

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *P. A. Finot & J. Mauron*, *Helv.* **52**, 1488 (1969).
 [2] *A. Gottschalk*, *Biochem. J.* **52**, 455 (1952).
 [3] *C. O. Chichester, F. H. Statdman & G. Mackinney*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3418 (1952).
 [4] *J. P. Dustin, C. Czajkowska, S. Moore & E. J. Bigwood*, *Analyt. chim. Acta* **9**, 256 (1953).
 [5] *S. Sentheshanmuganathan & A. A. Hoover*, *Biochem. J.* **68**, 621 (1958).
 [6] *H. Erbersdobler & H. Zucker*, *Milchwissenschaft*, **21**, 564 (1966).
 [7] *H. Erbersdobler*, *Milchwissenschaft*, **25**, 280 (1970).
 [8] *D. H. Spackman, W. H. Stein & S. Moore*, *Analyt. Chemistry* **30**, 1185 (1958).
 [9] *A. G. Roach, P. Sanderson & D. R. Williams*, *J. Sci. Fd Agric.* **18**, 274 (1967).
 [10] *J. Brüggemann & H. Erbersdobler*, *Z. Lebensmittel unters. Forschg.* **137**, 137 (1968).
 [11] *K. Heyns, J. Heukeshoven & K.-H. Brose*, *Angew. Chem.* **80**, 627 (1968).
 [12] *P. A. Finot, J. Bricout, R. Viani & J. Mauron*, *Experientia* **24**, 1097 (1968).
 [13] *P. A. Finot, R. Viani, J. Bricout & J. Mauron*, *Experientia* **25**, 135 (1969).
 [14] *K. J. Carpenter*, *Biochem. J.* **77**, 604 (1960).
 [15] *M. L. Kakade & I. E. Liener*, *Analyt. Biochemistry* **27**, 273 (1969).
 [16] *M. Oratz, A. L. Burks & M. A. Rothschild*, *Biochim. biophys. Acta* **115**, 88 (1966).
 [17] *E. Bujard & J. Mauron*, *Proceedings of the 6th International Congress of Nutrition* p. 489, E. & S. Livingstone LTD. Edinburgh and London (1964).
 [18] *K. Heyns & H. Paulsen*, *Wissenschaftliche Veröffentlichungen der deutschen Gesellschaft für Ernährung – 5. Symposium*, München 1959.
 [19] *F. Mottu & J. Mauron*, *J. Sci. Fd Agric.* **18**, 57 (1967).
 [20] *E. Bujard, V. Handwerck & J. Mauron*, *J. Sci. Fd Agric.* **18**, 52 (1967).
 [21] *V. Handwerck, E. Bujard & J. Mauron*, *Biochem. J.* **76**, 54 P. (1960); *V. Handwerck, E. Bujard & J. Mauron*, *Helv.* **49**, 419 (1966).
 [22] *S. R. Rao, F. L. Carter & V. L. Frampton*, *Analyt. Chemistry* **35**, 1927 (1963).
 [23] *R. B. Fearing & S. W. Fox*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4382 (1954).

118. Phénylhalogénohydrodigermanes

par Pierre Rivière et Jacques Satgé

Laboratoire de chimie des Organominéraux. Université Paul Sabatier,
31-Toulouse (France)

(27 XII 71)

Abstract. The symmetric and unsymmetric phenylchlorohydrodigermanes can be isolated or characterized via partial halogenation of the Ge–H bonds of the symmetrical phenylhydrodigermanes $\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$, $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ by chloromethyl methyl ether and carbon tetrachloride. Some of these phenylchlorohydrodigermanes are formed by insertion of phenylchlorogermylene (PhGeCl) on the Ge–H or Ge–Cl bonds of the phenylchlorohydrodigermanes.

The hydrolysis of the monochloro phenylhydrodigermanes $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$ and $\text{Ph}(\text{Cl})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ leads to the phenyl phenylhydrogermyl digermoxanes $[\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGePh}_2]_2\text{O}$ and $[\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}]_2\text{O}$. Treatment of these oxides with the concentrated aqueous solutions of hydrazides leads to the monofluorinated, brominated and iodinated phenylhydrodigermanes $\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{X})\text{Ph}_2$ and $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})(\text{X})\text{Ph}$ (X = F, Br, I).

Phenylchlorohydrodigermanes decompose thermally by α -elimination on one germanium atom with formation of germylene and phenylchlorohydrogermane.

The physico-chemical IR. and NMR. study of these phenylhalogenohydrodigermanes indicates that, if the $\nu\text{Ge-H}$ frequency variations are mostly linked to the inductive effects of the substituents on the same germanium, the variations of the chemical shifts of the Ge–H protons seem to be due to many factors and especially to the inductive effect of the substituents on the germanium and the magnetic anisotropy of the Ge–X bonds.

Introduction. – Nous avons décrit dans de précédentes publications de nouveaux phénylhydropolygermanes tels que $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$, $\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$, $\text{Ph}(\text{H})_2\text{Ge}-\overset{\text{Ph}}{\underset{\text{H}}{\text{Ge}}}-\text{Ge}(\text{H})_2\text{Ph}$, $(\text{PhH}_2\text{Ge})_3\text{GePh}$. Les principales méthodes de synthèses

déjà exposées sont la réduction par les hydrures métalliques des phénylhalogéno-polygermanes [1]–[3], l'insertion des organohydrogermylènes (RGeH , $\text{R} = \text{Et}$ ou Ph) sur les liaisons $\text{Ge}-\text{H}$ des hydrogermanes RGeH_3 [2] [4], les réactions de duplication de type Wurtz à partir des phénylchlorohydrogermanes $\text{Ph}(\text{Cl})\text{GeH}_2$ ou $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeH}$ sur amalgame de lithium-mercure [4] ou amalgame magnésium-mercure [5].

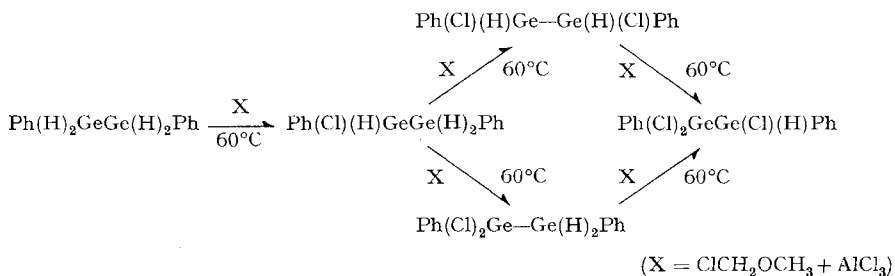
Nous avons signalé la possibilité de passage aux phénylchlorohydrodigermanes par chloration partielle des liaisons $\text{Ge}-\text{H}$ des phénylhydrodigermanes [2] [3].

Nous exposerons dans ce mémoire de façon détaillée de nouvelles méthodes d'obtention de nouveaux phénylhalogénohydrodigermanes symétriques et non symétriques et des phényl-phénylhydrogermyl-digerfoxanes qui en dérivent. Une méthode de passage des digermanes chlorés aux digermanes fluorés, bromés et iodés sera décrite. La stabilité, quelques aspects de la réactivité chimique et certaines caractéristiques spectrographiques (IR. et RMN.) de ces nouveaux polygermanes seront analysés.

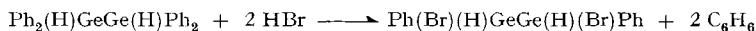
Résultats et discussion. – La synthèse des phénylhalogénohydrodigermanes par réduction partielle des phénylhalogénodigermanes est impossible. La réduction des organohalogénodigermanes $\text{R}(\text{X})_2\text{GeGe}(\text{X})_2\text{R}$, $\text{R}_2(\text{X})\text{GeGe}(\text{X})\text{R}_2$ et $\text{R}(\text{X})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})(\text{X})\text{R}$ par les hydrures métalliques comme LiAlH_4 [1–3] [6] ou $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ [7], aboutit toujours à la réduction complète de toutes les liaisons germanium-halogène avec formation d'organohydrodigermanes symétriques $\text{R}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{R}$ et $\text{R}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$ ou Et).

De même, les réactions de Wurtz à partir de $\text{R}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ sur amalgame lithium-mercure ou magnésium-mercure n'aboutissent pas aux organochlorohydrodigermanes $\text{R}(\text{Cl})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})(\text{Cl})\text{R}$ attendus mais uniquement à des polymères $(\text{R GeH})_n$ [2] [5]; ($\text{R} = \text{alkyle}$, phényle).

Les phénylhalogénohydrodigermanes¹⁾ symétriques et non symétriques de diverses structures sont par contre aisément accessibles par halogénéation partielle des liaisons $\text{Ge}-\text{H}$ des phénylhydrodigermanes. Deux agents d'halogénéation ont été utilisés, l'éther methyl-chlorométhyle et le tétrachlorure de carbone.



¹⁾ En dehors de nos travaux, un seul phénylhalogénohydrodigermane [7] a été isolé dans la réaction

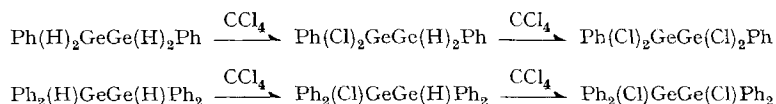


L'éther méthyl-chlorométhylque déjà employé dans la chloration partielle des phényl- et alcoyl-germanes [1] [2] [8] [10] s'est révélé être l'agent d'halogénéation le plus sélectif car il permet de chlorer successivement (en présence de AlCl_3) les liaisons Ge–H des phénylhydrodigermanes.

Pendant le chlorure d'aluminium favorise également la décomposition et la dismutation des phénylchlorohydrodigermanes.

Les phénylchlorohydrodigermanes de toutes structures ont été caractérisés en RMN. (δ Ge–H) et en infra-rouge (ν Ge–H), mais seuls les dérivés monochlorés $\text{Ph}(\text{Cl})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ et $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$ ont été isolés avec de bons rendements.

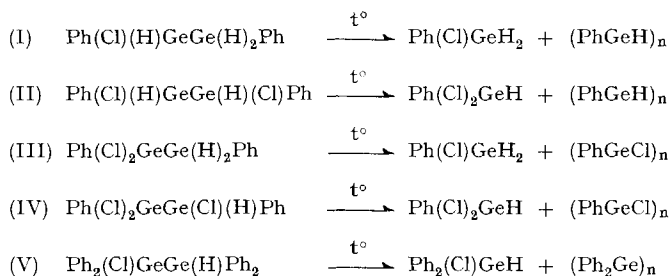
Dans l'action du tétrachlorure de carbone, les hydrogènes portés par un même germanium sont toujours remplacés simultanément par substitution.



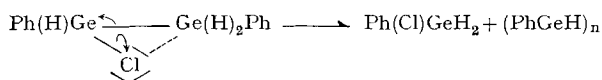
Cette réaction de chloration qui a lieu sans catalyseur semble être de type radicalaire.

Dans la réaction de chloration du tétraéthyl-1, 1, 2, 2-digermane $\text{Et}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Et}_2$ par le tétrachlorure de carbone, Bulten a également observé la formation transitoire du tétraéthyl-1, 1, 2, 2-chloro-1-digermane $\text{Et}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{Cl})\text{Et}_2$ [6].

Tous les phénylchlorohydrodigermanes isolés ou caractérisés présentent une faible stabilité thermique et seul $\text{Ph}(\text{Cl})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ a pu être isolé par distillation. Ils conduisent généralement par décomposition thermique à un phénylchlorohydrogermane et à un germylène polymérisé.



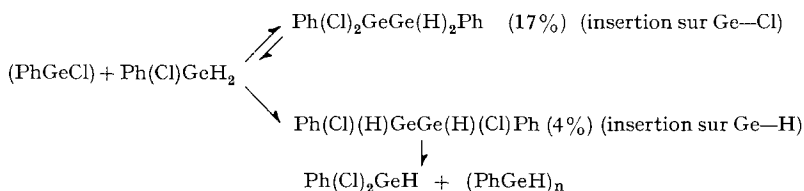
Ces décompositions procèdent par α -élimination sur un atome de germanium. Cette α -élimination s'anorce par la coordination préalable d'un chlore porté par un germanium, avec l'atome de germanium voisin:



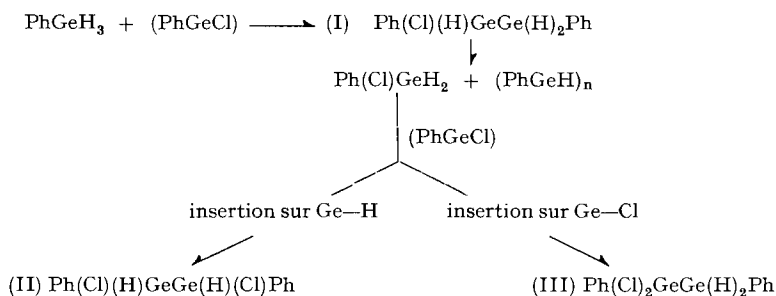
Ces réactions sont en fait des équilibres déplacés sous effet thermique par polymérisation du germylène formé, car certains phénylchlorohydrodigermanes peuvent être également obtenus par insertion des germylènes sur les liaisons germanium-halogène et germanium-hydrogène des phénylhalogénohydrodigermanes.

L'insertion du phénylchlorogermylène [9] sur la liaison germanium-chlore du phénylchlorogermane conduit au diphényl-1, 2-dichloro-1, 1-digermane avec un rende-

ment de 17% (déterminé par RMN.). Cette réaction est accompagnée d'une insertion du germyleène sur la liaison Ge–H du phénylchlorogermane



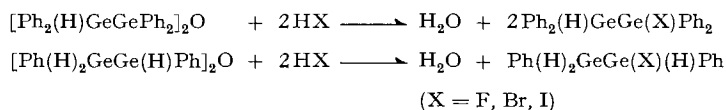
Confronté avec le phénylgermane PhGeH₃, le phénylchlorogermyleène (PhGeCl) conduit à 7% de Ph(Cl)(H)GeGe(H)₂Ph (I) provenant d'une insertion du germyleène sur une liaison Ge–H du germane mais également à 6% de Ph(Cl)₂GeGe(H)₂Ph (III) et de 2% de Ph(Cl)(H)GeGe(H)(Cl)Ph (II) et 15% de Ph(Cl)GeH₃. Le phénylchlorogermane Ph(Cl)GeH₂ provient de la décomposition thermique du dérivé (I). Les composés II et III proviennent principalement de l'insertion du phénylchlorogermyleène sur la liaison Ge–H et la liaison Ge–Cl du phénylchlorogermane formé.



Ces réactions qui illustrent encore une fois les possibilités d'insertion des germyleènes sur des liaisons de type σ [4] [9] [10] [11] conduisent cependant à de faibles pourcentages de phénylchlorohydrodigermanes et le plus souvent à des mélanges. La méthode de chloration partielle et progressive des phénylhydrodigermanes par l'éther méthylchlorométhylque ou le tétrachlorure de carbone semble bien préférable.

Les réactions d'hydrolyse des digermanes monochlorés Ph(Cl)(H)GeGe(H)₂Ph et Ph₂(Cl)GeGe(H)Ph₂ sont très aisément réalisées au moyen d'une solution aqueuse à 10% d'ammoniaque. L'obtention quasi-quantitative des (phényl)(phénylhydrogermyl)digermoxanes [Ph(H)₂GeGe(H)Ph]₂O et [Ph₂(H)GeGePh₂]₂O correspondants démontre l'instabilité des hydroxydes intermédiairement formés et la résistance des liaisons Ge–H et Ge–Ge à l'hydrolyse alcaline.

La structure de ces digermoxanes a été établie par analyse IR. et de RMN. (cf. tableau 1) et a pu être aussi prouvée par voie chimique. Les hydracides en solution aqueuse concentrée clivent les liaisons Ge–O de ces oxydes, les liaisons Ge–Ge, Ge–H et Ge–C_{Ar} restant inaltérées.



Nous avons pu de cette manière isoler avec d'assez bons rendements les digermanes monofluorés, bromés et iodés inaccessibles par d'autres voies.

Ces phénylhalogénohydrodigermanes présentent une stabilité décroissant dans l'ordre chlorure > fluorure \simeq bromure > iodure. Nous avons étudié cette stabilité en RMN. en suivant l'évolution de l'intensité des signaux Ge–H de ces dérivés à température constante (environ 36°).

L'étude physicochimique IR. et de RMN. de tous ces digermanes ainsi synthétisés a été réalisée.

En spectroscopie infra-rouge on observe, une élévation de la fréquence ν Ge–H liée à l'effet inductif (–I) des halogènes X fixés sur le même germanium (motif $\text{X}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{H}$). L'effet inductif des halogènes bien qu'affaibli, est encore sensible à travers deux germaniums (motif $\text{X}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{H}$).

Nous avons pu établir une corrélation satisfaisante entre les fréquences ν Ge–H des organo(halogéno)hydrogermanes et la somme des coefficients de Taft σ^* des substituants liés au germanium [2] [12] [13]. En l'absence de valeur σ^* pour le germanium et pour les groupements germaniés $\Sigma_3\text{Ge}$ cette corrélation n'a pu être vérifiée ici.

En RMN., nous observons également dans la série $\text{Ph}(\text{X})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ un déplacement normal vers les champs faibles du signal du proton géminé $\text{X}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{H}$ avec l'accroissement des effets (–I) des halogènes X liés au germanium. Par contre, le proton vicinal $\text{X}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{H}$ subit dans les mêmes conditions un déplacement inverse vers les champs forts comme le montre le tableau suivant:

$\text{Ph}(\text{X})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$	$\delta\text{X}-\overset{ }{\underset{ }{\text{Ge}}}-\text{H}$ ppm	$\delta\text{X}-\overset{ }{\underset{ }{\text{Ge}}}-\overset{ }{\underset{ }{\text{Ge}}}-\text{H}$ ppm
X = H	4,45	4,45
X = F	(6,70–6,90)	4,60
X = Cl	6,15	4,70
X = Br	5,65	4,80
X = I	4,92	4,92
X = OMe	6,12	4,53
X = $-\text{O}-\overset{\text{Ph}}{\underset{\text{H}}{\text{Ge}}}-\text{GeH}_2\text{Ph}$	6,40	4,45

De même dans la série $\text{Ph}_2(\text{X})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$ un déplacement du signal du proton vicinal $\text{X}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{H}$ est également observé vers les champs forts lorsque l'on passe successivement de X = I, Br, Cl, F.

$\delta\text{Ph}_2(\text{X})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$	ppm
X = H	5,38
X = F	5,50
X = Cl	5,54
X = Br	5,56
X = I	5,60

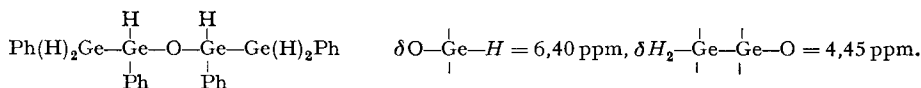
Au niveau des protons géminés $X-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{H}$, l'effet inductif important des substituants liés au même germanium et particulièrement celui de l'halogène masque la contribution anisotrope de la liaison $\text{Ge}-X$ au déplacement chimique du proton qui apparaît comme essentiellement dépendant des effets inductifs. Nous observons un déplacement du signal des protons $X-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{H}$ vers les champs faibles lorsque X est tour à tour égal à I, Br, Cl, F.

Par contre, le proton vicinal $H-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-X$ se trouve vraisemblablement hors du cône de blindage magnétique de la liaison $\text{Ge}-X$ et dans la zone correspondant à une diminution de l'écran par effet paramagnétique. Dans ce cas, l'effet inductif de l'halogène à travers deux germaniums étant fortement affaibli, le déplacement chimique de ces protons vicinaux $H-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-X$ doit être essentiellement dépendant des effets d'anisotropie magnétique des liaisons $\text{Ge}-X$. Les effets d'anisotropie magnétique des groupements phényles liés au germanium étant par ailleurs équivalents dans une même série de phénylhalogénohydrodigermanes.

Nous observons en effet, que le déplacement chimique de ces protons vers les champs faibles croît avec l'anisotropie de la liaison $\text{Ge}-X$ dans le sens $F < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Massol avait également noté un déplacement vers les champs faibles du signal de résonance des protons du groupe méthylène $X-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{CH}_2-$ en α du germanium qui s'accroît quand X est successivement égal à Cl, Br, I [14]. Un effet du même type est observé au niveau des protons CH_3 dans la série des halogénures d'éthyle par *Spiesecke & Schneider* [15].

Lorsque l'halogène est remplacé par un groupement méthoxy, on observe dans $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})(\text{OMe})\text{Ph}$ ²⁾ que le déplacement chimique du proton vicinal $H-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{OMe}$ est faible ($\delta = 4,53$ ppm) et proche du déplacement chimique $\delta_{\text{Ge}-\text{H}}$ de l'hydrogermane de référence $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ ($\delta = 4,45$ ppm). Ceci peut s'expliquer par la faible anisotropie des liaisons germanium-oxygène. Par contre, le déplacement chimique du proton géminé $H-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{OMe}$ est assez élevé ($\delta = 6,12$ ppm) en accord avec l'effet inductif attracteur du groupement méthoxy, et aussi avec la faible anisotropie de la liaison germanium-oxygène. Des variations du même ordre et dans le même sens sont observées avec les (phényl)(phénylhydrogermyl)digermones:



L'étude de la variation du glissement chimique des protons $\text{Ge}-\text{H}$ dans les séries isologues des phénylhalogénohydrodigermanes apparaît donc complexe. Cette variation semble tributaire de nombreux facteurs et en particulier de l'effet inductif des substituants sur le germanium et de l'effet d'anisotropie magnétique des liaisons $\text{Ge}-X$. Ce dernier facteur devient prédominant dans le cas de protons $X-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Ge}}}-\text{H}$

²⁾ Le diphenyl-1, 2-méthoxy-1-digermane est obtenu par réaction d'échange entre le diphenyl-1, 2-chloro-1-digermane et le triéthylméthoxygermane:

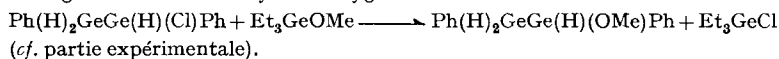


Tableau I

Degré d'halogénéation	Phénylhydrodigermane de départ A	Agent d'halogénéation B	A/B	Catalyseur	Produits formés et résiduels %
Mono	$\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$	CCl_4	1/1	–	A (8%), B (72%), C (20%)
	$\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	1/1	AlCl_3	A (12%), B (72%), C (16%)
	$\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$	CCl_4	1/1	–	{ D (33%), E (12%), G (32%) { $\text{Ph}(\text{Cl})\text{GeH}_2$ (23%), (PhGeCl) _n
	$\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	1/1	AlCl_3	{ D (10%), E (82%), G (5%) { $\text{Ph}(\text{Cl})\text{GeH}_2$ (3%), (PhGeCl) _n
Di	$\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$	CCl_4	1/2	–	C (93%) ^{a)}
	$\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$	CCl_4	1/2	–	{ F (5%), G (65%), $\text{Ph}(\text{Cl})\text{GeH}_2$ (30%) { $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ traces, (PhGeCl) _n
	$\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	1/2	AlCl_3	{ F (21%), G (34%), $\text{Ph}(\text{Cl})\text{GeH}_2$ (29%) { $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ (16%), (PhGeCl) _n
Tri	$\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	1/1	AlCl_3	{ H (27%), $\text{Ph}(\text{Cl})_2\text{GeH}$ (21%) { PhGeCl_3 (52%), (PhGeCl) _n
	$\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$	CCl_4	1/4	–	I (90%) ^{a)}
Tétra	$\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	1/4	AlCl_3	PhGeCl_3 (≈ 100%), (PhGeCl) _n

A = $\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$, B = $\text{Ph}_2(\text{X})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$, C = $\text{Ph}_2(\text{X})\text{GeGe}(\text{X})\text{Ph}_2$, D = $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$, E = $\text{Ph}(\text{X})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$,
 F = $\text{Ph}(\text{X})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})(\text{X})\text{Ph}$, G = $\text{Ph}(\text{X})_2\text{GeGe}(\text{H})(\text{X})\text{Ph}$, H = $\text{Ph}(\text{X})_2\text{GeGe}(\text{H})(\text{X})\text{Ph}$, I = $\text{Ph}(\text{X})_2\text{GeGe}(\text{X})_2\text{Ph}$

a) Pourcentage absolu calculé à partir du poids de digermanes obtenus après recristallisation.

vicinaux. Les effets d'anisotropie des groupes phényles étant égaux par ailleurs dans une même série.

Nous avons relevé en outre dans la série des phénylhalogénohydrodigermanes une valeur de la constante de couplage $J_{H-GeGe-H}$ de 3,60 Hz légèrement inférieure aux valeurs déjà relevées dans la série des halogéno- ou méthyl-polygermanes (4,1 et 3,9 Hz [16]). La constante $J_{H-GeGe-F}$ est de l'ordre de 7 à 7,5 Hz dans les phénylhydrodigermanes monofluorés.

L'étude chimique de ces digermanes est actuellement développée. Ils apparaissent par la haute réactivité de leurs liaisons Ge–H et Ge–X comme des intermédiaires intéressants pour l'obtention de digermanes bifonctionnels acycliques et cycliques.

Partie expérimentale

Synthèses des phénylhalogénohydro- et phénylhalogénodigermanes.

Cette synthèse est basée sur l'halogénéation partielle ou totale des phénylhydrodigermanes par l'éther méthyl-chlorométhylque ou CX_3 .

– *par* $CICH_2OCH_3$: Au mélange phénylhydrodigermane/éther méthyl-chlorométhylque est ajouté un cristal de $AlCl_3$. Une réaction exothermique violente se produit immédiatement: la température du mélange réactionnel est maintenue en-dessous de 60°C pendant toute la durée de la réaction. Le catalyseur est alors solvaté par quelques gouttes de THF, et le mélange réactionnel, analysé par CPV et RMN

– *par* CX_4 : Le mélange phénylhydrodigermane/ CCl_4 conduit à une réaction extrêmement violente. La présence d'oxygène (air) provoquant la combustion du mélange, la réaction est conduite sous argon et tempérée au bain de glace.

Les phénylhalogénohydrodigermanes formés sont mis en évidence par IR. et RMN. puis isolés à l'état brut après concentration du solvant sous pression réduite.

Les phénylhalogénodigermanes sont isolés par cristallisation.

Le tableau I résume les résultats obtenus. Les pourcentages relatifs des produits formés sont déterminés par CPV. et RMN. sans qu'on tienne compte de la quantité de germylène formé, cette dernière étant difficile à apprécier.

Insertion de germylènes sur les liaisons Ge–X et Ge–H.

Cas du phénylchlorogermane: $Ph(Cl)GeH_2$. Le phénylchlorogermylène 2,12 g (0,010 mole) [8] est dissous dans 1,96 g de phénylchlorogermane (0,010 mole). Le mélange est chauffé pendant 10 h à 60°C en tube scellé sous argon, puis analysé par RMN. Nous notons à $\delta = 5,00$ ppm le signal correspondant à $Ph(Cl)_2Ge-Ge(H)_2Ph$ (17%) et à $\delta = 6,40$ ppm le signal correspondant à $Ph(Cl)(H)Ge-Ge(H)(Cl)Ph$ (4%).

Cas du phénylgermane: $PhGeH_3$: Le phénylchlorogermylène 1,37 g (0,007 mole) est ajouté à 1,09 g de $PhGeH_3$ (0,007 mole). Le mélange chauffé en tube scellé sous argon pendant 12 h à 60°C, conduit à $Ph(Cl)GeH_2$ ($\delta_{GeH_2} = 5,70$ ppm) (15%), $Ph(Cl)(H)Ge-Ge(H)_2Ph$ ($\delta_{GeH_2} = 4,70$ ppm) (7%), $PhCl_2GeGeH_2Ph$ ($\delta_{GeH_2} = 4,98$ ppm) (6%) et $Ph(Cl)(H)GeGe(H)(Cl)Ph$ ($\delta_{GeH} = 6,40$ ppm) (2%).

Tableau II

Dérivé initial	Agent de clivage	Dérivés obtenus	Rdt. % ^{a)}
$[Ph_2(H)GeGePh_2]_2O$	HF (25%)	$Ph_2(F)GeGe(H)Ph_2$	67
	HBr (48%)	$Ph_2(Br)GeGe(H)Ph_2$	61
	HI (25%)	$Ph_2(I)GeGe(H)Ph_2$	57
$[Ph(H)_2GeGe(H)Ph]_2O$	HF (25%)	$Ph(H)_2GeGe(H)(F)Ph$	72
	HBr (62%)	$Ph(H)_2GeGe(H)(Br)Ph$	68
	HI (57%)	$Ph(H)_2GeGe(H)(I)Ph$	58

a) Ces pourcentages sont déterminés par RMN. (rapport d'intégration des signaux Ge–H/Ge–Ph).

Tableau III

Composés	Eb ^o C/Torr	F ^o C	n _D ²⁰	IR, cm ⁻¹	RMN, ppm/TMS	Rdt. %
Ph ₂ (H) ₂ GeGe(H)Ph ₂ (a)	185-90/2.10 ⁻²	70-72	-	(b) νGe-H = 2022 νGe-Ge = 280	(c) δGe-H = 5,38 (s)	73 ¹⁾ (5)
Ph ₂ (H) ₂ GeGe(F)Ph ₂	-	-	-	(c) νGe-H = 2047	(c) δGe-H = 5,50 (d) J(H, F) = 7,0 Hz	67 ²⁾
Ph ₂ (H) ₂ GeGe(Cl)Ph ₂	-	-	-	(c) νGe-H = 2045	(c) δGe-H = 5,54 (s)	72 ²⁾
Ph ₂ (H) ₂ GeGe(Br)Ph ₂	-	-	-	(c) νGe-H = 2045	(c) δGe-H = 5,56 (s)	61 ²⁾
Ph ₂ (H) ₂ GeGe(I)Ph ₂	-	-	-	(c) νGe-H = 2040	(c) δGe-H = 5,60 (s)	57 ²⁾
[Ph ₂ (H) ₂ GeGePh ₂] ₂ O	-	-	-	(b) νGe-H = 2028 νGe-Ge = 825	(d) δGe-H = 5,43 (s)	68 ²⁾
Ph ₂ (Cl) ₂ GeGe(Cl)Ph ₂	-	135	-	-	-	93 ¹⁾ (5)
Ph(H) ₂ GeGe(H) ₂ Ph (a)	104/3.10 ⁻²	-	1,6200	(b) νGeH ₂ = 2045 νGe-Ge = 245-285	(c) δGeH ₂ = 4,45 (s)	75 ¹⁾ (5)
Ph(H) ₂ GeGe(F)(H)Ph (α) (γ) (β)	107/6.10 ⁻² (e)	-	-	(c) νGe-H et νGeH ₂ = 2065	(c) δα = 4,60 (d, d) (δβ et Jβγ) ²⁾ Jαβ = 3,60 Hz Jαγ = 7,5 Hz	72 ²⁾
Ph(H) ₂ GeGe(Cl)(H)Ph	115/6.10 ⁻² (e)	-	-	(c) νGe-H et νGeH ₂ = 2060	(c) δGeH ₂ = 4,70 (d) δGe-H = 6,15 (t) J _{HGeGeH} = 3,60 Hz	82 ²⁾
Ph(H) ₂ GeGe(Br)(H)Ph	-	-	-	(c) νGe-H et νCCH ₂ = 2060	(c) δGeH ₂ = 4,80 (d) δGeH = 5,65 (t) J _{HGeGeH} = 3,60 Hz	68 ²⁾
Ph(H) ₂ GeGe(I)(H)Ph [Ph(H) ₂ GeGe(H)Ph] ₂ O	-	-	-	(c) νGe-H, νGeH ₂ = 2055 (b) νGe-H, νGeH ₂ = 2050	(c) δGeH ₂ = δGe-H = 4,92 (m) (d) δGeH ₂ = 4,45 (d) δGeH = 6,40 (t) J _{HGeGeH} = 3,60 Hz	58 ²⁾ 78 ²⁾
Ph(Cl)(H)GeGe(H)(Cl)Ph	-	-	-	(c) νGeH = 2070	(c) δGeH = 6,40 (s)	21 ²⁾
Ph(H) ₂ GeGe(Cl) ₂ Ph	-	-	-	(c) νGeH ₂ = 2055	(c) δGe-H = 4,98 (s)	65 ²⁾
Ph(Cl)(H)GeGe(Cl) ₂ Ph	-	-	-	(c) νGeH = 2080	(c) δGe-H = 6,59 (s)	27 ²⁾
Ph(MeO)(H)GeGe(H) ₂ Ph	-	-	-	(c) νGe-H, νGeH ₂ = 2050	(c) δGeH ₂ = 4,53 (d) δGeH = 6,12 (t) J _{HGeGeH} = 3,60 Hz	65 ²⁾
Ph(Cl) ₂ GeGe(Cl) ₂ Ph	-	102-4	-	-	-	90 ¹⁾ (5)

(a) Les phénylhydrodigermanes symétriques sont obtenus par réaction de duplication des phénylchlorogermanes Ph₂ClGeH et PhClGeH₂ sur amalgame magnésium mercure (cf. référence [5])

(b) produit pur

(c) en solution dans l'hexane

(d) en solution dans CD₃COCD₃

(e) avec décomposition partielle

1) rendement en produit distillé ou cristallisé

2) rendement déterminé par RMN, à partir du signal Ge-H par rapport aux signaux phényles

3) δβ et Jβγ ne peuvent être appréciés car une partie du doublet (détriplé) est masquée par les phényles, la partie du doublet située à champs fort est à 6,35 ppm.

(Phényl)(phénylhydrogermyl)digermoxanes: L'hydrolyse des phénylchlorohydrodigermanes est réalisée par agitation à la température ordinaire de ces dérivés avec une solution aqueuse d'ammoniaque à 10%. Les (phényl)(phénylhydrogermyl)digermoxanes formés sont extraits à l'éther, séchés sur CaCl_2 , puis isolés à l'état brut après concentration du solvant sous pression réduite. Nous avons ainsi préparés les:

1) *Bis [(diphényl)(diphénylhydrogermyl)] digermoxane:* $[\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGePh}_2]_2\text{O}$. Un mélange titrant 72% de $\text{Ph}_2(\text{Cl})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$ obtenu par action de 3,20 g d'éther méthyl-chlorométhylque (0,040 mole) (Catalyseur AlCl_3) sur 18,40 g de $\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}_2$ (0,040 mole) conduit à environ 13 g de $[\text{Ph}_2(\text{H})\text{GeGePh}_2]_2\text{O}$. (Rdt. 68% déterminé par RMN.).

2) *Bis [(hydro)(phényl)(phényldihydrogermyl)] digermoxane:* $[\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}]_2\text{O}$. Un mélange titrant 82% de $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})(\text{Cl})\text{Ph}$ obtenu par action de 4,10 g d'éther méthyl-chlorométhylque (0,051 mole) (Catalyseur AlCl_3) sur 15,07 g de $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ (0,050 mole) conduit à environ 12 g de $[\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})\text{Ph}]_2\text{O}$. (Rdt. 78% déterminé par RMN.).

Synthèse des phénylhalogénohydrodigermanes par clivage des digermoxanes correspondants par les hydracides HX.

Le clivage par les hydracides halogénés des liaisons germanium-oxygène des (phényl)(phénylhydrogermyl)digermoxanes est réalisé par agitation de ces derniers en présence de solutions aqueuses concentrées des hydracides HX. L'extraction à l'hexane des phénylhalogénohydrodigermanes formés puis, la concentration du solvant sous pression réduite conduit aux phénylhalogénohydrodigermanes bruts avec un bon rendement.

Les résultats obtenus dans ces réactions sont consignés dans le tableau II.

Diphényl-1,2-méthoxy-1-digermane: $\text{Ph}(\text{MeO})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$. Le mélange titrant 82% de $\text{Ph}(\text{Cl})(\text{H})\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ obtenu par action de 0,80 g d'éther méthyl-chlorométhylque (0,010 mole) sur 3 g de $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})_2\text{Ph}$ (0,010 mole) (Catalyseur AlCl_3), est traité par HCl (12N) (élimination d' AlCl_3), puis extrait à l'éther. Cet extrait est séché sur CaCl_2 , puis concentré sous pression réduite. Le chloro-1-diphényl-1,2-digermane brut obtenu est alors ajouté en solution dans l'hexane (5 ml) à 1,90 g de Et_3GeOMe (0,01 mole) maintenu à -10°C . Après 15 mn de vive agitation, l'analyse CPV. du mélange montre la transformation totale de Et_3GeOMe en Et_3GeCl , et l'analyse de RMN., la formation quantitative de diphényl-1,2-méthoxy-1-digermane $\text{Ph}(\text{H})_2\text{GeGe}(\text{H})(\text{MeO})\text{Ph}$ (Rdt. 65%).

Les digermanes de diverses structures isolés ou caractérisés au cours de cette étude et leurs principales constantes physiques et physico-chimiques sont consignés dans le tableau III.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Rivière & J. Satgé, Bull. soc. chim. France 1967, 4039.
- [2] P. Rivière, Thèse. Toulouse 1971.
- [3] P. Rivière & J. Satgé, Bull. soc. chim. France 1971, 3221.
- [4] M. Massol, J. Satgé, P. Rivière & J. Barrau, J. organometal. chem. 22, 599 (1970).
- [5] P. Rivière & J. Satgé, Synth. inorg. metalorg. chem. 2 (1972), sous presse.
- [6] E. J. Bullen, Thèse. T.N.O. Utrecht 1969.
- [7] F. Feher & P. Plichta, Inorg. chem. 10, 609 (1971).
- [8] J. Satgé (Thèse). Ann. chim. Paris 6, 519 (1961).
- [9] P. Rivière, J. Satgé, Synth. inorg. metalorg. chem. 1, 13 (1971).
- [10] M. Massol, J. Barrau, P. Rivière & J. Satgé, J. organometal. chem. 30, 27 (1971).
- [11] M. Massol, J. Barrau & J. Satgé, Inorg. Nucl. chem. Letters 7, 895 (1971).
- [12] R. Mathis, J. Satgé & F. Mathis, Spectrochim. acta 18, 1463 (1962).
- [13] R. Mathis, M. Barthelat & F. Mathis, Spectrochim. Acta 26A, 2001 (1970).
- [14] M. Massol, Thèse. Toulouse 1967.
- [15] H. Spiesecke & W. G. Schneider, J. Chem. phys. 35, 722 (1961).
- [16] K. M. Mackay & R. Watt, Organometal. chem. rev. 4, [A] 137 (1969).