

Journal of Organometallic Chemistry, 116 (1976) C49—C52
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

NITRILES α -GERMANIES

MONIQUE RIVIERE-BAUDET et PIERRE RIVIERE

*Laboratoire de chimie des organominéraux, Université Paul Sabatier, 31077
 Toulouse-cedex (France)*

(Reçu le 4 mai 1976)

Summary

Some α -germylated nitriles are obtained from dialkyl(trialkylgermyl)amines, either by cleavage of the Ge—N bond or by insertion of α -ethylenic nitriles into this bond.

Some properties of these α -germylated nitriles were studied: hydrolysis and reduction occurred with opening of the C \equiv N triple bond as the first step. With organometallic compounds such as RMgX or RLi, we observed only the addition reaction on the nitrile group. But the relative lability of the Ge—C bond in these germylated nitriles leads to cleavage reactions by organic halogenated derivatives and insertion reactions of germylenes or compounds with an activated carbonyl group.

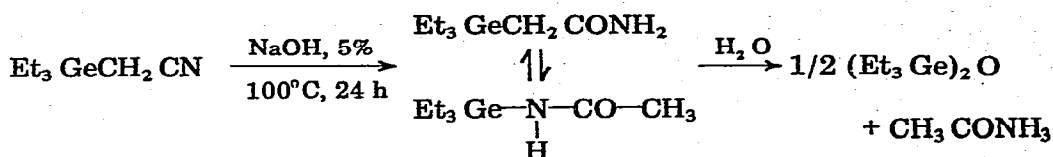
Les germylamines de type $R_3 GeNR'_2$ sont généralement sensibles aux réactifs protoniques [1—4] qui provoquent le clivage de la liaison germanium—azote. Cette réaction est observée vers 150°C avec l'acétonitrile. La réaction est facilitée par la présence d'un catalyseur "acide de Lewis" comme $ZnCl_2$ et d'un solvant basique comme le THF.



En présence d'un grand excès d'acétonitrile (400%), le rendement en nitrile monogermanié est de l'ordre de 85% pour $R = Et$, 41% pour $R = Ph$. Le pourcentage en nitrile digermanié peut varier suivant les conditions expérimentales (quantité et nature des réactifs, durée de chauffage) de traces à 30% de rendement.

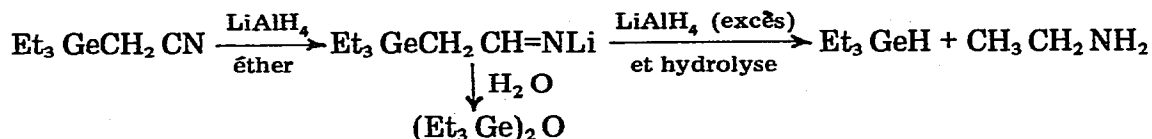
La réaction est cependant moins aisée qu'en série stannique où un clivage de $R_3 SnNR'_2$ est observé au reflux de l'acétonitrile [5]. Elle constitue néanmoins une des rares voies d'accès aux nitriles α -germaniés dérivés de l'acéto-nitrile [6].

Nous n'avons pas pu mettre en évidence de transposition du nitrile α -germanié en cétènimine ($\text{Et}_3\text{GeN}=\text{C}=\text{CH}_2$). Ce nitrile est d'ailleurs peu sensible à l'hydrolyse. Il reste inchangé après plusieurs jours à 100°C en présence d'eau, de méthanol, ou même d'acide chlorhydrique à 5%. Cependant, en milieu acide fort (HCl 12 *N*) et plus facilement en milieu basique (NaOH à 5%) et à chaud, nous avons observé l'hydrolyse de la fonction nitrile avec vraisemblablement formation du germylacétamide hydrolysable soit directement [7], soit sous sa forme transposée [8] :



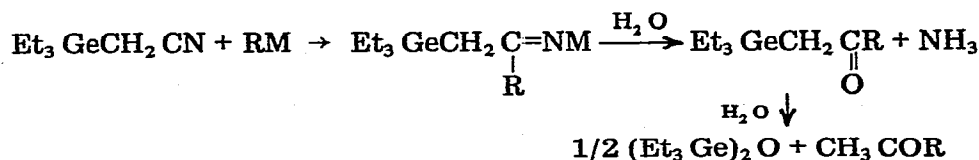
Ces réactions ne conduisent en aucun cas à l'acétonitrile, contrairement à ce qui est observé avec les dérivés du silicium [9] ou de l'étain [10] où le clivage de la liaison métal-carbone est signalé.

Le triéthylgermylacétonitrile, $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{CN}$, est transformé en triéthylgermane par LiAlH_4 dans l'éther. Cette réaction procède vraisemblablement par formation au moins partielle du dérivé *N*-lithié de l'imine germaniée. En effet l'hydrolyse du mélange réactionnel en cours de réaction (90% de $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{CN}$ transformé), conduit à 21% d'oxyde $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$ et à 46% de Et_3GeH . L'oxyde proviendrait de la formation de $\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{CHO}$ en équilibre avec $\text{Et}_3\text{GeOCH}=\text{CH}_2$ [11].



Une réduction conduisant à la formation de stannane R_3SnH a également été observée avec les nitriles α -stanniques [12].

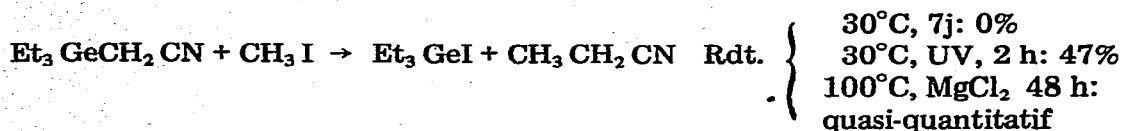
Les organolithiens ou les organomagnésiens ne conduisent pas à la coupure de la liaison métal-carbone comme cela a été observé dans le cas des nitriles α -stanniques [13,14], mais à une addition classique du réactif sur la fonction nitrile.



($\text{RM} = \text{PhLi}, \text{MeLi}, \text{PhMgBr}, \text{MeMgI}$)

La formation de $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$ s'explique par l'hydrolyse de l' α -germylcétone en équilibre metallotropique avec la forme *O*-germaniée [11].

Les halogénures organiques RX ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) qui ne réagissent que très faiblement sous simple effet thermique, conduisent sous initiation radicalaire (UV) ou par catalyse par des sels de métaux bivalents comme MgCl_2 , à une rupture de la liaison germanium-carbone.



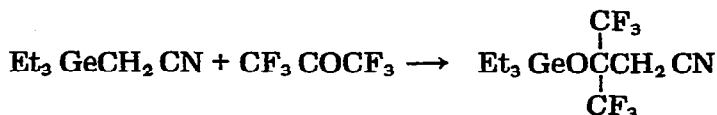
Ces réactions semblent cependant moins faciles qu'en série stannique [14-16].

Les chlorures d'acides conduisent également dans les solvants polaires (THF, dioxanne), à une halogénéation du centre germanié:



(R = Ph rdt. 96%; R = Me rdt. 31%)

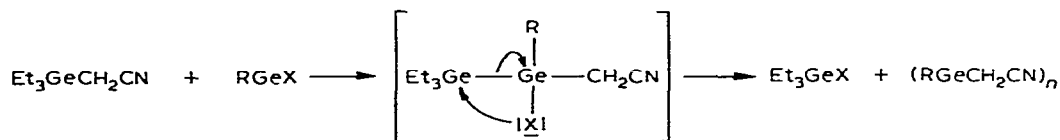
L'acétone est sans action sur le triéthylgermylacétonitrile, alors que l'hexafluoroacétone conduit relativement facilement au dérivé d'insertion.



La méthanolyse ou l'hydrolyse de ce dernier composé conduit au nitrile β -alcool correspondant $\text{HOC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CN}$.

Des réactions d'insertion du même type ont été observées en série stannique avec le pentafluorobenzaldéhyde et le chloral [17,18].

Les germylènes comme PhGeCl ou GeF_2 conduisent à l'halogénure de trialcylgermanium et à des polymères identifiés par RMN à des germylènes fonctionnels polymérisés. La réaction passe vraisemblablement par la formation d'un digermane intermédiaire suivie de décomposition par α -élimination:

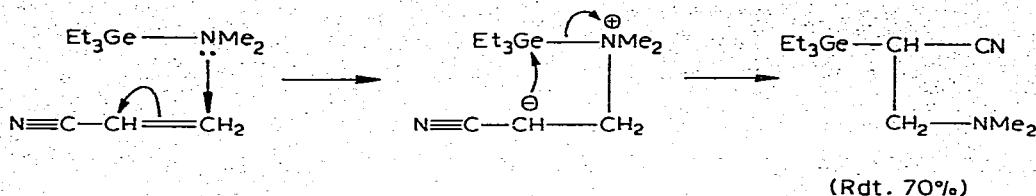


($\text{RGeX} = \text{PhGeCl}, \text{GeF}_2$)

En effet, il semble que la possibilité d'une réaction d'échange directe soit à écarter, car nous n'avons pu, dans les mêmes conditions expérimentales, mettre en évidence la formation de Et_3GeCl dans l'action de PhGeCl_3 ou Ph_3GeCl sur le triéthylgermylacétonitrile.

Des nitriles α -germaniés sont également obtenus par réaction des germylamines avec les nitriles α -éthyléniques.

La diméthyl(triéthylgermyl)amine s'additionne uniquement sur la double liaison éthylénique de l'acrylonitrile avec formation d'un seul isomère d'insertion. La réaction implique vraisemblablement l'attaque nucléophile de l'azote sur le carbone éthylénique électrophile en bout de chaîne.



Dans les mêmes conditions opératoires, le méthacrylonitrile ne conduit à aucune réaction d'addition. Vers 100°C, seule la polymérisation du réactif est observée. Cette absence de réactivité est vraisemblablement due à l'influence stérique et électronique du groupement méthyle.

Les données physiques des composés discutés sont rassemblées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1
DONNEES PHYSIQUES DES COMPOSEES DISCUTES

Composé	IR $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (cm^{-1})	RMN	
		δ (ppm)	solvant
$\text{Et}_3\text{GeCH}_2\text{CN}$	Eb 117°C/15 mm Hg n_{D}^{20} 1.4726	2260	CH_2 1.60 s CCl_4
$\text{Ph}_3\text{GeCH}_2\text{CN}$	Eb 185–190°C/6X10 ⁻² mm Hg	2210 (nujol)	CH_2 1.97 s C_6D_6
$(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{CHCN}$	Eb 200–204°C/14 mm Hg n_{D}^{20} 1.5031	2230	CH 1.23 s CCl_4
$\text{Et}_3\text{GeOC}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CN}$	Eb 112–116°C/12 mm Hg n_{D}^{20} 1.4129	2260	CH_2 2.86 s CCl_4
$(\text{PhGeCH}_2\text{CN})_n$		2300 (C_6D_6)	CH_2 1.97 s C_6D_6
$\text{Et}_3\text{Ge}-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$	Eb 99°C/0.7 mm Hg n_{D}^{20} 1.4742 d_4^{20} 1.0690	2220	CH- CH_2 sans 2.1 à 2.6 m NMe ₂ 2.18 s

Bibliographie

- 1 F. Rijkens, M.J. Janssen et G.J.M. van der Kerk, *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 1597.
- 2 F. Rijkens et G.J.M. van der Kerk, *Investigations in the field of germanium chemistry T.N.O.*, Utrecht, 1964.
- 3 J.G.A. Luitjen, F. Rijkens et G.J.M. van der Kerk, *Advan. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 397.
- 4 J. Satge, M. Lesbre et M. Baudet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 259 (1964) 4733; M. Riviere-Baudet, Thèse Toulouse, (1972).
- 5 K. Jones et M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 295.
- 6 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satge, *The organic compounds of germanium*, Wiley-Interscience, New-York, 1971.
- 7 J. Satge et M. Riviere-Baudet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4093.
- 8 Yu.I. Baukov, G.S. Burlachenko, A.S. Kostyuk et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 40 (1970) 707.
- 9 M. Prober, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3224.
- 10 M. Pereyre, G. Colin et J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 3358.
- 11 T.Yu. Belavin, D.H. Nguyen, A.N. Tvorogov, Yu.I. Baukov et I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1970) 1065.
- 12 M. Lesbre et R. Buisson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 1204.
- 13 M. Pereyre et Y. Odic, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 505.
- 14 Y. Odic et M. Pereyre, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 273.
- 15 Y. Odic et M. Pereyre, *C.R. Acad. Sci. sér. C*, 269 (1969) 469.
- 16 M. Pereyre, G. Colin et J. Valade, *C.R. Acad. Sci. sér. C*, 264 (1967) 1204.
- 17 J.G. Noltes, H.M.J.C. Creemers et G.J.M. van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) P21.
- 18 J.G. Noltes, F. Verbeck et H.M.J.C. Creemers, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1970/1971) 57.