

## Preliminary communication

### COMPLEXES GERMYLENE—PHOSPHINE

J. ESCUDIE, C. COURET, P. RIVIERE et J. SATGE

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 19 octobre 1976)

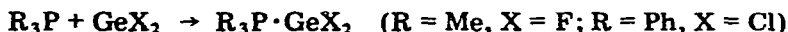
#### Summary

Dihalogenogermynes,  $\text{GeF}_2$  and  $\text{GeCl}_2$ , give stable 1/1 complexes with secondary and tertiary phosphines. On the other hand phenylchlorogermylene,  $\text{PhGeCl}$ , gives complexes of various 1/1, 1/2, 1/3 or 1/4 stoichiometry by insertion reactions of phenylchlorogermylene into the Ge—Cl bond of previously formed 1/1 complexes.

Les premiers travaux sur les complexes germylène—phosphine concernent les adduits de formule générale  $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{GeI}_2$  obtenus dans l'action directe de  $\text{GeI}_2$  sur les phosphines [1]. Le complexe  $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{GeCl}_2$  a été décrit par Nefedov [2] et sa structure a été récemment établie par rayons X [3]; les complexes  $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{GeX}_2$  ( $\text{R} = t\text{-Bu}, n\text{-Bu}, \text{Ph}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) se forment par  $\alpha$ -élimination à partir de la di-*t*-butyl(trihalogermyle)phosphine en présence de triorganophosphine  $\text{R}_3\text{P}$  [4, 5]. Enfin les complexes  $t\text{-Bu}_3\text{P} \cdot \text{GeX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ont été récemment obtenus dans l'action de  $\text{GeX}_4$  sur la tri-*t*-butylphosphine en excès [6].

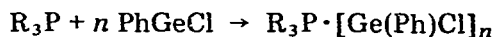
Dans le cadre d'une étude de la complexation des germylènes, nous avons récemment décrit les complexes de divers germylènes mixtes et symétriques avec les bases dures (éthers, amines, amides) [7]. Nous décrivons ici quelques nouveaux complexes entre les germylènes  $\text{GeF}_2$  et  $\text{PhGeCl}$  et les phosphines secondaires et tertiaires et l'action directe de  $\text{GeCl}_2$  pur sur la triphénylphosphine.

Les difluorogermylène et dichlorogermylène purs réagissent instantanément au sein du benzène sur les phosphines tertiaires en conduisant aux complexes 1/1 attendus:



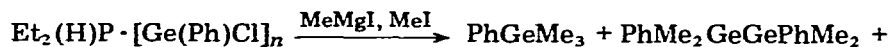
$\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{GeF}_2$ : F. 170—175°C; RMN (solvant DMSO):  $\delta(\text{Me}_3)$  1.63 ppm (d) (TMS),  $^2J(\text{H}-\text{C}-\text{P})$  14 Hz,  $\delta(^{31}\text{P})$  -65 ppm ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).  $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{GeCl}_2$ : conforme à la littérature [4].

A l'inverse des réactions précédentes, l'action du phénylchlorogermylène sur les alkylphosphines conduit à un mélange de complexes polygermaniés:



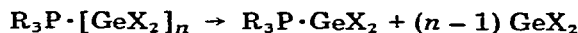
( $n = 1-4$ ,  $R_3 = \text{Me}_3, \text{MeEt}_2, \text{Et}_2\text{H}$ )

La formation de ces complexes a été mise en évidence par voie chimique: traités par un excès d'iodure de méthylmagnésium, en présence d'iodure de méthyle, ils conduisent aux mono-, di-, tri- et tétra-germanes correspondants ainsi qu'à des polymères de structure indéterminée:



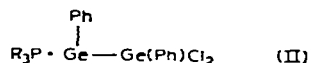
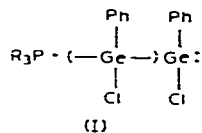
Le spectre de masse des complexes  $\text{Et}_2(\text{H})\text{P} \cdot [\text{Ge}(\text{Ph})\text{Cl}]_n$  confirme la formation des dérivés mono-, di- et tri-germaniés et la présence de fragments de masse supérieure à celle du trigermane semble indiquer l'existence de faibles quantités de complexes de condensation supérieure.

Il convient de remarquer qu'avec les germylènes dihalogénés, la formation exclusive des complexes 1/1 est observée; ceci doit être vraisemblablement lié à l'instabilité des polygermanes totalement halogénés:

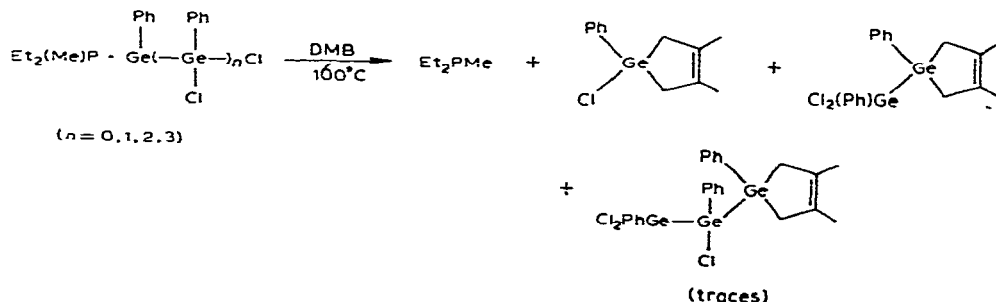


( $X = \text{F, Cl}$ )

Les complexes phosphine phénylchlorogermylène peuvent à priori posséder deux structures différentes: I résultant de l'insertion de germylènes dans la liaison germanium—phosphore [8] du complexe 1/1 initialement formé, ou II obtenu par insertion de germylènes dans la liaison germanium—chlore du complexe 1/1.



Vers 160°C ces complexes se décomposent avec libération de la phosphine de départ et de germylène et germylgermylènes qui ont pu être piégés sur diméthyl-2,3-butadiène:



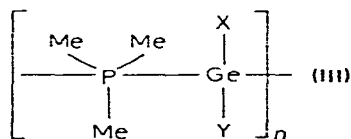
L'absence de quantité appréciable de dérivés tri- et tétra-germaniés doit être due à la faible stabilité thermique des gerymylgermylènes [9] et des polygermanes chlorés [10] qui se décomposent par  $\alpha$ -élimination.

La formation de ces dérivés de cycloaddition montre que les complexes polygermaniés possèdent une structure de type II résultant de l'insertion de gerymylènes dans la liaison germanium—chlore du complexe 1/1.

Signalons enfin que le complexe 1/1  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{Ge}(\text{Ph})\text{Cl}$  a pu être obtenu exclusivement en ajoutant la solution benzénique de phénylchlorogerymylène à un large excès de phosphine:  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{Ge}(\text{Ph})\text{Cl}$ , F 120°C; RMN (solvant DMSO):  $\delta(\text{Me}_3)$  1.62 ppm (d) (TMS) (9H),  $^2J(\text{H}-\text{C}-\text{P})$  14 Hz,  $\delta(\text{Ph})$  de 7.40 à 7.80 ppm (m) (5H),  $\delta(^{31}\text{P})$  - 55 ppm ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Une structure ylure ayant été récemment proposée par Nefedov et coll. pour  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{GeCl}_2$  [3]. nous avons tenté de reproduire la réaction de Wittig à partir des complexes germaniés  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{Ge}(\text{Ph})\text{Cl}$  et  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{GeF}_2$ .

Le chauffage de  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{Ge}(\text{Ph})\text{Cl}$  ou  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{GeF}_2$  en présence de *para*-nitrobenzaldéhyde à 155°C pendant 48 h conduit à un polymère germanié et phosphoré. Les analyses de ce polymère correspondent à une structure du type III



(X, Y = Ph, Cl ou F, F) déjà proposée par Zavitoski et Zuckerman [11].

Il semble donc, dans ces dernières réactions, que la polymérisation du complexe gerymylène—phosphine prédomine sur la réaction de Wittig, bien que, par ailleurs, une certaine quantité d'oxyde de phosphine  $\text{Me}_3\text{P}(\text{O})$  ait été caractérisée dans les produits de la réaction.

## Bibliographie

- 1 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 199.
- 2 O.M. Nefedov, S.P. Kolesnikov et I.S. Rogozhin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 12 (1973) 2824.
- 3 N.G. Bokii, Yu.T. Struchkov, S.P. Kolesnikov, I.S. Rogozhin et O.M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 4 (1975) 812.
- 4 W.W. Du Mont et H. Schumann, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) C45.
- 5 W.W. Du Mont, B. Neudert, G. Rudolph et H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15 (1976) 308.
- 6 W.W. Du Mont, B. Neudert et H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15 (1976) 308.
- 7 P. Rivière, J. Satgé et A. Castel, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 281 (1975) 835.
- 8 C. Couret, J. Escudé, P. Rivière, J. Satgé et G. Redoules, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 191.
- 9 P. Rivière, J. Satgé et D. Soula, *J. Organometal. Chem.*, 68 (1973) 167.
- 10 P. Rivière et J. Satgé, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) 13; P. Rivière et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3221.
- 11 J.G. Zavitoski et J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6612.