

METHYLPHENYLTRIPHENYLGERMYLSILANES FONCTIONNELS OPTIQUEMENT ACTIFS

II *. REACTIONS DE CLIVAGE DE LA LIAISON Si–Ge

R.J.P. CORRIU*, S. OULD-KADA et G.F. LANNEAU

Laboratoire des Organométalliques, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., No. 554 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-Cedex (France)

(Reçu le 9 décembre 1982)

Summary

The cleavage of a silicon–germanium bond in the presence of organometallics has been studied on the optically active compounds MePh(X)SiGePh_3 ($\text{X} = \text{H, OMe}$). Depending on the nature of the nucleophile, we obtained mixed products, corresponding to the formation of Ph_3Ge^- , transient radical-anions, or catalytic reactions.

Résumé

Le clivage de la liaison silicium–germanium en présence d'organométalliques a été étudié sur un modèle fonctionnel MePh(X)SiGePh_3 ($\text{X} = \text{H, OMe}$) optiquement actif. Selon la nature du nucléophile, on observe la formation de Ph_3Ge^- , le passage par un radical-anion, ou des réactions catalytiques.

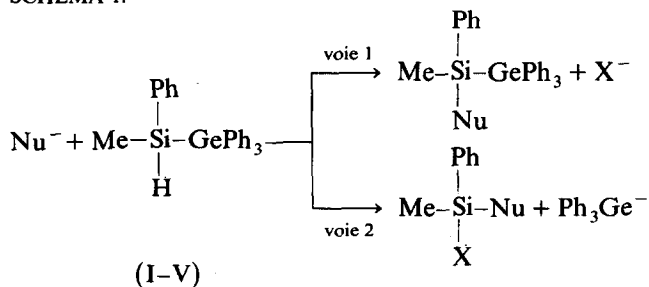
I. Introduction

Dans le précédent mémoire, nous avons décrit la synthèse du dérivé bimétallique $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiX}$ ($\text{X} = \text{H, F, Cl, OR}$). Il peut donner lieu à deux réactions en présence de nucléophiles (Schéma 1): (1) la substitution du groupe X (réaction $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$); (2) la coupure de la liaison Si–Ge, avec déplacement du groupe GePh_3 [1]. La sélectivité dépend de la nature du nucléophile et de la fonction X.

La substitution nucléophile des silanes fonctionnels (voie 1) a été discutée [2]. La liaison Si–Ge ne modifie pas le comportement stéréochimique des liaisons Si–X ($\text{X} = \text{H, F, Cl, OR, etc.}$). Par contre, l'étude de la réaction de coupure de la liaison

* Pour la partie I voir réf. 13.

SCHEMA 1.



I, X = OMe; II, X = H; III, X = Cl; IV, X = OMe; V, X = F.

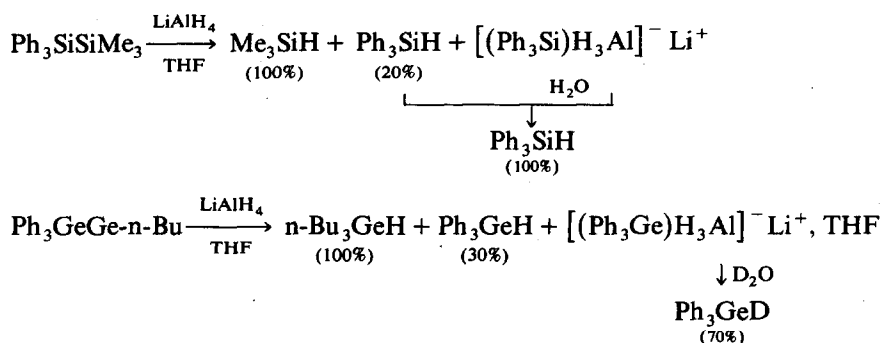
Si-Ge s'inscrit dans l'intérêt croissant porté à la réactivité des dérivés polymétalliques [3,4].

II. Résultats

A. Coupures nucléophiles

(1) *Hydrures métalliques.* Les hydrures mixtes sont capables de cliver les liaisons métal(IV)-métal(IV) [5]. Par action de LiAlH_4 sur les arylalkyl-disilanes ou digermanes en solvant THF, à température ambiante, des silyl (ou germyl) aluminates intermédiaires ont été mis en évidence (Schéma 2). Cependant, quelle que soit la série considérée, organodisilanes ou organodigermanes, il faut noter la formation "in situ" de Ph_3MH (M = Si, Ge), avant même l'hydrolyse du complexe aluminique M-Al.

SCHEMA 2 [5].



Dans le cas présent, nous observons que le méthylphényl(triphénylgermyl)silane est également clivé par LiAlH_4 (Cf. Tableau 1). La réaction 1 est suivie au cours du temps. La formation des produits de coupure Ph_3GeH et MePhSiH_2 (en quantités stoechiométriques) dépend du temps de contact des réactifs. Nous notons en IR l'absence de bandes $\nu(\text{SiD})$ 1560 cm^{-1} , $\nu(\text{GeD})$ 1470 cm^{-1} .

Il semble raisonnable, à partir des résultats de Duffaut et al. d'envisager un schéma réactionnel qui fasse également intervenir un complexe aluminique M-Al⁻ (Cf. Schéma 3).

TABLEAU 2

Action de α -NpLi sur MePh(Ph₃Ge)SiX [13]

Réaction	MePh(Ph ₃ Ge) SiX	Produits
	X	
5	Cl (-)-III	(±)-MePhNpSiGePh ₃ (rac)
6	F (+)-V	(+)-MePhNpSiGePh ₃
7	OMen (+)-I	(-)-MePhNpSiOMen + Ph ₃ Ge-n-Bu
8	OMe (+)-IV	(-)-MePhNpSiOMe + Ph ₃ Ge-n-Bu
9	H (+)-II	(+)-MePhNpSiH + Ph ₃ Ge-n-Bu

doute du type intramoléculaire (Schéma 3b).

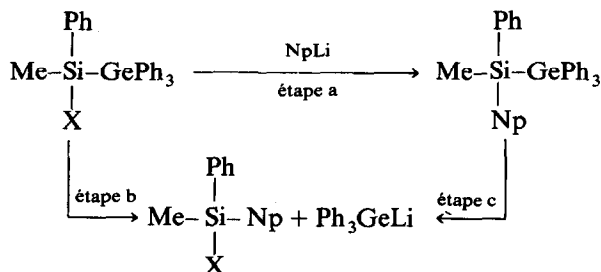
Nous éliminons l'hypothèse d'un transfert d' e^- de LiAlD₄ sur >Si-Ge< car, comme nous le verrons plus loin, la sélectivité d'un tel processus est en faveur de la formation de Ph₃Ge⁻.

(2) *Organolithiens.* L'action de l' α -naphtyllithium déjà décrite [1], conduit à la coupure stéréosélective de la liaison Si-Ge avec rétention de configuration dans le cas des mauvais partants (X = H, OR) et à la substitution des liaisons Si-X pour les bons groupes partants (X = F, Cl) (Tableau 2).

La nature des produits obtenus dans les réactions 7-9 s'explique par une substitution nucléophile sur le silicium, donnant Ph₃GeLi qui réagit ensuite avec n-BuBr, formé "in situ" au cours de la préparation de NpLi.

Dans le cas où X = Cl, F, nous ne pouvons pas exclure "a priori" l'hypothèse d'un processus en 2 étapes faisant intervenir initialement la coupure de la liaison Si-Ge (Schéma 4), puisque le résultat global est le dérivé tétrasubstitué. Le couplage du silane fonctionnel avec Ph₃GeLi (étape c) donnerait d'autant plus facilement le dérivé tétrasubstitué que X est un meilleur groupe partant.

SCHEMA 4.



Nous avons fait réagir Ph₃GeLi sur le fluorosilane en présence d'un équivalent de n-BuBr (conditions expérimentales de la réaction 6). Les 2 composés ont une réactivité voisine vis-à-vis de Ph₃GeLi (Cf. partie expérimentale).

Or, dans la réaction 6, n-BuBr se trouve toujours en large excès par rapport au MePhNpSiF, formé "in situ". Dans l'hypothèse d'une substitution consécutive à la coupure, nous devrions donc observer la formation quasi exclusive de Ph₃Ge-n-Bu.

En conséquence, il est possible d'éliminer un tel processus en 2 étapes. Il nous

TABLEAU 3

ACTION DE EtLi SUR MePh(Ph₃Ge)SiX, EN PRÉSENCE D'HALOGÉNURE

SiX	R'Br	Substitution MePh(Ph ₃ Ge)SiY (100 - m %)		Coupure		MePhEtSiX (n %)
				Ph ₃ Ge-Z (m %)		
		Y = X	Y = Et	Z = R'	Z = H	n % = m % max
Cl (III)	—	0	93	0	0	0
F (V)	—	15	75	0	10	—
	Et	30	60	4	6	—
OMe (I)	—	17	33	0	50	50 ^a
	—	0 ^a	43	8	16	24
OMe (IV)	Et	0	0	100	0	100
	Me	0	0	55	45	50 ^b
	—	13	0	78	9	32 ^b
H (II)	Et	36	0	37	27	52 ^b
	Me	12	0	88	0	66 ^b

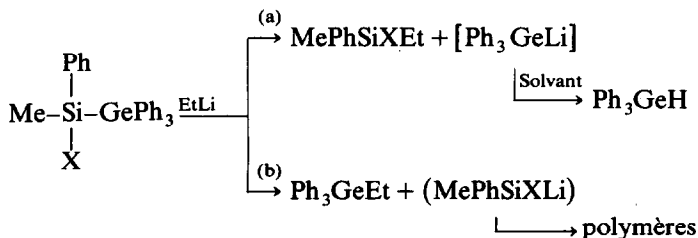
^a Les produits identifiés ne correspondent qu'à 67% de la réaction. ^b Les faibles pourcentages peuvent s'expliquer par la formation de produits non identifiés. De plus la volatilité du silane doit diminuer les pourcentages réels (cas du MePhEtSiH).

semble raisonnable d'envisager plutôt, dans ce cas, la substitution directe des bons groupes partants (X = Cl, F) (étape a), et d'autre part la coupure sélective de la liaison Si-Ge, (étape b), dans le cas de mauvais partants (X = OMe, H).

L'action de EtLi met aussi en évidence l'influence du groupe fonctionnel: avec X = Cl on a uniquement substitution, avec X = F, on observe la compétition entre substitution et coupure, et avec X = H, on obtient seulement les produits de coupure. Cependant, à la différence du NpLi, nous observons une dispersion des produits (Cf. Tableau 3). En particulier, l'action de EtLi sur le germéylsilane, en l'absence d'halogénure organique, conduit à 78% de Ph₃GeEt.

On peut envisager une attaque nucléophile concurrente de EtLi sur Si et Ge, avec formation respective de [Ph₃GeLi] et [MePhSiXLi] qui se décomposeraient dans le milieu (Schéma 5).

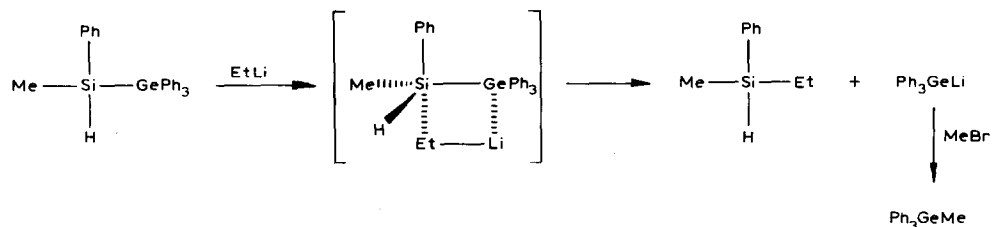
SCHEMA 5.



L'addition concurrente de EtLi et de EtBr devrait permettre de piéger les espèces anioniques susceptibles de se former. Dans le cas du méthoxygermane, nous isolons uniquement MePhEtSiOMe et Ph₃GeEt en quantités stoechiométriques. De même,

en présence de CH_3Br , on observe un couplage sélectif (Schéma 6) donnant MePhHSiEt et Ph_3GeMe .

SCHEMA 6.

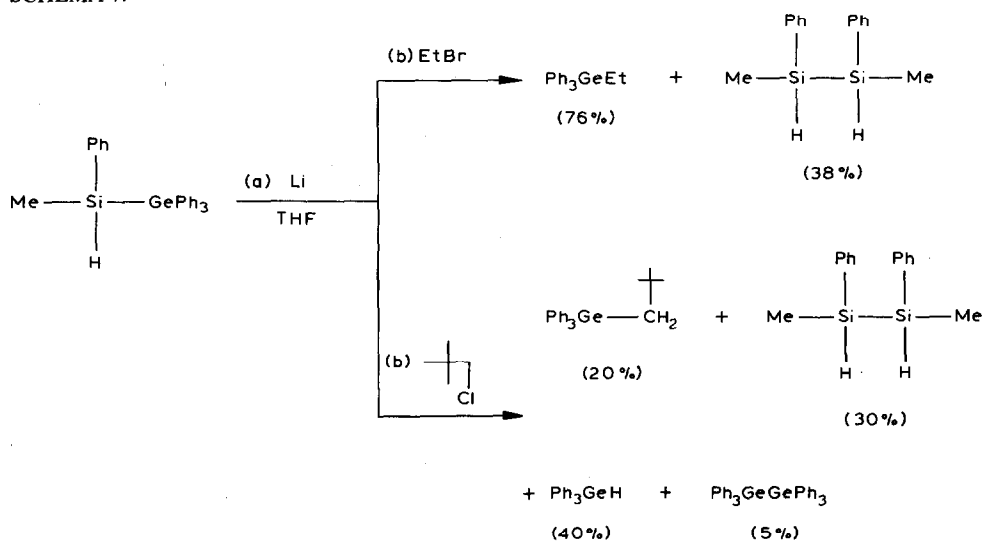


La stoechiométrie observée correspond uniquement à l'attaque nucléophile de EtLi sur l'atome de silicium. La formation de Ph_3GeEt lors de l'action de EtLi seul sur le germysilane serait due à un autre processus, peut-être du type transfert d'électron [7] comme nous le verrons plus loin, ou bien à une perte de sélectivité en l'absence d'halogénure organique.

B. Réactions par transfert d'électron

Un premier exemple de coupure stéréosélective de disilane optiquement actif a été décrit par Sommer [6]. Nous nous sommes proposés de mettre en évidence des silylanions du type R_2SiXLi^* optiquement actifs en effectuant la coupure de la liaison $\text{Si}-\text{Ge}$ par action du lithium, en solvant THF.

SCHEMA 7.

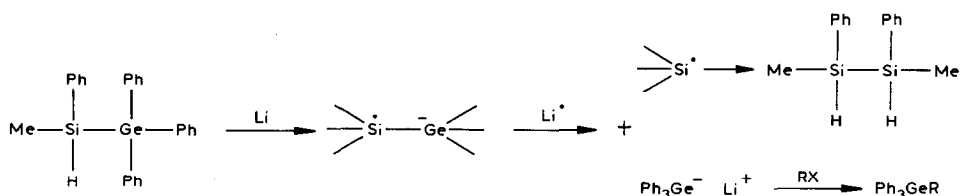


Nous n'observons pas la formation de silane R_3SiH . Par contre, nous isolons le disilane symétrique en quantité stoechiométrique (Schéma 7).

Conformément aux hypothèses déjà envisagées [7], nous pouvons considérer l'intervention d'un radical-anion en admettant que le radical formé est suffisamment réactif pour se dupliquer immédiatement, l'anion Ph_3Ge^- étant ensuite capable de

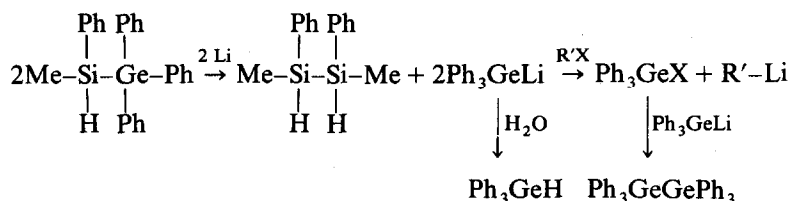
réagir sur l'halogénure d'alkyle ajouté dans le milieu (Schéma 8).

SCHEMA 8.



Dans le cas du $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$, très encombré, la formation de $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$ peut s'expliquer par la réaction d'échange halogène-métal [8]. Ph_3GeH proviendrait de l'hydrolyse de Ph_3GeLi non échangé (Schéma 9).

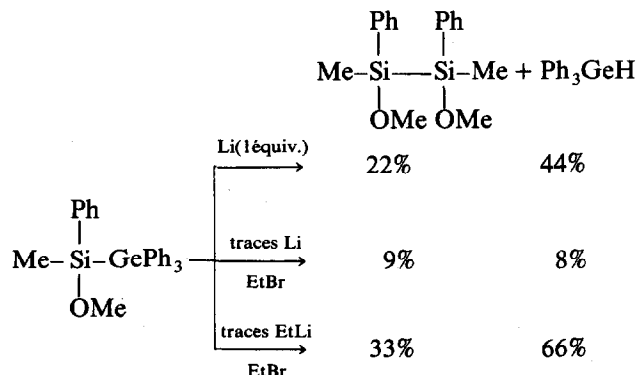
SCHEMA 9



C. Réactions catalytiques

Au type de coupure que nous venons de décrire, nous devons ajouter une réaction très particulière observée dans le cas du $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}(\text{IV})$ en présence de lithium ou d'alkyllithium en quantité catalytique. Nous observons la coupure sélective de la liaison $\text{Si}-\text{Ge}$, avec formation lente de disilane symétrique, ainsi que celle de Ph_3GeH en quantité stoechiométrique (Schéma 10).

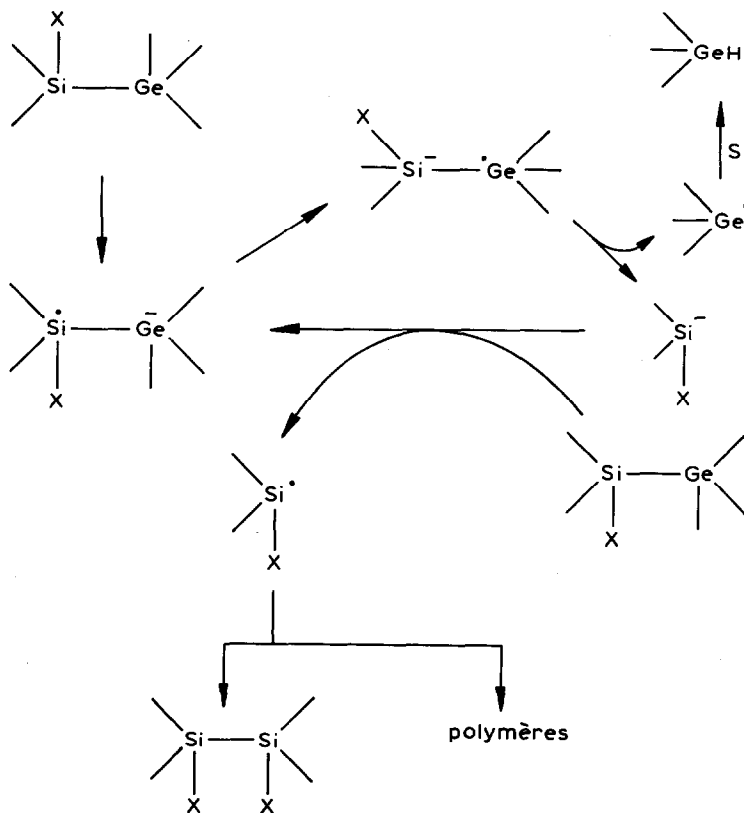
SCHEMA 10



Dans les mêmes conditions, l'hydrogénosilane (II) ne réagit pas. Nous envisageons un processus catalytique. La présence d'un substituant électronégatif facilite la

formation transitoire d'un radical anion tautomère. Après la coupure SiGe, le silylanion est capable de former à nouveau un radical-anion, libérant $\text{XR}_2\text{Si}^\cdot$. Les radicaux ainsi formés peuvent se dupliquer ou bien réagir avec le solvant. La force motrice du processus serait la grande aptitude des anions silylés à initier la formation d'anion radicaux (Schéma 11).

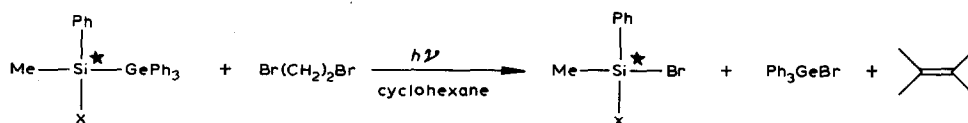
SCHEMA 11



D. Coupures radicalaires

Il existe très peu de silanes chiraux bifonctionnels décrits dans la littérature [9]. La bromation radicalaire par voie photochimique [10] présentait l'intérêt de pouvoir accéder à des silanes bifonctionnels peu encombrés (Schéma 12).

SCHEMA 12



Du plus, la méthode est d'un emploi très simple, puisque Ph_3GeBr précipite dans le milieu (solvant: cyclohexane), et que le bromosilane est entièrement retrouvé dans la solution.

La réactivité est différente de celle des coupures par anions radicaux. Dans le cas où ($X = \text{OMe}, \text{OMe}n$), la réaction n'a pas lieu. Si $X = \text{H}$, la réaction est quantitative, mais on obtient le silane ($\pm$)- MePhSiHBr racémique.

L'instabilité optique des radicaux bimétalliques a été décrite [11]. Mais Sakurai n'envisage pas de telles espèces dans le mécanisme de coupure avec $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ [10]. Il est plus raisonnable de penser que c'est le bromosilane qui est optiquement instable, tout au moins dans nos conditions expérimentales.

Conclusion

L'observation essentielle du présent travail est la très grande versatilité des liaisons dissymétriques Si-Ge fonctionnalisées. Aussi bien, nous avons pu mettre en évidence 3 schémas réactionnels concurrents: substitution nucléophile, substitution radicalaire, substitution par radical-anion. Il suffit d'espèces riches en électrons en quantités catalytiques pour initier des processus cycliques.

La facilité de coupure de la liaison Si-Ge par LiAlH_4 pour donner un germylaluminate est tout à fait remarquable; elle met en évidence la grande réactivité de la liaison Si-Ge, comparée à Si-Si ou Ge-Ge [1,12].

Partie expérimentale

Les techniques générales sont décrites dans le mémoire précédent [13]. Les mélanges réactionnels sont analysés par RMN et CPV. Les fractions molaires des espèces contenant le groupement Ph_3Ge sont directement calculées à partir des intensités des signaux obtenus par CPV et éventuellement confirmées par RMN. Les pourcentages relatifs des autres dérivés siliciés (produits de coupure ne contenant pas de germanium) sont estimés à partir des données RMN des mélanges.

Action des hydrures métalliques: LiAlH_4 et LiAlD_4

Pour exemple, nous décrivons la réaction de LiAlD_4 avec $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$ (IV). A 2 mmoles de LiAlD_4 dans 20 ml d'éther anhydre on ajoute, à température ambiante, 2 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiOMe}$ (1 g). Après un temps de contact, le mélange est hydrolysé avec D_2O . La phase organique est extraite à l'éther, séchée sur sulfate sec et le solvant est éliminé. On récupère 1 g de produit brut, qui est analysé par RMN du proton et chromatographie en phase vapeur (CPV).

Action des organolithiens

L'action des germylsilanes fonctionnels sur le naphthyllithium est décrite [13].

Ethyllithium

Le lithien est obtenu par addition de bromure d'éthyle sur 2 équivalents de lithium, à 0°C , dans l'éther anhydre.

$\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiCl}$ (III). A 9 mmoles de $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiCl}$ dans de l'éther anhydre, on ajoute, à température ambiante, 9 mmoles d'une solution d'éthyllithium (0.244 M). Au bout de 3 h, le mélange réactionnel est hydrolysé et extrait selon la technique générale. Le produit brut est mis à cristalliser dans du pentane à 0°C . On obtient environ 3.8 g de cristaux (F $43-44^\circ\text{C}$) de MeEtPhSiGePh_3 , $[\alpha]_D 0^\circ$. Rdt. 93%.

MePh(Ph₃Ge)SiF (V). Même mode opératoire que précédemment: 2 mmoles MePh(Ph₃Ge)SiF et 2 mmoles EtLi (éther anhydre). Il se forme dans le mélange réactionnel un dépôt de sels. Par addition de pentane ou d'hexane les sels restant en solution dans l'éther sont précipités et filtrés. Après élimination du solvant, le mélange est analysé par RMN et CPV: 10% Ph₃GeH, 75% MeEtPhSiGePh₃ (δ 0.55 ppm) (3H), singulet), 15% MePh(Ph₃Ge)SiF.

MePh(Ph₃Ge)SiOMe (I). A partir de 3.5 mmoles de MePh(Ph₃Ge)SiOMe et 3.5 équivalents de EtLi, on isole 0.155 g de Ph₃GeGePh₃ qui précipite dans le milieu. Le mélange brut est ensuite analysé par spectroscopie RMN et CPV: 50% Ph₃GeH, MeEtPhSiOMe 50%, MeEtPhSiGePh₃ 33%, 17% MePh(Ph₃Ge)SiOMe.

MePh(Ph₃Ge)SiOMe (IV). On mélange 6 mmoles MePh(Ph₃Ge)SiOMe (3 g) ($[\alpha]_D - 15.4^\circ$ hexane) et 6 mmoles EtLi (éther anhydre). Il se forme dans le milieu un précipité non identifié (0.9 g). La RMN du mélange réactionnel montre la présence ($m = 1.9$ g) de 16% de Ph₃GeH, 43% MeEtPhSiGePh₃, 24% MeEtPhSiOMe, 8% Ph₃GeEt. Activité optique du mélange: $[\alpha]_{589} + 0.013^\circ$; $[\alpha]_{365} + 0.038^\circ$.

MePh(Ph₃Ge)SiH (II). On part de 4.7 mmoles MePh(Ph₃Ge)SiH et 4.7 mmoles EtLi (éther anhydre). Le mélange réactionnel est hydrolysé à l'eau lourde et extrait à l'éther. Le spectre RMN du produit brut montre la présence de 13% MePh(Ph₃Ge)SiH, 9% Ph₃GeH, 78% Ph₃GeEt, 32% MeEtPhSiH. Les pourcentages sont déterminés par intégration des protons et confirmés par CPV.

Action de EtLi / EtBr

MePh(Ph₃Ge)SiF (V). 2.2 mmoles de EtBr et EtLi (en quantités stoechiométriques) sont ajoutées, goutte à goutte de façon simultanée, sur 2.2 mmoles de MePh(Ph₃Ge)SiF ($[\alpha]_D + 5.7^\circ$) dans de l'éther anhydre, à température ambiante. Au bout de 24 h, on filtre. Le solvant est évaporé. On récupère 1 g de mélange qui est directement analysé par RMN et dans lequel on décèle MeEtPhSiGePh₃ et des traces de Ph₃GeH, Ph₃GeEt. La CPV donne les résultats suivants: 6% Ph₃GeH, 4% Ph₃GeEt, 60% MePhEtSiGePh₃. La mesure de l'activité optique du mélange donne $[\alpha]_D$ corrigé + 6° (hexane).

MePh(Ph₃Ge)SiOMe (IV). Même mode opératoire que précédemment: 6 mmoles MePh(Ph₃Ge)SiOMe, $[\alpha]_D + 13.8^\circ$, 6 mmoles EtLi, 6 mmoles EtBr (éther anhydre). Au bout de 12 h, le mélange réactionnel est hydrolysé et la phase organique extraite selon la technique générale. On récupère 3 g de produit brut. La RMN correspond au mélange stoechiométrique de Ph₃GeEt et MeEtPhSiOMe. Par distillation, on isole MeEtPhSiOMe, $[\alpha]_D - 2.15^\circ$ (hexane).

MePh(Ph₃Ge)SiH (II). Les quantités suivantes, sont traitées comme précédemment: 3.5 mmoles MePh(Ph₃Ge)SiH, $[\alpha]_D + 4.8^\circ$, 3.5 mmoles EtBr, 3.5 mmoles EtLi (éther anhydre). L'agitation est maintenue pendant 12 h. Après traitement la CPV et la RMN du mélange brut correspondent à 27% Ph₃GeH, 37% Ph₃GeEt, 52% MeEtPhSiH, 36% MePh(Ph₃Ge)SiH. Activité optique du mélange réactionnel $[\alpha]_{589} + 0.002^\circ$, $[\alpha]_{365} + 0.011^\circ$.

Action de EtLi / MeBr

MePh(Ph₃Ge)SiOMe (IV). On utilise 2 mmoles de MePh(Ph₃Ge)SiOMe dans de l'éther anhydre auxquelles on ajoute, goutte à goutte, de façon simultanée, des quantités équivalentes de EtLi d'une part et de MeBr de l'autre, à température ambiante. Le mélange réactionnel est hydrolysé à l'eau lourde. La phase organique

est extraite à l'éther et séchée sur Na_2SO_4 . Le solvant est éliminé par distillation à pression ambiante. On récupère 1.4 g de mélange brut. La CPV et la RMN montrent la présence de 45% Ph_3GeH , 55% Ph_3GeMe , 50% MeEtPhSiOMe .

MePh(Ph₃Ge)SiH (II). Même mode opératoire que dans le cas précédent: 2.4 mmoles $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$, 2.4 mmoles EtLi , 2.4 mmoles MeBr (éther anhydre). On récupère 1 g de produit brut. La CPV et la RMN du mélange montrent 12% $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$, 88% Ph_3GeMe , 66% MeEtPhSiH .

Réactions de coupure en présence de métaux alcalins

Réactions de coupure de MePh(Ph₃Ge)SiOMe (IV). Action de Li. A 1.1×10^{-3} atome gramme de Li dans de l'éther anhydre, on ajoute, à température ambiante, 1.1 mmole de $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$. Après 36 h, l'hydrolyse et extraction selon la technique générale, donnent un mélange dont la RMN et la CPV donnent les résultats suivants: 44% Ph_3GeH , 22% $(\text{MePh(MeO)Si})_2$, 56% $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$.

Action de EtBr / Li (traces). A 1.1 mmole de $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$ en présence de traces de Li dans de l'éther anhydre, on ajoute à température ambiante, une quantité équivalente de EtBr . Après traitement, la CPV et la RMN du produit brut donnent les résultats suivants: Ph_3GeH 18%; $(\text{MePh(MeO)Si})_2$ 9%; $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$ 82%.

Action de EtBr / EtLi (traces). A 2 mmoles de $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiOMe}$ dans de l'éther anhydre, on additionne, à température ambiante, la quantité stoechiométrique de EtBr . On y ajoute 10^{-4} mole de EtLi . Le mélange est traité après 48 h. La RMN du produit brut correspond au mélange de 66% Ph_3GeH , 33% $(\text{MePh(MeO)Si})_2$.

Réactions de coupure de MePh(Ph₃Ge)SiH (II)

Action de Li en présence de EtBr [6]. A 7.5×10^{-3} atome gramme de lithium dans du THF distillé, on ajoute, à température ambiante, 7 mmoles de $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$. Après 2 h, on ajoute goutte à goutte, 7 mmoles de EtBr . L'agitation est maintenue 24 h. Après traitement, le produit brut est dissout dans du pentane. On récupère 1.2 g de cristaux (F 72–74.5°C) de Ph_3GeEt (Rdt. 51%). La RMN du mélange montre la présence de 76% Ph_3GeEt , 38% $(\text{MePhHSi})_2$, 24% $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$.

Action de Li en présence de neo-PenCl. Même mode opératoire que dans le cas précédent: 12 mmoles $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$, 12×10^{-3} atome gramme Li (THF), 25 mmoles neo-PenCl . On récupère 4.24 g de produit brut. La RMN donne les résultats suivants: 20% $\text{Ph}_3\text{Ge-neo-Pen}$, 40% Ph_3GeH , 5% $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$, 30% $(\text{MePhHSi})_2$, 30% $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$.

Action du dibromoéthane sur MePh(Ph₃Ge)SiH (II)

Réaction thermique [10]. A une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle (0.2 mmole) dans du cyclohexane, on ajoute un mélange équimoléculaire de dibromoéthane et $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$. La réaction est effectuée à 80°C. Il se forme un précipité blanc dans le mélange réactionnel. Au bout de 24 h, le solvant est évaporé et le mélange repris avec du pentane. Par filtration, on récupère 0.870 g de cristaux (F 136°C) correspondant à Ph_3GeBr (Rdt. 48%). La RMN de la liqueur-mère montre la présence de Ph_3GeBr , MePhHSiBr et $\text{MePh(Ph}_3\text{Ge)SiH}$.

Réaction photochimique. Même méthode que précédemment mais, dans ce cas, la réaction est effectuée à température ambiante en présence de lumière UV (lampe Hg

(Hanovia) 250 W). On utilise les quantités suivantes: 4.8 mmoles $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$, 4.8 mmoles dibromoéthane, 0.2 eq. de peroxyde benzoyle/cyclohexane. La réaction est arrêtée au bout de 3 h. On récupère 0.663 g de cristaux de Ph_3GeBr (F 134–136°C) Rdt. 35%. La RMN du mélange brut montre la présence de 35% MePhSiHBr et 65% $\text{MePh}(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{SiH}$. A partir du (+)-méthylphényl(triphénylgermyl)silane, on obtient un mélange réactionnel d'activité optique nulle.

References

- 1 C. Eaborn et F.M.S. Mahmoud, *J. Organometal. Chem.*, 205 (1981) 47.
- 2 R. Corriu et C. Guérin, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) 231.
- 3 E. Hengge, *Topics in Current Chemistry*, 51, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- 4 M. Ishikawa et M. Kumada, *Adv. Organometal. Chem.*, Vol. 19, Academic Press, New-York, 1981.
- 5 (a) H. Gilman et R.A. Tomasi, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 43;
(b) N. Duffaut, J. Dunoguès, R. Calas (avec J. Gerval), P. Rivière, J. Satgé et A. Cazes, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 57.
- 6 L.H. Sommer et R. Mason, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1619.
- 7 H.M. Walborsky et M.S. Aronoff, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 418.
- 8 C. Eaborn, R.E. Hill et P. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 275.
- 9 R.J.P. Corriu et G. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243; C. Brelière, R.J.P. Corriu, A. De Saxcé et G. Royo, *ibid.*, 166 (1979) 153, et réf. citées.
- 10 A. Hosomi et H. Sakurai, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 1384.
- 11 H. Sakurai et M. Murakami, *Chem. Lett.*, (1972) 7.
- 12 H. Gilman et C.W. Gerow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5823.
- 13 R.J.P. Corriu, S. Ould-Kada et G. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 248 (1983) 23.