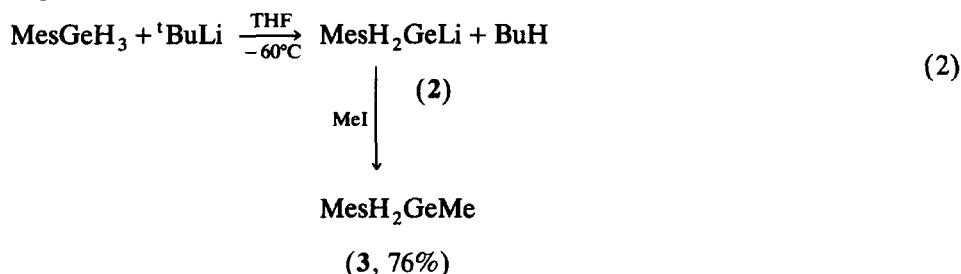
Résultats et discussion

Contrairement au cas des diaryldihydrogermanes R_2GeH_2 ($R = Ph, Mes$) pour lesquels l'action du $tBuLi$ conduit exclusivement à la métallation de la liaison $Ge-H$ [5,6], l'action d'une quantité équimoléculaire de t-butyllithium sur le phénylgermane conduit à des réactions compétitives de métallation et d'alkylation comme cela est fréquemment observé en série siliciée [7] et aussi en série germaniée [8,9] (éq. 1).

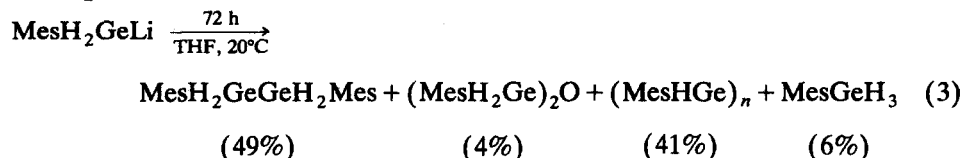


L'utilisation d'un excès d'organolithien ne nous a pas permis d'obtenir le dérivé germanié dilithié correspondant mais par contre augmente le pourcentage de formation des produits d'alkylation.

En série mésitylée, la présence d'un groupement plus encombrant rend cette réaction de métallation plus sélective et nous avons pu obtenir le mésityldihydrogermyllithium avec un bon rendement sans formation de produits d'alkylation (éq. 2).



Ce nouveau germyllithium n'a pu être isolé. Il se décompose lentement à température ambiante (éq. 3) et nous avons en général utilisé des solutions de $MesH_2GeLi$ fraîchement préparées.



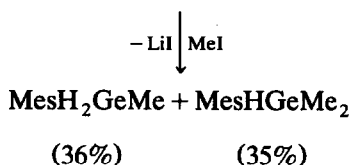
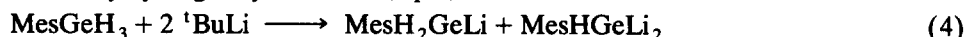
$MesH_2GeLi$ a été essentiellement caractérisé par action de MeI . Cette réaction quantitative permet un bon dosage du lithien présent dans le milieu réactionnel (éq. 2).

Tableau 1

Caractéristiques physicochimiques du mésityldihydrogermyllithium et du mésitylgermane (dans THF-*d*₈)

Dérivé	RMN ¹ H				RMN ¹³ C					
	C ₆ H ₂	GeH	<i>o</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃	C1	C2	C3	C4	<i>o</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃
MesH ₂ GeLi	6.49	2.95	2.37	2.18	153.70	144.01	128.74	130.95	24.97	22.41
MesGeH ₃	6.72	4.06	2.29	2.20	127.31	144.08	128.74	139.27	24.17	21.12

En présence d'un excès de *t*-butyllithium, nous observons la formation partielle de mésitylhydrogermyldilithium (éq. 4).

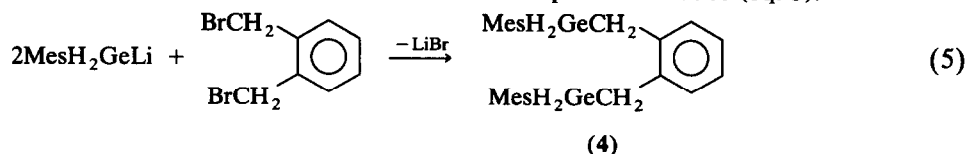


Quelles que soient les conditions expérimentales utilisées (température et proportions de ^tBuLi), il n'a pas été possible d'augmenter sensiblement le pourcentage du dérivé dilithié.

Les caractéristiques physicochimiques du mésityldihydrogermyllithium sont rassemblées dans le Tableau 1 et sont en accord avec les observations fournies par la littérature [6,10–12]. Comme cela a déjà été observé, la localisation d'une charge négative sur le germanium provoque un blindage des hydrogènes portés par le germanium qui subissent en RMN du proton une variation de déplacement chimique d'environ 1 ppm par rapport à l'hydrogermane de départ. En RMN du ¹³C, le carbone *ipso* subit également un déblindage important caractéristique de ce type de structure.

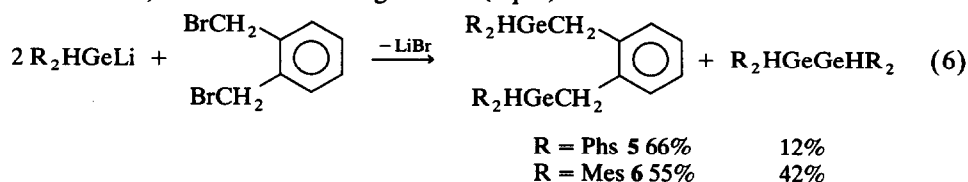
Dans la suite de ce travail, nous avons développé essentiellement l'étude du mésityldihydrogermyllithium. Quelques réactions ont pu cependant être réalisées à partir du phényldihydrogermyllithium.

Confronté à des halogénures organiques, le mésityldihydrogermyllithium donne facilement les réactions de substitution nucléophile attendues (éq. 5):

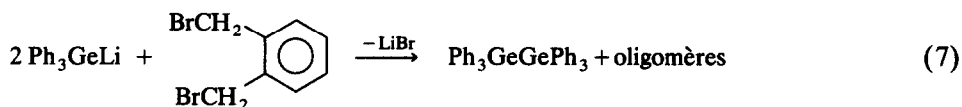


Il faut signaler que cette réaction est fortement dépendante de l'encombrement stérique autour du centre germanié.

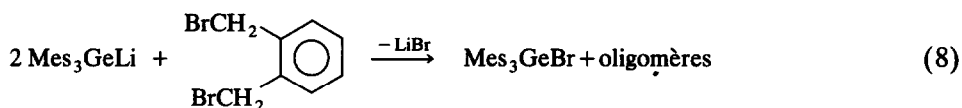
A partir des diarylhydrogermyllithium, nous avons obtenu, à côté du dérivé de substitution, la formation de digermane (éq. 6).



Le triphénylgermyllithium conduit à la formation quasi quantitative d'hexaphényldigermane (éq. 7):

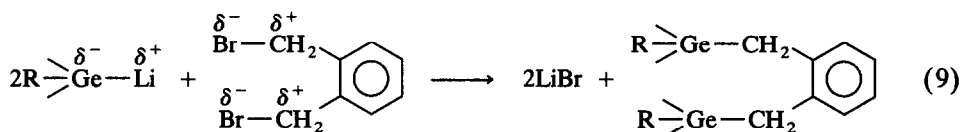


Lorsque nous utilisons un germyllithium très encombré comme Mes_3GeLi seule la formation de trimésitylbromogermane a été observée (éq. 8):

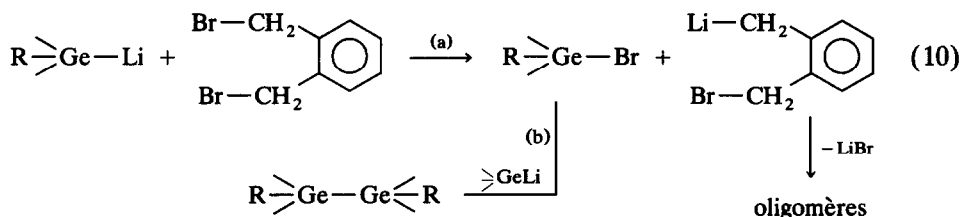


Ces résultats pourraient s'expliquer à partir d'une compétition entre deux mécanismes:

- un mécanisme de substitution nucléophile classique (éq. 9) favorisé lorsque l'encombrement stérique sur le germanium est relativement faible (cas de MesH_2GeLi).

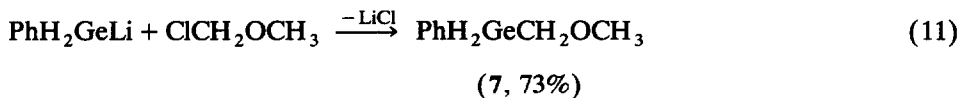


- un mécanisme d'échange métal/halogène [13] dont la participation irait croissante avec l'encombrement stérique du groupement germanié (éq. 10):

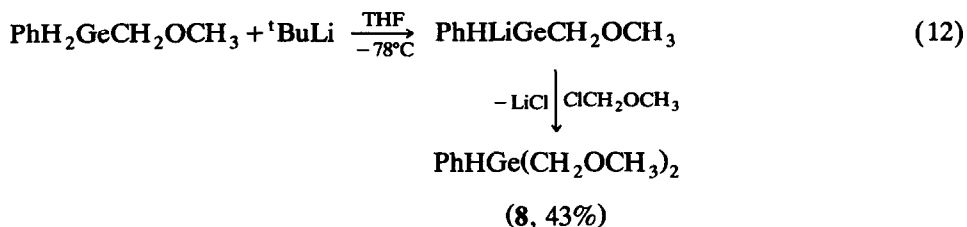


Dans le cas de Ph_3GeLi , cette réaction d'échange métal/halogène devient prépondérante et conduit, après germylation du bromogermane formé, au digermane $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$. Par contre, à partir de Mes_3GeLi , l'encombrement stérique plus important rend la réaction de germylation 10b impossible et seule la réaction 10a est observée.

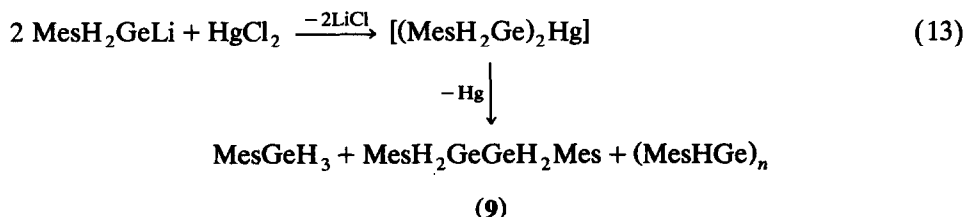
Nous avons également réalisé l'action du phényldihydrogermyllithium sur l'éther chlorométhyle et pu accéder ainsi à divers hydrogermylméthyléthers avec de bons rendements (éq. 11).



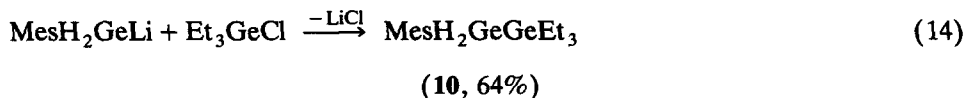
L'addition *in situ* d'un deuxième équivalent de *t*-butyllithium nous a conduit au dérivé disubstitué qu'il est cependant difficile d'isoler pur du mélange réactionnel (éq. 12).



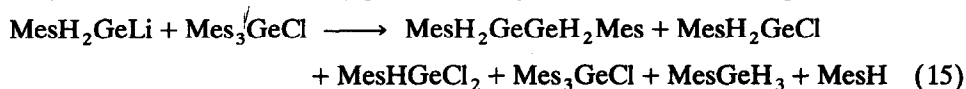
La réactivité de ces dihydrogermyllithium vis à vis de divers halogénures métalliques (MgBr_2 , $\text{HgCl}_2 \dots$) est plus complexe et conduit essentiellement à des réactions d'halogénéation. Seule l'action d'un excès de germyllithium sur le chlorure mercurique donne le 1,2-dimésityl 1,2-digermane (9) après décomposition du germylmercure intermédiaire (éq. 13).



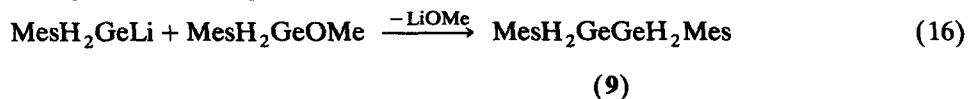
Le mésityldihydrogermyllithium réagit bien avec le triéthylchlorogermane en donnant le dérivé de germylation attendu (éq. 14).



Par contre lorsque l'on augmente l'encombrement stérique autour du centre germanié antagoniste par exemple en utilisant le trimésitylchlorogermane, aucune réaction de germylation n'est obtenue. Nous observons principalement la formation de 1,2-dimésityl 1,2-digermane et de divers mésitylchloro- et hydro-germanes secondaires issus probablement de la réaction d'échange chlore/lithium. Toutefois, la formation de trimésitylgermane n'a pu être caractérisée (éq. 15).



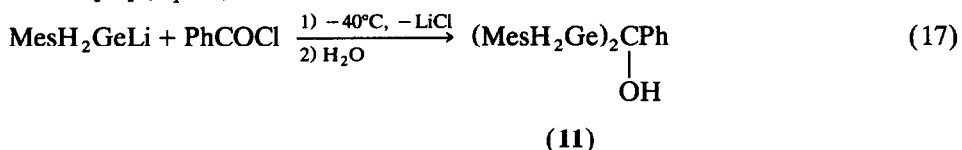
Afin d'éliminer ces réactions d'échange halogène/lithium, nous avons réalisé l'action du mésitylméthoxydihydrogermane qui s'est révélée une bonne voie d'accès au digermane correspondant (éq. 16).



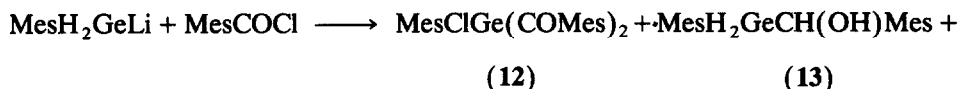
Il a été montré dans la littérature [14] que l'action de triorganogermyllithium sur les chlorures d'acide donne avec de bons rendements les germylcétones. Dans notre cas, cette réaction est fortement dépendante de la nature du chlorure d'acide.

En présence de chlorure de benzoyle, nous avons obtenu l'alcool α -germanié 11 quelques soient les conditions expérimentales utilisées même si la réaction est effectuée à basse température et le germyllithium ajouté sur le chlorure d'acide.

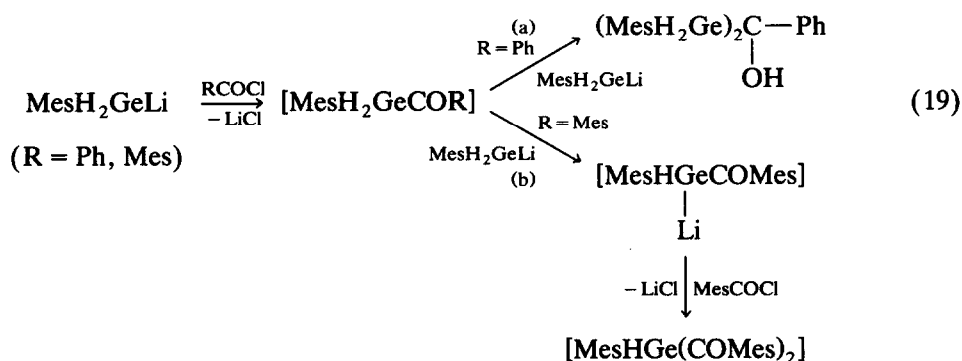
Ces conditions sont pourtant préconisées pour l'obtention exclusive de germylcétone [14] (éq. 17).



A partir du chlorure de 2,4,6-triméthyl benzoyle, plusieurs réactions compétitives semblent se produire et nous avons observé la formation inattendue de diacylgermane **12** et d'alcool α -germanié **13** (éq. 18).

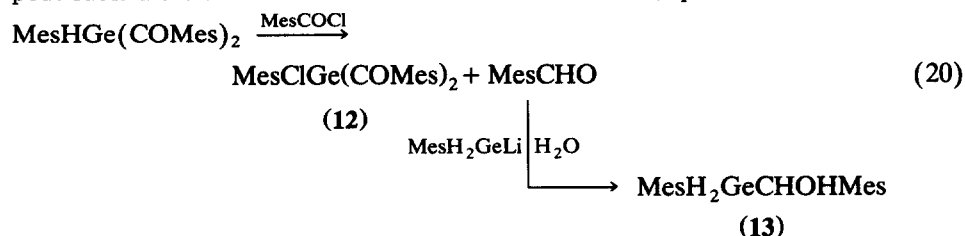


En ce qui concerne le mécanisme de ces réactions, nous pensons que la réaction de substitution nucléophile conduisant à la formation d'hydrogermylcétone constitue dans tous les cas la première étape de la réaction:



Lorsque le substituant porté par le chlorure d'acide n'est pas trop encombrant $\text{R} = \text{Ph}$, une deuxième molécule d'hydrogermyllithium peut alors réagir donnant, après hydrolyse, l'alcool α -digermanié observé (éq. 19a). Par contre, pour $\text{R} = \text{Mes}$, nous observons une réaction de translithiation de l'hydrogermylcétone transitoire (éq. 19b). L'action du chlorure d'acide donne le diacylgermane. Cette réaction est tout à fait comparable à celle observée dans l'action du diphenylgermyllithium sur le chlorure de benzoyle [6].

Mais dans le cas présent, ce diacylgermane comporte une liaison germanium-hydrogène probablement activée par la présence des deux groupements acyles. Il peut subir alors une réaction de chloration secondaire (éq. 20).



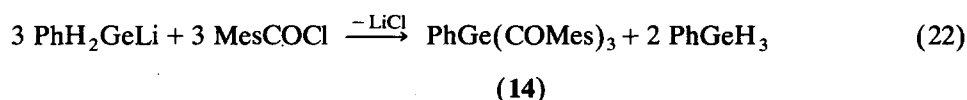
L'action de MesH_2GeLi sur le 2,4,6-triméthylbenzaldéhyde ainsi formé conduit à la formation d'alcool α -germanié observé.

Ce même diacylgermane **12** a pu être synthétisé par diacylation du mésitylhydrogermyldilithium et chloration simultanée par MesCOCl (éq. 21).

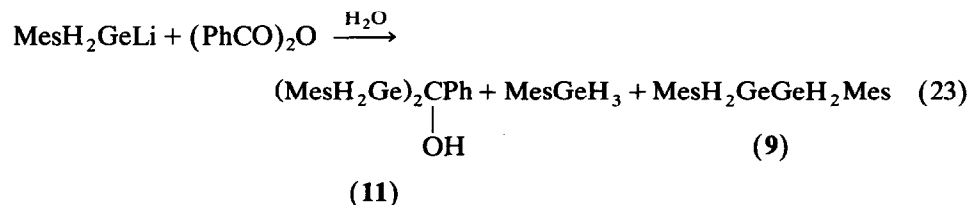


Il a été caractérisé par RMN, IR et spectrométrie de masse mais n'a pu être isolé du milieu réactionnel à l'état pur. Toute tentative de distillation provoque sa décomposition.

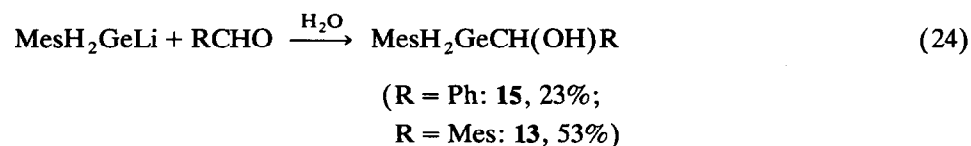
Par contre, l'action de ce même chlorure d'acide sur PhH_2GeLi conduit à la formation quasi-exclusive du triacylgermane vraisemblablement par translithiations successives des hydrogermylcétones transitoires (éq. 19b).



En présence d'anhydride benzoïque, le mésityldihydrogermyllithium donne essentiellement l'alcool α -digermanié **11**. La présence de digermane **9** et de mésitylgermane en quantité non négligeable semble montrer que le clivage de la liaison carbone-oxygène est plus difficile que celui de la liaison carbone-chlore et que les produits de dégradation de l'hydrogermyllithium sont obtenus simultanément (éq. 23).



Une application importante des germyllithium en synthèse organométallique est leur réaction d'addition sur les aldéhydes qui constitue une voie d'accès facile aux alcools α -germaniés. En présence de benzaldéhyde et de 2,4,6-triméthylbenzaldéhyde, le mésityldihydrogermyllithium réagit à basse température donnant les alcools attendus (éq. 24):



Ces premiers résultats montrent une plus grande instabilité des aryldihydrogermyllithium comparativement aux diorganohydrogermyllithium [6]. Leur préparation est beaucoup plus délicate et exige des conditions expérimentales rigoureuses. Cependant leurs applications synthétiques sont assez importantes puisqu'elles nous ont permis d'accéder à toute une série de nouveaux hydrogermanes fonctionnels.

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 et Bruker AC 80, RMN ^{13}C Bruker AC 200; IR Perkin–Elmer 1600. 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.

Préparation de PhH_2GeLi

A une solution de PhGeH_3 (0.61 g, 4 mmol) dans 4 ml de THF est ajouté rapidement à -78°C , $^t\text{BuLi}$ (4 mmol) en solution dans le pentane (1.7 M). Le mélange est abandonné 40 min à -78°C sous agitation magnétique puis traité par un excès de MeI. Après 1 h à 20°C , hydrolyse, extraction, séchage et concentration sous pression réduite, l'analyse du résidu par RMN et CPV montre la présence des produits suivants: PhH_2GeMe [15] (69%), PhGeH_3 (14%), $\text{PhH}_2\text{Ge}^t\text{Bu}$ (9%) et $\text{PhHGe}(^t\text{Bu})_2$ (8%) (% relatifs).

Préparation de MesH_2GeLi

A une solution de MesGeH_3 (0.97 g, 5 mmol) dans 5 ml de THF sont ajoutés goutte à goutte 3 ml de $^t\text{BuLi}$ (5 mmol) en solution dans le pentane (1.7 M) à -60°C . Le mélange réactionnel est laissé 40 min à -60°C puis ramené à 20°C . Son analyse par RMN montre la disparition de MesGeH_3 . Les caractéristiques physicochimiques du germyllithien sont rassemblées dans le Tableau 1.

Action de MeI

A une solution de MesH_2GeLi (5 mmol) dans 5 ml de THF est ajouté un excès (100%) de MeI à -60°C . Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis après 30 min sous agitation magnétique, il est hydrolysé, extrait et concentré sous pression réduite. La distillation du résidu conduit à 0.63 g (Rdt. 76%) de MesH_2GeMe (3): Eb. $45\text{--}46^\circ\text{C}/7 \times 10^{-2}$ mmHg. RMN ^1H (pur): $\delta(\text{CH}_3)$ 0.40 (t); $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.36 (s); $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2.16 (s); $\delta(\text{GeH})$ 4.44 (q, $J(\text{HC}\text{--}\text{GeH}) = 4$ Hz); $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.69 (s) ppm. IR (pur): $\nu(\text{GeH}) = 2062\text{ cm}^{-1}$. Analyse: Trouvé: C, 57.29; H, 7.74. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ge}$ calc.: C, 57.55; H, 7.67%.

Etude de la stabilité de MesH_2GeLi

Une solution de MesH_2GeLi (2 mmol) préparée comme précédemment est laissée trois jours à température ambiante puis hydrolysée, extraite et séchée sur Na_2SO_4 . La solution est concentrée sous pression réduite et analysée par RMN ^1H . $\text{MesH}_2\text{GeGeH}_2\text{Mes}$ (49%), $(\text{MesHGe})_n$ (44%), MesGeH_3 (6%), $(\text{MesH}_2\text{Ge})\text{O}$ (4%) (% relatifs).

Préparation de $(\text{MesH}_2\text{Ge})_2\text{O}$

A une solution de MesH_2GeCl (1.0 g, 4.37 mmol) [16] dans 5 ml de THF sont ajoutés goutte à goutte 10 ml d'une solution d'ammoniac concentrée. La réaction est exothermique. Le mélange est laissé 1 h à 20°C puis extrait avec 2 fois 5 ml d'éther. La solution est ensuite séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous pression réduite donnant 0.76 g (85%) de cristaux blancs. P.F. 99–101°C, identifiés à $(\text{MesH}_2\text{Ge})_2\text{O}$: RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2.06 (s); $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.30 (s); $\delta(\text{GeH})$ 5.98 (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.60 (s) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$: 128.35, 131.21, 140.12, 143.78; $\delta(p\text{-CH}_3)$ 21.27, $\delta(o\text{-CH}_3)$ 23.09 ppm. Masse [M^+] m/e 404. IR (KBr) $\nu(\text{GeH}) = 2059\text{--}2074$, $\nu(\text{GeOGe}) = 864\text{ cm}^{-1}$. Analyse: Trouvé: C, 53.50; H, 6.50. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Ge}_2\text{O}$ calc.: C, 53.57; H, 6.49%.

Préparation de MesHGeLi_2

En utilisant les conditions opératoires décrites pour la préparation de MesH_2GeLi , l'action de MesGeH_3 (0.58 g, 3 mmol), de $t\text{BuLi}$ (6 mmol) et d'un excès de MeI conduit à: MesH_2GeMe (36%) et $\text{MesHGe}(\text{Me}_2)$ (35%). MesHGeMe_2 : RMN ^1H (pur): $\delta(\text{CH}_3)$ 0.44 (d); $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2.13 (s); $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.33 (s); $\delta(\text{GeH})$ 4.77 (m, $J(\text{HC}\text{--}\text{GeH}) = 3.6\text{ Hz}$); $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.60 (s) ppm.

Action de MesH_2GeLi sur l' α,α' -dibromo *o*-xylène

A une solution de MesH_2GeLi (2 mmol) dans 4 ml de THF est ajouté l' α,α' -dibromo *o*-xylène (0.26 g, 1 mmol) dissous dans 3 ml de THF à -60°C . Après 30 min à -60°C , le mélange est ramené à température ambiante puis laissé ainsi 1 h sous agitation magnétique. Après hydrolyse, extraction, séchage et concentration sous pression réduite, le résidu est précipité dans 2 ml de pentane donnant après décantation et séchage une poudre blanche identifiée à **4**: 0.22 g (45%); P.F. 78–80°C; RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2.09 (s); $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.19 (s); $\delta(\text{CH}_2)$ 2.46 (t); $\delta(\text{GeH}_2)$ 4.70 (t, $J(\text{HC}\text{--}\text{GeH}) = 3\text{ Hz}$); $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.71 (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 6.88 (s) ppm. IR (C_6D_6) $\nu(\text{GeH}) = 2062\text{ cm}^{-1}$. Masse [$M - 2$] 490. Analyse: Trouvé: C, 63.67; H, 7.10. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Ge}_2$ calc.: C, 63.54; H, 6.92%.

Action de R_2HGeLi sur l' α,α' -dibromo *o*-xylène

En utilisant des conditions opératoires comparables (R_2HGeLi [6] (2 mmol), α,α' -dibromo *o*-xylène (1 mmol); $\text{R} = \text{Ph}$, $T = -78^\circ\text{C}$; $\text{R} = \text{Mes}$, $T = -20^\circ\text{C}$) l'analyse par RMN du résidu ainsi obtenu montre la présence de $\text{R} = \text{Ph}$: **5** (66%), $\text{Ph}_2\text{HGeGeHPh}_2$ (12%) et Ph_2GeH_2 (22%). $\text{R} = \text{Mes}$: **6** (55%), $\text{Mes}_2\text{HGeGeHMe}_2$ (42%) et Mes_2GeH_2 (traces) (% relatifs).

Action de Ph_3GeLi sur l' α,α' -dibromo *o*-xylène

A 2 mmol de Ph_3GeLi préparé selon [2] dans un mélange éther/THF (2 ml/2 ml) est ajoutée une solution d' α,α' -dibromo *o*-xylène (0.26 g, 1 mmol) dans 3 ml de THF à 20°C. On note la formation progressive d'un précipité. Après 1 h à 20°C, le mélange est filtré permettant ainsi d'isoler 0.44 g (73%) de $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ [2].

Action de Mes_3GeLi sur l' α,α' -dibromo *o*-xylène

Une solution d' α,α' -dibromo *o*-xylène (0.26 g, 1 mmol) dans 3 ml de THF est ajoutée à une suspension de Mes_3GeLi [17] (2 mmol) dans 4 ml de THF à -10°C . Le mélange est ramené à 20°C puis abandonné 8 h sous agitation magnétique à

cette même température. Après hydrolyse acide (HBr), extraction, séchage, la solution est concentrée sous pression réduite et le résidu est repris par un mélange de 2 ml d'éther et 2 ml de pentane. La poudre blanche, ainsi obtenue 0.24 g, est isolée après décantation et séchage puis analysée par RMN ^1H (CDCl_3): Mes_3GeH (35%), Mes_3GeOH (6%), Mes_3GeBr (59%) (% relatifs).

Action de $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$

A une solution de PhH_2GeLi (19.65 mmol) dans 20 ml de THF est ajouté à -78°C l'éther chlorométhyle (1.58 g, 19.65 mmol). Après 15 min à -78°C le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis hydrolysé. Après extraction, séchage, le résidu est distillé donnant **7**: 2.04 g (73%). Eb. $72-78^\circ\text{C}/13$ mmHg. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3\text{O})$ 3.08 (s); $\delta(\text{CH}_2)$ 3.55 (t); $\delta(\text{GeH})$ 4.62 (t, $J(\text{HC-GeH}) = 3$ Hz); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.00–7.60 (m) ppm. IR (C_6D_6) $\nu(\text{GeH}) = 2052$ cm^{-1} . Masse [M^+] m/e 198.

Le même mélange réactionnel est traité à nouveau par $^t\text{BuLi}$ (19 mmol) (1.7 M dans le pentane) à -78°C . Après 40 min à cette température (1.58 g, 19.65 mmol) d'éther chlorométhyle sont ajoutés. Le mélange est alors ramené à 20°C puis hydrolysé. Après extraction, séchage et concentration sous pression partielle, le résidu est distillé donnant une fraction ($94-98^\circ\text{C}/13$ mmHg) composée de $\text{PhHGe}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (43%), $\text{PhH}_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ (26%) et de produits secondaires de butylation (31%). Il n'a pas été possible d'isoler le germyldiether **9** parfaitement pur par distillation. $\text{PhHGe}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ (**8**): RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3\text{O})$ 3.16 (s); $\delta(\text{CH}_2)$ 3.66 (d); $\delta(\text{GeH})$ 4.85 (quint, $J(\text{HC-GeH}) = 3$ Hz); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.00–7.80 (m) ppm. IR (C_6D_6): $\nu(\text{GeH}) = 2043$ cm^{-1} . Masse [M^+] m/e 242.

Action de HgCl_2

A une solution de MesH_2GeLi (2 mmol) dans 2.5 ml de THF, on ajoute par petites fractions (0.27 g, 1 mmol) de HgCl_2 à -60°C pendant environ 1 h. Le mélange réactionnel est abandonné à température ambiante pendant 12 h puis chauffé 3 h à 40°C . On note la formation de mercure qui a pu être isolé après décantation (0.19 g, 95%). La solution est hydrolysée puis, extraite à l'éther, séchée et concentrée sous pression réduite. L'analyse du résidu par RMN montre la présence de MesGeH_3 (34%), $(\text{MesHGe})_n$ (33%) et de $\text{MesH}_2\text{GeGeH}_2\text{Mes}$ (33%) (% relatifs).

Action de Et_3GeCl

A une solution de Et_3GeCl (0.80 g, 4.1 mmol) dans 4 ml de THF on ajoute une solution de MesH_2GeLi (3.94 mmol) dans 5 ml de THF (-78°C). Le mélange est laissé 1 h à -78°C , 2 h à température ambiante, puis chauffé ensuite à $40-50^\circ\text{C}$ (30 min). Après hydrolyse, extraction et séchage sur Na_2SO_4 la phase organique est concentrée sous pression réduite puis le résidu est distillé donnant 0.91 g (64%) de $\text{MesH}_2\text{GeGeEt}_3$ (**10**): Eb. $75^\circ\text{C}/0.5$ mmHg. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{GeEt})$ 0.98 (m); $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2.13 (s); $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.38 (s); $\delta(\text{GeH})$ 4.32 (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.78 (s) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3)$ 9.77; $\delta(\text{CH}_2)$ 6.24; $\delta(o\text{-CH}_3)$ 24.73; $\delta(p\text{-CH}_3)$ 21.13; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 127.99, 131.21, 137.66, 143.33 ppm. IR (C_6D_6): $\nu(\text{GeH}) = 2032$ cm^{-1} . Masse [M^+] m/e 354.

Action de Mes_3GeCl

A une solution de Mes_3GeCl (0.92 g, 2 mmol) dans 4 ml de THF, on ajoute une solution de MesH_2GeLi (2 mmol) dans 2 ml de THF à -70°C . Après 30 min à

–70°C, le mélange est ramené à température ambiante puis hydrolysé par une solution d'HCl 6 N. Après extraction à l'éther, séchage et concentration sous pression réduite, le résidu est repris par un mélange Et₂O/MeOH (50/50) afin d'éliminer le Mes₃GeCl résiduel (~50%). La solution résultante est ensuite concentrée et analysée par RMN ¹H et CPV montrant la présence de MesGeH₃ (5%), MesH₂GeGeH₂Mes (8%), MesH (6%), Mes₃GeCl (70%), MesH₂GeCl (7%) et de MesHGeCl₂ (4%).

Action de MesH₂GeOMe

A une solution de MesH₂GeOMe (0.58 g, 2.6 mmol) dans 4 ml de benzène, sont ajoutées 2 mmol de MesH₂GeLi dans 4 ml de THF à –60°C. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante (1.5 h) puis hydrolysé. Après extraction, séchage sur Na₂SO₄ et concentration sous vide, le résidu est repris par 2 ml d'éther donnant un précipité blanc qui a pu être isolé après décantation et séchage sous vide. 0.37 g (48%) de MesH₂GeGeH₂Mes (**9**) sont ainsi obtenus. P.F. 95–97°C. RMN ¹H (C₆D₆): δ(*p*-CH₃) 2.08 (s); δ(*o*-CH₃) 2.23 (s); δ(GeH₂) 4.50 (s); δ(C₆H₂) 6.68 (s) ppm. RMN ¹³C (THF-*d*₈): δ(*p*-CH₃) 21.16; δ(*o*-CH₃) 24.41; δ(C₆H₅) 128.85, 130.16, 139.05, 143.61 ppm. IR (C₆D₆): ν(GeH) = 2055 cm^{–1}. Masse [*M*⁺] *m/e* 388. Analyse: Trouvé: C, 55.55; H, 6.62. C₁₈H₂₆Ge₂ calc.: C, 55.81; H, 6.71%.

Préparation de MesH₂GeOMe

A une solution de MesH₂GeCl (0.23 g, 1 mmol) dans 1 ml de benzène dégazé on ajoute de MeOH (0.05 ml, 1.2 mmol) puis goutte à goutte (0.16 ml, 1.1 mmol) de Et₃N (20°C), la réaction est légèrement exothermique. Après 3 h le chlorhydrate est éliminé par centrifugation. La solution benzénique est concentrée sous pression réduite. L'analyse du résidu par RMN ¹H montre la composition suivante: (MesH₂Ge)₂O (26%) et MesH₂GeOMe (74%).

MesH₂GeOMe: RMN ¹H (C₆D₆): δ(*p*-CH₃) 2.09 (s); δ(*o*-CH₃) 2.46 (s); δ(GeH₂) 5.73 (s); δ(OMe) 3.56 (s); δ(C₆H₂) 6.71 (s) ppm. Ce méthoxyhydrogermane est très sensible à l'hydrolyse. Il n'a pas été possible de l'isoler pur.

Action de PhCOCl

A une solution de PhCOCl (0.14 g, 1 mmol) dans 1 ml de THF, on ajoute une solution de MesH₂GeLi (2 mmol) dans 2 ml de THF à –40°C. Le mélange est laissé 2 h à température ambiante puis hydrolysé par une solution saturée de NaHCO₃. Après extraction, séchage sur Na₂SO₄ et concentration sous pression réduite, le résidu est recristallisé dans du pentane donnant 0.14 g (29%) de (MesH₂Ge)₂COHPh (**11**): P.F. 122–127°C. RMN (C₆D₆): δ(*p*-CH₃) 2.00 (s); δ(*o*-CH₃) 2.23 (s); δ(GeH) 5.17 (d); δ(C₆H₂) 6.58 (s); δ(C₆H₅) 6.60–7.10 (m) ppm. IR (Nujol): ν(GeH) 2075, ν(OH) 3500 cm^{–1}. Masse [*M*⁺] *m/e* 493. Analyse: Trouvé: C, 60.42; H, 6.19; C₂₅H₃₂Ge₂O calc.: C, 60.87; H, 6.15%.

Action de MesCOCl

A une solution de MesCOCl (0.41 g, 2.2 mmol) [18] dans 2 ml de THF est ajouté MesH₂GeLi (2 mmol) dans 3 ml de THF à –78°C. Le mélange est ramené à 20°C. Après 45 min à cette température, il est hydrolysé par une solution saturée de NaHCO₃. Après extraction, séchage et concentration sous pression réduite, le

résidu est analysé par RMN et montre la présence de $\text{MesClGe}(\text{COMes})_2$ (**12**, 26%), $\text{MesH}_2\text{GeCHOHMe}$ (11%), $\text{MesH}_2\text{GeGeH}_2\text{Me}$ (5%), MesGeH_3 (10%) et de MesCHO (traces).

Action de MesHGeLi_2 sur MesCOCl

A une solution de MesHGeLi_2 (préparé par action de $^t\text{BuLi}$ (8 mmol) sur de MesGeH_3 (0.38 g, 4 mmol) dans 2 ml de THF à -78°C) est ajouté à -78°C le chlorure d'acide (1.09 g, 8 mmol). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 30 min à cette température puis ramené à 20°C . Après 1 h à 20°C , il est hydrolysé par une solution saturée de NaHCO_3 . Après extraction, séchage et concentration sous pression réduite, une huile jaune est obtenue.

Cette huile est reprise par 2 ml de pentane et laissé plusieurs jours à -30°C donnant ainsi des cristaux jaunes qui ont pu être isolés après décantation et séchage: 0.25 g (25%). Cette chlorogermlydicétone (**12**) reste cependant souillée de traces de MesGeH_3 . RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(p\text{-CH}_3)$ 1.94 et 1.99 (s); $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.26, 2.33 et 2.37 (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.40 et 6.61 (s) ppm. IR (C_6D_6) $\nu(\text{CO}) = 1636\text{ cm}^{-1}$. Masse [M^+] 522, [$M - \text{Cl}$] 487.

Action de PhH_2GeLi sur MesCOCl

Une solution de MesCOCl (0.36 g, 2 mmol) dans 2 ml d'éther est ajoutée, à -78°C , à une solution de PhH_2GeLi (2 mmol). Après 30 min à -78°C , le mélange est ramené à 20°C puis hydrolysé par une solution saturée de NaHCO_3 . Après extraction, séchage et concentration sous vide, le résidu est repris par 3 ml de pentane puis laissé 12 h à -30°C . Après décantation et séchage un précipité jaune est ainsi obtenu. $\text{PhGe}(\text{COMes})_3$ (**14**) 0.34 g (81%); P.F. $118\text{--}120^\circ\text{C}$; RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(p\text{-CH}_3)$ 1.98 (s); $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.14 (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.39 (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.00–7.80 (m) ppm. IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO}) = 1638\text{ cm}^{-1}$; Masse [M^+] 592. Analyse: Trouvé: C, 71.84; H, 6.48. $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{Ge}$ calc.: C, 73.16; H, 6.48%.

Action de MesH_2GeLi sur $(\text{Ph}_2\text{CO})_2\text{O}$

A une solution de 0.45 g (2 mmol) de $(\text{Ph}_2\text{CO})_2\text{O}$ dans 1 ml de THF à -40°C , est ajoutée une solution de 2 mmol de MesH_2GeLi . Le mélange est laissé 30 min à -40°C puis 2 h à température ambiante, il est ensuite hydrolysé par 5 ml d'une solution de NaHCO_3 saturée. Après extraction à l'éther ($2 \times 4\text{ ml}$) et séchage sur Na_2SO_4 , la solution est concentrée sous pression réduite et le résidu (0.80 g) est analysé par RMN ^1H et CPV: MesGeH_3 (52%) $\text{MesH}_2\text{GeGeH}_2\text{Me}$ (**9**, 13%) $(\text{MesH}_2\text{Ge})_2\text{C}(\text{OH})\text{Ph}$ (**11**, 35%).

Action de PhCHO

A une solution de PhCHO (0.22 g, 2 mmol) dans 1 ml de THF on ajoute une solution de MesH_2GeLi (2 mmol) dans 2 ml de THF à -40°C . On note une décoloration de la solution après 30 min. Après 2 h à température ambiante, le mélange est hydrolysé, extrait et séché sur Na_2SO_4 . La solution est concentrée sous pression réduite et le résidu est ensuite distillé donnant 0.14 g (23%) de $\text{MesH}_2\text{GeCH}(\text{OH})\text{Ph}$ (**13**). Eb. $95^\circ\text{C}/0.05\text{ mmHg}$. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2.15 (s); $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2.00 (s); $\delta(\text{GeH})$ 4.70 (d, $J = 3\text{ Hz}$); $\delta(\text{CH})$ 4.83 (t); $\delta(\text{C}_6\text{H}_2)$ 6.57 (s); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 6.96 (m) ppm. IR (pur): $\nu(\text{GeH}) = 2050$, $\nu(\text{OH}) = 3400\text{ cm}^{-1}$. Analyse: Trouvé: C, 63.81; H, 6.82. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{GeO}$ calc.: C, 63.86; H, 6.70%.

Action de MesCHO sur MesH₂GeLi

A une solution de MesCHO (0.30 g, 2 mmol) dans 1 ml de THF, on ajoute une solution de MesH₂GeLi (2 mmol) dans 2 ml de THF à -40°C. Après 30 min à -40°C le mélange est laissé 2 h à température ambiante puis hydrolysé et extrait à l'éther. La phase organique est ensuite séchée sur Na₂SO₄ et concentrée sous pression réduite. Le résidu est repris par un mélange éther/pentane (2 ml/4 ml) permettant ainsi la précipitation du germinalcool qui a été isolé après décantation et séchage sous pression réduite. 0.36 g (53%) de MesH₂GeCH(OH)Mes (**15**) sont ainsi obtenus. P.F. 130–132°C. RMN ¹H (C₆D₆): δ(*p*-CH₃) 2.08 et 2.12 (s); δ(*o*-CH₃) 2.26 et 2.30 (s); δ(GeH₂) 4.89 et 4.93 (d); δ(CH) 5.42 (t, *J*HGe-CH = 2.5 Hz); δ(C₆H₂) 6.71 (s) ppm. IR (Nujol): ν(OH) = 3500, ν(GeH) = 2075 cm⁻¹. Analyse: Trouvé: C, 66.22; H, 7.70; C₁₉H₂₆OGe calc.: C, 66.53; H, 7.64%.

Bibliographie

- 1 D.D. Davies et C.E. Gray, *Organomet. Chem. Rev.*, Sect. 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*, dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1982, Chap. 10.
- 4 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya, *Organometallic Reactions*, Vol. 5, Wiley Interscience, New York, 1975, p. 101.
- 5 A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et Y.H. Ko, *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988) C1.
- 6 A. Castel, P. Rivière, J. Satgé et Y.H. Ko, *Organometallics*, 9 (1990) 205.
- 7 V. Bazant, V. Chvalowsky et J. Kathousky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York, 1965.
- 8 R.J. Cross et F. Glockling, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4125.
- 9 R.J. Cross et F. Glockling, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 146.
- 10 R.J. Batchelor et T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3848.
- 11 K. Mochida, N. Matsushige et M. Hamashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58 (1985) 1443.
- 12 D.A. Bravo-Zhivotowski, I.D. Kalikhman, S.D. Pigarev, O.A. Vyazankina et N.S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.*, 57 (1987) 239, (Engl. Transl.) 57 (1987) 210.
- 13 B. Laycock, W. Kitching et G. Wickham, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 5785.
- 14 D.P. Nicholson et A.L. Allred, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1747.
- 15 J. Satgé et P. Rivière, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1773.
- 16 P. Rivière, M. Rivière-Baudet, A. Castel, J. Satgé et A. Lavabre, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 17 (1987) 539.
- 17 A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, Y.H. Ko et D. Desor, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 7.
- 18 R.P. Barnes, *Org. Synth.*, 21 (1941) 77.