

136. Synthèses et caractérisation de germylènes difonctionnels

par Gabriel Dousse et Jacques Satgé

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier,
31077 Toulouse-Cédex (France)

(21. IV. 77)

Syntheses and characterization of bifunctional germylenes

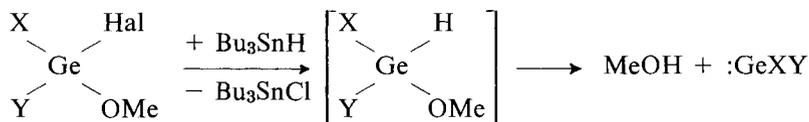
Summary

Several synthetic methods of bifunctional germylenes GeY_2 ($\text{Y} = \text{RO}$, PhO , RS , CH_3COO , Acac ; $\text{Y}_2 = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$) or GeXY ($\text{Y} = \text{RO}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{Y} = \text{RS}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{Y} = \text{Acac}$, $\text{X} = \text{Cl}$) such as exchange reactions, dechlorhydratation reactions and nucleophilic substitutions from $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ are described.

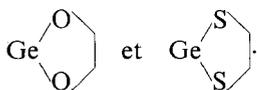
Some more synthesis of divalent species GeY_2 from $\text{Ge}(\text{OR})_2$ by transalcoxylation and from $\text{Ge}(\text{Cp})_2$ by cleavage using protic species will be presented.

The stability and reactivity of these germylenes are discussed. Difunctional germylenes give generally a selfpolycondensation reactions. However, their reactivity *in situ* shows a effective participation of monomeric species GeY_2 .

Nous avons précédemment donné une méthode de préparation de germylènes difonctionnels à partir d'espèces germylénoïdes de type méthoxyhydrure [1]:



Ces nouvelles espèces du germanium bivalent obtenues par cette méthode ont été généralement caractérisées *in situ* par condensation avec le diméthylbutadiène et formation des germacyclopentènes correspondants. Cette méthode nous a en outre permis d'isoler certains germylènes à l'état pur non complexé comme par exemple



Nous présentons dans cette note quelques nouvelles méthodes de synthèses permettant d'accéder à des germylènes difonctionnels à partir d'espèces du germanium bivalent pures ou complexées telles $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, des espèces cycliques citées plus haut et du bis(π -cyclopentadiényl)germylène Cp_2Ge .

A partir du complexe $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ (I), par des réactions de substitution nucléophile *Lappert et al.* ont préparé des composés du type $\text{Ge}(\text{N}^1\text{R}^2)_2$ [2] et GeR_2

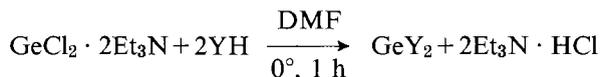
[3] monomères; R^1 et R^2 étant des groupements encombrants ($R^1 = R^2 = \text{Me}_3\text{Si}$, $R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$).

Les cétoénolates de germanium bivalent ont été préparés par une voie similaire à partir de GeI_2 ou CsGeCl_3 [4].

A partir du complexe $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxanne}$ [5] [6] par réaction de déshydrohalogénéation avec divers réactifs protiques, nous avons préparé divers germylènes difonctionnels.

Le complexe I est dissous dans le DMF puis additionné de deux équivalents de triéthylamine. Il y a libération de dioxanne et formation d'un nouveau complexe de stoechiométrie 2:1 [7].

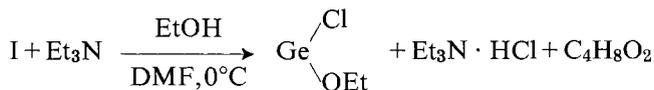
L'action de dérivés protoniques sur ce nouveau complexe conduit aux germylènes difonctionnels correspondants



Ce type de réaction est à rapprocher de celui utilisé par l'un d'entre nous pour synthétiser des germylènes fonctionnels du type PhGeY [8].

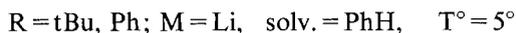
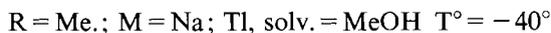
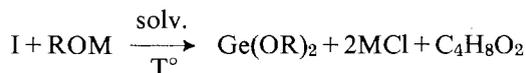
Les germylènes difonctionnels donnent des solutions jaune-orangées avec le DMF, vraisemblablement par formation du complexe $\text{GeY}_2 \cdot \text{DMF}$, comme cela a été observé pour les germylènes du type PhGeY [9].

Il est possible d'obtenir les germylènes fonctionnels chlorés en respectant la stoechiométrie de la réaction suivante:



Ces germylènes difonctionnels: GeY_2 et $(\text{Cl})\text{GeY}$ ont été caractérisés par voie chimique dans des réactions de cycloaddition sur DMB [10] et par diverses réactions d'addition oxydantes (*vide infra*).

Les germylènes bifonctionnels GeY_2 sont également facilement accessibles par réaction de substitution nucléophile à partir des alcoolates de sodium, lithium ou thallium.

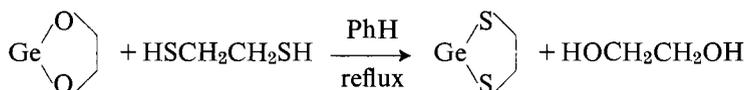


Lorsque $\text{R} = \text{Me}$, on observe à côté du diméthoxygermylène la formation de $\text{Ge}(\text{OMe})_4$.

Certains germylènes peuvent être préparés par réaction de transalcoxylation à partir de $\text{Ge}(\text{OMe})_2$ en solution dans le DMF.

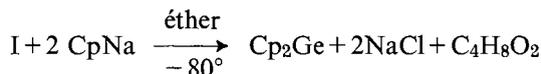


le germylène-2-dioxolanne-1,3 a été isolé à l'état pur. De même le germylène-2-dithiolanne-1,3 est isolé pur à partir de II.

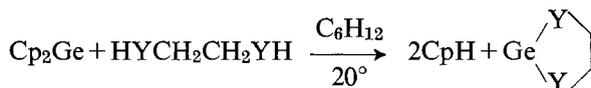
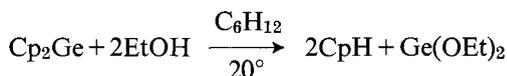


Ces deux germylènes cycliques ont été caractérisés par voie chimique: additions oxydantes (*vide infra*) et par analyse élémentaire.

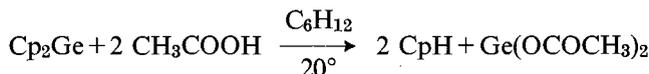
Le clivage de la liaison Ge-cyclopentadiényle du bis(π -cyclopentadiényl)germylène par des réactifs protoniques YH, permet également d'accéder aux germylènes difonctionnels. Nous avons légèrement modifié la procédure de synthèse de Cp_2Ge [11] en utilisant le complexe I au lieu de GeBr_2 .



Cp_2Ge solubilisé dans le cyclohexane est utilisé immédiatement (ce dérivé se polymérise assez rapidement).



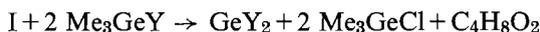
Y = O, S.



Nous avons également isolé le diacétylacétonate de germanium II: $(\text{Acac})_2\text{Ge}$ [4] par clivage de Cp_2Ge par l'acétylacétonate.

Ce type de réaction a été observé en chimie de l'étain par *Harrison* [12].

Une méthode plus générale permet également d'accéder aux germylènes difonctionnels GeY_2 par réaction d'échange entre le complexe I et divers triméthylgermanes fonctionnels Me_3GeY



En respectant la stoechiométrie convenable de la réaction il est possible de préparer les chlorogermylènes correspondants

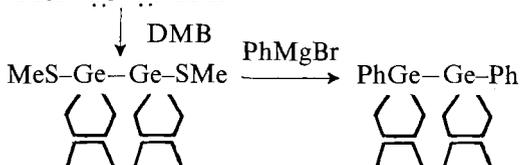
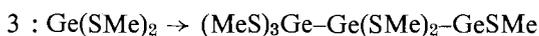


Ces réactions sont rapides et semblent totales après distillation de Me_3GeCl et du dioxane sous vide.

C'est à partir des germylènes obtenus dans ces réactions d'échange que nous avons pu élucider certains aspects de leur stabilité et de leur réactivité.

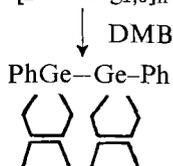
Par exemple, quelques minutes après mélange de I et $2\text{Me}_3\text{GeSMe}$ on observe l'apparition d'un signal SME très large centré vers $2,35 \cdot 10^{-6}$ (dans C_6H_6). Après quelques heures ce signal se décompose en une dizaine au moins de signaux plus ou moins larges, étalés entre $1,70$ et $2,60 \cdot 10^{-6}$, tandis qu'apparaît un signal méthyle correspondant à $\text{Ge}(\text{SMe})_4$ (le même résultat peut-être obtenu en quelques minutes en chauffant le mélange à 100°C).

La multiplicité des signaux SME et l'apparition de $\text{Ge}(\text{SMe})_4$ peut s'expliquer par la formation de germylènes polygermaniés du type $(\text{MeS})_3\text{Ge}[\text{Ge}(\text{SMe})_2]_n\text{-Ge-SMe}$ avec $n \geq 3$ par polycondensation du germylène sur lui-même; par exemple:

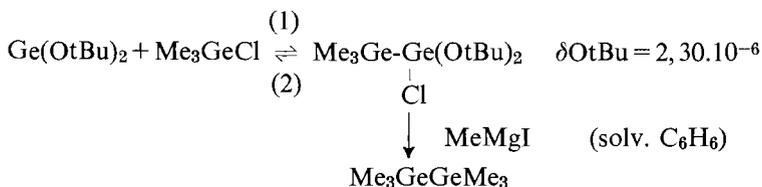


Le di(méthylthio)digermylène a pu être mis en évidence après condensation sur di-méthylbutadiène suivie d'une arylation par PhMgBr .

Ce dernier dérivé a été identifié à un échantillon authentique synthétisé par Rivière [13] selon



Ces réactions de polycondensation sont également observées avec $\text{Ge}(\text{OMe})_2$. Lorsque Y renferme des groupement encombrants (cas de $\text{Ge}(\text{OtBu})_2$), la réaction de polycondensation est beaucoup plus lente et l'on observe préférentiellement l'addition du germylène sur le chlorure de triméthylgermanium présent dans le milieu:



La formation du digermane a été prouvée par RMN. et après méthylation par l'iodure de méthylmagnésium.

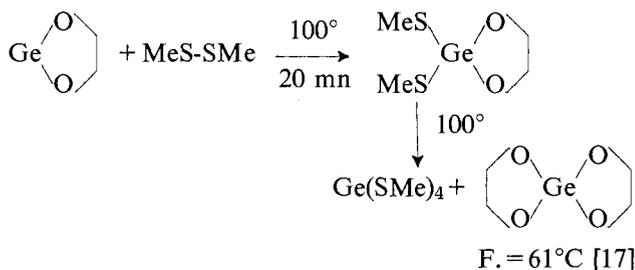
La réaction 1 de formation du digermane fonctionnel est équilibrée (réaction 2 d' α -élimination). Après avoir chassé Me_3GeCl sous vide, on observe la polycondensation lente du germylène.

Les réactions de polycondensation semblent être une des causes essentielles de la difficulté d'obtention des germylènes bifonctionnels monomères à l'état pur. Rappelons toutefois que les germylènes cycliques $\text{Ge}(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ et $\text{Ge}(-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-)$ ont pu être caractérisés à l'état monomère. Ces deux derniers germylènes ne donnent pas de réactions de polycondensation, leur insolubilité dans la plupart des solvants usuels semble découler de leur association.

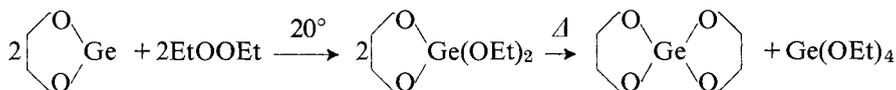
Signalons dans le domaine des germylènes difonctionnels et parallèlement à nos travaux la synthèse des germylènes $\text{Ge}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ et $n\text{C}_4\text{H}_9$) par réactions d'échange. De façon assez surprenante, les auteurs [14] ne signalent pas l'instabilité de ces dérivés que nous avons pour notre part constatée. Les germylènes $\text{Ge}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{mésityle}$, méthyle) semblent par contre être stabilisés dans des complexes du type $(\text{CO})_5\text{Cr} \leftarrow \text{Ge}(\text{SR})_2$ [15].

En plus des réactions de cycloaddition sur DMB, plusieurs réactions d'addition oxydantes ont été utilisées pour caractériser les germylènes.

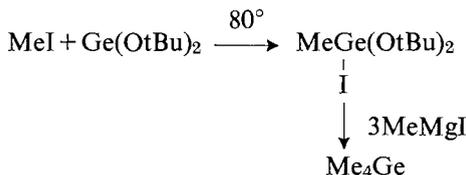
On sait que le diméthyldisulfure s'additionne assez facilement aux espèces divalentes du groupe IVB [9] [16]. Nous avons noté les réactions suivantes:



Le diéthylperoxyde [18] s'additionne très facilement à 20° sur les germylènes difonctionnels:



L'addition oxydante est également observée avec les halogénures d'alcoyle:



Le diéthyl mercure donne une réaction d'oxydoréduction avec apparition de mercure métallique:



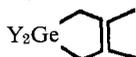
$$\text{Eb. } 81/9 \quad n_D^{20} = 1,4340$$

$$\text{RMN. (C}_6\text{H}_6) \quad \delta_{\text{OtBu}} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ (s)}$$

Le tableau ci-dessous donne les principales caractéristiques physico-chimiques des nouveaux germacyclopentènes isolés après condensation de germylènes fonctionnels sur le DMB. Une présentation plus détaillée de ce travail sera faite dans un prochain mémoire. Cependant des publications parues récemment dans ce domaine (*cf.* [4] [14] [15]) nous ont incité à publier ces premiers résultats.

Tableau. *Caractéristiques des germacyclopentènes.*

Les germacyclopentènes avec $\text{Y}_2 = (\text{MeO})_2, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}, \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, ont été déjà décrits dans (1).



Y_2	Eb	n_D^{20}	Caractéristiques RMN. δ en 10^{-6} par rapport au TMS	caractéristique IR. en cm^{-1}
$(\text{EtO})_2$	101/9	1,4702	$\delta\text{C}-\text{CH}_3 = 1,75 \text{ (m)}$ (CCl ₄) $\delta\text{C}-\text{CH}_2 = 1,58 \text{ (m)}$ $\delta\text{OCH}_2 = 3,78 \text{ (q)}$ $J = 7,0 \text{ Hz}$ $\delta\text{OCH}_2\text{CH}_3 = 1,17 \text{ (t)}$	$\nu(\text{GeOC}) = 1045 \text{ (FF)}$ $\nu\text{C}=\text{C} = 1625 \text{ (ff)}$
$(\text{EtO})(\text{Cl})$	98/10	1,4390	$\delta\text{CH}_2\text{CH}_3 = 1,80-1,90 \text{ (m)}$ (CCl ₄) $\delta\text{OCH}_2 = 3,86 \text{ (q)}$ $\delta\text{OCH}_2\text{CH}_3 = 1,22 \text{ (t)}$ $J = 7,0 \text{ Hz}$	
$(\text{tBuO})_2$	86/0,06	1,4670	$\delta\text{CH}_3 = 1,61 \text{ (m)}$ (C ₆ H ₆) $\delta\text{CH}_2 = 2,06 \text{ (m)}$ $\delta\text{C}(\text{CH}_3)_3 = 1,46 \text{ (s)}$	$\nu(\text{GeOC}) = 975 \text{ (FF)}$ 967 (FF) $\nu\text{C}=\text{C} = 1640 \text{ (ff)}$
$(\text{PhO})_2$	155.160/0,06	1,5805	$\delta\text{CH}_3 = 1,50 \text{ (m)}$ (C ₆ D ₆) $\delta\text{CH}_2 = 1,70 \text{ (m)}$ $\delta\text{OPh} = \text{centré à } 7,05 \text{ (m)}$	$\nu(\text{GeOC}) = 1250 \text{ (FF)}$ 1230 (FF)
$(\text{MeS})_2$	127/9	1,5760	$\delta\text{CH}_3 = 1,63 \text{ (m)}$ (C ₆ H ₆) $\delta\text{CH}_2 = 1,90 \text{ (m)}$ $\delta\text{SH}_3 = 2,03 \text{ (s)}$	$\nu\text{GeS} = 415 \text{ (FF)}$ $\nu\text{C}=\text{C} = 1642 \text{ (ff)}$
$(\text{tBuS})_2$	103/0,02	1,5468	$\delta\text{CH}_3 = 1,73 \text{ (m)}$ (CCl ₄) $\delta\text{CH}_2 = 2,01 \text{ (m)}$ $\delta\text{C}(\text{CH}_3)_3 = 1,45 \text{ (s)}$	$\nu\text{GeS} = 377 \text{ (ff)}$ $\nu\text{C}=\text{C} = 1655 \text{ (ff)}$
$(\text{OCOCH}_3)_2$	89/0,04	1,4822	$\delta\text{CH}_3 = 1,63 \text{ (m)}$ (C ₆ H ₆) $\delta\text{CH}_2 = 1,99 \text{ (m)}$ $\delta\text{CH}_3\text{CO} = 1,91 \text{ (s)}$	$\nu\text{C}=\text{O} = 1702 \text{ (ff)}$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. Satgé & G. Dousse*, *J. organomet. Chemistry* 61, C 26 (1973).
- [2] *D. H. Harris & M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 895; *M. F. Lappert*, *Adv. Chem. ser. (Amer. chem. Soc.) Ed. R. B. King* 150, 256 (1976).
- [3] *D. E. Goldberg, D. H. Harris & M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 261; *P. J. Davidson, D. H. Harris & M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc. Dalton* 1976, 2268.
- [4] *A. Rodgers & S. R. Stobart*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 52.
- [5] *S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev & O. M. Nefedov*, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. ser. Khim* 1966, 584.
- [6] *S. P. Kolesnikov, I. S. Rogozhin & O. M. Nefedov*, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim* 1974, 2379.
- [7] *O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov & I. S. Rogozhin*, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim* 1973, 2824.
- [8] *P. Rivière, M. Rivière-Baudet & J. Satgé*, *J. Organometal. Chem.* 96, C7 (1975).
- [9] *P. Rivière, J. Satgé & A. Castel*, *C. R. hebd. séances Acad. Sci. (C)* 281, 835 (1975).
- [10] *J. Satgé, M. Massol & P. Rivière*, *J. Organometal. Chem.* 63, 1 (1973).
- [11] *J. V. Scibelli & M. D. Curtis*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 924 (1973).
- [12] *P. G. Harrison*, *J. Chem. Soc. chem. Commun.* 1972, 544; *P. G. Harrison & S. R. Stobart*, *J. chem. Soc. Dalton* 1973, 940; *P. G. Harrison & S. R. Stobart*, *Inorg. chim. acta*, 7, 306 (1973); *P. F. R. Ewings, P. G. Harrison & D. E. Fenton*, *J. chem. Soc. Dalton* 1975, 821; *P. F. R. Ewings & P. G. Harrison*, *ibid.* 1975, 1717; *A. B. Cornwell & P. G. Harrison*, *ibid.* 1975, 1722; *P. F. R. Ewings & P. G. Harrison*, *ibid.* 1975, 2015; *P. F. R. Ewings, P. G. Harrison & A. Mangia*, *J. Organometal. Chem.* 114, 35 (1976).
- [13] *P. Rivière*, travaux non publiés.
- [14] *P. Jutzi & W. Steiner*, *Chem. Ber.* 109, 1575 (1976).
- [15] *P. Jutzi & W. Steiner*, *Angew. Chem.* 88, 720 (1976).
- [16] *K. D. Bos, E. J. Bulten & J. G. Noltes*, *J. Organometal. Chem.* 67, C 13 (1974).
- [17] *M. Lesbre & R. W. Russel*, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 566.
- [18] *R. J. Leadbeater*, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 1285; *B. C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelman & R. L. Powell*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 4008 (1971)
- [19] *M. Lesbre, P. Mazerolles & J. Satgé*, *The organic compounds of germanium*, Wiley, New York 1971, p. 447.