

SYNTHÈSES ET DÉCOMPOSITION D'ORGANOMÉTHOXYGERMANES ET ORGANOMÉTHOXYHALOGÉNOGERMANES: NOUVELLE MÉTHODE D'OBTENTION DE DÉRIVÉS ORGANIQUES DU GERMANIUM BIVALENT

M. MASSOL, J. SATGÉ, P. RIVIÈRE ET J. BARRAU

Laboratoire des Organométalliques, E.R.A. des organogermanes, Faculté des Sciences, Toulouse (France)
(Reçu le 10 décembre 1969)

SUMMARY

The organomethoxy- and organomethoxyhalogermanes $R_2(\text{MeO})\text{GeH}$, $R(\text{MeO})\text{GeH}_2$, $R(\text{MeO})_2\text{GeH}$ and $R(\text{MeO})(\text{X})\text{GeH}$ (R = alkyl or phenyl) are synthesized by direct reaction at low temperature of sodium or lithium methoxides with the organohalogermanes $R_2(\text{X})\text{GeH}$, $R(\text{X})\text{GeH}_2$ and $R(\text{X})_2\text{GeH}$ and by "chlorine-methoxy" exchange reactions between the same halohydrides and various methoxy-organogermanes. The instability of the organomethoxygermanes with Ge-H and Ge-O bonds lead to their decomposition with formation of divalent species of germanium and methanol. The "germylenes"* were characterized by condensation on the insaturated systems of 1,3-dienes and also by insertion into some σ -bonds.

RÉSUMÉ

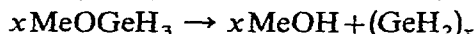
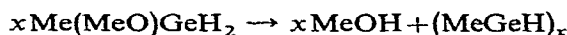
Les organométhoxy- et organométhoxyhalogénogermanes: $R_2(\text{MeO})\text{GeH}$, $R(\text{MeO})\text{GeH}_2$, $R(\text{MeO})_2\text{GeH}$ et $R(\text{MeO})(\text{X})\text{GeH}$ (R = alcoyl ou phényl) sont synthétisés par action directe à basse température des méthanolates de sodium ou de lithium sur les organohalogénogermanes $R_2(\text{X})\text{GeH}$, $R(\text{X})\text{GeH}_2$ et $R(\text{X})_2\text{GeH}$, ainsi que par réaction d'échange "chlore-méthoxy" entre ces mêmes halogénohydrures et divers méthoxyorganogermanes. L'instabilité des organométhoxygermanes à liaisons Ge-H et Ge-O se traduit par leur décomposition avec formation de dérivés du germanium(II) et de méthanol. La caractérisation de ces "germylènes"* a été effectuée par condensation sur les systèmes insaturés des 1,3-diènes ainsi que par insertion sur quelques liaisons de type σ .

INTRODUCTION

L'étude des composés organiques du germanium renfermant simultanément des liaisons Ge-H et Ge-O n'a suscité jusqu'ici très peu d'intérêt. Deux tentatives

* Pour les dérivés du germanium(II), le terme de "germylène" a été retenu par analogie avec les composés isologues du silicium(II): "silylènes"¹

de synthèse de méthoxygermanes révèlent une instabilité particulière de ces composés. Selon Griffiths et Onyszchuk² dans le cas du méthylméthoxygermane ou Gibbon et col.³ dans celui du méthoxygermane, la décomposition intervient avec élimination de méthanol et formation d'un polymère germanié :

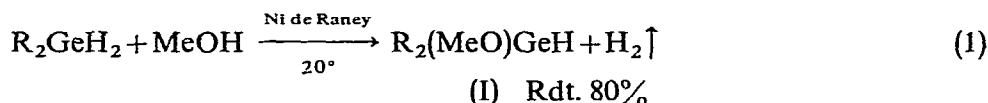


A la suite de notre étude des germoxanes à liaison Ge-H $[\text{R}_n\text{GeH}_{3-n}]_2\text{O}^{4,5}$ notre travail concerne le développement des méthodes de synthèse des organoalcoxy- et organoalcoxyhalogénogermanes $\text{R}(\text{R}')(\text{RO})\text{GeH}$ (R = alcoyl, aryl et R'' = alcoyl, aryl, H, X, OR) ainsi que l'étude de leur décomposition⁶.

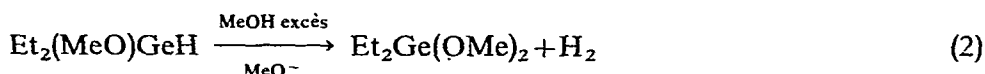
I. SYNTHÈSES DES ORGANOMÉTHOXY ET ORGANOMÉTHOXYHALOGÉNOMERMANES

(1) *Alcoylméthoxygermanes*

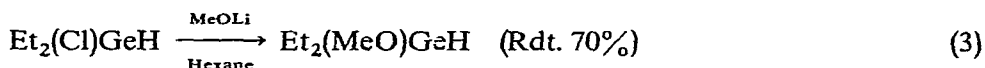
Les dialcoylméthoxygermanes $\text{R}_2(\text{MeO})\text{GeH}$ sont aisément synthétisés par réaction de dèshydrocondensation sur Ni de Raney entre les dialcoylgermanes et le méthanol⁷ (éqn. 1) ainsi que par méthylation à basse température des dialcoylchlorogermanes $\text{R}_2(\text{Cl})\text{GeH}$ au moyen du méthanolate de Na au sein du méthanol.



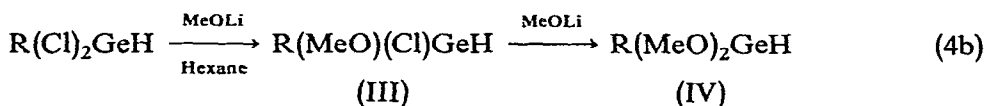
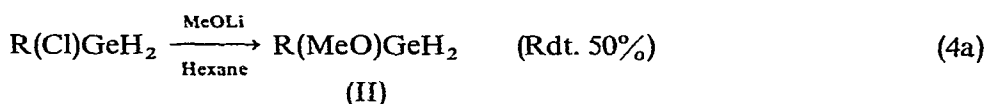
Cependant au cours de cette dernière réaction, la liaison Ge-H des dialcoylméthoxygermanes subit la solvolysé en présence d'un excès de méthanol avec formation de dialcoyldiméthoxygermane, abaissant de ce fait notablement le rendement en produit attendu : par exemple dans le cas du diéthylméthoxygermane :



Il est préférable de ce fait de remplacer le méthanolate de sodium dans le méthanol par la quantité stoechiométrique de méthanolate de lithium au sein de l'hexane



Cette dernière méthode permettant d'éviter la réaction secondaire d'alcoolyse est applicable à la synthèse des alcoylméthoxy- et alcoylméthoxychlorogermanes selon :



Ces deux derniers types de dérivés, (III) et (IV), ne peuvent toutefois être isolés ; ils subissent dès la température ordinaire une rapide décomposition avec libération de

méthanol. Leur identification peut être réalisée en RMN grâce au signal de résonance magnétique du proton lié au germanium (*cf.* Tableau 1), ainsi qu'en infrarouge grâce à la vibration de valence $\nu(\text{Ge-H})$.

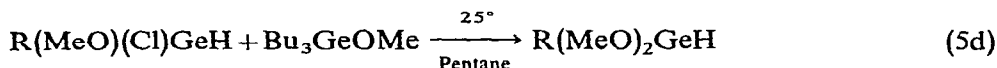
TABLEAU 1

CARACTÉRISTIQUES SPECTRALES IR ET RMN DES ORGANOMÉTHOXYGERMANES

RMN: référence interne TMS. IR et RMN: solvant: pentane.

Composé	R = C ₂ H ₅		R = C ₆ H ₅	
	$\delta(\text{Ge-H})$ (ppm)	$\nu(\text{Ge-H})$ (cm ⁻¹)	$\delta(\text{Ge-H})$ (ppm)	$\nu(\text{Ge-H})$ (cm ⁻¹)
R ₂ (MeO)GeH	5.19	2016	6.12	2065
R(MeO)GeH ₂	5.22	2046	5.62	2064
R(MeO)(X)GeH	X = F Cl Br I		6.70	2120
		2076	6.68	2095
		2070	6.75	2090
		2060		2073
R(MeO) ₂ GeH	5.81	2038	6.22	2064
R(PhCH ₂ O)(X)GeH	X = Cl Br		6.72	2097
			6.83	2091
R(PhCH ₂ O) ₂ GeH			6.32	2067

Enfin diverses réactions d'échange "chlore-méthoxy" entre le tributylméthoxygermane et les organochlorogermanes conduisent aux mêmes organométhoxygermanes :

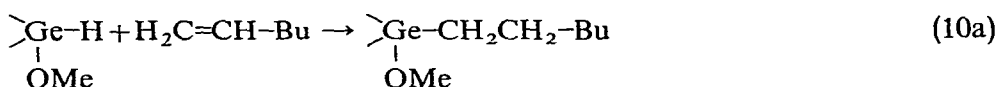


(2) Phénylméthoxygermanes

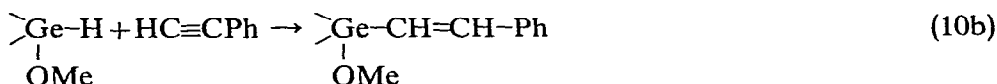
Parmi les diverses méthodes de synthèse décrites ci-dessus pour l'obtention des alcoylméthoxygermanes, seule la méthode d'échange (éqns. 5) effectuée en milieu neutre (pentane ou hexane) est applicable à la préparation des dérivés phénylés. Toute trace de méthanol ou d'ion alcoxy provoque instantanément la décomposition de ces derniers. Les réactions suivantes ont été effectuées :



Les dialcoylméthoxygermanes (I) se sont prêtés de ce fait à de nombreuses réactions de clivage de la liaison Ge-O par les réactifs à hydrogène mobile^{7,10}. De plus, ils peuvent être condensés sur des composés insaturés du type alcène ou alcyne :

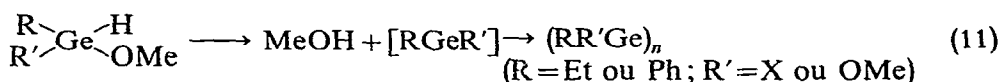


ou

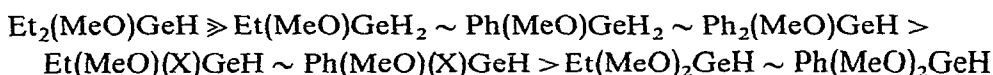


Cette dernière réaction permet en outre de piéger divers alcoxyhalogénohydrures instables du type: R(X)(MeO)GeH (*cf. partie expérimentale*).

Dans tous les autres cas [dérivés des types (III) et (IV)] on note en quelques instants dès 0° une décomposition des méthoxyhydrures avec départ de méthanol et formation d'un résidu germanié, conduisant sous effet thermique à un polygermane.

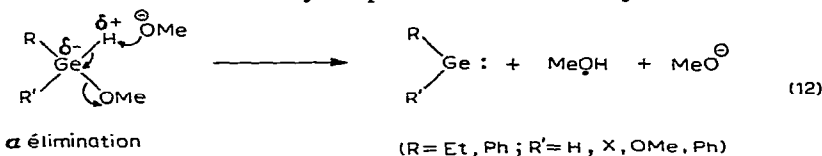


Nous avons tenté dans une première analyse, d'élucider le mode de décomposition de ces produits et la nature du reste germanié obtenu. Il est apparu que la décomposition, qui peut être suivie en RMN par la disparition du signal de résonance du proton lié au germanium, est favorisée par un solvant aprotique et augmente avec la polarité de celui-ci. Dans l'acétonitrile la décomposition est plus rapide que dans le THF, et dans ce dernier solvant plus rapide que dans l'éther. La décomposition est encore plus rapide dans un solvant protique tel que MeOH. Les bases, et en particulier, les ions alcoxy jouent le rôle de catalyseur dans cette décomposition. Enfin la stabilité des divers organoalcoxygermanes préparés décroît dans l'ordre :



A l'exception des dérivés diméthoxylés cet ordre correspond à l'accroissement du caractère acide du proton lié au germanium que l'on peut suivre grâce au déplacement vers les hautes fréquences de l'absorption $\nu(\text{Ge-H})$ en infrarouge.

Pour toutes ces raisons, l'hypothèse d'une décomposition par mécanisme d' α élimination, lié à la polarité de la liaison Ge-H et accentuée par un solvant polaire, peut être avancée. Une attaque nucléophile initiale sur l'atome d'hydrogène par un solvant basique ou par une trace de base, peut initier la réaction, la décomposition étant ensuite auto-catalysée par les ions méthoxy formés.

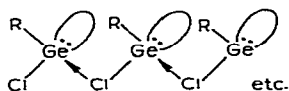


En l'absence d'un solvant polaire et de toute trace initiale d'ion MeO^- (dans le pentane par exemple) la vitesse de décomposition est fonction de la concentration,

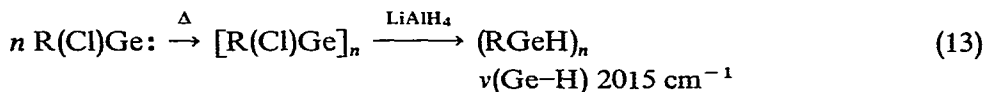
et l'ordre de la réaction est supérieur à un. Cette décomposition débute vraisemblablement par une hydrogénolyse intermoléculaire de la liaison Ge—O, avec protonation de l'oxygène, le méthanol formé favorisant et accentuant considérablement le processus d' α élimination.

Le fait que les organoalcoxygermanes à hydrogène peu acide soient stables confirme ces hypothèses. Notons en particulier la grande stabilité des dialcoyl-méthoxygermanes $R_2(\text{MeO})\text{GeH}$ insensibles à l'effet d'un solvant polaire aprotique. Cette stabilité correspond au caractère non acide du proton dans $\text{Et}_2(\text{MeO})\text{GeH}$ [$\nu(\text{Ge}-\text{H})$ 2016 cm^{-1}], que l'on peut comparer à $\text{Et}_2(\text{Cl})\text{GeH}$ [$\nu(\text{Ge}-\text{H})$ 2061 cm^{-1}] pour lequel diverses réactions^{11,12} montrent un faible caractère réducteur de l'hydrogène. La polarité $\text{Et}_2(\text{MeO})\text{Ge}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ explique alors la réaction de solvolysé de la liaison GeH en présence d'un excès de méthanol (éqn. 2), préférentiellement à la réaction de décomposition.

Lors de la décomposition des organoalcoxygermanes $R(R')(\text{MeO})\text{GeH}$ la formation d'une espèce du germanium divalent doit être envisagée; un résidu germanié est en effet isolé après élimination du méthanol à température ordinaire: sous forme de polymères pateux amorphes dans les cas où $R' = \text{H}$ ou Ph (en IR les résidus présentent une bande $\nu(\text{Ge}-\text{Ge})$ à 289 cm^{-1}); sous forme par contre d'huile visqueuse non polymérisée et susceptible d'être conservée à température ordinaire lorsque $R' = \text{Cl}$. Dans ce dernier cas, il est vraisemblable qu'une association intermoléculaire due à des liaisons datives entre les doublets libres de l'halogène et les orbitales 3p vacantes de germanium stabilise le germylène sous forme peu condensée, sans formation de liaisons Ge—Ge:



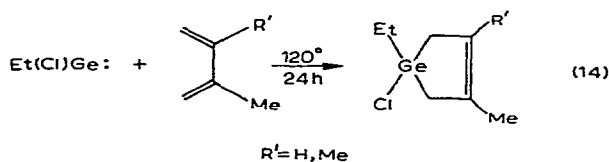
On n'observe pas en effet pour ce germylène de bande d'absorption $\nu(\text{Ge}-\text{Ge})$ vers 280–300 cm^{-1} dans le spectre IR du résidu visqueux correspondant. Sous effet thermique par contre, le germylène conduit à un polygermane:



III. CARACTÉRISATION DES ESPÈCES DIVALENTES DU GERMANIUM

(1). Condensation sur les 1,3-diènes

Nous avons confronté le germylène Et(Cl)Ge: avec l'isoprène et le diméthylbutadiène. Après quelques heures à 120° un composé d'addition est isolé avec un rendement quasi quantitatif: l'analyse spectrale IR, RMN ainsi que l'analyse pondérale confirment la formation de 1-germa-3-cyclopentène.



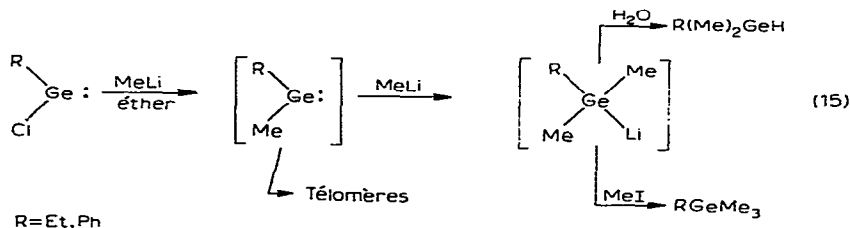
Cette condensation en 1-4 sur le 1,3-diène est en tout point comparable à la condensation des dihalogénogermylènes X_2Ge : ($X=Cl^{13}$, Br^{14} , $X=I^{15}$) ou des dialcoylsilylènes R_2Si :¹⁶ sur les diènes conjugués. Elle permet de synthétiser aisément des germacyclopentènes à substituants différents sur l'atome de germanium inaccessibles par d'autres voies :



Diverses autres synthèses du même type ont été réalisées¹⁷ à partir des germylènes $R(X)Ge$: ($X=F$, Cl , Br , I , MeO , H ; $R=Et$, Ph). Notons, cependant que le rendement en germacyclopentène est beaucoup plus faible (10–20%) à partir des germylènes $R(H)Ge$ et Ph_2Ge . Ceci confirme la forte tendance des germylènes non halogénés et non méthoxylés à la polymérisation ; le polygermane formé n'est alors plus susceptible de réagir sur les systèmes insaturés dans les conditions où $R(Cl)Ge$: est très réactif.

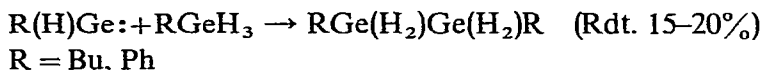
(2). Condensation sur les organolithiens

A l'image de l'iodure germaneux qui réagit sur les lithiens en donnant après hydrolyse de faibles quantités d'hydrure germanié¹⁸, nous avons confronté les organochlorogermylènes avec le méthyllithium. Celui-ci réagit dès -30° en solution dans l'éther sur le résidu visqueux $[R(Cl)Ge:]$ obtenu par décomposition de $R(MeO)(Cl)GeH$. L'obtention, à côté de quantités importantes de télomères, de diméthyléthyl- ou -phénylgermane après hydrolyse ou d'éthyl- ou phényltriméthylgermane après traitement à l'iodure de méthyle, conduit à admettre comme dans le cas de GeI_2 ¹⁸ la formation intermédiaire d'un dérivé lithié germanié.

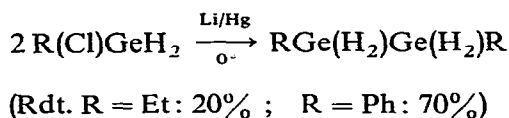


(3). Condensation sur la liaison Ge-H d'hydrures germaniés

Les alcoyl- et phénylgermylènes ($RGeH$) et ($PhGeH$) ont été condensés au moment de la décomposition des méthoxyhydrures correspondants, respectivement sur $EtGeH_3$ et $PhGeH_3$. Dans les deux cas, un tétrahydrodigermane est obtenu ; le digermane phénylé est identique à celui déjà préparé par réduction du tétrachlorophényldigermane⁵.



Ces mêmes digermanes ont été préparés également par réaction de l'amalgame de lithium-mercure¹⁹ sur $R(Cl)GeH_2$:



(4). Action de l'acide chlorhydrique

Les organohalogénogermylènes $(C_2H_5)(X)Ge:$ et $Ph(X)Ge:$ se sont révélés réactifs vis à vis de l'acide chlorhydrique concentré; la dissolution a lieu aisément dès 80° et conduit aux dihalogénogermes correspondants. Avec les chlorogermylènes l'organodichlorogermane est obtenu avec un rendement important.



Cette réaction peut s'interpréter, en l'absence de liaisons Ge-Ge dans le résidu de décomposition de $R(Cl)(MeO)GeH$, par l'insertion du germyle sur la liaison σ de l'acide chlorhydrique.

Les résidus $(Ph_2Ge)_n$, $[Ph(H)Ge]_n$ et $[Et(H)Ge]_n$ restent par contre, insensibles à l'action de HCl, ce qui confirme dans ces derniers cas, la formation rapide à partir des germylènes de polygermanes à liaisons Ge-Ge.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Toutes les réactions dans lesquelles interviennent des hydrures organogermaniques ont été réalisées en atmosphère inerte d'azote ou d'argon. Les spectres IR ont été enregistrés sur appareils Perkin-Elmer 457 et 337; les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués dans divers solvants sur appareil Varian A60, en prenant le TMS comme référence interne. Les analyses pondérales des divers composés préparés ont donné des pourcentages en éléments en excellent accord avec les pourcentages théoriques.

Diéthylméthoxygermane, $Et_2(MeO)GeH$

(a). On ajoute goutte à goutte 37.45 g (0.224 mole) de diéthylchlorogermane en solution dans 20 cm^3 d'hexane, à une solution maintenue à -30° de $MeOLi$ dans le même solvant [7.16 g de méthanol (0.224 mole) + 63.45 g de solution à 22.6% de butyllithium dans l'hexane]. Après avoir laissé le mélange réactionnel revenir à température ordinaire on filtre sous atmosphère inerte pour éliminer le précipité de $LiCl$ formé. Le filtrat est concentré sous 760 mm; à la distillation on recueille 25.80 g de diéthylméthoxygermane (Rdt. 71%).

(b). Dix g de diéthylgermane (0.0754 mole) et 2.41 g de méthanol sont mélangés en présence de Ni de Raney à température ordinaire. On observe un lent dégagement d'hydrogène et après en avoir recueilli 1680 cm^3 en deux heures la distillation du mélange réactionnel conduit à 9.81 g de diéthylméthoxygermane (Rdt. 80%). Eb. $123.5^\circ/760\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4310; d_4^{20} 1.1072; RM_D trouvé: 38.05, $C_5H_{14}GeO$ calc.: 38.08.

Ethylméthoxygermane, $Et_2(MeO)GeH_2$

On mélange 9.50 g d'éthylchlorogermane (0.0682 mole) à 25 g de triéthylméthoxygermane (0.1364 mole). La réaction est exothermique (35°) et au bout d'une heure la distillation du mélange réactionnel permet d'obtenir 7.06 g d'éthylméthoxygermane (Rdt. 77%). Eb. $26^\circ/83\text{ mm}$; n_D^{20} 1.4217; d_4^{20} 1.1863; RM_D trouvé: 28.72, $C_3H_{10}GeO$ calc.: 28.93.

Diphénylméthoxygermane, $Ph_2(MeO)GeH$

On mélange 6.6 g de diphénylchlorogermane (0.025 mole) et 5 g de triéthyl-

méthoxygermane en atmosphère inerte; après 30 min de contact la distillation du mélange réactionnel conduit à 4.92 g de Et_3GeCl et à 6.10 g de $\text{Ph}_2(\text{MeO})\text{GeH}$ (Rdt. 93%). Eb. $88^\circ/5 \cdot 10^{-2}$ mm; n_D^{20} 1.5760.

Lors de l'essai de préparation de ce même dérivé par action de MeOLi sur $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeH}$, un polymère $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$ est obtenu; chauffé à 250° ce polymère conduit à un verre organique duquel il a été possible, par extraction au benzène puis au pentane d'isoler un précipité blanc identifié à $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$. F. $237\text{--}240^\circ$.

Phénylméthoxygermane, $\text{Ph}(\text{MeO})\text{GeH}_2$

On mélange 4.40 g de $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Cl})\text{GeH}_2$ (0.024 mole) à 6.70 g de Bu_3GeOMe (0.024 mole). Après 24 h de contact, la distillation du mélange réactionnel conduit à 6.47 g de chlorure de tributylgermanium et à 3.72 g de $\text{Ph}(\text{MeO})\text{GeH}_2$ (Rdt. 86%). Eb. $43^\circ/2$ mm; n_D^{20} 1.5250.

Ethyl- ou phénylméthoxyhalogénogermanes et éthyl- ou phényldiméthoxygermanes

Les éthylméthoxygermanes $\text{Et}(\text{MeO})(\text{Cl})\text{GeH}$ et $\text{Et}(\text{MeO})_2\text{GeH}$ sont préparés en confrontant en quantités stoechiométriques: soit à -20° dans l'hexane les éthyl-dihalogénogermanes $\text{Et}(\text{X})_2\text{GeH}$ et le méthanolate de lithium, soit à température ordinaire les mêmes chlorohydrures et le tributylméthoxygermane.

Dans le cas des phénylméthoxygermanes, les phényldihalogénohydrures et le trialkoxyméthoxygermane sont également mélangés à température ordinaire. Au cours de ces réactions d'échange une élévation de température apparaît, suivie plus ou moins rapidement selon les cas, d'une décomposition du produit formé. Cette décomposition est considérablement ralentie si l'opération a lieu dans le pentane. La formation des méthoxyhalogénogermanes ainsi que la décomposition qui lui succède ont pu de ce fait être mises en évidence par spectrographie RMN et IR (cf. Tableau 1) en solution dans ce solvant.

Après mélange des deux réactifs à -10° en solution dans le pentane directement dans le tube de RMN un pic nouveau GeH apparaît dans le spectre tandis que simultanément le signal GeH du chlorohydrure germanié initial disparaît. Après un temps plus ou moins bref, le signal GeH correspondant au méthoxyhydrure disparaît à son tour pour faire place au pic OH de l'alcool formé. En IR, le mélange en solution est placé rapidement dans une cuve aux fenêtres de KBr. Il apparaît une bande d'absorption $\nu(\text{Ge-H})$, différente de celle de l'halogénohydrure initial, due au méthoxyhalogénogermane; après quelques minutes apparaît l'absorption $\nu(\text{Ge-H})$ du diméthoxyhydrure $\text{R}(\text{MeO})_2\text{GeH}$.

Diéthyl-n-hexylméthoxygermane, $\text{Et}_2(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{GeOMe}$

Un mélange de 8.13 g de diéthylméthoxygermane (0.05 mole) et de 4.2 g d'1-hexène (0.05 mole) est porté au reflux de l'hexène. Le reflux qui est maintenu par un bain extérieur, diminue progressivement et la température intérieure s'élève. Au bout de quatre heures, l'analyse chromatographique révèle la formation d'un unique dérivé d'addition. La distillation sous pression réduite conduit à 9.60 g de diéthylhexylméthoxygermane (Rdt. 78%). Eb. $112^\circ/11$ mm; n_D^{20} 1.4498; d_4^{20} 1.0101; RM_D trouvé: 65.65, $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{GeO}$ calc.: 65.80.

Ethyl-n-hexylméthoxychlorogermane, $\text{Et}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{GeOMe}$

L'éthylméthoxychlorogermane est préparé vers -10° en ajoutant 4.83 g

L'isoprène (1.48 g, 0.0218 mole) et 3 g d'éthylchlorogermylène [obtenu suivant le mode opératoire précédent par action de 3.80 g d'éthylchlorogermine (0.0218 mole) sur 0.0218 mole de méthanol de lithium] sont placés en tube scellé sous atmosphère d'azote sec et chauffés à 120° pendant 36 h. Par distillation, on isole 3.48 g d'1-éthyl-1-chloro-3-méthyl-1-germa-3-cyclopentène (Rdt. 81%). Eb. 100°/15 mm; n_D^{20} 1.5014; d_4^{20} 1.2701; RM_D trouvé: 47.63, $C_7H_{13}ClGe$ calc.: 47.89. IR: $\nu(C=C)$ 1620 cm^{-1} . RMN: $\delta(CH_3)$ 1.83 ppm; $\delta(CH_2)$ 1.75; $\delta(=CH)$ 5.66 ppm.

(a). L'éthylchlorogermylène est préparé comme précédemment à partir de 13.5 g d'éthylchlorogermyle (0.0777 mole) et de 0.0777 mole de méthanol de lithium (2.47 g de méthanol et 22.02 g de solution de butyllithium). Séparé de l'hexane et du méthanol, le germyle est maintenu sous atmosphère d'azote sec et placé, en solution dans l'éther dans un ballon équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. L'ensemble est refroidi aux environs de -30° . On ajoute alors lentement 77.7 cm³ d'une solution de méthyllithium dans l'éther à 2 moles par litre (0.154 mole). On laisse revenir lentement le milieu réactionnel à température ordinaire puis l'ensemble est porté pendant 2 h au reflux de l'éther. La solution est séparée en deux parties égales. La première est traitée par 5.52 g d'iodure de méthyle, dans l'éther. La solution est filtrée et permet par distillation de séparer d'un résidu pâteux, 0.97 g de triméthyléthylgermane (Rdt. 17%). Eb. $78^{\circ}/760$ mm; n_D^{20} 1.4097. Après hydrolyse à l'eau acidulée de l'autre fraction et extraction à l'éther, on isole par distillation d'un polymère pâteux, 1.17 g de diméthyléthylgermane (Rdt. 23%). Eb. $62^{\circ}/760$ mm; n_D^{20} 1.4093.

1,2-Diphényldigermane, $\text{PhGe}(\text{H})_2\text{Ge}(\text{H})_2\text{Ph}$

(a). Un mélange de 1.53 g de phénylgermane PhGeH_3 (0.010 mole) et de 1.83 g de phénylméthoxygermane $\text{Ph}(\text{MeO})\text{GeH}_2$ est porté sous agitation à 120° pendant 2 h en présence de méthanolate de sodium en solution dans le méthanol. L'analyse du mélange réactionnel en RMN et chromatographie phase vapeur montre la formation de 1,2-diphényldigermiane dans le milieu (Rdt. 16%). RMN: $\delta(\text{Ge-H})$ 4.45 ppm.

(b). On ajoute 9.35 g de $\text{Ph}(\text{Cl})\text{GeH}_2$ goutte à goutte à l'amalgame de lithium-mercure préparé à chaud par action de 0.35 g de Li sur 250 g de Hg. Après filtration, extraction à l'éther et distillation, on recueille 5.35 g de 1,2-diphényldigermène (Rdt. 72%). (Constantes physiques: cf. réf. 5.)

1,2-Diéthyldigermane, $\text{EtGe}(\text{H}_2)\text{Ge}(\text{H}_2)\text{Et}$

(a). Dans les conditions opératoires précédentes l'action de 5.2 g de Et(MeO)-

GeH₂ sur 4.04 g de EtGeH₃ permet d'observer en CPV la formation d'une faible quantité de 1,2-diéthylgermane (Rdt. 15%) identifié par ses caractéristiques infra-rouge [$\nu(\text{Ge-H})$ 2040 cm⁻¹, $\delta(\text{GeH}_2)$ 842 cm⁻¹] et RMN [$\delta(\text{GeH}_2)$ 3.55 ppm] au dérivé obtenu par Mackay *et al.*²⁰ par action de Ge₂H₆ sur l'éthylène.

(b). L'action de l'amalgame de lithium-mercure sur Et(Cl)GeH₂ conduit au même digermene (Rdt. 20%) également identifié par ses caractéristiques IR et RMN.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. H. ATWELL ET D. R. WEYENBERG, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 469.
- 2 J. E. GRIFFITHS ET M. ONYSZCHUK, *Can. J. Chem.*, 6 (1961) 339.
- 3 G. A. GIBBON, J. T. WANG ET C. H. VANDYKE, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1989.
- 4 M. MASSOL ET J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 2737.
- 5 P. RIVIÈRE ET J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 4039.
- 6 M. MASSOL, J. SATGÉ, P. RIVIÈRE ET J. BARRAU, *Communication au IVe Symposium sur la chimie organométallique*, Bristol, 1969, H3.
- 7 M. MASSOL, J. SATGÉ ET J. BARRAU, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C.*, 268 (1969) 1710.
- 8 O. J. KLEJNOT, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 825.
- 9 E. J. BULTEN, Thèse, Utrecht, 1969.
- 10 J. BARRAU, Thèse 3ème cycle, Toulouse, 1969.
- 11 M. MASSOL, Thèse, Toulouse, 1967.
- 12 M. MASSOL, J. SATGÉ ET M. LESBRE, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 25.
- 13 V. F. MIRONOV ET T. K. GAR, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 482.
- 14 V. F. MIRONOV ET T. K. GAR, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1965) 755.
- 15 P. MAZEROLLES ET G. MANUEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 327.
- 16 W. H. ATWELL ET D. E. WEYENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 13 (1968) 3438.
- 17 M. MASSOL, P. RIVIÈRE, J. BARRAU ET J. SATGÉ, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C.*, 270 (1970) 237.
- 18 F. GLOCKLING ET K. A. HOOTON, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1849.
- 19 W. METLESICS ET H. ZEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3321.
- 20 K. M. MACKAY ET R. WATT, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 123.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 599-610