

Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982) 123–135
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ASSISTANCE NUCLEOPHILE DANS DES REACTIONS D'ORGANO-HALOGENO- ET -HALOGENO-HYDROGERMANES: GERMYLANIONS, GERMYLENES, DERIVES FONCTIONNELS DU GERMANIUM

P. RIVIERE, A. CASTEL et J. SATGE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, ERA No. 829 du CNRS, Université Paul
Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 15 janvier 1982)

Summary

Substitution reactions of halogermanes under nucleophilic assistance of tertiary amines or diazo derivatives leading readily to various functional derivatives of germanium have been carried out.

Dehydrohalogenation of acidic halohydrogermanes under nucleophilic assistance is a useful way to divalent species, and the germylenes formed are stabilized by complexation with the nucleophilic agent. The reactions proceed via intermediate halogermylanions which lead to the formation of more stable germylenes. The transient halogermylanions have been characterized by means of their nucleophilic additions to carbonyl derivatives. Nucleophilic substitutions of halogermanes using these germylanions lead to the formation of polygermanes.

Résumé

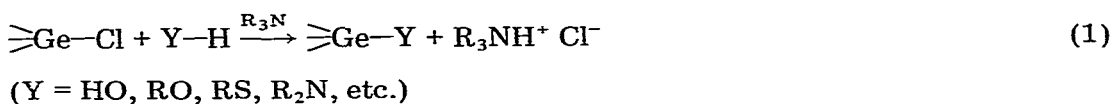
Des réactions de substitution sur des halogénogermanes ont été réalisées, sous assistance nucléophile d'amines tertiaires ou de composés diazoïques. Elles permettent d'accéder facilement à de nombreux dérivés fonctionnels du germanium.

Les réactions de déshydrohalogénéation, sous assistance nucléophile, à partir d'halogénohydrogermanes présentant un hydrogène à "caractère acide", constituent une voie d'accès pratique aux dérivés du germanium bivalent stabilisés dans les complexes avec les nucléophiles utilisés. Ces réactions procèdent par formation intermédiaire d'halogénogermylanions qui se stabilisent, sous forme de germylènes, par expulsion d'un ion halogénure. Ces halogénogermylanions intermédiaires ont pu être caractérisés in-situ à partir de leurs produits d'addition nucléophile sur des dérivés carbonylés. Les réactions de substitution

d'halogénogermanes par ces mêmes germylanions conduisent à la formation de polygermanes.

Introduction

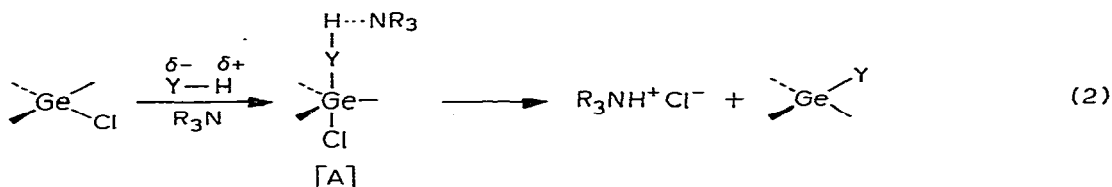
La formation de dérivés fonctionnels du germanium(IV) >Ge-Y par réaction de déchlorhydratation entre un halogénogermane $\text{>Ge}^{\delta+}\text{-Cl}^{\delta-}$ et un réactif $\text{Y-H}^{\delta- \delta+}$ en présence d'une amine a été abondamment décrite dans la littérature et la stéréochimie de ces réactions étudiée [1-4].



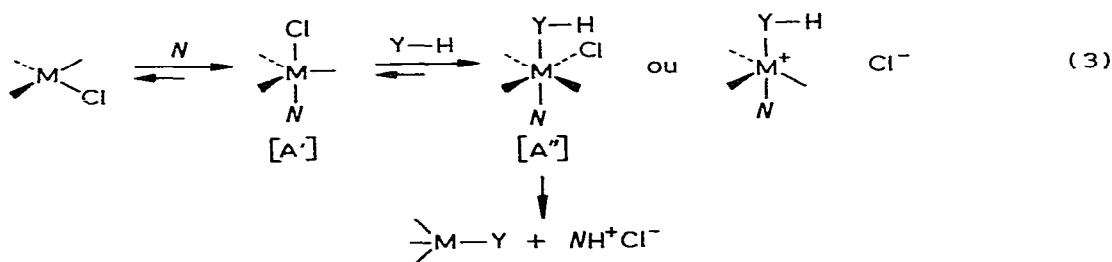
Le rôle de l'amine, au niveau des deux réactifs en présence, l'halogénogermane d'une part et le composé $\text{Y-H}^{\delta- \delta+}$ d'autre part, n'a pas été clairement établi.

Deux explications au rôle activant du nucléophile ont été proposées dans la littérature [4-8].

(1) Augmentation de l'activité nucléophile de $\text{Y-H}^{\delta- \delta+}$



(2) Coordination du nucléophile sur le métal avec extension de valence (5 ou 6) [8-11].



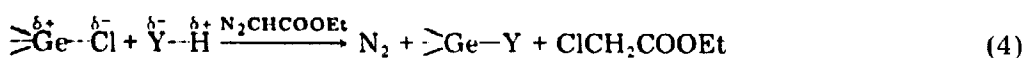
La stéréochimie de ces réactions (inversion prédominante au niveau de l'atome métallique ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-M(IVB)}$)) serait en faveur de l'éq. 2 et d'une absence de coordination du type [A'], [A''] dans les cas envisagés d'alkyl- ou arylgermanes [2,4,8].

Les réactions de racémisation d'halogénosilanes, germanes et stannanes [11-15] s'interprètent bien cependant par une extension de coordination de l'atome de M(IVB) et il est connu que des nucléophiles peuvent se coordonner sur ces mêmes éléments IVB [1,16-21] en élevant la coordinance du métal à

5 ou 6. Il faut remarquer néanmoins que dans ce dernier cas, les complexes observables sont généralement ceux de molécules présentant un métal à pouvoir électrophile renforcé comme dans le cas de tétrahalogénures, de tétraalcoxy ou aryloxy, d'acétylacétonates de métal du groupe IVB etc. [1,16,21,22]. Ces résultats montrent une aptitude croissante du germanium à la complexation avec les nucléophiles dans le sens: $R_4Ge < R_3GeX < R_2GeX_2 < RGeX_3 < GeX_4$ ($X = Cl, RO, R_2N$) fonction principalement de la nature des substituants liés au métal qui déterminent l'électrophilie relative du centre métallé.

Résultats et discussion

Pour notre part, nous avons observé que les diazoïques se montrent également très réactifs dans la catalyse de ces réactions de substitution nucléophile.



($Y = RO, RS, RCOO$)

L'action similaire d'énols sur les chlorogermanes en présence de nucléophile (Et_3N) a été également observée [23].

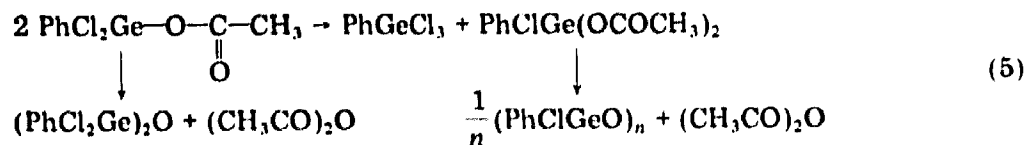
Par contre, et contrairement aux alcools, thiols, les dérivés à hydrogène mobile tels que $PhC\equiv CH$, $CH_2(COOEt)_2$, $PhCOCH_2COOEt$ ne réagissent pas.

Dans le cas des polyhalogénogermanes qui se montrent par ailleurs, les plus réactifs, il faut envisager parallèlement à l'activation du réactif [A] la formation d'un complexe du type [A'] proposé déjà par Seyferth et al. dans l'insertion du carbène (CH_2N_2 , Cu) dans la liaison $\geq Ge-Cl$ [24]. En effet, la vitesse de ces réactions dépend également de l'électrophilie relative du centre métallé: $GeCl_4 > PhGeCl_3 > Ph_2GeCl_2 > Ph_3GeCl > Et_3GeCl$.

Dans ces réactions, l'insertion de carbène naissant dans la liaison $\geq Ge-Cl$, observée par ailleurs sous catalyse par le cuivre [1], n'est pas notée, dans notre cas.

Les réactions de substitution (éq. 4) se montrent très sélectives et permettent d'obtenir facilement les dérivés monosubstitués stables $\geq Ge-Y$ ($Y = OR, SR$).

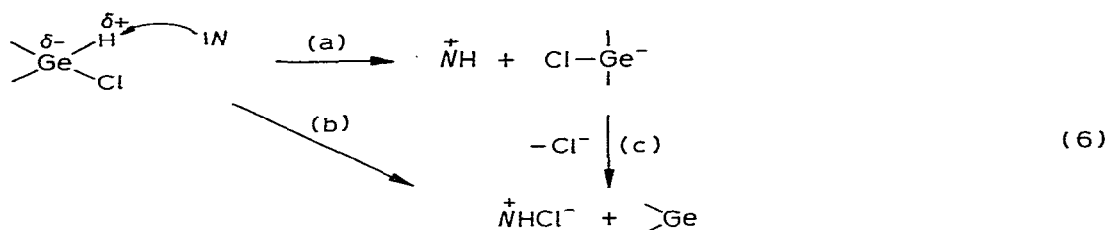
Dans le cas particulier des phénylchloroacétoxygermanes ($Y = RCOO$), on observe en outre une redistribution secondaire thermo-induite par échange entre un halogène et le groupement acétoxy sur le germanium. Cette redistribution s'accompagne d'une décomposition partielle avec formation de l'anhydride et du germoxane correspondants:



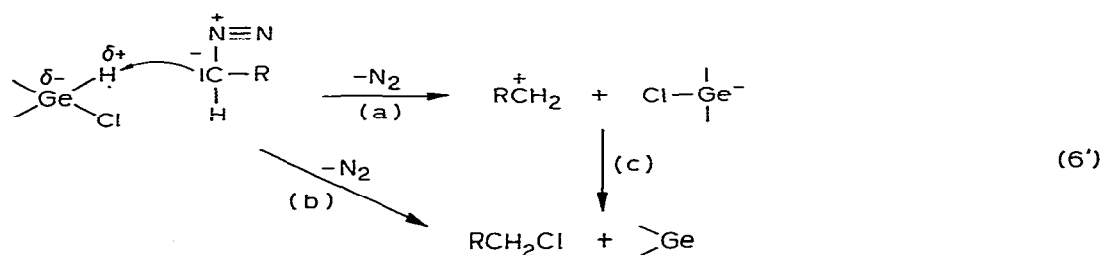
Les trialkylacétoxygermanes plus stables ne présentent pas ce processus de décomposition [1] due vraisemblablement dans les cas précédents à un affaiblissement de la liaison $Ge-O$ provoquée par la présence d'halogène sur le germanium.

Les halogénohydrogermanes présentant un hydrogène à caractère acide

$\text{>Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ [1] conduisent par réaction de déshydrohalogénéation, sous assistance nucléophile, aux germylènes correspondants caractérisés dans diverses réactions d'insertion ou de cycloaddition [25]. L'inversion de polarité du métal oriente dans ce cas l'attaque du nucléophile sur l'hydrogène.

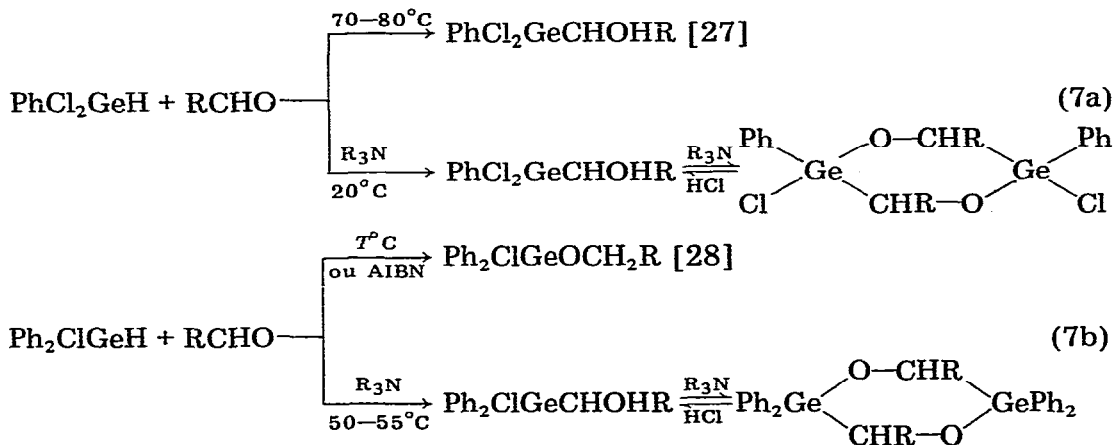


($\text{N} = \text{Et}_3\text{N}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)



($\text{R} = \text{Ph}, \text{COOEt}$)

Dans ces réactions, le passage par un germylanion intermédiaire (éq. 6a et 6'a) déjà fortement impliqué dans les réactions du trichlorogermmane [1,26] a pu être mis en évidence dans les cas des phényldichloro- et diphénylchlorogermanes. Ces derniers ne réagissent pas sur les aldéhydes à température ambiante. Leur condensation est par contre observée dans ces mêmes conditions en présence de nucléophile (éq. 7a). Dans le cas du diphénylchlorogermmane le sens de l'addition est alors inversé par rapport à la réaction thermo-induite ou sous initiation radicalaire (éq. 7b).



Dans les mêmes conditions, les diphényl-, triphényl- et triéthylgermanes qui

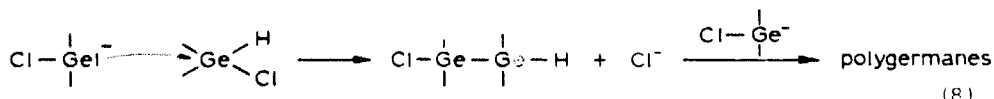
présentent une liaison Ge-H peu polarisée ne donnent aucune réaction. Ils conduisent exclusivement sous thermo-initiation ou catalyse radicalaire aux alcoxygermanes $\text{Ge-OCH}_2\text{R}$ correspondants [1,28]. Ceci est en accord avec la grande résistance des trialkylgermanes à l'hydrolyse alcaline [1].

La stabilité et la réactivité des germylanions ainsi formés varient avec la nature des substituants sur le métal.

En l'absence de réactifs antagonistes, les trichloro- et phénylhalogénogermylanions se décomposent très rapidement en conduisant quasi quantitativement aux germylènes correspondants (réaction 6c et 6'c). Lorsque $N = \text{N}_2\text{CHCOOEt}$, ces germylènes peuvent être isolés après élimination du chloroester formé, sous pression réduite. Dans le cas particulier de Cl_2Ge la précipitation du germylène dès sa formation au sein du pentane limite la réaction secondaire de cet intermédiaire, fortement électrophile, avec le diazoïque [29] et permet d'isoler le dichlorogermylène sous forme non complexée très réactive. Cette méthode constitue une source très intéressante de dérivés du germanium bivalent.

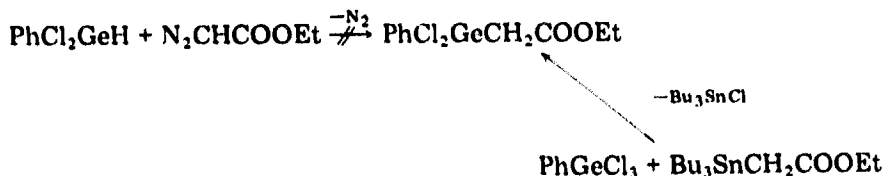
La réactivité des halogénohydrogermanes dans ces réactions décroît avec le caractère acide de leur hydrogène fonctionnel mais également avec la mobilité de l'halogène: $\text{X}_3\text{GeH} > \text{PhX}_2\text{GeH} > \text{Ph}_2\text{XGeH}$ et $\text{PhI}_2\text{GeH} > \text{PhBr}_2\text{GeH} > \text{PhCl}_2\text{GeH} > \text{PhF}_2\text{GeH}$.

Les diphenylchlorogermylanions Ph_2ClGe^- et phénylchlorohydrogermylanions PhClHGe^- conduisent de façon similaire aux germylènes correspondants. Dans ces deux derniers cas, une réaction compétitive impliquant une attaque nucléophile du germylanion sur le chlorohydrogermane initial est également observée et conduit à la formation de digermanes:



Cette réaction secondaire n'est pas observée dans le cas des trichloro- et phényldichlorogermanes en raison de la polarité accentuée de la liaison $\text{Ge}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ qui rend le centre métallé par trop négatif et peu réactif vis à vis du germylanion.

Lorsque $N = \text{N}_2\text{CHCOOEt}$ et dans la série d'halogénohydrogermanes étudiée, à l'exception du diphenylchlorogermane, nous n'avons pas observé d'insertion du carbène " CH-COOEt " dans les liaisons Ge-H avec formation d'esters β -chlorogermaniés. Ces derniers ont cependant pu être synthétisés par réaction d'échange entre les chlorogermanes et $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{COOEt}$ [31] et leur stabilité définie dans les conditions opératoires utilisées.



Dans le cas du diphenylchlorogermane qui présente dans la série des phénylhalogénohydrogermanes le caractère acide le plus faible [1], nous avons observé une compétition entre la réaction de déshydrohalogénéation conduisant à la

$RGeX, N > RGeR', N$ ($X = \text{halogène et } R = \text{Ph ou Mes, } R' = \text{H, Me, Ph, Mes; Mes} = \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2; N = \text{nucléophile: Et}_3\text{N, C}_5\text{H}_5\text{N, etc.}$).

Dans ce travail, nous avons montré que la forte catalyse par les nucléophiles des réactions de substitution $S_N-M(IVB)$ et des réactions de déshydrohalogénéation implique une participation déterminante du nucléophile dans l'activation respective des liaisons germanium—halogène et germanium—hydrogène.

Les réactions d'élimination, sous assistance nucléophile, à partir d'halogénohydrogermanes, constituent une source très intéressante de germylanions, mais aussi de germylènes $R_2\text{Ge}$ stabilisés sous forme de complexes 1/1.

L'extension de cette catalyse par des nucléophiles ($R_3\text{N, RCHN}_2$) aux réactions de réduction d'halogénogermanes par des réducteurs doux est développée dans le mémoire suivant [23].

Partie expérimentale

Les composés décrits dans ce mémoire ont été caractérisés par les méthodes usuelles d'analyse CPV (Aérogaph 1200 SE-30, référence interne Et_4Ge ou Bu_4Ge), RMN (EM 360 A et T 60 Varian), IR (Perkin—Elmer 457) film liquide ou suspension dans le Nujol. Les analyses élémentaires pondérales ont été réalisées dans le service central de microanalyse du CNRS.

Action de divers réactifs de type YH sur les chlorogermanes en présence de $N_2\text{CHCOOEt}$ (Tableau 1)

Dans toutes ces réactions, le réactif YH est ajouté au mélange diazoacétate d'éthyle et chlorogermane. Les pourcentages de produits formés ont été déterminés par CPV et RMN.

Action de CH_3COOH sur PhGeCl_3 en présence de $N_2\text{CHCOOEt}$. Au mélange stoechiométrique de 2.56 g (0.01 mole) de PhGeCl_3 et de 1.14 g (0.01 mole) de $N_2\text{CHCOOEt}$, sont ajoutés 0.60 g (0.01 mole) d'acide acétique. La réaction est exothermique. Après 24 h à température ambiante, l'analyse par CPV et RMN du mélange réactionnel montre la transformation de 90% des produits de départ et la formation de: $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ (90%), $\text{PhCl}_2\text{GeOCOCH}_3$ (59%), $\text{PhClGe}(\text{OCOCH}_3)_2$ (31%).

La distillation de ce mélange sous pression réduite provoque la redistribution partielle de ces produits avec formation de PhGeCl_3 , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (identifiés par CPV et RMN) et d'un résidu $(\text{PhClGeO})_n$ $\nu(\text{GeOGe})$ 890 cm^{-1} .

Le phényldichloroacétoxygermane a pu être préparé par deux autres voies: (1) Action de 2.51 g (0.01 mole) de $\text{PhCl}_2\text{GeOMe}$ et de 0.60 g (0.01 mole) de CH_3COOH en tube scellé 2 h à $140\text{--}150^\circ\text{C}$. (2) Action de 2.56 g (0.01 mole) de PhGeCl_3 , 0.60 g (0.01 mole) de CH_3COOH et de 1.01 g (0.01 mole) de Et_3N 2 h à température ambiante, (C_6H_6) puis filtration $(\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{Cl}^-)$ et concentration.

Dans les deux cas, le phényldichloroacétoxygermane, a subi, au cours de la distillation, la redistribution observée précédemment.

Action de Cl_3GeH sur $N_2\text{CHCOOEt}$. A 1.80 g, (0.01 mole) de Cl_3GeH dans 10 cm^3 de pentane, sont ajoutés goutte à goutte 1.14 g, (0.01 mole) de $N_2\text{CHCOOEt}$. La réaction exothermique, s'accompagne d'un fort dégagement de N_2 et de la précipitation d'une huile rouge: GeCl_2 . Le dichlorogermylène est séparé par

TABLEAU 1

ACTION DE DIVERS REACTIFS DE TYPE YH SUR LES CHLOROGERMANES EN PRESENCE DE $N_2CHCOOEt$

Réactifs (mole/mole sans solvant)	Conditions opératoires Temps/T (°C)	Produits	Eb. (°C/mmHg)	RMN (ppm)	IR (cm ⁻¹)	Rdt. (%)
$GeCl_4/MeOH/N_2CHCOOEt$	15 h/20	$ClCH_2COOEt$ Cl_3GeOMe	(réf. 37)	$\delta(OMe)$ 3.27 (s) $\delta(OMe)$ 3.22 (s) (C_6H_6)		^a 89 11 ^a ^a
$PhGeCl_3/MeOH/N_2CHCOOEt$	5 min/20	$ClCH_2COOEt$ $PhCl_2GeOMe$	(réf. 37)			90 90 27 27 10 6 ^a ^a
$Ph_2GeCl_2/MeOH/N_2CHCOOEt$	10 min/20	$ClCH_2COOEt$ $Ph_2ClGeOMe$	(réf. 37)			90 90 27 27 10 6 ^a ^a
$Ph_3GeCl/MeOH/N_2CHCOOEt$	3 h/20	$ClCH_2COOEt$ Ph_3GeOMe	(réf. 1)			90 90 27 27 10 6 ^a ^a
$Et_3GeCl/MeOH/N_2CHCOOEt$	3 h/20	$ClCH_2COOEt$ Et_3GeOMe	(réf. 1)			90 90 27 27 10 6 ^a ^a
$PhGeCl_3/EtOH/N_2CHCOOEt$	5 min/20	$ClCH_2COOEt$ $PhCl_2GeOMe$	130/17	$\delta(CH_3)$ 1.17(t) ($HC-CH$) 7 Hz $\delta(CH_2)$ 3.90(q) (C_6D_6)		^a ^a ^a ^a
$PhGeCl_3/n-PrSH/N_2CHCOOEt$	5 min/20	$ClCH_2COOEt$ $PhCl_2GeSPr$	86/5 $\times 10^{-2}$	$\delta(CH_2S)$ 2.52(t) (C_6D_6)		^a ^a
$PhGeCl_3/PhC\equiv CH/N_2CHCOOEt$	24 h/20	pas de réaction				
$PhGeCl_3/CH_2(COOEt)_2/N_2CHCOOEt$	24 h/20	pas de réaction				
$PhGeCl_3/CH_3COOH/N_2CHCOOEt$ ^b	24 h/20	$ClCH_2COOEt$ $PhCl_2GeOCOCH_3$ $PhClGe(OCOCH_3)_2$	décomp.	$\delta(CH_3)$ 1.67 (s) $\delta(CH_3)$ 1.62 (s) (C_6D_6)	$\nu(C=O)$ 1695	90 59 31

^a Quantitatif. ^b Cf. partie expérimentale.

décantation, lavé trois fois par 5 cm³ de pentane puis séché sous pression réduite (1.06 g, Rdt. 73%).

Le dichlorogermylène a été caractérisé par insertion dans la liaison $\geq\text{C}-\text{Cl}$ de l'éther chlorométhylque, avec un rendement quasi quantitatif, donnant: $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{OCH}_3$ (RMN (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2)$ 3.90 ppm (s), $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.23 ppm (s)) identique au dérivé décrit dans la réf. 25.

Action de PhCl_2GeH sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 3.33 g (0.015 mole) de PhCl_2GeH sont ajoutés goutte à goutte (bain-marie 0°C) 1.71 g (0.015 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. On note un dégagement immédiat d'azote. La réaction suivie par RMN ne montre à aucun moment la formation du digermane $\text{PhCl}_2\text{GeGeClHPh}$ [38]. Après 24 h à température ambiante, l'analyse du mélange réactionnel par RMN et CPV montre la formation quantitative de $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$. Le phénylchlorogermylène est précipité au pentane et isolé par décantation sous forme d'huile très visqueuse. Il a été caractérisé à partir de son produit de cycloaddition sur le diméthylbutadiène [39] (Rdt. 51%).

Action de PhF_2GeH sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 0.45 g (0.0024 mole) de PhF_2GeH en solution dans 0.5 cm³ de C_6H_6 sont ajoutés 0.27 g (0.0024 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. La réaction est lente et le dégagement d'azote progressif. Après 2 h à 20°C 0.30 g (excès 50%) de diméthylbutadiène sont ajoutés au mélange précédent. Après 4 h à 90°C l'analyse par CPV et RMN montre la formation de 9% de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{GePhF}$ [39] et de 31% de FCH_2COOEt .

Action de PhBr_2GeH sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 0.62 g (0.002 mole) de PhBr_2GeH sont ajoutés lentement 0.23 g (0.002 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. La réaction est exothermique et s'accompagne d'un fort dégagement de N_2 . Après 1 h à 20°C 0.24 g (0.003 mole) de diméthylbutadiène sont ajoutés. Après 1 h à 100°C (tube scellé), l'analyse du mélange réactionnel par RMN et CPV montre la formation de 40% de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{GePhBr}$ [39] et de 70% de $\text{BrCH}_2\text{COOEt}$.

Action de PhI_2GeH sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 0.20 g (0.0005 mole) de PhI_2GeH en solution dans 1 cm³ de C_6H_6 sont ajoutés 0.06 g (0.0005 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. La réaction est exothermique et s'accompagne d'un fort dégagement de N_2 . Après 30 min à 20°C, l'action du diméthylbutadiène, cf. ci-dessus, conduit à 19% de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{GePhI}$ [39] et ICH_2COOEt (52%).

Les halogénoacétates d'éthyle XCH_2COOEt ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ont été caractérisés par comparaison à des échantillons commerciaux.

Action de Ph_2ClGeH sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 0.53 g (0.002 mole) de Ph_2ClGeH sont ajoutés 0.23 g (0.002 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. Après 12 h à 60°C, l'analyse du mélange réactionnel par CPV et RMN montre la formation de: $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$, 43%; Ph_2ClGeH résiduel, 28%; $\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{COOEt}$, 21%; $\text{Ph}_2\text{ClGeGeHPh}_2$, 8% [38].

$\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{COOEt}$: Eb 170°C/5 $\times 10^{-2}$ mmHg (décomposition) RMN brut (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2)$ 2.66 (s), $\delta(\text{CH}_2\text{O})$ 3.73 (q), $\delta(\text{CH}_3)$ 0.93 ppm (t).

La réaction secondaire de Ph_2Ge sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ [29] est négligeable à cette température. La même réaction réalisée sur Cu à température ordinaire conduit à un pourcentage de $\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{COOEt}$ plus important (50%); α -élimination donnant ($\text{ClCH}_2\text{COOEt} + \text{Ph}_2\text{Ge}$) ($\approx 50\%$).

Action de PhClGeH_2 sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 0.56 g (0.003 mole) de PhClGeH_2 sont ajoutés 0.17 g, (0.0015 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. Après 15 h à 60°C l'analyse du mélange réactionnel (CPV, RMN) montre la formation de: PhClGeH_2 résiduel,

50%; $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ résiduel, 15%; $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$, 25%, $\text{PhH}_2\text{GeGeHClPh}$, 16% [38]; $(\text{PhGeH})_n$, 9% [25]. On ne peut exclure dans ce cas la réaction secondaire du germylène naissant (PhGeH) sur le diazoacétate d'éthyle (Rdt. <5%).

Synthèse des β -chlorogermyl esters. $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{COOEt}$ [31]; $\text{PhCl}_2\text{GeCH}_2\text{COOEt}$: a été préparé par distillation d'un mélange de PhGeCl_3 (1.28 g, 0.005 mole) et $\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{COOEt}$ (1.88 g, 0.005 mole) synthétisé suivant réf. 31. (Eb. $90^\circ\text{C}/5 \times 10^{-2}$ mmHg, IR: $\nu(\text{CO})$ 1750 cm^{-1} . RMN (C_6D_6) $\delta(\text{CH}_2\text{CO})$ 2.50 (s), $\delta(\text{CH}_2\text{O})$ 3.84 (q), $\delta(\text{CH}_3)$ 0.95 ppm (t)).

$\text{Ph}_2\text{ClGeCH}_2\text{COOEt}$ (cf. ci-dessus).

Action de Cl_3SiH sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 2.71 g (0.02 mole) de Cl_3SiH sont ajoutés 2.28 g (0.02 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. On note un dégagement progressif d'azote et la formation de $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ (CPV et RMN) (80% de réaction après 3 jours à 20°C). La dilution du mélange réactionnel au pentane ne provoque la précipitation d'aucun produit; 1.64 g (0.02 mole) de diméthylbutadiène sont alors ajoutés. Après 12 h à 80°C , l'analyse du mélange réactionnel montre la formation quantitative de $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$; la distillation conduit au diméthylbutadiène, $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ et à un résidu indistillable (polysilanes).

A 1.35 g (0.01 mole) de Cl_3SiH en solution dans 2 cm^3 de THF sont ajoutés (3.00 g; excès) de diméthylbutadiène puis 1.14 g (0.01 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. Après 12 h à 80°C , l'analyse par RMN montre la formation quasi quantitative de $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$. Le mélange est alors phénylé par un excès de PhMgBr (0.08 mole). L'analyse par CPV du mélange réactionnel ne permet pas d'observer la formation de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SiPh}_2$.

Action de PhCl_2SiH sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 1.77 g (0.01 mole) de PhCl_2SiH sont ajoutés 1.14 g (0.01 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. La réaction est légèrement exothermique et s'accompagne d'un léger dégagement de N_2 . Après 3 jours à 20°C , l'analyse par RMN et CPV du mélange réactionnel montre la formation de 20% de $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$.

La même réaction effectuée dans le THF est totale après 24 h à 20°C . Au mélange réactionnel sont alors ajoutés 1.15 g (excès 40%) de diméthylbutadiène. Après 12 h à 110°C , le mélange est phénylé par un excès de PhMgBr . L'analyse RMN et CPV du mélange réactionnel n'a pas permis d'observer la formation de $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SiPh}_2$.

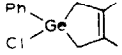
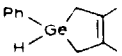
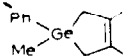
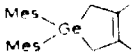
Action de PhClSiH_2 sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. A 0.57 g (0.004 mole) de PhClSiH_2 dans 1 cm^3 de pentane est ajouté 0.23 g (0.002 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. Après 12 h à $60\text{--}70^\circ\text{C}$, l'analyse par RMN du mélange réactionnel montre: PhClSiH_2 résiduel 67%; $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$, 25%; $\text{PhClHSiSiH}_2\text{Ph}$ 8%; $\text{EtOOCH}=\text{CHCOOEt}$ 5%; RMN (C_6D_6): $\delta(\text{SiH})$ 5.60 (t), $\delta(\text{SiH}_2)$ 4.10 (d) ppm, $J(\text{HSi-SiH})$ 3.75 Hz.

Déchlorhydratation de chlorohydrogermanes par R_3N

Au chlorohydrogermane $\text{RR}'\text{ClGeH}$ (0.010 mole) en solution dans C_6H_6 est ajoutée l'amine (en excès) (Et_3N ou $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Le mélange est abandonné sous agitation magnétique jusqu'à formation du chlorhydrate $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ isolé par filtration. L'analyse du filtrat par IR et RMN montre la transformation totale du chlorohydrogermane (disparition du $\geq\text{Ge-H}$). La solution du germylène stabilisé ainsi obtenu, peut être alors utilisée dans des réactions de cycloaddition avec le diméthylbutadiène ou d'insertion dans le diméthyldisulfure (tube scellé 2–3 h à 120°C).

TABLEAU 2

REACTIONS DES GERMYLENES COMPLEXES AVEC LE DIMETHYLBUTADIENE ET LE DIMETHYLDISULFURE

Complexe ^a	Diméthylbutadiène (6 h à 130 °C)	Diméthylsulfure (3 h à 100 °C)
PhGeCl, Et ₃ N	 56 % [39]	PhClGe(SMe) ₂ [36] 38%
Ph ₂ Ge, Et ₃ N		Ph ₂ Ge(SMe) ₂ [37] 76%
PhGeH, Et ₃ N	 6 % [39]	PhGe(SMe) ₃ [37] 60%
PhGeMe, Et ₃ N	 2 % [40]	PhMeGe(SMe) ₂ [36] 30%
Et ₂ Ge, Et ₃ N		Et ₂ Ge(SMe) ₂ [36] (65%)
	 1-2 %	F 66 °C δ(CH ₂) 2.17(s), δ(CH ₃) 1.73(s), δ(o-CH ₃) 2.30(s), δ(p-CH ₃) 2.14 (s) ppm (C ₆ D ₆)
(Mes) ₂ Ge, Et ₃ N		F 112 °C (Mes) ₂ Ge(SMe) ₂ [36] (24%) δ(SMe) 1.97 (s), δ(o-CH ₃) 2.50 (s), δ(p-CH ₃) 2.07 (s) ppm (C ₆ D ₆)

^a La stoechiométrie de ces complexes germylène/NR₃ utilisés in-situ n'a pas été déterminée ici mais elle fut établie précédemment dans le cas de la pyridine [36].

Le chlorhydrate de triéthylamine étant facilement éliminé dans les conditions expérimentales (C₆H₆) par filtration, la triéthylamine est généralement préférable à la pyridine.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

Caractérisation des germylanions

Action de PhCl₂GeH sur PhCHO. Le mélange stoechiométrique de 0.22 g (0.001 mole) de PhCl₂GeH et de 0.11 g (0.001 mole) de PhCHO dans 0.5 cm³ de C₆D₆ est abandonné sous argon pendant 5 h à 20 °C sans qu'aucune réaction n'ait lieu. Après 1 h à 60 °C on note la formation de l'alcool germanié: PhCl₂-GeCHOHPh (8%), (RMN (C₆D₆): δ(CH) 5.10 ppm (s) [41]).

Action de PhCl₂GeH sur PhCHO en présence de Et₃N. La triéthylamine en solution dans C₆D₆ est ajoutée par petites fractions (0.01 g) au mélange initial précédent. La réaction est suivie par RMN et montre la formation de l'alcool germanié PhCl₂GeCHOHPh qui se déchlorhydrate rapidement en conduisant à [PhClGeOCHPh]₂ (RMN (C₆D₆, Et₃N): δ(CH) 5.60 ppm (s), Rdt. 62%). Le

mélange réactionnel précédent traité par *N* HCl régénère l'alcool germanié $\text{PhCl}_2\text{GeCHOHPh}$.

Action de PhCl_2GeH sur PhCHO en présence de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. 0.11 g (0.001 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ sont ajoutés lentement au mélange initial. Le dégagement d'azote est rapide. Après 5 h à 20°C, on note la formation quantitative de $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$. Le mélange réactionnel est traité par *N* HCl et conduit à $\text{PhCl}_2\text{GeCHOHPh}$ (Rdt. 28%) (RMN).

Action de Ph_2ClGeH sur PhCHO en présence de Et_3N . Le mélange stoechiométrique 2.63 g (0.01 mole) de Ph_2ClGeH et 1.06 g (0.01 mole) de PhCHO dans 2 cm³ de THF (1 h à 60°C), ne donne aucune réaction. On ajoute alors goutte à goutte 1.10 g (0.011 mole) de Et_3N . Après 1 h à 60°C, filtration et concentration sous pression réduite, l'analyse du mélange réactionnel par RMN montre la formation de 28% de $(\text{Ph}_2\text{GeC(Ph)HO})_2$. (RMN (C_6D_6 , Et_3N): $\delta(\text{CH})$ 5.70 ppm (s)).

Le mélange précédent traité par *N* HCl donne l'alcool $\text{Ph}_2\text{GeClCHOHPh}$ (RMN (C_6D_6): $\delta(\text{CH})$ 5.45 ppm (s) [41]). Le même mélange réduit par LiAlH_4 conduit à l'alcool $\text{Ph}_2\text{GeHCHOHPh}$ (RMN (C_6D_6): $\delta(\text{GeH})$ 5.33 (d), $\delta(\text{CH})$ 5.10 ppm (d) $J(\text{CH}-\text{GeH})$ 1.25 Hz. IR $\nu(\text{GeH})$ 2060, $\nu(\text{OH})$ 3320 cm⁻¹). Cet alcool n'a pu être isolé par distillation; il se décompose en donnant quantitativement Ph_2GeH_2 et PhCHO .

Action de Ph_2ClGeH sur PhCHO en présence de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$. Le mélange stoechiométrique de 0.26 g (0.001 mole) de Ph_2ClGeH , 0.10 g (0.001 mole) de PhCHO et 0.11 g (0.001 mole) de $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$ est abandonné 1 h à 20°C. On note la formation de 18% de $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ mais seulement ($\approx 3\%$) de $\text{Ph}_2\text{ClGeCHOHPh}$ mis en évidence après traitement par *N* HCl. Dans ce cas, le chauffage du mélange réactionnel favorise la réaction secondaire d'insertion du diazoacétate d'éthyle dans la liaison Ge—H (cf. action Ph_2ClGeH sur $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$).

Action de PhClGeH_2 sur PhCHO en présence de Et_3N . Au mélange 0.19 g (0.001 mole) de PhClGeH_2 et 0.11 g (0.001 mole) de PhCHO sont ajoutés 0.10 g (0.001 mole) de Et_3N . Après 12 h à 60°C, et traitement par *N* HCl, l'analyse du mélange réactionnel par RMN montre l'apparition de signaux $\delta(\text{GeH})$ à 6.40 (d) et $\delta(\text{CH})$ à 4.80 ppm (d) J 1.5 Hz qui pourraient correspondre à l'alcool PhClGeHCHOHPh ($\sim 5\%$). Ce dernier n'a pu être isolé du mélange réactionnel.

Bibliographie

- 1 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé, *The Organic Compounds of Germanium*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 2 C. Eaborn, R.E.E. Hill et P. Scipon, *J. Organometal. Chem.*, **37** (1972) 251.
- 3 F. Carré et R. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, **65** (1974) 349.
- 4 J. Dubac, P. Mazerolles, J. Cavezzan et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, **165** (1979) 163.
- 5 R.J.P. Corriu, G. Dabosi et M. Martineau, *J. Organometal. Chem.*, **150** (1978) 27.
- 6 A.D. Allen et G. Modena, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3671.
- 7 J.R. Chipperfield et R.H. Prince, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3567.
- 8 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, **154** (1978) 203.
- 9 R.E. Vasylishen, G.S. Birdi et A.F. Janzen, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 3054.
- 10 R.J.P. Corriu, F. Larcher et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) 299.
- 11 R.J.P. Corriu et M. Henner, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 1.

- 2 F. Carre, R. Corriu et M. Leard, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 101.
- 3 R.J.P. Corriu, M. Leard and J. Massé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 6 (1968) 2555.
- 4 F.K. Cartledge, B.G. McKinnie et J.M. Wolcott, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 7.
- 5 M. Gielen et H. Mokhtar-Janai, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 325.
- 6 S.K. Dhar, V. Doron et S. Kirschner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 753.
- 7 R.K. Marat et A.F. Janzen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 671.
- 8 D. Kummer et T. Seshadri, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 428 (1977) 129.
- 9 D.G. Bickley et N. Serfone, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2908.
- 0 C. Breliere, F. Carre, R.J.P. Corriu, A. de Saxee, M. Poirier et G. Royo, *J. Organometal. Chem.*, 205 (1981) C1.
- 1 J.M. Dumas et M. Gomel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1885.
- 2 J. Satgé et G. Dousse, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 2406.
- 3 A. Castel, P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 232 (1982) 145.
- 4 D. Seyferth et J. Hetflejs, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 253.
- 5 J. Satgé, M. Massol et P. Rivière, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 1.
- 6 T.K. Gar, V.M. Nosova, A.V. Kisin et V.F. Mironov, *Zh. Obsch. Khim.*, 48 (1978) 838.
- 7 P. Rivière et J. Satgé, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 157.
- 8 P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4039.
- 9 P. Rivière, A. Castel et J. Satgé, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5415.
- 0 J. Satgé, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 391.
- 1 J.F. Lutsenko, Yu.I. Baukov et G.S. Burlachenko, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 496.
- 2 D. Seyferth, *Pure Appl. Chem.*, 23 (1970) 391.
- 3 V. Bazant, V. Chvalovsky et J. Rathousky, *Organosilicon Compounds*, Tome I. Academic Press, New York, 1965.
- 4 R.A. Benkeser, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 94.
- 5 D. Seyferth et D.C. Annarelli, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 7162.
- 6 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 281 (1975) 835.
- 7 P. Rivière, G. Dousse et J. Satgé, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 4 (1974) 281.
- 8 P. Rivière et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 1164.
- 9 M. Massol, P. Rivière, J. Barrau et J. Satgé, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 270 (1970) 237.
- 0 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 329.
- 1 M. Rivière-Baudet, P. Rivière, J. Satgé et G. Lacrampe, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 98 (1979) 42.