

*Journal of Organometallic Chemistry*, 149 (1978) 57-63  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## COUPURE DES LIAISONS Ge—Ge ET Si—Si DE DIGERMANES ET DISILANES PAR $\text{LiAlH}_4$ . ACCES AUX PREMIERS DERIVÉS A LIAISON Ge—Al

NORBERT DUFFAUT, JACQUES DUNOGUES, RAYMOND CALAS, (avec la collaboration technique de JACQUELINE GERVAL)

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S. (no. 35) \*. Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération 33405 Talence Cédex (France)*

PIERRE RIVIERE, JACQUES SATGE et ANDRE CAZES

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux \*, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne 31077, Toulouse Cédex (France)*

(Reçu le 11 octobre 1977)

### Summary

The reduction of aryl digermanes and disilanes by  $\text{LiAlH}_4$  leads, in high yields, to the corresponding hydrogermanes and silanes via lithium germyl or silyl-aluminates, stable under inert atmosphere. The synthesized germyl aluminates are the first Ge—Al bond-containing derivatives. One of them  $\text{Li}^+[(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{H}_3\text{Al}]^-$ , THF has been identified by microanalysis.

### Résumé

La réduction d'arylalkyldigermanes et disilanes par  $\text{LiAlH}_4$  conduit aux hydrogénogermanes et silanes correspondants avec des rendements le plus souvent quantitatifs. La réduction passe par des germyl- et silylaluminates de lithium stables à l'abri de l'air. Les germylaluminates synthétisés sont les premiers dérivés connus à liaison Ge—Al. L'un d'entr'eux  $\text{Li}^+[(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{H}_3\text{Al}]^-$ , THF a été identifié par microanalyse.

### 1. Introduction

La scission de la liaison élément IVB—élément IVB par  $\text{LiAlH}_4$  a fait l'objet de deux publications. Dans la première, Gilman et Tomasi [1] ont réduit divers

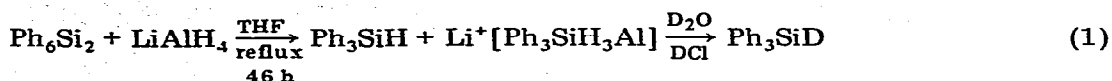
\* Groupement de recherches coordonnées, Fédération des Laboratoires Organométalliques du Sud (GRECO "FLOS").

TABLEAU 1  
 REDUCTION DE  $\Sigma 1 \Sigma^2 2_3 \text{Ge}-\text{Ge}\Sigma^1 \Sigma^2 \Sigma^3$  PAR  $\text{LiAlH}_4$  A TEMPERATURE AMBIANTE

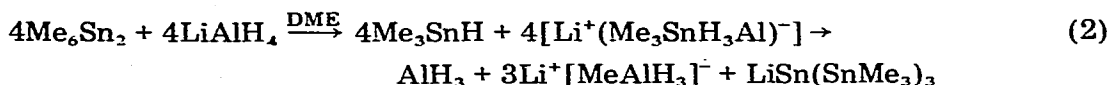
Digermane	Durée de la réaction	Taux de transformation (%)	Hydrogéogermanes	
			Formés avant hydrolyse (rdt. %)	Recueillis après hydrolyse (rdt. %)
$\text{PhMe}_2\text{Ge}-\text{GeMe}_2\text{Ph}$	2 h	74	non recherchés	$\text{PhMe}_2\text{GeH}$ 72%
$\text{Ph}_2\text{MeGe}-\text{GeMePh}_2$	12 h	48	non recherchés	$\text{Ph}_2\text{MeGeH}$ 47%
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GePh}_3$	3 jours	84	traces	$\text{Ph}_2\text{MeGeH}$ 77%
	3 jours (même au reflux)	traces		$\text{Ph}_3\text{GeH}$ traces
$\text{Me}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_3$	3 jours	16	$\text{Me}_3\text{GeH}$ ( $\nu(\text{Ge}-\text{H})$ 2020 $\text{cm}^{-1}$ )	
$\text{Et}_3\text{Ge}-\text{GeEt}_3$	24 h	5	$\text{Et}_3\text{GeH}$ traces	$\text{Et}_3\text{GeH}$ traces
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeEt}_3$	24 h	$\approx 100$	$\text{Ph}_3\text{GeH}$ 20%	$\text{Ph}_3\text{GeH}$ 96%
	24 h	$\approx 100$	$\text{Et}_3\text{GeH}$ 95% (2 <sup>è</sup> essai) $\text{Ph}_3\text{GeH}$ 26% 30%	$\text{Et}_3\text{GeH}$ 95% (2 <sup>è</sup> essai) ( $\text{D}_2\text{O}$ ) $\text{Ph}_3\text{GeH}$ 78%
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeBu}_3$ <sup>a</sup>	24 h	$\approx 100$	$\text{Bu}_3\text{GeH}$ 100%	Deutériolyse (2 <sup>è</sup> essai) (durée 9 jours) $\text{Ph}_3\text{GeH}$ : 30%, $\text{Ph}_3\text{GeD}$ : 70%
$\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_2\text{Ph}$	24 h	95	$\text{Ph}_3\text{GeH}$ 48%	$\text{Bu}_3\text{GeH}$ (pour les 2 essais) $\approx 100\%$
$\text{Ph}_2\text{HGe}-\text{GeHPh}_2$	24 h	$\approx 100$	$\text{PhMe}_2\text{GeH}$ 100% $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$ 90-95%	$\text{Ph}_3\text{GeH}$ 89% $\text{PhMe}_2\text{GeH}$ $\approx 100\%$ $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$ 100% 2 <sup>è</sup> essai ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 5-10% $\text{Ph}_2\text{HGeD}$ dans $\text{Ph}_2\text{GeH}_2$

<sup>a</sup> n-BuLi ne réagit pas avec  $\text{Ph}_3\text{Ge}-\text{GeBu}_3$  en 24 h dans le THF.

polysilanes cycliques et  $\text{Ph}_6\text{Si}_2$ . Dans ce dernier cas  $\text{Ph}_6\text{Si}_2$  réagit selon l'éq. 1.



Dans le deuxième travail Weibel et Oliver [2] ont montré que la scission de  $\text{Me}_6\text{Sn}_2$ , bien que similaire, ne conduisait pas au même résultat final (éq. 2).

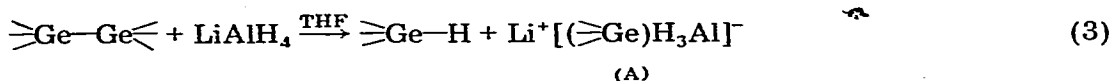


Dans ce contexte, on pouvait se demander d'une part si les digermanes donneraient par action de  $\text{LiAlH}_4$ , un intermédiaire à liaison Ge—Al stable puisque, à notre connaissance, aucun composé à liaison Ge—Al n'a jusqu'ici été décrit; d'autre part, comme  $\text{Ph}_6\text{Si}_2$  réagit très lentement avec  $\text{LiAlH}_4$  (46 h au reflux du THF) alors qu'il est réputé donner aisément  $\text{Ph}_3\text{Si—M}$  (M = métal, en particulier un métal alcalin), nous désirions connaître l'étendue d'application de la réaction de Gilman et Tomasi dans le domaine des disilanes puisque l'on connaît peu de composés à liaisons Si—Al [3]. Aussi, dans le cadre de nos recherches de nouveaux modèles à liaison élément IVB—métal nous avons entrepris cette étude dont nous rapportons ici les résultats.

## 2. Résultats

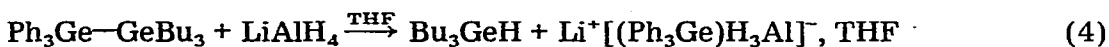
### 2.1. Scission des digermanes

La réduction, lorsqu'elle a lieu, s'effectue selon l'éq. 3.



Les digermanes ayant donné lieu à cette réaction sont ceux qui possèdent au moins un groupe phényle lié au germanium:  $\text{Ph}_2\text{MeGe—GeMePh}_2$ ,  $\text{PhMe}_2\text{Ge—GeMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Ph}_3\text{Ge—GeMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{Ph}_3\text{Ge—GeBu}_3$ ,  $\text{Ph}_3\text{Ge—GeEt}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{HGe—GeHPh}_2$  et  $\text{Ph}_3\text{Ge—GePh}_3$  qui, en raison de sa très faible solubilité, doit être traité au reflux du THF alors que les autres digermanes cités sont réduits par  $\text{LiAlH}_4$  à température ambiante. Par contre les hexaalkyldigermanes ( $\text{Me}_3\text{Ge—GeMe}_3$  et  $\text{Et}_3\text{Ge—GeEt}_3$ ) ne réagissent que très difficilement (cf. Tableau 1).

Les germylaluminates formés sont les premiers exemples de composés à liaison Ge—Al stables connus\*. La liaison Ge—Al est créée sur l'atome de germanium le plus riche en groupes phényles, dans le cas des digermanes dissymétriques (cf. Tableau 1) (éq. 4).



Les germylaluminates formés  $\text{Li}^+[(\text{>Ge})\text{H}_3\text{Al}]^+$  (avec  $\text{>Ge} = \text{Ph}_3\text{Ge}, \text{Ph}_2\text{MeGe}, \text{PhMe}_2\text{Ge}$ ) ont été identifiés par voie chimique et dans le cas de  $\text{Li}^+[(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{H}_3\text{Al}]^-$ , par microanalyse et recoupement de structure, la microanalyse correspondant à un complexe équimoléculaire de germylaluminate et de THF.

\* Glockling [6] avait postulé la présence d'intermédiaires Ge—Al dans l'action des trialkoylaluminium  $\text{R}_3\text{Al}$  (R = Me, Et) sur  $\text{GeI}_2$ .

Le traitement de A par  $\text{Et}_3\text{GeCl}$  ou par IMe (ou PhBr) peut permettre de choisir entre  $\text{Li}^+[(\geq\text{Ge})\text{H}_3\text{Al}]^-$  et  $(\text{AlH}_3 + \geq\text{GeLi})$ , les deux formes pouvant être en équilibre.

Avec  $\text{Et}_3\text{GeCl}$ , nous observons la formation de  $\geq\text{Ge}-\text{GeEt}_3$ , mais avec un faible rendement (24%) alors qu'habituellement l'action de  $\geq\text{Ge}-\text{Cl}$  sur  $\geq\text{GeLi}$  donne  $\text{Ge}-\text{Ge}$  avec des rendements élevés. La formation de digermane n'est pas en défaveur de la liaison  $\text{Ge}-\text{Al}$  car il est possible que les dérivés germylaluminiques réagissent aussi avec  $\text{Et}_3\text{Ge}-\text{Cl}$ , mais en tout état de cause il n'est pas possible de choisir l'une des deux formes.

Par contre, l'action d'un très gros excès de IMe sur les dérivés A ne conduit pas à  $\geq\text{Ge}-\text{Me}$  (qui n'a pu être repéré même à l'état de traces) alors que  $\geq\text{Ge}-\text{Li}$  réagit très facilement avec IMe pour donner  $\geq\text{Ge}-\text{Me}$  ainsi que nous l'avons vérifié. De plus, l'hydrolyse acide de A directe ou après traitement par IMe conduit à  $\geq\text{Ge}-\text{H}$  avec le même rendement dans les deux cas. Ceci nous conduit à conclure que même si l'équilibre 5 existe, il est déplacé vers le germylaluminat.



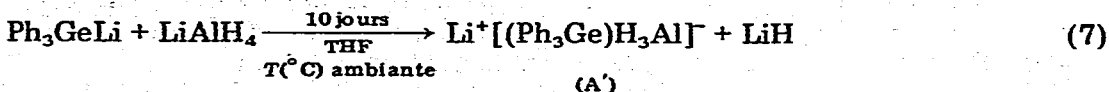
Ce résultat a pu être confirmé avec PhBr puisque le produit résultant de l'action de  $\text{LiAlH}_4$  sur  $\text{Ph}_6\text{Ge}_2$  ne donne aucune trace de  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  par action de PhBr alors que  $\text{Ph}_4\text{Ge}$  est aisément obtenu par action de  $\text{Ph}_3\text{GeLi}$  sur PhBr dans des conditions semblables.

La présence d'atomes d'hydrogène liés à l'aluminium a été mise en évidence (éq. 6). Toutefois, les résultats sont moins nets qu'avec le silicium, comme nous



le verrons plus loin, ce qui n'est pas surprenant puisqu'une petite partie de A donne l'hydrogénogermane même avant hydrolyse (cf. Tableau 1).

Afin de confirmer la formule proposée, nous avons recoupé la structure de l'intermédiaire dans un cas en utilisant la méthode suivante (éq. 7). (Ceci peut



être rapproché du recoupement de structure analogue effectué par Gilman et Tomasi [1] pour  $\text{Li}^+[(\text{Ph}_3\text{Si})\text{H}_3\text{Al}]^-$ .)

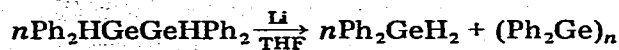
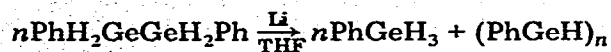
Le dérivé A' donne les mêmes résultats que  $\text{Li}^+[(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{H}_3\text{Al}]^-$  vis-à-vis de  $\text{H}_2\text{O}$ , IMe et  $\text{Et}_3\text{GeCl}$ . La microanalyse est en accord avec  $\text{Li}^+[(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{H}_3\text{Al}]^-$ , THF (cf. partie expérimentale).

Même si la présence de faibles proportions de dérivés à liaisons  $\geq\text{Ge}-\text{Li}$  ne peut être totalement exclue, nous possédons suffisamment de preuves pour retenir les dérivés  $\text{Li}^+[(-\text{Ge})\text{H}_3\text{Al}]^-$  qui sont donc les premiers intermédiaires à liaison  $\text{Ge}-\text{Al}$  qui aient été isolés.

L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 1.

*Remarque.* Les études effectuées avec les hydrogénéodigermanes nous ont amenés à revoir le comportement de ces composés en présence de lithium: on

observe alors une réaction de redistribution:

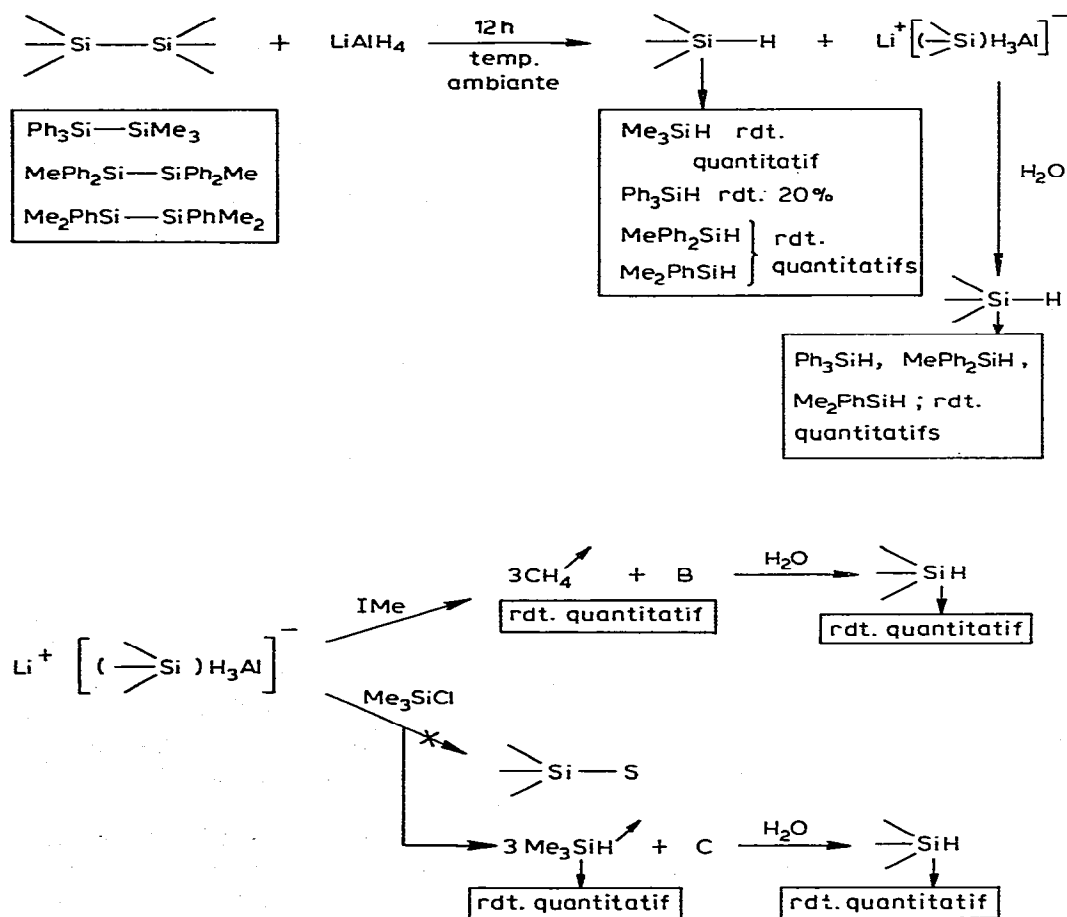


Nous avons mis en évidence le rôle des composés à liaisons Ge—Li pour catalyser ces redistributions puisque dans des conditions où la liaison Ge—Ge n'est habituellement pas scindée (Li/Et<sub>2</sub>O), la redistribution a lieu si l'on ajoute un geryllithium en quantité catalytique, ce qui est à rapprocher de redistributions observées avec d'autres digermanes [4,5].

## 2.2. Scission des disilanes

Nous avons montré que la scission des hexaalkyldisilanes par LiAlH<sub>4</sub>, n'avait pas lieu dans nos conditions opératoires, mais par contre, que les arylméthyldi-

SCHEMA 1. SCISSION D'ARYLDISILANES PAR LiAlH<sub>4</sub>



silanes pouvaient être scindés à température ambiante par  $\text{LiAlH}_4$  (contrairement à  $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$ ), avec des rendements élevés.

En effet, ce dernier (tout comme  $\text{Ph}_3\text{Ge—GePh}_3$ ) ne réagit pratiquement pas en 3 jours à température ambiante (on ne décèle après hydrolyse que des traces de  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ , ou  $\text{Ph}_3\text{GeH}$ ). Nous pensons que ceci est dû à la très faible solubilité de  $\text{Ph}_3\text{SiSiPh}_3$  et  $\text{Ph}_3\text{GeGePh}_3$  dans le THF alors que les autres arylsilanes (et digermanes) utilisés sont beaucoup plus solubles.

La réaction permet d'accéder aux hydrogénosilanes en quelques heures, en opérant avec un excès de  $\text{LiAlH}_4$  avec des rendements pratiquement quantitatifs (Lors de leur meilleur essai, Gilman et Tomasi [1] avaient obtenu  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  à partir de  $\text{Ph}_6\text{Si}_2$  avec un rendement de 78% après un chauffage durant 46 h au reflux du THF). Ici encore la liaison Si—Al est créée au niveau de l'atome de silicium le plus riche en groupes phényles.

Le Schéma 1 résume d'une part la synthèse des hydrogénosilanes et, d'autre part, l'identification par voie chimique des intermédiaires à liaison Si—Al obtenus.

Le Schéma 1 appelle les commentaires suivants: (1) Si l'on opère avec un excès de  $\text{LiAlH}_4$  (20—50%), la scission des disilanes est complète en 12 h, à température ambiante. (2) Les essais de synthèse de  $\text{Li}^+[(\geq\text{Si})\text{H}_3\text{Al}]^-$  en vue du traitement ultérieur par IMe et  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ont été effectués avec la quantité stoechiométrique de  $\text{LiAlH}_4$ : dans les conditions où nous avons opéré les rendements ont alors été calculés par rapport au disilane ayant disparu (plus de 90%).

### 3. Conclusion

L'intérêt de ce travail réside dans les points suivants:

(1) les réactions que nous proposons ont permis d'accéder pour la première fois à des composés possédant des liaisons Ge—Al.

(2) les arylméthylsilanes conduisent aux silylaluminates correspondants, d'une manière aisée, (contrairement à ce que laissait supposer le comportement de  $\text{Ph}_6\text{Si}_2$ ), et avec des rendements très élevés. Ceci peut s'expliquer par une bonne solubilité des disilanes utilisés dans le THF alors que  $\text{Ph}_6\text{Si}_2$  est très peu soluble.

(3) l'hydrure de lithium et d'aluminium permet la synthèse, avec des rendements élevés, des hydrogénogermanes et silanes à partir des digermanes et disilanes correspondants.

### 4. Partie expérimentale

#### *Mode opératoire général*

Le digermane ou disilane en solution dans du THF rigoureusement anhydre est traité dans un tube de Schlenk par  $\text{LiAlH}_4$  (quantité stoechiométrique + 20% d'excès) sous atmosphère d'azote sec. Le mélange réactionnel est analysé après filtration (sous rampe à vide), par RMN ou par CPV (par rapport à une référence interne de  $\text{Et}_4\text{Ge}$  ou  $\text{Bu}_4\text{Ge}$  pour les germanes et  $\text{Me}_4\text{Si}$  pour les silanes).

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

L'alkylation, la germylation ou la silylation ont été réalisées avec un excès de MeI,  $\text{Et}_3\text{GeCl}$  ou  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , respectivement toujours dans un tube de Schlenk, sous rampe à vide et en atmosphère inerte.

Après chauffage au reflux durant quelques heures, le produit est additionné lentement, par transvasement, (sous rampe à vide et en atmosphère inerte), à de l'eau glacée chlorhydrique, les gaz formés étant piégés (dans le cas de MeI et Me<sub>3</sub>SiCl) et identifiés par voie physico-chimique et CPV.

Ph<sub>2</sub>HGeD a été identifié par comparaison à un échantillon synthétisé par nos soins: 2.50 g de Ph<sub>2</sub>ClGeH (0.0095 mol) en solution dans 30 ml d'éther anhydre sont réduits par 0.40 g de LiAlD<sub>4</sub> (0.01 mol). Le mélange réactionnel est deutériolysé, extrait à l'éther et séché sur CaCl<sub>2</sub>. Sa distillation conduit à 1.47 g de Ph<sub>2</sub>HGeD (67%). Eb. 64°C/10<sup>-2</sup> mmHg; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5958. IR: ν(Ge—H) 2065, ν(Ge—D) 1455 cm<sup>-1</sup>. RMN: δ(Ge—H) 5.10 ppm (t), J(H—Ge—D) 1 Hz.

#### *Action de Ph<sub>3</sub>GeLi sur LiAlH<sub>4</sub>: synthèse de Ph<sub>3</sub>GeAlH<sub>3</sub><sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, THF*

A une solution de 3.05 g de Ph<sub>3</sub>GeH (0.010 mol) dans 5 ml de THF (tube de Schlenk) sont ajoutés sous argon, à température ambiante et sous agitation, 8.40 ml d'une solution 1.3 N de BuLi dans l'éther (10% d'excès).

Le mélange est abandonné sous agitation pendant 3 h à température ambiante. (L'analyse par RMN du mélange réactionnel montre alors la disparition totale de Ph<sub>3</sub>GeH (δ(GeH) 5.70 ppm (s).)

Au triphénylgermyllithium ainsi obtenu sont ajoutés, par fractions, 0.50 g de LiAlH<sub>4</sub> (0.013 mol) et le mélange réactionnel est abandonné sous agitation à température ambiante jusqu'à ce que l'action d'un excès d'iodure de méthyle ne donne plus de Ph<sub>3</sub>GeMe (stilli réaction, CPV) (8 jours).

La solution est décantée et séparée de l'excès de LiAlH<sub>4</sub> et du LiH formé par filtration sur célite anhydre. La solution obtenue est concentrée sous pression réduite et laisse précipiter une première fraction blanc-gris (LiAlH<sub>4</sub> + LiH + traces de Ge—Al) que l'on élimine par filtration.

Le filtrat obtenu est dévolatilisé totalement sous pression réduite: repris par 5 ml de pentane sec à 0°C, puis filtré.

3.42 g d'une poudre grise Li<sup>+</sup>[PhGeH<sub>3</sub>Al]<sup>-</sup>, THF sont isolés (rdt. 82%). F. 160—165°C avec décomposition. Analyse: Trouvé: C, 62.48; H, 5.91; Al, 6.40; Li, 2.05. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>GeAlLiO calc.: C, 63.98; H, 6.29; Al, 5.53; Li, 1.70%.

#### Bibliographie

- 1 H. Gilman et R.A. Tomasi, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 43.
- 2 A.T. Weibel et J.P. Oliver, J. Organometal. Chem., 57 (1973) 313.
- 3 (a) E. Wiberg, O. Stecher, H.J. Andrascheck, L. Kreuzbichler et E. Staude, Angew. Chem., 75 (1963) 516; Int. Ed., 2 (1963) 507; (b) Réf. citées dans la mise au point de N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya, Organometal. Chem. Rev., A, 3 (1968) 323; (c) E. Amberger et R. Romer, Z. Naturforsch. B, 23 (1968) 559; (d) G.A. Razuvaev, I.V. Lomakova, L.P. Stepovik et V.K. Khamylov, J. Gen. Chem. USSR, 43 (1973) 1509.
- 4 M. Kumada, S. Sakamoto et M. Ishikawa, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 235.
- 5 P. Rivière et J. Satgé, Synth. Inorg. Metal. Org. Chem., 1 (1971) 13.
- 6 F. Glockling, J.R.C. Light et R.G. Stafford, J. Chem. Soc. A, (1970) 426.